ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ

The theory of van der Waals forces
(R.J. Hunter, Foundations of Colloid Science, ch. 11)

→ Εισαγωγή, αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων
→ Θεωρία London
→ Άθροιση δυνάμεων ανά ζεύγη (Θεωρία Hamaker)
→ ↳ Αλληλεπίδραση μορίου με μακροσκοπικό σώμα
↳ Επίδραση του μέσου διασποράς
→ Φαινόμενα καθυστέρησης των αλληλεπιδράσεων στη θεωρία Hamaker
→ Η προσέγγιση Deryaguin
→ Στοιχεία σύγχρονης θεωρίας δυνάμεων διασποράς.

→ Τεχνικές δυσκολίες: Σε βάθος ανάλυση απαιτεί χρήση κβαντικής θεωρίας πεδίου
→ Συνδέει την κλασσική φυσικοχημεία με την επιστήμη των κολλοειδών

A) Μικροσκοπική θεωρία London

B) Σύγχρονη μακροσκοπική θεωρία Lifshitz.

A) Βασίζεται στην υπόθεση – παραδοχή ότι οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε ζεύγη μορίων μπορούν να αθροισθούν έτσι ώστε να προκύψει η συνολική αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δύο μακροσκοπικά σωματίδια.
↳ Η συνολική αλληλεπίδραση προκύπτει από την ολοκλήρωση της αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δύο μόρια σε συγκεκριμένες σχετικά απλές γεωμετρίες.

↳ Στη συνέχεια βάζουμε τα σώματα σε ένα μέσο διασποράς και υπολογίζουμε την αλλαγή στην U(r)
↳ Εξαιτίας της πεπερασμένης ταχύτητας διάδοσης των αλληλεπιδράσεων έχουμε το φαινόμενο της καθυστέρησης (επιβράδυνσης)

↳ Προσέγγιση Deryaguin για το υπολογισμό τη V(r) μεταξύ μεγάλων κολλοειδών σωματιδίων.

B) Μακροσκοπική θεωρία Lifshitz

- Σχέση διασποράς (dispersion relation)
- Συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης , $\varepsilon(i\xi)$
  (dielectric response function)

↳ Υπολογισμός σταθεράς Hamaker.

↓ Για μικρές αποστάσεις

$A = \underbrace{30 - 10}_{\text{μέταλλα}}$, $\underbrace{3 - 1}_{\text{οξείδια (oxides), αλογονίδια (halides)}}$, $\underbrace{0.3}_{}$ $(\times 10^{-20}\ J)$ ↳ υδρογονάνθρακες

- Ύπαρξη ελκτικών αλληλεπιδράσεων μακριάς εμβέλειας υποδεικνύεται από τις μεταβάσεις φάσης 1ης τάξης και τις αποκλίσεις από τον νόμο τελείων αερίων (Boyle-Charles)

1873, Van der Waals: $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

a: ελκτικές αλληλεπιδράσεις → μακριάς εμβέλειας

b: όγκος μορίων → μικρής εμβέλειας απωθήσεις

Ισαάκ Νεύτων: $V \sim R^{-n}$ $n > 4$ αλλιώς $V \to \infty$ μεταξύ δύο σωματιδίων και επιπέδου.

van der Waals, Thomson και άλλοι → μέση αλληλεπίδραση ανάμεσα σε μόνιμα δίπολα υπολογισμένη για όλες τις δυνατές διευθύνσεις των διπόλων είναι $\sim 1/R^6$

* Αλλά στα περισσότερα υλικά δεν υπάρχουν μόνιμα δίπολα!

↳ Debye (1920) : τετραπολική ροπή : → $1/R^9$ ×

↳ Κβαντομηχανική (London 1930) → $1/R^6$ ✓.

Θεωρία London

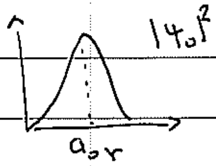
Δυνάμεις διασποράς ή van der Waals

↳ αλληλεπίδραση μεταξύ μη μόνιμων διπόλων και επαγόμενων διπόλων

~~Θεωρία~~ Μέθοδος διαταραχών δεύτερης τάξης

Άτομο υδρογόνου – μοντέλο του Bohr

ακτίνα της θεμελιώδους στάθμης:



$$a_0 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 h\nu}$$

$h\nu$: ενέργεια ηλεκτρονίου θεμελιώδους στάθμης

↳ ενέργεια ιονισμού ατόμου H.

Στιγμιαία (μη μόνιμη) διπολική ροπή $P_1 \approx a_0 e$

Ηλεκτρικό πεδίο διπόλου σε απόσταση R

$$E \approx \frac{P_1}{4\pi\varepsilon_0 R^3} \approx \frac{a_0 e}{4\pi\varepsilon_0 R^3}$$

↳ Επαγόμενο δίπολο αποκτά διπολική ροπή

$$P_2 = \alpha E \approx \alpha a_0 e/(4\pi\varepsilon_0 R^3)$$

↳ ατομική πολωσιμότητα $\alpha \approx 4\pi\varepsilon_0 a_0^3$

$$\Rightarrow V_{int}(R) = -P_1 \cdot P_2/4\pi\varepsilon_0 R^3 \approx -\alpha \frac{a_0^2 e^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} = -\frac{2\alpha^2 h\nu}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6}$$

• Θεωρία διαταραχών:

$$V_{int}(R) = -\frac{C_{AB}}{R^6}$$

$$C_{AB} = \frac{3e^4\hbar}{2m_e(4\pi\varepsilon_0)^2} \sum_{m,n\neq 0} \frac{f_{0m}^A f_{0n}^B}{\omega_{0m}^A \omega_{0n}^B (\omega_{0m}^A + \omega_{0n}^B)}$$

$V_{int}(R)$ συνδέεται με το φάσμα απορρόφησης. με $\omega_{0,m} = \frac{(E_m - E_0)}{\hbar}$

Δίνει την πιθανότητα να γίνει μετάβαση $0 \to m$ ← $f_{0m} = \frac{2m_e\omega_{0m}}{\hbar e^2}|P_t|^2$

↳ μέτρο διπολικής ροπής επαγόμενης

Ισχύει $\sum_m f_{om} = N$ (Dalgarno, Lynn, 1957)
↳ αριθμός ηλεκτρονίων του μορίου.

Αν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι μία συχνότητα κυριαρχεί στο φάσμα απορρόφησης και άρα και στην αλληλεπίδραση van der Waals:

$$C_{AB} = \left[\frac{3\hbar e}{2m_e^{1/2}(4\pi\varepsilon_0)^2}\right] \frac{a_A^0 a_B^0}{(a_A^0/N_A)^{1/2} + (a_B^0/N_B)^{1/2}}$$

a_A^0 : η πολωσιμότητα στο όριο μηδενικής συχνότητας.
N_A: αριθμός ηλεκτρονίων του μορίου A.

ορίζοντας $R_0^6 = \frac{a_A^0 a_B^0}{(4\pi\varepsilon_0)^2}$, $\omega_0 = \frac{2\left(\frac{e}{m_e^{1/2}}\right)}{\left(\frac{a_0^A}{N_A}\right)^{1/2} + \left(\frac{a_0^B}{N_B}\right)^{1/2}}$

↳ $V_{int}(R) = -\frac{3}{4}\hbar\omega\left(\frac{R_0}{R}\right)^6$

Χαρακτηριστικές τιμές: $a_0^0/4\pi\varepsilon_0$: $1-20\cdot 10^{-30}\ m^3$

↳ $R_0 \sim 0.2\ nm$, $\omega_0 \sim 10^{16}\ rad/s$

↳ $V_{int}(R) \approx -10^{-18}\left(\frac{0.2}{R(nm)}\right)^6$ Joules

Για $R\sim 0.4nm$ και $T \sim 300K$ έχουμε $V_{int} \sim 2k_BT$

* Για αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε μακροσκοπικά σωματίδια οι δυνάμεις London υπερισχύουν των δυνάμεων δίπολου-δίπολου (Keesom) και δίπολου-επαγόμενου δίπολου (Debye); εξαιτίας του γεγονότος ότι η παραδοχή της άθροισης των αλληλεπιδράσεων ανά ζεύγος ικανοποιείται καλύτερα στην περίπτωση των δυνάμεων London.

Θεωρία Hamaker (1937)

↳ Οι μακριάς εμβέλειας ελκτικές αλληλεπιδράσεις van der Waals υπάρχουν σε όλα τα συστήματα

↳ Οδηγούν σε συσσωμάτωση κολλοειδών σε διάλυμα.

N μόρια σε θέσεις $\bar{R}_i$ $(i=1 \dots N)$

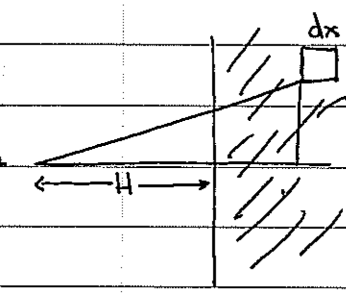
με $R_{ij}=|\bar{R}_i-\bar{R}_j|$

Σε πρώτη προσέγγιση η συνολική αλληλεπίδραση προκύπτει από την πρόσθεση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε όλα τα ζεύγη σωματιδίων

$$V_{int}^{1,\dots,N}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} V_{int}^{ij}(R_{ij})$$

Στο πλήρες πρόβλημα, με κβαντομηχανική προσέγγιση οι καταστάσεις των σωματιδίων i και j επηρεάζονται από την ύπαρξη άλλων σωματιδίων.

Υπολογισμός αλληλεπίδρασης μορίου 1 σε θέση $\bar{r}$ τυχαίου σχήματος που αποτελείται από μόρια 2 (πυκνότητας ρ_2)

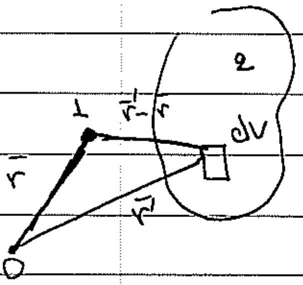


$dV' \rightarrow$ περιέχει $\rho_2 dV'$

$$d\phi_{12}(r)=-\frac{C_{12}}{|\bar{r}-\bar{r}'|^6}\rho_2\, dV'$$: αλληλεπίδραση μορίου 1 με το στοιχείο όγκου dV'

Συνολική αλληλεπίδραση

$$\phi_{12}(r)=-C_{12}\rho_2\int_{\text{Σώμα 2}}\frac{dV'}{|\bar{r}-\bar{r}'|^6}$$



Για την περίπτωση που το σώμα 2 είναι ένα ημιεπίπεδο σε απόσταση H από το σωματίδιο 1.

$$\phi_{12}(H)=-C_{12}\rho_2\int_0^{\infty}dx\int_0^{\infty}\frac{2\pi z\,dz}{[(H+x)^2+z^2]^3}=-\frac{\pi C_{12}\rho_2}{6H^3}$$

⇒ * Αλληλεπίδραση μεγαλύτερης εμβέλειας ($\sim 1/H^3$ αντί για $1/H^6$)

Αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δύο μακροσκοπικά σωμάτια

Το μόριο 1 είναι μέρος ενός άλλου σωματίου με πυκνότητα ρ_1

$$dV_A = \phi_{12}(r)\rho_1 dV$$

$$V_A = \rho_1 \int_{\text{σώμα } 1} \phi_{12}(r)\, dV = -\frac{A_{12}}{\pi^2}\int_{\text{σώμα } 1} dV \int_{\text{σώμα } 2} \frac{1}{|\bar{r}-\bar{r}'|^6}\, dV'$$

όπου $A_{12} = \pi^2 \rho_1 \rho_2 C_{12}$: σταθερά Hamaker.

Στο όριο που η απόσταση ανάμεσα στα σφαιρίδια είναι πολύ μεγαλύτερη από διαστάσεις τους μπορούμε να γράψουμε $|\bar{r}-\bar{r}'| \simeq R \to$ απόσταση ανάμεσα στα κέντρα των σφαιριδίων. Άρα:

$$V_A \approx -\frac{A_{12}}{\pi^2}\frac{V_1 V_2}{R^6}$$

Για δύο παράλληλα ημιεπίπεδα; σε απόσταση H.

$$V_A(H) = -\frac{A_{12}}{6\pi}\int_{\substack{\text{Επιφάνεια} \\ \text{του σώματος 1}}} dS_1 \int_0^\infty \frac{dx}{(H+x)^3} = -\frac{A_{12}}{6\pi}\int_1 dS_1 \int_H^\infty \frac{dx}{x^3} \Rightarrow$$

στοιχείο όγκου $dV_1 = dx\, dS_1$

$$\Rightarrow \frac{V_A(H)}{\int dS_1} = -\frac{A_{12}}{6\pi}\frac{1}{2}\frac{1}{H^2} = -\frac{A_{12}}{12\pi H^2}$$

Δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης ανά μονάδα επιφάνειας.

– Η Επίδραση του μέσου διασποράς στις δυνάμεις van der Waals.

→ Γενικά το μέσο διασποράς (διαλύτης) προκαλεί μείωση των δυνάμεων van der Waals ανάμεσα σε κολλοειδή σωματίδια.

544 | 11: THE THEORY OF VAN DER WAALS FORCES

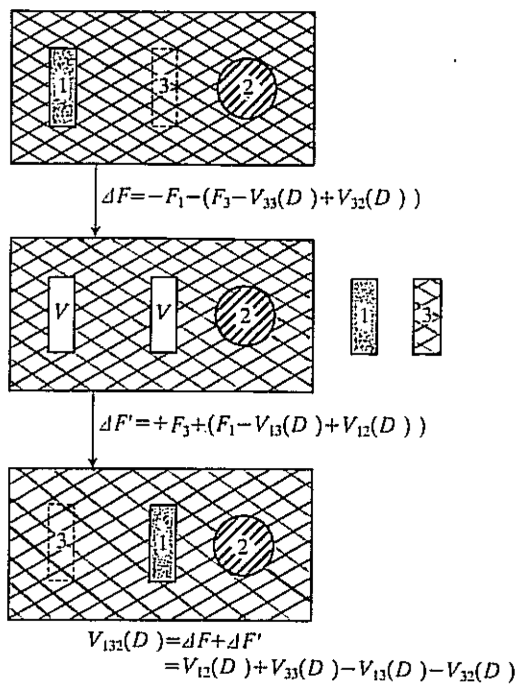


Fig. 11.3.3 Thermodynamic path for calculating the interaction energy $V_{132}(D)$ of bodies 1 and 2 in a fluid medium 3.

~~Έστω σωματίδια 1 και 2 σε μέσο διασποράς 3.~~

έρθουν σε απόσταση D μεταξύ τους από το άπειρο η αλλαγή στην ελεύθερη
ργεια θα είναι μικρότερη από ότι αν δεν υπήρχε το μέσο 3.
αν είναι μόνο του το 1 στο μέσο 3 αλληλεπιδρά ~~...~~ μόνο με μόρια του 3.
έρθει το 2 κοντά η αλλαγή στην ενέργεια προκύπτει από την αντικατάσταση των
ρίων του 3 από αυτά του 2 (μικρότερη από ότι αν είχαμε κενό αντί 3 αρχικά).

Για τον υπολογισμό της μεταβολής της ενέργειας ακολουθούμε τον παρακάτω
ερμοδυναμικό δρόμο:

A) Τα 1 και 2 είναι στο 3 σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους. Τα μόρια του 3 στο σημείο όπου τελικά θα πάει το 1 θεωρούμε ότι αποτελούν το "σώμα 3".

- Αφαιρούμε τα 1 και 3 από το μέσο και τα μεταφέρουμε στο κενό. Η αλλαγή δίνει:

$$\Delta F = -F_1 - [F_3 - V_{33}(D) + V_{32}(D)]$$

Αλληλεπίδραση απομονωμένων σωματιδίων 1 και 3 με το μέσο 3.

Η μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης του 3 με το περιβάλλον του όταν τα μόρια του 3 πού ήταν στην θέση του σώματος 2 αντικαταστάθούν από αυτά του 2.

$V_{kj}(D)$: Η ενέργεια αλληλεπίδρασης στο κενό ανάμεσα σε ένα σώμα με μέγεθος και σχήμα του σώματος 1 και μόρια του τύπου κ με ένα σώμα με μέγεθος και σχήμα του σώματος 2 και μόρια του τύπου j.

B) Επιστρέφουμε το σώμα 3 στην παλιά θέση του 1 και το 1 στην παλιά θέση του 3. Η αλλαγή δίνει:

$$\Delta F' = F_3 + [F_1 - V_{13}(D) + V_{12}(D)]$$

$V_{12} - V_{13}$: Η μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης του 1 με το περιβάλλον του όταν τα μόρια του 3 που ήταν στην θέση του σώματος 2 αντικαταστάθούν από αυτά του 2.

<u>ΤΕΛΙΚΑ:</u>

$$V_{132}(D) = \Delta F + \Delta F' = V_{12}(D) + V_{33}(D) - V_{13}(D) - V_{32}(D)$$

Όμως $\qquad V_{kj}(D) = -A_{kj}\,V(D)$

Σταθερά του Hamaker στο κενό.

Θετική συνάρτηση μόνο της γεωμετρίας και του συστήματος.

Άρα:

$$V_{132}(D) = -A_{132}\,V(D)$$

με $A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{32}$

* Η παρουσία του μέσου 3 αλλάζει το μέτρο των δυνάμεων van der Waals ανάμεσα στα σωματίδια 1 και 2.

Επειδή $A_{1v2} \cong A_{12}$ προκύπτει ότι

$A_{132} \leq A_{1v2}$ $\qquad$ αρκεί να ισχύει $A_{33} < A_{13} + A_{32}$ που συνήθως συμβαίνει.

* Προφανώς αν $A_{11} = A_{33}$ έχουμε $A_{131} = A_{313} = 0$

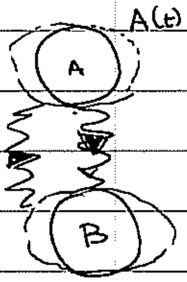
* $A_{jkj} > 0$ $\Rightarrow$ τα όμοια σωματίδια πάντα έλκονται.
τα ανόμοια μπορεί και να απωθούνται.

↳ Προσεγγιστικά έχουμε: $A_{kj} \simeq A_{kk}^{1/2} A_{jj}^{1/2}$ $\Rightarrow$

$$\Rightarrow A_{132} \simeq \left(A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2}\right)\left(A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2}\right)$$

• Καθυστέρηση δράσης στις van der Waals

$V_{int}(r) \sim 1/r^6$ ← κβαντική θεωρία διαταραχών για Αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ διπόλων που είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους.



Ταλαντούμενο δίπολο εξαιτίας των διακυμάνσεων της πυκνότητας φορτίου που προκύπτει από τις εσωτερικές δονήσεις του μορίου

↳ Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο που προκύπτει μεταδίδεται στον χώρο με την ταχύτητα του φωτός. Όταν φτάσει στο μόριο B το πολώνει.

Το επαγόμενο δίπολο B επανεκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μεταδιδόμενη πίσω στο A επιτρέποντας την αλληλεπίδραση του A με το B.

Αν ο χρόνος που χρειάζεται στην ακτινοβολία να μεταβεί από το A στο B και πίσω είναι μικρότερος από τους χαρακτηριστικούς χρόνους εσωτερικών κινήσεων των μορίων A και B το A θα έχει την ίδια με αρχικά διαμόρφωση και άρα θα έχουμε μέγιστη αλληλεπίδραση.

Χρόνος μετάδοσης : $\sim R/c$

Χαρακτηριστικός χρόνος μορίου $\sim \frac{2\pi}{\omega_0}$

Άρα πρέπει $R \ll \frac{2\pi c}{\omega_0} = \lambda_0$ ώστε η μετάδοση να θεωρείται στιγμιαία.

↳ Παίρνονται υπόψη τον πεπερασμένο χρόνο μετάδοσης των αλληλεπιδράσεων: Casimir και Polder (1948)

για $R \gg \lambda_0$ $$V_{int}(R) \simeq -\frac{23\hbar c\, a_B^0 a_A^0}{4\pi(4\pi\varepsilon_0)^2 R^7}$$

⇒ Η δράση των van der Waals γίνεται πιο μικρής εμβέλειας.

Overbeek (1952)

$$V_{int}(R) = -\frac{3\hbar\omega_0 \alpha_0^2}{4(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} f(p) \qquad > p = 2\pi R/\lambda_0$$

με $f(p) = 1.01 - 0.14p$ για $1 < p < 3$

και $f(p) = \frac{2.45}{p} - \frac{2.04}{p^2}$ για $p > 3$

~~για δύο επίπεδες πλάκες σε απόσταση d.~~

↳ Προβλήματα

↳ Δεν ισχύει η προσθετικότητα των αλληλεπιδράσεων

Η χρήση ενός μόνο λ_0 είναι προσεγγιστική

↓

Η μακροσκοπική θεωρία του Lifshitz παίρνει υπό όψη της και τα δύο αυτά σημεία.

Η προσέγγιση Deryaguin (1934)

Η αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δύο σφαίρα είναι μηδενική εως όταν η απόσταση μεταξύ τους γίνει μικρότερη από την ακτίνα καμπυλότητας των σφαιρών.

550 | 11: THE THEORY OF VAN DER WAALS FORCES

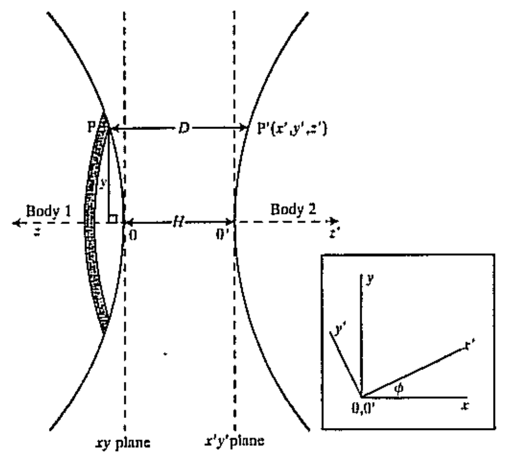


Fig. 11.5.1 Geometry of two interacting bodies illustrating appropriate principal coordinate axes for each body. The insert shows the orientation of the coordinate axes at 0 and 0′, looking along the line of centres between the two bodies.

Η επιφάνεια dS θεωρείται παράλληλη με την επιφάνεια της σφαίρας 2, σε απόσταση D από αυτή.

↑ Εφόσον $H \ll R_1, R_2$

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι

$$dV = E(D)\, dS_1$$

Ενέργεια αλληλεπίδρασης ↑ ανά μονάδα επιφάνειας ανάμεσα στις επιφάνειες 1 και 2.

Συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης

$$V(H) = \int_{\text{Επιφάνεια } 1} dS_1\, E(D)$$

η E(D) πρέπει να μειώνεται αρκετά γρήγορα με την απόσταση έτσι ώστε η συνεισφορά στο V(H) από στοιχεία της επιφάνειας που βρίσκονται μακριά από το O να είναι μηδενική, Για δύο σφαίρες με μεγάλες ακτίνες a

$$V(H) = 2\pi \int_0^\infty y\, E(D)\, dy$$

όπως είναι $\frac{D-H}{2} = a - \sqrt{a^2 - y^2} \Rightarrow 2y\,dy = a\sqrt{1-\frac{y^2}{a^2}}\, dD \approx a\,dD$

Άρα

$$V(H) = \pi a \int_H^\infty E(D)\, dD$$

γενικότερα για επιφάνειες με τυχαίο προσανατολισμό και καμπυλότητα

$$V(H) = \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}} \int_H^\infty E(L)\, dL \qquad * \qquad \text{White (1983)}$$

όπου $\lambda_1\lambda_2 = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1'}\right)\left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_2'}\right) + \sin^2\varphi \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)\left(\frac{1}{R_1'} - \frac{1}{R_2'}\right)$

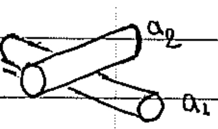
με R και R' τις κύριες ακτίνες καμπυλότητας των δύο επιφανειών (1 και 2)

Η δύναμη αλληλεπίδρασης είναι

$$F(H) = -\frac{\partial V}{\partial H} = \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda_1\lambda_2}}\, E(H) \qquad *$$

* Ισχύει για κάθε τύπο αλληλεπίδρασης (όχι μόνο van der Waals)
αρκεί $L_0/R_0 \ll 1$ και $H/R_0 \ll 1$
με L_0 το χαρακτηριστικό μήκος μείωσης της αλληλεπίδρασης στο μηδέν.
και R_0 η μικρότερη ακτίνα καμπυλότητας.

→ Κάθετοι Κύλινδροι :



$R_1 = a_1$, $R_2 = \infty$, $R_1' = a_2$, $R_2' = \infty$, $\varphi = \pi/2$ $\Rightarrow \lambda_1\lambda_2 = \frac{1}{a_1 a_2}$ και $V(H) = 2\pi\sqrt{a_1 a_2}\int_H^\infty E(L)\, dL$

$\Rightarrow F(H) = 2\pi\sqrt{a_1 a_2}\cdot E(H)$

Σύγχρονη θεωρία (Lifshitz) των δυνάμεων van der Waals

• Στηρίζεται σε κβαντική θεωρία πεδίου για να υπολογίσει την ηλεκτρομαγνητική αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δύο σώματα.

Παράδειγμα: Η δύναμη ανάμεσα σε δύο τέλειους αγωγούς στο κενό σε θερμοκρασία 0 K. (Φαινόμενο Casimir).
↳ Προέρχεται απο την ενέργεια του κενού ενος ηλεκτρομαγνητικού πεδίου

• Αναλογίες με την ενέργεια μέλανος σώματος όπου υπολογίστηκαν όλα τα δυνατά στάσιμα κύματα σε μια κοιλότητα ως ανεξάρτητοι ταλαντωτές που ακολουθούν την στατιστική Bose-Einstein.
Σε T = 0K κάθε στάσιμο κύμα έχει ενέργεια $\hbar\omega/2$

• Στο κενό, σε T=0K υπάρχουν άπειρα στάσιμα κύματα ⇒ η ενέργεια του κενού είναι άπειρη.

• Παρουσία δύο μεταλλικών πλακών ο αριθμός των επιτρεπόμενων στάσιμων κυμάτων μεταβάλλεται εξαιτίας των συνοριακών συνθηκών.
Η συνολική ενέργεια είναι πάλι άπειρη.

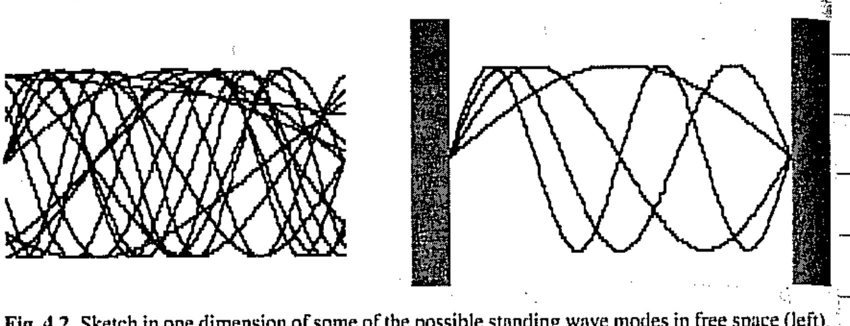
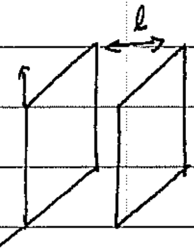


Fig. 4.2 Sketch in one dimension of some of the possible standing wave modes in free space (left), and in the space between perfectly conducting metal plates (right). The difference in zero-point energies between the two situations gives rise to the attractive Casimir force between the plates.

* Η ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΔΥΟ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΙΝΑΙ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΗ.



Δυο παράλληλες μεταλλικές πλάκες, μοναδιαίας επιφάνειας, σε απόσταση l μεταξύ τους και σε κενό με $T = 0K$.

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι:

$$E(l) = \frac{\hbar}{2} \sum_{k_1, k_2, n} \omega(k_1, k_2, n)$$

με $\omega(k_1, k_2, n) = c \left(k_1^2 + k_2^2 + \frac{n^2\pi^2}{l^2}\right)^{1/2}$

ταχύτητα του φωτός

k_1 και k_2: κυματανύσματα στον άξονα x και y αντίστοιχα.

Για να πάρουμε υπόψη μας το σύνολο των k_1 και k_2 μπορούμε να ολοκληρώσουμε στο πλάτος του $k = (k_1^2 + k_2^2)^{1/2}$

$$E(l) = \frac{\hbar c}{2} \int_0^\infty \sum_{n=0}^{\infty}{}' \left(k^2 + \frac{n^2\pi^2}{l^2}\right)^{1/2} k\,dk$$

• Απουσία των πλακών η κβάντωση των τιμών του n (δηλ. του k_3 στην διεύθυνση z) εξαιτίας των συνοριακών συνθηκών εκλείπει.

Άρα είναι:

$$E_0(l) = \frac{\hbar c}{2} \int_0^\infty k\,dk \int_0^\infty \left(k^2 + \frac{n^2\pi^2}{l^2}\right)^{1/2} dn$$

$E(l)$ και $E_0(l) \to \infty$

Αλλά $E(l) - E_0(l)$: πεπερασμένο.

ορίζουμε $$S(\delta, n) \equiv \int_0^\infty k\,dk \left(k^2 + \frac{n^2\pi^2}{l^2}\right) \exp\left(-\left(k^2 + \frac{n^2\pi^2}{l^2}\right)\delta^2\right)$$

ώστε: $$E(l) = \lim_{\delta \to 0} \frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty}{}' S(\delta, n)$$

$$E_0(l) = \lim_{\delta \to 0} \frac{\hbar c}{2\pi} \int_0^\infty S(\delta, n)\, dn$$

Η διαφορά στην ενέργεια $E(\ell)$ και $E_0(\ell)$ είναι η διαφορά ανάμεσα στο άθροισμα και το ολοκλήρωμα:

Χρησιμοποιούμε:

Σχέση Euler-Maclaurin $$\sum_{n=0}^{\infty}{}' S(\delta,n) = \int_0^{\infty} S(\delta,n)\,dn + \frac{1}{12}\frac{dS}{dn}\Big|_{n=0}^{n=\infty} - \frac{1}{720}\frac{d^3S}{dn^3}\Big|_{n=0}^{n=\infty} + \dots$$

Έχουμε: $$\frac{dS(\delta,n)}{dn} = n^2\left(\frac{\pi}{\ell}\right)^3 \exp\left(-n^2\pi^2\delta^2/\ell^2\right)$$

και $$\frac{d^3S}{dn^3} = \dots$$

τελικά:
$$U_{Casimir}(\ell) = E(\ell) - E_0(\ell) = -\frac{\hbar c \pi^2}{720\,\ell^3}$$

↳ Ελκτικό δυναμικό με εξάρτηση $1/\ell^3$

Προβλήματα: α) Πραγματικά μέταλλα δεν είναι τέλειοι αγωγοί.

β) Η απόκριση του υλικού σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο προκύπτει από την μιγαδική διηλεκτρική επιδεκτικότητα που είναι συνάρτηση της συχνότητας. $\varepsilon(\omega)$

γ) Σε πεπερασμένη T πρέπει να πάρουμε υπόψη μας και την θερμική ενέργεια του κάθε κύματος όπως δίνεται από την στατιστική Bose-Einstein. Αυτή είναι ανάλογη του k_BT/ℓ^2 και δεν έχει σημαντική συνεισφορά εκτός από την περίπτωση υδρογονανθράκων σε νερό.

* Συνήθως για τον χονδρικό υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων van der Waals χρησιμοποιούμε τις σχέσεις που προκύπτουν από την θεωρία του Hamaker με σταθερά A που μπορεί να έχει υπολογιστεί προσεγγιστικά με την θεωρία του Lifshitz.