

# Long-Range Attractive Forces

Dong-Myung Shin

Hongik University

Department of Chemical Engineering

## Attractive Forces – Introduction

- **COVALENT FORCES** - attractive force b/w nonionic molecules
- electrons are share (exchange integral) - 원자의 성질은 약간  
일음
- **METALLIC BONDS** - sharing of electrons among a number of  
atoms.
- 결합 원자의 성질이 결합되지 않은 자유 금속 원자의 성질과 다  
름
- 공유결합을 하게 되면, 분자내 원자 간의 거리, 방향, 각 등이 결정된  
다.
- **Valency** : 원자가 갖고 있는 근본적인 성질이고, 결합된 다른 원자  
의 수를 결정할 수 있게 한다.
- 결합수, 결합 길이, 방향성 등이 원자나 원자가 결합되어 형성된 분자  
들이 3차원적인 구조나 형태, 모양 등을 만드는데 결정하게 된  
다. 예) **diamond**, 흑연

# Attractive Forces – Introduction

공유결합의 특성 ; **short range (0.1 -0.2nm)**

, **very localized in the bonding region b/w atoms**

**Energy : 150 - 900 kJ/mol (~100 -300kT)**

화학적인 반응에 의하여 형성되기 때문에 **chemical force**로 구분된다.

이것과는 다르고, 원자가 화학적 결합을 하지는 않은 상태에서 원자간 결합 길이 보다 먼 거리에서 상호간 친화력을 갖는 것을 **physical interaction**이라 부르고 이는 **physical force**에 기인한다고 구별한다.

- **no electronic transformation**
- **can be equally strong bond as covalent bond.**
- **lack of specific characteristics. (no fixed stoichiometry, directionality...)**
- **also disturbs the electronic configurations of atoms involved.**

**Colloid system**에서는 매우 중요하다.

# Attractive Forces – Introduction

- 공유결합 세기

Table 4.1. Characteristic strengths of covalent bonds.

Bond type	Strength (kJ mol <sup>-1</sup> )	Bond type	Strength (kJ mol <sup>-1</sup> )
F---F (F <sub>2</sub> )	<u>150</u>	C---H (CH <sub>4</sub> )	<u>430</u>
N---O (NH <sub>2</sub> OH)	200	O---H (H <sub>2</sub> O)	460
C---O (CH <sub>3</sub> OH)	340	C=C (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	600
C---C (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	360	C=O (HCHO)	690
Si---O	370	C≡N (HCN)	870

# Attractive Forces – long-range physical forces

## THE ROLE OF LONG-RANGE PHYSICAL FORCES

**In Vacuum: separation of surface** → increase in free energy (2장 그림 2.3 참조) 떨어질수록 에너지가 높기 때문에 **net force acting b/w two surfaces** → attractive

**eg. biological structures - cell walls, protein의 secondary and tertiary structures:** 공유 결합보다 긴 거리에서의 **inter- and intra-molecular interaction**으로 인해서 이런 집합체와 형태가 유지된다.

**colloid separations, foams and emulsions: energy maximum**을 형성하도록 하여 이런 것들이 어떤 최소한의 거리를 유지하도록 하면 서로 합쳐지거나 뭉치는 것을 막거나 늦출 수 있다.

**Interaction b/w individual atoms and molecules**이 중요하며, 표면은 **integration of those interactions**으로 생각할 수 있다.

# Attractive Forces – CLASSIFICATION OF PHYSICAL FORCES

## Fundamental physical forces:

coulombic or electrostatic interactions (공유결합보다-거리 큼)

van der Waals forces

**Coulombic interaction**이 물리적인 힘으로는 가장 세다. (공유결합과 크기 비슷)

그러나, **system** 안에 있을 때에는 가장 흔하게 볼 수 있는 상호 작용 아님!

이유: 항상 반대 전하의 이온과 같이 있기 때문이다. (매우 중요함!)

**van der Waals interaction**은 대부분 한가지를 이야기 하나, 그 안에는 세가지 유형의 원자간 또는 분자간 상호 작용이 있다.

이중 두 가지는 **Coulombic interaction** 과 비슷함.

나머지 한가지는 양자 역학적인 원리에 근거함.

# Attractive Forces – Coulombic interactions

## Coulombic or Electrostatic Interactions

$Q_1$ 과  $Q_2$ 의 전하에 대하여, 상호 작용하는 자유에너지,  $W(r)$ 은

$$W(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad (4.1)$$

$\epsilon_0$ 는 진공 또는 빈공간의 **permittivity**

$\epsilon$ 는 매질의 **permittivity** 또는 **dielectric constant** (유전상수)

식의 오른쪽이 쉽게 쓰여질 수 있는 형태로,

$z$ 는 원자가이고(**valency**),

$e$ 는 전하(=1.602 X 10<sup>-19</sup> coulombs, C)를 나타낸다

# Attractive Forces – Coulombic interactions

## Coulombic or Electrostatic Interactions

힘은 자유에너지를  $r$ 에 대하여 미분하면 됨으로,

$$F_C = dW(r) / dr = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (4.2)$$

같은 종류의 전하  $\rightarrow$   $w(r)$ 과  $F$ 가 모두 양: **repulsive interaction** .

다른 종류의 전하  $\rightarrow$   $w(r)$ 과  $F$ 가 모두 음: **attractive interaction**

$r$  ; minimum (in contact)  $\rightarrow$  force is maximum

eg.) NaCl  $r \approx 0.276$  nm. **Binding energy** 계산은 ?

$$W(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} = \frac{(-1)(+1)(1.602 \times 10^{-19})^2}{4\pi(8.854 \times 10^{-12})(0.276 \times 10^{-9})} = -8.4 \times 10^{-19} \text{ J}$$



## Attractive Forces – Coulombic interactions

**Thermal energy** 에 대한 소고:  $kT$

**k: Boltzmann's constant,**

**T: absolute temperature (K)**

**At room temperature ( $\approx 300\text{K}$ )**

$$kT = (1.38 \times 10^{-23})(300) = 4.1 \times 10^{-21} \text{ J}$$

*Interaction Energy of NaCl  $\approx 200kT$*

*average covalent bond energy  $\approx 220kT$*

**Coulombic energy  $\approx$  covalent bond energy (모두 약 200 kT)**

거리가 얼마쯤 되면 **Coulombic energy**가 **thermal energy (kT)**로 떨어지는  
가?

**60nm (separation distance)** – 분자나 원자로서는 상당히 먼 거리이다.

# Attractive Forces – Coulombic interactions

## Influence of Solvents

Reference state:  $r = \infty$ .

Condensation in gas state: surroundings are vacuum.

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \quad \text{and} \quad \epsilon = 1$$

Condensation in condensed liquid:  $\epsilon$ 는 액체의 유전상수이다.

액체의 경우  $\epsilon$ 는 탄화수소의  $\epsilon=2$ 에서 물의  $\epsilon=80$ 사이의 값이다.

진공이 아닌 경우에는 **Coulombic interaction**이 중간에 있는 물질에 상당히 큰 영향을 받는다.

식 4.2로 계산한 값과 실제 측정치는 매우 다를 수 있다.

예: 실험치는 **Fc**값이  $1/r^4$ 보다 빠르게 줄어든다. 그러나 계산치는  $1/r^2$ 에 비례.

이러한 이유 중 큰 것은 반대 이온에 의한 **screening effect** 때문이다.

그래도, **Coulombic interaction**은 공유결합 보다 먼 거리에서 상당히 큰 비중을 갖고 강하게 작용하는 힘이다.

# Attractive Forces – Dipole interactions

## Dipoles and Polarization Phenomena

**Permanent Dipoles:** which has polar nature to the molecules.

**Induced Dipoles:** becomes polar by interactions

w/ charged species, dipoles, or non-polar molecules

**Dipoles by differences in electronegativity of the covalently bonded atoms.**

예)  $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$  (found in many organic molecules)

-  $+\text{NH}_3-\text{COO}^-$  (amino acids ; usually zwitterions)

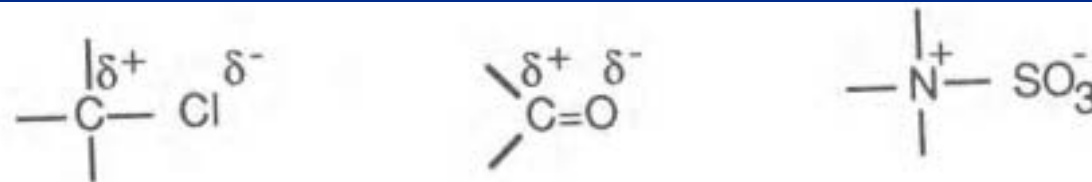


Figure 4.1. Typical dipolar molecular structures.

# Attractive Forces – Dipole interactions

## The Dipole Moment

- ← unsymmetrical distribution of electron density within a molecule.
- : formal charge separation or difference in electronegativities

### definition

$$\mu = q \times l \quad (4.3)$$

***l*** : distance b/w the two charges, +*q* and -*q* of the dipole.

For zwitterionic species,  $q = \pm e$  and charge separation  $l = 0.1 \text{ nm}$ .

where **D is Debye unit =  $3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$** .

예 : Chloroform,  $\text{CHCl}_3$   $\mu = 1 \text{ D}$  , water  $\mu = 2 \text{ D}$

# Attractive Forces – Dipole interactions

- Dipole moment

**Table 4.2.** Characteristic molecular and bond dipole moments,  $\mu$  (in Debye units).

Molecule	$\mu$	Bond	$\mu$
<i>n</i> -Alkanes	0	C---C	0
Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0	C=C	0
Carbon tetrachloride (CCl <sub>4</sub> )	0	C---N	0.22
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	0	N---O	0.3
Chloroform (CHCl <sub>3</sub> )	1.06	C---H	0.4
Hydrogen chloride (HCl)	1.08	C---O	0.74
Ammonia (NH <sub>3</sub> )	1.47	N---H	1.31
Methanol (CH <sub>3</sub> OH)	1.69	O---H	1.51
Acetic acid (CH <sub>3</sub> COOH)	1.7	C---Cl	1.5-1.7
Water (H <sub>2</sub> O)	1.85	F---H	1.94
Ethylene oxide (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	1.9	N=O	2.0
Acetone (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	2.85	C=O	2.3-2.7
<i>N,N</i> -Dimethyl formamide	3.82		
Acetonitrile	3.92		

# Attractive Forces – Dipole interactions

## The Polarization of Nonpolar Atoms and Molecules

Deformation due to  **$E$ -field**. (ion or external  $E$ -field)

**Polarizable**: electron cloud can be distorted by external force.

**$\alpha$  (polarizability)** : the strength of the induced dipole formed when placed under the influence of an electric field of strength  $E$ .

$$\mu_{ind} = \alpha \times E \quad (4.4)$$

**Orientation b/w induced dipole,  $\mu_{ind}$  and permanent of dipole of the molecule.**

→ complication in calculations.

반경  $R$ 이고 대칭성이 있는 원자가 전자의 전하  $-e$  한 개를 갖고 있다.

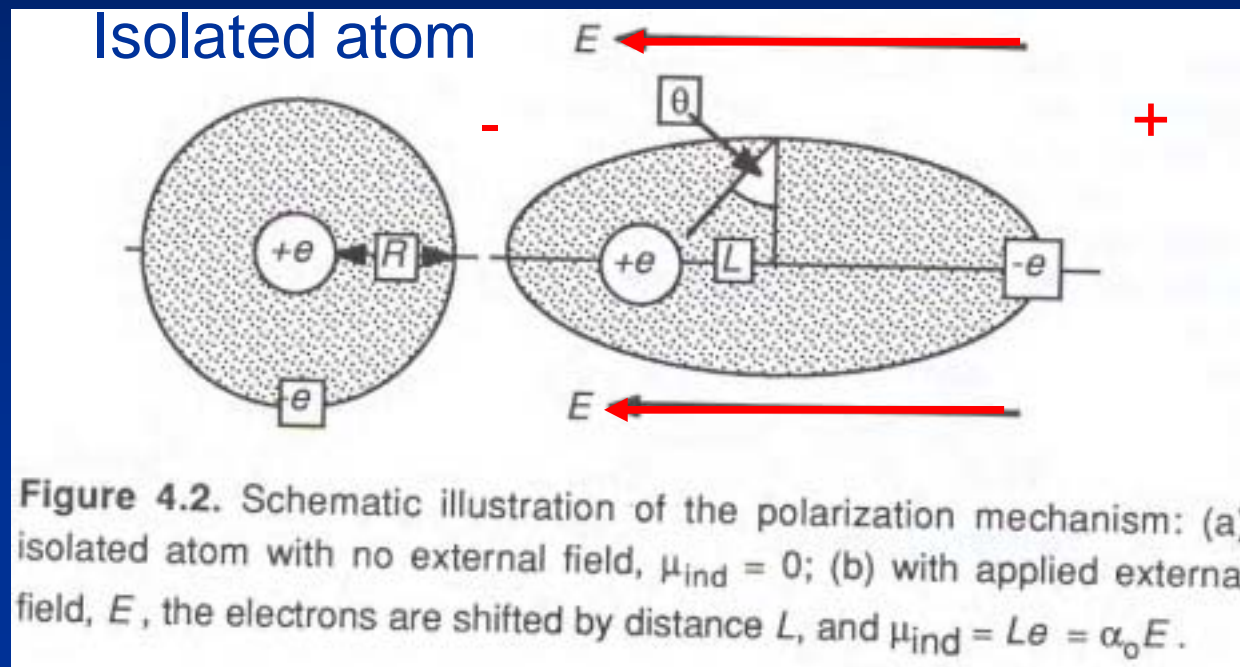
이것이 외부 전장  $E$ 에 노출 된 경우, 전자의 궤도가 핵에서  $L$ 만큼 이동된 경우.

# Attractive Forces – Dipole interactions

- **The Polarization of Nonpolar Atoms and Molecules**

## Deformation due to $E$ -field. (ion or external $E$ -field)

- 반경  $R$ 이고 대칭성이 있는 원자가 전자의 전하  $-e$  한 개를 갖고 있다.
- 이것이 외부 전장  $E$ 에 노출 된 경우, 전자의 궤도 핵에서  $L$ 만큼 이동된 경우.



## Attractive Forces – Dipole interactions

- **The Polarization of Nonpolar Atoms and Molecules**

**Induced dipole**,  $\mu_{ind}$ 은 전장  $E$ 에 의하여 전자에 영향을 미치는 외부 힘인  $F_{ext}$ 에 의하여 결정된다.

$$F_{ext} = e \times E \quad (4.5)$$

이 힘이 전자와 핵 사이의 당기는 힘과 균형을 이루게 된다.

$$F_{int} = (e / 4\pi\epsilon_0 R^3) \times \mu_{ind} \quad (4.6)$$

평형에서 두 힘이 같으므로  $F_{int} = F_{ext}$

$$\mu_{ind} = 4\pi\epsilon_0 R^3 E = \alpha_0 E \quad (4.7)$$

여기서 **polarizability**  $\alpha_0$ 는

$$\alpha_0 = 4\pi\epsilon_0 R^3 \quad (4.8)$$

원자나 전자 주위의 전자가 이동되는 것으로, **electronic polarizability**라 부르고,

단위는  $C^2m^2J^{-1}$ 이다. 일반적으로 예측할 때, **polarizability**는 반경의 3승에  $4\pi\epsilon_0$ 를 곱한 값보다 같은 order이거나 약간 작다.



## Attractive Forces – Dipole interactions

- **The Polarization of Nonpolar Atoms and Molecules**

예: 물의 경우  $\alpha_0 / 4\pi\epsilon_0 = 1.48 \times 10^{-30} \text{ m}^3$

으로 R값은 대략 **(0.114nm)<sup>3</sup>**이다. 이 값은 물의 반경 **(0.135nm)<sup>3</sup>**보다 약 **15%** 작다.

표 4.3를 보면 원자나 분자의 **polarizability**가 있다. 이들을 잘 조합하면 분자의 **polarizability**를 약간의 오차를 갖고 계산할 수 있다.

비공유전자나 **aromatic group**과 같이 복잡하게 연결된 경우에는 결합이나 그룹 값을 사용하여 계산하여야 한다.

# Attractive Forces – Dipole interactions

- Electronic Polarizability

분자가 크기에 따른  
영향

acetone

Benzene

Diethyl ether

Styrene

계산해 보자.

Table 4.3. Electronic polarizabilities of typical atoms, molecules, bonds, and molecular groups, in units of  $\alpha_0 / 4\pi\epsilon_0$  ( $\text{\AA}^3$ ).

Atoms and molecules					
He	0.20	NH <sub>3</sub>	2.3	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	4.3
H <sub>2</sub>	0.81	CH <sub>4</sub>	2.6	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.5
H <sub>2</sub> O	1.48	HCl	2.6	Cl <sub>2</sub>	4.6
O <sub>2</sub>	1.60	CO <sub>2</sub>	2.6	CHCl <sub>3</sub>	8.2
Ar	1.63	CH <sub>3</sub> OH	3.2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10.3
CO	1.95	Xe	4.0	CCl <sub>4</sub>	10.5
Bond polarizabilities					
Aliphatic C---C	0.48	Aliphatic C---H	0.65	C=C	1.65
Aromatic C=C	1.07	N---H	0.74	C---Cl	2.60
Molecular groups					
C---O---H	1.28	CH <sub>2</sub>	1.84		
C---O---C	1.13	C=O	1.36		

## Attractive Forces – Polarization of Polar Molecules

- **The Polarization of polar Molecules**

식 4.7은 구형의 분자나 원자의 **electronic polarizability**에 관한 내용이다.

만약 **permanent dipole moment**를 갖고 있는 경우, 자유롭게 회전한다면 시간에 대하여 적분하면 실질적인 **dipole moment**는 0이다.

그러나, **E field**가 걸리게 되면, 전기장에 의한 **induced orientational dipole**이 생성되게 된다. 이것이 **orientational polarizability**와 연관되게 된다.

**permanent dipole**이 **E field**에  $\theta$ 만큼의 각을 갖는다고 하면, **field**내에서의 에너지는 다음과 같다.

$$w(r, \theta) = -\mu E(r) \cos \theta \quad (4.9)$$

시간에 평균한 **induced dipole moment**는

$$\mu_{ind} = \mu^2 E / kT \langle \cos^2 \theta \rangle = (\mu^2 / 3kT) E, \quad \mu E \ll kT \quad (4.10)$$

## Attractive Forces – Polarization of Polar Molecules

- **The Polarization of polar Molecules**

$$\mu_{ind} = \mu^2 E / kT \langle \cos^2 \theta \rangle = (\mu^2 / 3kT)E, \quad \mu E \ll kT \quad (4.10)$$

이 식에서 보면,

$\mu_{ind}$ 는  $E$ 에 비례하고, 는 전체 **polarizability**에 추가적으로 작용된 부분이다.  
부가적인 부분이 바로 **orientational polarizability**이다.

전체 **polarizability**는 **electronic polarizability**에 **orientational polarizability**의 합이다.

$$\alpha = \alpha_0 + \mu^2 / 3kT \quad (4.11)$$

예) permanent dipole이 1D인 분자의 300K에서의 orientational polarizability는?

$$\begin{aligned} \alpha_{orient} &= (3.336 \times 10^{-30})^2 / 3(1.38 \times 10^{-23})300 \\ &= 9 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} = (4\pi\epsilon_0)8 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

이 값은 표4.3 유사한 크기의 값이다.

매우 극성인 물질이 극성인 용매에 녹아 있는 경우나 (Li 이온이 물에) 분자운동이 제한된 매질에 있는 경우에는  $E$ 에 비례하지 않는다.

# Attractive Forces – ion-dipole interactions

- **Ion Dipole interactions**

전하  $Q$ 가 **dipole** 길이가  $l$ 이고 **moment**가  $\mu$ 인 극성분자에서  $r$ 만큼 떨어져 있다.

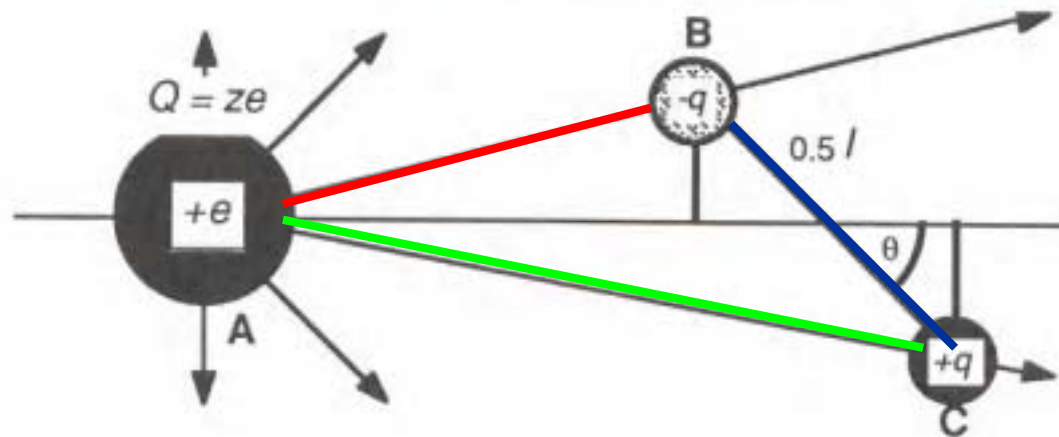
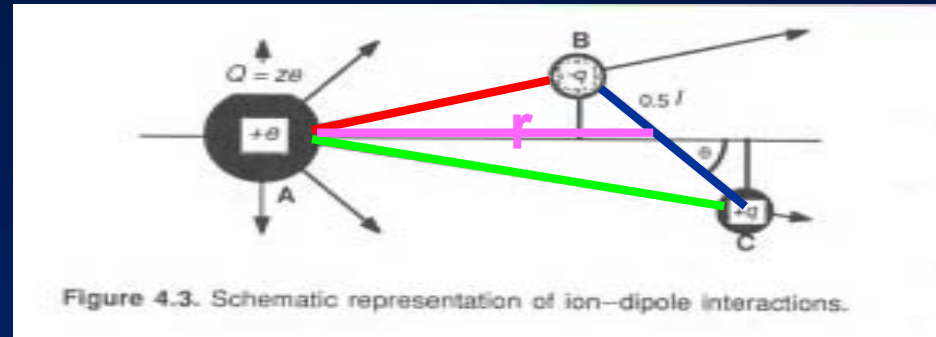


Figure 4.3. Schematic representation of ion--dipole interactions.

$$w(r) = -\frac{Qq}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[ \frac{1}{AB} - \frac{1}{AC} \right] \quad (4.12)$$

# Attractive Forces – ion–dipole interactions

- Ion Dipole interactions



$$w(r) = - \frac{Qq}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[ \frac{1}{AB} - \frac{1}{AC} \right] \quad (4.12)$$

$$AB = \left\{ \left[ r - (1/2) \times l \cos \theta \right]^2 + \left[ (1/2) \times l \sin \theta \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4.13)$$

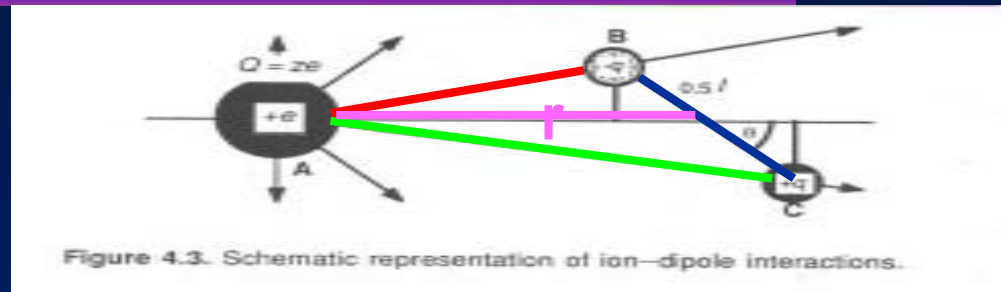
$$AC = \left\{ \left[ r + (1/2) \times l \cos \theta \right]^2 + \left[ (1/2) \times l \sin \theta \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4.14)$$

**Dipole length** 보다 충분히 먼 거리에서의 상호작용에너지는 다음과 같다.

$$w(r) = - \frac{Qq \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} = - \frac{(ze)\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (4.15)$$

# Attractive Forces – ion–dipole interactions

- Ion Dipole interactions



여기서, ion  $Q$ 와 길이가  $0$ 이고 moment가  $\mu$ 인 point dipole사이의 이론적인 상호작용이 4.15에 있다. 그러나, point dipole을 상상하기는 어려울 것이다.

그림 4.3에서 dipole이 멀리 향하고 있으면 ( $\theta=0^\circ$ ), 힘은 잡아당기는 방향으로 되고, interaction은 most negative value가 된다.

반대이면 ( $\theta=180^\circ$ ) 밀어내는 힘이 작용하게 되고, 상호작용 값은 가장 + 값이 된다.

[+] [ $\delta^- \rightarrow \delta^+$ ] ( $\theta=0^\circ$ )  $W = \text{most negative}$

물론 point dipole은 존재하지 않으므로, 위 식으로 계산된 값은 오차가 있으리라 예상할 수 있다. 이러한 오차는  $r$ 이  $2l$  (dipole 길이의 두배)에 접근할 때에 큰 문제가 된다. 따라서 거리가 어느 정도 떨어져 있고, dipole의 길이가  $0.1\text{nm}$  정도일 경우에는 문제가 없다.

dipole의 길이를 감안 할 경우에는 두 끝을 나누어서 계산하면 되고, 이 때 계산된 값은 식4.15에서의 값보다 크다.

ion과 dipole이 강하게 작용하여 붙어 있는 경우,

[+][ $\delta^- \rightarrow \delta^+$ ]

# Attractive Forces – ion–dipole interactions

- **Ion Dipole interactions**

예: Li<sup>+</sup>이온과 물분자

$\mu$  (water) = 1.85D

$r_w$  (r of water) = 0.14 nm.

$r_{Li}$  (r of Li<sup>+</sup>) = 0.068 nm.

식 4.15에 적용하면

$$w(r, q = 0) = -\frac{(1.602 \times 10^{-19})(1.85 \times 3.336 \times 10^{-30})}{4\pi(8.854 \times 10^{-12})[(0.14 + 0.068) \times 10^{-9}]^2} = -2.05 \times 10^{-19} J$$

이 값은 mol당으로 계산하면 ( $6.023 \times 10^{23}$ )을 곱해줌으로 123 kJ/mol이 된다.  
실험치는 142 kJ/mol이다.

실험값과 계산치가 비슷한 값을 보여준다. 이러한 상호작용은 양이온 주변에서 물의 구조적 변화를 알아보는 데 중요한 정보를 준다. 특히 고공에서 구름 안에 있는 물에 양이온 주변에서 물방울로 nucleation 되는 과정에 도움을 줄 수 있다.

위의 계산 값은 매질의 dielectric constant가 1이라고 가정한 것이다. 액체 매질인 경우에는 위의 상호 작용이 약 80배 정도 떨어지게 된다. 그러나, 2가, 3가의 작은 금속이온에서는 kT에 비하여 상당히 큰 힘으로 상호 작용함을 알 수 있고, 1가 이온의 경우에도 무시할 수 없다.

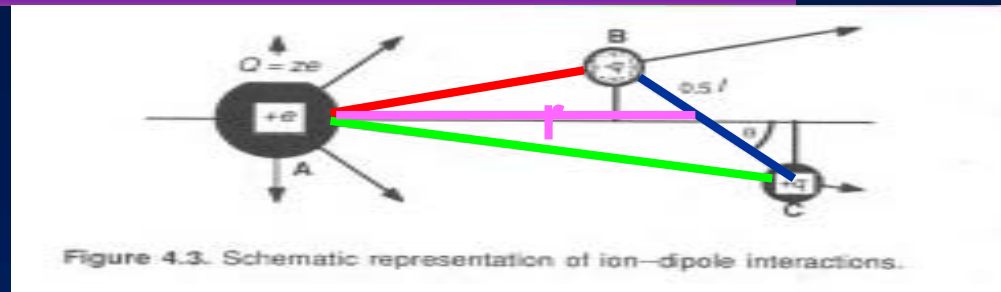
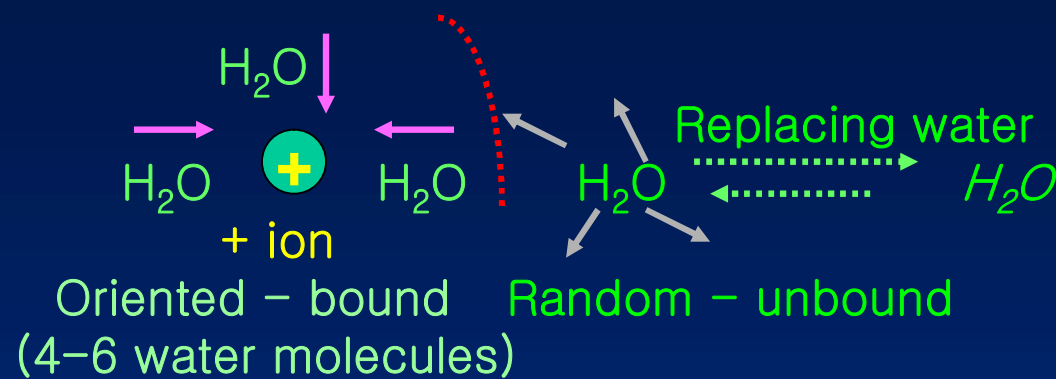


Figure 4.3. Schematic representation of ion–dipole interactions.



# Attractive Forces – ion-solvation

- **Ion Solvation**



## **Free energy change in approaching water to the ion**

**For randomly oriented water :  $\Delta G = 0$**

**For bound or oriented water :  $\Delta G < 0$**

**Hydrated water can be exchanged, slowly.**

**Orientation of water to cations :  $\theta=0^\circ$**

**Orientation of water to anions :  $\theta=180^\circ$**

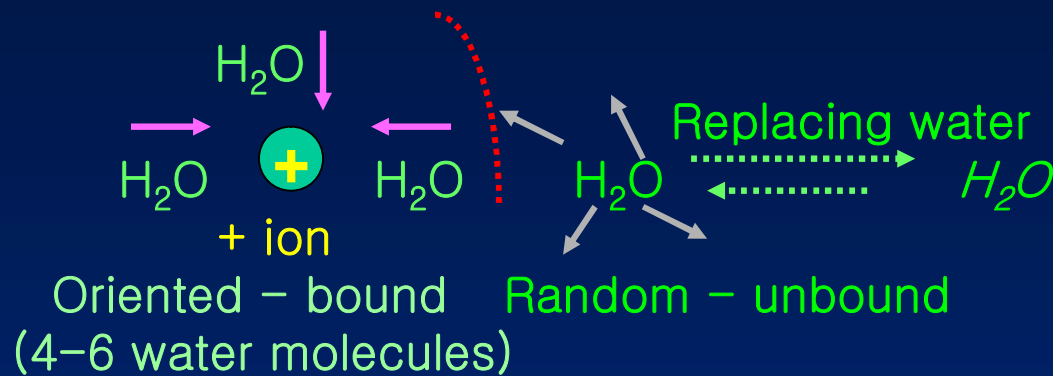
**Hydrated radius of an ion in water > crystal lattice radius of water**

**radius of ion 이 작을수록 hydrated radii 가 증가한다.**

**small ions → large hydrated radii**

# Attractive Forces – ion-solvation

- **Ion Solvation**



**ion**에 의하여 **solvation**된 영역은 **ion** 과 접해 있는 곳에만 한정되지 않고 계속 다음 분자로 영역이 증가하나 **ion** 의 영향력은 **exponentially** 감소한다. 이 영역을 **solvation zone**이라고 부른다.

- 이런 **solvation** 또는 **structuring** 영향은 **ion**간, 분자간, **colloid particle** 간, 표면간의 상호 작용에 상당히 중요하다.
- **ion** 의 영향으로 분자의 배향이 바뀌게 되어, **bulk** 와 다른 성질을 갖게 된다.
- 특히 **density, dielectric constant, conductivity** 등이 다르다.
- 특히 **dielectricity** 가 영향을 많이 받게 된다.
- 앞서 보았던 **ionic, dipolar, van der Waals** 상호 작용에 모두 유전상수가 들어간다.
- 예로 두 **ion** 이 접근할 때 유전상수가 **bulk**와 다르게 되면 상호작용 에너지도 변한다.
- 만약 유전상수가 **bulk** 보다 작게되면 (대부분 이 경우임) 상호작용은 강하게 된다.
- 반대의 경우에는 (일반적이진 않지만, 일어날 수도 있다) 상호작용이 약하게 된다.
- 따라서 용매가 관계되는 (**nuclearion, crystal growth**)등에서 이상한 현상이 발견되면 이런 것들을 고려해 볼 수 있다.

## Attractive Forces – interactions b/w ions and nonpolar molecules

- Interactions b/w ions and nonpolar molecules

비극성 분자가 **E field**를 만드는 **ion** 옆에 있게 되면,

$$E(r) = \frac{(ze)}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (4.16)$$

**Ion**은 분자에 다음과 같은 쌍극자를 유도하게 된다.

$$\mu_{ind} = \alpha E(r) = \frac{\alpha(ze)}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (4.17)$$

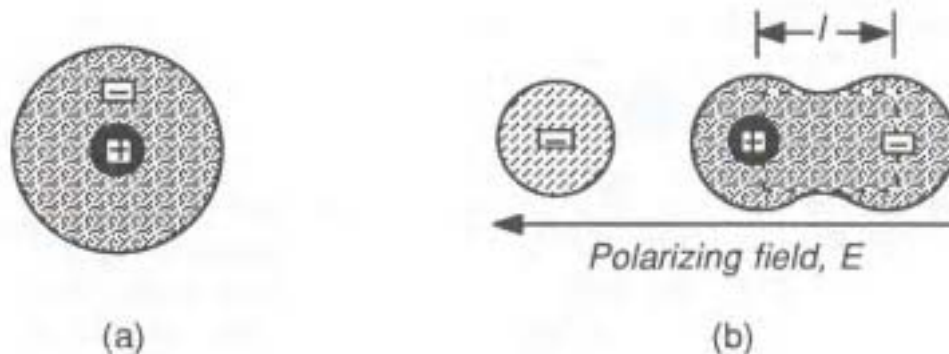


Figure 4.4. Schematic illustration of the orientation of an induced dipole of length,  $l$ , relative to a polarizing field,  $E$ .

## Attractive Forces – interactions b/w ions and nonpolar molecules

- Interactions b/w ions and nonpolar molecules

$$\mu_{ind} = \alpha E(r) = \frac{\alpha(z e)}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (4.17)$$

예) methane ( $\alpha_0 = 2.6 \times 10^{-29} \text{ C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$ ) 이 일가 이온 ( $E = 9 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$ ) 에서 **0.4 nm** 옆에 있는 경우 유도되는 쌍극자 모멘트를 계산하자.

$$\mu_{ind} = \alpha E = 4\pi\epsilon_0 (26 \times 10^{-30}) (9 \times 10^9) = 2.6 \times 10^{-29} \text{ C m} = 0.78 \text{ D}$$

## Attractive Forces – interactions b/w ions and nonpolar molecules

- **Interactions b/w ions and nonpolar molecules**

이것으로 모든 상호작용을 다 계산한 것은 아님, 생성된 **dipole**과 이온과의 추가 상호작용을 생각해 주어야 한다. 이 상호작용은 **attractive**한 작용이고, "**reactive**" field에서의 상호작용은 다음과 같은 식으로 표현 된다.

$$E(r) = \frac{-2\mu_{ind}}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} = \frac{-2\alpha E}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} = \frac{-2\alpha(ze)}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^5} \quad (4.18)$$

**Attractive force b/w ion and induced dipole** 은 다음과 같이 된다.

$$F = \frac{-2\alpha(ze)^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^5} \quad (4.19)$$

**For Overall interaction free energy**

$$W(r) = \frac{-\alpha(ze)^2}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^4} = \frac{-1}{2}\alpha E^2 \quad (4.20)$$

## Attractive Forces – interactions b/w ions and nonpolar molecules

- **Interactions b/w ions and nonpolar molecules**

식 4.20의 에너지는 **aligned permanent dipole**이 이온과 상호 작용하는 에너지의 **1/2**이다. **dipole**을 **inducing**하는 과정에서 일부에너지는 비극성 분자를 **polarizing** 하는데 쓰인다. 이 에너지는 음전하의 중심을 양전하의 중심에서 떨어뜨리는 데에 필요한 에너지이다.

$$W(r) = \frac{-\alpha(ze)^2}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^4} = \frac{-1}{2} \alpha E^2 \quad (4.20)$$

물론 이러한 **interaction** 등 **Coulombic interaction**을 이해하는 과정은 상당히 복잡하다.

## Van der Waals Forces

분자와 원자간의 상호 작용에는 4가지의 기본적인 유형이 있다.

전하를 갖고 있는 종들끼리의 **Coulombic forces**.

나머지 3가지는 **van der Waals force**에서 유래한다.

이중 2가지는 **permanent dipoles**과 **induced dipoles**이 관련된 상호 작용으로 **Coulombic interaction**과 유사하나 전하를 실제로 갖고 있지는 않다.

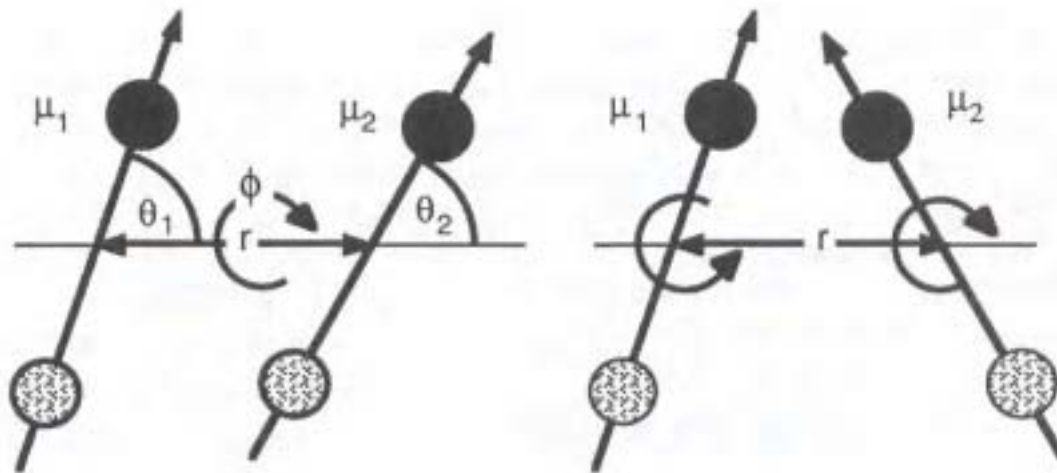
나머지 한가지는 근본적이고 어느 곳이나 있는 힘으로 다른 것 보다는 작으나 **van der Waals interaction**에 상당히 중요한 힘으로 작용한다. **London-van der Waals force** 또는 **London dispersion force** 라 부른다.

## Van der Waals Forces – Dipole-Dipole interaction

- Dipole-dipole interactions**

쌍극자 모멘트가  $\mu_1$ 이고  $\mu_2$ 인 두 개의 분자가 서로 접근하여 **dipole-dipole** 상호 작용을 할 경우 그림 4.5에서 보는 바와 같이, 거리가  $r$ 만큼 떨어진 상태에서의 상호 작용 에너지는

$$W(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\left\{\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3}\right\}[2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi] \quad (4.21)$$



(a) Fixed dipoles.

(b) Freely rotating dipoles.

Figure 4.5. Schematic illustration of dipole--dipole interactions.



## Van der Waals Forces – Dipole-Dipole interaction

- **Dipole-dipole interactions**
- 상호작용이 직선적으로 누어있을 때 가장 크다. ( $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$ )

$$W(r,0,0,\phi) = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} \quad (4.22)$$

### 진공 하에서

식 4.22에 따르면, 두 개의 서로 좋아하는 **dipole**이 최대로 상호 작용하는 상태에서 접근하면, **0.36nm** 이내이면, **kT**와 같은 값을 갖는다.

### 용매 안에서

만약에 평행한 상태로 접근하게 되면, **0.29nm**이내이어야 한다.

### condensed phase

상호작용의 크기가 줄어들게 됨으로, 최대의 상호작용을 위한 거리는 더욱 짧아지게 된다.

식 4.21은 분자간의 거리가 **dipole**의 길이보다 3배 이하가 되면 실제의 값과 많은 오차를 보여주게 된다. 분자들이 최대로 상호 작용하는 거리가 **condensed** 매질에서 분자간의 거리와 비슷하기 때문에 분자들의 **alignment**나 **binding**에 큰 영향을 주기가 어렵다.

## Dipole-dipole interactions

분자가 매우 극성이 있는 경우에는 **dipole-dipole interaction**이 중요한 기여를 하게 된다. 이러한 예외는 물 (**O---H**), **Hydrogen fluoride (F---H)**, **ammonia (N---H)**을 들 수 있다.

이러한 경우가 수소결합으로 전기음성도가 높은 원자가 가깝게 접근하게 되면, 강한 전기장에 의하여 인력으로 작용하게 된다. 이러한 수소결합으로 묶여있는 액체를 **associated liquid**라 부른다. **associated liquid**의 성질과 응용성은 화학 생물, **colloid**에서 상당히 중요하게 다루어져야 한다.

## Van der Waals Forces – Dipole-Dipole interaction

### Angle-averaged Dipolar interactions

분자간의 인력이  $kT$ 보다 작게 되면, 분자의 **rotation**이 자유롭게 되며 더 이상 일정한 각도로 **dipole**이 고정되지 않는다. 모든 각에 대하여 적분하게 되면, **0**이 되겠지만, 분자간력으로 인하여 일정한 각에 대한 중요도가 크게 됨으로, **Boltzmann weighting factor**를 생각할 수 있다. **Dipole-Dipole Interaction** 에서 **Boltzmann angle-averaged interaction**은 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

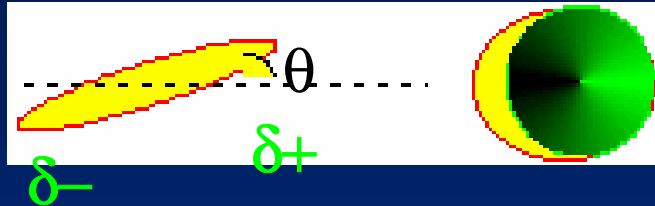
$$W(r) = -\frac{\mu_1\mu_2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 kTr^6} \quad \text{for } kT > \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} \quad (4.23)$$

**Boltzmann angle-averaged interaction**을 **Orientation** 또는 **Keesom Interaction**이라 부른다.

**Van der Waals interaction** 중 1개로 거리의 6승에 반비례하는 **term**중 하나이다.

## Van der Waals Forces – Dipole-Induced Dipole interaction

- **Dipole – Induced Dipole Interactions.**
- **interaction b/w polar molecule and non-polar molecule.**



- dipole moment= $\mu$
- 각도  $\theta$ 를 갖는 dipole에 의하여 생성된 E field는,

$$E = \frac{\mu(1+3\cos^2\theta)^{1/2}}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} \quad (4.24)$$

따라서 **interaction Energy**는

$$W(r, \theta) = -\frac{1}{2}\alpha_0 E^2 = -\frac{\mu\alpha_0(1+3\cos^2\theta)}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (4.25)$$

## Van der Waals Forces – Dipole-Induced Dipole interaction

- **Dipole – Induced Dipole Interactions.**
- **dipole moment**  $\mu$ 와  $\alpha_0$ 에 대하여 (이러한 상호작용이 분자를 배향 시키기엔 부족하다) 각도에 대한 평균값을 구해야 한다.
- 유효 상호작용  $W_{eff}(r, \theta)$  은 각도에 적분한 값이다.
- $\cos^2\theta$ 에 대한 **angle average** (각도 적분 값은)  $1/3$ 이다. 따라서, 이 상호작용

$$W(r, \theta) = -\frac{\mu^2 \alpha_0}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (4.26)$$

각각의 **dipole moment**가  $\mu_1, \mu_2$  이고 **polarizability**가  $\alpha_{01}$ 과  $\alpha_{02}$  인 서로 다른 분자의 경우에 유효 **dipole-induced dipole interaction energy** 는

$$W(r, \theta) = -\frac{[\mu_1^2 \alpha_{02} + \mu_2^2 \alpha_{01}]}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (4.27)$$

이러한 interaction을 **Debye interaction**이라 부른다.

van der Waal interaction의 세 개 항 중 2번째 term으로  $r$ 의 6승의 역수에 비례한다.

# Van der Waals Forces – London dispersion Force

## London-van der Waals (dispersion) force.

### Introduction

**Dipersion force**는 **dipolar** 한 힘보다 분자 구조의 영향을 받지 않고 범용적으로 적용되는 힘이기 때문에 매우 중요하다.

다음과 같이 여러 가지 현상에 적용될 수 있는 힘이다.

- **Boiling point**
- **Surface tensions**
- **Physical properties of condensed states**
- **Adsorption**
- **Adhesion**
- **Lubrication processes**
- **Bulk physical strength of primarily covalent materials**
- **Aggregation and flocculation of molecular particulate systems**
- **Structures and interactions of synthetic polymers, proteins and other biological systems.**

# Van der Waals Forces – London dispersion Force

## **Characteristics:**

1. **Long range interaction (comprd to covalent bonds) - 10 nm or more**
2. **can be attractive or repulsive.**

Do not adhere to simple power laws (distance dependent)

3. **Non-Additive. *Affected by nearby atoms or molecules***

단지 상호작용을 더하기를 해서 얻어지는 것이 아니다.

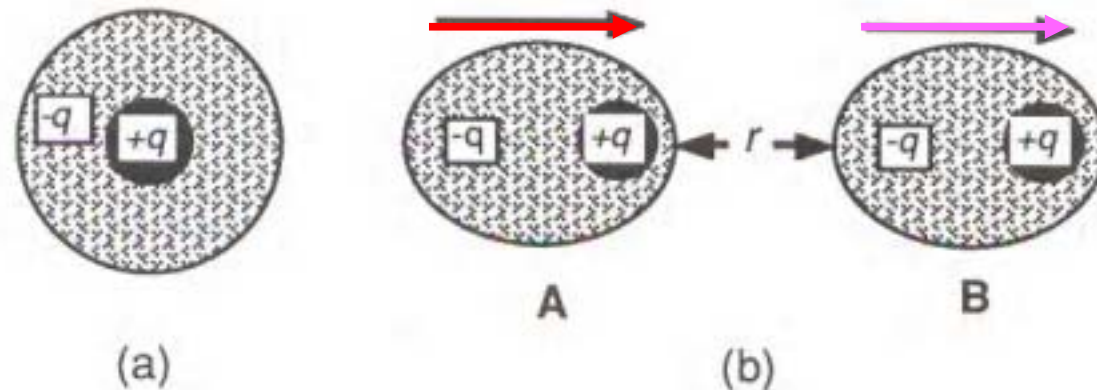
## **Quantum Mechanical Nature**

- **Movement of outer valence shell electrons of an atom or molecule**
- **interaction b/w rapidly fluctuating dipoles**
- 따라서 이러한 상호작용을 수학적으로 풀어내는 것은 상당히 복잡하다.

## Van der Waals Forces – London dispersion Force

### **Characteristics:**

두 독립적인 원자 (또는 분자)에서 핵 주위의 전자를 입자들로 생각해 보자.  
어떤 순간에 이것들이 각각의 핵에 대하여 비대칭적으로 위치하고 있다면.



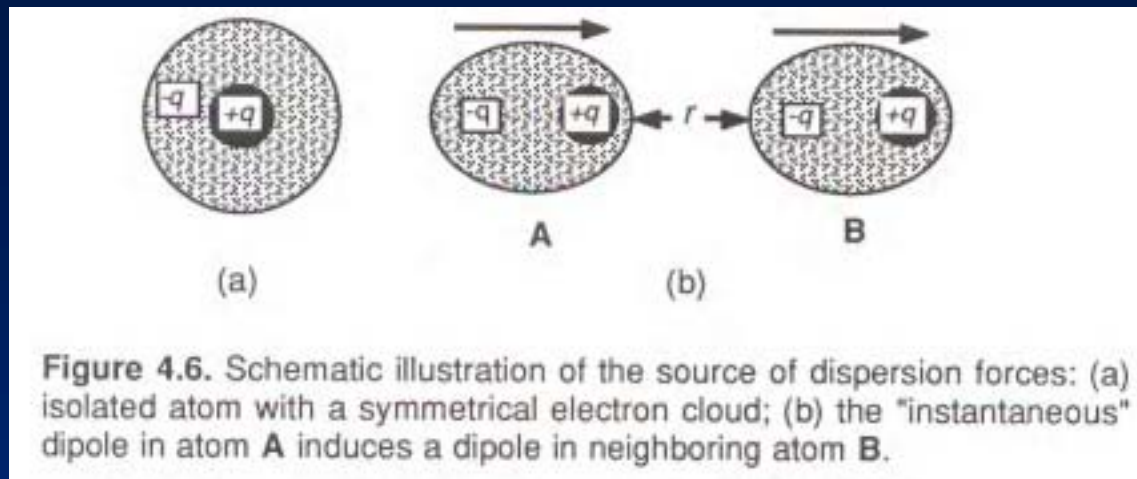
**Figure 4.6.** Schematic illustration of the source of dispersion forces: (a) isolated atom with a symmetrical electron cloud; (b) the "instantaneous" dipole in atom **A** induces a dipole in neighboring atom **B**.



# Van der Waals Forces – London dispersion Force

- 힘의 작용:

끌어 당기는 힘의 형성



비대칭적 전자 배치가 순간적인 쌍극자 (instantaneous dipole)을 형성.

→ short lived E-Field 형성

→ polarizing neighboring atoms or molecules

→ (inducing a dipole in the neighbor) – Fig.4.6b

→ net coulombic attraction b/w two

## Van der Waals Forces – London dispersion Force

- **London Dispersion Force**

양자 역학에 근거하고 있는 부분을 정전기적 상호 작용을 통하여 고려해 보자.

순간 쌍극자간 거리 :  $r$ , **approximaely spherical molecules**

힘 : **attraction b/w instantaneous dipoles.**

$F_{att}$  : 거리의 7승의 역수에 비례

$$F_{att} = -\frac{A'}{r^7} \quad (4.28)$$

$A'$ 은 양자역학적 상수로 원자 또는 분자의 구조와 관계 있다.

## Van der Waals Forces – London dispersion Force

- **London Dispersion Force**

이 두 원자나 분자를 무한대 거리로 떼어 놓는데 필요한 일은

$$\Delta W = \int_r^\infty F_{att} dr = A' \int_r^\infty \left(\frac{1}{r^7}\right) dr = \frac{A'}{6r^6} = \frac{A}{r^6} \quad (4.29)$$

무한대에서의 상호작용을 **0** 이라 하면,

$$\Delta G_{att} = -\frac{A}{r^6} \quad (4.30)$$

상수 **A (=A'/6)**는 **London**에 의하여 다음과 같이 주어졌다.

$$A = (3/4) h \nu \alpha_0^2 \quad (4.31)$$

**h** : **Planck's const.** 이고,

**$\alpha_0$**  : 원자나 분자의 **electronic polarizability**이다.

**$\nu$**  : 원자의 제1차 이온화에너지에 해당하는 특성적인 주파수  
(대개 자외선영역)

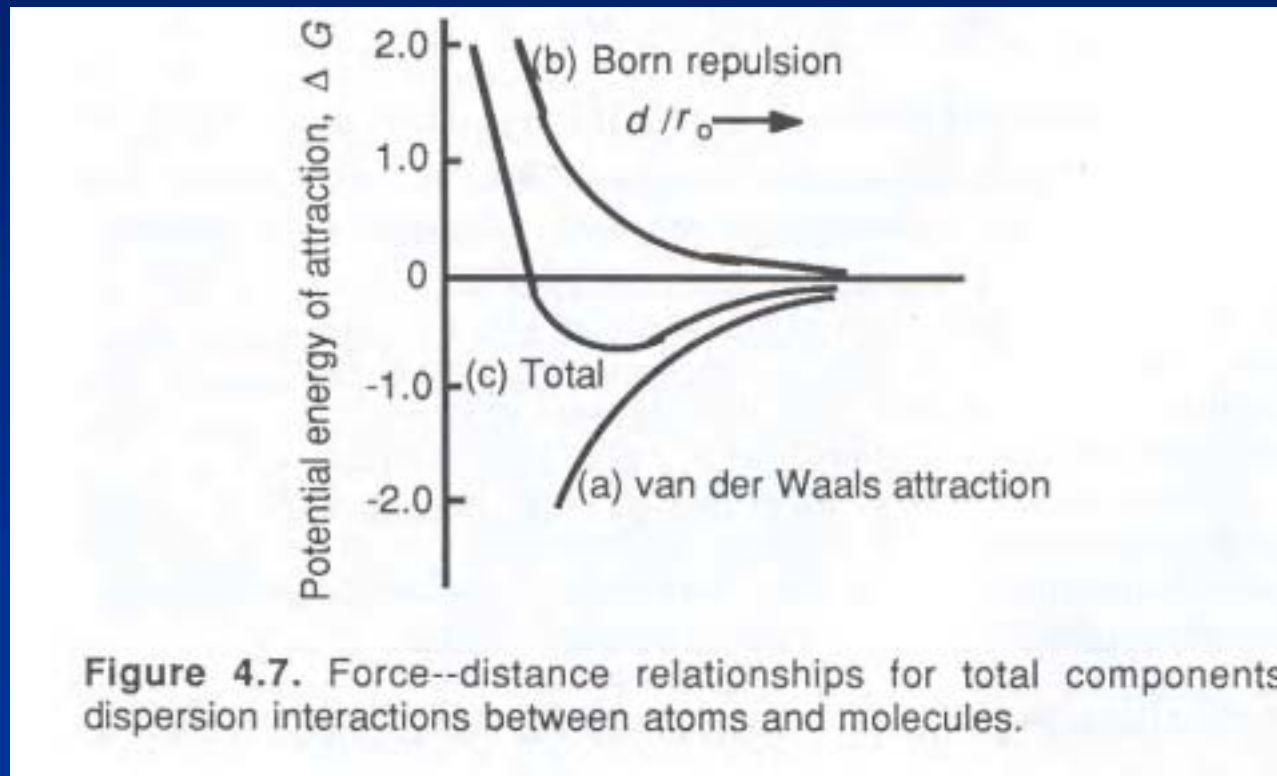
## Van der Waals Forces – London dispersion Force

- London Dispersion Force**

두개의 서로 다른 분자나 원자의 경우 (분자 1과 분자 2)에는

$$A_{12} = (3/2)[(v_1 v_2)/(v_1 + v_2)] \alpha_{01} \alpha_{02} \quad (4.32)$$

힘과 거리, 에너지와 거리의 관계



## Van der Waals Forces – London dispersion Force

- **Born Repulsion Force**

**Born Repulsion function**은 **bonding interaction**이 없는 경우 **repulsive** 하고 무한대로 커지게 된다.

$$F_{rep} = Be^{-ar} \quad (4.33)$$

여기서 **a**와 **B**는 상수이다. 거리 **r**에서 **total interaction potential**은

$$\Delta G_{rep} = (B/a)e^{-ar} \quad (4.34)$$

수학적으로 쉽게 처리하게, 식을 다음과 같이 바꿀 수 있다.

$$\Delta G_{rep} = B'/r^{12} \quad (4.35)$$

이렇게 처리하면 그림 4.7의 **(b)**와 유사한 그래프가 된다.

전체적인 **Potential energy**는 응집력과 반발력의 합이고 곡선 **(c)**와 같다.

$$\Delta G = \Delta G_{rep} + \Delta G_{att} = (B'/r^{12}) - (A/r^6) \quad (4.36)$$

식 4.36이 **Lennard-Jones 6-12 potential**을 의미한다.

## Van der Waals Forces – London dispersion Force

- **Born Repulsion Force**

**Estimate the strength of dispersion forces using London equation (동일 원자의 경우)**

$$W(r) = -\frac{(3/4)\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4.37)$$

\***Ionization Potential**으로  $h\nu$ 를 대치할 수 있다. (typically,  $2 \times 10^{-18}$  J)

\*  $\alpha_0 / 4\pi\epsilon_0$ 는  $1.5 \times 10^{-30}$  m<sup>3</sup>을 근사치로 사용

예] 두 원자가 서로 접하고 있을 경우,  $W(r) = -4.6 \times 10^{-21}$  J이고 1 kT정도이다.

\*단지 전자가 순간적으로 움직이면서 원자나 전자의 전자가 불균형을 이루면서 생기는 힘이라고 생각할 때에 매우 힘이 크다고 본다.

# Van der Waals Forces – London dispersion Force

- **Limitations**

## Limitations of eq. 4.37

1. neglect short range repulsion at small  $r$  ( $E \rightarrow$  **higher**)
2. higher level quadrupole interactions ( $E \rightarrow$  **lower**)
3. interaction w/ distant neighbors in condensed systems ( $E \rightarrow$  **lower**)

제한 1은 제한 2, 3과 상쇄되어 실험 값과 상당히 잘 맞는다.

## Van der Waals Forces – Total VDW Forces b/w polar mol.

- **Total van der Waals interactions b/w Polar Molecules**

### Three Interactions

1. dipole-dipole (orientational or Keesome) interactions
2. dipole-induced dipole (induced or Debye) interactions
3. dispersion interactions

van der Waals interaction의 총합  $W_{vdw}$  은

$$W_{vdw}(r) = -\frac{C_{vdw}}{r^6} \quad (4.38)$$

$C_{vdw}$  는 van der Waals 상수의 총합으로

$$C_{vdw} = (C_{disp} + C_{ind} + C_{orient}) \quad (4.39)$$

각 상수는  $1/r^6$ 의 상수로 각각의 상호작용에 대한 기여 인자이다.



## Van der Waals Forces – Total VDW Forces b/w polar mol.

- Total van der Waals interactions b/w Polar Molecules**

식 4.23, 4.27, 4.37을 이용하여  $C$ 를 대체하면,  
두 개의 동일 원자의 상호작용에 대하여,

$$W_{vdw}(r) = -\frac{[(3/4)\alpha_0^2 h\nu + 2\mu^2\alpha_0 + (\mu^4/3kT)]}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4.40)$$

두개의 서로 다른 극성 분자에 대하여, 전체 식은 다음과 같다.

$$W_{vdw}(r) = -\frac{\{[3\alpha_{01}\alpha_{02}h\nu_1\nu_2/2(\nu_1+\nu_2)] + (\mu_1^2\alpha_{02} + \mu_2^2\alpha_{01}) + (\mu_1^2\mu_2^2/3kT)\}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4.41)$$

## Van der Waals Forces – Total VDW Forces b/w polar mol.

- Total van der Waals interactions b/w Polar Molecules**

표4.4에서 보면 **dispersion force**의 기여도가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 작고 극성인 물과 같은 분자가 아니면, **dispersion force**가 **Keesome**과 **Debye** 힘 보다 상당히 크다. 이것은 다른 종류의 분자에 대해서도 마찬가지이다.

**Table 4.4.** Typical values for the various partial contributions to the total van der Waals interaction in vacuum ( $10^{-79}\text{J m}^6$ ) according to eqs. 4.40 and 4.41.

Interacting units	$C_{\text{ind}}$	$C_{\text{orient}}$	$C_{\text{disp}}$	Theor.	Experimental (from gas law)	$C_{\text{disp}}$ as % total
Ne / Ne	0	0	4	4	4	100
CH <sub>4</sub> / CH <sub>4</sub>	0	0	102	102	101	100
HCl / HCl	6	11	106	123	157	86
HBr / HBr	4	3	182	189	207	96
HI / HI	2	0.2	370	372	350	99
CH <sub>3</sub> Cl / CH <sub>3</sub> Cl	32	101	282	415	509	68
NH <sub>3</sub> / NH <sub>3</sub>	10	38	63	111	162	57
H <sub>2</sub> O / H <sub>2</sub> O	10	96	33	139	175	24
Ne / CH <sub>4</sub>	0	0	19	19	---	100
HCl / HI	7	1	197	205	---	96
H <sub>2</sub> O / CH <sub>4</sub>	9	0	58	67	---	87

## Van der Waals Forces –VDW Forces 계산

- **같지 않은 분자들 간의 VDW interaction** 의 계산

계산치를 구하기 어렵다.

실험치를 보면 각 분자에서 구한 두 이론 값의 사이에 존재함을 알 수 있다.

두 계산값의 기하 평균 값이 실험값과 유사한 값을 제공한다.

예) **Ne and Methane**

	계산값	실험값
<b>Ne-Ne</b>	4	4
<b>Methane-methane</b>	102	101
$C_{vdw} = (4 \times 101)^{1/2} = 20$	19	상당히 일치함을 볼 수 있다.

<b>HCl-HCl</b>	123	157
<b>HI-HI</b>	372	350
$C_{vdw} = (123 \times 372)^{1/2} =$ 수 있다.	214	205    상당히 일치함을 볼

## Van der Waals Forces –VDW Forces 계산

- 같지 않은 분자들 간의 **VDW interaction** 의 계산

물과 **methane**의 **VDW**값 계산

	계산값	실험값	
$C_{vdw} = (139 \times 102)^{1/2} =$	120	60 - 70	많은 차이를 보임
<b>immiscible - hydrophobicity</b>			

실제 **system**에서는 많은 차이를 보이는 경우가 대부분이고, 분자가 커지고, 원형에서 벗어날수록 차이를 보이게 된다.

한가지의 **ionization potential**만을 사용하기 때문에 진공상태 이외의 **system**에서는 차이를 보일 수밖에 없다.

# Van der Waals Forces –VDW Forces 계산 –medium effect

- **Effects of A Medium Other Than Vacuum**

식4.40은 진공이 아닌 다른 매질의 유전률이 포함되어 있다.

따라서, 정량적으로나 정성적으로나 매우 큰 의미를 갖고 있다.

이론적인 토론은 안 하지만, 실제 system에 쓰일 경우 중요한 점들을 열거 하겠다.

1) 진공에서의 상호작용의 경우

**ionization potential  $E_i > kT$  (for  $v > 0$ )**

→ **dispersion contribution > dipolar contribution (Table 4.4와 일치)**

2)  **$E_{vdw}$  (in a medium)  $\ll E_{vdw}$  (in vacuum)**

예: 두 **dipolar molecules**:  **$E_{vdw}$  (in a medium)**이  **$E_{vdw}$  (in vacuum)**보다 1 차수 낮다

3) **can be attractive or repulsive dispersion interaction (매질에서)**

**상호 ionization potential**에 따라 결정된다.

- **Effects of A Medium Other Than Vacuum**

## 4) Entropy Dominance (for hydrophobic molecules in water)

중요도 : **entropy of water** >> dispersion

**entropy term:**

$$W(r)_{v=0} = -\frac{kT a_1^6}{r^6} \quad (4.42)$$

**$a_1$  : radius of the small interacting molecules.**

**alkane**의 분자간 거리가 가까워지면, 물의 **entropy**는 증가 (**favorable interaction**).

물에서 **alkane** 이 녹아 있는 경우에는 **entropy** 가 거의 대부분 영향을 미치게 된다.

- **Effects of A Medium Other Than Vacuum**

## 5) Anisotropic Interaction

**mutual direction dependent - relative orientation → dispersion force of two mol.**

**In nonpolar liquids:**

**molecules tumble → energetically favorable orientation attains**

**In solids, liquid crystals, and polar media:**

***determine relative fixed orientation of molecules →***

**affecting or controlling specific conformations of polymers or proteins in solutions**

**critical transition temp. of LC and membranes**

***repulsive forces in polar molecules →***

**controlling conformation and orientation**

- **Effects of A Medium Other Than Vacuum**

## 6) VDW is nonadditive

**Affected by the presence of other interacting bodies in the vicinity.**

단순히 각각의 상호작용에 해당되는 값의 합이 아니고,  
그 다음 열의 분자와의 상호작용에 의하여  
직접 상호 작용하는 분자들 간의 힘에 영향을 받는다.

이로 인한 영향은 대부분 적다 (**normal interaction**의 약 30%).  
그러나, 상대적으로 큰 그룹이 상호 작용할 때에는 중요하다.



- **Effects of A Medium Other Than Vacuum**

## 7) Retardation Effects

**retardation time** :전자에 의한 전기장 발생시간과 옆 분자와의 상호작용의 간격

**retardation time**  $\propto$  분자간 거리

**retardation**시간이 너무 길면, 분자가 최대한의 상호 작용을 할 수 없다  
→ 전체 상호작용의 크기가 줄어들게 된다.

**In vacuum: 5nm** → **retardation effect appears** (거리가 멀어 고려 대상 아님)

**in liquids:** 더 짧은 거리 → 중요함. 예) 입자와 표면의 상호작용  
거리가 멀어지면, **dispersion forces**만 **retardation**의 영향을 받기 때문에,  
**induced and orientation dipolar contribution**이 **VDW**에 점점 중요하게 된다.

- **Interactions Between surfaces and Particles**

**Multiunit system: interact mutually w/ Lennard-Jones Potential.**

**Total interaction =  $\Sigma$  individual interaction**

repulsive component는 대체로 생략 (예외: 반대 전하인 경우)

두 무한대 크기의 평면이 **거리 H** 만큼 떨어져 있는 경우:

$$\Delta G^{\text{att}} = -\frac{A_H}{12\pi H^2} \quad (4.43)$$

여기서  **$A_H$** 는 **Hamaker**상수이다.  **$A_H$** 는 식4.31의 **A**와 연관된다.

$$A_H = \frac{3}{4} h\nu h^2 \pi^2 n^2 = A\pi^2 n^2 \quad (4.44)$$

**n** : 한 상 (phase)내의 단위 부피 당 원자나 분자 수

- **Interactions Between surfaces and Particles**

반경  $a$  의 두 동일한 구에 대하여,  $H/a \ll 1$  인 경우

$$\Delta G^{\text{att}} = -\left(\frac{A_H a}{12H}\right)\left[1 + \frac{(3/4)H}{a} + \text{higher terms}\right] \quad (4.45)$$

실제로 적용할 경우에는 **higher terms**를 모두 무시한다.

- **Interactions Between surfaces and Particles**

반경  $a$  의 두 동일한 구에 대하여,  $H/a \ll 1$  인 경우

$$\Delta G^{\text{att}} = -\frac{A_H}{12\pi H^2} \quad (4.43)$$

식 4.30과 4.43을 비교하여 보면 표면간의 **interaction**이 원자간의 경우보다 거리에 대하여 더 천천히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 따라서 **bulk** 상호작용에서는 범위가 더 넓어짐으로 이러한 넓은 범위가 표면과 계면의 성질을 결정한다.

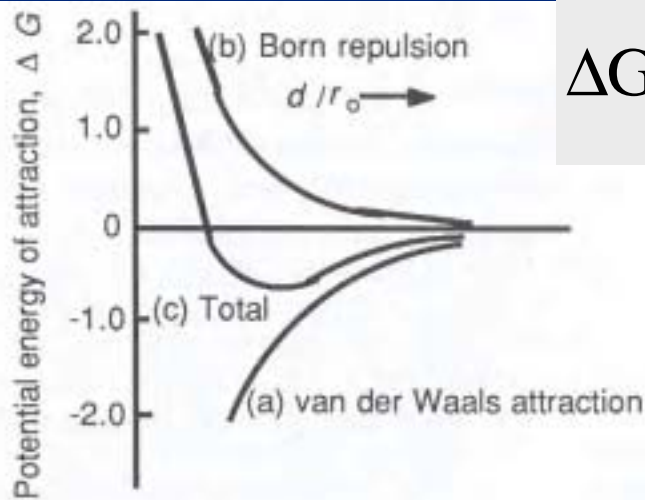
$$\Delta G_{\text{att}} = -\frac{A}{r^6} \quad (4.30)$$

- Interactions Between surfaces and Particles**

반경  $a$  의 두 동일한 구에 대하여,  $H/a \ll 1$  인 경우

$$\Delta G^{\text{att}} = -\left(\frac{A_H a}{12H}\right)\left[1 + \frac{(3/4)H}{a} + \text{higher terms}\right] \quad (4.45)$$

attractive 와 repulsive force의 합은 그림4.7a 와 같이 거리가 가까워지면 서 잡아당기는 형태로 된다.



$$\Delta G^{\text{att}} = -\frac{A_H}{12\pi H^2} \quad (4.43)$$

Figure 4.7. Force--distance relationships for total components dispersion interactions between atoms and molecules.

- **Interactions Between surfaces and Particles**

반경  $a$  의 두 동일한 구에 대하여,  $H/a \ll 1$  인 경우

$$\Delta G^{\text{att}} = -\left(\frac{A_H a}{12H}\right)\left[1 + \frac{(3/4)H}{a} + \text{higher terms}\right] \quad (4.45)$$

**Retardation effect**도 상호 작용하는 거리가 멀어지기 때문에 중요할 수 있다. 정량적으로 계산할 경우에는 중요하게 포함시키지만, **practical한 application**의 경우에는 아직 상대적으로 작은 값으로 취급한다.

- **Surface Interaction in Media Other Than Vacuum**

두 **surface**에 제3의 물질이 들어옴으로 인하여, 위 식이 변형된다.

**Two surface of component 1**이 **medium component 2**에 의하여 분리된 경우:

**effective Hamaker constant ( $A_H^{eff}$ )**의 근사치는

$$A_H^{eff} = [A_{10}^{1/2} - A_{20}^{1/2}]^2 \quad (4.46)$$

$A_{10}$  : Hamaker constant for component 1 in vacuum.

$A_{20}$  : Hamaker constant for component 2 in vacuum.

진공에 대한  $A_{10}$ 와  $A_{20}$ 가 유사한 값이면, **effective Hamaker const.**가 0에 접근한다.

→ attraction b/w surface reduced to zero.

→ add stability to the separated system.

이 경우에도 진공의 경우와 유사한 **interaction curve**를 보여준다. **effective Hamaker const.**가 다르므로 **shape**과 **value**는 약간 다르다.

- **Surface Interaction in Media Other Than Vacuum**

정성적으로는, 유사한 종류의 표면은 불안정하고, 대체적으로 주위에 있는 표면끼리 잡아당기는 힘이 작용된다. 물론 VDW만 작용되는 경우이다.  
(표면적 감소가 결과)

- **Dipole, Induced Dipole, and Acid-Base Interactions at Interfaces**

- 이전에 다루었던 내용으로는 **London-van der Waals force**가 꽤 먼 거리에서 모든 **system**에서 범용적으로 **attractive**한 힘으로 작용하나,
- 실제로 많은 **system**은 부분적으로나 전적으로 **electronic charge**를 갖고 상호작용을 한다.
- 같은 전하는 반발력으로 다른 전하는 당기는 힘으로 작용하는데 다음 **chapter**에서 다루게 된다.