Derjaguinov približek

Miha Čančula

13. maj 2013

1 Izpeljava

Vzemimo dve veliki krogli s polmeroma R_1 in R_2 na majhni medsebojni razdalji D. Če sta oba polmera mnogo večja od razdalje med sferama, k sili med njima prispeva le interakcija med tankimi obroči na obeh sferah, ki so od zveznice med sferama oddaljeni x in imajo $2\pi x \, \mathrm{d}x$. Skupna sila med dvema sferama je torej enaka

$$F(D) = \int_{r=0}^{r=\infty} 2\pi r \, \mathrm{d}r f(Z) \tag{1}$$

kjer je Z razdalja med tankima obročema na oddaljenosti x od zveznice, $f(Z)$ pa sila na enoto površine med dvema ravnima površinama. Za majhne r lahko kroglo približamo s parabolo in dobimo zvezo med Z in r kot

$$Z = D + z_1 + z_2 = D + \frac{r^2}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{2}$$

$$\mathrm{d}Z = \frac{r^2}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) r \, \mathrm{d}r \tag{3}$$

Izraza lahko vstavimo v enačbo (1) in dobimo

$$F(D) \approx \int_D^\infty 2\pi \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^{-1} f(Z) \, \mathrm{d}Z = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\right) W(D) \tag{4}$$

kjer je $W(D)$ interakcijska energija na enoto površine med dvema ravnima površinama na razdalji D. Ker je $f(Z)$ sila na enoto površine, je njen integral

$$W(D) = \int_D^\infty f(Z) \, \mathrm{d}Z \tag{5}$$

enak delu, ki ga moramo opraviti, da plošči z razdalje D razmaknemo neskončno daleč. To delo pa je po definiciji enako interakcijski energiji med ploščama. Tu sta tako $f(Z)$ kot $W(D)$ sta definirani na enoto površine.

2 Drugačne geometrije

V gornji izpeljavi smo dejstvo, da imamo opravka ravno s sferami in ne s kakšnimi drugimi zaobljenimi površinami, upoštevali le pri zvezi med Z in r. Zelo podobno izpeljavo lahko ponovimo tudi za drugačne geometrije, na primer za interakcijo med sfero in ravno ploščo, ali pa med prekrižanima valjema.

Geometrija	$Z - D$	$\mathrm{d}Z$	$F(D)/W(D)$
Dve sferi	$\frac{r^2}{2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$	$\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) r\ \mathrm{d}r$	$2\pi\left(\frac{R_1R_2}{R_1+R_2}\right)$
Enaki sferi	$\frac{r^2}{R}$	$\frac{2}{R} r\ \mathrm{d}r$	πR
Sfera in plošča	$\frac{r^2}{2R}$	$\frac{1}{R} r\ \mathrm{d}r$	$2\pi R$
Prekrižana valja	$\frac{x^2}{2R_1}+\frac{y^2}{2R_2}$	$\frac{x\ \mathrm{d}x}{R_1}+\frac{y\ \mathrm{d}y}{R_2}$	$2\pi\sqrt{R_1R_2}$

Tabela 1: Razmerje med silo med ukrivljenima površinama $F(D)$ in energijo interakcije med ravnima površinama $W(D)$ za nekaj značilnih geometrij

2.1 Sfera in plošča

Silo med sfero in ravno ploščo lahko izračunamo kar kot limito, ko se polmer ene izmed sfer približuje neskončno.

$$F(D) \approx 2\pi R \cdot W(D) \tag{6}$$

2.2 Prekrižana valja

V tem primeru nimamo osne simetrije, zato integral $\int 2\pi r\ \mathrm{d}r$ nadomestimo z $\int\ \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y$. Razdalja med točkama na valjih Z je odvisna od x in y posebej.

$$F(D) = \iint_{-\infty}^{\infty} f(Z)\ \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y \tag{7}$$

$$Z = D + \frac{x^2}{2R_1} + \frac{y^2}{2R_2} \tag{8}$$

Primer, ko imata oba valja enak polmer, je enostaven, saj je $Z = \frac{x^2+y^2}{2R}$ odvisen le od oddaljenosti od zveznice, enako kot pri sferah. Integral pa lahko izračunamo tudi za dva različna valja s spretno zamenjavo spremenljivk, nampreč $\tilde{y} = y\sqrt{R_1/R_2}$. Sila med valjema lahko izračunamo kot prej

$$Z = D + \frac{x^2+\tilde{y}^2}{2R_1} = D + \frac{r^2}{2R_1} \tag{9}$$

$$\mathrm{d}Z = \frac{x\ \mathrm{d}x}{R_1} + \frac{\tilde{y}\ \mathrm{d}\tilde{y}}{R_1} = \frac{r\ \mathrm{d}r}{R_1} \tag{10}$$

$$F(D) \approx \int_D^{\infty} \sqrt{\frac{R_2}{R_1}} 2\pi R_1 f(Z)\ \mathrm{d}Z = 2\pi\sqrt{R_1R_2}W(D) \tag{11}$$

kjer je faktor $\sqrt{R_2/R_1}$ Jacobijeva determinanta prehoda iz koordinate (x, y) na $(x, \tilde{y})$.

3 Primer: Deplecijska interakcija

Deplecijsko silo med kroglicami smo pri tem predmetu že obravnavali, enaka je

$$\mathcal{F}(h) = -\pi \frac{N}{\beta V} \left(R + \frac{2\sigma - h}{2} \right) \left(R + \frac{2\sigma + h}{2} \right) \tag{12}$$

kjer je N/V številska gostota kroglic, R polmer sfer in σ polmer kroglic. Razdalja med sferama h je definirana kot razdalja med središči sfer. Izraz velja za $2R \leq h \leq 2R + 2\sigma$, povsod drugje je sila enaka nic. Za konsistenco z zapisom v prejšnjem poglavju sem raje uporabljal spremenljivko $D = h - 2R$, ki predstavlja razdaljo med površinama sfer. Sila je neničelna, če je $D \leq 2\sigma$.

Deplecijsko interakcijo med ravnima izračunamo podobno, le da je izračun preseka prepovedanih prostornin enostavnejši. Ta je enak kar

$$V' = A(2\sigma - D) \tag{13}$$

iz česar dobimo izraz za prosto energijo (spet pišem le izraz za primer, ko je $V' > 0$)

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln C(T) + \frac{N}{\beta} (\ln V - \frac{V'}{V}) \tag{14}$$

Tu je V celotna prostornina posode, ki ni odvisna od h. Odvisnost od razdalje med ploščami se skriva le v V'. Interakcijsko energijo med ploščama lahko enačimo s členom, ki je odvisen od h, zanima nas pa le energija na enoto površine.

$$W(h) = \frac{N}{\beta V} (D - 2\sigma) \tag{15}$$

Derjaguinov približek trdi, da se izraža (12) in (15) razlikujeta le za multiplikativno konstanto πR. Da to preverimo najprej zapišemo silo med sferama z medsebojno razdaljo D

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(D) &= -\pi \frac{N}{\beta V} \left(\sigma - \frac{D}{2} \right) \left(\sigma + \frac{D}{2} + 2R \right) && (16) \\ &\approx -\pi \frac{N}{\beta V} \left(\sigma - \frac{D}{2} \right) \cdot 2R && (17) \\ &= \pi R \frac{N}{\beta V} (D - 2\sigma) = \pi R \, W(D) && (18) \end{aligned}$$

V drugi vrstici smo upoštevali, da sta razdalja med sferama D in polmer kroglic σ mnogo manjša od polmera sfer R. Zgornja zveza je enaka tisti za enaki sferi v Tabeli 2, kar potrjuje veljavnost Derjaguinovega približka.

Literatura

[1] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces.* Academic Press (1992).

[2] D. F. Evans in H. Wennerström. *The Colloidal Domain.* Wiley (1999).