

van der Waals 相互作用

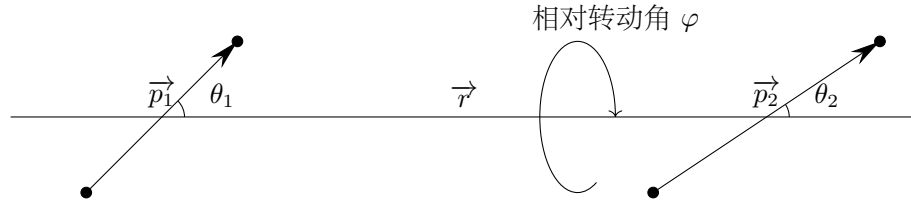
本题来研究 *van der Waals* 相互作用.

范德华相互作用是分子或原子间电偶 (多) 极矩之间的弱相互作用, 包括:

- I 偶极—偶极相互作用, 又称 *Keesom force*: 主要由自由旋转的极性分子之间的电偶极相互作用贡献, 对所有旋转方向平均之后可以得到相互作用强度.
- II 偶极—感应偶极相互作用, 又称 *Debye force*, 由极性分子和其诱导的偶极之间的相互作用贡献.
- III 瞬时偶极—感应偶极相互作用, 又称 *London dispersion force*: 由非极性分子中的瞬时偶极矩, 及其诱导的偶极之间的相互作用贡献.

这三个相互作用的大小关系大概是 *Keesom* : *Debye* : *London* $\approx 100 : 10 : 1$, 下分别求解这三个相互作用。

- (1) 给定两个偶极矩 \vec{p}_1, \vec{p}_2 , 两者之间的相对矢径为 \vec{r} , 给出两者相互作用势能 $U(\theta_1, \theta_2, \varphi, r)$, $\theta_1, \theta_2, \varphi, r$ 见下图.



- (2) 现考虑偶极—偶极相互作用, 假设电偶极的角分布满足 Boltzmann 分布, 即能量 ε 出现的概率正比于 $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$, 且满足 $\varepsilon \sim \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^3} \ll k_B T$, 给出两个偶极矩之间的平均相互作用势能 (保留至最低阶非零项).
- (3) 分子极化率定义为 $\alpha = \frac{|\vec{p}_{\text{induced}}|}{|\vec{E}|}$, 即感应偶极矩大小与偶极矩所在点的电场强度大小的比值, 偶极矩方向与电场方向相同. 现给定 α , 求偶极—感应偶极相互作用势能大小 (这里认为 \vec{p}_1 为源, 而 \vec{p}_2 为感应偶极矩, 且其并无自身偶极矩, 各角度同上图).
- (4) 接上问, 依旧认为电偶极的角分布满足 Boltzmann 分布, 与 $\varepsilon \sim \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^3} \ll k_B T$, 求其平均偶极—感应偶极相互作用势能大小 (保留至最低阶非零项).

数学补充:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int \exp(\beta x) dx = \frac{\int x \exp(\beta x) dx}{\int \exp(\beta x) dx}$$