

Profesor Doctor

LUIS A. ROMO S., Ph. D.

FUERZAS DE ATRACCION MOLECULAR ENTRE PARTICULAS SOLIDAS

Introducción

Van der Waals en sus investigaciones de la conducta de los gases imperfectos, al formular la ecuación que lleva su nombre, introdujo una corrección a la presión con el fin de incluir el efecto de las fuerzas intermoleculares que se originan en los dipolos electrostáticos entre átomos y moléculas.

Las fuerzas de van der Waals determinan las variaciones de conducta de los gases reales, la viscosidad y tensión superficial de los líquidos y las propiedades de adhesión y cohesión de los sólidos.

En los sistemas dispersos, las fuerzas de atracción de van der Waals tienen particular importancia porque alteran la estabilidad de los mismos, dando como resultado la agregación de partículas.

Las fuerzas de atracción entre átomos y moléculas en el estado de gas se detectan por los desvíos de la conducta ideal sin que jamás hayan sido medidas experimentalmente.

Para establecer la magnitud de las fuerzas de atracción de van der Waals, se vuelve necesario evaluar el efecto aditivo del número inmenso de átomos o moléculas que constituyen un cuerpo macroscópico por ínfimo en tamaño que éste sea.

La teoría cuántica clásica de London sirvió de base para establecer las ecuaciones que rigen la atracción entre dos átomos o moléculas a base del reconocimiento de que existe una íntima relación entre las fuerzas de dispersión y la polarizabilidad de las moléculas.

La extensión de estos conocimientos para explicar la atracción entre cuerpos macroscópicos tropieza con insalvables dificultades, una vez que existen interacciones simultáneas entre todos los átomos y moléculas que impiden mantener la aditividad de las fuerzas de dispersión que unen a las moléculas que constituyen el cuerpo macroscópico. Sin embargo, en la década de 1940 a 1950, se establecieron ecuaciones que permiten calcular, en primera aproximación, las fuerzas de atracción entre partícu-

las separadas por distancias grandes comparadas a los espaciamentos atómicos.

Gracias a estos logros, se hizo posible explicar la estabilidad de los sistemas coloides, una vez que son las fuerzas de dispersión de van der Waals las que ocasionan la floculación de la fase dispersa en los sistemas coloidales.

En los últimos veinte años se ha logrado resolver el problema de atracción entre cuerpos macroscópicos mediante el concurso de la electrodinámica cuántica y de la teoría de las fluctuaciones de carga. Este método permite computar las fuerzas de atracción a base del conocimiento de las propiedades de absorción óptica de los sólidos.

En los anales de la Física moderna, la investigación de la atracción entre los cuerpos constituye uno de los problemas teóricos más complejos. Igualmente, los experimentos que se han realizado para comprobar las deducciones teóricas son el ejemplo de la máxima sofisticación que se puede alcanzar una vez que se ha logrado medir fuerzas de atracción menores que 1 dina cm^{-2} .

En esta contribución se examinan críticamente tanto las teorías como los métodos experimentales que se han perfeccionado recientemente para medir las fuerzas de atracción entre macropartículas.

Atracción entre dos átomos

La noción de atracción intermolecular introducida por van der Waals para explicar la conducta de un gas imperfecto se debe clásicamente a la interacción de los dipolos electrostáticos entre átomos y moléculas.

London⁽¹⁾ demostró que también en átomos apolares existen fuerzas de atracción debidas a un efecto cuántico típico que no depende de la temperatura o de las cargas eléctricas netas y que se denominan fuerzas de dispersión de van der Waals^(a). En un átomo, el punto cero de energía del electrón genera un momento dipolar rápidamente fluctuante, siendo la frecuencia de fluctuación de $\approx 10^{15} \text{ seg}^{-1}$. El dipolo fluctuante induce polarización en el otro átomo, siendo el resultado la atracción entre los dos átomos. Todos los componentes de atracción de van der Waals originan energía de atracción que varía inversamente a la sexta potencia de la distancia entre los átomos, y que se expresa mediante la ecuación:

$$E_r = -\Lambda/r^6 \quad (1)$$

donde r es la distancia de separación interatómica y Λ es la constante de atracción de dispersión, característica de cada especie atómica que se la define mediante las propiedades eléctricas y magnéticas de los átomos o de las moléculas interaccionantes.

(1) F. London, Z. Phys. Chem., **811**, 222 (1930).

(a) Se denominan fuerzas de dispersión porque los mismos factores que determinan las propiedades dispersivas de un átomo o molécula que dependen de la radiación electromagnética también determinan las fuerzas de interacción.

En el caso de átomos o moléculas simples, se aplica la fórmula aproximada de London que es:

$$E_{\text{London}} = - \frac{3 \alpha^2 h \nu_0}{4r^6} \quad (2)$$

donde α es la polarizabilidad y $h\nu_0$ es la energía característica que corresponde a la frecuencia principal de dispersión ν_0 . Se aprecia que la fuerza es: $F = -\partial E/\partial r$ que indica que la fuerza de atracción de van der Waals varía de modo inverso a la séptima potencia de la distancia de separación entre las moléculas.

La fuerza de atracción de London es esencialmente de origen electromagnético, siendo por lo tanto necesario el transcurso de cierto tiempo para su propagación; pues, si la distancia de separación entre dos átomos es comparable con la longitud de onda λ_0 de hecho la fuerza de atracción será menor que la que predice la ecuación (2). Con este antecedente, Casimir y Polder⁽²⁾ mediante la aplicación del método de perturbación de London en el que el operador de perturbación contiene, además de la atracción electrostática, la interacción del campo de radiación entre los átomos adyacentes, introdujeron una corrección de retardación. Según estos investigadores, cuando $r \ll \lambda_0$, la energía de interacción entre dos átomos o moléculas simples isotrópicas con polarizabilidades α_1 y α_2 incluyendo la corrección de retardación es:

$$E = - \frac{23 hc \alpha_1 \alpha_2}{8 \pi^2 r^7} \quad (3)$$

En este caso, la fuerza de atracción que es $-\partial E/\partial r$ varía inversamente a la octava potencia de la distancia.

Atracción entre partículas macroscópicas

1.—Teoría de London-Hamaker.

En sistemas coloidales, las distancias de separación entre las partículas exceden las dimensiones atómicas y el medio de dispersión es siempre un fluido. Una vez que la atracción entre partículas sólidas se atribuye a las fuerzas de dispersión de van der Waals, se vuelve interesante derivar ecuaciones que permitan calcular, ya sea la energía o la fuerza de atracción entre las partículas.

(2) H.B.G. Casimir y D. Polder, Phys. Rev. **73**, 360 (1948).

La energía de interacción entre dos partículas que contienen N átomos cm^{-3} se define⁽³⁾ mediante la ecuación:

$$E = - \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{N^2 \Lambda}{r^6} \quad (4)$$

donde v_1 y v_2 son los volúmenes de las dos partículas y dv_1 y dv_2 son los elementos de volumen de las mismas, separadas por la distancia r y Λ es la constante de London.

La ecuación (4) es general y de las modalidades adoptadas para integrarla, con la introducción de las variables x y y , se obtienen como soluciones las ecuaciones que definen la energía de atracción en función de la distancia de separación entre las partículas⁽⁴⁾. (Véase figura 1). Dichas variables son:

$$x = d/2a_1 = d/D_1; \quad y = D_2/D_1 = a_2/a_1$$

donde d es la distancia tangencial de separación entre dos esferas de radios a_1 y a_2 y D_1 y D_2 son los diámetros correspondientes.

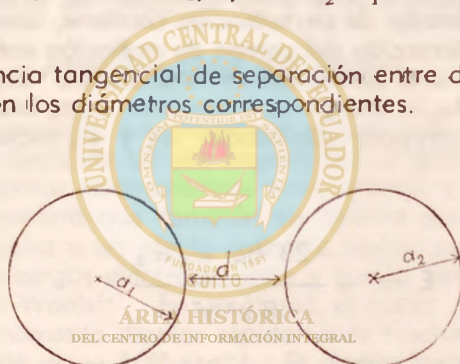


FIGURA 1

La energía de atracción entre dos esferas de diámetro D_1 y D_2 a la distancia d que contiene N átomos cm^{-3} que interaccionan con la energía proporcional a Λ/r^6 es:

$$E = - \frac{A}{12} \left[\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + y + x} \right] \quad (5)$$

(3) E.J.W. Verwey, Trans. Faraday Soc., **36** 192 (1940).

(4) H.C. Hamaker, Physica **IV**, 1.058 (1937).

En esta ecuación, A es la constante de Hamaker. Lo importante es apreciar que en la ecuación (5) la energía es función exclusiva de x y y .

En el caso $x \ll 1$, la ecuación (5) se reduce a:

$$E = - \frac{A}{12} \left[\frac{y}{x(y+1)} \right] \quad (6)$$

Para esferas de igual tamaño, $y = 1$, siendo la energía de atracción:

(6a)

$$E(x) = \frac{1}{12} \left[\frac{1}{x^2 + 2x} + \frac{1}{x^2 + 2x + 1} + 2 \ln \frac{x^2 + 2x}{x^2 + 2x + 1} \right]$$

En la aplicación de esta ecuación, se reconocen a su vez dos casos:

a) Si $x \ll 1$, la energía de atracción es:

$$E(x) = \frac{1}{24x} \quad (6b)$$

b) Cuando $y = \infty$, que representa el caso en el que interaccionan una esfera y una superficie plana:

$$E_{\infty}(x) = \frac{1}{12} \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{x+1} + 2 \ln \frac{x}{x+1} \right] \quad (6c)$$

y si además $x \ll 1$, se tendrá:

$$E_{\infty}(x) = \frac{1}{12x} \quad (6d)$$

que representa el caso de la interacción de una partícula esférica con una superficie plana.

Si se considera dos placas planas paralelas infinitamente grandes de espesor δ a una distancia $2d$, siendo N el número de átomos cm^{-3} , considerando que la energía de atracción entre dos átomos se define mediante la ecuación (1), se puede calcular la energía de atracción cm^{-2} entre las dos placas. Cuando la distancia d es mayor que unos pocos diámetros atómicos, la suma de los pares atómicos puede reemplazarse por una integración.

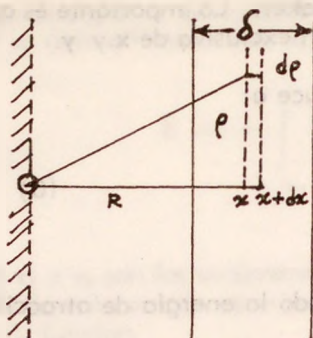


FIGURA 2

Un átomo de la placa izquierda interactúa con la placa de la derecha (figura 2) que está constituida por pequeños anillos de diámetro ρ y área de sección $d\rho dx$ a la distancia $R + x$ del átomo considerado. La energía de atracción es:

$$E = - \frac{\pi N A}{6} \left[\frac{1}{R^3} - \frac{1}{(R + \delta)^3} \right] \quad (7)$$

Cuando la distancia entre las placas es pequeña comparada con su espesor, la energía de atracción cm^{-2} viene dada por:

$$E_A = - \frac{A}{48\pi d^2} \quad (8)$$

donde $A = \pi^2 N^2 \Lambda$. En esta ecuación, $\Lambda = 3 \alpha^2 h \nu_0 / 4$. La ecuación (8) indica que la energía de atracción entre dos placas paralelas decae lentamente con el aumento de distancia. Se aprecia que para distancias ínfimas, la energía de atracción tiene valores negativos grandes.

Todas estas ecuaciones no incluyen la corrección de retardación de Casimir y Polder. Se aplica la corrección de retardación convenientemente por método gráfico⁽⁵⁾.

La constante de Hamaker A varía dependiendo de las propiedades de las partículas sólidas, tal como lo demuestra la ecuación de A . Cuando se sumergen partículas sólidas en un fluido, las fuerzas de van der Waals son mayores entre el fluido y las partículas que entre las partículas por sí mismas.

(5) H.R. Kruyt, Colloid Science, Elsevier Publishing Co, Amsterdam, Vol. I, 1271 (1952).

Si se considera que las partículas **J** y **K** de composición **1** y **2** están sumergidas en el fluido **O**, para valorar las variedades de energía se debe considerar no solamente las partículas sólidas sino también partículas del mismo tamaño del fluido **O** que se desplazan y que se designan como J_0 y K_0 . Además, se tiene:

$$E_{12} = \text{Energía de interacción } J_1 \text{ con } K_2$$

$$E_{10} = \text{Energía de interacción } J_1 \text{ con } K_0$$

$$E_{20} = \text{Energía de interacción } J_0 \text{ con } K_2$$

$$E_{\infty} = \text{Energía de interacción } J_0 \text{ con } K_0$$

Las energías son funciones de la distancia entre las partículas. Si E_1 representa la energía de la partícula sólida J_1 sumergida en el líquido, situada a una distancia ∞ , cuando se la acerca a la partícula K_2 posee la energía $E_1 + E_{12} - E_{10}$. Empero, en el proceso de traerla de J_1 hacia K_2 , se debe al mismo tiempo remover una partícula J_0 hacia ∞ . El cambio de energía que se produce es de $(E_0 + E_{20} - E_{\infty})$ hacia E_0 que es la energía de la partícula K_0 a infinito. Si se considera que E_0 y E_1 son constantes, el cambio de energía debido a las variaciones de distancia entre las partículas J_1 y K_2 es:

$$E = E_{12} + E_{\infty} - E_{10} - E_{20} \quad (9)$$

Para dos partículas que están constituidas por las sustancias **1** y **2**, la constante de Hamaker es:

$$A = \pi^2 N_1 N_2 \Lambda_{12} \quad (10)$$

Si las dos partículas están sumergidas en el fluido **O**, la constante de Hamaker es:

$$A = \pi^2 N_1 N_2 \Lambda_{12} + N_0^2 \Lambda_{\infty} - N_0 N_1 \Lambda_{01} - N_0 N_2 \Lambda_{02} \quad (11)$$

donde:

$$\Lambda_{k1} = \frac{3\alpha_k \alpha_1}{2} \frac{I_k I_1}{I_k + I_1} \quad (12)$$

Si se pone: $\alpha_0 N_0 I_0 = \mu_0$ y $\alpha_1 N_1 I_1 = \mu_1$, entonces se tendrá:

$$A = \frac{3\pi^2}{2} \left[\frac{\mu_1 \mu_2}{2I_0} + \frac{\mu_0^2}{2I_0} - \frac{\mu_0 \mu_1}{I_0 + I_1} - \frac{\mu_0 \mu_2}{I_0 + I_2} \right] \quad (13)$$

Para dos partículas de una misma sustancia $\mu_1 = \mu_2$ e $I_1 = I_2$, siendo por consiguiente la ecuación que define la constante de Hamaker:

$$A = \frac{3\pi^2}{2} \left[\frac{\mu_1^2}{2I_1} + \frac{\mu_0^2}{2I_0} - \frac{\mu_0\mu_1}{I_0 + I_1} \right] \quad (14)$$

En esta ecuación, I_0 e I_1 son positivos siendo por lo tanto **A** positivo, lo cual quiere decir que la fuerza es siempre de atracción. En el caso que las partículas no sean del mismo material, la fuerza resultante puede ser de repulsión.

La constante de Hamaker **A** actualmente se la calcula mediante ecuaciones propuestas por varios autores^(6,7) o se la establece a base de datos obtenidos en experimentos sobre la cinética de la floculación^(8,9). El valor de **A** depende principalmente de la constante Λ de London que generalmente está comprendida entre 5×10^{-59} ergios cm^6 y 20×10^{-59} ergios cm^6 . La constante de Hamaker varía entre 10^{-12} y 10^{-14} ergios, dependiendo de las propiedades de los sólidos⁽¹⁰⁾ una vez que **A** es una característica universal de los mismos.

2.—Teoría Macroscópica de Lifshitz.

La aditividad de las fuerzas de atracción de London no ha sido demostrada ni teórica ni experimentalmente. La dificultad radica en el hecho de que α y **F** de átomos y moléculas del cuerpo de una sustancia difieren de los átomos y moléculas aisladas debido a las interacciones entre ellas. La participación de cada molécula, separada de la interacción molecular total, depende de la coordinación y concentración de las moléculas que están situadas en la superficie en relación a las de dentro del cuerpo de la sustancia.

Entre 1940 y 1955 se establecieron ecuaciones que definen la interacción entre cuerpos macroscópicos^(*) separados por distancias mayores que la de magnitud molecular sin que importe su naturaleza que puede ser ga-

(6) J.C. Slater y J.G. Kirkwood, Phys. Rec., **37**, 682 (1931).

(7) Th. Neugebauer, Z. Physik **107**, 785 (1937).

(8) L. A. Romo, Trabajos inéditos sobre floculación (1965).

(9) A. Watillon y A.M. Joseph-Petit, Proc. Int. Cong. Surf. Activity, Cologne (1960).

(10) L. A. Romo, Discussions, Faraday Soc., **42**, 232 (1966).

(*) Se refiere a cuerpos "macroscópicos" en relación al tamaño atómico o molecular, pero que bien pueden ser visibles únicamente con el microscopio electrónico.

seosa, líquida o sólida⁽¹¹⁾. El problema es realmente de interacción múltiple para lo cual se vuelve necesario considerar que los agregados de átomos actúan como cuerpos unificados que se describen mediante el método de la física continua⁽¹²⁾.

El criterio macroscópico tiene una implicación inmediata para el problema de computar fuerzas electrodinámicas; pues, a base del conocimiento del espectro de absorción de los dos cuerpos y del medio que los separa, se puede convertir la información espectral en estimaciones de las fuerzas de atracción. Sabemos que un espectro de absorción está relacionado al grado hasta el cual las cargas de un cuerpo cambian energía en respuesta a un haz de luz incidente. Las frecuencias ω a las cuales se efectúa el fenómeno de absorción son las mismas frecuencias naturales a las cuales las cargas espontáneamente se mueven cuando se comportan al mismo tiempo como receptores y transmisores de impulsos eléctricos.

Los átomos y moléculas eléctricamente neutros o cuerpos macroscópicos interactúan porque las partículas constitutivas están siempre en movimiento; pues, cada carga fluctuante actúa siempre como un transmisor que envía impulsos eléctricos hacia sus vecinos y como un receptor de los impulsos de los vecinos. La transmisión y recepción simultánea es el proceso que permite la interacción de todas las cargas eléctricas.

La base conceptual de la conversión de información espectral en fuerzas es el fundamento de la teoría moderna de las fuerzas de atracción de van der Waals.

La teoría de Lifshitz se fundamenta en las siguientes hipótesis:

- 1) Los cuerpos interaccionantes constituyen un medio continuo;
- 2) La interacción entre dos cuerpos se efectúa mediante un campo electromagnético fluctuante; y,
- 3) La distancia de separación entre dos cuerpos es grande comparada con las dimensiones atómicas.

Se supone que los dos cuerpos representan dos regiones semiinfinitas separadas por una discontinuidad de espesor l .

El método consiste en calcular la variación electromagnética de tal sistema y en particular determinar el campo electromagnético dentro de la discontinuidad. Con esta información se puede determinar la fuerza que actúa sobre cada superficie mediante el cálculo de los componentes del tensor de tensión maxwelliano. Lo interesante del método es que se aplica a cualquier clase de cuerpos independientemente de la temperatura y la naturaleza molecular de los mismos. En los cálculos se incluyen la corrección de retardación debida a la velocidad de propagación finita de la radiación electromagnética, siendo el efecto predominante cuando $l \gg \lambda_0$.

(11) E. M. Lifshitz, Soviet Physics **2**, 73 (1966).

(12) L. Landau y E. M. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Addison Wesley, Reading, Mass. (1960).

En las ecuaciones derivadas por Lifshitz se incluyen la permeabilidad dieléctrica compleja $\epsilon(\omega)$ del cuerpo como función de la frecuencia circular del campo:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (15)$$

que afirma que $\epsilon(\omega)$ está constituida por una parte real $\epsilon'(\omega)$ y la otra imaginaria, $\epsilon''(\omega)$ que es siempre positiva y que determina la energía de disipación de una onda que se propaga en un cuerpo.

Por otro lado, la permeabilidad dieléctrica está relacionada al índice de refracción y al coeficiente de extinción mediante la ecuación:

$$\sqrt{\epsilon} = n + ik \quad (16)$$

Se aprecia que $\epsilon(\omega)$, es por sí misma una función de la variable compleja. Igualmente, la función ω es por sí misma una función compleja que incluye la parte imaginaria $i\xi$.

La función $\epsilon(i\xi)$ está relacionada con $\epsilon(\omega)$ mediante la relación de Kramers - Kronig de la forma:

$$\epsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon''(\omega')}{\omega'^2 + \xi^2} d\xi \quad (17)$$

En esta ecuación:

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INVESTIGACIONES INTEGRAL

$$i\xi = i \frac{2\pi kTn}{h} \quad \text{donde } n = 0, 1, 2, \dots$$

Mediante la ecuación 17 se determina el valor de la función ϵ para argumentos puramente imaginarios una vez que la integral incluye la función $\epsilon''(\omega)$ para valores reales de ω .

Nótese que $\epsilon(i\xi)$ es una transformación de $\epsilon''(\omega)$ que mide la fluctuación espontánea del campo eléctrico en un cuerpo y la habilidad del cuerpo para disipar la energía eléctrica aplicada. Físicamente, $\epsilon(i\xi)$ mide la respuesta de un material a un campo eléctrico aplicado que aumenta en relación $e^{\xi t}$. El término $\epsilon(i\xi)$ decrece monótonicamente a medida que aumenta ξ ; pues, $\epsilon_0 > 1$ cuando $\xi = 0$ hasta $\epsilon_0 = 1$ cuando $\xi = \infty$.

Se aprecia que si se tiene información sobre la función $\epsilon''(\omega)$ en una región del espectro suficientemente amplia de las frecuencias de hecho se sabe el valor de $\epsilon(i\xi)$. Se opera preferentemente con valores de $\epsilon(i\xi)$ en función de ξ en lugar de los valores de $\epsilon(\omega)$ en función de ξ porque, mien-

tras la primera conduce a una curva continua, la otra da origen a dos curvas muy irregulares, tal como se muestra en la figura 3.

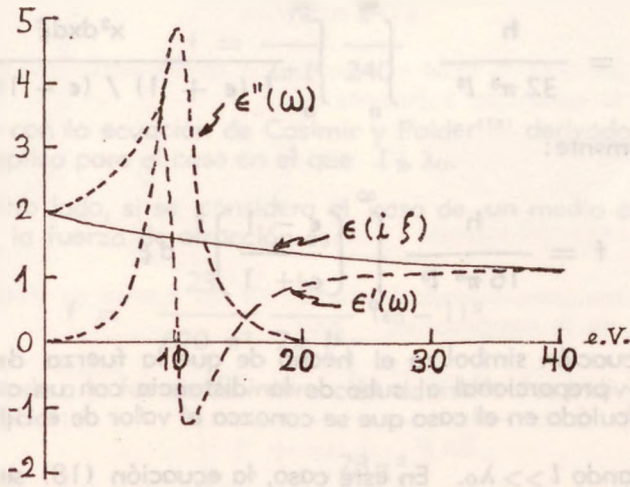


FIGURA 3

Para cuerpos de igual composición, la fuerza de atracción se define mediante la ecuación general:

$$f = \frac{h}{4\pi^3 c^3} \int_0^\infty \int_1^\infty \left\{ \left[\frac{s + \epsilon p}{s - \epsilon p} \right]^2 e^{2p\epsilon h/c} - 1 \right\}^{-1} p^2 \xi dp d\xi \quad (18)$$

En esta ecuación, p y ξ son las variables reales integrales siendo p = [(ω²/c² - q²)¹/² en la q es un vector bidimensional y s = (ω - 1 + p²)¹/². Nótese que se ha introducido la notación ω = iξ para los valores imaginarios de ω y que ε representa la función ε(iξ). Según esta ecuación, se puede calcular la fuerza de atracción para cualquier distancia a base del conocimiento de la función ε(iξ); pues, tal como indica la ecuación (17) se conoce ε(iξ) si se tiene conocimiento ε''(ω). Así la parte imaginaria ε''(ω) de la polarización dieléctrica de los cuerpos es la única propiedad macroscópica que se necesita para calcular la fuerza de atracción molecular.

La ecuación (18) se simplifica considerablemente en los siguientes casos:

1) Cuando $l \ll \lambda_0$. En tal caso, la ecuación (18) se reduce a:
(19)

$$f = \frac{h}{32 \pi^3 l^3} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx d\xi}{[(\epsilon + 1) / (\epsilon - 1)]^2 e^x - 1}$$

o más simplemente:

$$f = \frac{h}{16 \pi^3 l^3} \int_0^{\infty} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \right)^2 d\xi \quad (20)$$

Esta ecuación simboliza el hecho de que la fuerza de atracción es inversamente proporcional al cubo de la distancia con un coeficiente que puede ser calculado en el caso que se conozca el valor de ϵ ($i\xi$).

2) Cuando $l \gg \lambda_0$. En este caso, la ecuación (18) se reduce:
(21)

$$f = \frac{hc}{64 \pi^3 l^4} \int_0^{\infty} \int_1^{\infty} \frac{x^3}{p^2} \left[\left(\frac{\epsilon_0 + p}{\epsilon_0 - p} \right)^2 e^x - 1 \right]^{-1} + \left[\left(\frac{s_0 + \epsilon_0 p}{s_0 - \epsilon_0 p} \right)^2 e^x - 1 \right]^{-1} dp dx$$

donde $s_0 = (\epsilon_0 - 1 + p^2)^{1/2}$. En la ecuación (21), ϵ_0 es la parte electrostática de la polarización dieléctrica de la sustancia.

Se puede evaluar la integral numéricamente para cualquier valor de ϵ_0 , pudiendo escribirla en la forma:

$$f = \frac{hc}{2\pi l^4} \frac{\pi^2}{240} \left(\frac{\epsilon_0 + 1}{\epsilon_0 - 1} \right)^2 \Psi(\epsilon_0) \quad (22)$$

A continuación, en la Tabla I, se dan algunos valores numéricos de $\Psi(\epsilon_0)$ en función de ϵ_0 .

TABLA I

Valores de $\Psi(\epsilon_0)$ en función de ϵ_0

ϵ_0	$\Psi(\epsilon_0)$
∞	1
40	0,53
10	0,41
4	0,37
2	0,35
1	0,35

En el caso de dos superficies metálicas, $\epsilon_0 = \infty$ que es característico del conductor perfecto y, por lo tanto, partiendo de la ecuación (22), se tiene:

$$f = \frac{hc}{2\pi l^4} \frac{\pi^2}{240} \quad (23)$$

que coincide con la ecuación de Casimir y Polder⁽¹³⁾ derivada por otro método que se aplica para el caso en el que $l \gg \lambda_0$.

Por otro lado, si se considera el caso de un medio casi vacío, en que $\epsilon_0 = 1$, la fuerza de atracción es:

$$f = \frac{23}{670} \frac{hc}{\pi^2} \frac{(\epsilon_0 - 1)^2}{2\pi l^4} \quad (24)$$

que corresponde a la fuerza de interacción de moléculas individuales con la energía potencial:

$$E = - \frac{23 \alpha^2}{4\pi r^7} \quad (25)$$

donde $\alpha = (\epsilon_0 - 1)/4\pi N$ que es la polarizabilidad estática de una molécula y r es la distancia entre dos moléculas.

En la aplicación de la teoría de Lifshitz, se deben resolver varios problemas entre los que sobresale la determinación de la longitud de onda característica λ_0 del espectro de absorción del cuerpo.

La valoración de λ_0 depende de la forma actual de la distribución espectral de la absorción del cuerpo.

Para un metal, la ecuación (23) es válida cuando la función $\epsilon(\omega)$ tiene la forma:

$$\epsilon(\omega) = - 4\pi e^2 \eta / m \omega^2$$

o sea que:

$$\epsilon(i\xi) = 4\pi e^2 \eta / m \omega^2$$

donde η es el número de electrones cm^{-3} en la banda de conducción.

Esta ecuación es válida en la región de los rayos infrarrojos.

En otros casos, si se parte de la ecuación (18) y desarrollándola en potencias de l^{-1} , se tiene:

$$f = \frac{hc}{480 l^4} \left[1 - 7,2 \left[\frac{m}{\eta} \right]^{1/2} \frac{c}{el} \right] \quad (26)$$

(13) H.B.C. Casimir, Proc. Ned. Wetenschap., 60, 739 (1948).

En todas las fórmulas, se ignora el efecto de la temperatura y de hecho se pone $T = 0^\circ\text{K}$. Se justifica esto porque la condición necesaria es:

$$kT \ll h\omega/2\pi$$

donde $\omega = 2\pi c/\lambda_0$ lo cual es correcto a la temperatura del ambiente. Por otro lado, la condición suficiente es:

$$kT \ll hc/2\pi l$$

Se viola esta condición cuando $l \gg \lambda_0$.

En el otro caso, cuando $l \gg hc/2\pi kT$, la fuerza de atracción es, en parte, función de la temperatura. Así:

$$f = \frac{kT}{8\pi l^3} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 1} \right)^2 \quad (27)$$

lo cual confirma la ley que afirma que a distancias apreciables, la fuerza de atracción es inversamente proporcional al cubo de la distancia de separación.

3.—Determinaciones experimentales.

1) Experimentos de Deryaguin, Abrikosova y Lifshitz.

La teoría tiene siempre que subordinarse al experimento. Se vuelve importante por este motivo diseñar un método para medir la fuerza de atracción entre objetos grandes en relación a las dimensiones moleculares. La determinación consiste en la medición de dos cantidades: la fuerza de interacción entre dos cuerpos y la distancia de separación entre ellos.

Merece especial atención el cuarzo que fue utilizado por Deryaguin, et al.⁽¹⁴⁾ para sus mediciones de la fuerza de atracción. El cuarzo absorbe, en parte, en las regiones ultravioleta e infrarroja, siendo en la región visible transparente.

Las distancias de separación l corresponden a longitudes de onda del infrarrojo. Mediante el uso de la ecuación (22) se logra obtener una estimación de la fuerza de atracción, poniendo el valor de λ_0 de la región ópticamente transparente. El resultado es que para valores grandes de l , la fuerza está por debajo de la real y para valores pequeños de l , la fuerza está por encima de la real.

En el experimento se utilizó una placa de cuarzo de forma esférica y otra de forma plana (figura 4.) La placa plana es de 4 mm. por 7 mm.

⁽¹⁴⁾ B.V. Deryaguin, I.I. Abrikosova y E.M. Lifshitz, Chem. Soc. Quartely Rev., 10, 259 (1956).

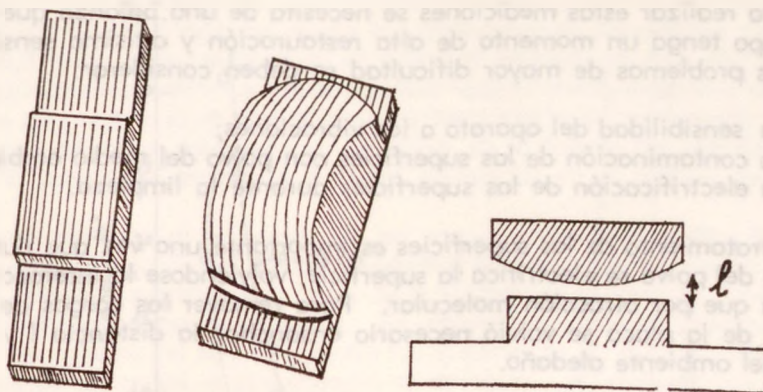


FIGURA 4.—Placas plana y esférica de cuarzo.

y los lentes esféricos con radios de curvatura de 10 cm. y 25 cm., respectivamente.

La distancia de separación entre los dos cuerpos se determinó con gran exactitud mediante la medida del diámetro de los anillos de interferencia Newton. La variación del radio de curvatura permite investigar la dependencia de las fuerzas de atracción para distinguir las fuerzas moleculares que son proporcionales al radio de curvatura de varios factores de camuflaje como aquellos que están relacionados a los efectos electrostáticos de superficie. Se sabe que:

$$F(l) = 2\pi r \mu(l) \quad (28)$$

donde $F(l)$ es la fuerza de atracción entre la superficie esférica y la plana $\mu(l)$ es la energía cm^{-2} de interacción entre dos placas infinitas de la misma composición en el mismo medio, l es la mínima separación entre dos objetos y r es el radio de curvatura del lente esférico. Mediante esta ecuación se establece que la medida de la fuerza de atracción entre la superficie esférica y la placa da el valor directo de la energía de interacción entre dos placas infinitas, es decir, un valor independiente del radio de curvatura.

La interacción entre dos cuerpos debe ser en principio independiente del medio que los separa; sea éste aire o vacío. Sin embargo, se prefiere el método del vacío para eliminar el efecto de la viscosidad del aire y de las corrientes de convección que origina.

El problema crítico para medir la fuerza de interacción entre los cuerpos se debe al hecho de que la fuerza de atracción que se vuelve perceptible únicamente con pequeñísimas separaciones entre los cuerpos, aumenta muy rápidamente a medida que la separación disminuye hasta tal punto que las láminas se adhieren.

Para realizar estas mediciones se necesita de una balanza que al mismo tiempo tenga un momento de alta restauración y altísima sensibilidad. Entre los problemas de mayor dificultad se deben considerar:

- (a) La sensibilidad del aparato a las vibraciones;
- (b) La contaminación de las superficies con polvo del medio ambiente; y,
- (c) La electrificación de las superficies durante la limpieza.

El tratamiento de las superficies es importante una vez que durante la limpieza del polvo se electrifica la superficie, volviéndose la interacción más marcada que por atracción molecular. Para remover las cargas de las superficies de la placa se volvió necesario ensanchar la distancia l y ionizar el aire del ambiente aledaño.

Las cargas eléctricas se originan en las superficies secas y limpias aún por contacto con un cepillo o un guante. En todo caso fue necesario eliminar las cargas de superficie por ionización usando S^{35} . Con aperturas ínfimas fue imposible eliminar las cargas eléctricas a pesar de que tienen un efecto encubridor y falsean enormemente los resultados.

Los resultados obtenidos para la atracción de van der Waals entre placas de cuarzo se obtuvieron en el ámbito de separación de 100 n.m. a 1000 n.m.

Se aprecia que la atracción molecular debe satisfacer las siguientes características:

- a) No debe ser afectada por ionización repetida del aire en el ambiente;
- b) Debe ser proporcional al radio de curvatura de las superficies de contacto;
- c) Debe ser sensible a cambios de la distancia de separación entre las placas; y,
- d) No debe alterarse por la remoción del aire.

El cuarzo absorbe en la región ultravioleta hasta 0,15 micrones y en el infrarrojo a partir de 2,5 micrones. Entre estos límites, el cuarzo es ópticamente transparente, siendo ésta precisamente la zona de interés.

En los experimentos realizados, la distancia de separación l de las placas es pequeña en relación a $\lambda/2\pi$ para la región de baja frecuencia y grande en relación a $\lambda/2\pi$ para la región de alta frecuencia de absorción.

La contribución de la región ultravioleta a la fuerza de atracción molecular se calcula mediante la ecuación (22), siendo $\epsilon_0 = n^2$ en la zona de transparencia óptica. La contribución de la región infrarroja para la fuerza de atracción se calcula mediante la ecuación (20).

Las curvas de la figura 5 en concordancia con la ecuación (18) cubren los datos experimentales de $F(l) - l$ para las mediciones hechas con placas de cuarzo con radios de curvaturas, $\rho = 10$ cm. y $\rho = 26$ cm., respectivamente.

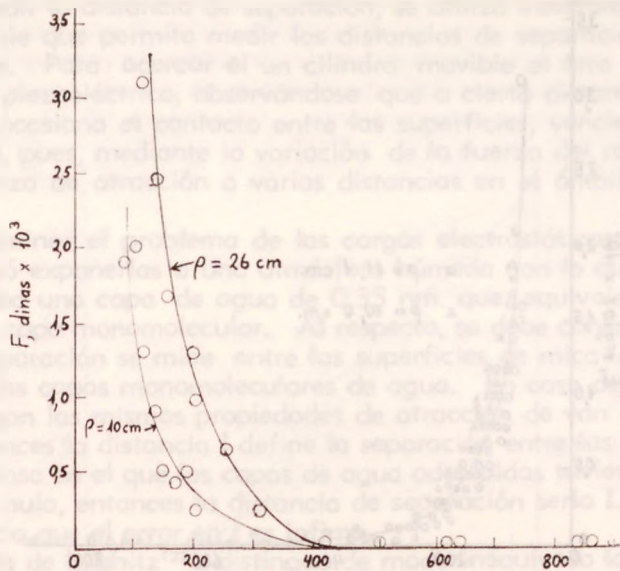


FIGURA 5.—Curvas de fuerza de atracción para placas de cuarzo en función de l .

Por otro lado, para comparar globalmente los datos experimentales con la teoría, vale integrar la ecuación (22) $F(l)$, obteniéndose la siguiente ecuación para la energía de atracción cm^{-2} entre las dos placas:

$$E(l) = \frac{hc}{6\pi l^3} \frac{\pi^2}{240} \left[\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 1} \right] \Psi(\epsilon_0) \quad (29)$$

En la figura 5, la curva representa la relación entre $E(l)$ y l tal como se define mediante esta ecuación. Se aprecia la dependencia teórica de $\omega(l)$ de l y la concordancia que se logra con los datos experimentales.

Los resultados de las investigaciones de Overbeek y Sparnaay⁽¹⁵⁾, aún cuando no son de la exactitud de los obtenidos por Deryaguin et. al., convergen hacia las mismas conclusiones.

En los últimos diez años se han logrado progresos inmensos tanto en el campo conceptual como en el desarrollo de métodos experimentales extremadamente sensibles para medir las fuerzas de atracción molecular de sólidos de la más variada constitución química^(16, 17, 18, 19).

(15) J.T.G. Overbeek y M.J. Sparnaay, Discuss. Faraday Soc. **18**, 12 (1954).

(16) D. Tabor y R.H.S. Winterton, Proc. Roy. Soc. **A12**, 435 (1969).

(17) P. Richmond y B.W. Ninham, J. Coll. and Interf. Sci., **10**, 406 (1972).

(18) Van A. Silfhout, Proc. K. Nede. Akad. Wet. **698**, 501 (1966).

(19) G.C. Rouweler y J.T. Overbeek, Trans. Farad. Soc., **67**, 2117 (1971).

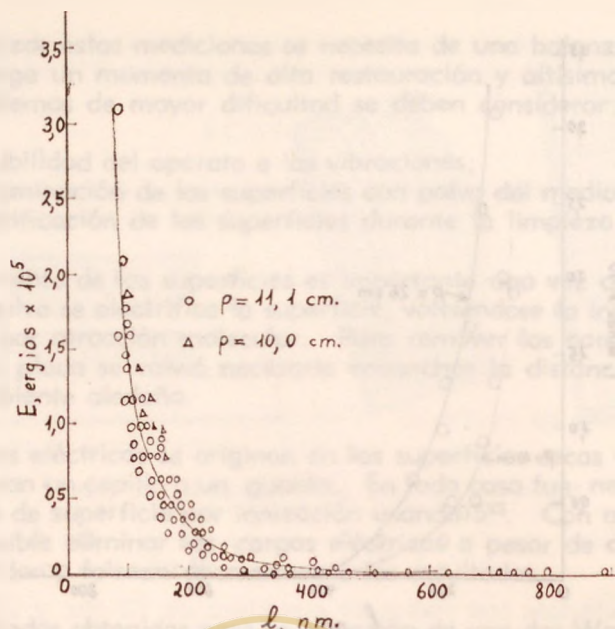


FIGURA 6.—Relación entre E y l entre dos placas de cuarzo.

2) Experimentos de Tabor y Winterton.

Para realizar los experimentos, las placas con superficies pulidas por métodos mecánicos adolecen del defecto de que las asperezas de las superficies son del orden de magnitud de varios centenares de angstroms, haciendo imposible medir las distancias de separación l por debajo de 100 nm. Para hacer factible la medida de las fuerzas de atracción por debajo de 100 nm, se vuelve indispensable utilizar sólidos con superficies que tengan asperezas dentro de la escala molecular. Este requisito, tal como establecieron Tabor y Winterton⁽²⁰⁾, lo satisface las láminas de mica. Láminas delgadas de mica de 3 m. de espesor fueron pegadas a soportes de vidrio con radios de curvatura 1 cm. Las superficies de la mica fueron cubiertas con una capa finísima de plata. Los cilindros fueron puestos con sus ejes a 90° el uno con respecto al otro (figura 7).

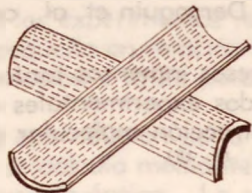


FIGURA 7.—Láminas de mica montadas sobre soportes de vidrio.

Geoméricamente, el cruce de los dos cilindros de igual radio es igual al caso de la superficie esférica de radio a cerca de una superficie plana. Además, siendo el espesor de las láminas de mica gruesa en relación a la distancia de separación, éstas satisfacen la condición de actuar como sólidos semiinfinitos, razón por la que el fenómeno de atracción corresponde al del contacto entre una superficie esférica y otra plana.

(20) D. Tabor y R. H. S. Winterton. Op. Cit., Ref. 15.

Para medir la distancia de separación, se utilizó interferometría de haz de luz múltiple que permite medir las distancias de separación con errores de $\pm 0,3$ nm. Para acercar el un cilindro móvil al otro fijo se usó un transductor piezoeléctrico, observándose que a cierta distancia se produce el salto que ocasiona el contacto entre las superficies, venciendo la fuerza de un resorte, pues, mediante la variación de la fuerza del resorte, se logró medir la fuerza de atracción a varias distancias en el ámbito de 5 nm. a 30 nm.

Para eliminar el problema de las cargas electrostáticas en la superficie, se prefirió exponerlas a una atmósfera húmeda con lo que se consiguió que se adsorba una capa de agua de 0,35 nm. que equivale aproximadamente a una capa monomolecular. Al respecto, se debe considerar si la distancia de separación se mide entre las superficies de mica o entre las superficies de las capas monomoleculares de agua. En caso de que las capas de agua tengan las mismas propiedades de atracción de van der Waals que la mica, entonces la distancia l define la separación entre las dos superficies y en el otro caso en el que las capas de agua adsorbidas tuvieran una fuerza de atracción nula, entonces la distancia de separación sería l . En cualquier caso se aprecia que el error en l es ínfimo.

La teoría de Lifshitz⁽²¹⁾, distingue de modo inequívoco la atracción entre partículas macroscópicas en el ámbito sin retardación del con retardación. Se amplía la aplicación de esta teoría con nuevas contribuciones que permiten definir la constante de Hamaker **A** sin retardación y la constante **B** con retardación mediante las ecuaciones:

$$A = \frac{3h}{4\pi} \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \right]^2 d\xi \quad (30)$$

$$B = \frac{hc \pi^2}{240} \left[\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 1} \right]^2 \Psi(\epsilon_0) \quad (30a)$$

En estas ecuaciones se valora ϵ del modo más general, mediante la aplicación de la ecuación (17).

La ecuación (30a) se aplica estrictamente a sustancias isotrópicas. La mica es una sustancia anisotrópica, pero se estima que el índice de refracción perpendicular al plano de la rajadura (cleavage) es el más importante para calcular la fuerza de atracción de van der Waals. Sí:

$$\epsilon_0 = 1,592^2, \text{ luego } B = 0,86 \times 10^{-19} \text{ erg-cm.}$$

Se observa que el índice de refracción paralelo al plano de rajadura es 1,56, lo cual indica que el error en todo caso es ínfimo. El dato experimental de **B** es:

$$B = 0,81 \times 10^{-19} \text{ erg-cm.}$$

(21) E. M. Lifshitz, Po. Cit., Ref. 10.

Los resultados obtenidos por Tabor y Winterton, tal como se muestra en la figura 8, para un valor de $B = 0,86 \times 10^{-19}$ erg.-cm., indican convincentemente que entre las fuerzas de atracción de van der Waals sin retardamiento se produce un salto en el límite de 15 nm.; pues, por encima de este límite se observa retardamiento. (Ver figura N° 8).

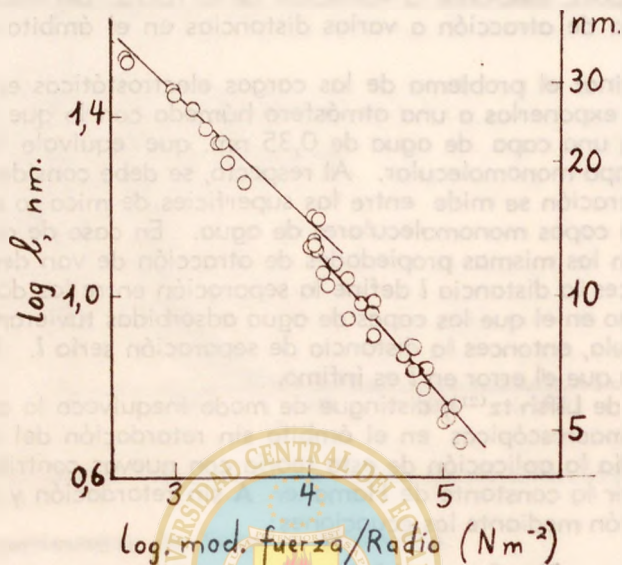


FIGURA 8.—Atracción entre placas de mica.

FIGURA 9

TABLA II

PENDIENTES RECÍPROCAS DE LAS CURVAS DE FUERZA DE ATRACCIÓN

Ambito	m (exp.)	m (teórico)
14-30 nm.	$-3,9 \pm 0,2$	-4
5-14 nm.	$-3,1 \pm 0,2$	-3

La concordancia entre los datos experimentales y teóricos es muy satisfactoria. La Teoría de Lifshitz anticipa que la fuerza por unidad de área entre las láminas de mica con retardación varía inversamente a la cuarta potencia de la distancia de separación.

Para valorar analíticamente la constante de Hamaker A , la dificultad que existe es que para integrar las ecuaciones (17) y (30), es necesario conocer el valor de $\epsilon''(\omega)$ que representa la parte imaginaria de la constante dieléctrica a todas las frecuencias, particularmente, en la región ultravioleta donde la absorción es muy pronunciada. Como esta información no existe, no es posible comprobar directamente la aplicación de la Teoría.

Se logra una solución aproximada de la ecuación (30a) mediante el siguiente razonamiento:

- a) En la región ultravioleta, el ámbito de integración es cien veces mayor que el que corresponde al infrarrojo;
- b) Se puede ignorar la contribución del infrarrojo;
- c) La absorción se efectúa en el ámbito estrecho de $\omega_0 \pm 1/2 \Delta\omega_0$.

Con estas condiciones, se pueden integrar las ecuaciones (17) y (30) mediante el concurso de la función Γ , siendo el resultado:

$$A = \frac{3h}{4\pi} \frac{\sqrt{\pi}}{4} (\epsilon'' \Delta\omega_0)^2 \frac{\omega_0^{1/2}}{(\epsilon'' \Delta\omega_0 + \Delta\omega_0)^{3/2}} \quad (31)$$

Para eliminar $\epsilon'' \Delta\omega_0$ se debe reconocer que las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica están relacionadas por una relación de Kramers-Kronig, que viene dada por la ecuación (17), considerando que en la integración se elimina la singularidad de $\omega'' = \omega$.

Por otro lado, si se considera que ω está en la región visible y recordando que $\epsilon'' \neq 0$ únicamente en la región cercana a ω_0 , la ecuación (17) se reduce a:

$$\epsilon' = 1 + \frac{2}{\pi} \frac{\epsilon'' \Delta\omega_0}{\omega_0} \quad (32)$$

Finalmente, eliminando $\epsilon'' \Delta\omega_0$ de la ecuación (31), se tiene:

$$A = \frac{3\sqrt{2}}{32} \frac{h}{\omega_0} \frac{(\epsilon' - 1)^2}{(\epsilon' + 1)^{3/2}} \omega_0 \quad (33)$$

Para la mica se pone: $\epsilon = n^2 = 1.602^2 = 2,56$; $\lambda_0 = 100$ nm, siendo $A = 0,95 \times 10^{-12}$ ergios.

En la figura 9 se muestra la variación de la constante de Hamaker en función de la constante dieléctrica y el índice de refracción, asumiendo que $\lambda_0 = 100$ nm que es característico de muchos sólidos.

Se calculan los valores de la constante de Hamaker **A** y la constante de retardación **B**, siendo los resultados los consignados en la Tabla III.

TABLA III

Valores de la Constante de Hamaker A y de la Constante de retardamiento B en función de la distancia de separación entre las placas de mica.

Ambito. nm.	A x 10 ¹² ergios	B x 10 ¹⁰ erg-cm.	Determinaciones
4,5 - 6,5	1,14 ± 0,15	0,33 ± 0,07	7
6,5 - 8,0	1,08 ± 0,11	0,41 ± 0,08	5
8,0 - 10,0	0,98 ± 0,09	0,46 ± 0,06	5
10,0 - 13,0	1,00 ± 0,10	0,64 ± 0,06	4
13,0 - 17,0	0,99 ± 0,08	0,75 ± 0,09	6
17,0 - 23,0	0,72 ± 0,04	0,79 ± 0,08	5
23,0 - 31,0	0,58 ± 0,02	0,83 ± 0,05	5

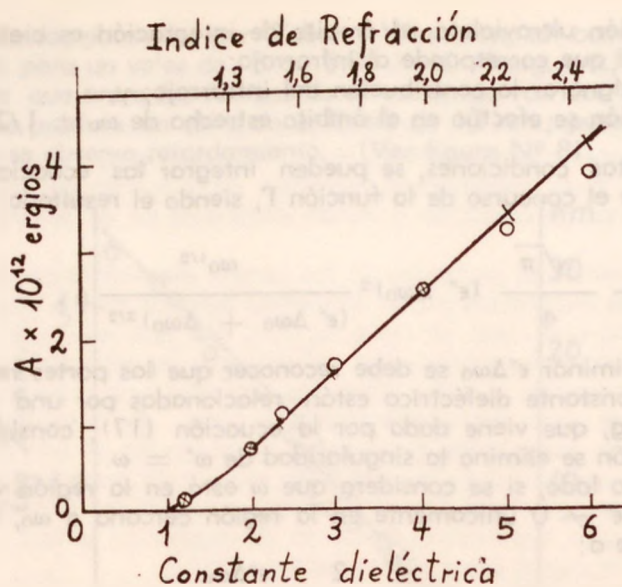


FIGURA 9

Se reconoce que entre el ámbito normal y retardado existe una zona de transición que se subordina a una ley intermedia entre las dos ya establecidas. Según los cálculos de Overbeek⁽²²⁾ para la atracción entre dos placas planas paralelas, se tiene:

$$E = -K/d^n \quad n \leq 2,2 \text{ cuando } l \leq 3 \text{ nm.}$$

y

$$E = -K/d^{n'} \quad n' \leq 2,8 \text{ cuando } l \leq 20 \text{ nm.}$$

Los resultados de los experimentos de Tabor y Winterton indican que la atracción entre placas de mica es normal cuando $l \leq 10$ nm. y retarda cuando $l \geq 20$ nm.

Recientes avances en la teoría macroscópica de atracción molecular

Para ampliar la teoría de Lifshitz se han propuesto nuevas teorías^(23, 24); pues, si la velocidad de la luz es idéntica en R, m y S, (figura 10) una vez que las polarizaciones materiales no varían apreciablemente, se define la energía que se requiere para atraer dos cuerpos de $l = \infty$ hasta $l = 0$ mediante la siguiente ecuación:

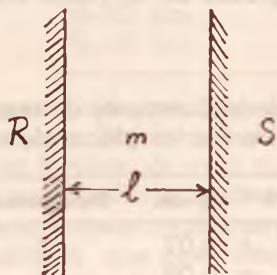


FIGURA 10

(22) J.T.G. Overbeek, Colloid Science (Ed. Krut). Elsevier, Amsterdam (1952).

(23) I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz y L.P. Pitaevsky, Adv. Phys. **10**, 165 (1959).

(24) V.A. Parsegian y B.W. Ninham, Nature **224**, 1197 (1969).

$$G_{(i)} = - \frac{kT}{8\pi l^2} \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \frac{\epsilon_R - \epsilon_m}{\epsilon_R + \epsilon_m} (1 + r_n) e^{-rn} \quad (34)$$

El término r_n es el cociente del tiempo de desplazamiento de ida y vuelta de un impulso eléctrico de frecuencia n a través de la discontinuidad y el período $1/\xi_n$. Simbólicamente:

$$r_n = \frac{2l / (c/\epsilon_m)^{1/2}}{1/\xi_n} = \frac{2l\epsilon_m^{1/2} \xi_n^{1/2}}{c} \quad (35)$$

La frecuencia ξ_n que se introduce por conveniencia matemática se define mediante la ecuación (18a).

Se aprecia que las fuerzas de van der Waals dependen de los siguientes factores:

- De la diferencia entre las polarizaciones R y S relativas a m;
- Si R y S están constituidas de las mismas sustancias, la fuerza molecular es siempre de atracción;
- Si el valor de ϵ_m es intermedio entre ϵ_s y ϵ_R , los cuerpos S y R se repelen; y,
- Si se ignora la retardación (se ignora el efecto de la exponencial decreciente) y si los cuerpos R y S son del mismo material, entonces la interacción es la misma que la de dos cuerpos del material m separados por R o S.

Como un corolario muy importante de estos argumentos se tiene: la atracción entre dos cuerpos de composición diferente es siempre más débil que la media aritmética de la atracción entre dos cuerpos de la misma composición.

Si se denota a las sustancias por R y S, entonces la atracción de R por S es menor que la medida de las atracciones R-R y S-S a la misma separación; por lo tanto:

$$\frac{G_{RR} + G_{SS}}{2} < G_{RS} \quad (36)$$

La energía es la suma de las contribuciones evaluadas a frecuencias diferentes $i\xi_n$; pues, por cada frecuencia, el factor $(1+r_n)e^{-rn}$ representa una pérdida en la contribución debido al tiempo finito de transmisión de los impulsos entre los dos cuerpos. La consecuencia es que la contribución de cada término a la suma tiene una dependencia diferente en relación a la separación l . Sólo cuando l es ínfimo, $r_n \approx 0$ y por lo tanto $G_{(i)} \propto l^{-2}$ y en el otro caso extremo cuando l es muy grande, la suma converge porque $(1+r_n)e^{-rn} \rightarrow 0$ antes de que se produzca un cambio apreciable en los valores de E , siendo $G_{(i)} \propto l^{-4}$.

En la ecuación (34) el término kT muestra justamente el hecho de que la excitación térmica contribuye a la fluctuación del campo eléctrico que determina la energía de atracción de van der Waals.

Considerando ciertos casos especiales:

- 1) La interacción entre una placa plana y una partícula esférica pequeña, la fuerza es:

$$F_{(l)} = - \frac{kT}{2l^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha}{\epsilon_n} \left(\frac{\epsilon_R - \epsilon_n}{\epsilon_R + \epsilon_n} \right) \left(1 + r_n + \frac{5r_n^2}{4} \right) e^{-r_n} \quad (37)$$

En esta ecuación, α es la polarizabilidad molecular.

- 2) La interacción entre dos partículas esféricas pequeñas separadas por la distancia l :

$$F_{(l)} = \frac{6kT}{l^6} \sum \left(\frac{\alpha}{\epsilon_n} \right)^2 \left(1 + r_n + \frac{5r_n^2}{12} + \frac{r_n^3}{12} + \frac{r_n^4}{48} \right) e^{-r_n} \quad (38)$$

La fuerza varía proporcionalmente a l^{-6} cuando las partículas están a ínfima distancia y proporcionalmente a l^{-7} cuando la distancia de separación es grande.

1. — Consideraciones acerca de la constante de Hamaker.

Según la teoría clásica, la atracción entre dos cuerpos se describe en función de la constante de Hamaker. La ecuación es:

$$G_{RMS} = - \frac{A_{RMS}}{12 \pi l^2} \quad (39)$$

Para dos cuerpos de la misma composición, se tiene:

$$A = \pi^2 c_{11} n_1^2 \quad (39a)$$

donde n_1 es la densidad de número cm^{-3} y c_{11} es el coeficiente del término de atracción atómica: c_{11}/r^6 .

Para incluir la sustancia intermedia, la constante de Hamaker es:

$$A_{RMS} = A_{RS} + A_{mi} - A_{Ri} - A_{Sm} \quad (40)$$

Relacionando A_{RMS} con la ecuación que define $G_{(l)}$, se tiene:

$$A_{RMS} = \frac{3kT}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_R - \epsilon_n}{\epsilon_R + \epsilon_n} \right) \left(\frac{\epsilon_S - \epsilon_n}{\epsilon_S + \epsilon_n} \right) \left(1 + r_n \right) e^{-r_n} \quad (41)$$

Si se ignora el efecto de retardación, se tiene:

$$A_{Rms} = \frac{3kT}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_R - \epsilon_m}{\epsilon_R + \epsilon_m} \right)^j \left(\frac{\epsilon_L - \epsilon_m}{\epsilon_L + \epsilon_m} \right)^j J^{-3} \quad (42)$$

En esta ecuación, cuando $[(\epsilon_l - \epsilon_m)/(\epsilon_l + \epsilon_m)] < 1$, la fuerza de atracción tiene la misma dependencia de distancia que la que se obtiene de la suma de Hamaker. Cuando $[(\epsilon_l - \epsilon_m)/(\epsilon_l + \epsilon_m)] \ll 1$ únicamente el primer término en el que obviamente, $J = 1$, es importante.

En el caso de interacciones entre partículas esféricas de radio a_1 y a_2 separados de centro a centro por la distancia z , se tendrá:

a) Para separaciones grandes donde $a_1 \ll z$ y $a_2 \ll z$:

$$G(z) = -6kT \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + \epsilon_m} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_m}{\epsilon_2 + \epsilon_m} \right) \frac{a_1^3 a_2^3}{z^6} \quad (43)$$

b) Cuando las esferas casi se tocan, $d = z - (a_1 + a_2)$ que indica que d es ínfimo.

$$G(d) = -\frac{A}{6} \left(\frac{a_1 a_2}{(a_1 + a_2) d} \right) \quad (44)$$

donde **A** se define mediante la ecuación (41). En este caso, cualquier clase de cobertura cuyo espesor es de la magnitud de d afecta la fuerza de atracción.

2.—Aplicación de la Teoría.

Para comprobar la aplicación de la teoría se han efectuado experimentos con poliestireno que en microesferas de tamaño controlado es un producto que tiene interesantes aplicaciones industriales.

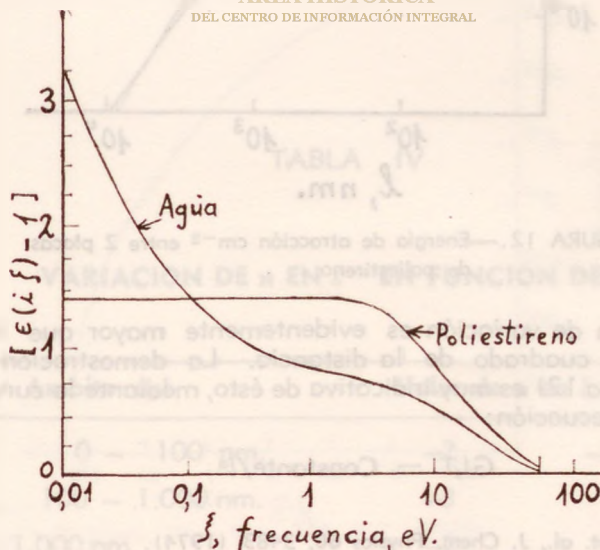


FIGURA 11.—Permeabilidades dieléctricas.

Las propiedades espectrales del agua y poliestireno se han establecido recientemente^(25, 26), volviéndose posible construir la función de polarizabilidad $\epsilon(i\xi)$ versus frecuencia ξ (véase Fig. 11).

En la aplicación de la teoría, consideramos dos casos:

1) **Atracción molecular entre placas de poliestireno.**

Las energías de interacción entre dos placas de poliestireno suspendidas en agua calculadas mediante la ecuación (39) se muestran gráficamente en la figura 12. Se aprecia en las curvas de esta figura que la disminución de la atracción tiene lugar por la disminución de A como por el aumento gradual del valor de $12\pi l^2$.

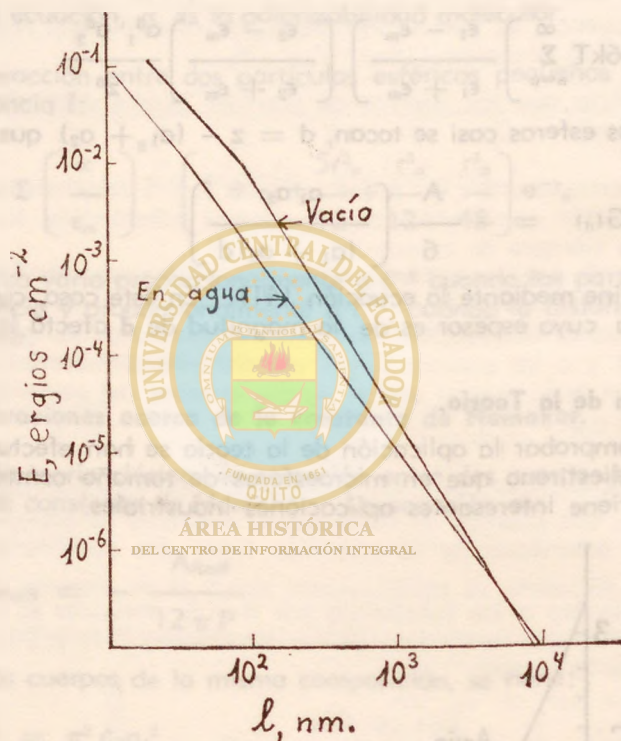


FIGURA 12.—Energía de atracción cm^{-2} entre 2 placas de poliestireno.

La razón de variación es evidentemente mayor que inversamente proporcional al cuadrado de la distancia. La demostración gráfica de Parsegian (figura 12) es muy indicativa de esto, mediante la curva de $n(l) - l$ que obedece la ecuación:

$$G(l) = \text{Constante}/l^n$$

(25) J.M. Heller, et. al., J. Chem. Physics **60**, 3483 (1974).

(26) E. T. Arakawa, Comunicación particular dirigida al autor (1975).

Se aprecia que los desvíos de l^{-2} se deben a un efecto de retardamiento debido al tiempo finito de viaje de un impulso eléctrico a través de la discontinuidad. La naturaleza de las variaciones se indica en la Tabla IV.

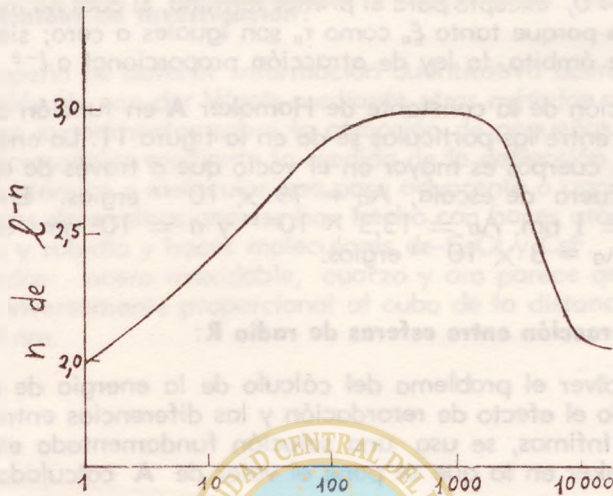


FIGURA 13.—Relación entre n de la ley de atracción y l , entre placas de poliestireno en el vacío.



ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

TABLA IV

VARIACION DE n EN l^{-n} EN FUNCION DE

Ambito del	Valor de n en l^{-n}
0 — 100 nm.	-2 — -3
100 — 1.000 nm.	-3
> 1.000 nm.	-2

Se justifican tales variaciones mediante la ecuación (34); pues, en el ámbito de $100 < l < 1.000 \text{ nm.}$, el factor de decadencia $(1 + r_n) e^{-r_n}$ varía de $1 \rightarrow 0$ a medida que la frecuencia aumenta de 0 hasta 2 e.V. Además, ϵ tiende a ser constante, siendo el término $(1 + r_n) e^{-r_n}$ convergente hacia 1^{-3} . A medida que la discontinuidad excede a 1.000 nm. el término $(1 + r_n) e^{-r_n} \rightarrow 0$, excepto para el primer término, el cual no incluye el efecto de retardación porque tanto ξ_n como r_n son iguales a cero; siendo por tanto dentro de este ámbito, la ley de atracción proporcional a l^{-2} .

La variación de la constante de Hamaker **A** en función de la distancia de separación entre las partículas se da en la figura 11. La energía de atracción entre dos cuerpos es mayor en el vacío que a través de agua; pues, en el vacío está fuera de escala, $A_G = 79 \times 10^{-14}$ ergios. En cambio para el agua a $l = 1 \text{ nm.}$ $A_G = 13,3 \times 10^{-14}$ y a $l = 10^3 \text{ nm.}$ esta constante tiende hacia $A_G = 3 \times 10^{-14}$ ergios.

2) Interacción entre esferas de radio R:

Para resolver el problema del cálculo de la energía de atracción molecular, cuando el efecto de retardación y las diferencias entre las susceptibilidades son ínfimas, se usa una solución fundamentada en la ecuación (5) de Hamaker en la que se pone el valor de **A** calculado mediante la ecuación (41).

La curva de la figura 14 muestra la contribución de energía cuando $\epsilon_p/\epsilon_m = 1,1$ en función de d/R .

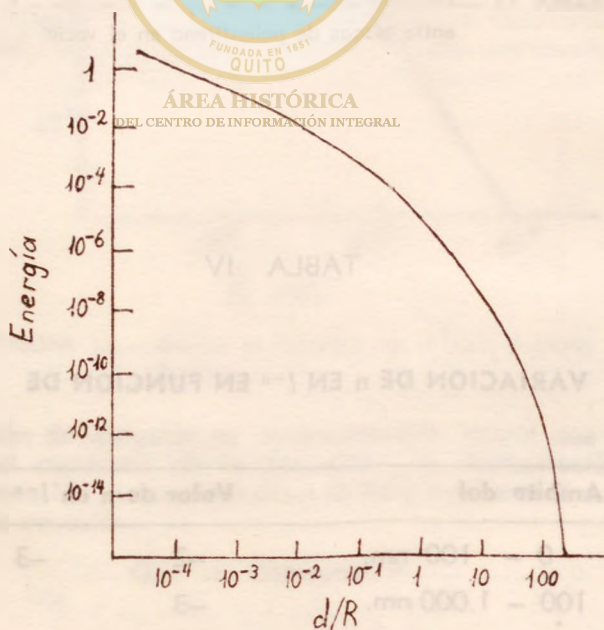


FIGURA 14.—Variación de energía en función de d/R .

En la curva se nota que cuando la distancia de separación entre las partículas es ínfima que la energía de atracción decae proporcionalmente a d^{-1} y que a medida que la separación aumenta ($d/R = 10$) la energía de atracción decae proporcionalmente a d^{-6} .

3. —Otras avenidas de investigación:

En el empeño de obtener información cuantitativa acerca de las fuerzas de dispersión de van der Waals mediante otros métodos se han efectuado interesantes experimentos sobre la atracción de pequeñas partículas por un cuerpo macroscópico mediante la medida de la deflexión de las partículas en un haz atómico o molecular que pasa adyacente a una superficie plana^(27, 28). Estas determinaciones se han hecho con haces atómicos de cesio, sodio, potasio y rubidio y haces moleculares de CsCl y CsF. Para los substratos estudiados: acero inoxidable, cuarzo y oro parece que la atracción molecular es inversamente proporcional al cubo de la distancia en el ámbito de 30 a 80 nm.



ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

(27) D. Raskin y P. Kusch, Phys. Rev., **179**, 712, (1969).

(28) A. Shih, D. Raskin y P. Kusch, Phys. Rev., **A-9**, 652, (1974).

