双極子・双極子相互作用の一般形

図１に示すような２つの双極子間の相互作用エネルギーを考える。ここで、双極子は電気双極子でも磁気双極子でも同様の取り扱いが可能である。ここでは、電気双極子について述べるが、ε_0 を μ_0 に、q を q_M に、$\boldsymbol{\mu}$ を $\mathbf{m}$ に置き換えれば、磁気双極子についての式となる。

相互作用エネルギー（ポテンシャル）は、

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{cd}} - \frac{1}{r_{bc}} - \frac{1}{r_{ad}}\right) \tag{1}$$

と書ける。ここで、$r_{ab}, r_{cd}, r_{bc}\ r_{ad}$ は以下のように (x, y, z) 座標を使って書き下せる。

$$r_{ab} = r$$

$$r_{cd} = \left[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2 - r)^2\right]^{1/2}$$

$$r_{bc} = \left[x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - r)^2\right]^{1/2}$$

$$r_{ad} = \left[x_2^2 + y_2^2 + (z_2 + r)^2\right]^{1/2}$$

ここに、(x_1, y_1, z_1) は a を原点とする座標、(x_2, y_2, z_2) は b を原点とする座標である。こららの座標の大きさが r よりもずっと小さいとして、展開式を用いる。

$$\frac{1}{r_{cd}} = \frac{1}{r}\left[1 - \frac{1}{2}\left\{\frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 - 2r(z_1 - z_2)}{r^2}\right\} + \frac{3}{8}\frac{4r^2(z_1 - z_2)^2}{r^4} + \cdots\right]$$

$$\frac{1}{r_{bc}} = \frac{1}{r}\left[1 - \frac{1}{2}\left\{\frac{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 - 2rz_1}{r^2}\right\} + \frac{3}{8}\frac{4r^2 z_1^2}{r^4} + \cdots\right]$$

$$\frac{1}{r_{ad}} = \frac{1}{r}\left[1 - \frac{1}{2}\left\{\frac{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2 + 2rz_2}{r^2}\right\} + \frac{3}{8}\frac{4r^2 z_2^2}{r^4} + \cdots\right]$$

$[\ ]$内の第３項は２次の展開項から生じる。ここで、r^{-4} 以上の項は無視した。これを(1)式に代入して、

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2\right)$$

を得る。これを少し変形して、

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\left(x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2 - 3z_1 z_2\right) \tag{2}$$

とする。$\mathbf{l}_1 = (x_1, y_1, z_1)$、$\mathbf{l}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ なるベクトルを考えると、双極子モーメントは $\boldsymbol{\mu}_1 = q_1\mathbf{l}_1$、$\boldsymbol{\mu}_2 = q_2\mathbf{l}_2$ と表される。また、a と b を結ぶベクトルを $\mathbf{r}$ とすると、$z_1 = (\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{r})/r$、$z_2 = (\mathbf{l}_2 \cdot \mathbf{r})/r$ と書けることに注意して、最終的に次の式を得る。

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}\right\} \tag{3}$$

これは双極子・双極子相互作用の一般式としてよく用いられる。たとえば、分子間力の評価などで登場する。相互作用エネルギーは r^{-3} の依存性を示す。

なお、(2)式は極座標表示を使って次のようにも書き表される。

$$E = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}\left\{\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\left(\varphi_1 - \varphi_2\right) - 2\cos\theta_1 \cos\theta_2\right\}$$

ここで、μ_1、μ_2 はそれぞれ $\boldsymbol{\mu}_1$、$\boldsymbol{\mu}_2$ の大きさを表す。

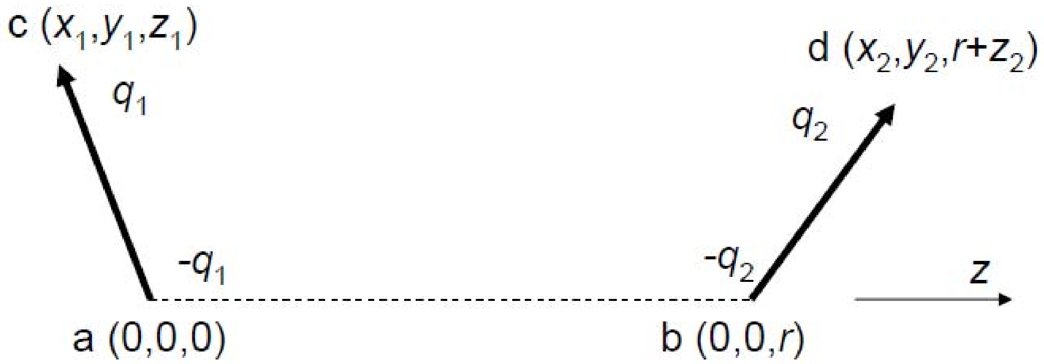

図 1