

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

539.196.3

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ СИЛЫ *)

Р. Уинтертон

Ван-дер-ваальсовы силы — одна из разновидностей сил притяжения, действующих между атомами и молекулами. Важность этих сил следует из двух уникальных их свойств. Во-первых, эти силы универсальны. Такой механизм притяжения действует между всеми атомами и молекулами. Он ответствен за такие явления, как сцепление атомов инертных газов в твердом и жидком состояниях и физическая адсорбция молекул на поверхности твердых тел, когда отсутствуют нормальные химические связи. Во-вторых, эти силы сохраняют значительную величину при сравнительно больших расстояниях между молекулами и отличаются аддитивностью для большого числа молекул. Ван-дер-ваальсовы силы влияют на различные свойства газов. Кроме того, они приводят к возникновению притяжения между двумя твердыми объектами, разделенными малым зазором, что существенно для сцепления и устойчивости коллоидов. Если молекулы находятся на некотором расстоянии друг от друга, теоретические выражения для этих сил особенно просты и к настоящему времени подтверждены экспериментально как для изолированных молекул, так и для двух твердых объектов, разделенных малым зазором.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ван-дер-ваальсовы силы — одна из многих разновидностей сил, удерживающих вместе атомы и молекулы веществ. Хотя эти силы слабы по сравнению с ионными связями, действующими в кристалле хлористого натрия, или ковалентными связями в алмазе, они обладают некоторыми уникальными свойствами, которые в определенных ситуациях делают их доминирующими силами.

Название ван-дер-ваальсовых сил связано с уравнением газового состояния Ван-дер-Ваальса, впервые предложенным в 1873 г. Было известно, что многие газы не подчиняются уравнению для идеального газа. Фактически при высоких давлениях и низких температурах, т. е. в случае, когда молекулы достаточно близки, чтобы воздействовать друг на друга, это уравнение не выполняется для всех газов. Ван-дер-Ваальс предложил две поправки к уравнению для идеального газа. Первая поправка уменьшает объемный член с учетом того факта, что сами молекулы занимают определенный объем. Вторая поправка увеличивает давление, поскольку наблюдаемое давление на стенки сосуда меньше фактического давления внутри газа из-за притяжения молекул газа друг к другу. Можно считать, что объем газа стремится несколько уменьшиться под действием сил притяжения между молекулами, и, таким образом, на стенки сосуда действует несколько меньшее давление.

*) R. H. S. Winterton, Van der Waals Forces, Contemp. Phys. 11 (6), 559 (1970). Перевод Г. М. Гуревича.

Автор статьи Р. Уинтертон — сотрудник Кавендишской лаборатории, Кембридж, Великобритания.

Интересная особенность этих сил заключается в следующем. Приходится принять, что они начинают действовать, когда молекулы находятся еще на некотором расстоянии друг от друга. О существовании сил притяжения между молекулами жидкостей и твердых тел было известно давно. Лаплас в 1806 г. использовал идею о короткодействующих силах притяжения в жидкости для объяснения поверхностного натяжения. Молекулы в массе жидкости окружены другими молекулами и, следовательно, удерживаются с большей силой, чем молекулы на поверхности, на которые действует притяжение только со стороны молекул, расположенных ниже. Увеличение поверхности означает извлечение новых молекул из массы жидкости. Поскольку для этого требуется энергия, должна быть приложена соответствующая сила.

Обычные химические связи, ионные и ковалентные, действуют только в случае, когда атомы расположены очень близко друг к другу, как в жидкости, так и в твердом теле. Аналогичным образом, связи в металлах действуют лишь тогда, когда электроны свободно перемещаются по всему материалу. Силы притяжения, входящие в газовое уравнение Ван-дер-Ваальса, имеют иной характер.

Эти силы действуют даже в инертных неполярных веществах. Например, инертные газы могут существовать в жидком и твердом состояниях только благодаря действию ван-дер-ваальсовых сил. Очень низкие точки плавления и кипения инертных газов показывают, что эти силы сравнительно слабы. Многие другие молекулы удерживаются вместе ван-дер-ваальсовыми силами. Следует различать связи между атомами в молекуле и силы, действующие между атомами одной молекулы и атомами другой. Например, атомы внутри молекулы, скажем, метана или водорода связаны друг с другом ковалентными силами. Ковалентные связи внутри молекулы насыщены и не могут удерживать молекулы вместе. Поэтому жидкий метан обязан своим существованием ван-дер-ваальсовым силам. Другим примером может служить парафин. При комнатной температуре он находится в твердом состоянии, поскольку отдельные молекулы относительно велики и действуют друг на друга с соответствующими большими ван-дер-ваальсовыми силами.

2. СИЛЫ МЕЖДУ АТОМАМИ

Первую удовлетворительную теорию ван-дер-ваальсовых сил предложил Лондон в 1930 г. Прежние теории показывали, что между молекулами с постоянными электростатическими дипольными моментами действуют силы, но не могли объяснить факт существования сил между атомами инертных газов, которые не имеют постоянных дипольных моментов. Однако все атомы имеют мгновенные электростатические дипольные моменты. Эти мгновенные дипольные моменты возникают из-за того, что в любое данное мгновение электроны в большей степени находятся с одной стороны атома, чем с другой. Эта мгновенная асимметрия в электронном распределении означает, что центр отрицательного заряда электронов слегка смещен относительно положительно заряженного ядра и электрические поля электронов и ядра уже не компенсируются. Результирующее поле имеет дипольный характер. Это поле индуцирует диполи в соседних молекулах. Два диполя притягиваются друг к другу.

Электрическое поле диполя спадает с расстоянием r как $1/r^3$. Соседний атом с поляризуемостью α приобретает в этом поле индуцированный дипольный момент, пропорциональный α/r^3 . Поскольку потенциальная энергия диполя с моментом μ в электрическом поле E равна $-E\mu$, ясно, что энергия взаимодействия двух молекул пропорциональна α/r^6 . Пользуясь

классической физикой, нельзя получить более точное выражение. Однако Лондон применил квантовую механику и показал, что энергия взаимодействия двух одинаковых молекул равна

$$E = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} h\nu. \quad (1)$$

Добавочный коэффициент α отражает тот факт, что нет причины считать, что поле первого атома индуцирует диполь во втором атоме, а не наоборот; фактически зарядовые распределения двух атомов флуктуируют по фазе одно относительно другого. В формуле (1) h — постоянная Планка, а ν — характеристическая частота спектра поглощения вещества. Эта же частота входит в дисперсионное соотношение для изменения показателя преломления с длиной волны. Поэтому рассматриваемые силы часто называют дисперсионными силами.

Для двух разнородных атомов получают выражение, аналогичное (1), откуда следует, что любые два атома будут притягивать друг друга. С хорошей точностью можно считать, что силы между тремя или более атомами аддитивны. Эти два свойства в значительной степени обуславливают важность таких сил. Во-первых, они универсальны, поскольку они обеспечивают сцепление молекул веществ в тех случаях, когда молекулы не могут образовывать обычные химические связи. Во-вторых, силы, действующие между большим числом молекул, аддитивны. Поэтому сравнительно слабые силы, действующие между двумя молекулами, становятся большими при интегрировании по многим молекулам. Для атомов без постоянных дипольных моментов притяжение целиком связано с этими дисперсионными силами.

3. ПОСТОЯННЫЕ ДИПОЛИ

Как уже отмечалось, существуют также силы, действующие между молекулами с постоянными дипольными моментами. Однако они существенны лишь в гораздо более ограниченном числе случаев. Электрическое поле диполя убывает с расстоянием как $1/r^3$, и энергия другого постоянного диполя на расстоянии r от первого пропорциональна μ/r^3 , где μ — дипольный момент. Эта энергия взаимодействия в зависимости от взаимной ориентации диполей может быть либо отрицательной, либо положительной. Если все ориентации равновероятны, средняя энергия равна нулю и суммарная сила отсутствует. Однако из закона распределения Больцмана следует, что ориентации, соответствующие притяжению двух молекул, более вероятны. В первом приближении полная энергия еще равна нулю, но существует эффект второго порядка, вновь приводящий к энергии взаимодействия, которая пропорциональна $1/r^6$. Этот эффект ориентации вызывает силу притяжения между двумя молекулами с постоянными дипольными моментами. Эту силу включают в понятие ван-дер-ваальсовых сил, но ее следует отличать от дисперсионных сил, которые связаны с флуктуациями распределения электронов вокруг ядер атомов.

Только в случае двух сильно полярных молекул, например двух молекул воды, эффект ориентации превышает дисперсионный эффект. Существует еще другой вклад в ван-дер-ваальсову силу, действующую между двумя изолированными молекулами, который связан с эффектом индукции. Если одна из молекул имеет постоянный дипольный момент, она будет индуцировать дипольный момент в другой молекуле. Этот эффект всегда мал.

Ясно, что для нескольких молекул в газе силы ориентации не могут быть просто аддитивными. Если первая и вторая молекулы построены

таким образом, что они притягивают одна другую, они не будут занимать правильное положение по отношению к любым другим молекулам и силы будут стремиться компенсировать друг друга. В твердом теле положение постоянных молекулярных диполей фиксировано, поэтому теория неприменима. Между соседними молекулами существует взаимодействие вида $1/r^3$, но для более отдаленных молекул силы взаимно компенсируются. Для большого числа молекул аддитивность сохраняют только дисперсионные силы.

4. ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

Ван-дер-ваальсовы силы ответственны за физическую адсорбцию молекул на поверхности твердого тела. Существуют два различных типа адсорбции: физическая и химическая. Химическая адсорбция характеризуется относительно большой теплотой адсорбции. Поэтому она имеет место только для определенных комбинаций газа и твердого тела, и часто требуется высокая температура, чтобы реакция протекала с измеримой скоростью. Теплота образования соответствует почти таким же сильным связям, как в нормальных химических соединениях. Ясно, что химическая адсорбция связана с химической реакцией между атомами газа и атомами на поверхности твердого тела.

Физическая адсорбция отличается меньшей теплотой адсорбции. Она имеет место для всех комбинаций газа и твердого тела, и равновесие быстро достигается уже при низких температурах. Все это вытекает из свойств ван-дер-ваальсовых сил. Число адсорбированных молекул увеличивается с ростом давления, но часто наступает насыщение после образования на поверхности мономолекулярного слоя. На этом основан метод измерения полной площади поверхности порошков, если известны количество адсорбированного газа и площадь поверхности, занимаемая каждой молекулой.

5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПУЧКИ: ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВИДА $1/r^6$

Различные свойства газов зависят от ван-дер-ваальсова взаимодействия между молекулами и могут быть использованы для экспериментального определения величины этого притяжения и характера его изменения с расстоянием между молекулами. Для этой цели, кроме отклонений от закона для идеального газа, использовали явления переноса в газах, такие, как вязкость и диффузия. Однако гораздо более прямой и точный метод основан на рассмотрении результатов экспериментов с молекулярными пучками.

Молекулярный пучок представляет собой просто направленный луч из нейтральных атомов или молекул, проходящих через вакуум. Для получения такого пучка атомам газа позволяют вылетать в вакуумную камеру через малое отверстие. Для поддержания в камере низкого давления и предотвращения столкновения атомов в пучке с атомами в камере используют мощные насосы. Интенсивность пучка, достигающего противоположной стенки камеры, измеряют термодинамическим детектором. Если на пути пучка находится другая камера и пучок можно пропускать через нее с помощью двух узких щелей, можно ввести газ в эту вторую камеру и измерить ослабление пучка.

Доля пучка, рассеиваемая атомами газа и не достигающая детектора, убывает с увеличением скорости пучка. Ясно, что очень быстрый атом будет испытывать отклоняющее действие межатомных сил только в том случае, когда он проходит очень близко к одному из атомов газа. Таким образом, вероятность отклонения этого атома очень мала. Однако атом

в более медленном молекулярном пучке отклонится даже в том случае, если он пройдет на некотором расстоянии от одного из атомов газа. Насколько быстро рассеяние убывает с увеличением скорости, зависит от того, как быстро межмолекулярное притяжение спадает с увеличением расстояния. Если энергия взаимодействия молекул спадает как $1/r^n$, зависимость суммарного рассеяния от скорости v имеет вид

$$v^{2/(n-1)}.$$

Роте, Рол, Трухильо и Нейнабер (1962) измерили полное сечение рассеяния атомов натрия ксеноном как функцию скорости атомов натрия. Они нашли, что с точностью до нескольких процентов $n = 6$ в соответствии с уравнением (1). При скоростях, которые использовали эти авторы, атомы натрия испытывали отклонение, если они проходили не дальше 3 мкм от атомов ксенона.

6. СИЛЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ

Дальнодействующий характер ван-дер-ваальсовых сил и тот факт, что они аддитивны для большого числа молекул, приводит к существованию силы притяжения между двумя твердыми объектами, находящимися в контакте или разделенными малым зазором. Эта сила существенна для коагуляции коллоидов и прилипания небольших частиц к поверхностям. Если зазор больше расстояния между атомами на поверхности, суммирование сил, действующих между отдельными атомами, можно заменить интегрированием. Принимают, что на силу взаимодействия двух атомов не влияет присутствие других промежуточных атомов. Ошибка, вносимая таким допущением, по-видимому, мала, но ниже описан более строгий подход.

Не вдаваясь в детали процесса интегрирования, можно установить, как сила взаимодействия между двумя поверхностями будет зависеть от зазора между ними. Рассмотрим небольшой участок H^2 на поверхности. Объем молекул на каждой стороне зазора, которые достаточно близки, чтобы создавать заметный эффект взаимодействия, пропорционален H^3 . Энергия взаимодействия двух отдельных атомов убывает с расстоянием как $1/H^6$. Поэтому, если каждая из молекул в объеме H^3 на одной стороне зазора притягивает каждую молекулу в аналогичном объеме на другой стороне, потенциальная энергия системы на единицу площади пропорциональна

$$\left[\frac{1}{H^6} H^3 H^3 \right] \frac{1}{H^2} = \frac{1}{H^2} \tag{2}$$

Силу получают дифференцированием по H . Она спадает с расстоянием как $1/H^3$. Полное выражение для силы имеет вид

$$\frac{A}{6\pi H^3} \tag{3}$$

где A — постоянная для данного вещества, называемая постоянной Хамейкера.

Второй случай соответствует сфере радиуса R вблизи плоской поверхности. Принимают, что наименьшее расстояние H между этими объектами гораздо меньше R , так что в пределах небольшого участка поверхности можно приближенно считать параллельными. В данном случае можно использовать полученное выше выражение (2) для энергии, приходящейся на единицу площади двух плоских параллельных поверхностей. Из элементарных свойств сферы следует, что площадь участка сферы,

лежащего в пределах расстояния $2H$ от плоскости, составляет $\pi \cdot 2RH$. Полная энергия взаимодействия пропорциональна потенциальной энергии системы, приходящейся на единицу площади [см. уравнение (2)], умноженной на эффективную площадь взаимодействия. Отсюда следует, что энергия взаимодействия пропорциональна

$$\frac{1}{H^2} \pi \cdot 2RH, \text{ или } \frac{R}{H}.$$

Здесь снова использован тот факт, что атомы, разделенные расстоянием, которое более чем в несколько раз превышает H , оказывают пренебрежимо малое воздействие друг на друга. При точном интегрировании появляются численные коэффициенты, но зависимость от расстояния сохраняется. Полное выражение для силы взаимодействия между сферой и плоскостью будет

$$\frac{AR}{6H^2}. \quad (4)$$

Хотя сила взаимодействия между двумя отдельными атомами убывает с расстоянием как $1/r^7$, притяжение между двумя твердыми объектами, разделенными малым зазором, убывает сравнительно медленно с увеличением ширины зазора.

7. УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДОВ

Устойчивость коллоидных суспензий зависит от равновесия между ван-дер-ваальсовыми силами, удерживающими вместе мельчайшие твердые частицы, и противодействующими силами отталкивания. Некоторые коллоиды приобретают устойчивость за счет адсорбции молекул на поверхности частиц. Эти молекулы предотвращают тесное сближение частиц. Другие коллоидные частицы имеют на поверхности избыток положительных или отрицательных ионов и, таким образом, обладают электрическим зарядом. Ионы противоположного знака притягиваются к раствору вблизи этих частиц. При этом вокруг каждой частицы образуется двойной слой электрических зарядов. Эти двойные слои отталкивают друг друга, когда частицы пытаются сблизиться.

Например, коллоидные частицы йодистого серебра, получаемые из растворов йодистого натрия и азотнокислого серебра, приобретают отрицательные ионы йода в случае избытка йодистого натрия или положительные ионы серебра в случае избытка азотнокислого серебра. Очевидно, что для устойчивости такого типа необходимо присутствие небольшого количества электролита. Если электролит удалить, ван-дер-ваальсово притяжение между частицами уже не будет скомпенсировано и они будут склеиваться вместе и выпадать в осадок (флоккуляция). Увеличение концентрации электролита также может привести к выпадению осадка, поскольку оно уменьшает толщину двойного слоя.

Эти же два типа сил играют важную роль в теории мыльных пленок и пен. Ван-дер-ваальсовы силы стремятся сделать пленку более тонкой. Эта тенденция компенсируется отталкиванием между двойными слоями, связанными с мономолекулярным слоем мыла на каждой поверхности.

8. СЛИПАНИЕ

Слипание поверхностей твердых тел, находящихся в контакте друг с другом, измерялось, но полученные результаты трудно связать с ван-дер-ваальсовым притяжением. Почти во всех случаях площадь истинного контакта точно не известна. Хотя может показаться, что поверхности кон-

тактируют в пределах определенного участка, на самом деле из-за поверхностных неоднородностей они, возможно, касаются лишь в немногих изолированных точках. Точную величину H , входящую в уравнение (3), можно только оценить, но даже тогда уравнение (3) является приближением, соответствующим контакту между поверхностями. Однако можно сказать, что многие наблюдаемые случаи слипания, в особенности случаи малых частиц на поверхности, согласуются с предположением, что здесь работают только ван-дер-ваальсовы силы.

Измерения на коллоидах также трудно использовать для проверки теории ван-дер-ваальсовых сил. Величина сил отталкивания между двойными слоями неизвестна, и на практике удается наблюдать только комбинацию двух типов сил. Гораздо более многообещающим подходом является измерение сил, действующих между двумя объектами, которые разделены малым зазором, в воздухе или в вакууме. Силы, описываемые уравнениями (3) и (4), достаточно велики для прямого измерения даже в случае зазоров порядка 100 мкм и более.

9. ЗАПАЗДЫВАЮЩИЕ СИЛЫ

Однако при расстоянии порядка 100 мкм возникает новое осложнение. Впервые это было установлено, когда существующая теория оказалась непригодной для объяснения определенных экспериментальных наблюдений коагуляции коллоидов. Объяснение было дано Казимиром и Польдером в 1948 г. При выводе закона $1/r^6$ для энергии взаимодействия двух атомов Лондон предполагал, что каждый атом мгновенно реагирует на флуктуирующее электрическое поле другого атома. Из-за конечности скорости света требуется определенное время, чтобы электрическое поле первого атома достигло второго атома, и за это время зарядовое распределение в первом атоме может измениться. Частота, с которой электроны обращаются вокруг ядра, связана с частотой излучения, испускаемого или поглощаемого атомом. Если λ — характеристическая длина волны спектра поглощения вещества, то за время, которое требуется, чтобы передать информацию о зарядовом распределении на расстоянии λ , это распределение полностью изменится. Поэтому ясно, что формулы Лондона применимы лишь при условии, что r гораздо меньше λ .

Для большинства веществ максимум кривой поглощения электромагнитного излучения лежит в области длин волн порядка 100 мкм. Поэтому выражения Лондона нельзя применять для анализа измерений, выполненных с зазорами более 100 мкм. Казимир и Польдер показали, что в этом случае энергия взаимодействия двух атомов спадает с расстоянием как $1/r^7$.

При этом сила, приходящаяся на единицу площади двух плоских параллельных поверхностей, равна

$$\frac{B}{H^4}, \tag{5}$$

а полная сила взаимодействия между сферой и плоскостью составляет

$$\frac{2\pi BR}{3H^3} \bullet \tag{6}$$

Дополнительная степень H получена в результате интегрирования. Величина B , называемая постоянной запаздывания Ван-дер-Ваальса, зависит от материала двух поверхностей. Такие силы называют запаздывающими ван-дер-ваальсовыми силами из-за запаздывания электрического поля во времени. Они имеют меньшую, но все же измеримую величину.

10. ТЕОРИЯ ЛИФШИЦА *)

Е. М. Лифшиц в 1954 г. развил совершенно иной подход к расчету силы взаимодействия между двумя плоскими параллельными поверхностями, игнорирующий отдельные атомы и рассматривающий твердое тело как континуум. Эта теория не использует предположения, что сила взаимодействия двух атомов не зависит от присутствия других промежуточных атомов. Такой подход основан на следующем.

Во всех материалах существует флуктуирующее электрическое поле. Оно связано с изменением зарядового распределения в отдельных атомах, но его свойства можно исследовать, используя только макроскопические характеристики вещества, в частности комплексную диэлектрическую проницаемость. Она известна как нулевое поле, так как сохраняется при абсолютном нуле температуры. Это поле действует на коротком расстоянии вне поверхности твердого объекта, и Лифшиц показал, что оно вызывает притяжение между двумя объектами, разделенными малым зазором. Обычные и запаздывающие силы возникают в его более общей теории как предельные случаи. Лифшиц подтвердил зависимость сил от расстояния, но получил несколько иные значения A и B в (3) и (5). В частности, он приводит очень простое выражение для B , зависящее только от оптического показателя преломления вещества. Теория не применялась к случаю сферической поверхности вблизи плоскости, но в этом случае в (4) и (6) можно использовать новые значения A и B .

11. ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ЗАПАЗДЫВАЮЩИХ СИЛ

Первое прямое измерение запаздывающих сил было выполнено Дерягиным и Абрикосовой в 1954 г. Они использовали полусферическую и плоскую поверхности из полированного кварца. Расстояние между поверхностями измерялось по кольцам Ньютона при двух различных длинах волны светового излучения. Плоскую пластинку устанавливали на коромысле микровесов, которое опиралось на агатовую призму. Отклонения коромысла измеряли по отражению света от зеркальца, укрепленного на другом конце коромысла. Для возвращения коромысла в исходное положение была использована система обратной связи. Сила, необходимая для удержания коромысла в фиксированном положении, создавалась притяжением между пластинкой и сферической поверхностью. Эту силу впервые удавалось регистрировать при расстоянии между поверхностями 300 *мкм*, и она быстро возрастала вплоть до расстояния 100 *мкм*. Частицы пыли препятствовали более тесному сближению поверхностей. Величина сил согласуется с расчетами Лифшица для запаздывающих сил.

Первые измерения, давшие разумное подтверждение зависимости сил от расстояния, а также их величину, выполнили Блэк, де Йонг, Овербек и Спарней (1960). Для определения расстояния они тоже использовали оптическую интерференцию, а силу измеряли по отклонению упругого рычага, используя для регистрации величины отклонения изменение емкости конденсатора. Наименьший зазор между поверхностями опять составил около 100 *мкм*.

Однако еще не были выполнены измерения более интересных и важных нормальных ван-дер-ваальсовых сил, которые ожидали обнаружить на расстояниях порядка 10 *мкм* или меньше. Для таких измерений тре-

) К этому разделу уместно указать некоторую дополнительную литературу^{6}.
(Прим. ред.)

буются более гладкие поверхности и более чувствительный метод определения зазора между ними. Оптически полированные поверхности, использованные в вышеупомянутой работе, слишком грубы для этой цели, поскольку они имеют выступы размером 20 *мкм* и более. Двухлучевая оптическая интерференционная методика пригодна для измерения расстояний в несколько сотен микрон с точностью около 10 *мкм*, но, очевидно, недостаточно точна для измерения зазоров шириной порядка 10 *мкм*. В остальной части настоящей статьи описаны эксперименты, которые позволили автору прямо измерить как нормальные, так и запаздывающие ван-дер-ваальсовы силы.

12. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ОБЫЧНЫХ СИЛ

Для более точного измерения зазоров приходится использовать многолучевую интерферометрию. Две поверхности интерферометра покрывают хорошо отражающим слоем серебра, наносимым при испарении серебра из расплавленной капли в вакуумной камере. Интерференционные кольца, как правило, наблюдают в проходящем свете, в отличие от двухлучевых интерферометров, где кольца обязательно наблюдают в отраженном свете. Из того света, который проникает через первую посеребренную поверхность, лишь очень малая доля непосредственно проходит через вторую посеребренную поверхность. Остальная часть света отражается и затем почти полностью вновь отражается от первой посеребренной поверхности. Поэтому второй проходящий луч имеет почти такую же интенсивность, что и первый. Это же относится к третьему, четвертому или более проходящим лучам. Если полная длина оптического пути между двумя посеребренными поверхностями приближенно равна целому числу длин волн, то второй проходящий луч будет приближенно совпадать по фазе с первым, и если бы использовались только эти два луча, то интенсивность проходящего света была бы близка к максимуму. Однако двадцатый луч вполне может оказаться в противофазе с первым, что приведет к ослаблению интенсивности в результате интерференции. При многолучевой интерференции интенсивность проходящего света очень мала, за исключением случая, когда длина оптического пути очень близка к целому числу длин волн. Поэтому яркие кольца получаются гораздо уже и резче. В благоприятных случаях расстояние можно измерить с точностью до долей микрона.

Критерии получения резких колец были исследованы Толанским (1948), который также разрешил задачу получения поверхностей, достаточно гладких для работы в микронном диапазоне длин. Он показал, что поверхность естественных слоев хороших кристаллов слюды мусковита может обладать молекулярной гладкостью в пределах нескольких квадратных сантиметров площади. Слюда имеет слоистую структуру и легко расщепляется на листы. Расстояние между плоскостями расщепления составляет 1 *мкм*. Используя многолучевую интерференцию (после серебрения каждой стороны слюды), можно показать, что в пределах больших участков нет уступов высотой порядка 1 *мкм*. Ни один из других материалов, изученных Толанским, не обнаружил такого идеального расщепления на больших участках.

Чтобы измерить обычные ван-дер-ваальсовы силы, образцы слюды pripravляли следующим образом. Два тонких куса слюды серебрили с одной стороны и приклеивали посеребренной стороной наружу к цилиндрическим стеклянным шаблонам. Листы слюды имели толщину около 3 *мкм* и поэтому легко изгибались в соответствии с кривизной стекла.

Оси цилиндров располагали под прямым углом друг к другу (рис. 1).

Первая попытка привести поверхности в контакт оказалась неудачной. Они находились на расстоянии сотен милликрон друг от друга.

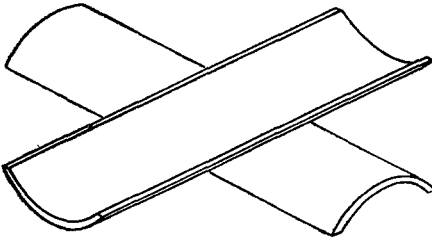


Рис. 1. Расположение перекрещивающихся слюдяных цилиндров.

Молекулярно гладкие листы слюды толщиной около 3 мкм приклеивают к цилиндрическим стеклянным шаблонам с радиусом кривизны около 20 мм. Задние поверхности слюды покрывают тонким слоем серебра, что позволяет определять расстояния методом многолучевой интерферометрии.

Как удалось установить, это было вызвано крошечными чешуйками слюды, отломившимися при вырезании образцов. Некоторые из них прочно сцепились с поверхностью слюды. Эту трудность удалось преодолеть, вырезая образцы из основного листа нагретой до белого свечения платиновой проволокой. Слюда плавилась, а не резалась, и маленькие чешуйки не образовывались. После этого поверхности можно было приближать на расстоянии нескольких десятых долей милликрона. Другой помехой оказался слой масла на поверхности, создаваемый вакуумным насосом

в испарителе, в котором серебрили поверхности. Когда загрязнение маслом устранили, было достигнуто превосходное качество контакта.

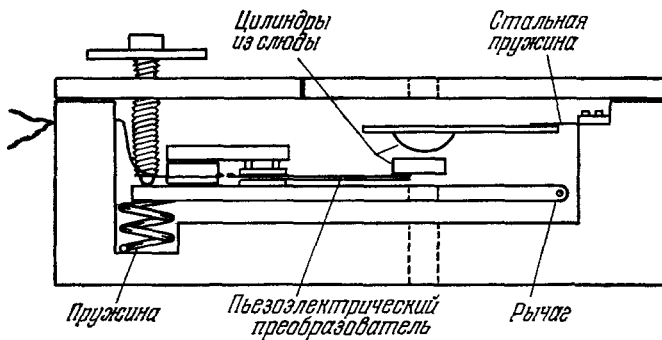


Рис. 2. Прибор для установки слюдяных цилиндров.

Нижнюю поверхность можно грубо перемещать вверх с помощью винта с левой резьбой. Точную регулировку осуществляют пьезоэлектрическим преобразователем. Верхняя поверхность опирается на короткую металлическую пружину. При достижении критического расстояния поверхности соединяются скачком.

Силу определяли следующим образом. Нижний образец оставался неподвижным, а верхний устанавливали на конце упругого рычага (рис. 2). Один образец приближали к другому с помощью пьезоэлектрического преобразователя. На определенном расстоянии поверхности скачком приходили в контакт. Это происходило в момент, когда сила притяжения между поверхностями преодолевала жесткость пружины. Меняя жесткость упругого рычага, можно добиваться скачка при различных расстояниях. Измерение расстояния в момент скачка в зависимости от жесткости пружины эквивалентно измерению силы как функции расстояния.

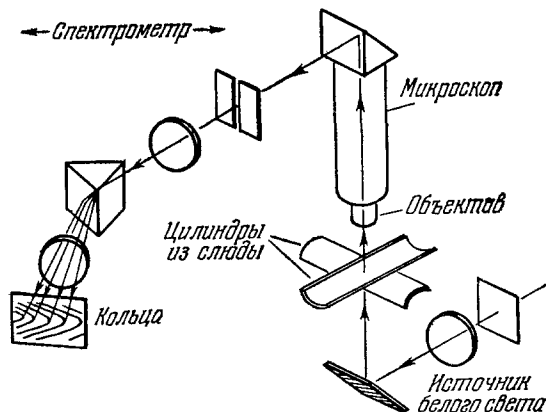
13. ПРОБЛЕМЫ ВИБРАЦИЙ И ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Упругий рычаг должен был быть сравнительно мягким, чтобы отклоняться под действием таких малых усилий. В течение дня он находился в состоянии непрерывной вибрации, вызываемой механическими ударами, которые передавались через материал здания при прохождении людей,

хлопание дверей и т. д. Ночью можно было делать точные измерения при условии установки прибора на специальной antivибрационной опоре. В процессе эксперимента воздух в приборе и пленка воздуха между поверхностями очень эффективно демпфировали вибрации.

Не следует считать, что присутствие воздуха между поверхностями влияет на величину силы. В принципе среда между поверхностями изменяет силу притяжения, но разность диэлектрических проницаемостей воздуха и вакуума слишком мала, чтобы сказаться в данном эксперименте. При проведении эксперимента в воздухе поверхности покрываются адсорбированным слоем водяного пара. Частично расщепляя лист слюды, так чтобы он мог снова соединиться, и измеряя изменение толщины методом многолучевой интерферометрии, удалось показать, что толщина адсорбированного слоя составляет долю миллимикрона. Такие измерения ввиду их важности повторяли при условиях, близких к условиям основного эксперимента. Было установлено, что сандвич из двух адсорбированных слоев имеет толщину $0,7 \pm 0,2$ мкм. Этого недостаточно, чтобы повлиять на измерения расстояния, соответствующего моменту скачка. Если адсорбированный монослой воды обладает теми же ван-дер-ваальсовыми свойствами, что и слюда, то ошибки не будет совсем.

Проведение эксперимента в воздухе при наличии пленки на поверхности создает два важных преимущества. Во-первых, слюда приобретает разумную поверхностную проводимость, и образующийся электростатический заряд может стекать с нее. Предполагая, что на поверхности слюды может быть электростатический заряд, их подвергали действию электрического разряда, чтобы удалить этот заряд. Это не влияло на наблюдаемые расстояния скачка, поэтому было принято, что электростатический заряд отсутствует. Второе преимущество заключается в том, что после того, как поверхности скачком пришли в контакт, их можно сравнительно легко разделить снова, поскольку адсорбированная пленка влаги препятствует слишком плотному контакту. Если бы эксперимент проводился в вакууме, поверхности легко могли бы слипнуться настолько прочно, что были бы повреждены при разделении. В реальных условиях каждое измерение можно было повторять много раз.



14. ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Общая схема прибора показана на рис. 3. Коллимированный луч белого света пропускают через образцы слюды, и изображение участка наибольшего сближения образцов фокусируют на щель спектрометра. Образование так называемых колец одинакового хроматического порядка в фокальной плоскости спектрофотометра проще всего объяснить с помощью рис. 4.

Рис. 3. Общий вид прибора без соблюдения масштаба.

Размер образцов слюды увеличен, а их опоры не показаны. Коллимированный луч белого света освещает слюду. Свет, выходящий из образцов, фокусируют на щель спектрометра. Посеребренные образцы слюды образуют интерферометр, который пропускает лишь определенные длины волн. Эти длины волн разрешаются спектрометром. На рисунке показан световой луч, проходящий через точку наибольшего сближения слюдяных поверхностей.

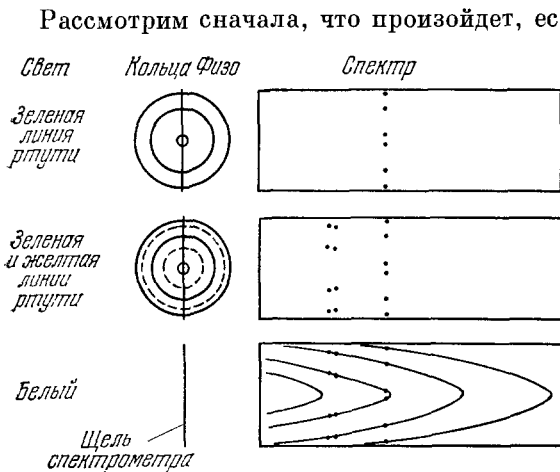


Рис. 4. Схема, показывающая образование колец Ньютона в полихроматическом свете.

Свет от этих колец проходит через щель и испытывает дисперсию на призме, образуя кольца одинакового хроматического порядка, которые имеют приблизительно параболическую форму. Для простоты не учтено двоякопреломление слюды.

Ньютона для различных длин волн перекрываются, но точки в спектре соединяются, образуя кольца одинакового хроматического порядка. При наличии призмы с высокой дисперсией эта методика более точна и удобна, чем использование монохроматического света и измерение диаметров колец Ньютона.

Вид колец, возникающих при сближении поверхностей слюды до окончательного контакта, показан на рис. 5. Кольца получаются двойными из-за двоякопреломления слюды. При измерениях кольцо прослеживают движущимся визирным перекрестьем в окуляре. Движение от положения на первой картине до положения на второй совершается постепенно, а затем кольца совершают внезапный скачок направо, соответствующий резкому скачку образцов слюды. Прямой вертикальный участок на последнем рисунке, соответствующий контакту поверхностей, связан с действием ван-дерваальсовых сил, стягивающих вместе небольшие круговые участки поверхностей. Расстояние скачка определяют по изменению длины волны. Следует учесть сложное строение интерферометрической системы серебро — слюда — воздух — слюда — серебро. Сложные условия интерференции объясняют характер колец на рис. 5.

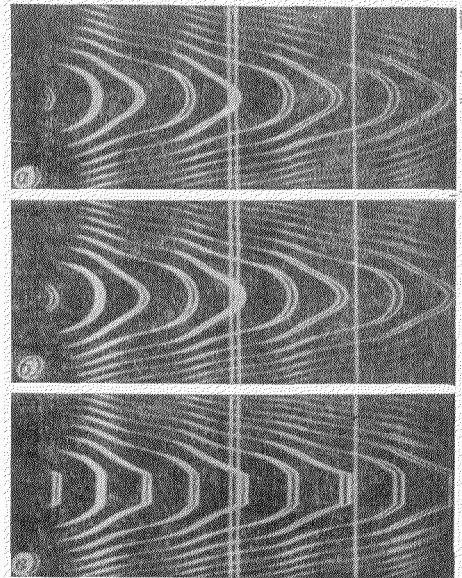


Рис. 5. Кольца одинакового хроматического порядка, получаемые при постепенном сближении слюдяных цилиндров до контакта.

а) Расстояние 38 мкм; б) расстояние 23 мкм, в) контакт. Кольца получаются двойными из-за двоякопреломления слюды. Модуляции интенсивности связаны с интерференционными эффектами внутри самих листов слюды. Волнистость колец — результат сложного строения интерферометрической системы серебро — слюда — воздух — слюда — серебро.

15. РЕЗУЛЬТАТЫ

Перед тем как привести результаты, выведем соотношение для зависимости критического расстояния скачка H от жесткости c упругого рычага. Геометрия перекрещивающихся цилиндров одинакового радиуса R эквивалентна геометрии сферы радиуса R вблизи плоскости. Кроме того, толщина листов слюды (около 3 мкм) велика по сравнению с расстояниями между ними, так что при расчете ван-дер-ваальсовых сил их можно рассматривать как твердые цилиндры из слюды. Следовательно, если теория справедлива, то притяжение для малых и больших расстояний можно описать уравнениями (3) и (5) соответственно.

Для нормальных ван-дер-ваальсовых сил притяжение между поверхностями слюды имеет вид

$$\frac{AR}{6H^2}.$$

Если рычаг отклонился на расстояние x , возвращающая сила равна cx . При равновесии

$$cx = \frac{AR}{6H^2}.$$

Скачок происходит, если ван-дер-ваальсово притяжение возрастает быстрее, чем возвращающая сила, т. е.

$$d(cx) < d\left(\frac{AR}{6H^2}\right).$$

Поскольку $dx = -dH$, отсюда следует

$$\frac{A}{3H^3} = \frac{c}{R}.$$

Аналогично для запаздывающих сил

$$\frac{2\pi B}{H^4} = \frac{c}{R}.$$

Видно, что критическое расстояние скачка меняется, как $(c/R)^{-1/3}$ для обычных сил и как $(c/R)^{-1/4}$ для запаздывающих сил.

Результаты приведены на рис. 6 в виде графика зависимости логарифма расстояния скачка H от логарифма жесткости, деленной на радиус кривизны поверхности слюды. Измеряемый радиус кривизны поверхности слюды может отличаться от радиуса стеклянных шаблонов на величину до 50%, определяемую толщиной слоя клея. Этот факт необходимо учитывать при сравнении результатов. Сплошные линии на рис. 6 соответствуют теоретическим кривым для нормальных и запаздывающих сил.

Для запаздывающих сил величина B была получена из теории Лифшица с использованием значения оптического показателя преломления. При расстояниях, превышающих ~15 мкм, экспериментальные точки ложатся очень близко к теоретической кривой Лифшица. При меньших

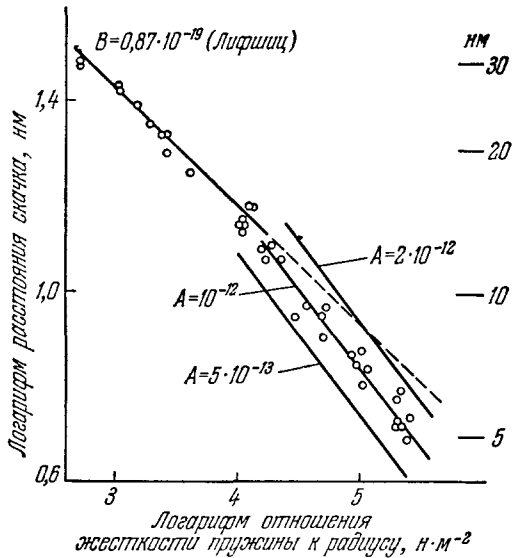


Рис. 6. Логарифмический график зависимости критического расстояния скачка от отношения жесткости рычага к радиусу цилиндра (c/R).

Результаты указывают на переход от нормальных к запаздывающим ван-дер-ваальсовым силам при расстояниях порядка 15 мкм. При расстояниях, больших 20 мкм, результаты хорошо согласуются с расчетом по теории Лифшица для запаздывающих сил, соответствующим теоретическому значению $B = 0,87 \cdot 10^{-19}$ эрг·см, или $0,87 \cdot 10^{-28}$ дж·м. При расстояниях менее 10 мкм результаты согласуются с расчетом для нормальных ван-дер-ваальсовых сил, соответствующих значению постоянной Хамейкера $A = 10^{-12}$ эрг, или 10^{-19} дж.

расстояниях наклон графика меняется и точки ложатся близко к линии, полученной из теории обычных ван-дер-ваальсовых сил для величины A порядка 10^{-19} дж. На рис. 6 нанесены теоретические линии, соответствующие различным допустимым значениям A , поскольку теория в этом случае не позволяет сделать точный выбор.

Не удается провести одну прямую линию, удовлетворительно согласующуюся с экспериментальными точками. Наилучшее согласие со всеми точками получается, если провести прямую, наклон которой имеет промежуточную величину между значениями, соответствующими обычным и запаздывающим силам. Однако наблюдается систематическое отклонение экспериментальных точек даже от этой лучшей прямой линии. При больших расстояниях все точки ложатся ниже нее, а при средних расстояниях — в основном выше нее. Многие из этих отклонений имеют величину от 2 до 3 мкм, что намного превышает экспериментальную ошибку порядка 0,4 мкм. Если точки разделить на две группы, выше и ниже 14 мкм, то из регрессионного анализа линий получаются следующие результаты: обратная величина наклона равна $-3,9 \pm 0,2$ для расстояний от 14 до 30 мкм и $-3,1 \pm 0,2$ — для расстояний от 5 до 14 мкм. Эти результаты можно сравнить с теоретическими значениями: 4 для запаздывающих сил и 3 для обычных сил. Приведенные ошибки эквивалентны стандартному отклонению.

Разумеется, слишком упрощенно рассматривать только два различных закона для сил. В этой области теория предсказывает непрерывный переход от одного закона к другому.

16. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные измерения подтверждают теорию ван-дер-ваальсова притяжения между твердыми объектами. Запаздывающие силы доминируют при расстояниях более ~ 20 мкм, а обычные силы — при расстояниях меньше ~ 10 мкм. Полученное значение постоянной Хамейкера для слюды составляет 10^{-19} дж.

Кроме того, эти измерения косвенно подтверждают закон $1/r^6$ для энергии нормального ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов или молекул и закон $1/r^7$ для энергии запаздывающего взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хороший обзор теории ван-дер-ваальсовых сил между молекулами дан в работе H. Margenaу, Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939).
2. Первые измерения запаздывающих ван-дер-ваальсовых сил и применение теории Лифшица описаны в работе B. V. Deruаgin, I. I. Abrikosova, E. M. Lifshitz, Quart. Rev. 10, 295 (1956).
3. Методика многолучевой интерферометрии детально рассмотрена в работе S. Tolansky, Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films, Oxford University Press, 1948.
4. Результаты работы, описанной в последней части данной статьи, более подробно изложены в статье D. Табор, R. H. S. Winterton, Proc. Roy. Soc. A312, 435 (1969).
5. Другие работы, упомянутые в тексте: W. Black, J. G. V. de Jongh, J. Th. G. Overbeek, M. J. Sparnaу, Trans. Faraday Soc. 56, 1597 (1960); H. B. G. Casimir, D. Polder, Phys. Rev. 73, 360 (1948). F. London, Zs. Phys. 63, 245 (1930); E. W. Rothe, P. K. Rol, S. M. Trujillo, R. H. Neynaber, Phys. Rev. 128, 659 (1962).
- 6*. E. M. Лифшиц, ЖЭТФ 29, 94 (1955); И. Е. Дзялошинский, E. M. Лифшиц, Л. П. Питаевский, УФН 73, 331 (1961); Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, E. M. Лифшиц, УФН 64, 493 (1958).