

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. АБРИКОСОВА и член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

**О ЗАКОНЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
НА БОЛЬШИХ РАССТОЯНИЯХ**

До сего времени теории межмолекулярных сил проверялись путем сопоставления с выводами из теории интегральных эффектов (энергии адсорбции, теплоты испарения, константы  $a$  уравнения Ван-дер-Ваальса), главное слагаемое которых зависит от энергии взаимодействия молекул на расстояниях порядка их диаметров, на которых имеет место наложение взаимодействий различной природы (дисперсионные, индукционные, ориентационные, квадрупольные). Это не дает возможности проверить закон спадания сил с расстоянием между молекулами. Поэтому измерения межмолекулярных сил на больших расстояниях, когда обычно перевешивают силы дисперсионные, важно для проверки их теории<sup>(1)</sup>, а также для выяснения их влияния на устойчивость коллоидов и на свойства полимолекулярных слоев жидкостей<sup>(2)</sup>.

Поэтому мы предприняли измерения равнодействующего молекулярного притяжения  $F$  между плоской поверхностью пластинки  $P$ , положенной на одно плечо коромысла весов (рис. 1), и помещающейся на малом расстоянии от нее  $H$  выпуклой поверхностью линзы  $Q$ . Эти измерения требуют весов высокой чувствительности, т. е. весов с малым значением  $dN/dx$ , где  $N$  — реакция весов на перемещение  $x$  конца коромысла; при этом, однако, в поле молекулярного притяжения  $F$ , с высоким градиентом  $\frac{dF}{dx} > \frac{dN}{dx}$ , коромысло весов окажется в неустойчивом положении и притянется к линзе  $Q$ .

Выход из этой трудности удалось найти, применив к весам своего рода отрицательную обратную связь\*\*<sup>(3)</sup>. Для этого коромысло весов длиной 35 мм и весом 0,1 г было скреплено с рамкой  $R$  с 20 витками проволоки, помещенной в поле постоянного магнита  $MM$  (рис. 2). Коромысло опиралось на агатовую подушку  $a$  (рис. 1) посредством связанной с ним агатовой призмы  $b$ , ребро которой совпадало с центром тяжести коромысла. На одно плечо коромысла клалась стеклянная пластинка. Грубое уравнивание достигалось передвижением при помощи специального движка стеклянного усика весом 10—30 мг. Обратная связь обеспечивалась пропусканием через рамку  $R$  тока фотоэлектрического датчика, «следившего» за поворотом коромысла с выходом тока до 100 ампер/радиан. Ток подводился к рамке с помощью волластоновых проволочек диаметром 10  $\mu$ .

\* Применение второй плоской поверхности увеличило бы  $F$ , однако привело бы к осложнениям из-за необходимости строго параллельной установки поверхностей, усиления влияния вязкости воздушной прослойки и более частого попадания в зазор пылинок, препятствующих его утоньшению.

\*\* Целесообразно применение обратной связи и к обычным весам<sup>(4)</sup>, так как оно укорачивает период колебаний весов и одновременно увеличивает их чувствительность.

Схема датчика представлена на рис. 1 и 2. При помощи конденсора  $K$  лучи источника света  $L$  освещали линейный (типографский) растр  $P_1$  и, пройдя объектив  $O_1$ , концентрировались на зеркальце  $S$ , связанном с коромыслом весов. 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 плоскости второго растра  $P_2$  с той же линейатурой 60 линий / см. Пройдя через второй растр, свет падал на цезиевый вакуумный фотоэлемент, управляющий сеткой усилительной лампы; анодный ток  $i$ , частично скомпенсированный от сухой батареи, направлялся в рамку весов. При определен-

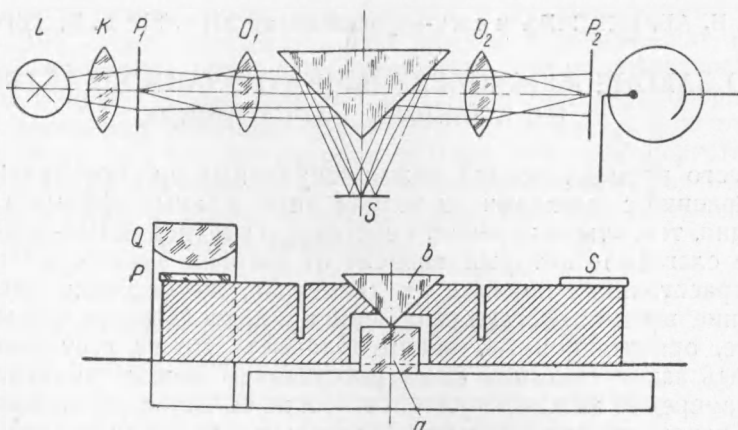


Рис. 1

ном, нулевом положении коромысла  $i = 0$ . Поворот коромысла на (весьма малый) угол  $\alpha$  менял пропускание света вторым растром и освещение фотоэлемента, создавая ток  $i = k\alpha$ , где  $k$  — константа, зависящая только от датчика и усилителя. Пропуская ток  $i$  в надлежащем направлении через рамку весов, расположенную в поле магнита, мы и осуществляли обратную связь, в результате которой коромысло весов оказывалось под действием вращающего момента:

$$M = ni = nk\alpha = l\alpha,$$

где  $n$  и  $l$  — константы, из коих  $n$  зависит только от числа и формы витков проволоки и напряженности магнитного поля.

Приближая к поверхности пластинки выпуклую поверхность линзы, помещенной на подставке с тонким подъемным механизмом, можно было уменьшать зазор  $H$  между ними до появления силы притяжения  $F$ . При этом коромысло поворачивалось на такой (крайне малый) угол, при котором ее момент  $Fr$ , где  $r$  — «плечо» силы, уравновешивался моментом «обратной связи»  $M$ .  $F$  вычислялось по формуле:  $F = ni / r$ .

Для определения  $n$  измерялось изменение тока  $\Delta i$ , получавшееся (в отсутствие силы  $F$ ) при смещении на расстояние  $\Delta u$  стеклянного усика, служившего для примерного уравнивания весов. Ток  $i$  измерялся микроамперметром класса 0,1, что позволило определять  $F$  с чувствительностью до  $10^{-7}$  г. Дальнейшее повышение чувствительности возможно или за счет применения зеркального гальванометра, или шунтирования рамки весов, или уменьшения числа ее витков, что пропорционально уменьшает  $n$ . Существенно, что применение обратной связи одновременно с повышением чувствительности измерения силы резко сокращает период колебаний весов, в нашем случае до  $10^{-3}$  сек. Однако при этом могут возникать автоколебания

огромной амплитуды. При измерении молекулярных сил они отсутствовали ввиду демпфирующего действия воздушной подушки в узком зазоре. При проведении измерений в вакууме колебания можно предотвратить, обеспечивая опережение фазы на выходе усилителя за счет фазосдвигающей цепочки.

Тонкая (до  $0,01 \mu$ ) регулировка зазора производилась микрометренным перемещением раstra  $P_1$ , что вызывало такой поворот коромысла с зеркальцем, при котором световой поток на фотоэлемент сохранялся неизменным («следящая» система). Зазор (минимальный) вычислялся по диаметрам ньютоновских колец  $d_m$ , измерившимся в микроскоп простым, иногда винтовым, окулярмикрометром при освещении зазора кинолампой через монохроматор постоянного отклонения и вертикалилизатор. Индекс  $m$  (порядковый номер кольца) равен  $2H_m/\lambda$ , где  $H_m$  — толщина воздушного зазора в месте нахождения данного кольца, а  $\lambda$  — длина волны света.

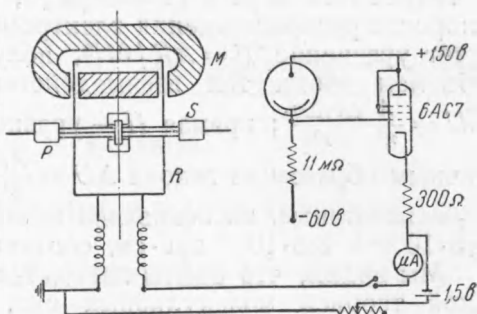


Рис. 2

Непрерывно меняя  $\lambda$  (поворотом призмы монохроматора), можно

найти  $m$  по формуле:  $m = \frac{\Delta(d_m^2) \Delta m}{\Delta(d_\lambda^2) \Delta \lambda}$ , где  $\Delta(d_m^2)$  — изменение  $d_m^2 = \text{const}$ ,

соответствующее изменению  $\lambda$  на  $\Delta \lambda$ , и  $\Delta(d_\lambda^2)$  — изменение  $d_\lambda^2 = \text{const}$ , соответствующее изменению номера кольца  $m$  на  $\Delta m$  и определяемое сравнением диаметров различных колец. Найдя  $m$  найдем  $H$  по

формуле:  $H = \frac{\lambda}{2} \left( m - \frac{d_m^2}{4R\lambda} \right)$ , где  $R$  — радиус сферической поверхности.

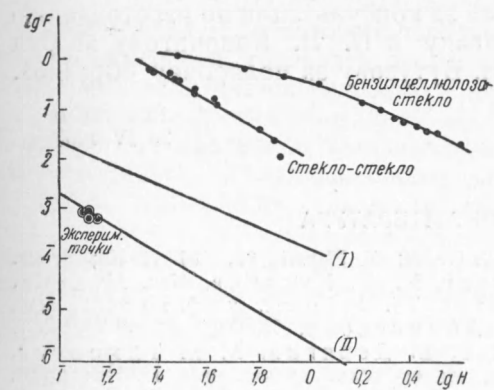


Рис. 3

Весы помещались на 5 плитах, прослоенных резиновыми пластинами, и были установлены на гипсовой тумбе, изолированной от фундамента и врытой в грунт. Для дальнейшего резкого уменьшения влияния сотрясений оптическая схема датчика была усовершенствована: свет, отразившись от зеркала, связанного с коромыслом весов, далее отражался от зеркала, связанного с их платформой, что делало фототок независимым от колебаний коромысла весов с платформой как целое, но непосредственно зависимым от  $H$ . Оптимальное значение

коэффициента обратной связи  $l$ , радиуса кривизны линзы (3—10 см) и реально достижимая чувствительность ( $10^{-7}$  г) зависели от влияния на коромысло сотрясений и вязкости воздушной прослойки в зазоре.

Важнейшее значение для измерения собственно молекулярных взаимодействий поверхностей имеет снятие с них электрических зарядов, для чего мы пользовались радиоактивными препаратами. Удаление зарядов при сближенных поверхностях оказалось невозможным. Соответствующие результаты приведены для примера на рис. 3, где

в двойном логарифмическом масштабе по оси абсцисс отложены  $H$ , по оси ординат —  $F$ .

Снятие зарядов ионизатором при широких (1 мм и выше) зазорах уменьшает наблюдаемые силы взаимодействия на три и более порядка, делая их близкими к границе чувствительности измерений. Результаты измерений для поверхностей стекла К-8 представлены на том же рис. 3 совместно с кривыми, соответствующими теории Лондона<sup>(1)</sup> и теории Казимира и Польдера<sup>(5)</sup>, вводящей поправку на конечность скорости распространения электромагнитных сил ( $II$ ). Прямая  $I$  выражает уравнение  $F = AR/6H^2$ , полученное путем интегрирования по объемам обоих тел взаимодействия элементов объема по закону  $\Delta U = \frac{A}{\pi^2} \frac{\Delta v_1 \Delta v_2}{r^6}$ ; прямая  $II$  — уравнение  $F = \frac{A_1 R}{15 H^3}$ , полученное аналогичным образом из закона  $\Delta U = \frac{A_1}{\pi^2} \frac{\Delta v_1 \Delta v_2}{r^7}$ . Здесь  $R = 10$  см,  $A$  и  $A_1$  — константы, на основании значений рефракции принятые равными  $1,5 \cdot 10^{-12}$  и  $3,5 \cdot 10^{-18}$  эрг·см, соответственно.

Мы видим, что опыты находятся в согласии с квантово-релятивистской теорией молекулярных сил, исправляющей теорию Лондона, доказывая одновременно полную неприменимость последней для расстояний, больших  $10^{-5}$  см.

Резкое убывание с ростом  $H$  сил электростатической природы<sup>(3)</sup> (рис. 3), повидимому, объясняется неравномерным распределением зарядов по поверхности, возможно, в виде знакопеременной «мозаики». Отметим, что аналогичный характер и происхождение, вероятно, носят результаты, полученные в<sup>(6)</sup>. Однако, так как в работе<sup>(6)</sup> не применена обратная связь, достигнутая там чувствительность, точность и воспроизводимость измерений на несколько порядков ниже достигнутых нами, что должно было помешать обнаружить какие бы то ни было силы, если бы были приняты меры, аналогичные принятым нами, к удалению поверхностных зарядов.

В заключение приносим искреннюю благодарность Т. Н. Воропаевой за помощь в доработке методики и в ряде измерений, В. И. Гаврилову за конструктивную разработку растрового фотореле, проф. Б. Г. Лифшицу, А. Б. Лапук и М. В. Меитовой за консультации по изготовлению постоянных магнитов, В. Е. Бусыгину и П. Н. Кодочигову за ряд советов и Л. Л. Бингурелю и Н. И. Бутузovu за полировку образцов.

Лаборатория поверхностных сил  
Института физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
29 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. London, Z. phys. Chem., 11, 222 (1930); Z. Physik, 60, 491 (1930); Trans. Farad. Soc., 33, 8 (1937). <sup>2</sup> Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1119 (1937); Б. В. Дерягин, Тр. Всесоюз. конф. по колл. хим., 26, (1952). <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, ЖЭТФ, 21, 495 (1951). <sup>4</sup> Б. В. Дерягин, ДАН, 61, 275 (1948); Б. В. Дерягин, К. К. Тимофеев, И. И. Абрикосова, Ю. Н. Сачков, Матер. техн. информации НИИВеспром, № 2, 78 (1952); Труды Комиссии по аналитич. химии, 8 (1953). <sup>5</sup> H. V. S. Casimir, D. Polder, Phys. Rev., 73, 360 (1948). <sup>6</sup> J. Th. G. Overbeek, M. J. Sparnaay, J. of Colloid. Science, 7, 343 (1952).