

第六章

①

胶体粒子间相互作用

胶体粒子有着大量的表面, 每个粒子的表面积通常远大于 $k_B T$, 因此分散的胶体粒子倾向于聚集。有其它种力(却是静电起源的)来防止这种聚集, 可分别处理。即使在两个带电表面间, 其作用力并不来自于简单的静电排斥力, 而是由溶液中的自由电荷所决定。

范德瓦耳力: Van der Waals (宏观物体是长程力)

物理起源为量子力学, 来源于两个原子间长程偶极子相互作用, (可用微扰理论计算)

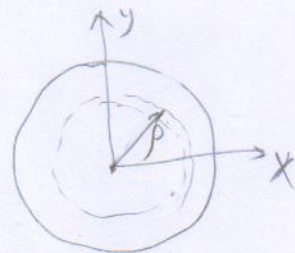
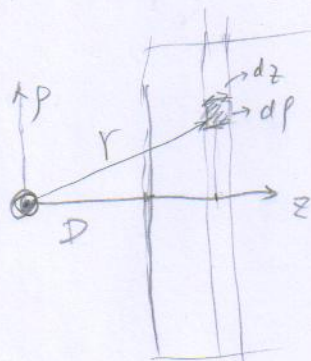
结果为
$$V(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\alpha^2}{r^6} k_B T \quad (= -C/r^6)$$
 α - 极化度, $k_B T$ - 热能

对两个宏观物体, 其相互作用是所有原子间相互作用的求和

$$U(h) = \iint -\frac{C}{r^6} n_1 dV_1 n_2 dV_2 \quad , \quad n_1, n_2 \text{ 原子的数密度}$$

考虑一个原子与距离半无限大平面为 D , 密度 n_0 的介质, 相互作用能为

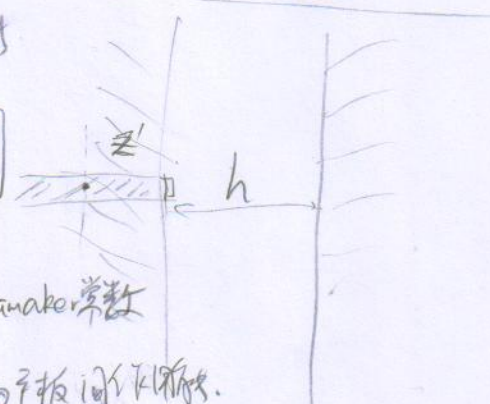
$$\begin{aligned} W(D) &= -C \cdot n_0 \cdot \int_D^\infty dz \cdot \int_0^\infty 2\pi p \cdot \frac{dp}{(z^2+p^2)^3} \\ &= -2\pi C \cdot n_0 \int_D^\infty dz \cdot \left[\frac{1}{z} \int_0^\infty \frac{dt}{(z^2+t)^3} \right] = -2\pi C \cdot n_0 \int_D^\infty dz \cdot \left[-\frac{1}{4} \frac{1}{(z^2+t)^2} \Big|_0^\infty \right] \\ &= -2\pi C \cdot n_0 \int_D^\infty dz \cdot \frac{1}{4} \frac{1}{z^4} = -2\pi n_0 C \cdot \frac{1}{12} \cdot \frac{1}{z^3} \Big|_D^\infty = \boxed{-\frac{2\pi n_0 C}{12 D^3}} \end{aligned}$$



考虑两个无限大平板, 右边单位面积无限长物体与右边平板相互作用能

$$\begin{aligned} U(h) &= -\frac{2\pi n_0 C}{12} \int_0^\infty \frac{n_0 \cdot dz'}{(h+z')^3} = -\frac{2\pi n_0^2 C}{12} \left[\frac{1}{-2(h+z')} \Big|_0^\infty \right] \\ &= -\frac{\pi n_0^2 C}{12} \frac{1}{h^2} = -\frac{A}{12\pi h^2} \quad , \quad \boxed{A = \pi^2 n_0^2 C} \text{ - Hamaker 常数} \end{aligned}$$

A 与材料性质有关, 一般在 10^{-19} J 数量级。 $U(h)$ 也是单位面积两平板间的作用能。



范德华力的一个重要特点是它的大小。对两个接触距离为 $2a$ 的平板，每单位面积，
 的吸引力为 $\sim 0.1 \text{ J/m}^2$ ，每单位面积的力为 10^9 Pa ，(1万7大气压)。即使隔开 $10 \mu\text{m}$ ，其力也
 非常强。即使两个原子间的力很弱，但大的宏观物体力可以非常强。

范德华力

实际中我们没有观察到很强的力，是由于物体表面太粗糙而不能足够靠近。
 然而，对较软的可变形的固体可以很接近，这是为何食品薄膜能紧紧地粘附在许多固体表面。

上述计算范德华力方法有两个缺陷：

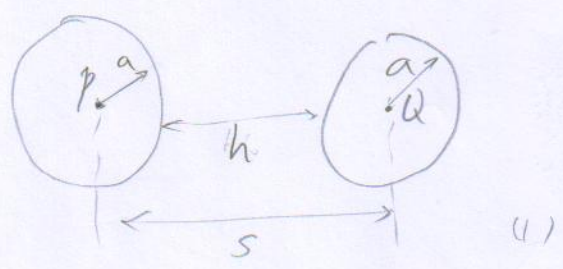
- ① 力是不可加的假设严格来说并不正确，因为范德华力的偶极矩大小和方向不仅受一个原子影响，
 而且受所有其它原子影响的。(物体相互作用)
- ② 对大的距离 ($> 10 \text{ nm}$)，范德华偶极矩均以有限传播速度变得重要。对大距离 r 值，
 只有 dipole fluctuation 有着低频 (相比于 c/r , c 为光速) 的才起诱导力。作为这种所谓推迟
 效应 (retardation) 的结果，在大距离上势函数变为 $\frac{1}{r^6}$ 而不再是 $\frac{1}{r^3}$ 。相应地，无限大平板
 单位面积力随距离变化为 $\frac{1}{r^3}$ 而不再是 $\frac{1}{r^2}$ 。

对两个球形粒子 (详细)

可计算点粒子与一球的相互作用，(如图2)。再算为求计

最终结果

$$V = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{s^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{s^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{s^2} \right) \right]$$

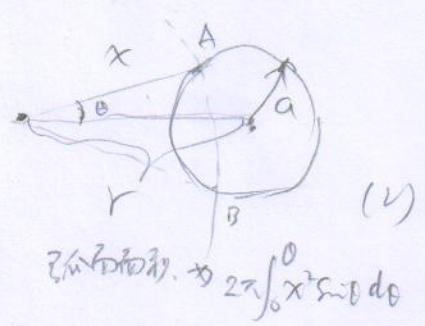


如果 $H_0 = s - 2a \leq 2a$, $s \approx 2a$, 两粒子非常靠近, 则

$$V = -\frac{A}{6} \frac{2a^2}{s^2 - 4a^2} = -\frac{A}{6} \frac{2a^2}{4a^2 \ln(s/2a)} = -\frac{A}{12} \frac{a}{h_0}$$

Derjaguin (近似)

$$F = -\frac{\partial V}{\partial h_0} = -\frac{A}{12} \frac{a}{h_0^2}$$



球面面积, 为 $2\pi \int_0^\theta x^2 \sin \theta d\theta$

上述所有推导为真空如在介质中, 范德华力会大大降低, 要用 Hamaker 常数代替 A

设 Hamaker 常数 $A = 10^{-19} \text{ J}$.

考虑真空中两个物体球, 半径为 $a = 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$

$$\text{距离 } H_0 = 0.2 \text{ nm}$$

$$\text{相互吸引力为: } F = -\frac{A}{12} \cdot \frac{a}{H_0^2} = -\frac{10^{-19} \times 10^{-2}}{12 \times (2 \times 10^{-10})^2} = -2 \times 10^{-3} \text{ N} \quad (0.2 \text{ g})$$

假设取 $H_0 = 10 \text{ nm}$, $V = -\frac{AA}{12H_0} \approx -10^{-14} \text{ J} \approx 2 \times 10^6 k_B T$

$$a = 20 \text{ nm}, \Rightarrow V \gg k_B T$$

$$H_0 = 10 \text{ nm}$$

Casimir 效应: 范德瓦力的另一种特殊情况

计算两个宏观物体间力的更有力理是用量子论计算两物体间电磁场的性质。

完整的计算方法叫 Lifshitz 理论。这里我们先谈一个理想场合。

0 温度下真空中的两个理想导体, 电磁场的涨落受限于

吸引相互作用力(长程), 即 Casimir 力。

考虑一个黑体辐射体的能谱, 每一种可能的驻波作为一个独立的谐振子。

其遵从 Bose-Einstein 统计。即使 $T=0K$, 每个驻波模式

有一个零点能 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 。 [记得谐振子的能级 $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, n=0, 1, 2, \dots$]

任何空间都有无穷多数目的驻波模式, 总的零点能(真空能)是无穷大。

对理想金属导体, 由于边界条件限制(表面上波振动为 0), 空间中允许

的驻波模式数目会被修正。因此, 空间中有或无理想平板存在两种场合,

尽管总的电磁场零点能都无限, 但其总能量差是有限的。可计算如下:

考虑两个单位面积平行导体平板(距离为 l), 电磁场总能量($T=0$)

$$E(l) = \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2, n} \omega(k_1, k_2, n)$$

$$\omega(k_1, k_2, n) = c \left(k_1^2 + k_2^2 + \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \right)^{1/2}, \quad \begin{array}{l} k_1, k_2 \text{ 代表 } xy \text{ 平面的振动模式} \\ c \text{ 为光速, } n = -\infty, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, +\infty \end{array}$$

$$\Rightarrow E(l) = \frac{\hbar c}{2} \frac{2}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(k_1^2 + k_2^2 + \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} (k_1^2 + k_2^2)^{1/2} \right] dk_1 dk_2$$

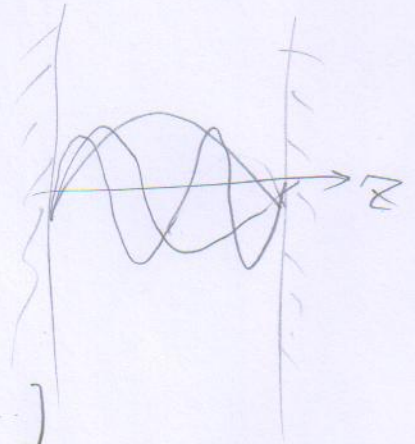
$$= \frac{\hbar c}{2l} \int_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left(k^2 + \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \right)^{1/2} k dk, \quad \text{利用 } \boxed{dx dy = 2\pi k dk}$$

其中 / 求和代表 $n=0$ 项要除以 $1/2$ 。

如果没有平板, 则 z 方向也是连续的。

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

$$U_c(l) = E(l) - E_{\text{free}}(l) \rightarrow \text{即 Casimir 力}$$



为计算上方便, ($\infty - \infty = \text{有限值}$), 定义

$$S(\delta, n) = \int_0^{\infty} k dk \left(k^2 + \frac{n^2 \pi^2}{l^2}\right)^{1/2} \exp\left[-\left(k^2 + \frac{n^2 \pi^2}{l^2}\right) \delta^2\right]$$

$$\text{则 } E(l) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\hbar c}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} S(\delta, n)$$

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

为求出无限级数求和与积分的差别, 利用 Euler-Maclaurin 公式,

$$\sum_{n=0}^{\infty} S(\delta, n) = \int_0^{\infty} S(\delta, n) dn + \frac{1}{2} \frac{dS}{dn} \Big|_{n=0}^{n=\infty} + \frac{1}{720} \frac{d^3 S}{dn^3} \Big|_{n=0}^{n=\infty} + \dots$$

$$\text{而 } \frac{dS(\delta, n)}{dn} = n^2 \left(\frac{\pi}{l}\right)^3 \exp\left(-n^2 \pi^2 \delta^2 / l^2\right)$$

故 $\frac{d^3 S}{dn^3}$, 当 $\delta \rightarrow 0$,

$$\text{故 } U_c(l) - U_{\text{free}}(l) = -\frac{\hbar c \pi^2}{720 \pi^2 l^3}$$

Casimir 力总是吸引的, 且与距离 l^3 成正比, 故对应于推迟效应的范德瓦耳斯力。

真实情况下: ① 金属极完美导体, 电切可穿入一皮肤深度 (约 $\sim 100 \text{nm}$ 量级)

对大距离 Casimir 力可适用, 而对小的距离非推迟的 l^{-2} 量级的范德瓦耳斯力适用

② 材料对电磁场的响应由频率依赖的复数介电常数所确定

③ 有限厚度会有修正。

总之, 完整的连续介质下范德瓦耳斯力计算很复杂, 在短距离下可用 $U(h) = -\frac{A}{12\pi h^2}$ 。

Casimir 力反映了电磁场的量子性与导体距离的变化, 它是导体间真空涨落的最直接证明。

与偶极矩作用起源的范德瓦耳斯力看起来不一样, 但实际上描述了同样的现象。

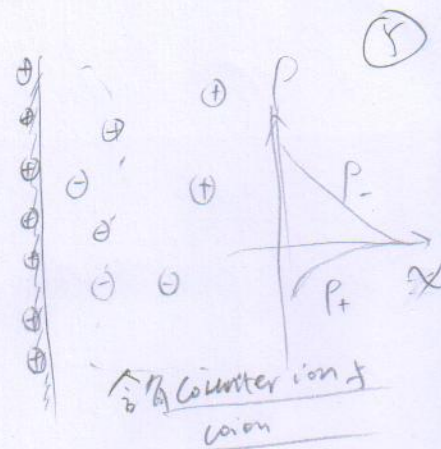
又双层静电力:

电势 $\epsilon_r + \text{附加电常数}$
 又排-78

泊松方程: $\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \rho_e$

玻尔兹曼分布: $\rho_c = e \sum_i n_{i0} z_i e^{-\frac{z_i e \phi}{k_B T}}$

PB方程: $\nabla^2 \phi = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i n_{i0} z_i e^{-\frac{z_i e \phi}{k_B T}}$



$z_+ = -z_- = 1$

取最简单价离子情形, $n_{+0} = n_{-0} = n_0$

本体盐浓度一半

$n_{+0} = \rho_c = e n_0 (e^{-\frac{e\phi}{k_B T}} - e^{\frac{e\phi}{k_B T}})$

$\nabla^2 \frac{e\phi}{k_B T} = -\frac{e^2 n_0}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} (e^{-\frac{e\phi}{k_B T}} - e^{\frac{e\phi}{k_B T}})$

$\frac{e\phi}{k_B T} = \psi \Rightarrow \nabla^2 \psi = 4\pi l_B n_0 (e^{+\psi} - e^{-\psi}) = 8\pi l_B n_0 \sinh \psi$

$\epsilon_r \epsilon_0 = \epsilon$
 $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$
 $l_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 k_B T}$
 Bjerrum length
 对水中, $l_B \approx 7 \text{ \AA}$

边界条件: $\nabla \phi = -\frac{\sigma_e}{\epsilon_r \epsilon_0}$, σ_e 为表面电荷面密度

$\nabla \frac{e\phi}{k_B T} = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \cdot 4\pi \sigma_0$ (σ_0 为加掉电荷后的表面密度)

$\nabla \psi = -4\pi l_B \sigma_0$

如果只有正离子, 则方程变为 $\nabla^2 \psi = 4\pi l_B n_0 e^{+\psi}$ (表面带正电)

$n_0 \int_0^\infty e^{-\psi} dx = \sigma_0$, 电中性条件; 积分方程 $\frac{d^2 \psi}{dx^2} = 4\pi l_B n_0 e^{-\psi}$

当时当 $x \rightarrow \infty$ 时, 取 $\psi = 0$, 则

$\psi = 2 \ln [(|z| + \lambda) \sqrt{2\pi n_0 l_B}]$

$n(z) = n_0 e^{\psi} = \frac{1}{2\pi l_B} \frac{1}{(|z| + \lambda)^2}$, $\lambda = \frac{1}{2\pi \sigma_0}$ - Gouy-Chapman 长度

这部分内容不讲

PB方程的应用: 电解质浓度 $n_+ = n_- = n_0$

对单带平板, 表面电荷密度 σ , PB方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 8\pi l_B n_0 \sinh\psi \approx 8\pi l_B n_0 \psi$$

当 $\psi \ll 1$ 时, $\sinh\psi = \frac{e^\psi - e^{-\psi}}{2} = \frac{1+\psi+\frac{\psi^2}{2} - 1+\psi-\frac{\psi^2}{2} + \dots}{2} \approx \psi$, 即 Debye-Hückel 近似.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 8\pi l_B n_0 \psi = k^2 \psi, \text{ 其中 } k^2 = 8\pi l_B n_0, k^{-1} \text{ - Debye Screening length}$$

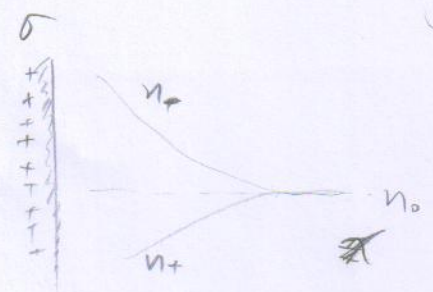
边界条件: $\frac{d\psi}{dx}\bigg|_{x=0} = -4\pi l_B \sigma, \psi\bigg|_{x \rightarrow \infty} = 0$

$$\Rightarrow \boxed{\psi(x) = \psi_0 e^{-kx}} \Rightarrow \psi_0 k = 4\pi l_B \sigma$$

ψ_0 - 表面电势

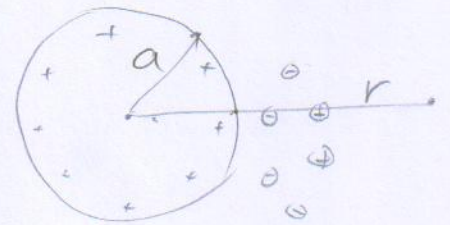
$$\Rightarrow \psi(x) = \frac{4\pi l_B \sigma}{k} e^{-kx}$$

对平板, 电势 $V(x) \sim \frac{e^{-kx}}{k}$



对带电球形颗粒 (球对称):

PB方程: $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d\psi}{dr}) = 8\pi l_B n_0 \sinh\psi(r)$



Debye-Hückel: $\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = k^2 \psi$

$$\Rightarrow \psi(r) = \psi_0 \frac{a}{r} e^{-k(r-a)} = \psi_0 \frac{a}{e^{-ka}} \cdot \frac{e^{-kr}}{r}$$

其中 ψ_0 由边界条件 $\frac{d\psi}{dr}\bigg|_{r=a} = -4\pi l_B \sigma$ 求解

$$\psi_0 = \frac{a}{1+ka} 4\pi l_B \sigma$$

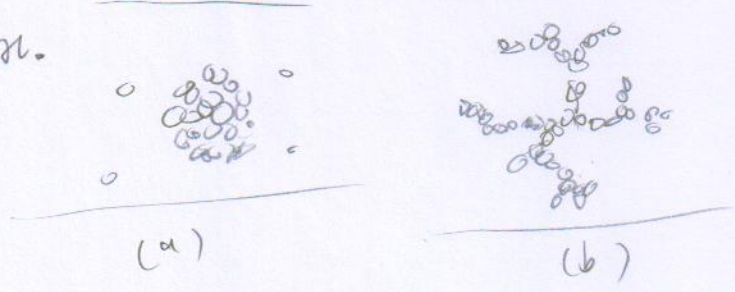
胶体粒子之间的作用: DLVO理论

胶体聚集的标准理论: DLVO (Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek)

描述 van der Waals 吸引力与静电排斥力的平衡。

胶体稳定性: 高浓度的性质。低浓度体积分数中, 粒子分散在溶液中, 而高浓度下粒子会聚集 (这个过程叫絮凝-flocculation), 在溶液中会形成固体状聚集体。

- a. 如果只有 Van der Waals 力, 聚集体是紧密堆积的结构 (胶体粒子间距与直径差不多), 是紧密相分离;
- b. 而如果吸引力特别强, 将可成由扩散到后支配的非平衡聚集结构, 是疏松的, 粒子将沿着聚集体外部填充空隙的洞孔。

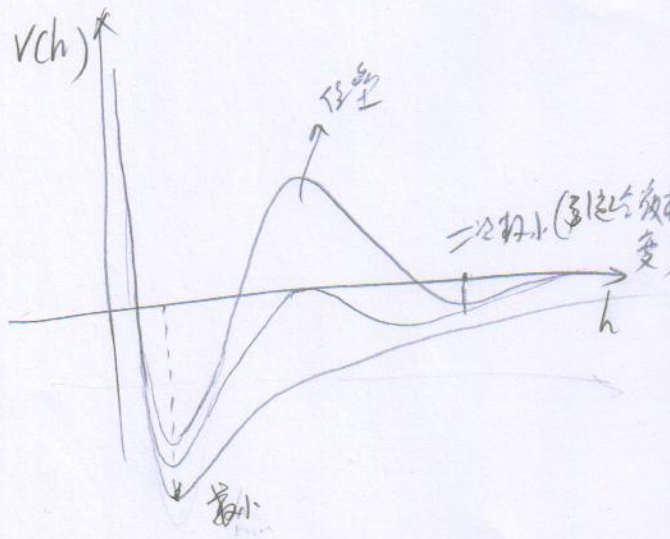


让胶体粒子表面带电可引入电荷排斥力, 此时可能稳定胶体粒子使其不聚集。

体系总自由能有全局最小值 (聚集态), 也有一个极值 (长时间存在的亚稳态)

如果两个极小值之间的排斥能垒足够高 ($> k_B T$),

布朗运动的粒子可克服该位能进入极小值, 系统可在亚稳态。加盐后, 斥散效应明显, 排斥力范围强度都减小, 系统会聚集。



如两块平板:

$$V(h) = V_{attr} + V_{repulsive}$$

$$V_a = -\frac{A}{12\pi h^2}$$

$$V_r = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}{k} \cdot e^{-kh}$$

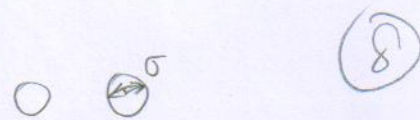
→ 可计算平衡位置。由于位能高, 则二次极小值对于分子间的范德瓦耳力会引起气-液相变!

空间稳定作用: 将高分子链接枝到胶体粒子表面形成保护层。

但如果高分子吸附到液体上, 形成桥连, 则可能引起絮凝!



胶体体系的 depletion 力: 布朗运动的排斥



对两个单独运动的胶体粒子(半径为R)

小球(半径为a/2)不能到达的区域为(每个胶体粒子)

$$V = 2 \times \frac{4}{3} \pi (R + a/2)^3$$

而当两球接近时, 两虚线界定的阴影区域为小球不能到达区域, 减少的体积, V_{PA} 如下计算. (当 $2R < h < 2R + a$)

而当两球接近时, 两虚线界定的阴影区域为小球不能到达区域, 减少的体积, V_{PA} 如下计算. (当 $2R < h < 2R + a$)

$$V_{PA} = \int_{h/2}^{R+a/2} \pi r^2 dx \quad (r^2 = (R + \frac{a}{2})^2 - x^2)$$

$$V_{PA} = 2\pi \int_{h/2}^{R+a/2} [(R + \frac{a}{2})^2 - x^2] dx$$

$$= 2\pi \left[(R + \frac{a}{2})^2 x - \frac{x^3}{3} \right]_{h/2}^{R+a/2} = 2\pi \left\{ \frac{2(R + \frac{a}{2})^3}{3} - (R + \frac{a}{2})^2 \frac{h}{2} - \frac{(R + \frac{a}{2})^3}{3} + \frac{1}{3} (\frac{h}{2})^3 \right\}$$

$$= \frac{4\pi}{3} (R + \frac{a}{2})^3 \times \left(1 - \frac{3h}{4(R + \frac{a}{2})} + \frac{h^3}{2 \cdot 2^3 \cdot (R + \frac{a}{2})^3} \right) \quad \text{令 } D = 2R + a$$

$$= \frac{\pi}{6} D^3 \times \left(1 - \frac{3h}{2D} + \frac{h^3}{2D^3} \right), \quad 2R < h < D$$

因此对小的粒子来说, 其可得体积变为 (V 为体系总体积, N 为粒子的数目)

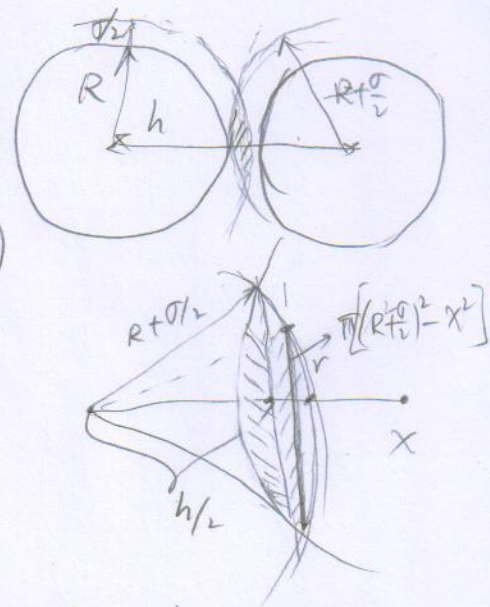
$$V' = V - V_{PA}$$

$$F = -TS = -k_B T \ln \left(\frac{V'^N}{N^N V^N} \right) = F_{id} - N k_B T \ln \left(\frac{V'(h)}{V} \right)$$

$$\Rightarrow \text{两球之间的 depletion 力为 } V(h) = -N k_B T \frac{\pi D^3}{6} \left[1 - \frac{3h}{2D} + \frac{h^3}{2D^3} \right] \quad (n = \frac{N}{V})$$

$$\text{所以 } P_{osmotic} = \frac{N}{V} k_B T, \text{ 相互作用力 } F_{dep} = -P_{osm} \cdot V_{PA}$$

被 depletion 力与 $k_B T$ 为一级, 导致胶体粒子聚集. 实际中小球是高分子的 coil.



胶体晶体：熵导致有序。

液体存在是由于分子间有吸引力。(范德瓦耳力)
对硬球体系(只有排斥相互作用), 其哈密顿量为为什么给出?
(这组中蒸发液体)

当 $\phi_c > \phi^*$ (~ 0.545), 硬球流体自发形成晶体; 计算机模拟证实。

物理起源: 晶体硬球为更有序, 其比液体态具有更大的有序度, ~~有序~~。

简单讲, 球形堆积比无序更有利, 每个球拥有更为可移动的空间。

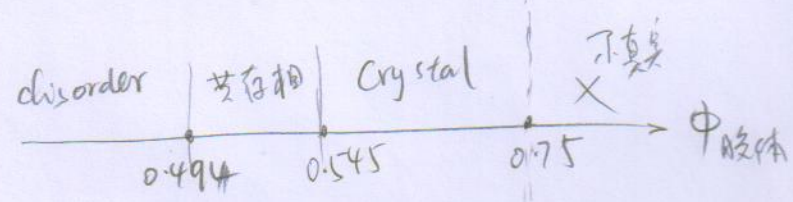
按粒子最紧密堆积, 则 $\phi \sim 0.74$, (为 hcp 或 fcc 结构)

按无序堆积, $\phi = 0.64$, (原约做实验证明), 所有球紧紧挤在一起, 如果整齐排列它们, 还会腾出额外 10% 的空间。

球体倾向于整个空间中漫游, 如液体中, 但被过的球体因被非常拥挤以至于产生相互阻碍, 球体会相互妥协, 结果是把自已限制在晶体单元中, 失去四处漫游的自由, 但补偿了更多的“私人”空间。

因此, 硬球胶体结晶从密堆积来看, 高浓度下结晶堆积更有效。但让人惊异的是在胶体晶体会在更低的 ϕ 的体积分数下出现。

实验上, 在 $\phi = 0.494$ 时有一个突然的转变到晶体相其中 $\phi = 0.545$ 。这是真的相变, 如果准备一个中等体积分数的悬浮液, 它会分成两个共存相。(两相变)



实质上, 硬球胶体粒子间会产生有效的排斥力, 这种有效的排斥力使得它们自发地排列成有序相的晶体。

