

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ПРИТЯЖЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТЕЛ *)

Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лифшиц

I. ВВЕДЕНИЕ

Наряду с известными валентными силами, обладающими способностью к насыщению и имеющими сравнительно малый радиус действия (порядка нескольких ангстрем), между любыми двумя атомами или молекулами действуют силы притяжения, не способные к насыщению, величина которых падает с расстоянием значительно медленнее. С проявлениями подобных молекулярных сил связана широкая область фундаментальных проблем молекулярной физики и физической химии. Явления поверхностного натяжения, капиллярности, физической адсорбции и большая часть других поверхностных явлений объясняются в первую очередь действием молекулярных сил. Без учета молекулярных сил нельзя понять не только основные свойства молекулярных кристаллов и жидкостей, но и само явление конденсации паров и сжижения газов.

Наличие сил притяжения между атомами и молекулами приводит, естественно, к появлению аналогичных сил «молекулярного притяжения» и между двумя макроскопическими телами, поверхности которых сближены до очень малых расстояний. В качестве примера действия этих сил можно указать на процессы коагуляции коллоидных и аэрозольных систем, происходящие в результате взаимодействия между молекулами, входящими в состав каких-либо двух коллоидных частиц, при сближении последних. Впервые представление о такой роли сил молекулярного взаимодействия было высказано в короткой заметке Кальман и Вильштеттер¹. Они же положены в основу количественной теории устойчивости и коагуляции коллоидов^{2,3} наряду с учетом сил отталкивания диффузных двойных ионных слоев сближающихся частиц. Некоторые авторы, как, например, Лангмюр⁴, считали, однако, что теорию коллоидных систем можно построить, не прибегая к предположению о существовании сил взаимодействия, обязанных ван-дер-ваальсовому притяжению между молекулами, составляющими коллоидные частицы, и высказывали сомнения в самом существовании подобных сил на расстояниях, существенно превышающих расстояния соседних молекул. Таким образом, вопрос о величине и зависимости силы или энергии молекулярного взаимодействия макрочастиц от их взаимного расстояния является одним из основных вопросов в теории устойчивости и коагуляции коллоидов. Эти же силы должны играть важную роль и в других коллоидных процессах (тиксотропия, образование тактоидов и коацерватов).

*) Б. В. Дерягиным и И. И. Абрикосовой написаны разделы I, II, IV, V; Е. М. Лифшицем—раздел III.

Несмотря на широкое теоретическое и прикладное значение молекулярных сил, изучение их природы и развитие теории начались сравнительно недавно. Впервые правильное представление о природе молекулярных сил было высказано П. Н. Лебедевым⁵ и Б. Б. Голицыным⁶.

В 1894 г. П. Н. Лебедев⁵, рассматривая вопрос о пондеромоторном действии волн на резонаторы, писал: «В исследовании Герца, в интерпретации световых колебаний как электромагнитных процессов, скрыта еще одна, до сих пор не затронутая задача—задача об источникахлучеиспускания, о тех процессах, которые совершаются в молекулярном вибраторе в то время, когда он отдает световую энергию в окружающее пространство; такая задача ведет нас, с одной стороны, в область спектрального анализа, а с другой стороны, как бы совершенно неожиданно, приводит к одному из наиболее сложных вопросов современной физики—к учению о молекулярных силах. Последнее обстоятельство вытекает из следующих соображений: становясь на точку зрения электромагнитной теории света, мы должны утверждать, что между двумялучеиспускающими молекулами, как между двумя вибраторами, в которых возбуждены электромагнитные колебания, существуют пондеромоторные силы: они обусловлены электродинамическими взаимодействиями переменных электрических токов в молекулах (по законам Ампера) или переменных зарядов в них (по законам Кулона)—мы, следовательно, должны утверждать, что между молекулами в этом случае существуют молекулярные силы, причина которых неразрывно связана с процессамилучеиспускания...».

«...Наибольший интерес и наибольшую трудность по своей сложности представляет собой случай, имеющий место в физическом теле, в котором одновременно действуют друг на друга много молекул, причем колебания этих последних, благодаря их близкому соседству, не независимы друг от друга. Если когда-нибудь явится возможность вполне решить этот вопрос, то, пользуясь данными спектрального анализа, мы сможем заранее предвычислить величины интермолекулярных сил, обусловленных взаимнымлучеиспусканем молекул, указать законы зависимости их от температуры и, сравнивая эти вычисленные величины с наблюденными на опыте, решить коренной вопрос молекулярной физики: сходятся ли все так называемые «молекулярные силы» к заранее известному и указанному выше пондеромоторному действиюлучеиспускания, электромагнитным силам, или в состав их входят еще и другие силы неизвестного до сих пор происхождения».

Первые количественные теории молекулярных сил смогли появиться, однако, только после выяснения строения атомов и молекул. На основе представлений о молекулярных диполях появились теория ориентационных сил Дебая и индукционных сил Кеезома. При этом оставалось непонятным молекулярное взаимодействие недипольных молекул и, в особенности, молекул благородных газов сферически симметричным строением электронной оболочки. Только использование квантовой механики позволило Лондону⁷ объяснить существование этих сил и создать в первом приближении общую количественную теорию молекулярных сил. Эта общая теория уточнила также классические формулы для взаимодействия полярных молекул.

Для случая, когда расстояния между молекулами велики по сравнению с их диаметрами (т. е., в основном, для газов), теория приводит к силам, убывающим обратно пропорционально седьмой степени расстояния между молекулами. Однако в твердых телах, при несвободном вращении молекул, могут иметь место силы, убывающие с расстоянием значительно

медленнее. В то же время при малых межмолекулярных расстояниях, характерных для конденсированных тел, могут приобрести значение и силы, убывающие с расстоянием быстрее, например, силы, связанные с квадрупольными моментами. С учетом сказанного следует признать, что предпринятые ранее попытки количественной проверки теории молекулярных сил по принципиальным основаниям не могли дать (и не дали) достаточно точных и убедительных результатов. Действительно, все эти попытки основаны на сравнении с теорией эффектов интегрального характера, в которых перевешивают слагаемые, зависящие от взаимодействия молекул, находящихся на расстояниях друг от друга одного порядка с их радиусом.

Это, например, справедливо для методов проверки теории, основанных на определении константы a в уравнении Ван-дер-Ваальса, теплоты сублимации и испарения, энергии адсорбции и смачивания. Точное со-поставление с теорией во всех этих случаях затруднено тем, что на столь близких расстояниях ни одна теория молекулярных сил, строго говоря, не применима и, кроме того, результат зависит от наложения сил разного характера (например, квадрупольных), к тому же зависящих от часто неизвестных ориентаций молекул и асимметрии их силовых полей.

Несравненно строже можно проверить существующие теории молекулярных сил, если основываться на результатах опытного изучения эффектов, зависящих только от действия молекулярных сил на расстояниях, больших по сравнению с молекулярными диаметрами. С этой точки зрения особый интерес представляют измерения молекулярного притяжения двух твердых тел, разделенных зазором шириной во много молекулярных диаметров, т. е. измерения, аналогичные опытам Кавендиша для сил всемирного тяготения и опытам Кулона для сил, действующих между электрическими зарядами. Такие опыты, в отличие от измерений сил прилипания при контакте⁸, позволяют проверить теории межмолекулярного взаимодействия (конечно, дополненные тем или иным методом суммирования их для молекул, составляющих данные макроскопические тела) на расстояниях, на которых остаются силы только одной природы и отпадают соответствующие ограничения применимости их теорий.

Насколько нам известно, до недавнего времени (1951 г.) не было описано экспериментов, хотя бы качественных, такого рода. Причиной этого, несомненно, являются очевидные экспериментальные трудности, рассмотренные далее. Поэтому мы опишем разработанную в 1951 г. в лаборатории поверхностных явлений Института физической химии АН СССР методику прямых измерений молекулярного притяжения двух твердых тел в функции величины разделяющего их зазора и применение полученных результатов к проверке соответствующих теорий и к некоторым проблемам коллоидной химии и физики поверхностных явлений. Предварительно рассмотрим состояние вопроса о молекулярных силах для микрообъектов и критически проанализируем обычно применяемые методы суммирования этих сил с целью вывода сил взаимодействия макрообъектов.

В противоположность этим методам, не являющимся строгими, новый подход к взаимодействию макрообъектов, предложенный Е. М. Лифшицем, позволил не только впервые построить вполне общую и строгую теорию молекулярного взаимодействия макрообъектов как с макро-, так и с микробольшими, но и привел к более простому обоснованию закона взаимодействия микрообъектов, т. е. отдельных пар молекул. Теория Е. М. Лифшица изложена в III разделе.

II. ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МИКРООБЪЕКТАМИ И КРИТИКА ИХ ПРИЛОЖЕНИЯ К МАКРООБЪЕКТАМ

1. Микрообъекты

Согласно Ф. Лондону⁷ энергия взаимодействия и между отдельными атомами или молекулами на расстояниях r , больших по сравнению с их размерами, равна:

$$u = -\frac{C}{r^6}, \quad (1)$$

где C — всегда положительная константа, постоянная для данного сорта атомов и рассчитываемая с помощью матричных элементов электрических моментов обоих атомов. Лондон⁹ указывает, что для многих простых молекул можно пользоваться приближенной формулой

$$u = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha^2}{r^6}, \quad (2)$$

где $h\nu_0$ — характеристический терм энергии, который может быть оценен из экспериментально установленной формулы для оптической дисперсии газа, а α — поляризуемость молекулы. Силы межмолекулярного притяжения $F = -\frac{du}{dr}$, очевидно, изменяются обратно пропорционально седьмой степени расстояния между молекулами.

Теория Лондона имеет свои пределы применения, а именно расчет Лондона становится несправедливым не только для очень малых расстояний между атомами, когда перекрываются их собственные волновые функции, но также и для достаточно больших расстояний, когда необходимо учитывать эффект электромагнитного запаздывания.

Электромагнитное запаздывание было учтено Казимиром и Польдером¹⁰ с помощью квантовой электродинамики. Они применили тот же метод возмущений, но оператор возмущения наряду с лондоновским электростатическим притяжением содержал взаимодействие поля излучения одного атома с другим атомом и наоборот.

Согласно теории Казимира и Польдера, при $r \gg \lambda_i$ (где λ_i все длины волн поглощения или испускания данного атома) энергия взаимодействия двух атомов со статической поляризуемостью α равна

$$u = -\frac{23}{4\pi} \frac{\hbar c \alpha^2}{r^7} \quad (3)$$

или

$$u = -\frac{C_1}{r^7}, \text{ где } C_1 = 251 e^2 \alpha^2.$$

Здесь \hbar , c и e имеют обычный смысл.

Сила притяжения двух атомов в этом предельном случае меняется с расстоянием по закону r^{-8} .

Таким образом, в настоящее время существуют теории, объясняющие происхождение межмолекулярного притяжения и позволяющие рассчитать взаимодействие свободных атомов и молекул. Наиболее подробно этот вопрос рассмотрен в обзорах Лондона¹¹ и Маргенау¹².

2. Макрообъекты

В предположении аддитивности лондоновских сил молекулярное притяжение между объектами, состоящими из большого числа молекул, обычно рассматривается как сумма сил притяжения между всеми парами

молекул, составляющими данные тела. Так, Де-Бур¹³ и Гамакер¹⁴ находят взаимодействие двух тел, содержащих q молекул в единице объема, интегрированием элементарных взаимодействий, подчиняющихся закону Лондона. Гамакер выводит формулы для энергии и силы притяжения между двумя телами, имеющими форму сферы, сферы и бесконечной плоской стенки, и, наконец, между двумя такими плоскими, параллельно расположенными стенками. Если кратчайшее расстояние между поверхностями много меньше радиуса их кривизны R , то энергия взаимодействия в первом случае дается выражением

$$U = -\frac{AR}{12H}, \quad (4)$$

а сила притяжения

$$F = \frac{AR}{12H^2}; \quad (4')$$

во втором случае энергия равна

$$U = -\frac{AR}{6H} \quad (5)$$

и сила

$$F = \frac{AR}{6H^2}, \quad (5')$$

наконец, для двух бесконечных пластин энергия, приходящаяся на единицу поверхности, равна

$$u = -\frac{A}{12\pi H^2} \quad (6)$$

и сила, действующая на единицу поверхности,

$$f = \frac{A}{6\pi H^3}; \quad (6')$$

здесь H — кратчайшее расстояние между телами и A — введенная Гамакером константа, которая зависит от природы тел и равна произведению $\pi^2 q^2 C$. Пользуясь этими формулами, и рассчитывают, обычно, взаимодействие между коллоидными частицами и другими макроскопическими объектами (Гамакер — Лондоновское взаимодействие).

Если проводить аналогичные расчеты с учетом эффекта электромагнитного запаздывания, то в предельном случае достаточно больших расстояний получим для энергии, приходящейся на единицу поверхности параллельных пластин, выражение

$$u = -\frac{A_1}{30\pi H^3} \quad (7)$$

и для силы, действующей на единицу поверхности, формулу

$$f = \frac{A}{10\pi H^4}; \quad (7')$$

здесь A_1 есть произведение $\pi^2 q^2 C_1$.

В действительности аддитивность лондоновских сил в случае конденсированных тел ни теоретически, ни экспериментально никем не обоснована. Это было бы законно лишь для неосуществимого случая двух сильно разреженных тел (т. е. газов), разделенных зазором. Кроме того, в конденсированных системах атомные и молекулярные характеристики, в частности a и $h\nu_0$, изменены, по сравнению со свой-

ствами изолированных атомов и молекул, благодаря взаимному влиянию соседних частиц, вследствие чего вклад, вносимый в молекулярное взаимодействие отдельными молекулами, зависит от их координации и концентрации, а для поверхностных молекул — от числа соседей. Допуская строгую аддитивность, мы, чтобы быть последовательными, должны брать значения α и $h\nu_0$ изолированных молекул, т. е. заведомо вносить ошибку. Если же отказаться от этого, то затруднительно получить «истинные» значения α и $h\nu_0$, так как для конденсированных систем они трудно определимы и часто совершенно неизвестны.

Помимо отсутствия физической строгости в таком подходе, необходимо отметить, что практически расчет констант A и A_1 оказывается всегда очень сложным даже для изолированных атомов и молекул. В большинстве случаев расчет не удается довести до количественных результатов, поскольку для очень многих атомов значения α и $h\nu_0$ не определены. В таких случаях ничего не остается, как только находить поляризумость из данных по рефракции твердых тел и подставлять, таким образом, характеристики конденсированной среды в формулы Лондона, справедливые для взаимодействия отдельных атомов.

Наряду с затруднениями, связанными с определением параметров, входящих в формулу для A , сомнительна строгая применимость в общем случае приближенной формулы (2), справедливость которой была доказана Лондоном лишь для ряда простых молекул.

III. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ ПРИТЯЖЕНИЯ МЕЖДУ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ТЕЛАМИ

Как уже было указано в начале статьи, вычисление сил молекулярного притяжения между конденсированными телами, исходя из известного взаимодействия между отдельными молекулами, невозможно. Оно было бы законным лишь для достаточно разреженных тел, т. е. газов — случай, который фактически, разумеется, не может быть осуществлен.

Однако, в противоположность такому «микроскопическому» подходу, к рассматриваемому вопросу можно подойти также и с совершенно иной, чисто макроскопической точки зрения, в которой взаимодействующие тела рассматриваются как сплошные среды. Законность такого подхода связана с тем, что расстояние между поверхностями тел предполагается хотя и малым, но все же большим по сравнению с межатомными расстояниями в телах.

Основная идея теории заключается при этом в том, что взаимодействие между телами рассматривается как осуществляющееся через посредство флюктуационного электромагнитного поля. Благодаря термодинамическим флюктуациям такое поле всегда присутствует внутри всякой материальной среды и выходит также и за ее пределы. Хорошо известным проявлением этого поля является тепловое излучение тела, но следует подчеркнуть, что этим излучением не исчерпывается все флюктуационное поле вне тела. Это наиболее ясно видно уже из того, что электромагнитные флюктуации существуют и при абсолютном нуле температуры, когда тепловое излучение отсутствует; при этой температуре флюктуации имеют чисто квантовый характер и связаны с так называемыми нулевыми колебаниями электромагнитного поля.

Будем представлять себе оба тела как полубесконечные области, отделенные плоскостью параллельной щелью данной толщины l . Ход вычислений заключается в определении флюктуационного электромагнитного поля в такой системе, в частности — в объеме щели. После этого сила f , действующая на каждую из обоих поверхностей (на 1 см^2 их площади),

может быть определена как среднее значение соответствующей компоненты максвелловского тензора напряжений*).

Следует подчеркнуть, что такой способ подхода к вопросу обладает полной общностью и применим при любых температурах к любым телам, вне зависимости от их молекулярной природы (ионные или молекулярные кристаллы, аморфные тела, металлы, диэлектрики и т. п.). Важной особенностью метода является также и то обстоятельство, что поскольку в вычислении поля используются точные уравнения Максвелла, автоматически учитываются также эффекты запаздывания, связанные с конечной скоростью распространения электромагнитных взаимодействий; эти эффекты становятся существенными, когда расстояние l достаточно велико: $l \gg \lambda_0$, где λ_0 — длины волн, характерные для спектров поглощения данных тел.

Общий метод вычисления электромагнитных флуктуаций был развит С. М. Рытовым и подробно описан в его книге¹⁵ (см. также¹⁶, глава XIII). Мы не станем останавливаться здесь ни на изложении этого метода, ни на довольно громоздких вычислениях для данного случая, отсылая за ними к оригинальной работе¹⁷. Опишем лишь получающиеся в результате вычислений результаты.

В дальнейшие формулы входит функция $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость тела, как функция частоты поля**). Напомним, что $\varepsilon(\omega)$ является, вообще говоря, комплексной величиной [$\varepsilon = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$], причем ее мнимая часть всегда положительна и определяет диссиацию энергии электромагнитной волны, распространяющейся вдоль тела. Функция $\varepsilon(\omega)$ связана с коэффициентом преломления n и коэффициентом поглощения κ среды посредством известного соотношения $\sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa$. Как известно, путем формального рассмотрения $\varepsilon(\omega)$, как функции комплексной переменной ω , можно установить определенные интегральные соотношения между $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ — так называемые формулы Крамерса—Кронига (см., например,¹⁶ § 62). Частным следствием этих формул является соотношение

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2} d\omega, \quad (8)$$

которое определяет значения функции ε от чисто мнимого аргумента по значениям функции $\varepsilon''(\omega)$ от вещественных аргументов ω ; $\varepsilon(i\xi)$ есть вещественная величина, монотонно убывающая от значения ε_0 (электростатическое значение диэлектрической проницаемости) при $\xi = 0$ до 1 при $\xi \rightarrow \infty$.

Влияние температуры на силу притяжения между телами обычно совершенно не существенно (см. об этом ниже), соответственно чему можно положить ее равной нулю. Окончательная теоретическая формула для силы притяжения в этих условиях гласит:

$$f = \frac{\hbar}{2\pi^3 c^3} \int_0^\infty \int_1^\infty \left\{ \left[\frac{(s_1 + p)(s_2 + p)}{(s_1 - p)(s_2 - p)} e^{\frac{2p\xi l}{c}} - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(s_1 + \varepsilon_1 p)(s_2 + \varepsilon_2 p)}{(s_1 - \varepsilon_1 p)(s_2 - \varepsilon_2 p)} e^{\frac{2p\xi l}{c}} - 1 \right]^{-1} \right\} p^2 \xi^3 dp d\xi, \quad (9)$$

*) Во флуктуационном поле среднее (по времени) значение напряженностей обращается в нуль; средние же значения квадратичных выражений, в том числе максвелловских напряжений, разумеется, отличны от нуля.

**) Мы предполагаем ниже, что магнитную проницаемость тел можно считать равной единице, что обычно и имеет место.

где ε обозначает $\varepsilon(i\xi)$, индексы 1 и 2 относятся к двум данным телам и введено обозначение

$$s = \sqrt{\varepsilon(i\xi) - 1 + p^2}.$$

Отсюда видно, что сила притяжения может быть принципиально вычислена для любого расстояния l , если известны функции $\varepsilon_1(i\xi)$, $\varepsilon_2(i\xi)$ для обоих тел. Но согласно (8) $\varepsilon(i\xi)$ может быть определено по известной (в достаточно широкой спектральной области) функции $\varepsilon''(\omega)$. Таким образом, мнимая часть $\varepsilon''(\omega)$ диэлектрической проницаемости есть та единственная характеристика макроскопических свойств тел, которая определяет силы молекулярного притяжения между ними.

Сложная общая формула (9) существенно упрощается в двух важных предельных случаях.

Рассмотрим сначала случай «малых» расстояний: $l \ll \lambda_0$. Благодаря наличию экспоненциально возрастающего множителя $e^{2pl\xi/c}$ в знаменателях подынтегрального выражения в (9) основную роль при интегрировании по dp играют такие значения p , что $p\xi l/c \approx 1$. При этом $p \gg 1$ и потому можно, с достаточной точностью, положить $s_1 \approx s_2 \approx p$. В этом приближении первый член в фигурных скобках в (9) обращается в нуль. Второй же член после введения переменной $x = 2pl\xi/c$ дает

$$f = \frac{\hbar}{16\pi^2 l^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{x^2 dx d\xi}{\left(\frac{\varepsilon_1+1}{\varepsilon_1-1}\right) \left(\frac{\varepsilon_2+1}{\varepsilon_2-1}\right)^2 e^x - 1} \quad (10)$$

(нижний предел интегрирования по dx заменен в этом же приближении, нулем). С практически вполне достаточной точностью эта формула может быть еще упрощена пренебрежением единицей в знаменателе подынтегрального выражения. Тогда интегрирование по dx производится элементарно и

$$f = \frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_1(i\xi)-1)(\varepsilon_2(i\xi)-1)}{(\varepsilon_1(i\xi)+1)(\varepsilon_2(i\xi)+1)} d\xi. \quad (11)$$

Таким образом, при $l \ll \lambda_0$ сила притяжения обратно пропорциональна кубу расстояния с коэффициентом, который может быть вычислен при известных функциях $\varepsilon_1(i\xi)$, $\varepsilon_2(i\xi)$ *.

Покажем, каким образом осуществляется в написанных формулах предельный переход к взаимодействию отдельных атомов. Для этого предположим формальным образом обе среды достаточно разреженными. С точки зрения макроскопической электродинамики это означает, что их диэлектрическая проницаемость близка к единице, т. е. разности $\varepsilon_1 - 1$ и $\varepsilon_2 - 1$ малы. Из (10) или (11) имеем тогда

$$f = \frac{\hbar}{32\pi^2 l^3} \int_0^\infty (\varepsilon_1(i\xi)-1)(\varepsilon_2(i\xi)-1) d\xi.$$

Выражая $\varepsilon(i\xi)$ через значения $\varepsilon''(\omega)$ при вещественных значениях ω согласно (8), получим

$$f = \frac{\hbar}{8\pi^4 l^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\omega_1 \omega_2 \varepsilon_1''(\omega_1) \varepsilon_2''(\omega_2)}{(\omega_1^2 + \xi^2)(\omega_2^2 + \xi^2)} d\xi d\omega_1 d\omega_2.$$

*). Как уже указывалось, разности $\varepsilon(i\xi) - 1$ монотонно убывают при увеличении ξ , стремясь к нулю. Вместе с ними убывает подынтегральное выражение в (10), и значения ξ , начиная с некоторого ξ_0 , перестают вносить существенный вклад в интеграл; условие малости l означает, строго говоря, что должно быть $l \ll c/\xi_0$.

Интегрирование по $d\xi$ производится элементарно и дает

$$f = \frac{\hbar}{16\pi^3 l^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\omega_1) \varepsilon''(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2. \quad (12)$$

Если рассматривать эту силу как результат взаимодействия отдельных пар молекул (по одной в каждом из двух тел), то она соответствует закону взаимодействия с потенциальной энергией

$$u(r) = -\frac{3\hbar}{8\pi^4 r^6 N^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\omega_1) \varepsilon''(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2, \quad (13)$$

где r — расстояние между молекулами, N — число молекул в единице объема тела*). Для приведения этого выражения к знакомому виду следует учесть, что мнимая часть диэлектрической проницаемости газа $\varepsilon''(\omega)$ связана со спектральной плотностью $\varphi(\omega)$ известных из спектроскопии «сил осцилляторов» посредством соотношения

$$\omega \varepsilon''(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{m} N \varphi(\omega).$$

Пусть, например, речь идет о взаимодействии двух атомов водорода. Воспользовавшись известным выражением

$$\varphi_{0n} = \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - E_0) |X_{0n}|^2$$

для силы осцилляторов перехода между состояниями E_n и E_0 (X_{0n} — соответствующий матричный элемент координаты электрона в атоме) и переходя в (13) от интегрирования по частотам к суммированию по уровням энергии атома, получим

$$u(r) = -\frac{6}{r^6} \sum_{n,m} \frac{|X_{0n}|^2 |X_{0m}|^2}{(E_n - E_0) + (E_m - E_0)},$$

что в точности совпадает с известной квантово-механической формулой Лондона⁷ для ван-дер-ваальсовых сил (без учета эффектов запаздывания). Таким образом, мы видим, как эта «микроскопическая» формула воспроизводится из чисто макроскопической теории.

Перейдем к противоположному случаю «больших» расстояний — больших по сравнению с основными длинами волн в спектре поглощения тел ($l \gg \lambda_0$).

*.) Если потенциальная энергия двух молекул есть $U = -c/r^6$, то полная энергия парных взаимодействий всех молекул в двух полупространствах, разделенных щелью l , есть $u = -\frac{c\pi N^2}{12l^3}$. Сила же $-f$ есть производная

$$-f = -\frac{du}{dl} = -\frac{c\pi N^2}{6l^3}.$$

В этом заключается соответствие между формулами (12) и (13).

В общей формуле (9) снова вводим новую переменную интегрирования $x = 2pl\xi/c$, но в качестве второй переменной оставляем не ξ , а p :

$$f = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4} \int_0^\infty \int_1^\infty \frac{x^3}{p^2} \left\{ \left[\frac{(s_1 + p)(s_2 + p)}{(s_1 - p)(s_2 - p)} e^x - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(s_1 + \varepsilon_1 p)(s_2 + \varepsilon_2 p)}{(s_1 - \varepsilon_1 p)(s_2 - \varepsilon_2 p)} e^x - 1 \right]^{-1} \right\} dp dx,$$

$$\varepsilon = \varepsilon \left(\frac{ixc}{2pl} \right) \quad s = \sqrt{\varepsilon \left(\frac{ixc}{2pl} \right) - 1 + p^2}.$$

Благодаря наличию e^x в знаменателях, в интеграле по dx играют роль значения $x \sim 1$, а поскольку $p \gg 1$, то аргумент у функции ε при больших l близок к нулю во всей существенной области значений переменных. В соответствии с этим можно заменить ε_1 и ε_2 просто их значениями при $\omega = 0$, т. е. электростатическими диэлектрическими проницаемостями, которые обозначим как ε_{10} и ε_{20} . У металлов $\varepsilon(\omega)$ стремится к бесконечности при $\omega \rightarrow 0$; поэтому для них надо будет считать $\varepsilon_0 = \infty$.

Таким образом, получим:

$$f = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4} \int_0^\infty \int_1^\infty \frac{x^3}{p^2} \left\{ \left[\frac{(s_{10} + p)(s_{20} + p)}{(s_{10} - p)(s_{20} - p)} e^x - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(s_{10} + \varepsilon_{10} p)(s_{20} + \varepsilon_{20} p)}{(s_{10} - \varepsilon_{10} p)(s_{20} - \varepsilon_{20} p)} e^x - 1 \right]^{-1} \right\} dp dx, \quad (14)$$

$$s_0 = \sqrt{\varepsilon_0 - 1 + p^2}.$$

Сила притяжения оказывается здесь обратно пропорциональной четвертой степени расстояния. Замечательно, что в этом случае она зависит только от электростатических значений диэлектрических проницаемостей обоих тел.

Рассмотрим некоторые частные случаи формулы (14). В особенности простой результат получается для двух металлов. Положив в (14) $\varepsilon_{10} = \varepsilon_{20} = \infty$, получим:

$$f = \frac{\hbar c}{16\pi^2 l^4} \int_0^\infty \int_1^\infty \frac{x^3 dp dx}{p^2 (e^x - 1)} = \frac{\hbar c}{l^4} \frac{\pi^2}{240}. \quad (15)$$

Эта сила вообще не зависит от рода металлов (это свойство не имеет места на «малых» расстояниях, где сила взаимодействия зависит от функции $\varepsilon(i\xi)$ при всех значениях ξ , а не только при $\xi = 0$). Заметим, что формула (15) была получена ранее Казимиром другим методом¹⁸.

Для двух одинаковых диэлектриков ($\varepsilon_{10} = \varepsilon_{20} = \varepsilon_0$) приведем результат, получающийся из (14) путем численного интегрирования:

$$f = \frac{\hbar c}{l^4} \frac{\pi^2}{240} \left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 1} \right)^2 \varphi_{DD}(\varepsilon_0), \quad (16)$$

где $\varphi_{DD}(\varepsilon_0)$ — функция, значения которой даны на рис. 1. При $\varepsilon_0 \rightarrow \infty$ эта функция стремится к 1 (в соответствии с (15)), а при $\varepsilon_0 \rightarrow 1$ — к значению 0,35, отвечающему предельному закону (18) (см. ниже). Этот последний предел, однако, фактически достигается уже при $\varepsilon_0 \approx 4$, после чего φ_{DD} остается практически постоянной.

На том же рисунке изображена кривая аналогичной функции, определяющей силу притяжения между металлом и диэлектриком ($\varepsilon_{10} = \infty$, $\varepsilon_{20} = \varepsilon_0$):

$$f = \frac{\hbar c}{l^4} \frac{\pi^2}{240} \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 1} \varphi_{\text{ДМ}}(\varepsilon_0). \quad (17)$$

Наконец, произведем в формуле (14) переход к взаимодействию отдельных молекул. Как и выше, для этого предполагаем обе среды разреженными, т. е. разности $\varepsilon_{10} - 1$ и $\varepsilon_{20} - 1$ — малыми. Сохранив в подынтегральном выражении лишь первые члены разложения $\varphi(\varepsilon_0)/l^2$ и произведя интегрирование, получим в результате

$$f = \frac{\hbar c}{l^4} \frac{23}{640\pi^2} (\varepsilon_{10} - 1)(\varepsilon_{20} - 1). \quad (18)$$

Эта сила соответствует взаимодействию отдельных пар молекул с потенциальной энергией

$$u(r) = - \frac{23\hbar c}{64\pi^3 r^7} \frac{(\varepsilon_{10} - 1)(\varepsilon_{20} - 1)}{N^2} = - \frac{23\hbar c}{4\pi r^7} \alpha_1 \alpha_2,$$

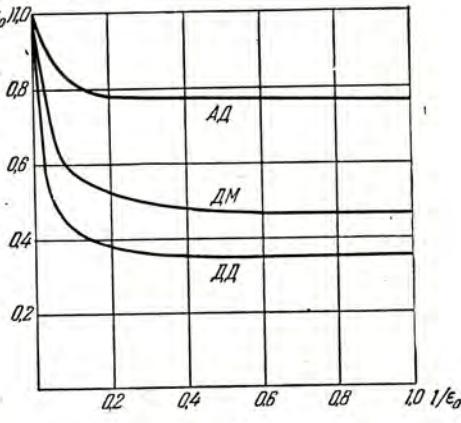


Рис. 1.

где α_1 , α_2 — статические поляризуемости молекул ($\varepsilon_0 = 1 + 4\pi N\alpha$).

Эта формула совпадает с результатом Казимира и Польдера¹⁰ для ван-дер-ваальсовых сил с учетом запаздывания, который снова получается здесь из макроскопического рассмотрения.

Если произвести аналогичным образом предельный переход к случаю одной разреженной среды при произвольной второй, то можно найти энергию $u(l)$ взаимодействия отдельной молекулы с твердой стенкой, от которой молекула удалена на расстояние l . В формуле (14) надо для этого считать малой лишь одну из разностей $\varepsilon_{10} - 1$ или $\varepsilon_{20} - 1$ (пусть это будет первая)*). В результате получается формула, которую представим в виде

$$u(l) = \frac{3\hbar c \alpha_1}{8\pi l^4} \frac{\varepsilon_{20} - 1}{\varepsilon_{20} + 1} \varphi_{\text{АД}}(\varepsilon_{20}), \quad (19)$$

где

$$\varphi_{\text{АД}}(\varepsilon) = \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon - 1} \right) \left\{ \frac{2}{3} + 2\varepsilon + \frac{4 - \sqrt{\varepsilon}(\varepsilon + 1)}{\varepsilon - 1} - \frac{\text{Arsh } \sqrt{\varepsilon - 1}}{(\varepsilon - 1)^{3/2}} [1 + \varepsilon + 2\varepsilon(\varepsilon - 1)^2] + \frac{2\varepsilon^2}{\sqrt{\varepsilon + 1}} \left(\text{Arsh } \sqrt{\varepsilon} - \text{Arsh } \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right) \right\}. \quad (20)$$

При $\varepsilon_{20} \rightarrow \infty$ функция $\varphi_{\text{АД}}(\varepsilon_{20})$ стремится к 1; выражение

$$u(l) = \frac{3\alpha_1 \hbar c}{8\pi l^4}$$

*) Аналогичный переход можно произвести и в формуле (10) для «малых» расстояний. Для фактического вычисления энергии взаимодействия атома с твердой стенкой на этих расстояниях, однако, снова необходимо было бы знание оптических свойств атома и тела в широком спектральном интервале.

совпадает с результатом, полученным другим способом Казимирам и Польдером для взаимодействия атома с металлической стенкой¹⁰. При $\varepsilon_{20} \rightarrow 1$ $\varphi_{AD} = 23/30 = 0,77$ (см. рис. 1).

Естественно возникает вопрос о фактической величине λ_0 , с которой следует сравнивать расстояние l . Ответ не может быть дан в общем виде и зависит от конкретной формы спектрального распределения поглощения данных тел (т. е. от конкретных свойств функции $\varepsilon''(\omega)$).

Так, для металлов можно получить разумную оценку области применимости формулы (15), если взять $\varepsilon(\omega)$ в виде

$$\varepsilon(\omega) = -\frac{4\pi e^2 N}{m\omega^2}, \quad (21)$$

где N — число электронов проводимости в 1 см³; эта формула, как известно, удовлетворительна в инфракрасной области спектра. Из (21) имеем

$$\varepsilon(i\xi) = \frac{4\pi e^2 N}{m\xi^2};$$

используя это выражение в общей формуле (9) и разлагая последнюю по степеням $1/l$, можно получить следующий результат:

$$f = \frac{\hbar c}{l^4} \frac{\pi^2}{240} \left[1 - 7,2 \frac{c}{el} \sqrt{\frac{m}{N}} \right]. \quad (22)$$

Так, при $N = 5,9 \cdot 10^{22}$ см⁻³ (для серебра) мы найдем, что второй член в скобках мал, если $l \gg 0,6 \mu$.

Случай кварца представляет некоторые особенности благодаря специфическим свойствам его спектра поглощения. Как известно, кварц обладает сильным поглощением в ультрафиолетовой (начиная примерно с $0,15 \mu$) и в инфракрасной (начиная с нескольких μ) областях, между которыми он прозрачен. Использованные в опытах Абрикосовой и Дерягина расстояния попадают в область прозрачности и для оценки можно считать, что l мало по сравнению с $\lambda/2\pi^*$) на правой и велико по сравнению с $\lambda/2\pi$ на левой границах поглощения. Вклад ультрафиолетовой области поглощения в силу f можно оценить по формуле (16), положив в ней ε_0 равным квадрату показателя преломления в оптической области прозрачности. Вклад же инфракрасной области дается формулой (10); по порядку величины он в $l\omega_0/c$ раз меньше (ω_0 — инфракрасные частоты поглощения). Таким образом, для разумной оценки силы притяжения f можно пользоваться формулой (16) с оптическим (вместо электростатического) значением диэлектрической проницаемости в качестве ε_0 . Такая оценка занижена со стороны больших и завышена со стороны меньших расстояний.

Во всем предыдущем мы пренебрегали влиянием температуры T тел на силу притяжения, т. е. формулы писались для $T = 0$. Это пренебрежение обычно вполне оправдано. Оно требует, прежде всего, соблюдения неравенства $kT \ll \hbar\omega_0$, где ω_0 — частоты, соответствующие длинам волн λ_0 . Это условие заведомо выполняется при обычных температурах и тем самым обеспечивается применимость изложенных выше результатов для «малых» расстояний. На «больших» же расстояниях указанное условие может оказаться недостаточным. Анализ

^{*)} Специальное исследование дает основание заключить, что характерным критерием является сравнение l не с самими длинами волн в областях поглощения, а с $\lambda/2\pi$.

показывает, что необходимо также соблюдение условия

$$kT \ll \frac{\hbar c}{l}.$$

Это условие заведомо нарушается на достаточно больших расстояниях l и влияние температуры становится при этом существенным. Это обстоятельство представляет принципиальный интерес, хотя практически на этих расстояниях сама сила f становится уже очень малой.

Мы не станем приводить здесь общей формулы для силы притяжения при любых значениях l и T , являющейся обобщением формулы (9). Упомянем лишь для иллюстрации температурного эффекта, что в обратном предельном случае $l \gg \hbar c/kT$ сила притяжения оказывается равной

$$f = \frac{kT}{8\pi l^3} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 1} \right)^2. \quad (23)$$

Таким образом, на достаточно больших расстояниях снова имеет место обратная пропорциональность кубу расстояния, но с коэффициентом, зависящим от температуры (и электростатического значения диэлектрической проницаемости).

IV. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ*)

1. Принципиальная схема измерения

Сказанное выше делает понятным значение, которое имеет разработка метода непосредственного экспериментального определения зависимости силы притяжения между твердыми телами от расстояния. Для решения этой задачи необходимо задавать в последовательных измерениях различные расстояния H между обоими телами, поддерживая это расстояние при каждом измерении постоянным, несмотря на действие молекулярной силы F , стремящейся его уменьшить.

Если одно тело укрепить неподвижно, а другое жестко связать с динамометрическим устройством или весами, позволяющими судить о силе по смещению положения равновесия ΔH , то основную трудность вызовет то, что характер зависимости молекулярной силы от расстояния — большие положительные значения градиента силы — может обусловить неустойчивость положения равновесия подвижного тела.

Действительно, условие устойчивости гласит:

$$g - \frac{dF}{dH} > 0,$$

где g — направляющая сила (коэффициент жесткости) динамометра. Так как $\frac{dF}{dH}$ всегда положительно **), то при малом g , т. е. высокой чувствительности прибора, условие устойчивости легко может быть нарушено. Если же во всем интервале исследуемых значений H $\frac{dF}{dH} < g$, то для верхней границы интервала $\frac{dF}{dH}$ будет много меньше g . Так как $F \propto -H^{-k}$ и, следовательно, $\frac{dF}{dH} = k \frac{F}{H}$, где $k \geq 2$, то смещение равновесия ($\Delta H = \frac{F}{g}$) под влиянием силы будет составлять малую долю зазора H , что затруднит измерения.

*) В разработке методики принимала участие Ф. Б. Лейб.

**) Считая здесь силу притяжения отрицательной.

С другой стороны, применение жесткого динамометра или «грубых» весов выгодно постольку, поскольку при этом укорачивается период колебаний весов и уменьшается влияние вязкости воздушной прослойки, заполняющей узкий зазор между обоими телами и играющей роль демпфера.

Выход из этих противоречивых требований был найден путем использования перемещения тела не в качестве индикатора силы, действующей на него (для чего используется иной показатель), а в качестве индикатора отклонения расстояния между ним и другим, неподвижно укрепленным телом от заданного значения. Следя за таким «индикатором» можно автоматически поддерживать это расстояние неизменным, скажем, путем пропускания тока надлежащей величины и направления через связанныю с телом катушку, помещенную в магнитном поле. Сохранение постоянного зазора между обоими телами путем подобного «телеуправления» положением одного из них невозможно без того, чтобы одновременно искомая молекулярная сила, действующая на него, не была уравновешена электромагнитной силой. Таким образом, метод является компенсационным.

В то же время очевидно, что если подобная компенсация будет производиться экспериментатором «вручную» на основе визуального наблюдения (например, за кольцами интерференции в зазоре между телами), то удовлетворительной стабилизации зазора все же практически достигнуто не будет из-за медленности реакции экспериментатора, а также недостаточной чувствительности к изменениям ширины зазора.

Здесь задачу решает автоматизация измерения с помощью специальной схемы, состоящей из высокочувствительного устройства (датчика), следящего за изменением положения тела и регулирующего посылаемый в катушку ток.

Такая автоматическая компенсационная схема измерений одновременно представляет собой пример автоколебательной системы с обратной связью. Если рассматривать силу тока в качестве координаты системы, влияющей через посредство пропорционального ей момента на положение тела, рассматриваемое в качестве зависимой координаты, то следящее устройство, определяющее в зависимости от положения тела силу тока, реализует своего рода негативную обратную связь, способную обеспечить устойчивость положения равновесия системы. Период колебаний легко можно сделать весьма малым, а затухание весьма большим*), исключив возбуждение автоколебаний. Таким образом, принципиальная схема измерений обеспечивает одновременно поддержание зазора постоянным и измерение, путем компенсации, силы молекулярного притяжения**). При этом, как мы увидим, получаются и другие преимущества, в частности, высокая чувствительность при малом собственном периоде и обезвреживании влияния вязкости воздушной прослойки между телами, а также исключение ползания нуля. Отметим, что аналогичное автоматически компенсационное устройство может быть применено и к гальванометру, позволяя увеличить его чувствительность и укоротить период.

*). Путем введения в цепь тока фазосдвигающей цепочки, обеспечивающей опережение фазы тока по отношению к фазе изменения положения тела.

**). Подобная же схема измерения представляет ряд преимуществ и при измерениях постоянных в пространстве сил, подобных весу. В соответствующей работе одного из нас¹⁹ в качестве обратной связи было названо не следящее устройство, а устройство, обеспечивающее действие на коромысло весов момента, пропорционального силе тока. Это, конечно, неточность, хотя и не меняющая существо дела. Заметим, что подобное устройство, примененное в весах при взвешивании постоянного груза, является одновременно прецизионным стабилизатором тока.

Эти примеры показывают, что автоматизация измерений в направлении замены простой схемы измерения более сложной с участием обратной связи и других приемов управления представляет собой, по сути, область приложения кибернетики, заслуживающую широкого и систематического развития ввиду тех возможностей, которые при этом открываются.

Опишем прибор, разработанный на основе изложенной общей идеи, и процедуру измерений²⁰.

2. Объекты измерения

По ряду причин выгодно одному из объектов придать плоскую форму, а другому сферическую, в соответствии с чем мы измеряли силу притяжения между пластинкой площадью $4 \times 7 \text{ см}^2$ и сферическими линзами радиусов кривизны $R=10 \text{ см}$ и $R=25 \text{ см}$. В этом случае облегчается юстировка поверхностей, более сложная в случае двух пластин, и кратчайшее расстояние между телами можно достаточно легко и точно вычислить по диаметрам колец Ньютона. Одновременно уменьшается (пропорциональное R^2) вязкое сопротивление воздушной прослойки. Кроме того, такие объекты измерения позволяют изучить зависимость сил от радиуса кривизны сферической поверхности и благодаря этому отделить пропорциональные радиусу сферической поверхности молекулярные силы от различных маскирующих эффектов, связанных, например, с поверхностью электризацией. Соотношение, устанавливающее пропорциональность молекулярного притяжения (при любом его законе) радиусу сферы, было получено²¹ в виде

$$F(H) = 2\pi R u(H), \quad (24)$$

где $F(H)$ —сила притяжения между сферой и плоской пластинкой, R —радиус сферы и $u(H)$ —энергия взаимодействия между двумя бесконечными пластинами той же природы в той же среде, приходящаяся на 1 см^2 ; H —кратчайшее расстояние между поверхностями. Из этой формулы также следует, что эксперименты по измерению силы притяжения между сферой и плоской пластиной дают непосредственно величину энергии взаимодействия между двумя бесконечными плоскими пластинами, т. е. результат, не зависящий от радиуса кривизны R .

В качестве материала для изготовления образцов было прежде всего взято кварцевое стекло, устойчивое к реагентам и позволяющее получать весьма гладкие поверхности.

Ввиду малости сил притяжения между макрообъектами желательно также изготавливать образцы из материалов, характеризуемых, при прочих равных условиях, большими силами взаимодействия. Как следует из теории Лифшица, в случае достаточно больших расстояний между телами величина силы взаимодействия зависит только от электростатического значения диэлектрической проницаемости ϵ_0 . Из числа диэлектриков с большим значением ϵ_0 , наиболее пригодными для наших измерений оказались галогениды таллия. Была проведена серия измерений между пластинкой и линзой, изготовленными из смешанного кристалла $TlBr$ и TlI (42,5% и 57,5% соответственно).

Наибольшая сила взаимодействия и простота расчета делают интересным объектом исследования металлы. Более простым в методическом отношении является случай металлов—прозрачный диэлектрик, так как при этом можно сохранить оптический метод измерения зазора. В соответствующих опытах мы брали линзу из кварцевого стекла, а кварцевую пластинку покрывали (испарением в вакууме) хромом. Сравнительно небольшой коэффициент отражения света от поверхности хрома позволяет

наблюдать достаточно контрастные кольца интерференции в зазоре между поверхностями металла и кварца.

Измерения сил притяжения между выбранными объектами проводились на воздухе и в вакууме. Взаимодействие двух тел не должно сколько-нибудь заметно зависеть от того, что находится в зазоре между ними—вакуум или воздух, но каждый из этих случаев имеет свои преимущества и недостатки с точки зрения экспериментально-методической и сопоставление результатов, полученных в обоих вариантах, служит важным методом контроля правильности измерений. Более точной и удобной оказалась методика проведения опытов в вакууме. Это связано с тем, что силы вязкости воздуха в зазоре между поверхностями при его изменениях, даже если последние совершаются медленно, могут сделаться сравнимыми с исследуемыми молекулярными силами, так что измерения на воздухе приходилось вести, выжидая перед отсчетами моменты, при которых зазор был постоянен. Процедура измерения силы при этом затягивалась и часто не удавалось произвести отсчет в свободный от колебаний момент времени, даже несмотря на резкое сокращение периода собственных колебаний в результате использования негативной обратной связи. Кроме того, в случае воздуха не удавалось полностью избежать колебаний коромысла, вызванных конвекционными потоками. Эти помехи в вакууме были много меньше. Опыты в вакууме проводились при остаточном давлении воздуха от $1 \cdot 10^{-1}$ мм до нескольких миллиметров ртутного столба.

3. Микровесы с обратной связью для измерения силы взаимодействия между твердыми телами

Коромысло весов. Сила взаимодействия между плоской поверхностью пластинки P и выпуклой поверхностью сферической линзы L измерялась при помощи специальных микровесов коромыслового типа

(рис. 2) по изложенной выше схеме автоматической компенсации. Длина коромысла K составляла 35 мм, вес—0,1 г. Пластинка P клалась на конец коромысла, а линза L помещалась на независимой от коромысла подставке так, что расстояние между обращенной вниз выпуклой поверхностью линзы и верхней поверхностью пластиинки было достаточно малым. На другой конец коромысла при-

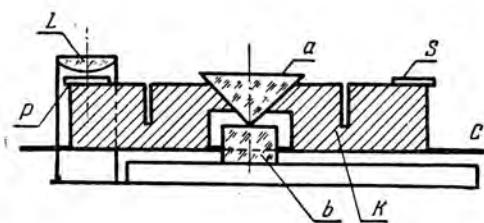


Рис. 2.

克莱валось зеркальце S . С коромыслом была связана агатовая призма a , опиравшаяся на агатовую подушку b . Для грубого уравновешивания служила стеклянная палочка C весом 10—50 мг, передвигавшаяся вдоль коромысла наподобие рейтера. Коромысло весов было жестко скреплено с рамкой R с 15—20 витками проволоки, помещенной в поле постоянного магнита (рис. 3) с $B \approx 850$ гаусс.

Компенсирующее и следящее устройства. Компенсация измеряемого молекулярного притяжения обеспечивалась пропусканием через рамку R тока, подводившегося к ней с помощью волластоновых проволочек, диаметром 6—10 μ . Источником тока служило следящее устройство—датчик поворота коромысла весов, состоявший из растревого фотореле и однокаскадного усилителя. Фотореле располагалось над коромыслом так, что оптическая ось его OO (рис. 4) была

параллельна оси вращения коромысла. Схема растрового фотоэлектрического датчика представлена на рис. 3 и 4.

При помощи конденсора K лучи от источника света L (50-ваттная лампочка накаливания) освещали линейный (типографский) растр P_1 (стеклянная пластина с чередующимися прозрачными и непрозрачными

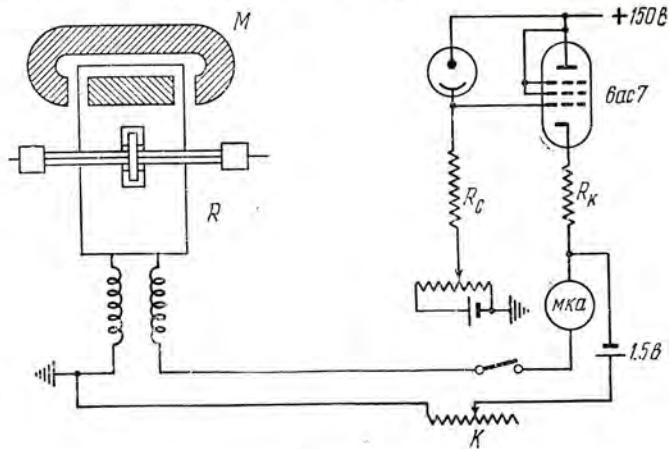


Рис. 3.

полосами равной ширины) и, пройдя объектив O_1 , фокусировались на зеркальце S (соответствующий ход лучей изображен сплошной линией). При помощи объектива O_1 , зеркальца S и второго объектива O_2 с тем же фокусным расстоянием 7,5 см действительное изображение растра P_1 отбрасывалось в плоскость второго растра P_2 с той же линеатурой 60 линий/см (соответствующий ход лучей показан пунктирной линией).

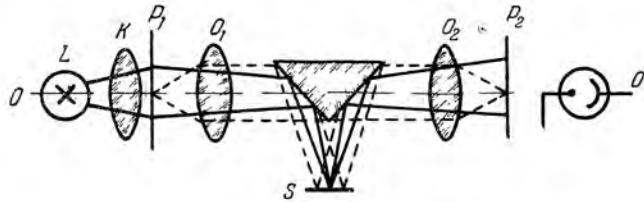


Рис. 4.

Размер изображения растра P_1 совпадал с размером растра P_2 , так как они были расположены в фокальных плоскостях одинаковых объективов O_1 и O_2 . Плоскости растров перпендикулярны плоскости, в которой лежат ось вращения коромысла и само коромысло; штрихи растров перпендикулярны к оси вращения и к коромыслу. Малейший поворот зеркальца менял положение изображения первого растра относительно второго растра, увеличивая или уменьшая величину просветов. Пройдя через второй растр, свет падал на сурьмянозезиевый вакуумный фотоэлемент. Управляющий сеткой усилительной лампы. В некоторых опытах применялось растровое фотореле автоколлимационной схемы (рис. 5). В фокальной плоскости объектива O_1 (фокусное расстояние 5 см) помещалась нить 50-ваттной лампочки L . Параллельные лучи света, пройдя правую половину растра P , собирались с помощью объектива O_2 (фокусное расстояние 5 см) на зеркальце S . В результате отражения лучей от зеркальца

изображение растра получалось в плоскости самого растра P (слева). Параллельный ход лучей обеспечивал масштаб оптического изображения 1 : 1. Сразу же после растра расположена призма полного внутреннего отражения A , благодаря которой отраженный от зеркала свет попадал на фотоэлемент, причем освещение зависело от положения зеркальца S . Растр P был разрезан пополам вдоль штрихов. Одна половина передвигалась относительно другой в направлении, перпендикулярном штрихам с помощью дифференциального винта. Такое устройство позволяло осуществить описанный ниже метод регулировки зазора.

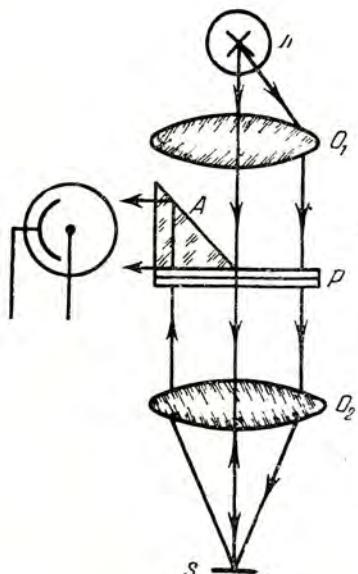


Рис. 5.

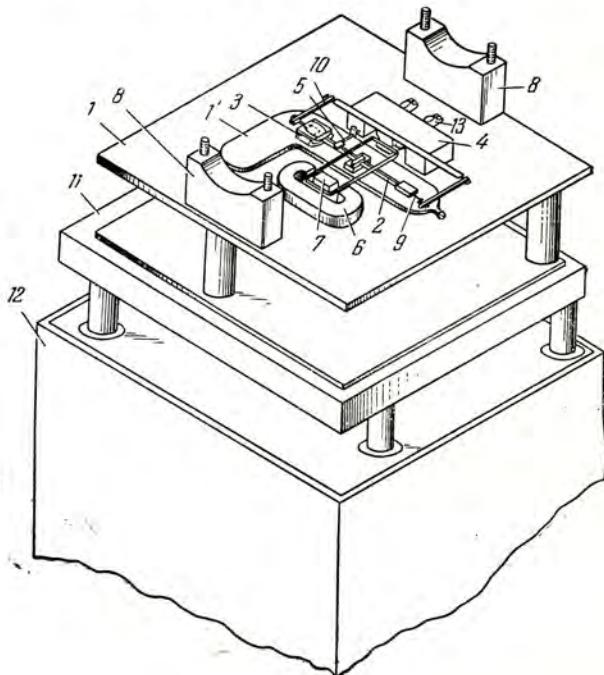


Рис. 6.

Ток фотоэлемента усиливался с помощью простой схемы, представленной на рис. 3. В цепь сетки электронной лампы 6AC7 включалась, через потенциометр, батарея, создающая отрицательное сеточное смещение. Отрицательная обратная связь в усилителе (сопротивление в катоде R_K) обеспечивала хорошую стабильность его работы. Анодный ток i , частично скомпенсированный током i_1 от сухой батареи $E=1,5$ вольта, направлялся в рамку весов R . Изменяя с помощью магазина сопротивлений K ток i_1 , можно было, оставаясь на самом крутом участке характеристики усилительной лампы, регулировать величину тока в рамке.

Конструктивное оформление прибора. Конструкция применявшегося прибора представлена на рис. 6. Массивная латунная плита 1 для крепления всех деталей прибора лежит на трех подставках, высота которых позволяет работать с управляющими винтами прибора, выведенными под платформу. Непосредственно на платформе расположены: плита 1', на которой находится коромысло 2, подставка для линзы 3, механизм для перемещения стеклянного волоска 4, арретир 5, магнит 6 с сердечником 7 и подставка для крепления растрового реле 8.

Плита I' установлена на трех опорах. Высоту двух из них можно менять с помощью дифференциальных микрометрических винтов, находящихся под платформой I . Назначение такого устройства будет пояснено ниже. К плите приклеена агатовая подушка a , являющаяся подставкой для опорной агатовой призмы b коромысла (см. рис. 2).

Коромысло изготавлялось в виде Π -образного жолоба из алюминия толщиной 0,16 мм. В коромысле сделаны три выреза. В центральном вырезе укреплена на шеллаке агатовая призма; в два других выреза вклеена рамка R . Прямоугольное основание рамки выполнено из алюминия толщиной 0,16 мм и имеет ребро жесткости. Концы медной эмалированной проволоки диаметром 50 мк, намотанной на рамку, подпаяны к тонким волластоновым нитям, выведенным под механизм перемещения стеклянной палочки к клеммам 13 . На концах коромысла с помощью алюминиевых муфт укреплены зеркальце S и исследуемая пластинка P . В плате I' сделано отверстие, в которое свободно проходит подставка с линзой.

Ранее упоминавшиеся винты этой плиты служат для наклона коромысла с пластинкой под различными углами к линзе, что было необходимо делать для перемещения места контакта между исследуемыми поверхностями.

Стеклянная палочка 9 , применяемая для грубого уравновешивания весов и для их градуировки, лежит в жолобке коромысла и передвигается вдоль него движком 10 . Для перемещения движка служит выведенный под платформу винт, передающий движение горизонтально расположенным салазкам 4 .

Для предотвращения контакта линзы с пластинкой и для отрыва их друг от друга в случае намеренного или случайного контакта изготовлен специальный арретир 5 . Контакт арретира с коромыслом достигается через скрещенные ребра двух кристалликов корунда (для уменьшения сил прилипания), один из которых приклеен к левой муфте, а другой к пластинке арретира. Вертикальное перемещение арретира осуществляется с помощью дифференциального винта.

Все части прибора, размещенные между подставками для крепления фотореле, закрыты невысоким латунным футляром со стеклянными оконками над зеркальцем коромысла и линзой. В вакуумном варианте прибора футляр уплотнен на платформе резиновой прокладкой, а все микрометрические винты передают движение через сильфоны. Подставки 8 служат для крепления растрового фотореле (см. схему на рис. 4), смонтированного внутри латунной трубы.

Реальная чувствительность прибора для определения силы взаимодействия существенно зависит от вибраций подставки, на которой установлен прибор. Колебания подставки вызывают колебания тока в цепи рамки R . Частично эти колебания возбуждаются за счет неполного совпадения центра тяжести с точкой опоры, частично за счет передачи коромыслу через вязкую воздушную прослойку вращательных колебаний подставки. Лучшие результаты были получены после помещения прибора на специальный столик с амортизацией (11 , рис. 6), который в свою очередь устанавливался на изолированной от фундамента и врытой в землю цементной тумбе (12 , рис. 6).

Для дальнейшего уменьшения влияния сотрясений оптическая схема датчика была усовершенствована: свет, отразившись от зеркала S_1 (рис. 7), связанного с коромыслом, далее отражался от зеркала S_2 , связанного с платформой (1 , рис. 6), что делало фототок независимым от колебаний коромысла весов с платформой, как целого, и зависимым только от зазора H . Угол между зеркалами S_1 и S_2 составлял примерно 90° . С помощью

винта, выведенного под платформу, можно было регулировать положение зеркала S_2 при юстировке прибора.

Процедура измерений. Рассмотрим сначала положение коромысла весов, при котором зазор между пластинкой и линзой настолько велик, что молекулярное притяжение неощущимо мало. Предположим, что центр тяжести весов, располагаясь почти на одном уровне

с опорным ребром коромысла, смещен по отношению к нему в горизонтальном направлении*). Тогда для уравновешивания необходимо пропустить через рамку определенный ток i_0 . Это можно сделать для данного положения коромысла, устанавливая с помощью микровинта растр P_1 (рис. 4) в определенное положение, при котором через реле пропускается необходимое количество света, падающего затем на фотоэлемент. При изменении зазора H , т. е. при другом положении коромысла весов и прикрепленного к нему зеркальца, для получения равновесия нужно то же значение тока i_0 , а следовательно, и светового потока, если возможно преебречь горизонтальной слагающей перемещения центра тяжести при повороте коромысла. При измерениях всегда можно было добиться соблюдения этого условия при изменениях H в пределах 1—20 мк. Для сохранения же величины светового потока при повороте коромысла с зеркальцем потребуется переместить растр P_1 в новое положение.

Отсюда очевидно, что, медленно перемещая растр в надлежащем направлении, мы будем заставлять коромысло медленно менять положение равновесия, уменьшая зазор H . Конечно, это возможно, пока положение равновесия, возникающее в результате компенсации, будет устойчивым. Для этого нужно, чтобы изменение фототока при повороте коромысла вызывало, за счет негативной обратной связи, т. е. растрового фотореле, силу, противодействующую этому движению коромысла. Для этого достаточно выбрать правильно направление, в котором ток обтекает витки рамки. Таким образом, воздействуя на следящее устройство, вернее, на растр P_1 , являющийся его частью, можно было управлять коромыслом весов. При этом поворот коромысла не сопровождался изменением силы тока**), если центр тяжести весов находился на уровне их оси вращения и никаких других сил не было. Положение меняется, когда зазор делается настолько малым, что появляется молекулярное притяжение. Для компенсации нужно измененное значение i_0 , что автоматически и осуществляется за счет действия обратной связи, если получаемое равновесие остается устойчивым.

Условием устойчивости будет:

$$\frac{1}{r^2} \frac{di}{d\alpha} \cdot \frac{dM}{di} - \frac{dF}{dH} > 0,$$

*.) Перемещение центра тяжести в горизонтальном направлении осуществлялось перемещением палочки C (рис. 2), однако полного совпадения центров тяжести добиться было весьма трудно и по существу не требовалось.

**) Наблюдаются только отбросы стрелки гальванометра, расположенного в цепи рамки, от положения i_0 при быстром перемещении раstra и ведомого им коромысла. Эти отбросы быстро затухают при остановке или сильном замедлении перемещения, что указывает на вязкое сопротивление воздушной подушки изменению зазора.

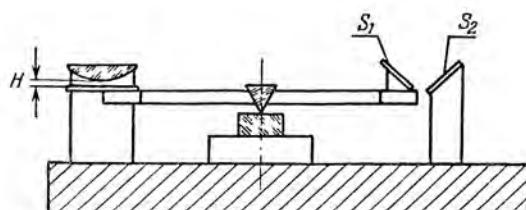


Рис. 7.

где $\frac{di}{d\alpha} = k$ — производная тока на выходе усилителя по углу поворота коромысла α определяется чувствительностью фотореле и легко могла быть доведена до очень высоких значений порядка $500 \frac{a}{рад}$; r — расстояние места наибольшего сближения пластинки и линзы от оси вращения коромысла; $\frac{dM}{di} = n$ делалось небольшим, так как чувствительность измерения силы (в противоположность измерению тока в гальванометре), очевидно, обратно пропорциональна $\frac{dM}{di}$. Для увеличения этой чувствительности применялось шунтирование рамки. Однако сильное снижение n , уменьшающее $\frac{dM}{d\alpha} = l = kn$, недопустимо, так как ведет к чрезмерному увеличению периода колебаний коромысла с обратной связью, равного, если пренебречь влиянием силы тяжести,

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{J}{\frac{dM}{d\alpha}}}$$

(J — момент инерции коромысла). В пределе устойчивость коромысла может нарушиться.

Из изложенного ясно, как, поворачивая коромысло посредством перемещения растра P_1 и отмечая значения тока i_0 при различных значениях зазора H , можно определить зависимость молекулярного взаимодействия пластинки и линзы от H , если известен коэффициент пропорциональности между силой и током, равный

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{dM}{di} = \frac{n}{r}.$$

Кроме тока, от фотоэлемента можно использовать в той же цепи дополнительный ток от батареи, что особо важно при измерении больших по величине сил*).

Юстировка, регулирование и градуировка весов. Постоянство нулевого тока i_0 имеет место только тогда, когда собственный направляющий момент весов без обратной связи M_0 преиспользовано мал по сравнению с моментом M . Понятно, что $M_0 = 0$, когда расстояние d от центра тяжести до точки опоры (здесь — ребра призмы) равно нулю. Применяя обратную связь, которая определяет период колебаний и способна сделать его достаточно малым, можно (в противоположность обычным весам) идти неограниченно далеко в направлении уменьшения d вплоть до $d=0$. В описываемых весах центр тяжести находился практически на ребре опорной призмы. Критерием достаточной малости расстояния d служило постоянство тока i_0 в рамке при различных, охватывающих широкий диапазон, положениях коромысла в пространстве, когда, разумеется, расстояние H настолько велико, что между пластинкой P и линзой L нет еще никаких сил взаимодействия.

*.) В частности, такая компенсационная схема была использована при применении обратной связи к микронализитическим весам в работе, проведенной нами совместно с Т. Н. Воронаевой, а также с сотрудниками НИИВЕСПРОМ К. К. Тимофеевым и Ю. Н. Сачковым.

Оказалось, что ток i_0 остается, с вполне достаточной для этих измерений точностью ($0,1 \text{ мкA}$ и меньше), постоянным при $d \leq 0,025 \text{ мм}$, чему соответствовал период колебаний (без обратной связи) $T_0 \geq 6 \text{ сек}$. Эти характеристики очень чувствительны к малейшим изменениям в весах, так что перед каждым опытом необходимо было снова добиваться нужных значений $T \geq T_0$ (или $d \leq d_0$). Для реализации этих условий подбиралась стеклянная палочка C (рис. 2) подходящего веса.

Совмещение центра тяжести с ребром опорной призмы значительно снижает чувствительность прибора к вибрациям подставки, так как последние передаются, в основном, через точку опоры.

Ввиду того, что между силой тока и электромагнитным моментом взаимодействия рамки и магнита существует прямая пропорциональность (характеризуемая коэффициентом n), чувствительность весов с обратной связью не зависит от чувствительности и других характеристик датчика; весы обеспечивают линейную связь между силой взаимодействия тел («нагрузкой») и током в рамке как при линейной, так и при нелинейной характеристике усилителя. Такие весы допускают регулирование чувствительности изменением числа витков в рамке и напряженности магнитного поля или простым шунтированием рамки.

Коэффициент l , а следовательно, и период колебаний весов зависят от выхода тока k , который можно варьировать в широких пределах с помощью различных параметров усилительной схемы, меняя катодное сопротивление R_k (рис. 3), работая на разных участках анодной характеристики усилителя или, наконец, применяя усилитель на лампе с меньшей крутизной.

При применении метода отрицательной обратной связи к обычным аналитическим весам медленные ползания коэффициента выхода тока, в противоположность короткопериодным флюктуациям, не опасны, так как равновесие сохраняется за счет постепенного поворота коромысла, оставляющего (при малости сил инерции) постоянным значение анодного тока, по величине которого судят о нагрузке.

В случае «взвешивания» молекулярного притяжения опасны как быстрые, так и медленные изменения в датчике, так как требуется достаточно длительное устойчивое положение равновесия коромысла, чтобы замерить одновременно зазор между поверхностями и соответствующую ему силу тока. Это особенно существенно при измерениях на воздухе, ибо в этом случае ползание коромысла вызывает силы сопротивления, зависящие от вязкости воздуха и искажающие измеряемые силы.

С помощью описанного метода можно было измерять силы взаимодействия между твердыми телами в пределах от $1 \div 2 \cdot 10^{-4} \text{ дин}$ до 20 дин при сравнительно большой скорости сдвигания сил с расстоянием. Так, при высоких значениях $l = kn$ (выход тока датчика k около 500 ампер/радиан) и периоде колебаний $5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$ можно замерить силу, градиент которой составляет 10^6 дин/см с точностью до $0,02 \text{ дины}$.

Перечисленные свойства весов позволили преодолеть серьезные и специфические трудности поставленной задачи.

Следует отметить, что при больших зазорах (десятки $\mu\text{м}$) наблюдались автоколебания коромысла весов большой амплитуды. Это явление связано с «инерцией» обратной связи, именно с тем, что ток на выходе усилителя отстает по фазе от поворота коромысла. Для устранения этого явления можно включить в схему фазосдвигающие цепочки. Однако при зазорах, меньших $20 \mu\text{м}$, даже при измерениях в вакууме ($10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$) демпфирующее действие воздушной прослойки было

достаточным и включать фазосдвигающие цепочки не было необходимости.

Сила взаимодействия между линзой и пластинкой находилась из соотношения

$$F = \frac{n}{r} i = \gamma i,$$

где i — сила тока, определяемая по микроамперметру класса 0,1, включенному в анодную цепь (рис. 3), и r — измеряемое по линейке расстояние от ребра опорной призмы a до места наибольшего сближения поверхностей. r равнялось, в среднем, 1,9 см. Градуировка весов (или определение n) производилась с помощью перемещения стеклянной палочки C (рис. 2) вдоль коромысла. При большом зазоре между поверхностями (в отсутствие сил молекулярного притяжения) замерялась по микроамперметру сила тока в рамке i_0 , соответствующая различным положениям стеклянной палочки, отмечаемым по окулярной шкале микроскопа.

Интересующий нас коэффициент n равен

$$n = P \frac{\Delta y}{\Delta i_0},$$

где P — вес стеклянной палочки, Δy — ее перемещение, Δi_0 — соответствующее этому перемещению изменение силы тока.

Для уточнения определения n строился график зависимости i_0 от y . На рис. 8 показан один из градуировочных графиков; n в этом случае получился равным 2,51 мг·см/мкА, что хорошо совпало со значением $n = 2,55$ мг·см/мкА, рассчитанным по закону Ампера из напряженности магнитного поля.

Точность расчета по закону Ампера безусловно ниже точности определения n из градуировочного графика и служила, в основном, для контроля. Погрешность в определении n из градуировки составляла $\pm 3\%$ ($\gamma = 1,32 \pm 0,04$). Случайные ошибки измерения силы F были равны около $\pm 10^{-4}$ дин.

4. Метод измерения расстояния между исследуемыми телами

Величина минимального зазора H между линзой L и пластинкой P рассчитывалась по диаметрам колец Ньютона, измерявшимся с помощью микроскопа, снабженного окулярной шкалой. Система освещалась кинолампой (300 вт) через монохроматор постоянного отклонения и вертикал-иллюминатор микроскопа, создающий нормальное к поверхности пластиинки падение света (рис. 9).

Обозначим через d_m диаметр m -го темного кольца, через λ — длину волн света, R — радиус сферической поверхности. Условие образования m -го темного интерференционного кольца имеет вид:

$$2d_m + 2H + \frac{\lambda}{2} = (2m + 1) \frac{\lambda}{2}.$$

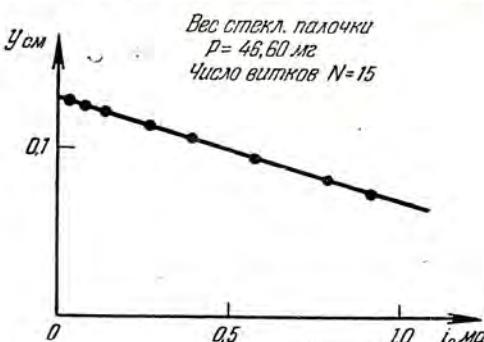


Рис. 8.

Из геометрических соображений часть толщины воздушного зазора,

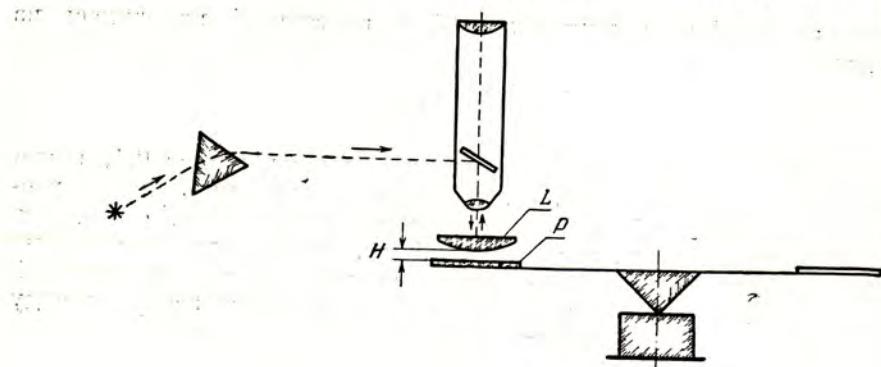


Рис. 9.

обозначенная δ_m (рис. 10), связана с диаметром m -го кольца d_m равенством

$$\delta_m = \frac{d_m^2}{8R}.$$

Заменяя в этом выражении δ_m через d_m , получим для минимального расстояния между поверхностями H формулу

$$H = \frac{\lambda}{2} \left(m - \frac{d_m^2}{4R\lambda} \right), \quad (25)$$

из которой следует, что для определения H надо знать m , d_m , λ и R .

Для определения номера кольца m можно, следя за кольцом, привести поверхности в контакт и отсчитать порядковый номер данного кольца. При измерении молекулярного притяжения между телами такой метод неудобен из-за возможности контактной электризации. Поэтому был применен другой метод, основанный на измерениях диаметра интерференционных колец при вариации номера m и длины волны монохроматического света λ при постоянном зазоре H .

Введем величины $\Delta(d_m^2)$ и $\Delta(d_\lambda^2)$, определяемые следующими равенствами:

$$\Delta(d_m^2) = d_{\lambda+\Delta\lambda, m}^2 - d_{\lambda, m}^2 \quad (26)$$

и

$$\Delta(d_\lambda^2) = d_{\lambda, m+\Delta m}^2 - d_{\lambda, m}^2. \quad (26')$$

Учитывая соотношение (25), можно написать

$$\frac{\Delta(d_m^2)}{\Delta\lambda} = 4Rm. \quad (27)$$

и

$$\frac{\Delta(d_\lambda^2)}{\Delta m} = 4R\lambda. \quad (27')$$

Делия (27) на (27'), получим для m выражение

$$m = \lambda \frac{\Delta(d_m^2) \Delta m}{\Delta(d_\lambda^2) \Delta \lambda}. \quad (28)$$

Перед началом основных измерений, т. е. измерений силы притяжения F и соответствующего зазора H , определялся по (28) номер какого-либо кольца m , а по нему и номера других колец.

Радиус сферической поверхности R измерялся с помощью той же оптической схемы. Из соотношения (25) следует линейная зависимость d_m^2 от m при постоянных λ и H . Если откладывать по оси ординат d_m^2 , а по оси абсцисс m , то тангенс угла между прямой $d_m^2 = f(m)$ и осью абсцисс, поделенный на 4λ , дает радиус R . Так как λ , m и R всегда определялись до основных измерений, то последние сводились только к измерению силы тока i и замеру диаметра одного (иногда 2–3) интерференционного кольца. Последнее обстоятельство помогало успешному проведению опыта, так как позволяло сосредоточить внимание на одновременном измерении только двух величин.

При расчете величины зазора H между кварцевой и металлическими поверхностями необходимо было учитывать сдвиг фаз при отражении от металлической поверхности. Для используемого в наших опытах металла хрома эта поправка к H составляла примерно 120 Å.

Точность измерения зазора H почти целиком определялась погрешностью в измерении диаметра m -го (обычно 2-го) кольца d_m , составлявшей (для d_2) $\pm 1\%$, что обеспечивало точность в измерении зазора H , равную примерно 0,01 мк.

5. Подготовка исследуемых поверхностей

Для успешного опыта поверхности должны быть прежде всего тщательно очищены от каких бы то ни было пленок. Обычные методы химической очистки, например мытье хромовой смесью, не применялись, чтобы избежать порчи полированной поверхности стекла. Для тщательной очистки пластинки и линза промывались перегнанными спиртом и эфиром с помощью обезжиренной в аппарате Соклета ваты и затем обрабатывались в тлеющем разряде под стеклянным колпаком. О чистоте поверхностей свидетельствовало полное смачивание их водой после очистки.

Наиболее существенные экспериментальные трудности были связаны с попаданием пылинок на исследуемые поверхности и с электризацией последних при удалении пылинок. Лучшие результаты давало протирание поверхности (после очистки в тлеющем разряде) слегка смоченной в чистом эфире обезжиренной ватой при одновременном просматривании поверхности под бинокулярным микроскопом. После такой обработки поверхности оставались чистыми, продолжая полностью смачиваться водой.

При очистке поверхностей от пылинок происходит сильная электризация образцов, вследствие чего они взаимодействуют с силой, которая в тысячи раз может превысить молекулярное притяжение. Для удаления зарядов с поверхностей пластинки и линзы оказалось необходимым последние держать раздвинутыми до расстояний 1–10 мм и тем или иным способом ионизовать воздух около прибора. Удаление зарядов при сближенных поверхностях оказалось невозможным. Для ионизации воздуха применялся помещенный вблизи радиоактивный препарат изотопа серы (S^{35}). При раздвинутых поверхностях на них часто снова попадали пылинки из воздуха и необходимо было их снова чистить и снимать.

заряды, пока не удавалось достигнуть отсутствия как пылинок, так и электростатического взаимодействия. Как показал опыт, при очень малых расстояниях между линзой и пластинкой пыль в зазор не попадает, так что важно один раз добиться одновременного отсутствия пыли и зарядов на поверхностях, после чего не раздвигать их больше, чем на 5—10 мк.

V. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 11 дана зависимость измеренной на воздухе силы притяжения F между кварцевыми пластинками и сферой ($R=10$ см) от расстояния H .

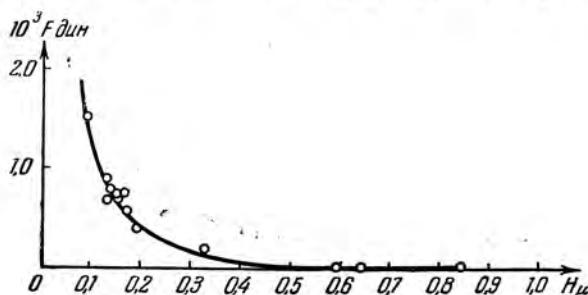


Рис. 11.

Эта зависимость соответствует минимальному из всех наблюдавшихся на объектах из кварцевого стекла эффектов притяжения. Последнее обстоятельство наряду с достаточно хорошей воспроизводимостью данного эффекта в различных опытах говорит о его молекулярной природе. Однако для полной уверенности в справедливости этого предположения необходимо убедиться в отсутствии в опытах побочных, в первую очередь электростатических сил притяжения.

Если наблюдавшееся притяжение между телами есть действительно молекулярное притяжение, то оно должно быть:

1) нечувствительным к повторной ионизации воздуха около объектов измерения,

2) пропорциональным радиусу сферической поверхности (см. соотношение (24)).

3) хорошо воспроизводимым как по величине, так и по характеру спадания силы с расстоянием от опыта к опыту,

4) хорошо воспроизводимым в опытах, относящихся к различным местам сближения поверхностей,

5) нечувствительным к удалению воздуха из зазора между телами.

Дальнейшие исследования были направлены на проверку выполнения этих условий.

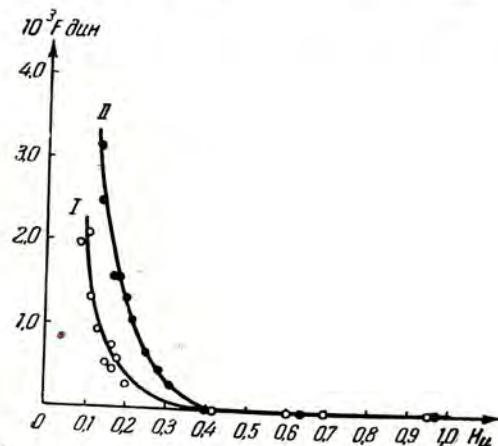


Рис. 12.

Наиболее точными и воспроизводимыми оказались измерения в вакууме. Результаты опытов в вакууме даны на рис. 12 и в таблице I. Кривая I соответствует радиусу $R=10 \text{ см}$, кривая II—радиусу $R=26 \text{ см}$. В пределах погрешности измерений эти данные удовлетворяют всем перечисленным выше требованиям.

На рис. 13 в билогарифмическом масштабе представлены результаты большого числа опытов, разделенных значительными промежутками времени и проведенных с разными кварцевыми образцами. Радиус линзы $R=11,1 \text{ см}$.

Таблица I

$R=10 \text{ см}$		$R=26 \text{ см}$	
$H \text{ мк}$	$F \cdot 10^3 \text{ дин}$	$H \text{ мк}$	$F \cdot 10^3 \text{ дин}$
0,08	1,95	0,13	3,14
0,11	1,30	0,17	1,57
0,10	2,08	0,14	2,49
0,13	0,91	0,18	1,57
0,15	0,52	0,20	1,31
0,16	0,72	0,22	1,05
0,17	0,46	0,25	0,66
0,18	0,59	0,28	0,46
0,20	0,26	0,31	0,26
0,42	0	0,42	0
0,64	0	0,62	0
0,96	0	0,96	0
		0,71	0

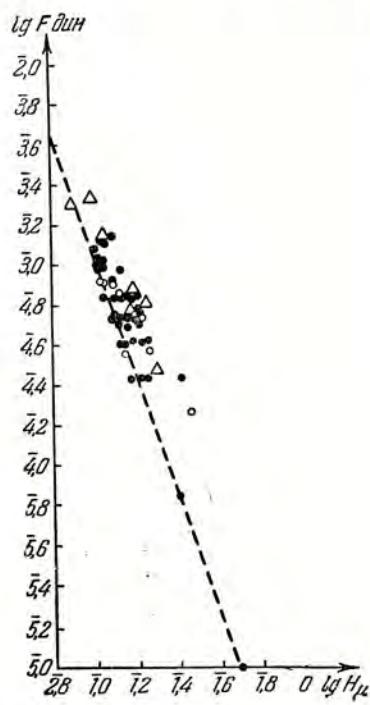


Рис. 13.

Белыми кружками обозначены величины, полученные при измерениях на воздухе. Почти перед каждым из этих измерений воздух вблизи объектов подвергался (до откачки) неоднократному действию сильных ионизаторов (представленные на рисунках пунктиром зависимости рассчитаны по теории Лифшица; см. дальше).

Согласно соотношению (24) частное от деления $F(H)$ на $2\pi R$, где R —радиус соответствующей сферической поверхности, есть энергия u притяжения двух бесконечных пластин, приходящаяся на 1 см^2 . На рис. 14 изображена зависимость энергии u от расстояния H , причем зачерненные кружки соответствуют опыту с линзой радиуса $R=11,1 \text{ см}$, треугольники— $R=10 \text{ см}$ и светлые кружки— $R=25,4 \text{ см}$.

Этот график иллюстрирует линейную зависимость силы притяжения от радиуса сферы, показывая, что энергия притяжения для плоского случая u (H) не зависит от того, с какой линзой производились измерения силы притяжения. Таким образом, удовлетворяется совокупность всех перечисленных выше условий.

На рис. 15 и 16 приведены результаты опытов с образцами, изготовленными из галогенидов таллия. На рис. 15 представлены в билогарифмическом масштабе данные, полученные с линзой радиуса $R=12,5 \text{ см}$; на рис. 16 точки соответствуют опыту с линзой радиуса $R=12,5 \text{ см}$, а крестики— $R=5,2 \text{ см}$.

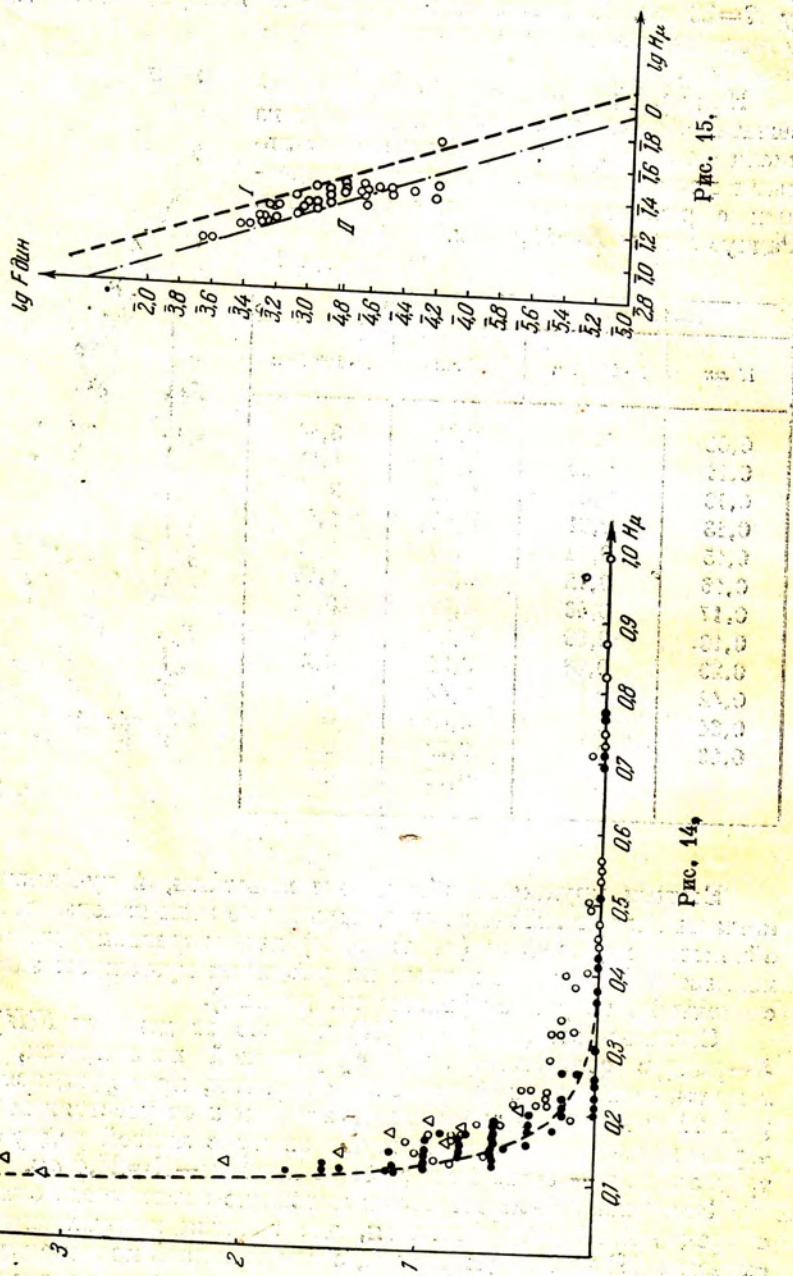


Рис. 14.

Рис. 15.

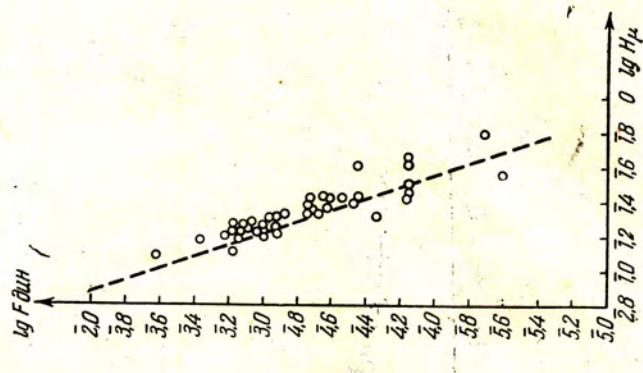


Рис. 17.

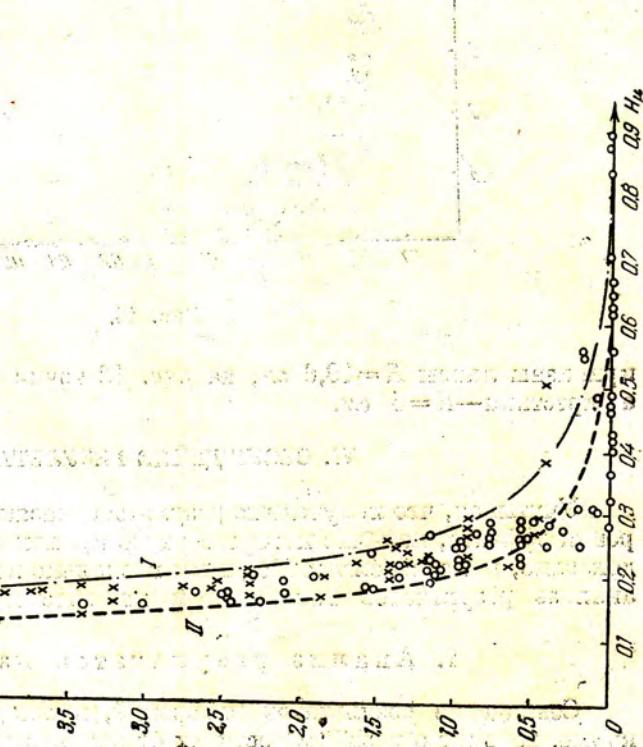


Рис. 16.

Рисунки 17 и 18 аналогичным образом представляют графически измерения, в которых одна из поверхностей (пластиинка) покрывалась достаточно толстым зеркально-гладким слоем хрома. В случае рис. 17 радиус

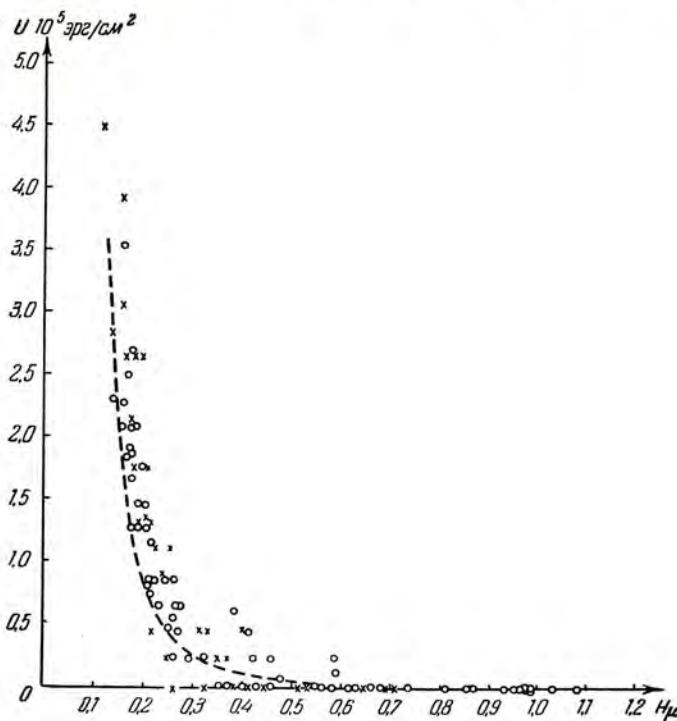


Рис. 18.

кривизны линзы $R=10,6 \text{ см}$; на рис. 18 точки соответствуют $R=10 \text{ см}$, а крестики— $R=5 \text{ см}$.

VI. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая, что полученные результаты касаются обнаружения и измерения эффекта, наличие которого ранее прямymi опытами никем не было доказано, мы считаем необходимым несколько подробнее остановиться на анализе результатов измерения и на обосновании их интерпретации.

1. Анализ результатов измерений

Совпадение результатов измерений, проведенных на воздухе и в вакууме, говорит о независимости их от конвекционных потоков, от радиометрического эффекта, от наличия вязкого воздушного слоя между телами, а также от паров воды, находящихся в воздухе.

Для того чтобы избежать ошибок в измерениях, связанных с каким-либо неучитываемым механическим влиянием тех или иных деталей прибора, например упругим действием проводов, подводящих ток к рамке, трением между ребром опорной призмы и подушкой, пылинками, оставшимися на поверхностях исследуемых тел и т. д., применялись соответствующие меры. Упругое действие проводов было сведено к минимуму выбором очень тонких волластоновых нитей и отжигом их. Агатовая

призма и агатовая подушка удовлетворяли всем требованиям, предъявляемым к этим деталям в лучших образцах микроаналитических весов. В хороших микроаналитических весах с весом коромысла и чашек в несколько десятков граммов трение не мешает производить взвешивание с чувствительностью до 10^{-5} — 10^{-6} г. Как известно, трение примерно пропорционально нагрузке. Поэтому понятно, почему в весах с коромыслом, вес которого составлял 0,1 г, можно было полностью пренебречь трением*) между призмой и подушкой при измерениях с точностью 10^{-7} г.

Присутствие на поверхностях пылинок, могущих повлиять на измерения, всегда обнаруживалось по появлению при уменьшении зазора сил отталкивания, которые могли регистрироваться нашим прибором с такой же чувствительностью, как и силы притяжения, и которые никогда не менялись плавно с изменением расстояния. Измерения производились только тогда, когда при сужении зазора вплоть до 0,05—0,1 микрона никаких сил, кроме сил притяжения, не обнаруживалось.

Несомненно также, что наблюдаемое притяжение тел нельзя объяснить какими-либо пленками, остающимися на поверхностях после их очистки. Наличие на кварцевых поверхностях адсорбционных пленок воды, неизбежных при проведении любых измерений на воздухе и в низком вакууме, не влияло на результаты измерений, так как, во-первых, расстояние между объектами измерений было много больше толщины подобных слоев и, во-вторых, так как диэлектрическая проницаемость, близко связанная с величиной молекулярного притяжения, у адсорбционных пленок примерно такая же, как у кварца. Если диэлектрические проницаемости пленки и кварца близки друг к другу по порядку величины, то наличие адсорбционной пленки толщиной, например, 10 Å эквивалентно изменению зазора между кварцевыми поверхностями на величину того же порядка, т. е. на 10 Å, что при точности измерения $H \sim 100$ Å совершенно не могло повлиять на результаты.

В разных опытах применялись разные методы очистки. Кривая на рис. 11 соответствует, например, опытам, когда пылинки снимались обезжиренной кисточкой, а графики на рис. 12 и др.—когда для очистки применялись эфир и обезжиренная вата. Если считать, что притяжение связано с инородными пленками, то совпадение результатов многих опытов заставило бы предположить наличие во всех случаях одинаковой пленки, что слишком невероятно.

Даже не производя соответствующего расчета, можно было сразу сказать, что силы притяжения, представленные, например, на рис. 12, не являются силами всемирного тяготения, так как последние не могут обнаруживать такой резкой зависимости от величины зазора. Что касается сил взаимодействия между телами, связанных с их электризацией, то об этом подробно было сказано выше.

2. Сопоставление с теорией

Сопоставление с результатами расчета, проведенного по методу суммирования взаимодействий всех пар молекул. Если следовать принятому до последнего времени методу суммирования взаимодействия всех пар молекул, то для случая сферы и плоскости надо применить формулу (5').

Подставляя в эту формулу результаты опытов, мы получим для константы A значение $\sim 5 \cdot 10^{-14}$ эрг. Между тем константа A для кварца

*) Если бы это трение могло сказываться на измерениях, то оно бы вызывало изменчивость нуля весов, т. е. тока i_0 , что в действительности никогда не наблюдалось.

составляет примерно 10^{-12} эрг, т. е. в 20 раз больше значения, полученного на опыте. Такое сопоставление показывает непригодность (по крайней мере для расстояний порядка 10^{-5} см) применявшихся до сих пор методов расчета. Можно сказать поэтому, что результаты опытов имеют достаточное общее значение, несмотря на ограниченное число объектов измерения.

Если следовать тому же методу суммирования, но учитывать поправку Казимира и Польдера, то надо применять для энергии формулу (7).

Подставляя сюда результат наших опытов, мы получим для константы A_1 значение, равное примерно $3 \cdot 10^{-18}$ эрг·см. Расчет по формуле $A_1 = \pi^2 q^2 c_1$ дает: $A_1 = 1 \cdot 10^{-18}$ эрг·см. Значения поляризуемости α взяты из работы Маргенай¹². Таким образом, здесь также нет согласия эксперимента с теорией, но имеющееся расхождение значительно меньше, чем в случае суммирования лондоновских взаимодействий.

Сопоставление с макроскопической теорией молекуларного притяжения. Точное сопоставление с теорией Е. М. Лифшица требует достаточно полного знания оптических характеристик вещества в его областях поглощения, без чего нельзя построить функцию $\varepsilon(i\xi)$; однако характер поглощения кварца позволяет произвести приближенную теоретическую оценку.

Для того чтобы сравнить теоретические данные с непосредственно измеренными величинами, проведем ряд преобразований. Интегрируя выражение (16) для $f(H)$, получим формулу для энергии притяжения двух пластин, рассчитанной на 1 см² их площади, в виде

$$u(H) = \frac{-\hbar c}{3H^3} \frac{\pi^2}{240} \left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 1} \right)^2 \varphi(\varepsilon_0). \quad (29)$$

На рис. 14 пунктиром представлена зависимость $u(H)$, определенная по этой формуле, причем ε_0 принято равным квадрату показателя преломления кварцевого стекла в оптической области (см. раздел III). Для перехода от этой энергии к силе взаимодействия сферы радиуса R в плоскости воспользуемся приведенным выше соотношением

$$F(H) = 2\pi R u(H).$$

На рис. 13 пунктиром дана рассчитанная таким образом зависимость $F(H)$ для образцов из кварца. На рис. 15 и 16 пунктирные кривые соответствуют теоретическим расчетам для галогенидов таллия. Кривые I соответствуют статическому значению диэлектрической проницаемости ε смешанного кристалла галогенидов таллия, а кривые II — $\varepsilon = n^2 \approx 6$. (Тут так же, как и у кварца, вероятно, можно считать второй случай более точным.)

Рисунки 17 и 18 аналогичным образом представляют графически зависимость, рассчитанную для случая хром — кварц. Теория Лифшица дает для оценки взаимодействия металла с диэлектриком при достаточно больших зазорах формулу

$$f = \frac{\hbar c}{H^4} \frac{\pi^2}{240} \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 1} \varphi_1(\varepsilon_0), \quad (30)$$

где $\varphi_1(\varepsilon_0)$ — функция,tabулированная в¹⁷, остальные обозначения те же, что и в формуле (16). Учитывая, как и выше, прозрачность кварца при длинах волн, совпадающих с H , мы брали для расчета значение ε_0 также равным квадрату показателя преломления кварца в оптической

области. Учитывая приближенный характер таких теоретических оценок, а также погрешности измерений, можно считать полученное согласие вполне удовлетворительным.

Совпадение эксперимента с теорией, продемонстрированное на графиках (рис. 13—18), следует рассматривать, с одной стороны, как подтверждение справедливости теории Е. М. Лифшица, а, с другой стороны, как одно из существенных доказательств молекулярной природы измеренного на опыте эффекта притяжения тел.

Совпадение результатов опыта с теорией, объясняющей молекулярное взаимодействие как взаимодействие присутствующих во всякой поглощающей среде и выходящих за ее пределы электромагнитных полей, позволяет ответить на вопрос, поставленный еще в 1894 г. П. Н. Лебедевым (см. Введение)⁵. Молекулярное притяжение действительно «сводится к электромагнитным силам» и в его состав не входят «другие силы неизвестного до сих пор происхождения».

Одновременно с изложенной работой была опубликована работа голландских ученых Овербика и Спарнея²³, получивших существенно отличные результаты. Овербик и Спарней измеряли силы притяжения между двумя пластинками из плавленного кварца при помощи специального динамометра, в котором деформация пружины измерялась по методу электрической емкости; расстояние между пластинами, устанавливавшимися параллельно, определялось по интерференционным цветам в зазоре между ними. Для устранения влияния воздушной прослойки вакуум доводился до 10^{-3} мм. рт. ст. На дискуссии Фараадеевского общества в 1954 г. эта работа была представлена одновременно с нашей²⁴. Результаты голландских авторов были даны в виде графика зависимости силы от расстояния (в логарифмическом масштабе) и расчета в предположении приложимости уравнения (6'), экспериментального значения константы A , для которой получилась явно завышенное значение $3,8 \times 10^{-11}$ эрг. Если расчет вести по теории Е. М. Лифшица, то для расстояния между кварцевыми пластинами 1200 Å сила притяжения получится равной, примерно $2 \cdot 10^{-4}$ дин/см², в то время как в опытах Овербика и Спарнея этому расстоянию соответствует сила в 1 дину. Таким образом, экспериментальные данные выше теоретических почти в 10^4 раз. Плохая воспроизводимость данных в работе Овербика и Спарнея, а также слишком большая величина эффекта притяжения, обнаруженного в их опытах, по-видимому, связана с поверхностной электризацией.

В опубликованной недавно работе Прессера и Китченера²⁵ был применен для измерения молекулярного притяжения между стеклами метод*), сходный с методом Овербика и Спарнея. Однако результаты их измерений совпадают с изложенными и с теорией Лифшица.

3. Приложения к теории коагуляции

Согласно теории Н. А. Фукса²⁶ скорость коагуляции дисперсной системы, частицы которой радиуса r притягиваются с энергией $u(x)$, зависящей от расстояния x между их центрами, возрастает по отношению к случаю $u(x) = 0$, рассмотренному Смолуховским, в число

*) Вследствие высокой чувствительности соответствующего прибора к сотрясениям измерения могли проводиться только ночью. Одновременно приходилось термостатировать не только прибор, но и лабораторию, чтобы уменьшить ползание нуля. Наконец, был необходим высокий вакуум. Все это показывает преимущества описанного выше метода с использованием обратной связи.

раз, равное

$$1 : 2r \int_{2r}^{\infty} e^{-\frac{u(x)}{kT}} \frac{dx}{x^2} = 1 : \int_0^{\infty} e^{-\frac{u(\tau)}{kT}} \frac{d\tau}{(1+\tau)^2}, \quad (31)$$

где

$$\tau = \frac{x-2r}{2r}.$$

Если r достаточно мало (по сравнению с длинами волн основных полос в спектре поглощения частиц), то для значений, удовлетворяющих условию

$$x - 2r \ll 2r,$$

U можно выразить формулой

$$U = \frac{A \cdot 2r}{24(x-2r)} = \frac{1}{24} \frac{A}{\tau}.$$

Учитывая, что $\frac{A}{24}$ и kT — величины обычно одного порядка, мы видим, что коэффициент ускорения коагуляции будет заметно больше 1*), так как $\frac{U}{kT}$ будет иметь заметную величину для достаточно большой области значений τ , начинающейся от 0. При этом коэффициент ускорения не будет зависеть от r . Однако, если r сделается достаточно большим, то результат изменится. Действительно, для достаточно больших r основная часть интеграла в (31) соответствует значениям x , для которых необходимо ввести поправку на электромагнитное запаздывание, что уменьшит U и, следовательно, уменьшит также ускорение коагуляции. Поэтому, например, для аэрозолей с частицами, для которых $r > 0,2 \mu$, ускорение коагуляции под влиянием молекулярных сил будет весьма мало.

Иначе обстоит дело в случае коагуляции лиофобных золей, где помимо энергии притяжения играет роль энергия отталкивания, возникающего при перекрытии ионных атмосфер двух частиц. В этом случае для достаточно крупных частиц оба эти слагаемые энергии взаимодействия (на тех расстояниях, на которых они заметны), будут пропорциональны радиусу; поэтому наличие или отсутствие энергетического барьера результирующего взаимодействия, от чего, собственно, зависит устойчивость системы согласно теории, развитой ранее², не будет зависеть от радиуса. Согласно той же теории устойчивость системы по отношению к процессу слипания зависит от поведения сил аттракции на расстояниях порядка толщины ионных атмосфер. Отсюда очевидно, что при малых толщинах ионных атмосфер (т. е. при средних и высоких концентрациях электролита), меньших чем 10^{-6} см , играет роль только поведение молекулярных сил на расстояниях, не требующих поправки на электромагнитное запаздывание и, следовательно, остается в силе разработанная ранее теория устойчивости золей², в частности, закон пропорциональности коагулирующего действия 6-й степени заряда противоиона в случае сильно заряженных коллоидных частиц (закон Гарди—Шульце).

Граница приложимости этого закона связана, следовательно, не с радиусом частиц**), а с концентрацией: при весьма малых концентрациях,

*) Этот вывод был сделан ранее в ²⁷.

**) Таким образом, нельзя согласиться с утверждением Овербика о том, что закон требует для больших частиц введения поправки на электромагнитное запаздывание.

учтя более быстрое (на одну степень ширины зазора) убывание сил притяжения на больших расстояниях, легко для сильно заряженных золей показать, что правило 6-й степени должно перейти в правило 8-й степени. Так как весьма малые коагулирующие концентрации в этом случае могут наблюдаться только для противоионов с высокими зарядами (3-х и 4-х валентных), то, следовательно, только в этих случаях и можно ожидать соответствующего эффекта.

Для противоположного предельного случая коагуляции золей вследствие падения заряда случай малой концентрации при коагуляции может наблюдаться при любом заряде ионов. При этом закон обратной пропорциональности соответствующего порогу коагуляции критического значения потенциала квадратному корню из толщины ионных атмосфер, имеющей место для умеренных концентраций электролита, должен перейти в закон обратной пропорциональности самой толщине ионных атмосфер, что доступно опытной проверке.

4. ПРИЛОЖЕНИЯ К ТЕОРИИ СМАЧИВАНИЯ

Измеренные значения теплоты или энергии смачивания часто используются для сопоставления с формулами для дисперсионных сил. Однако при этом совершаются две ошибки, влияние которых трудно точно оценить, хотя оно несомненно велико: 1) постулируется аддитивность молекулярных сил; 2) главный вклад в теплоту смачивания вносится взаимодействием между непосредственно соприкасающимися молекулами смачиваемой поверхности и смачивающей жидкости. Между тем именно для молекул, являющихся ближайшими соседями, формулы Лондона, в сущности неприменимы.

Иначе обстоит дело при рассмотрении процесса смачивания первоначально сухого тела или участков тела. Кинетика и даже качественный результат явлений этого рода может не зависеть от взаимодействий на близких расстояниях, определяясь, в основном, молекулярным взаимодействием на расстоянии многих молекулярных диаметров.

Рассмотрим, для конкретности, движущуюся вокруг двух валков достаточно широкую ленту, вступающую в точке A в контакт с жидкостью, содержащейся в сосуде. Как показывает опыт, с увеличением скорости U ленты краевой угол α , даже если он вначале был равен нулю, растет, стремясь к значению $\alpha=180^\circ$. Одновременно линейная граница смачивания (проектирующаяся в точке A , рис. 19) будет двигаться вправо и при $U>U_c$ «совершенный» контакт с жидкостью сделается невозможным*). Скорость U_c можно подсчитать, если принять длину L настолько большой, что скорость U_c будет практически соответствовать смещению точки A на бесконечное расстояние.

Используя методы капиллярной гидродинамики, можно, зная закон зависимости молекулярного притяжения от ширины зазора, найти U_c .

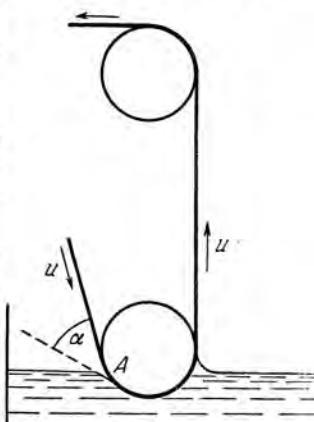


Рис. 19.

*) Однако возможен будет несовершенный контакт на отдельных участках, разделенных несмоченными участками, вследствие нестабильности поверхности жидкости, расположенной в поле молекулярного притяжения поверхности ленты.

При малости угла β входа ленты в жидкость основное значение имеют силы на сравнительно больших расстояниях H , когда одновременно выполняется более простой предельный случай взаимодействия с электромагнитным запаздыванием по закону $f = A_1 H^{-4}$. При этом может быть получена формула

$$U_c = C (1 - \cos \beta)^{\frac{9}{16}} \frac{A_1^{\frac{3}{8}} \sigma^{\frac{1}{16}} (\rho g)^{\frac{9}{16}}}{\eta}.$$

где η — вязкость жидкости, σ — ее поверхностное натяжение, ρ — плотность, g — ускорение тяжести, β — угол наклона ленты к горизонтальной плоскости, C — константа, которую можно вычислить при помощи численного интегрирования нелинейного дифференциального уравнения второго порядка с постоянными коэффициентами.

Из полученной формулы в свою очередь можно, зная U_c из опыта, вычислить константу A_1 . При проведении измерений U_c следует, конечно, позаботиться об устраниении электростатических эффектов, что в этом случае сложнее. С другой стороны, здесь отпадает вредное влияние пылинок и сотрясений, а также необходимость измерений малых сил и зазоров.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Кальманн и М. Вильстеттер, Naturwiss. 20, 952 (1932).
2. Б. В. Дерягин, Коллоидн. журнал 6, 291, 194; 7, 285 (1941); Trans. Farad. Soc. 36, 203 (1940); 36, 730 (1940); Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау, Acta physicochim. 14, 633 (1941); Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 11, 802 (1941); 15, 662 (1945).
3. E.J.W. Verwey и J. Th. G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam (1948).
4. J. Langmuir, Journ. Chem. Phys. 6, 373 (1948).
5. П. Н. Лебедев, Собр. соч. стр. 56—57, М. (1913); Wied. Ann. 52, 621 (1894).
6. Б. Б. Голицын, Изв. Академии наук 3, № 1 (1895).
7. F. London, Zeits. f. Physik, 63, 245 (1930).
8. R. S. Bradley, Phil. Mag. 13, 853 (1932).
9. F. London, Zeits. Physik. Chem. 11, 222 (1931).
10. Н. В. С. Casimir и D. Polder, Phys. Rev. 73, 36 (1948).
11. Ф. Лондон, УФН 17, 421 (1937).
12. Н. Маргенау, Rev. of Modern Phys. 11, 1 (1939).
13. У. Н. де Веер, Trans. Farad. Soc. 32, 10 (1936).
14. Н. С. Намакер, Physica 4, 1059 (1937).
15. С. М. Рытов, Теория электрических флюктуаций и теплового излучения, Изд-во АН СССР, 1953.
16. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат (1957).
17. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 29, 94 (1954).
18. Н. В. С. Casimir, Proc. Nederl. Akad. Wetensch. 60, 793 (1948).
19. Б. В. Дерягин, ДАН 61, 275 (1948).
20. Б. В. Дерягин и И. И. Абрикосова, ДАН 90, 1055 (1953); 108, 214 (1956) ЖЭТФ 21, 495 (1951); 30, 993 (1956); 31, 3 (1956); 33, 799 (1957); Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова и Е. М. Лифшиц, Quarterly Reviews 10, 295 (1956); Discussion Faraday Soc. 18, 12 (1954).
21. Б. В. Дерягин, Журн. физ. химии 6, 1306 (1935).
22. Л. Н. Курбатов, Журн. физ. химии 28, 287 (1954).
23. J. Th. Overbeek, M. J. Sprague, J. Colloid. Sci. 7, 343 (1952).
24. Discussion Faraday Soc. 18, 12 (1954), Coagulation a. Flocculation.
25. A. P. Prosser и J. A. Kitchener, Nature 178, 1339 (1956); J. A. Kitchener и A. P. Prosser, Proc. Roy. Soc. A 242, 408 (1957).
26. N. Fuchs, Zeits. f. Phys. 89, 736 (1934).
27. И. В. Петрянов, Н. Н. Тунецкий, Журн. физ. химии 17, 408 (1943); Acta Physicochim. URSS 18, 185 (1942).