

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Prgomet

PREGLED TEORIJSKIH TUMAČENJA VAN DER WAALSOVIH SILA
***A SURVEY OF THEORETICAL INTERPRETATIONS OF THE VAN DER WAALS
FORCES***

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Vladimir Dananić, izv. prof.

Članovi ispitne komisije: Dr. sc. Vladimir Dananić, izv. prof.
Dr. sc. Mirela Leskovac, izv. prof.
Dr. sc. Iva Movre Šapić, znan. novak

Zagreb, rujan 2012.

SAŽETAK

Van der Waalsove interakcije su posljedica nestalnog električnog i magnetskog polja koje se pojavljuju spontano u materijalu tijela ili u vakuumu. Fluktuacija naboja se postiže na dva načina. Osim termalne agitacije, postoje i kvantnomehaničke neodređenosti u položaju i količini gibanja. Termalna agitacija se može zanemariti pri temperaturama bliskim apsolutnoj nuli, no Heisenbergov princip neodređenosti ($\Delta E * \Delta t \approx h$) se ne može zanemariti. Za van der Waalsove interakcije se može reći da su to kolektivno koordinirane interakcije naboja u pomaku, s trenutnom strujom i poljem, uprosječenima tijekom vremena. Zbog svog podrijetla, van der Waalsove interakcije su uvijek prisutne.

SUMMARY

The origin of van der Waals interactions are transient electric and magnetic field arising spontaneously in material body or in vacuum. Fluctuation of charge are governed in two different ways. Besides thermal agitation there are also quantum-mechanical uncertainties in positions and momenta. Thermal agitation can be neglected in the limit of zero temperature, but Heisenberg quantum uncertainty principle ($\Delta E * \Delta t \approx h$) is unavoidable. Van der Waals interactions stand for collective coordinated interactions of moving charges, instantaneous current and field, averaged over time. Due to origin, van der Waals interactions are always present.

Ključne riječi

Van der Waalsove sile
Hamakerova konstanta
Lifshitzova teorija
Dielektrični mediji
Vodljivi mediji
Doprinos disperzijske sile
Nul-frekvencijski doprinos
Retardacijski učinci
Površinske energije

Keywords

Van der Waals forces
Hamaker constant
Lifshitz theory
Dielectric media
Conducting media
Dispersion force contribution
Zero-frequency contribution
Retardation effects
Surface energies

SADRŽAJ RADA

UVOD	1
1. TEORIJSKI DIO	3
1.1. Međumolekulske interakcije.....	3
1.1.1. Elektrostatske interakcije	3
1.1.2. Indukcijske interakcije	4
1.1.3. Disperzne interakcije	5
1.1.4. Efekt izmjene	6
1.1.5. Van der Waalsov radijus atoma	7
1.2. Energija međumolekulskih sila	9
1.2.1. Klasični pristup	9
1.2.2. „Ab initio“ pristup	12
1.2.3. Neaktivnost međumolekulskih sila	13
1.2.4. Jakost međumolekulskih sila	14
1.2.5. Anizotropnost međumolekulskih sila.....	16
1.3. Teorijska tumačenja van der Waalsovih sila	17
1.3.1. Zakoni van der Waalsovih sila za različite geometrije.....	17
1.3.2. Jakost van der Waalsovih sila u vakuumu ili zraku	20
1.3.3. Lifshitzova teorija van der Waalsovih sila	21
1.3.4. Interakcije čestice i površine	25
1.3.5. Neretardirane Hamakerove konstante na temelju Lifshitzove teorije	26
1.3.6. Van der Waalrove sile između vodljivih medija.....	28
1.3.7. Primjena Lifshitzove teorije na interakcije u mediju	32
1.3.8. Odbojne van der Waalrove sile.....	35
1.3.9. Retardacijski učinci.....	38
1.3.10. Elektrostatski zasjenjujući učinci u elektrolitnim otopinama.....	43

1.3.11.	Površinska i adhezijska energija	43
1.3.12.	Površinske energije metala	48
1.3.13.	Sile između površina sa adsorbiranim slojevima	50
2.	ZAKLJUČAK	52
3.	LITERATURA.....	56

**Zahvaljujem prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću na predloženoj temi, mentorstvu i podršci
pri izradi diplomskog rada.**

UVOD

Priroda oko nas sastavljena je od mnoštva tvari. Sve te tvari pokazuju određena svojstva pomoću kojih ih možemo razlikovati. Neka od tih svojstava su boja, miris, toplina, agregatno stanje u kojem se tvar u prirodi nalazi, itd. Sva ta svojstva tvari posljedica su interakcije između elementarnih čestica materije od kojih je sazdan ovaj naš svijet. I dok je običnom čovjeku jednostavno za prihvatiti da voda teče, da je led tvrd ili da vodena para, šireći se u svim smjerovima, odlazi u atmosferu, znanstvenik se pita kakve to interakcije između gradivnih čestica tvari utječu na pojave koje su vidljive u ovim našim makroskopskim okvirima. I prilikom traženja odgovora na to pitanje nailazi na mnoge poteškoće kao što je činjenica da su te čestice od kojih sve počinje toliko male da se njihovo ponašanje ne može izravno promatrati, već se o njemu mora zaključivati promatranjem eksperimentalnih podataka i slaganjem teorija koje se zasnivaju na čistom matematičkom opisivanju ponašanja takvih čestica. Pri tome se između ostalog misli i na Schrödingerovu jednadžbu, matematički izraz koji opisuje energetska stanja u kojem se nalazi elektron, jedna od osnovnih čestica od kojih je svemir građen, pri raznim uvjetima u kojima se u prirodi nađe.

Međumolekulske interakcije, koje se nazivaju još i van der Waalsovima silama, su jedne od glavnih interakcija koje utječu na makroskopska svojstva tvari. Vodikove veze, primjerice, koje su jedan od oblika ovih interakcija, ključne su sile zaslužne za to što uopće život postoji na ovom planetu, i to zbog toga što se one javljaju između molekula vode i čine mogućim da voda pri temperaturama pri kojima je život moguć bude u tekućem stanju. Isto tako, vodikove veze sudjeluju u oblikovanju nekih organskih makromolekula koje su gradivne jedinice svih živih organizama na svijetu. Van der Waalsove sile imaju važnu ulogu u biologiji i medicini. Posebno su značajne za površinske fenomene, poput adhezije, stabilnosti koloida i stvaranja pjene. Van der Waalsove sile su odgovorne i za kondenzaciju plinova u tekućine i za prijelaz tekućina u krutine. U grafitu, slojevi se drže povezani van der Waalsovima silama. Kod ugljikovih nanocijevi, van der Waalsove sile su primarne intermolekularne sile koje drže nanocijevi na okupu. Pošto djeluju u području malih dimenzija, važne su za nanotehnologiju.

Primjerice, proučavana je Casimirova sila između bakrenih sfernih čestica obloženih zlatom pri međusobnoj udaljenosti od 600 do 6000 nm. Također su se proučavale sile između dviju zlatnih površina na razmaku od 100 do 1000 nm, te je tako smišljen mikromehanički sustav koji može biti prototip praktičnih mikroskopskih senzora ili detektora. Raspon i snaga van der Waalsovih sila može biti prikladna za razvoj mikromehaničkih oscilatora. Rastuće znanje o van der Waalsovima silama potiče nove načine razmišljanja i primjenu u kemiji, biologiji i inženjerstvu.

1. TEORIJSKI DIO

1.1. Međumolekulske interakcije

Za razliku od intramolekulskih sila koje drže dva ili više atoma u molekuli snažno na okupu, a rezultat su izmjene elektrona između atoma ili njihove preraspodjele u nove, molekulske orbitale nastale preklapanjem orbitala atoma koji su se našli u dodiru, u prirodi postoje i sile koje se javljaju između molekula, a koje su po intenzitetu slabije od tih međuatomskih sila. Te su sile poznate kao međumolekulske, odnosno intermolekulske sile. Iako sam naziv upućuje na to da se te sile javljaju između molekula, srodne interakcije mogu se javiti i između nekih atoma, točnije između atoma plemenitih plinova. Naime, kod takvih interakcija ne dolazi do izmjene ili dijeljenja elektrona između atoma ili molekula, kao kod stvaranja novih kemijskih veza, već je privlačenje između čestica elektrostatske prirode. Kako bi se međumolekulske interakcije lakše objasnile i proučavale, uvedene su četiri osnovne komponente tih slabih sila među česticama u prirodi. To su elektrostatske interakcije, indukcijske interakcije (odnosno interakcije koje se javljaju zbog pojave polarizacije), disperzne interakcije, te tzv. efekt izmjene (pojava energije izmjene) koje će se pojasniti u daljnjem tekstu. Prve tri komponente odnose se na sile koje uzrokuju privlačenje, dok zadnja komponenta uzrokuje odbijanje među molekulama, kao što će se vidjeti kasnije.¹

1.1.1. Elektrostatske interakcije

Elektrostatske interakcije javljaju se između molekula koje posjeduju trajan dipolni moment. Kod takvih molekula postoji nejednolika raspodjela električnog naboja, odnosno središta pozitivnog i negativnog naboja se kod takvih molekula ne preklapaju. To se javlja kod molekula koje se sastoje od atoma koji imaju različitu elektronegativnost, odnosno, može se reći, silu kojom privlače zajedničke vezne elektrone. U takvim slučajevima se elektroni nalaze više vremena bliže jezgri elektronegativnijeg atoma, zbog čega ta strana molekule postaje negativno nabijena (odnosno polarizirana), dok je onaj kraj molekule, gdje se nalazi manje elektronegativan atom, pozitivno nabijen (polariziran).

Međutim, postoje i molekule kao što je ugljikov tetrafluorid, CF_4 , koji se također sastoji od atoma različite elektronegativnosti, no ne posjeduje dipolni moment, zbog toga što su atomi fluora (elektronegativniji atom) simetrično raspoređeni u prostoru oko ugljikova atoma (tetraedarski raspored), tako da se središte pozitivnog naboja poklapa sa središtem negativnog naboja. One molekule koje imaju dipolni moment, posjeduju vanjsko električno polje koje je, iako mnogo slabije od električnog polja iona, dovoljno da zbog njega dolazi do međusobnog privlačenja dipolnih molekula, što dovodi do toga da su takvi spojevi teže taljivi i hlapljivi od onih čije molekule ne posjeduju dipolni moment. Takva privlačenja među dipolnim molekulama nazivaju se dipol – dipolna privlačenja, odnosno Keesomove sile. Dipolne molekule, osim što privlače druge dipolne molekule, privlače i pozitivne i negativne ione (pozitivan kraj dipolne molekule privlači negativno nabijene ione, dok negativan kraj takve molekule može privući pozitivno nabijene ione) pri čemu se radi o tzv. ion – dipolnom privlačenju. Jakost ion - dipolnih sila ovisi o naboju i veličini iona kao i o jakosti dipolnog momenta i veličini molekule. Naboji kationa su u osnovi koncentriraniji, jer su kationi manji od aniona, pa prema tome kationi jače međusobno reagiraju sa dipolnim molekulama od aniona sa istim nabojem.² Jedna od najvažnijih dipolnih molekula jest molekula vode, kojoj je dipolni moment $6.14 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} = 1.84 \text{ D}$. Zbog velikoga dipolnog momenta i visoke dielektrične konstante, voda je izvrsno otapalo soli (zbog ion – dipolnog privlačenja).

1.1.2. Indukcijske interakcije

Indukcijske interakcije javljaju se kada električki nabijeni ioni, kao i dipolne molekule, svojim električnim poljem deformiraju elektronsku strukturu druge, inače nepolarne molekule, pri čemu nepolarna molekula postaje dipolna (tzv. inducirani dipol), što je u osnovi pojava polarizacije, i tada se ta molekula može elektrostatskim silama vezati za druge čestice koje posjeduju električki naboj. Takve interakcije nazivaju se dipol – inducirana dipolna privlačenja, te ion – inducirana dipolna privlačenja.²

1.1.3. Disperzne interakcije

Iz svega navedenoga jasno je da se električki suprotno nabijene čestice (molekule ili ioni) međusobno privlače, no ranije u ovome tekstu spomenuto je da se termin međumolekulskih sila može vezati i uz atome, posebice plemenite plinove. Kako je moguće ostvariti elektrostatsko privlačenje između atoma, ako se zna da je atom čestica koja ne posjeduje električni naboj, ili između molekula koje ne posjeduju trajan dipol (simetrične molekule i monoatomske molekule plemenitih plinova)?

Naime, prema kvantnomehaničkoj teoriji, elektroni se u atomu ili molekuli neprestano gibaju oko jezgre jednog ili više atoma. Prema tome, logično je za zaključiti da se u nekom trenutku može naći više elektrona na jednoj strani atoma ili molekule, jednostavno rečeno, neke čestice, odnosno dolazi do nesimetrične raspodjele naboja elektronskog oblaka, te je u tom trenutku ta strana čestice negativno nabijena. Time ta čestica postaje nestalan (promjenjiv) dipol. Osim toga do nejednolike raspodjele naboja u atomu dolazi i zbog pojave da svaka čestica, pa čak i u najnižem energijskom stanju (prema kvantnoj teoriji čak i pri vrijednosti termodinamičke temperature jednakoj nuli), posjeduje minimalnu količinu energije i oscilira ili vibrira oko ravnotežnog položaja nekom određenom frekvencijom. Tako i pozitivno nabijena atomska jezgra oscilira s obzirom na svoj negativno nabijeni elektronski oblak. Tako opet nastaje kratkotrajan promjenjiv dipol. Prosječna vrijednost nastalog promjenjivog dipolnog momenta jednaka je nuli, jer promjenjivi dipoli poništavaju jedan drugoga, te je zbog toga čestica ustvari neutralna. Ipak, u određenom trenutku, iako kratkotrajno, čestica ima neki dipolni moment i stoga može kod drugih istovrsnih čestica, koje joj se nađu u blizini, izazvati slične kratkotrajne dipole. Na taj način međusobnim djelovanjem inducirajućih i induciranih kratkotrajnih dipola nastaje elektrostatsko privlačenje i između atoma i nepolarnih molekula. To su vrlo slabe međumolekulske, kao i međuatomske privlačne sile koje se nazivaju Londonovim ili disperznim privlačnim silama. To su disperzne interakcije među česticama koje su već spomenute ranije u tekstu.²

Između monoatomskih molekula plemenitih plinova prisutne su disperzne privlačne sile koju su toliko slabe da su obrnuto proporcionalne čak sedmoj potenciji razmaka između središta molekula. Drugim riječima, van der Waalsove sile između nepolarnih molekula vrlo naglo opadaju s udaljenošću između molekula, pa dolaze do izražaja samo kada su molekule vrlo blizu.

1.1.4. Efekt izmjene

Svim ovim vrstama međumolekulske interakcije svojstvena je osobina da im jakost ovisi o razmaku između reagirajućih čestica. Njihova jakost općenito jako opada povećanjem međusobne udaljenosti između čestica. Prema tome logično je da postoji neka udaljenost na kojoj su van der Waalove sile maksimalne za određeni tip interakcija. Tako je za monoatomske molekule argona eksperimentalno nađeno da su van der Waalove sile najveće vrijednosti kada je razmak molekula 380 pm (ravnotežni razmak). Ako je pak razmak između molekula 1000 pm, van der Waalove sile su manje od 1% ravnotežne vrijednosti. Kada bi čestice zbog nekog razloga došle na još manju međusobnu udaljenost u odnosu na ravnotežni razmak, tada bi se javile i odbojne sile među njima, sile koje se nazivaju Bornovim silama. Ovo je jednostavno kvantnomehanički faktor, poznat pod nazivom Heitler - Londonova energija izmjene. Javlja se zbog efekta koji je poznat pod nazivom Paulijev princip izmjene, koji kaže da u jednom atomu ili molekuli, odnosno njihovim orbitalama, ne mogu postojati dva elektrona sa istim kvantnim stanjima.

Kako kod atoma, odnosno molekula, koji se međusobno približavaju jedni drugima dolazi do preklapanja njihovih elektronskih oblaka, odnosno orbitala, jasno je da će se javiti sila koja neće dopustiti da se u istom prostoru nađu dva elektrona sa istim kvantnim stanjima. To je dakle četvrta, odbojna komponenta međumolekulskih međudjelovanja.¹

Na postojanje međumolekulskih sila prvi je upozorio nizozemski fizičar Johannes Diderik van der Waals kako bi objasnio neidealnosti u ponašanju realnih plinova, točnije pojavu njihova ukapljivanja. On je ustvrdio da postoje privlačne sile između svih vrsta molekula, tj. i onih koje imaju trajan dipol (HCl , H_2O , NH_3), kao i između onih koje su nepolarne zbog simetrične strukture (H_2 , O_2 , CO_2 , CH_4), odnosno sferosimetričnog elektronskog oblaka kod atoma plemenitih plinova i to promatrajući ponašanje plinova pri niskim temperaturama i povišenim tlakovima. Pri tim uvjetima plinovi se kondenziraju u tekućine jer se zbog velikog tlaka njihove molekule, odnosno atomi (kod plemenitih plinova), nalaze vrlo blizu jedni drugima, a nemaju dovoljnu kinetičku energiju da svladaju intermolekulske sile (niska temperatura). Tako prelaze u tekuće stanje, a dodatnim snižavanjem temperature mogu prijeći i u čvrste tvari, tj. tvore kristalne rešetke.² Tek pri visokim temperaturama i niskim tlakovima plinovi se približuju stanju idealnih plinova, kod kojih ne postoje privlačne sile između molekula i za koje vrijede plinski zakoni za idealne

plinove. Naime, kod niskih tlakova molekule plina dovoljno su udaljene jedna od druge i mogu pri povišenoj temperaturi kinetičkom energijom potpuno svladati međusobne privlačne sile. Poraste li tlak plina, molekule se više zbiju. Smanji li se istodobno njihova kinetička energija sniženjem temperature, intermolekulske sile dolaze do izražaja, i to tim više što je tlak plina veći a temperatura niža. Na kraju intermolekulske sile nadvladaju, molekule se više slobodno ne kreću, stvaraju najprije promjenljivu i nepravilnu strukturu tekućine i konačno pravilnu strukturu kristala. I upravo zbog toga što ih je prvi uočio, međumolekulske interakcije dobile su naziv po tom znanstveniku i nazivaju se van der Waalsovima silama, iako većina autora uzima određenu slobodu kod pridavanja imena pojedinim komponentama ovih sila, te neke od njih naziva imenima znanstvenika koji su ih pobliže objasnili i utvrdili njihovo podrijetlo.

1.1.5. Van der Waalsov radijus atoma

Kao što je spomenuto ranije u tekstu, kod međumolekulskih interakcija postoji neki određeni razmak između čestica koje se privlače, na kojem se još uvijek javlja privlačenje, a ako se čestice međusobno približe tako da razmak između njih bude još manji, tada se između njih javljaju i odbojne, Bornove sile. Dakle, logično je za zaključiti da taj razmak odgovara udaljenosti između čestica na kojoj se van der Waalsove sile izjednače sa odbojnim silama. Taj razmak naziva se van der Waalsov ili međumolekulski razmak. Za dvije molekule koje reagiraju tako da se privlače dva istovrsna atoma, svaki iz jedne molekule, on iznosi $2R_w$, gdje je sa R_w označena veličina koja se naziva van der Waalsov radijus atoma.

Van der Waalsov radijus, prema tome, odgovara polovici međuatomske udaljenosti dva istovrsna atoma koji su u dodiru (u tekućini ili kristalnoj rešetki), ali nisu međusobno povezani nekom kemijskom vezom (kovalentnom ili ionskom). On zapravo predstavlja veličinu atoma koji je zamišljen kao kuglica i u dodiru je sa drugim atomom kuglicom. Takva predodžba atoma kao čestice s krutim granicama, međutim, ne odgovara kvantnomehaničkoj teoriji, prema kojoj se prilikom opisivanja gibanja elektrona oko jezgre atoma ne može govoriti o određenoj kružnoj, odnosno eliptičnoj putanji elektrona na točno određenoj udaljenosti od jezgre, već o prostorima oko jezgre s većom ili manjom vjerojatnošću nalaženja elektrona, pa je prema tome bolje reći da R_w odgovara onoj udaljenosti od jezgre

atoma na kojoj je gustoća elektronskog oblaka vrlo mala. Van der Waalsovi radijusi atoma nekih elemenata dani su u tablici 1.³

Tablica 1. Van der Waalsovi ili međumolekulski radijusi atoma R_w .³

Atom	R_w / pm
He	122
Ne	154
Ar	188
Kr	202
Xe	216
He	120
F	147
Cl	175
Br	185
I	198
O	152
S	180
Se	190
Hg	150
Te	206
N	155
P	180
As	185
Sb	209
C	170
Si	200

1.2. Energija međumolekulskih sila

1.2.1. Klasični pristup

Kao što je već spomenuto, međumolekulske sile slabije su od sila koje vežu dva atoma u čvrstu kemijsku vezu. Stoga se može zaključiti i da će energije sila koje se javljaju prilikom interakcije dviju ili više molekula (ili između atoma plemenitih plinova) biti manje od energija primjerice kovalentnih veza među atomima. Sile između molekula su, kao što je spomenuto, elektrostatske prirode, dakle ostvaruju se između čestica koje imaju određeni električki naboj. Općenito, silu između električki nabijenih čestica, naboja, opisao je francuski fizičar Charles Augustin Coulomb, koji je došao do sljedećeg izraza za silu između dva točkasta naboja:

$$\vec{F}_{12} = k_e \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \vec{r}_0 \quad (1)$$

k_e je konstanta koja ima vrijednost jednaku $8.988 \cdot 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$ ako se naboji nalaze u vakuumu, Q_1 i Q_2 su iznosi prvog i drugog točkastog naboja, r međusobna udaljenost između njih, a $\vec{r}_0$ jedinični vektor na spojnici naboja usmjeren od Q_1 do Q_2 . Konstanta k_e se obično piše u obliku $k_e = (4 \pi \epsilon)^{-1}$, gdje je ϵ dielektrična konstanta sredstva. Izraz (1) poznat je pod nazivom Coulombov zakon i iz njega je vidljivo da jakost sile između dva točkasta naboja obrnuto proporcionalno ovisi o kvadratu udaljenosti između njih. Električna potencijalna energija dvaju točkastih naboja Q_1 i Q_2 udaljenih za r iznosi:

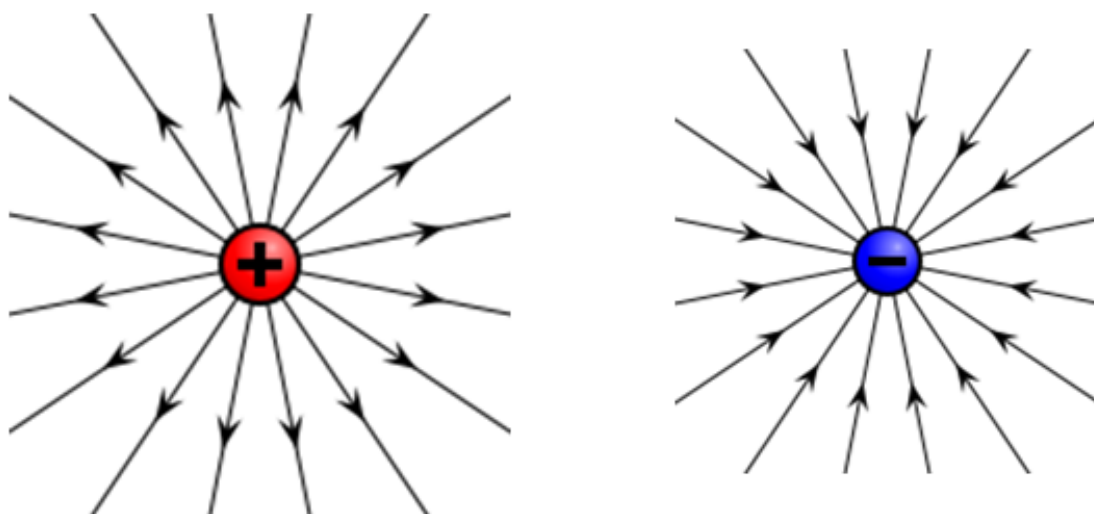
$$E_p(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (2)$$

Spomenuto je ranije da se međumolekulske sile ostvaruju između čestica koje posjeduju dipolni moment, a takve čestice nazivaju se dipolima. Dipoli su u osnovi sustavi koji se sastoje od dvaju naboja istoga iznosa, Q , ali suprotnih predznaka koji su međusobno udaljeni za, recimo, l . Dipolni moment je karakteristična veličina kojom se opisuje električni dipol. To je zapravo vektor $\vec{p}$ definiran relacijom:

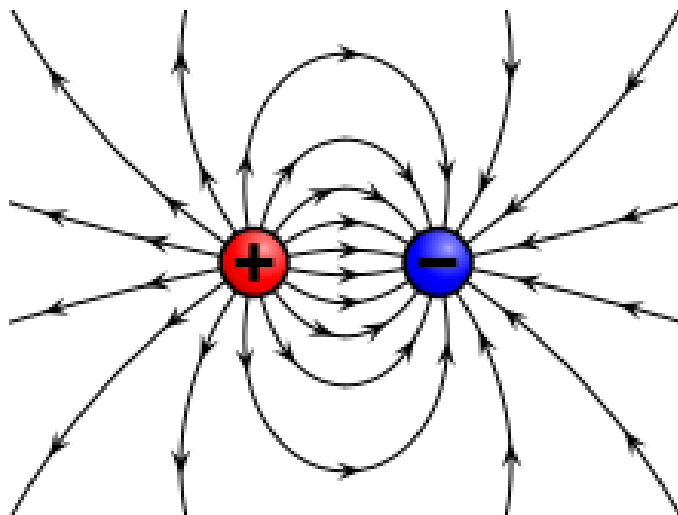
$$\vec{p} = Q \vec{l} \quad (3)$$

Q je iznos naboja, a $\vec{l}$ vektor usmjeren od naboja $-Q$ prema naboju $+Q$. Dipolni moment je vektor koji je usmjeren od negativnoga naboja prema pozitivnom.

U svrhu razmatranja međudjelovanja dvaju dipola, uvodi se pojam električnoga polja. Električno polje je zapravo prostor oko nekog nabijenog tijela u kojem se očituje njegovo električno djelovanje. Električno polje predočava se pomoću silnica, zamišljenih krivulja pomoću kojih se može odrediti pravac i smjer nekog električnog polja u bilo kojoj točki prostora. Tangente silnica u bilo kojoj njihovoj točki leže na pravcu električnog polja u toj točki, dok smjer tangente na silnicu daje smjer električnog polja u toj točki. Još se može napomenuti da je gustoća silnica razmjerna jakosti električnog polja. Najjednostavnije električno polje daju točkasti naboji. Kao što se može vidjeti na slici 1., silnice točkastog naboja su radijalni pravci koji izviru iz pozitivnog, odnosno poniru u negativan naboj. Silnice električnog dipola, pošto je on sustav koji se sastoji od dva naboja istog iznosa, a suprotnog predznaka, međusobno udaljenih za l , nešto su složenije i prikazane su na slici 2.⁴



Slika 1. Silnice električnog polja pozitivnog naboja (lijevo) i negativnog naboja (desno).⁵



Slika 2. Silnice električnog polja dipola.⁵

Međudjelovanje dvaju dipola ovisi o njihovoj orijentaciji, kao i o njihovom relativnom položaju. Prilikom razmatranja međudjelovanja između dvaju dipola može se uzeti u obzir djelovanje električnog polja prvog dipola na drugi dipol, ili obrnuto, s obzirom da u slučaju njihovog međudjelovanja vrijedi treći Newtonov zakon, koji kaže da je sila kojom jedno tijelo djeluje na drugo jednaka sili kojom drugo tijelo djeluje na prvo, ali je ta sila suprotnog smjera. Međudjelovanja između molekula mogu se ostvariti, kao što je spomenuto, i između čestica (molekula ili atoma) koje ne posjeduju dipolni moment. Takve čestice su nepolarne jer im se središta pozitivnog i negativnog naboja prostorno preklapaju. No, po teoriji klasične elektrodinamike, sve čestice koje se sastoje od sustava naboja različitih predznaka, a takve čestice su sigurno i molekule i atomi, jer se sastoje od više negativno nabijenih čestica – elektrona, te više pozitivno nabijenih čestica – protona, ako već ne posjeduju dipolni, mogu posjedovati jedan ili više stalnih multipolnih momenata. Multipolni momenti su zapravo koeficijenti multipolnog razvoja za potencijal nekog sustava naboja, promatrano iz neke točke u prostoru izvan sustava naboja.

1.2.2. "Ab initio" pristup

Svi ranije navedeni izrazi za energije međudjelovanja između naboja, odnosno sustava naboja, proizašli su iz teorija koje su nastale pod okriljem klasične elektrodinamike. Međutim, poznato je da se izrazito male čestice, kao što su molekule, atomi, te još manji elektroni, ne vladaju po klasičnim zakonima fizike. Prilikom proučavanja sustava koji se sastoje od tih malih čestica potrebno je u obzir uzeti i izraze koji odgovaraju teorijama kvantne fizike. Poznato je da molekulu, odnosno dva ili više atoma, na okupu drže njihovi elektroni koji se gibaju između jezgara tih atoma. Dakle, može se zaključiti da glavnu ulogu u procijeni energije između dvije molekule imaju elektroni koji stalno kruže po rubnim dijelovima molekula, te pri tom međusobno reagiraju. Stoga, pošto se elektroni kao izrazito male čestice vladaju po zakonima kvantne fizike, jasno je da prilikom izračunavanja energije interakcija među njima, a konačno i među molekulama, u obzir umjesto jednadžbi klasične elektrodinamike treba uzeti relacije koje odgovaraju kvantnoj fizici. Tako se kao osnovni pristup izračunavanja energija interakcije između molekula koristi tzv. "ab initio" pristup.¹

Ovaj pristup kao osnovni izvor svih informacija potrebnih za opisivanje određene međumolekulske interakcije sa matematičkog i fizikalnog stajališta koristi Schrödingerovu jednadžbu. Jednadžba (4) prikazuje Schrödingerovu jednadžbu za jednoelektronski sustav:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (4)$$

∇^2 je tzv. Laplaceov operator i odgovara sumi drugih diferencijalnih operatora s obzirom na tri koordinate:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (5)$$

Schrödingerova jednadžba može doći i u drugim oblicima, a oblik kao u izrazu (4) naveden je jer se iz njega mogu razlikovati kinetička energija, E_k (prvi član), potencijalna energija, V (drugi član) te ukupna energija, E (član na desnoj strani) kvantnomehaničkog sustava ($E_k + E_p = E_u$).

U jednadžbu (4) se može i uvrstiti Hamiltonov operator (H) koji je definiran kao:

$$H = - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad (6)$$

Uvrštavanjem (6) u (4) dobije se izraz (7), najelegantniji oblik u kojem se prikazuje ovaj osnovni postulat kvantne mehanike.²

$$H\psi = E\psi \quad (7)$$

1.2.3. Neaditivnost međumolekulskih sila

U prethodnom je odlomku naveden izraz pomoću kojeg se računa energija dimera nekih dviju čestica. Taj izraz na prvi pogled izgleda jednostavno, iako energije kvantnih čestica nije tako jednostavno izračunati zbog već spomenutih razloga. Međutim u prirodi se čestice (atomi i/ili molekule), raznovrsne ili istovrsne, međusobno povezuju u nakupine koje sadrže više od dvaju monomera – trimere, kvadrimere, pentamere, itd. Energije takvih nakupina čestica sve je teže izračunati kako se broj monomera povećava. Tako se već kod međusobne interakcije triju monomera javljaju pojave zbog kojih se energija te interakcije, odnosno energija koju posjeduje trimer, ne može izračunati jednostavnim oduzimanjem zbroja energija svakog od monomera, koju oni posjeduju kada su u slobodnom stanju, od ukupne energije koju posjeduje trimer. Kod kulonskih interakcija, a to su interakcije između točkastih naboja, ne nailazi se na takve probleme. Naime, kod takvih interakcija, energija interakcije između tri točkasta naboja izračuna se jednostavnim zbrajanjem energija interakcija svakoga od para čestica. Međutim, kod međumolekulskih interakcija se u taj zbroj moraju uvrstiti još neki članovi koji postaju sve složeniji kako se povećava broj reagirajućih čestica. Tada izraz za računanje energije interakcija više od dvije čestice postaje znatno složeniji od onoga koji se primjenjuje za samo dvije čestice. Iz tog razloga se kulonskim interakcijama pridaje svojstvo aditivnosti, dok su međumolekulske interakcije neaditivne.

1.2.4. Jakost međumolekulskih sila

Iznos van der Waalsovih sila između molekula pojedinih tvari analogan je iznosu molne topline isparavanja, ako se tvar nalazi u tekućem agregatnom stanju, odnosno iznosu molne topline sublimacije, ako je tvar krutina. U tekućem, kao i u krutom agregatnom stanju, čestice neke tvari vezane su jače ili slabije sa susjednim istovrsnim česticama van der Waalsovima, koje im ne dopuštaju da se odvoje jedne od drugih, te je zbog toga i gibanje tih čestica ograničeno. Kod plinovitih tvari također postoje međumolekulske interakcije između susjednih čestica, ali te interakcije ne dolaze do izražaja zbog toga što je kinetička energija koju posjeduju atomi ili molekule veća od energije interakcije. Zbog te kinetičke energije čestice lako svladavaju međusobno privlačenje, te zbog toga nisu u izravnom dodiru sa susjednim česticama. Zbog toga je njihovo energetske stanje drugačije nego kada se ista tvar nalazi u tekućem ili krutom stanju. Ta razlika u energetskim stanjima čestica dovodi do toga da se prilikom isparavanja ili sublimacije neke tvari mora utrošiti energija kako bi se sve čestice potpuno odvojile jedne od drugih. Upravo ta energija odgovara molnim toplinama isparavanja, ukoliko tvar prelazi u plinovito stanje iz tekućeg, te sublimacije, ako tvar u plinovito stanje prelazi iz krutoga. Vrijedi i obrnuto, odnosno pri kondenzaciji tih čestica u tekućinu ili kristal, ista se količina energije oslobađa.³

Vrijednosti molnih toplina sublimacije, u usporedbi sa energijom disocijacije molekule na slobodne atome za neke tvari, prikazane su u tablici 2. Iz tih vrijednosti vidljivo je da su jakosti van der Waalsovih sila, koje odgovaraju molarnim toplinama sublimacije, mnogo manje od jakosti veza u pojedinim molekulama, a koje pak odgovaraju vrijednostima za energije disocijacije. Tako jakosti van der Waalsovih sila iznose nekoliko desetaka kJ mol^{-1} , od $8,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ za Ar i CO do $66,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ za naftalen. Nasuprot tim vrijednostima, jakosti veza između atoma u molekulama iznose i do nekoliko tisuća kJ mol^{-1} , odnosno od 149 kJ mol^{-1} za I_2 , do čak 8786 kJ mol^{-1} za naftalen.³

Tablica 2. Topline sublimacije molekulskih kristala, ΔH_{subl} , u usporedbi s toplotom disocijacije, E , molekula na slobodne atome.³

Vrsta	$\Delta H_{\text{subl}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E / \text{kJ mol}^{-1}$
Ar	8,4	-
I ₂	32,2	149
CO	8,4	1070
HCl	18,0	428
H ₂ O	47,3	912
NH ₃	29,7	1172
C ₆ H ₆ (benzen)	41,0	5523
C ₁₀ H ₈ (naftalen)	66,5	8786

Kao što je već spomenuto, čestice pojedinih tvari savladavaju privlačne sile sa drugim česticama, odnosno van der Waalsove sile pomoću svoje kinetičke energije. Ukupna kinetička energija koju posjeduju sve čestice neke tvari iskazuje se pomoću termodinamičke temperature. Vrijednost temperature pri kojoj čestice određene tvari imaju dovoljnu kinetičku energiju da nadvladaju privlačne sile između njih i odvoje se jedne od drugih, kao što je poznato, naziva se temperatura vrelišta za tu tvar. Prema tome, poznavanje temperature vrelišta neke tvari, može nam dati uvid u relativnu jakost van der Waalsovih sila između molekula te tvari. Drugim riječima, možemo uspoređivati relativne jakosti van der Waalsovih sila za pojedine tvari ako znamo temperature vrelišta tih tvari. Logično je da se između čestica tvari koje imaju više vrelište javljaju jače sile nego između čestica tvari koje imaju manju temperaturu vrelišta. Jakost van der Waalsovih sila između pojedinih čestica ovisi o više faktora. Ako se međumolekulske sile sastoje samo od disperznih interakcija, što vrijedi za čestice koje ne posjeduju trajan dipolni moment, tada njihova jakost ovisi o veličini čestice i broju elektrona koje čestica posjeduje. To se lako može objasniti na primjeru plemenitih plinova, kod kojih se van der Waalsove sile između atoma javljaju zbog disperznih efekata. Kako je atom u osnovi neutralna čestica, ona ne posjeduje trajan dipolni moment, već se kod atoma javljaju trenutni dipoli zbog razloga koji su objašnjeni ranije u tekstu.

Ti trenutni dipoli, a prema tome i disperzne sile, će biti to jači što je veći prostor preko kojeg se elektroni gibaju u atomu, dakle što je atom veći, a isto tako i što više elektrona atom posjeduje. Isto razmatranje vrijedi i za molekule.⁶ Isto tako, na jačinu trenutnog dipola kod molekula utječe i oblik molekule. Tako se kod molekula koje su izdužene i tanke mogu stvoriti jači trenutni dipoli zbog velikog prostora preko kojeg se mogu gibati elektroni, nego kod molekula koje su kraće i deblje a sadrže isti broj elektrona. Još jedan razlog zbog kojeg se između dugačkih i tankih molekula javljaju jače interakcije je taj da se takve molekule mogu više približiti jedna drugoj od kratkih i debelih, a ta činjenica jako utječe na jakost interakcija ako se uzme u obzir da van der Waalove sile opadaju veoma brzo porastom udaljenosti između čestica.⁶

1.2.5. Anizotropnost međumolekulskih sila

Kao što je već spomenuto ranije u tekstu, međumolekulske sile ovise o više faktora kao što su veličina čestice i broj elektrona koje čestica posjeduje. Ti se parametri odnose posebno na disperzne interakcije među česticama, dok općenito van der Waalove sile ovise o relativnom položaju čestica između kojih se javljaju. Zbog toga se tim silama pridaje svojstvo anizotropnosti. I dok su induksijske i disperzne interakcije uvijek privlačne, bez obzira u kakvom su relativnom položaju čestice koje ih osjećaju, elektrostatske interakcije mijenjaju predznak prilikom rotacije i gibanja čestica između kojih se javljaju. Tako ta međudjelovanja mogu biti privlačna, ili isto tako odbojna ovisno o orijentaciji čestica. Prema tome, čestice koje se uslijed termičkog gibanja slobodno rotiraju (kod tekućeg stanja), i gibaju (kod plinovitog stanja), osjećaju i privlačnu i odbojnu komponentu elektrostatskih interakcija, te je elektrostatska sila kod tvari u plinovitom i tekućem stanju uprosječna u prostoru i vremenu.⁷

1.3. Teorijska tumačenja van der Waalsovih sila

1.3.1. Zakoni van der Waalsovih sila za različite geometrije

Kao što je bilo rečeno, van der Waalsove sile imaju središnju ulogu u svim fenomenima koji uključuju međumolekulske sile. Iako nisu tako jake kao kulonske interakcije ili interakcije kod vodikove veze, uvijek su prisutne. Najprije će se razmatrati van der Waalsove interakcijske energije u vakuumu za par tijela različitih geometrija. Počevši od najjednostavnijeg slučaja, pretpostavka je da su interakcije neretardirane i aditivne. Međuatomski van der Waalsov potencijal se može napisati u obliku:

$$w(r) = - \frac{C}{r^6} \quad (8)$$

Interakcijski zakoni su prikazani na slici 3., a dani su u odnosu na Hamakerovu konstantu:

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad (9)$$

Tipične vrijednosti Hamakerovih konstanti za kondenzirane faze, bilo krute ili tekuće, su oko 10^{-19} J za interakcije u vakuumu. Primjerice, ako se svako tijelo sastoji od atoma za koje je $C = 10^{-77} \text{ J m}^6$, a brojčana gustoća $\rho = 3 * 10^{28} \text{ m}^{-3}$ (što odgovara atomima radijusa 200 pm), tada je Hamakerova konstanta jednaka:

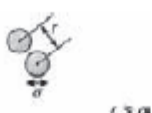
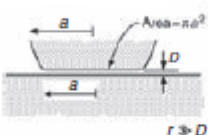
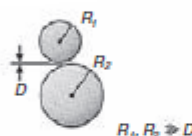
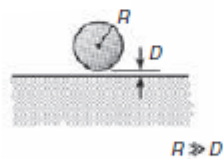
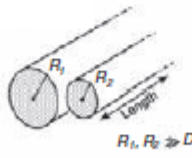
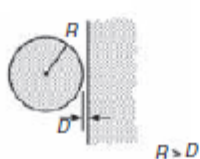
$$A = \pi^2 10^{-77} * (3 * 10^{28})^2 \approx 10^{-19} \text{ J}$$

Ako se promatraju, primjerice, ugljikovodici, i smatra li ih se skupinom CH_2 grupa, onda vrijedi $C = 5 * 10^{-77} \text{ J m}^6$ i $\rho = 3.3 * 10^{28} \text{ m}^{-3}$ po CH_2 grupi, dobije se $A \approx 5 * 10^{-20} \text{ J}$. To je prikazano u tablici 3., zajedno sa vrijednostima za tetraklormetan (CCl_4) i vodu (H_2O).

Tablica 3. Hamakerove konstante izračunate iz udvojene aditivnosti, jednačba (9).

Medij	VDW konstanta C (10^{-77} J m ⁶)	Gustoća atoma ρ (10^{28} m ⁻³)	Hamakerova konstanta A (10^{-19} J)
Ugljikovodici	50	3,3	0,5
CCl ₄	1500	0,6	0,5
H ₂ O	140	3,3	1,5

Sve navedene Hamakerove konstante su sličnog iznosa, iako se medij sastoji od molekula koje se značajno razlikuju po polarizabilnosti i veličini, no to nije slučajnost. To proizlazi iz činjenice da je konstanta C ugrubo proporcionalna kvadratu polarizabilnosti (α^2), koja je pak proporcionalna volumenu atoma, v . Budući da je gustoća (ρ) obrnuto proporcionalna volumenu, može se zaključiti da je A doista konstanta. Iako je to pojednostavljeno, Hamakerove konstante se za većinu kondenziranih faza nalaze u području $0,4 * 10^{-19} \text{ J} - 4 * 10^{-19} \text{ J}$.⁸

Geometrija tijela sa površinama udaljenim za D ($D \ll R$)		Van der Waalsova interakcija	
		Energija, W	Sila, $F = -dW/dD$
Dva atoma ili male molekule		$-C/r^6$	$-6C/r^7$
Dvije ravne površine (po jedinici površine)		$W_{\text{flat}} = -A/12\pi D^2$	$-A/6\pi D^3$
Dvije sfere ili makromolekule radijusa R_1 i R_2		$\frac{-A}{6D} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)$	$\frac{-A}{6D^2} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)$ $F = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) W_{\text{flat}}$
Sfera ili makromolekula radijusa R blizu ravne površine		$-AR/6D$	$-AR/6D^2$ $F = 2\pi R W_{\text{flat}}$
Dva paralelna cilindra ili štapa radijusa R_1 i R_2 (po jedinici duljine)		$\frac{-A}{12\sqrt{2}D^{3/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$	$\frac{-A}{8\sqrt{2}D^{5/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$
Cilindar radijusa R blizu ravne površine (po jedinici duljine)		$\frac{-A\sqrt{R}}{12\sqrt{2}D^{3/2}}$	$\frac{-A\sqrt{R}}{8\sqrt{2}D^{5/2}}$

Slika 3. Van der Waalsova interakcijska energija (W) i sila (F) između makroskopskih tijela raznih geometrija s obzirom na Hamakerovu konstantu (A). Negativna sila ukazuje na privlačenje (A pozitivna), a pozitivna F na odbijanje (A negativna).

1.3.2. Jakost van der Waalsovih sila između tijela u vakuumu ili zraku

Uzme li se kao tipična vrijednost $A = 10^{-19} J$, može se procijeniti jakost van der Waalsovih interakcija između makroskopskih tijela u vakuumu (ili zraku). Za dvije sfere polumjera $R = 0.01 m$ u kontaktu na $D = 0.2 nm$, njihova adhezijska sila će biti:

$$F = - \frac{A R}{12 D^2} = - 2 * 10^{-3} N$$

dok je na $D = 10 nm$ ta sila 2500 puta manja i pada na približno $1 \mu N$. Promatrajući interakcijsku energiju, na $D = 10 nm$ ona je $-\frac{(A*R)}{12 D} = - 10^{-14} J$, ili otprilike $2 * 10^6 kT$, te čak i za čestice sa radijusima od $20 nm$ prelazi kT na $D = 10 nm$.

Za dvije planarne površine u kontaktu ($D = 0.2 nm$), adhezijski tlak iznosi:

$$P = - \frac{A}{6\pi D^3} = - 7 * 10^8 Pa$$

dok će na $D = 10 nm$ smanjiti otprilike 100000 puta. Pri kontaktu će adhezijska energija biti $- A/12\pi D^2 = - 66 mJ m^{-2}$, što odgovara površinskoj energiji $\gamma = - \frac{1}{2} W = 33 mJ m^{-2}$. To su očekivane vrijednosti površinskih energija i napetosti. Van der Waalsove interakcije između makroskopskih čestica i površina su velike, i to ne samo kad su tijela u kontaktu. Jakost interakcije u mediju se smanjuje za otprilike red veličine i pod određenim uvjetima može postati i odbojna.⁸

Geometrije prikazane na slici 3. su najčešće u svakodnevici, no postoje i slučajevi kad su veličine čestica usporedive sa njihovom udaljenošću – tj. kada pretpostavka $D \ll R$ ne vrijedi. Najčešći slučajevi podrazumijevaju dvije sfere radijusa R_1 i R_2 koje su udaljene za D . Takvu je geometriju razmatrao Hamaker, te je izveo opću jednadžbu za neretardirane van der Waalsove interakcije za sve udaljenosti, prikazanu ispod.⁹

$$W(D) = - \frac{A}{6} \left\{ \frac{2R_1 R_2}{(2R_1 + 2R_2 + D)D} + \frac{2R_1 R_2}{(2R_1 + D)(2R_2 + D)} + \ln \frac{(2R_1 + 2R_2 + D)D}{(2R_1 + D)(2R_2 + D)} \right\} \quad (10)$$

U različitim uvjetima (R_1 i R_2 mali ili veliki u odnosu na D), jednačba (10) se pojednostavljuje u jednačbe - za dvije sfere blizu jedna drugoj ($W \propto -D^{-1}$), za sferu blizu ravne površine ($W \propto -2 D^{-1}$), za sferu jako udaljenu od ravne površine ($W \propto -D^{-3}$) ili za dvije sfere koje su međusobno jako udaljene ($W \propto -D^{-6}$). U potonjem slučaju se dobije:

$$W(D) = - \frac{16 A R_1^3 R_2^3}{9 D^6} = - \left(\frac{4}{3} \pi R_1^3 \rho_1 \right) \left(\frac{4}{3} \pi R_2^3 \rho_2 \right) \frac{C}{D^6} = - \frac{n_1 n_2 C}{D^6} \quad (11)$$

Jednačba (11) je Londonova jednačba¹⁰ za dvije molekule (male čestice, nanočestice) koje se sastoje od $n_1 = \frac{4}{3} \pi R_1^3 \rho_1$ i $n_2 = \frac{4}{3} \pi R_2^3 \rho_2$ atoma. Za dvije identične sfere koje su blizu jedna drugoj, Hamakerova jednačba pokazuje se pri udaljenosti D , koja iznosi samo $0.01 R$, van der Waalsova interakcijska energija je manja za otprilike 10 % u odnosu na energiju pri kratkim udaljenostima izraženu sa $W = - A R /_{12} D$. Drugim riječima, različite granične jednačbe iz slike 3. su točne samo za vrijednosti D koje su mnogo manje od R ($D < 0.01 R$).⁸

1.3.3. Lifshitzova teorija van der Waalsovih sila

Pretpostavke jednostavne udvojene aditivnosti, koje su karakteristika formula sa slike 3., kao i definicije Hamakerove konstante u jednačbi (9), ignoriraju utjecaj susjednih atoma na interakciju između bilo kojeg para atoma. Efektivna polarizabilnost atoma se mijenja kada je okružen drugim atomima. Također, ako se promatraju disperzijske interakcije između Bohrovih atoma 1 i 2, a ukoliko je atom 3 također prisutan, on će također biti polariziran trenutnim poljem atoma 1, a njegov inducirani dipol će djelovati na atom 2. Dakle, polje s atoma 1 utječe na atom 2 i izravno i refleksijom sa atoma 3. Postojanje višestrukih refleksija i dodatna sila su dodatni primjer gdje izravna aditivnost ne funkcionira, te sve postaje vrlo složeno kada je prisutno puno atoma. U razrjeđenim medijima (plinovi) ti utjecaji su maleni, i pretpostavke o aditivnosti su korektne, no to nije slučaj za kondenzirani medij. Aditivni pristup se ne može proširiti na tijela koja su u interakciji u mediju.

Problem aditivnosti se potpuno zaobilazi Lifshitzovom teorijom, gdje se ignorira atomska struktura i sile između velikih tijela (koje se smatraju kontinuiranim medijem) te se izvode u smislu povezivanja sa takvim svojstvima kao što su dielektrične konstante i indeksi loma. Pritom valja naglasiti da se jedino mijenja način izračunavanja Hamakerove konstante, dok se izrazi za interakcijske energije sa slike 3. ne mijenjaju.

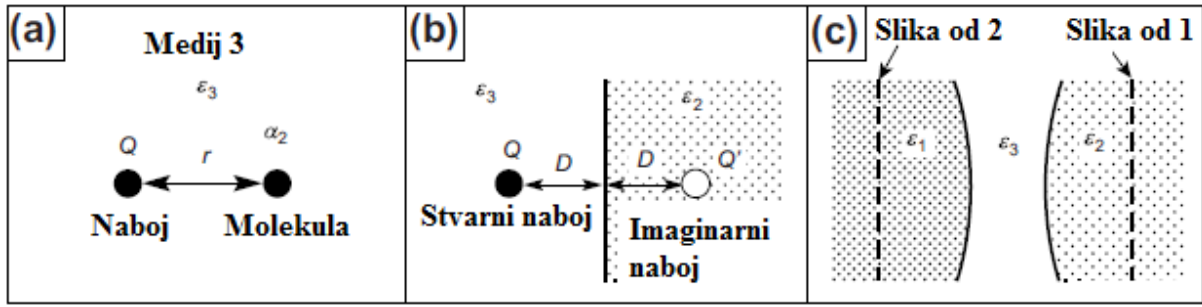
Originalna Lifshitzova teorija^{11,12} zahtijeva temeljito znanje teorije kvantnih polja da bi se razumjela, i zbog toga je u početku bila ignorirana od strane znanstvenika koji su ustrajali na aditivnom pristupu Hamakera. Kasnije su znanstvenici (Langbein¹³, Parsegian¹⁴, Van Kampen¹⁵...) pokazali kako se osnovne jednačbe mogu pojednostaviti i izvesti korištenjem jednostavnijih teorijskih načina. Ovdje će biti prikazan najjednostavniji način uz korištenje modificiranog aditivnog pristupa.

Van der Waalsove interakcije su u suštini elektrostatske, a proizlaze iz dipolnog polja atoma „reflektiranog unatrag“ drugim atomom koji je bio polariziran tim poljem. Analizirat će se to reflektirano polje kada se prvi atom zamijeni nabojem Q , a drugi atom se zamijeni makroskopskim tijelom kao što je ravna površina. Interakcijska energija naboja sa molekulom je dana sa izrazom:

$$w(r) = -\frac{C}{r^n} = -\frac{Q \alpha_2}{2 (4 \pi \epsilon_0 \epsilon_3)^2 r^4} \quad (12)$$

gdje je α_2 višak polarizabilnosti molekule 2 u mediju 3. Kada se molekula 2 zamijeni medijem (slika 4.), interakcija između naboja u mediju 3 i površine medija 2 se dobiti aditivnom metodom, što daje $W(D) = -2\pi C \rho_2 / (n-2)(n-3)D^{n-3}$. Uvrštavanjem vrijednosti za C i $n = 4$ iz jednačbe (12) dobije se:

$$W(D) = -\frac{\pi Q^2 \rho_2 \alpha_2}{2 (4 \pi \epsilon_0 \epsilon_3)^2 D} \quad (13)$$



Slika 4. Imaginarni naboji i imaginarna polja.

- (a) Naboj je u interakciji sa neutralnom molekulom zbog polja reflektiranog od strane molekule kad postane polarizirana.
- (b) Naboj stupa u interakciju sa površinom zbog polja reflektiranog površinom. Reflektirano polje je isto kao i kad bi postojao imaginarni naboj Q' na udaljenosti $2D$ od Q . I dipol blizu površine će vidjeti sliku samog sebe reflektiranu od površine. Ako je $\epsilon_2 > \epsilon_3$, sila je privlačna.
- (c) Dvije površine vide svoje slike reflektirane od one druge površine, što doprinosi van der Waalsovima silama između njih. Metalne površine reflektiraju većinu svjetla koje pada na njih, stoga su van der Waalsove sile između metala mnogo jače nego između dielektričnih medija.

Dobro je poznato da naboj Q u mediju dielektrične konstante ϵ_3 na udaljenosti D od drugog medija dielektrične konstante ϵ_2 osjeća silu kao da postoji imaginarni naboj sa jakosti $-Q \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3}$ na udaljenosti $2D$ od stvarnog naboja. Sila onda iznosi:

$$F(D) = - \frac{Q^2}{(4 \pi \epsilon_0 \epsilon_3)(2D)^2} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \quad (14)$$

Interakcija energija je:

$$W(D) = - \frac{Q^2}{4 (4 \pi \epsilon_0 \epsilon_3) D} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \quad (15)$$

Izjednače li se jednačbe (13) i (15), dobije se:

$$\rho_2 \alpha_2 = 2 \varepsilon_0 \varepsilon_3 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \quad (16)$$

Ovo je važan rezultat koji daje ekscresnu volumnu polarizabilnost planarnog dielektričnog medija 2 u mediju 3 u smislu čistih makroskopskih svojstava medija. Neretardirana Hamakerova konstanta za interakciju dva medija 1 i 2 kroz treći medij 3 (slika 4.c)) se može izraziti na sljedeći način:

$$\begin{aligned} A &= \pi^2 C \rho_1 \rho_2 = \frac{6\pi^2 kT \rho_1 \rho_2}{(4\pi \varepsilon_0)^2} \sum_{n=0,1,2,\dots}^{\infty} \frac{\alpha_1(i\nu_n) \alpha_2(i\nu_n)}{\varepsilon_3^2(i\nu_n)} \\ &= \frac{3}{2} kT \sum_{n=0,1,2,\dots}^{\infty} \left[\frac{\varepsilon_1(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_1(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)} \right] \left[\frac{\varepsilon_2(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_2(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

Izraz za neretardiranu Hamakerovu konstantu zasnovanu na Lifshitzovoj teoriji je sljedeći, a dobije se zamjenom sume sa integralom:

$$A \approx \frac{3}{4} kT \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} + \frac{3}{4} \frac{h}{\pi} \int_{\nu_1}^{\infty} \frac{\varepsilon_1(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_1(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)} \frac{\varepsilon_2(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_2(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)} d\nu \quad (18)$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ su statičke dielektričke konstante pripadnih medija, $\varepsilon(i\nu)$ su vrijednosti od ε pri imaginarnim frekvencijama, te $\nu_n = \frac{2k\pi T}{h} n = 4 * 10^{13} \text{ n s}^{-1}$ pri 300 K. Prvi član u jednačbi (17) daje energiju van der Waalsovih interakcija pri nultoj frekvenciji i uključuje Keesomove i Debyeve dipolarne doprinose. Drugi član daje disperzijsku energiju i uključuje doprinose Londonovih energija. Jednačba (18) nije egzaktna, nego je samo prvi član u beskonačnoj seriji za neretardiranu Hamakerovu konstantu. Međutim, drugi članovi su puno manji i rijetko kad doprinose sa više od 5 %.⁸

1.3.4. Interakcije čestice i površine

Za sferičnu česticu 1 radijusa $R_1 = R$ blizu ravne površine (slika 5.), uvrštavanjem $R_2 = \infty$ i $R_1 = R$ u punu Hamakerovu jednadžbu (10), dobije se posebno jednostavan opći izraz za silu koji je koristan za interpretaciju rezultata AFM i TIRM (radijus R čestice ili „vrška“ se može uspoređivati sa udaljenošću D):

$$F = - \frac{dW}{dD} = - \frac{2 A R^3}{3 (2 R + D)^2 D^2} \quad (19)$$

To se može dalje pojednostaviti za velike i male D u:

$$F = - \frac{A R}{6 D^2} \quad \text{za } D \ll R \quad (20)$$

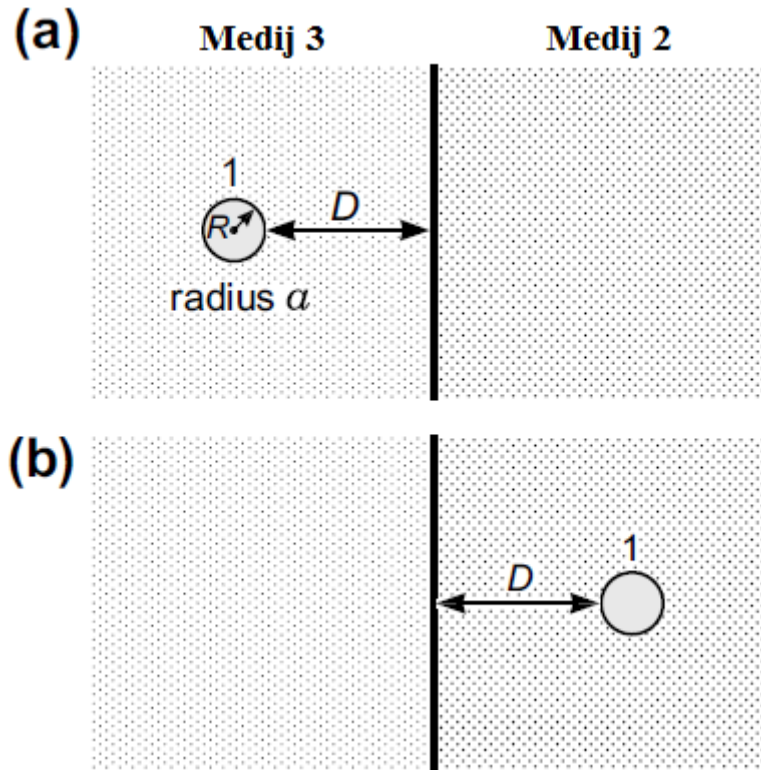
i

$$F = - \frac{2 A R^3}{3 (D + R)^4} \quad \text{za } D \gg R \quad (21)$$

Potonji slučaj predstavlja efektivnu udaljenost $D + R$ od površine do središta molekule ili čestice.

Za slučaj prikazan na slici 5. a), A je dan jednadžbom (18). Ukoliko je čestica ili molekula u mediju 2 (slika 5. b)), moraju se promijeniti $\varepsilon_2(i\nu)$ i $\varepsilon_3(i\nu)$ u jednadžbi za A . Jednadžba (18) ima zanimljive posljedice kada su dielektrični mediji 2 i 3 tekućine, ili u najmanju ruku permeabilne za česticu 1. Čestica će se u tom slučaju na jedan od dva moguća načina, ovisno o relativnim vrijednostima dielektričnim permitivnosti:

- čestica će biti privučena na granicu s obje strane (primjerice, ako je vrijednost ε_1 između vrijednosti ε_2 i ε_3),
- čestica će biti privučena na granicu s jedne strane, a potom odbijena od druge strane (primjerice, ako vrijedi $\varepsilon_1 > \varepsilon_3 > \varepsilon_2$, čestica će se pomicati ulijevo).



Slika 5.

U prisutnosti ograničenja ili drugih sila, van der Waalsove sile mogu pripomoći migraciji malih nenabijenih čestica kroz međufaznu površinu tekućina. Nikada se ne događa odbijanje s obje strane granične površine.⁸

1.3.5. Neretardirane Hamakerove konstante na temelju Lifshitzove teorije

Da bi se dobila Hamakerova konstanta za bilo koji sustav, prvo treba znati kako dielektrična permitivnost medija ovisi o frekvenciji, nakon čega se može integrirati jednačba (18) da se dobije A . Dielektrična permitivnost medija $\varepsilon(i\nu)$ ovisi o frekvenciji ν slično kao i polarizabilnost atoma $\varepsilon(\nu)$. Zato se $\varepsilon(i\nu)$ i $\varepsilon(\nu)$ mogu izraziti kao složena funkcija oblika:

$$\varepsilon(\nu) = 1 + \frac{\text{konstanta}}{1 - \frac{i\nu}{\nu_{rot}}} + \frac{\text{konstanta}}{1 - \frac{\nu^2}{\nu_e^2}} \quad (22)$$

Stoga je $\varepsilon(i\nu)$ realna funkcija od ν dana sa jednažbom:

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{\varepsilon - n^2}{1 + \frac{\nu}{\nu_{rot}}} + \frac{n^2 - 1}{1 + \frac{\nu^2}{\nu_e^2}} \quad (23)$$

$$\varepsilon(0) = 1 + (\varepsilon - n^2) + (n^2 - 1), \quad \varepsilon(\infty) = 1 \quad (24)$$

ν_{rot} je frekvencija molekularne rotacijske relaksacije, i obično je u području mikrovalnih i nižih frekvencija ($\nu_{rot} < 10^{12} \text{ s}^{-1}$), ν_e je glavna frekvencija elektronske apsorpcije, i to u UV području ($3 * 10^{15} \text{ s}^{-1}$), a n je indeks loma medija u vidljivom području, a vrijedi $n^2 \approx \varepsilon_{vis}(\nu)$.

Budući da je $\nu_1 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1} \gg \nu_{rot}$, sumiranje jednažbe (17), koja daje disperzijsku energiju, je određeno praktički u potpunosti elektronskom apsorpcijom (posljednji član jednažbe (23)). Može se supstituirati izraz u obliku:

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{n^2 - 1}{1 + \frac{\nu^2}{\nu_e^2}} \quad (25)$$

za svaki medij u jednažbu (18) i integrirati. Ako se apsorpcijske frekvencije sva 3 medija smatraju jednakima, dobije se približan izraz za neretardiranu Hamakerovu konstantu za dvije makroskopske faze 1 i 2 koje su u interakciji kroz medij 3:

$$A_{total} = A_{\nu=0} + A_{\nu>0} \approx \frac{3}{4}kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2}\{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}\}} \quad (26)$$

Za „simetričan“ slučaj dvije identične faze 1 koje su u interakciji kroz medij 3, jednačba (26) se još pojednostavljuje:

$$A = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3 h v_e}{16 \sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)^3}} \quad (27)$$

Gornji izrazi za A se primjenjuju na bilo koji tip geometrije prikazan na slici 3. Mogu se izvući i neki zaključci:

- Van der Waalsove sile između dva identična tijela u mediju je uvijek privlačna, dok između različitih tijela u mediju ona može biti i odbojna (A negativan).
- Van der Waalsove sile između bilo koja dva kondenzirana tijela u vakuumu ili zraku ($\varepsilon_3 = 1, n_3 = 1$) su uvijek privlačne.
- Hamakerova konstanta za dva slična medija koji su u interakciji kroz neki drugi medij se ne mijenja ako se mediji izmijene. Ako nema drugih djelujućih sila, tekući film će uvijek nastojati stanjiti se pod utjecajem privlačnih van der Waalsovih sila između dvije površine, tj. dvije zračne faze (mjehurići) se međusobno privlače u tekućini.
- Doprinos disperzijske energije može biti vrlo visok ako jedan od medija ima visoki indeks loma. Međutim, čisti entropijski nul-frekvencijski doprinos nikada ne može prijeći $\frac{3}{4}kT$ ili $3 \cdot 10^{-21} J$ pri 300 K. Za interakcije između nevodljivih (dielektričnih) medija, gdje je doprinos disperzijske energije $A_{\nu>0}$ obično oko $10^{-19} J$, nul-frekvencijski doprinos je malen, manji od 5 %. No, za pojedine interakcije u mediju nul-frekvencijski doprinos može nadmašiti disperzijski doprinos.⁸

1.3.6. Van der Waalsove sile između vodljivih medija

Za interakcije koje uključuju vodljive medije (uključujući i vodene otopine), metale, poluvodiče i piezoelektrične materijale koji imaju visoke dielektrične konstante ili indekse loma, jednačba (27) sugerira da bi njihove Hamakerove konstante trebale biti vrlo visoke ili čak i beskonačne, budući da $n_1 \rightarrow \infty$. Međutim, u takvim medijima polarizabilni naboji (elektroni, protoni ili slobodni ioni u otopinama) nisu vezani na pojedini atom ili molekulu.

Slobodniji protok naboja daje doprinos višim vrijednostima za α, ε i n , ali i izrazi za njih kao funkcije od ν su drugačiji. Stoga je dielektrična permitivnost metala približno:

$$\varepsilon(\nu) = 1 - \frac{\nu_e^2}{\nu^2} \quad (28)$$

pa je

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{\nu_e^2}{\nu^2}, \quad \varepsilon(0) = \infty \quad \text{i} \quad \varepsilon(\infty) = 1 \quad (29)$$

gdje je ν_e takozvana plazma-frekvencija slobodnog elektronskog plina, tipičnog iznosa $(3 - 5) * 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Supstitucijom gornje jednadžbe u jednadžbu (18) i integriranjem, za dva metala u interakciji kroz vakuum (uz pretpostavku da je $\nu_e \approx 4 * 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $h\nu_e \approx 3 * 10^{-18} \text{ J}$):

$$A = \frac{3}{4} kT + \frac{3}{16\sqrt{2}} h\nu_e \approx 4 * 10^{-19} \text{ J} \quad (30)$$

Zbog njihovih visokih polarizabilnosti kao posljedice visokih dielektričnih konstanti i indeksa loma, Hamakerove konstante metala mogu biti i za red veličine veći nego one nevodljivih medija. Također i nul-frekvencijski član (ovisan o temperaturi) doprinosi sa manje od 1 % interakciji između metala.

Za dvije metalne nanočestice udaljene za udaljenost D , koja je veća od njihovog radijusa a , njihove van der Waalsove interakcije se mogu izraziti umetanjem jednadžbe (30) u jednadžbu (11), što daje:

$$W(D) = -\frac{C}{D^6} = -\frac{16 A R}{9 D^6} = -\frac{h \nu_e R^6}{3 \sqrt{2} D^6} \approx -\frac{h \nu_e a^6 N^2}{3 \sqrt{2} D^6} \quad (31)$$

gdje je N broj atoma po klasteru.

Kao što se može očekivati, jakost van der Waalsovih interakcija između nevodljivog (dielektričnog) medija i metalnog (vodljivog) medija leži negdje između simetričnih sustava. Odgovarajuća Hamakerova konstanta u vakuumu se ponovno može izvesti iz jednadžbe (18), gdje je $\varepsilon_1(iv)$ dan jednadžbom (23), ali $\varepsilon_2(iv)$ se izvodi iz jednadžbe (28). Rezultat toga je sljedeća približna jednadžba:

$$A = \frac{3}{8\sqrt{2}} \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 1} \right) \left(\frac{h v_1 v_2}{v_1 + \frac{v_2}{\sqrt{n_1^2 - 1}}} \right) \quad (32)$$

gdje se n_1 i v_1 odnose na dielektrični ili keramički materijal, a v_2 na metal.

Tablica 4. prikazuje neke Hamakerove konstante za dvije identične faze koje su u interakciji kroz vakuum ili zrak, te su izračunate korištenjem već navedenih približnih jednadžbi, uz $n_3 = \varepsilon_3 = 1$, zajedno sa temeljitije izračunatim vrijednostima. Također su uključene i dostupne eksperimentalne vrijednosti. Vrijednosti izračunate približnim jednadžbama i izračunate punom Lifshitzovom teorijom se dobro slažu, kao i eksperiment i teorija. Važno je naglasiti da je Lifshitzova teorija teorija o kontinuumu i može se samo koristiti kada je udaljenost interakcijskih površina puno veća od molekularnih dimenzija.⁸

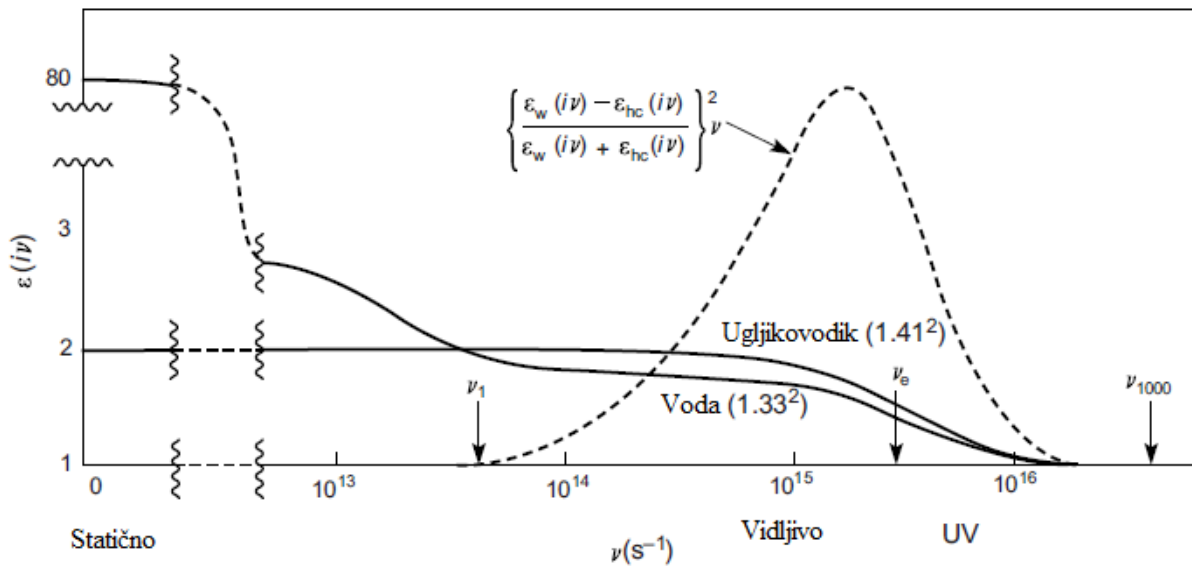
Tablica 4. Neretardirane Hamakerove konstante za dva identična medija koji su u interakciji u vakuumu ili zraku pri sobnoj temperaturi.

Medij	Dielektrična konstanta ε	Indeks loma n	Apsorpcijska frekvencija ν_e (10^{15} s^{-1})	Hamakerova konstanta, A (10^{-20} J)		
				Jednadžba (27) $\varepsilon_3 = 1$	Egzaktna rješenja	Eksperiment
Tekući helij	1,057	1,028	5,9	0,057		
Voda	80	1,333	3,0	3,7	3,7 - 5,5	
<i>n</i> -pentan	1,84	1,349	3,0	3,8	3,75	
<i>n</i> -oktan	1,95	1,387	3,0	4,5	4,5	
<i>n</i> -dodekan	2,01	1,411	3,0	5,0	5,0	
<i>n</i> -heksadekan	2,05	1,423	2,9	5,1	5,2	
Ugljikovodici (kristali)	2,25	1,50	3,0	7,1		10
Dijamant	5,66	2,375	2,6	28,9	29,6	
Cikloheksan	2,03	1,426	2,9	5,2		
Benzen	2,28	1,501	2,1	5,0		
Tetraklormetan	2,24	1,460	2,7	5,5		
Aceton	21	1,359	2,9	4,1		
Etanol	26	1,361	3,0	4,2		
Polistiren	2,55	1,557	2,3	6,5	6,6 - 7,9	
Polivinil klorid	3,2	1,527	2,9	7,5	7,8	
PTFE (teflon)	2,1	1,359	2,9	3,8	3,8	
Kremen (SiO_2)	3,8	1,448	3,2	6,3	6,5	5,0 - 6,0
Liskun	5,4 - 7,0	1,60	3,0	10	7,0 - 10,0	13,5
Kalcij-fluorid	7,4	1,427	3,8	7,0	7	
Silicij	11,6	3,44	0,8	18	19 - 21	
Silicij-nitrid	8	1,98	2,45	17	17	
Silicij-karbid	10,2	2,65	1,8	25	25	
Safir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	10,1 - 11,6	1,75	3,2	15	15	
Cirkon (<i>n</i> - ZrO_2)	18	2,15	2,1	18	20	
Cink-sulfid	8,5	2,26	1,6	16	15 - 17	
Metali (Au, Ag, Cu)	∞	-	3,0 - 5,0	25 - 40 (jednažba (30))	20 - 50	

1.3.7. Primjena Lifshitzove teorije na interakcije u mediju

Lifshitzova teorija je poglavito prikladna za analizu interakcija u mediju. Grafički primjer je prikazan na slici 6., vidi se kako se $\varepsilon(i\nu)$ mijenja sa frekvencijom za vodu i dodekan, tipičan ugljikovodik. I voda i dodekan su tekućine koje imaju otprilike istu apsorpcijsku frekvenciju od otprilike $\nu_e \approx 3.0 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Površina ispod crtkane linije pri frekvencijama iznad ν_1 je ugrubo proporcionalna neretardiranoj disperzijskoj energiji dvije ugljikovodične faze kroz vodeni film, za što se primjenom jednadžbe (27) dobije:

$$A_{\nu>0} = \frac{3 (6.63 \cdot 10^{-34}) (3.0 \cdot 10^{15})}{16 \sqrt{2}} + \frac{(1.41^2 - 1.33^2)^2}{2\sqrt{(1.41^2 + 1.33^2)^3}} \approx 0.17 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$



Slika 6. Dielektrična permitivnost $\varepsilon(i\nu)$ kao funkcija frekvencije za vodu i ugljikovodik. Ukupna Hamakerova konstanta pri 300 K iznosi oko $0.45 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Ovisnost je u UV i vidljivim području dana sa:

$$\varepsilon_w(i\nu) = 1 + \frac{n_w^2 - 1}{1 + \frac{\nu^2}{\nu_e^2}}, n_w = 1.33$$

$$\varepsilon_{hc}(i\nu) = 1 + \frac{n_{hc}^2 - 1}{1 + \frac{\nu^2}{\nu_e^2}}, n_{hc} = 1.41$$

Promatrajući nul-frekvencijski doprinos, voda je izložena snažnim apsorpcijama kod nižih frekvencijama, stoga ima visoku statičnu dielektričnu konstantu, $\varepsilon = 80$. Nasuprot tome, dielektrične konstante ugljikovodika ostaju iste praktički do nul-frekvencije, gdje je $\varepsilon = n^2 \approx 2.0$. Velika razlika između ε_w i ε_{hc} vodi do velikog nul-frekvencijskog doprinosa Hamakerovoj konstanti:

$$A_{v=0} = \frac{3}{4} kT \left(\frac{80 - 2}{80 + 2} \right)^2 \approx 0.28 * 10^{-20} J$$

Ukupna Hamakerova konstanta pri 300 K iznosi oko $0.45 * 10^{-20} J$.

Interakcija između ugljikovodika kroz vodu je prvenstveno pod utjecajem uglavnom entropijskog, nul-frekvencijskog doprinosa $A_{v=0}$, koji je otprilike 50 % veći nego disperzijski doprinos $A_{v>0}$. Nadalje, dok je ukupna jakost interakcija tek 10 % iznosa jakosti interakcija u vakuumu, nul-frekvencijski doprinos je čak i veći nego u vakuumu.

Sustavi ugljikovodik – voda su detaljno proučavani i utvrđeno je da teoretski A za takve sustave leži u rasponu $(4 - 7) * 10^{-21} J$. Eksperimentalne vrijednosti A za sustave ugljikovodik – voda su određene preko istraživanja lipidnih dvosloja (tablica 5.). Tablica 5. daje pojedine izračunate vrijednosti A za interakcije kroz medij na bazi Lifshitzove teorije, a prikazane su i dostupne eksperimentalne vrijednosti. Slaganje između teorije i eksperimenta je dobro. Puno su manje Hamakerove konstante u odnosu na one kroz vakuum, posebice za medije niskog indeksa loma. Nasuprot tome, za metale, zbog njihovih vrijednosti za ε i n , visoka Hamakerova konstanta u vakuumu se ne mijenja značajno sa promjenom medija.⁸

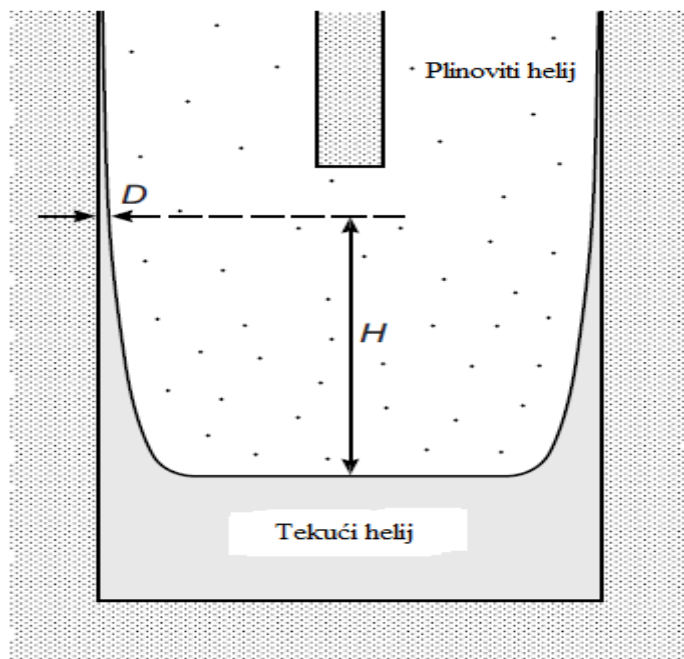
Tablica 5. Hamakerova konstanta za medij 1 i 2 koji su u interakciji kroz medij 3 na sobnoj temperaturi.

Mediji u interakciji (Za simetrične sustave vrijedi $A_{131} = A_{313}$)			Hamakerova konstanta, A (10^{-20} J)		
1	3	2	Jednadžba (26)	Egzaktna rješenja	Eksperiment
Zrak (voda)	Voda (zrak)	Zrak (voda)	3,7	3,7	
Pentan	Voda	Pentan	0,28	0,34	
Oktan	Voda	Oktan	0,36	0,4	
Dodekan	Voda	Dodekan	0,44	0,4 - 0,5	0,5
Heksadekan	Voda	Heksadekan	0,49	0,4 - 0,5	0,3 - 0,6
PTFE	Voda	PTFE	0,29	0,33	
Polistiren	Voda	Polistiren	1,4	0,95 - 1,33	
Voda	Ugljikovodik	Voda	0,3 - 0,5	0,34 - 0,54	0,3 - 0,9
Kremen (SiO ₂)	Dodekan	Kremen (SiO ₂)	0,07	0,1 - 0,15	
Fuzionirani kvarc (SiO ₂)	Oktan	Fuzionirani kvarc (SiO ₂)	0,13	-	
Fuzionirani kvarc	Voda	Fuzionirani kvarc	0,63	0,5 - 1	
Liskun	Ugljikovodik	Liskun	0,35 - 0,81	0,85	0,5 - 0,8
Liskun	Voda	Liskun	2,0	1,3 - 2,9	2,2
Glinica (Al ₂ O ₃)	Voda	Glinica (Al ₂ O ₃)	4,2	2,7 - 5,2	6,7
Silicij-nitrid (Si ₃ N ₄)	Voda	Silicij-nitrid (Si ₃ N ₄)	8,2	5,0 - 7,0	
Cirkon (n-ZrO ₂)	Voda	Cirkon (n-ZrO ₂)	13	7,0 - 9,0	
Silicij-karbid (SiC)	Voda	Silicij-karbid (SiC)	21	11,0 - 13,0	
Ag, Au, Cu	Voda	Ag, Au, Cu	-	10,0 - 40,0	40 (Au)
Voda	Pentan	Zrak	0,08	0,11	
Voda	Oktan	Zrak	0,51	0,53	
Oktan	Voda	Zrak	-0,24	-0,20	
Fuzionirani kvarc	Voda	Zrak	-0,87	-1,0	
Fuzionirani kvarc	Oktan	Zrak	-0,7	-	
Fuzionirani kvarc	Tetradekan	Zrak	-0,4	-	-0,5
Silicij-nitrid	Dijodmetan	Fuzionirani kvarc	-1,3	-0,8	"Odbijanje"
CaF ₂ , SrF ₂	Tekući helij	Para	-0,59	-0,59	-0,58

1.3.8. Odbojne van der Waalove sile

Jednadžba (26) pokazuje da će Hamakerova konstanta biti negativna, dovodeći do odbijanja, kada su dielektrična svojstva trećeg medija negdje između dielektričnih svojstva dva medija koji su u interakciji. Jedan od uspjeha Lifshitzove teorije je bilo kvantitativno objašnjenje svojstva močenja tekućeg helija zbog negativne Hamakerove konstante.¹²

Poznato je da se tekući helij jako širi po gotovo svakoj površini. Ako se tekući helij stavi u spremnik, brzo se penje po stijenkama i silazi dolje na drugoj strani, te na kraju potpuno napušta spremnik. Razlog za takvo jedinstveno ponašanje jest dielektrična konstanta tekućeg helija, $\epsilon = n^2 = 1.057$, koja je niža nego kod bilo kojeg drugog kondenziranog medija. Zbog toga će Hamakerova konstanta biti negativna i pojavit će se odbojna van der Waalova sila kroz adsorbiran film tekućeg helija koji je izložen pari helija, te će se film stanjivati da bi se snizila njegova energija. No, kad se tekući helij penje po glatkoj stijenci, dobiva se van der Waalova energija na račun gravitacijske energije, stoga ravnotežna debljina filma opada s visinom (slika 7.). Istraživana je debljina filma kao funkcija visine filma tekućeg helija na 1.38 K na atomski glatkim površinama kalcij-fluorida, stroncij-fluorida i barij-fluorida.¹⁶ Kako se visina povećavala, debljina filma se smanjivala.



Slika 7. Tekući helij se penje po stijenkama spremnika zbog odbojnih van der Waalsovih sila kroz adsorbirani film. U ravnoteži su izjednačeni rad protiv gravitacije i rad koji obavljaju van der Waalsove sile da bi se ekspandirao film.

Neka se razmatra jedinična površina filma mase m , gustoće ρ i debljine D na visini H iznad ravne granice faza tekućina - plin na slici 7. Ukupna slobodna energija te mase će biti (vrijedi $m = \rho D$):

$$G(D) = -\frac{A}{12\pi D^2} + m g H = -\frac{A}{12\pi D^2} + \rho D g H \quad (33)$$

Ravnotežna debljina filma na visini H će biti postignuta kada vrijedi $\frac{\partial G}{\partial D} = 0$, odnosno:

$$-\frac{A}{6\pi D^3} + \rho g H = 0 \quad (34)$$

Profil debljine kao funkcije visine je:

$$D = \sqrt[3]{-\frac{A}{6\pi\rho g H}} \quad (35)$$

Jednadžba (35) ima rješenja za pozitivan D samo kada je A negativan. Za $H = 1000$ cm, D je iznosio 2.8 nm, što je bilo i očekivano. No, za $H = 1$ cm D je iznosio 21.5 nm umjesto 28 nm. Razlog je retardacija koja se pojavljuje kod filmova debljine veće od 6 nm.

Odbojne van der Waalove sile se također pojavljuju kroz tanke ugljikovodične filmove na glinici i kvarcu. Debljina takvih filmova se mijenjala ili „guranjem“ mjehurića plina u tekućinu prema čvrstoj površini ili mijenjanjem tlaka para iznad filma. Izmjerena promjena odbojnog tlaka u odnosu na debljinu u rasponu od 0.5 – 80 nm je pokazala izvrsno slaganje s teorijom. Retardacijski učinci su očigledni kod filmova debljih od 5 nm.

Prvi član u jednadžbi (34) je van der Waalsov odbojni tlak kroz film. Ta se jednadžba može pisati i u općenitijem obliku:

$$P(D) = + \rho g H \quad (36)$$

koja vrijedi za bilo koji odbojni (pozitivan) tlak bez obzira na podrijetlo interakcije. Taj odbojni tlak se često naziva tlak razdvajanja filma.

Ravnotežna debljina filma helija na bilo kojem dijelu površine spremnika na slici 7. se ne oslanja na film koji je u kontaktu sa masom tekućine na dnu spremnika. Ako površina nije u kontaktu sa masom tekućine, ravnoteža će se jednostavno uspostaviti kondenzacijom pare. Ta činjenica otkriva drugi aspekt ravnoteže filmova. Malo iznad tanke tekuće površine, tlak para mora biti na vrijednosti zasićenja, p_0 , no, pri visini H tlak para p će biti niži. Vrijedi $p = p_0 e^{-\frac{\rho v g H}{kT}}$, stoga se uvjet ravnoteže, odnosno jednadžba (36), može pisati i kao:

$$P(D) = - \frac{k T}{v} \log \frac{p}{p_0} = - \frac{R T}{V} \log \frac{p}{p_0} \quad (37)$$

V i v su molarni i molekularni volumen, a $P(D)$ je odbojni tlak koji se pojavljuje zbog bilo kojeg tipa interakcija. Budući da se relativni tlak para, $\frac{p}{p_0}$, može kontrolirati na niz načina, uz kontrolu visine filma iznad površine tekućine, jednadžba (37) daje drugi način određivanja ravnotežnih debljina filma u kontaktu sa nezasićenom parom.

Korištenjem kristalne kvarcne nanovage se istraživala ravnotežna debljina različitih adsorbiranih tekućih filmova, uključujući i vodu, na metalnim površinama kao funkcija tlaka para. Za jednostavne nepolarne tekućine postoji dobro kvantitativno slaganje sa Lifshitzovom teorijom, čak i do debljine monosloja.¹⁷

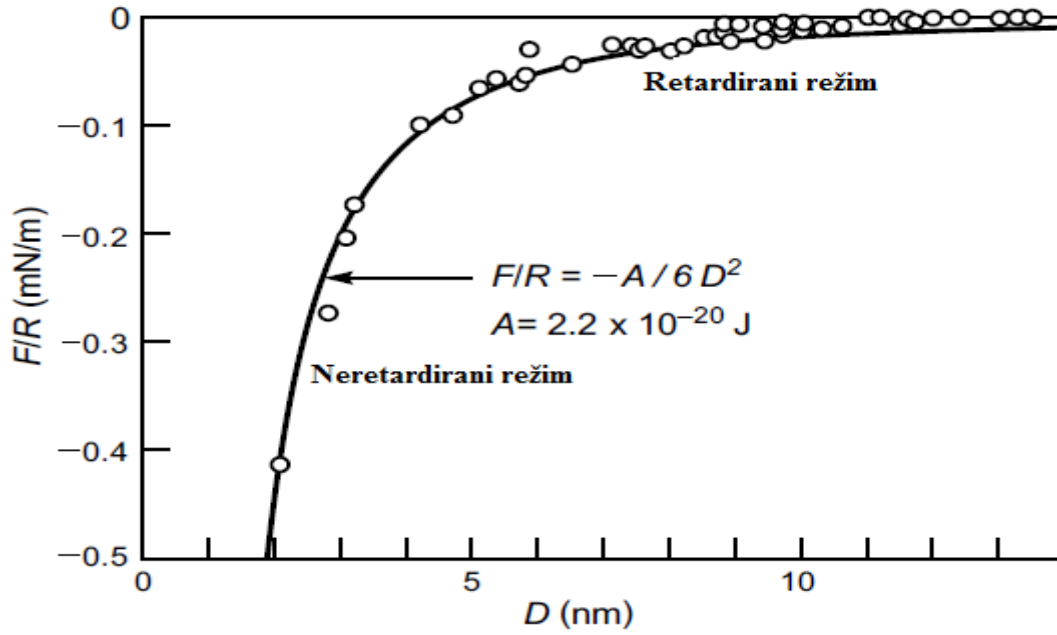
Negativne Hamakerove konstante se mogu očekivati i za vodene filmove na ugljikovodicima i na kvarcu. Voda ne moći kvarc, no dodatan je razlog tome i postojanje drugih odbojnih sila kroz film, poput električnih dvoslojnih sila i hidratacijskih sila. Voda sigurno ne moći ugljikovodike zbog privlačnih hidrofobnih sila kroz film, a te sile su jače od odbojnih van der Waalsovih sila.⁸

1.3.9. Retardacijski učinci

Na udaljenostima iznad 5 nm disperzijski doprinos ukupnim van der Waalsovima silama počinje brže opadati zbog retardacijskih učinaka. Za interakciju između molekula to nema neke značajne posljedice. Međutim, za interakcije između makroskopskih tijela, gdje sile još uvijek mogu biti značajne na tako velikim udaljenostima, moraju se uzeti u obzir i efekti retardacije. U prijelazu iz neretardiranih u retardirane sile eksponent zakona ovisnosti disperzijske sile raste sa n na $n + 1$.

Slika 8. prikazuje eksperimentalne rezultate dobivene iz zakona van der Waalsovih sila između dvije zakrivljene površine liskuna (tinjca) u vodenim elektrolitnim otopinama (u tekućem mediju, poput vode, puni zakon sile uključuje i električnu dvoslojnu silu, stoga su potrebne ekstrapolacija i korekcija sile da bi se dobio van der Waalsov doprinos ukupnoj interakciji). Za taj sustav iznos neretardirane Hamakerove konstante na udaljenostima ispod 5 nm iznosi $A = 2.2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, što je otprilike 10 % više od teorijske vrijednosti.

Eksperimentalne vrijednosti pokazuju djelovanje retardacije na udaljenostima iznad 5 nm. Strogo govoreći, Hamakerova konstanta nije u potpunosti konstanta, nego progresivno opada kako D raste.



Slika 8. Privlačna van der Waalsova sila između dvije zakrivljene površine tinjca radijusa $R \approx 1 \text{ cm}$ mjerena u vodi i vodenim elektrolitnim otopinama. Na udaljenostima iznad 5 nm mjerene sile su slabije nego ekstrapolirane neretardirane sile (puna linija).

Dok puna Lifshitzova jednadžba^{11,12} uključuje učinke retardacije, ne postoji jednostavna jednadžba za izračun van der Waalsove sile na svim udaljenostima. Opisane su numeričke metode za računanje zakona van der Waalsovih sila na svim udaljenostima rješavanjem pune Lifshitzove jednadžbe.¹⁴ Ipak, postoje i različite približne jednadžbe za dielektrične medije. Jedna od njih je posebno prikladna za računanje disperzijske Hamakerove „konstante“ u prijelaznom području iz neretardiranih u retardirane sile na udaljenostima sve do približno 100 nm (nul-frekvencijski doprinos ostaje jednak):

$$A = \frac{A_{neret}}{1 + p D \frac{v_e}{c}} \quad (38)$$

gdje je $p = 5.3$ za interakciju između dvije planarne površine, $p = 11$ za interakcije između dvije sfere i $p = 14$ za interakcije između sfere i planarne površine. Primjerice, za dvije sfere vrijedi $W \propto -D^{-1}$ u području neretardiranih sila, što prelazi u $W \propto -D^{-2}$ u području

retardiranih sila, uz polovični prijelaz na $D \approx 10 \text{ nm}$ u vakuumu ili manje u mediju, a to je u dobroj korelaciji sa eksperimentalno određenom silom (slika 8.).

Kako se udaljenost povećava da dođe do izražaja puni retardirani režim, događaju se dvije stvari – inverzna potencijaska ovisnost disperzijske sile raste za 1, no nul-frekvencijski temperaturno ovisni doprinos ostaje nepromijenjen, budući da on nije pod utjecajem retardacijskih učinaka. Za metale, gdje je neretardirana disperzijska sila velika i puno više doprinosi od nul-frekvencijskog doprinosa, retardirana disperzijska sila također ostaje visoka, čak i na velikim udaljenostima do $D = 8 \mu\text{m}$, te je dominantna u odnosu na neretardirani nul-frekvencijski doprinos. Naprotiv, za ugljikovodike koji su u interakciji kroz vodu, gdje je kratkometni neretardirani disperzijski doprinos već manji nego nul-frekvencijski doprinos, za dalekometne van der Waalsove sile vrijedi da je neretardirani temperaturno ovisni doprinos dominantan i da se samo malo smanjuje.

Puna retardirana van der Waalsova energija između dvije površine koje su u interakciji u vakuumu po jediničnoj površini je¹¹:

$$W(D) = -\frac{kT}{16\pi D^2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}\right)^2 - \frac{\pi h c}{1440 D^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}\right)^2 f(\varepsilon) \quad (39)$$

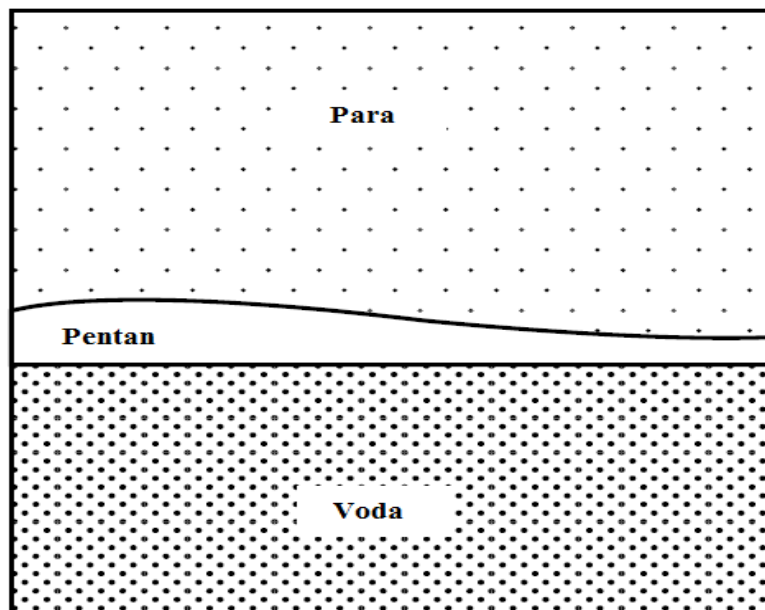
gdje prvi član predstavlja normalni neretardirani doprinos, koji opada sa kvadratom udaljenosti, dok drugi član opada sa kubom udaljenosti. Funkcija $f(\varepsilon)$ je ugrubo konstanta koja iznosi $f(\varepsilon) \approx 0.35$ za $\varepsilon < 4$, te se povećava kako ε raste i približava vrijednosti 1 kad je $\varepsilon \rightarrow \infty$. Stoga je za metale i ostale potpuno vodljive medije, za koje vrijedi $\varepsilon = \infty$, van der Waalsova sila po jedinici površine:

$$\begin{aligned} F(D) &= -\frac{dW}{dD} = -\left(\frac{kT}{8\pi D^3} + \frac{\pi h c}{480 D^4}\right) \\ &= -\frac{1.64 \times 10^{-22}}{D^3} \left(1 + \frac{7.95 \times 10^{-6}}{D}\right) \text{ N m}^{-2} \quad (298 \text{ K}) \end{aligned} \quad (40)$$

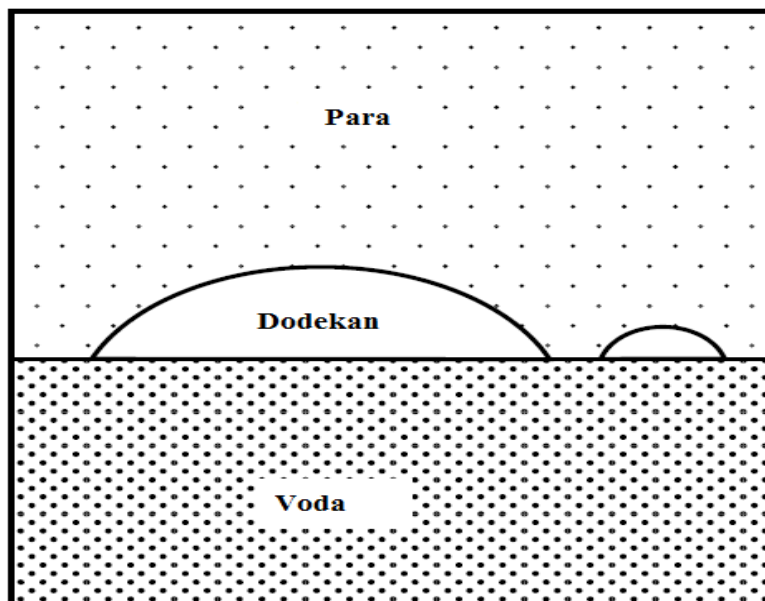
Drugi član iz prethodne jednadžbe je dobro poznata Casimirova jednadžba.¹⁸⁻²⁰ Za metale retardirana disperzijska sila dominira do udaljenosti od otprilike 10 μm , izvan čega interakcija ponovno postaje neretardirana.

Budući da samo disperzijska sila podliježe retardaciji, ne i nul-frekvencijski član, mogu se pojaviti i zanimljivi učinci koji ponekad vode do promjene predznaka Hamakerove konstante na nekoj konačnoj udaljenosti. Poseban primjer toga fenomena je ponašanje tekućih ugljikovodika na vodi. Neretardirana Hamakerova konstanta za film pentana na vodi je vrlo malena i iznosi otprilike $A \approx 10^{-21} \text{ J}$. Ona se sastoji od negativnog nul-frekvencijskog doprinosa, $A_{v=0} = -0.8 * 10^{-21} \text{ J}$, i pozitivnog disperzijskog doprinosa, $A_{v>0} = 1.6 * 10^{-21} \text{ J}$, koji je dominantan na malim udaljenostima. Međutim, na većim udaljenostima $A_{v>0}$ postaje retardiran i progresivno opada. Stoga na nekoj maloj, konačnoj udaljenosti vrijednost A mijenja predznak. Zbog toga se pentan širi na vodi – van der Waalsove sile kroz film su odbojne, stoga postoji tendencija da se poveća debljina i samim time širenje tekućine na vodi. Za više alkane, doprinos privlačne disperzijske sile je puno veći (za oktan $A_{v>0} \approx 6 * 10^{-21} \text{ J}$), te se ti ugljikovodici ne šire na vodi, nego se skupljaju kao izolirane kapljice na površini vode (slika 9.).⁸

Navlažujući film



Nenavlažujući film



Slika 9.

1.3.10. Elektrostatski zasjenjujući učinci u elektrolitnim otopinama

U svakom mediju, koji sadrži slobodne naboje (primjerice, voda koja sadrži slobodne ione ili metal koji sadrži slobodne elektrone), sva elektrostatska polja postaju zasjenjena zbog polarizacije (premještanja) tih naboja. Zasjenjeno električno polje opada približno eksponencijalno sa udaljenošću, $e^{-\kappa D}$, gdje je karakteristična duljina smanjenja, κ^{-1} , poznata kao duljina Debyeovog smanjenja ili duljina Thomas-Fermijevog smanjenja. Tipične vrijednosti za κ^{-1} u vodenim elektrolitnim otopinama su otprilike 10 nm za 10^{-3} M otopinu i približno 1 nm u 0.1 M otopini. Elektrostatski zasjenjujući učinci utječu samo na nul-frekvencijski doprinos, $A_{v=0}$. Disperzijski doprinos, $A_{v>v_1}$, ostaje netaknut jer se elektrolitni ioni ne mogu polarizirati na tako visokim frekvencijama.

Zasjenjena neretardirana Hamakerova konstanta kroz elektrolitnu otopinu iznosi:

$$A \approx A_{v=0} e^{-\kappa D} + A_{v>v_1} \quad (41)$$

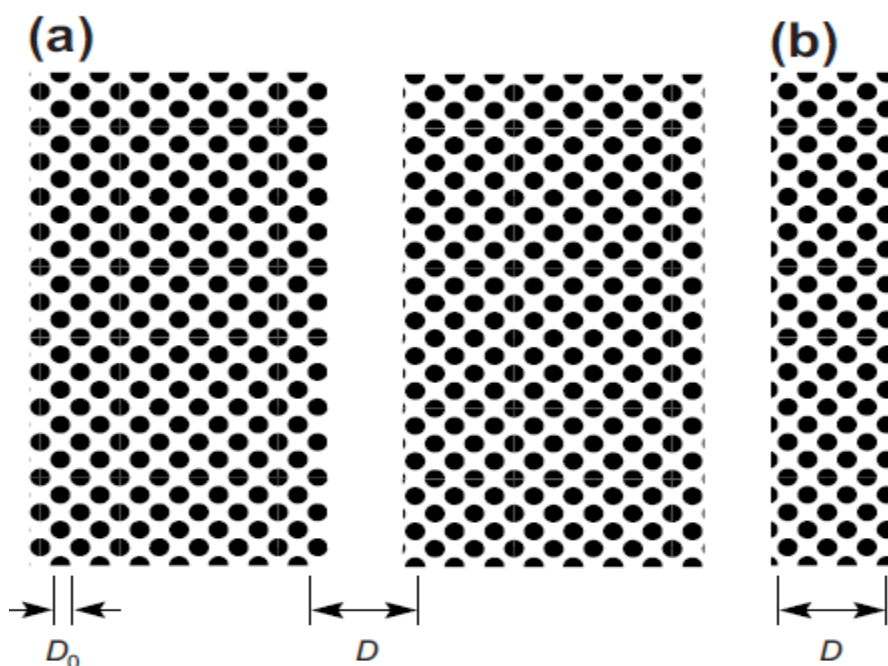
Zasjenjenje $A_{v=0}$ je analogno retardaciji $A_{v>v_1}$, no dolazi do izražaja pri mnogo manjim udaljenostima. Primjerice, u 0.1 M vodenoj NaCl otopini duljina Debyeovog smanjenja iznosi oko 1 nm, a pri $D = 2$ nm nul-frekvencijski doprinos pada na 13 % njegove vrijednosti pri $D = 0$. Stoga je, za međučestične interakcije kroz takvu otopinu, pri udaljenostima većim od 2 nm privlačenje uglavnom predodređeno disperzijskim silama.

1.3.11. Površinska i adhezijska energija

Površinska energija je određena intermolekularnim silama između dvije površine. Ako se razmatra udvojeno sumiranje energija između svih atoma jednog medija i svih atoma drugih medija, van der Waalsova interakcijska energija između dvije ravne površine iznosi $W = -A/12\pi D^2$. Ako se to sumiranje provede između svih atoma sustava, uključujući i atome u mediju, u obzir dolaze dodatni energijski doprinosi po jediničnoj površini:

$$W = - \text{konstanta} + \frac{A}{12 \pi D_0^2} \quad (42)$$

gdje je „konstanta“ kohezivna energija atoma, $U \approx 7.22 N_0 \frac{3 \alpha_0^2 h v}{4 (4 \pi \epsilon_0)^2 \sigma^6}$, sa njihovim prvim susjedima pri $D = D_0$ (slika 10.). Drugi (pozitivan) član proizlazi iz nezasićenih veza na dvjema površinama. Taj član je uvijek pozitivan i pokazuje da slobodna izotropna tekućina ili krutina danog volumena će uvijek pokušati minimizirati svoju površinsku energiju smanjenjem svoje površine, što dovodi do preobličenja u sferu.



Slika 10. (a) Dva planarna „polubeskonačna“ medija (dva poluprostora). Ukupna energija (kad su dvije površine vrlo blizu jedna drugoj se može napisati kao:

$$W = -2 \gamma \left(1 - \frac{D_0^2}{D^2} \right)$$

Dalekometna van der Waalsova interakcijska energija se može smatrati perturbacijom površinske energije, γ . (b) Sličan rezultat se dobije i za tanki film.

Stoga je ukupna energija dvije planarne površine na udaljenosti D (slika 10.):

$$W = -\frac{A}{12 \pi D^2} + \frac{A}{12 \pi D_0^2} = -\frac{A}{12 \pi D_0^2} \left(1 - \frac{D_0^2}{D^2}\right) \quad (43)$$

Za $D = D_0$ (dvije površine u kontaktu) vrijedi $W = 0$, dok za $D = \infty$ (dvije izolirane površine) vrijedi:

$$W = -\frac{A}{12 \pi D_0^2} = -2 \gamma \quad (44)$$

odnosno:

$$\gamma = \frac{A}{24 \pi D_0^2} \quad (45)$$

Drugim riječima, površinska energija γ je jednaka polovici energije potrebne za razdvajanje dvije ravne površine od kontakta do beskonačnosti, odnosno, iznosi pola adhezijske energije.

Pri provjeri jednadžbe (45) se javljaju dva problema. Prvi je da se u postupku računanja Hamakerovih konstanti Hamakerovim metodama sumiranja diskretni i neravni površinski atomi „pretvaraju“ u kontinuum prevođenjem energijske sume u integral, strukturirane površine se transformiraju u dvije glatke površine, a to onemogućava primjenu jednadžbe (45) na međuatomskim udaljenostima.

Drugi problem je da se Lifshitzovu teoriju, koja predviđa slične vrijednosti za A kao i Hamakerova metoda sumiranja na velikim udaljenostima, ne može primijeniti za udaljenosti na atomskoj razini.

Za idealiziranu gusto složenu krutinu, svaki površinski atom (dijametra σ) će imati samo 9 najbližih susjeda umjesto 12. Kada dođe do kontakta sa drugom površinom, svaki površinski atom će dobiti doprinos u energiji vezanja $3w = -3 \frac{C}{\sigma^6}$. Za gusto složenu krutinu, svaki atom zauzima površinu $\sigma^2 \sin 60^\circ$, a gustoća atoma u masi je $\rho = \sqrt{2}/\sigma^3$. Stoga će površinska energija približno iznositi:

$$\gamma \approx -\frac{1}{2} \frac{3w}{\sigma^2 \sin 60^\circ} \approx -\frac{\sqrt{3}w}{\sigma^2} \approx \frac{\sqrt{3}C\rho^2}{\sigma^2} \approx \frac{A}{24\pi \left(\sigma/2.5\right)^2} \quad (46)$$

I dalje vrijedi $A = \pi^2 C \rho^2$.

Stoga, da bi se mogla koristiti jednačba (45) za računanje površinskih energija, γ , mora se upotrijebiti odsječna udaljenost, D_0 , koja je znatno manja od međuatomske ili međumolekulske udaljenosti dva centra, σ . Tablica 6. prikazuje predviđene površinske i adhezijske energije za niz spojeva, a sve je zasnovano na odsječnoj udaljenosti $D_0 = 0.165 \text{ nm}$, i to prema jednačbi:

$$\gamma \approx \frac{A}{24\pi (0.165 \text{ nm})^2} \quad (47)$$

Pomalo je iznenađujuće da ta „univerzalna vrijednost“ za D_0 daje rezultate za površinske energije u vrlo dobrom slaganju sa eksperimentalnim rezultatima, čak i za vrlo različite tekućine i krutine. Iznimka su tekućine kod kojih dolazi do izražaja snažna vodikova veza, te jednačba (47) daje za površinske energije puno niže rezultate nego što eksperimenti pokazuju. Međutim, za „obične“ tekućine i krutine, čak i za aceton i etanol su odstupanja od 10 do 20 %, što je unutar područja sigurnosti za koje se A može izračunati.⁸ Iz jednačbe (41) slijedi jednostavna formula za procjenu Hamakerovih konstanti tekućina i krutina bez vodikovih veza preko njihovih površinskih energija (A je u jedinicama J, a γ u mJ m^{-2}):

$$A \approx 2.1 * 10^{-21} \gamma \quad (48)$$

Tablica 6. Usporedba eksperimentalnih površinskih energija sa teorijskim izvedenim iz Lifshitzove teorije.

Materijal	Dielektrična konstanta ε	Teorijski A (10^{-20} J)	Površinska energija, γ (mJ m ⁻²)	
			Jednostavna teorija (jednadžba(47))	Eksperiment (20 °C)
Tekući helij	1,057	0,057	0,28	0,12 - 0,35 (4,0 - 1,6 K)
<i>n</i> -perfluoropentan	1,72	2,59	12,6	10,3
<i>n</i> -pentan	1,8	3,75	18,3	16,1
<i>n</i> -oktan	1,9	4,5	21,9	21,8
Cikloheksan	2,0	5,2	25,3	25,5
<i>n</i> -dodekan	2,0	5,0	24,4	25,4
<i>n</i> -heksadekan	2,1	5,2	25,3	27,5
PTFE	2,1	3,8	18,5	18,3
CCl ₄	2,2	5,5	26,8	29,7
Benzen	2,3	5,0	24,4	28,8
Guma	2,35	5,7	27,8	35
Polistiren	2,6	6,6	32,1	33
Polidimetilsiloksan (PDMS)	2,75	4,4	21,4	21,8
Polivinil klorid	3,2	7,8	38,0	39
Aceton	21	4,1	20,0	23,7
Etanol	26	4,2	20,5	22,8
Metanol	33	3,6	18	23
Glikol	37	5,6	28	48
Glicerol	43	6,7	33	63
Voda	80	3,7	18	73
Vodikov peroksid	84	5,4	26	76
Formamid	109	6,1	30	58

1.3.12. Površinske energije metala

Primjenom odgovarajuće Hamakerove konstante za metale ($A \approx 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) mogu se izračunati odgovarajuće površinske energije ($\gamma = -W/2 \approx 0.2 \text{ J m}^{-2}$). Dok je ta vrijednost viša nego za nemetalne spojeve, opet je za otprilike red veličine niža od uobičajenih vrijednosti za metale ($0.4 - 4 \text{ J m}^{-2}$) (tablica 7.).

Tablica 7. Površinske energije metala.

Materijal	Temperature prijelaza		Površinska napetost, γ (mJ m^{-2})		
	Vrelište T_B (K)	Talište T_M (K)	Malo iznad T_M	Malo ispod T_M	Na 300 K
Metali					
Aluminij	2543	931	700	800	1100
Srebro	2223	1233	1000	1200	1500
Bakar	2603	1356	1300	1600	2000
Željezo	2773	1803	1500	1800	2400
Volfram	5273	3653	2500	3600	4400
Nemetali					
Silicij	2623	1683	750	1100	1400
Led	373	273	75	110	71

Očigledno je da se privlačne sile između dvije metalne površine ne mogu smatrati konvencionalnim van der Waalsovima silama, iako to može vrijediti pri većim udaljenostima. Jaka adhezija nastaje vjerojatno zbog kratkometnih neaditivnih interakcija izmjene elektrona koje se pojavljuju između dvije vodljive površine na udaljenostima ispod 0.5 nm i daju doprinos metalnim vezama. Fenomenološki izraz za interakcijski potencijal između dvije slične metalne površine po jedinici površine je:

$$W(D) = -2 \gamma \left[1 - \frac{D - D_0}{\lambda_M} \right] e^{-\frac{D - D_0}{\lambda_M}} \quad (49)$$

gdje je λ_M karakteristična duljina smanjenja za metale, slično kao i duljina Fermijevog zasjenjenja. Minimalna energija se postiže za $D = D_0$, te je $W(D_0) = -2 \gamma$.

Također su istraživane i adhezijske energije metala koje imaju iskrivljene kristalne rešetke. To se može pojaviti između dva slična metala ako su kontaktne rešetke u nekom međusobnom konačnom kutu zakrivljenja, te između bilo koja dva različita metala čije su dimenzije kristalnih rešetki značajno različite (tablica 8.). Kao što se i moglo očekivati, atomi iz dvije iskrivljene rešetke se ne mogu približiti toliko blizu koliko atomi iz dvije normalne rešetke, stoga je njihova adhezijska energija često značajno manja nego za srazmjerne kontakte. Nesrazmjerna kontaktna površina između dvije slične kristalne rešetke može proizaći iz konačnog kuta zakrivljenja, ali i onda kada je jedna ravnina rešetke pomaknuta lateralno (bez rotacije) preko druge. Prateće napete veze i povećanje normalnog prostora također smanjuje adhezijsku energiju.⁸

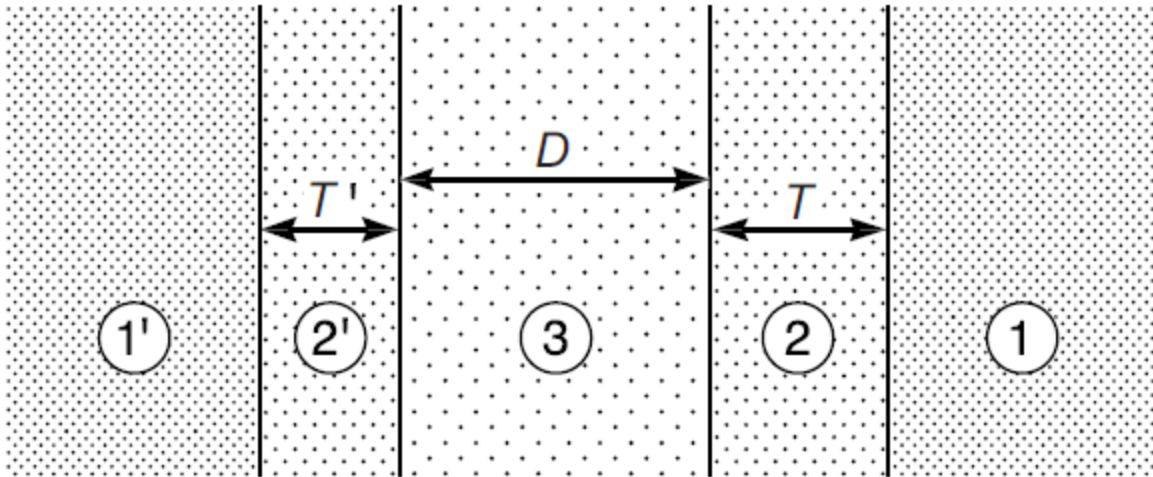
Tablica 8. Izračunate površinske energije metalnih kontakata – utjecaj iskrivljenosti rešetke.

Tip kontaktne površine metal-metal	Površinska energija, γ (mJ m ⁻²)	
	Neiskrivljene rešetke	Iskrivljene rešetke
<i>Slični materijali</i>		
Al(111) - Al(111)	715	490
Zn(0001) - Zn(0001)	545	505
Mg(0001) - Mg(0001)	550	460
<i>Različiti materijali</i>		
Al(111) - Zn(0001)		520
Zn(0001) - Mg(0001)		490
Al(111) - Mg(0001)		505

1.3.13. Sile između površina sa adsorbiranim slojevima

Neretardirana van der Waalsova sila između 2 površine 1 i 1' sa adsorbiranim slojevima 2 i 2' kroz medij 3 (slika 11.) se može procijeniti sljedećim izrazom:

$$F(D) = -\frac{1}{6\pi} \left[\frac{A_{232'}}{D^3} - \frac{\sqrt{A_{121} A_{32'3}}}{(D+T)^3} - \frac{\sqrt{A_{1'2'1'} A_{323}}}{(D+T')^3} + \frac{\sqrt{A_{1'2'1'} A_{121}}}{(D+T+T')^3} \right] \quad (50)$$



Slika 11.

Za simetričan slučaj, kada vrijedi da su medij 1 i 1' isti, te medij 2 i 2' isti, te $T = T'$ jednačba se može pojednostavniti na izraz:

$$F(D) = -\frac{1}{6\pi} \left[\frac{A_{232}}{D^3} - \frac{2 A_{123}}{(D+T)^3} + \frac{A_{121}}{(D+2T)^3} \right] \quad (51)$$

Pri malim udaljenostima, kada je $D \ll T + T'$, jednačba (49) prelazi u:

$$F(D) = -\frac{A_{232}}{6\pi D^3} \quad (52)$$

dok se pri većim udaljenostima, kad je $D \gg T + T'$, dobiva:

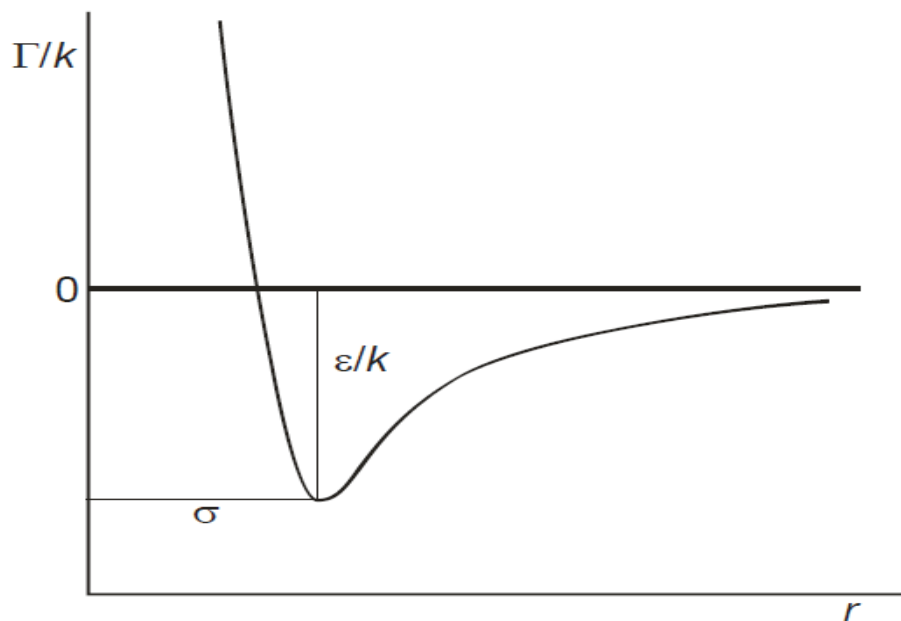
$$F(D) = - \frac{A_{1,31}}{6 \pi D^3} \quad (52)$$

Van der Waalsova interakcija je pod većinskim utjecajem svojstava mase ili materijala supstrata kada su u pitanju velike udaljenosti, dok su svojstva adsorbiranih slojeva dominantan faktor pri malim udaljenostima. To znači da su adhezijske energije uvelike određene svojstvima adsorbiranih filmova, čak i ako su monoslojni. Dalekometne van der Waalsove sile mogu promijeniti predznak u pojedinim rasponima udaljenosti, a to zavisi o svojstvima pet različitih medija. Međutim, za simetričan sustav se može pokazati da je interakcija uvijek privlačna, bez obzira na broj slojeva i njihova svojstva.⁸

2. ZAKLJUČAK

Teorija van der Waalsovih interakcija se postupno razvijala. Interakcije su dobile ime po nizozemskom fizičaru Johannesu Dideriku van der Waalsu, no i drugi znanstvenici su dali svoj doprinos. Van der Waals je postavio jednadžbu neidealnog plina (1870.) u koju su uključene interakcije $\left(1/r^6\right)$. U međuvremenu, proučavale su se udvojene međučestične interakcije, te su postavljeni temelji modernoj teoriji elektromagnetskih modova između medija u interakciji kroz druge medije. Kada su se uzele u obzir van der Waalsove interakcije između dvije čestice, nastojalo ih se poopćiti i na interakcije između većih tijela (mezoskopska tijela, dimenzija od 100 nm do 100 μ m).

Potencijalna energija međudjelovanja čestica plina kao funkcija njihove međusobne udaljenosti shematski je prikazana na slici 12. Potencijalna se energija sastoji od dvaju osnovnih doprinosa, odbojnog (pozitivni predznak) i privlačnog (negativni predznak). Odbojna su međudjelovanja kratkog dosega, tj. djeluju na vrlo malim udaljenostima, kada se čestice praktički dodiruju, i sprječavaju preklapanje čestica, odnosno njihovih elektronskih oblaka u prostoru. Privlačna su međudjelovanja dužeg dosega, tj. djeluju na većim udaljenostima. U ovu se skupinu mogu ubrojiti van der Waalsove sile, uključujući međudjelovanja inducirani dipol - inducirani dipol (Londonove sile), dipol - inducirani dipol (Debyeve sile), te dipol - dipol (Keesomove sile), ali i Coulombova elektrostatska međudjelovanja. S povećanjem razmaka čestica, privlačna međudjelovanja postupno slabe i pri velikim udaljenostima potpuno nestaju.



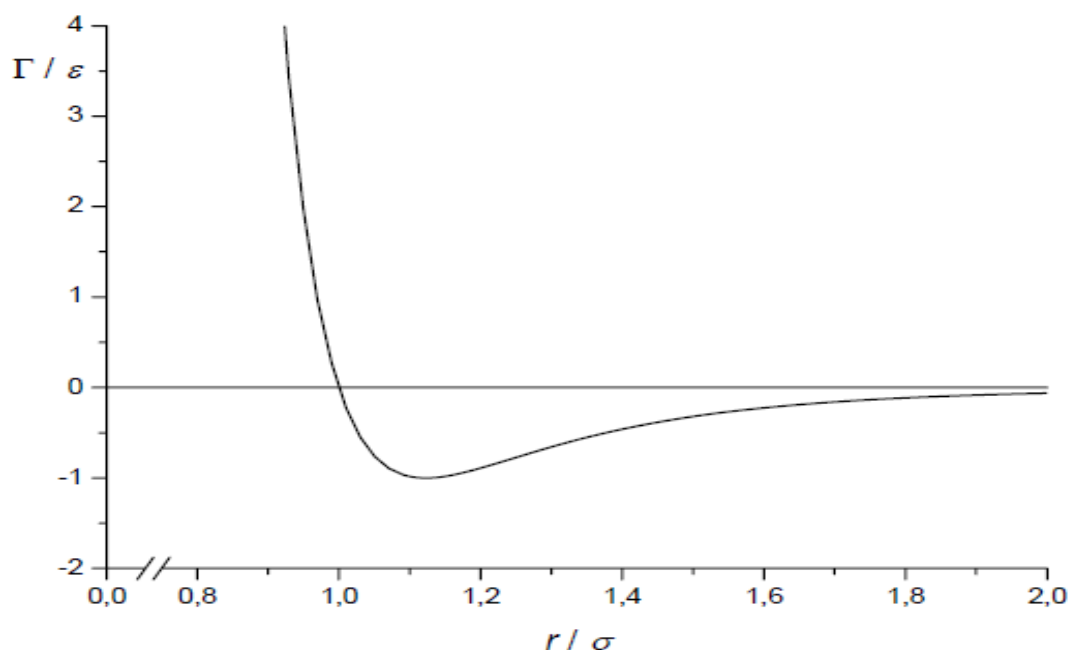
Slika 12. Potencijalna energija međudjelovanja čestica realnog plina, Γ , kao funkcija njihove međusobne udaljenosti, r . σ je udaljenost na kojoj potencijalna energija ima svoj minimum, $\varepsilon = \min \Gamma$.

Teorijska razmatranja pokazuju da je potencijalna energija privlačnih međudjelovanja obrnuto razmjerna m -toj potenciji udaljenosti, gdje m ovisi o vrsti međudjelovanja. Potencijalna energija odbojnih međudjelovanja eksponencijalna je funkcija udaljenosti, koja se radi prikladnosti također zamjenjuje potencijском funkcijom s eksponentom n . Ukupna potencijalna energija međudjelovanja zbroj je odbojnog i privlačnog dijela:

$$\Gamma = \Gamma_{odb} + \Gamma_{priv} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (53)$$

London je pokazao da eksponent m za disperzijska međudjelovanja (inducirani dipol - inducirani dipol) nepolarnih čestica iznosi 6. Eksponent n nema teorijsku vrijednost, ali se zbog prikladnosti često uzima broj 12. Potencijalna energija međudjelovanja kao funkcija udaljenosti čestica tada se opisuje tzv. Lennard - Jonesovim 6 - 12 potencijalom:

$$\Gamma = 4 * \varepsilon * \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (54)$$



Slika 13. Reducirani Lennard - Jonesov 6 - 12 potencijal, Γ/ε , kao funkcija reducirane udaljenosti čestica, r/σ .

Ovisnost potencijalne energije o udaljenosti prikazana je na slici 13. Lennard - Jonesov 6 - 12 potencijal samo je jedan od mogućih oblika prikazivanja potencijalne energije međudjelovanja čestica realnog plina.

Jedan pristup je razvijen sumiranjem udvojenih interakcija preko svih sastavnih atoma, što je učinio Hamaker (1937.). Znanje o razrijeđenim plinovima je primijenjeno na tekućine i krutine. Udvojeno sumiranje ima nedostatke, ali je prvi pokušaj razmatranja van der Waalsovih sila između velikih tijela u znanstvenim i tehnološkim procesima.

Drugi pristup je zasnovan na Maxwelllovoj elektrodinamici i problemu crnog tijela. Zahvaljujući Planckovom postulatu (promjene energije se događaju u diskretnim jedinicama, $h\nu$, sa konačnom vrijednosti Planckove konstante, $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), razvila se Casimirova teorija (1948.), bazirana na elektromagnetskim modovima. Sila između idealno vodljivih tijela se smatrala silom u kutiji koja ima dvije suprotne strane beskonačnih dimenzija. Postoje i vakuumske fluktuacije sa svim mogućim dozvoljenim frekvencijama izvan kutije, ali unutar kutije je samo nekolicina njih.

Najvažnija prednost te ideje je prijelaz sa mikroskopskih na makroskopske dimenzije. Dodatna prednost Casimirove teorije je da su jednako valjane i elektromagnetske fluktuacije pri apsolutnoj nuli i fluktuacije u kretanju naboja. Heisenbergov princip neodređenosti predviđa beskonačno velike energije za infinitezimalno male fluktuacije.

U Hamakerovim računanjima se također nije razmatrao niti retardacijski učinak. Taj koncept su uveli Casimir i Polder (1948.). Na velikim udaljenostima između fluktuirajućih naboja se ne može pretpostaviti beskonačna brzina svjetlosti. Treba neko određeno vrijeme elektromagnetskom polju da dođe od jednog naboja kroz prostor do drugog naboja. U međuvremenu, prvi naboj mijenja svoju konfiguraciju kad drugi odgovori. Međutim, nema prvog i drugog odgovarajućeg naboja, nego samo koordinirana fluktuacija naboja. Intenzitet interakcija je uvijek reduciran, a eksponent udaljenosti za točkaste čestice se povećava sa šest na sedam.

Korak bliže uobičajenim van der Waalsovima interakcijama su načinili Lifshitz, Dzyaloshinskii i Pitaevskii (1961.). Vakuumski međuprostor je zamijenjen realnim materijalom koji ima vlastita apsorpcijska svojstva. Lifshitzova teorija uključuje makroskopske veličine umjesto mikroskopskih, a ta teorija vrijedi kada materijal djeluje kao kontinuum. Lifshitzova teorija je dobra aproksimacija i za utvrđivanje stabilnosti mezoskopskih otopina (koloida).

U Lifshitzovom pristupu, jedine fluktuacije, koje doprinose silama između dva medija kroz treći, su površinski modovi, kojima je dozvoljeno prodiranje u vanjske medije. U međuprostoru nisu dozvoljeni svi modovi, dok izvan međuprostora jesu, što rezultira silom delecije. Međutim, Lifshitzova teorija je vrlo složena, te su kasnije razvijeni jednostavniji zadovoljavajući pristupi za razumijevanje van der Waalsovih sila. To je teorija dalekometnih van der Waalsovih sila, pri čemu se pod pojmom „dalekometan“ podrazumijevaju razmaci mnogo veći od dimenzija atoma ili molekula na površinama u interakciji.

3. LITERATURA

1. G. Chalasinski, M. M. Szczesniak, S. M. Cybulski, „The nature of Van der Waals bond“, *Theoretical and Computational Chemistry*, Vol. 6 (1999), 665 – 699.
2. I. Filipović, S. Lipanović, ***Opća i anorganska kemija – I. dio***, Školska knjiga, Zagreb, (1995).
3. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, (2005).
4. P. Kulišić, V. Lopac, ***Elektromagnetske pojave i struktura tvari***, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_force, srpanj 2012.
6. <http://www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/vdw.html>, srpanj 2012.
7. http://en.citizendium.org/wiki/Van_der_Waals_forces, srpanj 2012.
8. J. N. Israelachvili, ***Intermolecular and Surface Forces, Third Edition***, Elsevier, 2011.
9. H. C. Hamaker, „The London - van der Waals attraction between spherical particles“, *Physica*, **4** (1937), 1058 - 1072.
10. F. London, „The general theory of molecular forces“, *Trans Faraday Soc.*, **33** (1937), 8 – 26.
11. E. M. Lifshitz, „The theory of molecular attractive forces between solids“, *Sov. Phys. JETP*, **2** (1956), 73 – 83.
12. I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, „The general theory of van der Waals forces“, *Adv. Phys.*, **10** (1961), 165 – 209.
13. D. Langbein, „Theory of van der Waals attraction“, *Springer Tracts in Modern Physics*, **72** (1974), 1 – 139.
14. V. Adrian Parsegian, ***Van der Waals forces: a handbook biologists, chemists, engineers, and physicists***, Cambridge University Press, 2006.
15. N. G. Van Kampen, B. R. A. Nijboer, K. Schram, „On the macroscopic theory of van der Waals forces“, *Physics Letters*, **26A** (1968), 307 – 308.

16. E. S. Sabisky, C. H. Anderson, „Verification of the Lifshitz theory of the van der Waals potential using liquid-helium films“, *Physical Review A*, **7** (1973), 790 – 806.
17. V. Panella, R. Chiarello, J. Krim, „Adequacy of the Lifshitz theory for certain thin adsorbed films“, *Physical Review Letters*, **76** (1996), 3606 – 3609.
18. H. B. G. Casimir, D. Polder, „The influence of retardation on the London-van der Waals forces“, *Physical Review*, **73** (1948), 360 – 372.
19. P. W. Milloni, M.-L. Shih, „Casimir forces“, *Contemporary Physics*, **33** (1992), 313 – 322.
20. S. Y. Buhmann, D.-G. Welsch, „Dispersion forces in macroscopic quantum electrodynamics“, *Progress in Quantum Electronics*, **31** (2007), 51 – 130.

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 13. lipnja 1988. godine u Zagrebu. Svoje školovanje započela sam 1995. godine u Osnovnoj školi Braće Radića u Kloštar Ivaniću. Od 2003. do 2007. godine pohađala sam Opću gimnaziju Ivan Švear u Ivanić Gradu, gdje sam maturirala s odličnim uspjehom, uz maturalni rad na temu *Ugljikohidrati*. Iste godine upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, gdje sam studirala preddiplomski studij Primijenjena kemija u trajanju od tri godine. Tijekom studiranja stručnu praksu odradila sam u Plivi, uz mentorstvo dr. sc. Biserke Tkalčec. 2010. godine na Zavodu za analitičku kemiju, izradila sam i obranila završni rad na temu *Ionska kromatografska analiza kationa*, uz mentorstvo dr. sc. Tomislava Bolanče. Iste godine upisala sam diplomski studij Primijenjena kemija, modul Kemija okoliša, u trajanju od dvije godine.