

из истории физики

## МЕЖАТОМНЫЕ СИЛЫ — ОТ МАКСВЕЛЛА ДО ШРЕДИНГЕРА \*)

K. Coulson

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Клерк Максвелл сыграл заметную роль на ранней ступени развития современной теории межатомных сил. Было бы неверным, однако, утверждать, что он был создателем кинетической теории газов, в которой межатомные силы играют существенную роль. Ему принадлежит лишь расширение и обоснование этой области. Поэтому предлагаемый доклад делится на две половины. В первой половине я пытаюсь описать образ мышления, господствовавший в этой области сто лет назад, тот прогресс, который Максвелл и другие оказались в состоянии осуществить, трудности, с которыми они сталкивались, и проблемы, которые казались им неразрешимыми. Отсюда естествен переход ко второй половине, где я намечу все главные проблемы, которые не могли быть решены тогда и которые разрешены теперь. Мы видим, что хотя и существовало одно направление, в котором было бы возможно дальнейшее продвижение, если бы удалось улучшить тогдашнюю технику измерений, в других направлениях никакой прогресс не был возможен до тех пор, пока не были выдвинуты совершенно новые фундаментальные идеи и развита экспериментальная техника. В вопросе о межатомных силах Максвелл достиг почти пределов того, что он мог бы сделать. Для того чтобы дальнейший прогресс был возможен, понадобилась квантовая теория с ее многими следствиями.

## 2. РАННИЕ ИДЕИ В ОБЛАСТИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Сейчас нам нелегко представить себе трудности развития кинетической теории. Сто лет назад сама идея атома не пользовалась всеобщим признанием. Наоборот, как показала известная дискуссия, в которой участвовали Оствальд, Больцман и другие, еще долгое время многие выдающиеся люди науки продолжали отрицать существование атомов. Сам Максвелл в своей известной статье об атоме в «Британской Энциклопедии» начинает с определения: «Атом неделим», ссылаясь в подтверждение этого на значение этого греческого слова, и с замечания, что хотя пространство и время, по-видимому, бесконечно делимы, по отношению к элементарным частицам материи это несправедливо. Однако он сначала и не пытается

\*) C. A. Coulson, Interatomic Forces: Maxwell to Schrödinger, Nature 195, No. 4843, 744 (1962). Текст статьи представляет собой доклад, прочитанный в Королевском Колледже в Лондоне в ознаменование столетия опубликования трудов Клерка Максвелла по электромагнитному излучению. Перевод А. П. Сергеева.

определить более точно, что же представляют собой в действительности эти неделимые частицы.

Всем нам известно, что идея атома имеет долгую историю, восходя к Лукрецию, Левкиппу и Демокриту. Но хотя Демокрит с его проницательностью мог утверждать, что, кроме атомов, существует еще нечто — пустота, хотя Лукреций пытался связать гладкость или шершавость поверхности атомов со вкусом (сладостью или горечью) и хотя Платон с его любовью к симметрии рассуждал об их геометрической форме (куб, тетраэдр и т. д.), прошло немало столетий, прежде чем был сделан серьезный шаг вперед. Эрапат (1790—1868) и Дж. Дж. Уотерстон (1811—1883) рассуждали о столкновениях атомов; и в самом деле, именно Уотерстон, будучи страстным игроком на билльярде, выдвинул мысль о твердых атомах — «бильярдных шариках». Эта мысль сыграла значительную роль в развитии теории газов; она подтверждает некое общее положение, что начальное развитие научных идей (хотя и не обязательно их окончательный вид) обязано ненаучным факторам бóльшим, чем это обычно полагают. Было как-то сказано по одному поводу, я говорю о лорде Рэлее, что если бы Максвелл, Клаузиус и другие также были фанатиками билльярда, мы были бы свидетелями более быстрого прогресса на ранней стадии развития теории.

Итак, в 1859 г. Максвелл, когда Британская Ассоциация собралась в его родном городе, прочитал доклад, начинавшийся с утверждения, что газ состоит из множества малых агрегатов, которые он точно не определяет и которые движутся во всех направлениях. До этого времени Клаузиус и другие, по-видимому, подразумевали, что, поскольку эти ничтожные частицы движутся во всех направлениях, они должны обладать и одинаковой скоростью. Максвелл, однако, думал иначе. Здесь должна существовать некая функция распределения. Она в настоящее время неизвестна, но в скором времени должна быть открыта. Привожу отрывок из этой первой работы:

«Для того чтобы положить основания исследованиям этого рода на строго механических началах, я попытаюсь найти законы движения бесконечного числа малых твердых, идеально упругих сфер, взаимодействующих друг с другом только во время соударения.

Если будет найдено, что свойства такой системы тел соответствуют свойствам газов, будет установлена важная физическая аналогия, которая может привести к более точному познанию свойств материи».

Момент для обстоятельный обсуждения этого распределения скоростей назрел. Но еще прежде, чем оно могло быть установлено, стало очевидным, что аналогию с бильярдными шариками следует отвергнуть. Ибо, если сталкиваются две равные идеально упругие сферы, то сохраняется не только их полная энергия (что очевидно), но и обе эти сферы должны обмениваться скоростями только вдоль линии их центров. Кроме того, число столкновений в данном направлении должно быть прямо пропорциональным скорости. Это приводит к неудовлетворительному изменению коэффициента внутреннего трения с температурой. Необходимо, следовательно, внести изменения. Так, в 1866 г. появляется самый классический мемуар Максвела, посвященный этому предмету. Посмотрим, как он начинается:

«В настоящей работе я предполагаю рассмотреть молекулы газа не как упругие сферы определенного радиуса, но как малые тела или группы малых молекул, отталкивающиеся друг от друга силой, направление которой проходит всегда весьма близко к центрам тяжести молекул и величина которой довольно точно может быть представлена некоей функцией расстояния между центрами тяжести. Я внес это изменение в теорию в результате моих опытов над вязкостью воздуха при различных темпера-

турах и из этих опытов я сделал заключение, что отталкивание обратно пропорционально пятой степени расстояния...

Если мы предположим, что молекулы — твердые упругие тела, число столкновений данного рода должно быть пропорционально скорости, если же мы допустим, что они являются центрами сил, угол отклонения должен быть тем меньше, чем большее скорость; и если сила обратно пропорциональна пятой степени расстояния, число отклонений данного рода должно быть независимым от скорости. Итак, в своих расчетах я принял этот закон».

Это звучит превосходно и кажется в самом деле привлекательным. Но увы, рискуя оказаться несподобительными, мы во имя справедливости должны сказать, что здесь произошла не только ошибка в вычислениях, но и сами данные опыта по изменению вязкости с температурой также оказались неверными. Так, мы можем видеть, что бы ни думал об этом сам Максвелл, что чистейшая случайность привела его к закону обратной пропорциональности пятой степени и к ряду дальнейших расчетов, основанных на этом предположении.

Возможность существования силового закона для взаимного притяжения или отталкивания двух атомов не представлялась бессмысленной и ранее. Сам Максвелл в своей статье в «Британской Энциклопедии» ссылается на идеи Башковича, который полагал, что атомы имеют нулевой объем, являясь лишь некими центрами силового поля, в котором до некоторого минимального расстояния  $r_{\min}$  господствует сила притяжения, обратно пропорциональная квадрату расстояния, а на более близких расстояниях — бесконечное отталкивание. Это, однако, было отвергнуто на том основании, что атомы имеют объем, не равный нулю, и что закон  $r^{-2}$  не удовлетворяет наблюдениям над зависимостью вязкости от температуры.

В этом же мемуаре (мемуар из «Philosophical Transactions», как его нередко называют) обсуждаются результаты, вытекающие из предположения о законе распределения скоростей. Он носит почти евклидов характер, так как одна теорема следует за другой с безупречной правильностью. Но наиболее важна из них та, которая является источником закона распределения. Из предположения о независимости трех компонент скорости молекул  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  в трех взаимно перпендикулярных направлениях весьма просто следует, что если распределения  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  имеют каждое форму  $f(\xi^2) d\xi$ , то

$$f(\xi^2) = A e^{-\frac{m \xi^2}{2kT}},$$

где  $T$  — абсолютная температура. Знание функции  $f$ , теперь справедливо называемой функцией распределения Максвелла — Больцмана, позволило Максвеллу рассчитать все необходимые средние и относительные скорости, входившие в его прежние общие формулы. Итак, основы кинетической теории газов были созданы.

### 3. ПРОБЛЕМЫ, ВЫДВИНУТЫЕ В РАБОТЕ МАКСВЕЛЛА

После того как мы коротко обрисовали достижения Максвелла, будет уместно вернуться к трудностям, которые он подчеркивал, и к сущности тех проблем, которые он оставил нерешенными.

Прежде всего о самом понятии молекулы. Как показывает одно из его ранних высказываний, он не мог решить, какого рода агрегат представляет собой молекула. В докладе перед Британской Ассоциацией в Брэдфорде он представил некоторые из этих проблем:

«Теперь мы переходим к молекулам. Молекула — новое слово. Оно не встречается в словаре Джонсона. Идеи, которые в нем воплощены, относятся к современной химии».

Несколько раньше в том же докладе:

«Атом есть тело, которое нельзя разделить пополам. Молекула — мельчайшая возможная частица данного вещества. Никто никогда не видел единственную молекулу и не держал ее в руках. Молекулярное учение, следовательно, — одна из отраслей знания, которая имеет дело с вещами невидимыми, не воспринимаемыми нашими чувствами, и которая не может быть подвергнута непосредственному исследованию».

Можно было бы сказать, что он уже был вовлечен в позитивистский или «операционалистский» спор, всерьез разыгравшийся несколько десятилетий спустя. В другом своем докладе Британской Ассоциации он замечает, что математика «является мысленной операцией», а физика — это «пляска молекул, со своими собственными законами». Союз же обеих наук заводит нас в такую область, куда вступать опасно.

«Кто же введет меня в ту еще более таинственную и туманную область, где Мысль вступает в брак с Фактом, где мысленную операцию математика и физическое действие молекул можно увидеть в их истинной связи? Не проходит ли дорога туда через настоящее логово метафизика, усеянное костями исследователей былых времен, к которому все люди науки питают отвращение?»

До удивления современный взглас из уст раннего викторианца! Однако этот взглас часто можно было услышать и позже, слышен он и сейчас, главным образом, из уст тех, кто не понимает природы научного познания. Ибо «логово метафизика» это и есть рабочий кабинет каждогоченого.

Вторая проблема, вытекающая из работ Максвелла, для решения которой он не смог ничего сделать, заключалась в происхождении тех сил, которыми атомы действуют друг на друга. Каким образом один атом может действовать на другой на некотором расстоянии? Конечно, одним из аргументов в пользу этих атомов служило то, что они позволяли объяснить механизм действия таких сил, как вязкость и давление, не прибегая к действию на расстоянии. Ему случилось сказать однажды: «Воспользоваться свободно атомами для того, чтобы изгнать силы, действующие на заметных расстояниях, а затем свести все функции атома к действию на ничтожных расстояниях — в этом сказывается сомнительный научный вкус».

Рассматривая этот предмет с точки зрения расширенного опыта протекшего столетия, легко видеть, что в то время у Максвелла не было никакой возможности решить этот вопрос. Стоит лишь вспомнить, что само слово «электрон» было изобретено Г. Дж. Стони лишь в 1891 г., через двенадцать лет после кончины Максвелла; но и тогда оно значило не более, как «естественная единица электричества», основанная на электролизе. Создание хорошо развитой теории изолированного атома явилось неизбежной предпосылкой удовлетворительного объяснения взаимодействия двух таких атомов.

Это приводит к третьей проблеме, к которой Максвелл проявлял значительный интерес и на которую он часто ссылался в своих публичных выступлениях. Она заключается в видимом единообразии и тождественности всех атомов или молекул данного рода. Изложим эту проблему его собственными словами, взятыми из его речи перед Математическим и Физическим отделениями Британской Ассоциации:

«В самом деле, первое условие, которому должна удовлетворять молекула, очевидно, несовместимо со взглядом на нее как на простое твердое тело. Из тех спектроскопических исследований, которые пролили столько света в различных областях знания, нам известно, что молекула может быть приведена в состояние внутреннего колебания, в котором она излучает в окружающую среду свет определенной преломляющей способности, т. е. определенной длины волны и определенного периода колебаний. То обстоятельство, что все молекулы (например, водорода), которые мы можем подвергнуть исследованию, при возбуждении с помощью тепла или пропускания электрической

искры, колеблются точно с одним и тем же периодом или, говоря точнее, их колебания складываются из системы простых колебаний, обладающих всегда одними и теми же периодами, представляет собой поистине замечательный факт».

Во всем этом Максвелл оказывает сопротивление новому образу мышления своего времени. «Происхождение видов» Дарвина вышло в свет в 1859 г., за год до перехода Максвелла в Королевский Колледж в Лондоне. В 1861 г. произошел известный спор между Гексли и епископом Уилберфорсом на собрании Британской Ассоциации в Оксфорде. Научное мышление было глубоко проникнуто этой новой точкой зрения на природу. Так, Максвелл размышляет над тем, почему характеристические частоты испускания и поглощения света не отличаются от атома к атому или от молекулы к молекуле. Он снова и снова возвращается к этому:

«Каждая молекула во всей Вселенной, следовательно, носит на себе клеймо некой метрической системы столь же отчетливо, как архивный метр или двойной королевский локоть в Карнакском храме.

Невозможно построить никакую эволюционную теорию для объяснения тождественности молекул, ибо эволюция с необходимостью подразумевает непрерывное изменение, а молекула неспособна к росту или распаду, к рождению или разрушению».

Снова мы видим, что при тогдашнем уровне науки это упиралось в неразрешимую проблему. С нашим современным кругозором мы представляем себе, что на вопрос о тождестве всех атомов или молекул данного вещества не может быть ответа без квантовой теории в какой-либо форме. Максвелл вплотную приблизился к положению, в котором он оказался бы вынужденным задать один из самых важных вопросов, какой когда-либо стоял перед физикой. Именно: почему мы прибегаем к квантованию в некоторых явлениях, почему существуют квантовые явления, обнаруживающие дискретные, а не непрерывные изменения? Этот вопрос составляет самую сердцевину современной физики, он господствует во всех областях химии, и существуют все признаки того, что он окажется не менее важным в биологии. Но хотя Максвелл и приблизился вплотную к такому положению, в котором он уже мог бы ставить подобные вопросы, он этого не сделал. Идеи этого рода еще не носились в воздухе в его время. Понадобилось еще сорок лет, пока Планк и Эйнштейн не подготовили почву; лишь тогда оказалось возможным ставить эти вопросы.

Мы пришли к четвертой и последней в этом ряду неразрешенных во времена Максвелла проблем. Она касается образования молекулы. Атомы могут быть неделимыми — почти в соответствии с определением, но каким образом они вообще образуют молекулы? Бессспорно, мы надеемся когда-нибудь оказаться в состоянии проникнуть в эту тайну. Максвелл пишет:

«Форма и размеры планетных орбит, например, не определяются каким-либо законом природы, но зависят от особого размещения материи. То же касается и размеров Земли, от которых производят то, что принято за основу так называемой метрической системы. Однако эти астрономические и земные величины обладают гораздо меньшим научным значением, чем наиболее фундаментальный из всех эталонов, образующий основу молекулярной системы. Как нам известно, естественные причины все время ведут работу по изменению, если не разрушению, всего устройства и размеров Земли, и всей солнечной системы. Но хотя в течение веков катастрофы происходили и могут еще происходить в небесах, хотя старые системы могут распасться и создадутся новые системы, краеугольные камни материальной вселенной остаются целыми и нерушимыми... Они продолжают существовать сегодня, как были созданы — совершенными в числе, мере и весе...».

Два последних предложения — превосходный образчик чистой викторианской прозы. Для меня, однако, известная ирония заключается в том, что я читаю эти строки через день после того, как просмотрел цветной фильм, посвященный первому взрыву атомной бомбы на атолле Эниветок. Ибо то, что я увидел в исчезновении целого острова длиною с милю или

около того, как раз и было одновременное разрушение этих «нерушимых краеугольных камней».

Максвелла нельзя порицать за то, что он это не мог предвидеть. Его выдающийся современник, проф. Тэйт из Эдинбурга писал, что «величайшим доказательством реальности материи служит ее неразрушимость». Молекулы и атомы рассматривались как часть данного, неизменного мира. При тогдашнем состоянии вопроса было бы бессмысленно чрезмерно расстраиваться по поводу их происхождения.

#### 4. СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ — ПРОИСХОЖДЕНИЕ И СУЩНОСТЬ МЕЖАТОМНЫХ СИЛ

Наступил момент сделать обзор тех изменений, которые произошли с максвелловских времен. Может быть, следовало бы коснуться совсем вскользь доводов и доказательств наших теперешних верований. Но, возможно, это и не имеет значения, поскольку нас сейчас более интересует их природа, нежели доказательства.

Четыре проблемы, которые мы перечислили в разделе 3, вкратце могут быть сформулированы так: 1) Что такое молекула и каковы ее отношения к составляющим ее атомам? 2) Каково происхождение межмолекулярных и межатомных сил и каков закон зависимости этих сил от расстояния и направления? 3) Почему молекулы столь неизменны по характеру и не обнаруживают никаких эволюционных или непрерывно изменяющихся свойств? 4) Как образуется молекула?

Из всех этих четырех проблем лишь в одной мы были бы вправе ожидать от Максвелла большего прогресса, нежели он сделал. Это вопрос о характере межатомных или межмолекулярных сил, и прогресс мог быть достигнут путем лучшего использования теоремы вириала Клаузиуса. Клаузиус (1822—1888) был старше Максвелла (1831—1879) на десять лет и пережил его еще на десять. Он прославился своей четкой формулировкой второго закона термодинамики и развитием понятия энтропии. Он предложил также теорему вириала и этим сделал возможным опытное определение сил, приведшее к законам неидеальных газов. В частности, если мы предположим, что атомы газа, находясь на расстоянии  $r$  друг от друга, взаимодействуют с силой, обусловленной потенциальной энергией  $U(r)$ , теорема вириала приводит к следующему разложению:

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots, \quad (1)$$

где коэффициенты  $A, B, C, \dots$  таковы:

$$A = nkT$$

( $T$  — абсолютная температура,  $n$  — число атомов),

$$B = 2\pi nkT \int_0^{\infty} r^2 (1 - e^{-\frac{U}{kT}}) dr.$$

Каммерлинг-Оннес называет их первым, вторым и т. д. вириальными коэффициентами.  $B$  обусловлен парными столкновениями частиц,  $C$  — тройными, и т. д. В этом разложении требуются поправки, во-первых, если взаимодействующие частицы не действуют друг на друга центральными силами, и во-вторых, если температура столь низка, что начинают играть роль квантовые поправки. При взаимодействии атомов благородных газов при комнатной температуре ни одна из них не имеет значения. Следовательно, при тщательном экспериментальном определении констант уравнения

ния (1) оказывается возможным получить представление об  $U(r)$ . Поскольку  $B$  является функцией  $U$  и температуры  $T$ , знание  $B$ , как функции температуры, особенно если оно дополняется знанием  $C$ , должно быть достаточным для представления вида  $U(r)$ . Если бы Максвелл смог двигаться в этом направлении, неудовлетворительность закона обратной пропорциональности пятой степени расстояния стала бы очевидной.

Как мы уже сказали раньше, в принципе Максвелл мог бы продвинуться вперед в этом направлении. Но он этого не сделал, и оно было оставлено до тех пор, пока некоторое время спустя не был достигнут действительный успех. Он заключался в осознании того, что  $U(r)$  следует представлять как комбинацию потенциалов притяжения и отталкивания. Ван-дер-ваальсовский вариант уравнения (1),

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right)_1 (V - b) = nkT, \quad (2)$$

предполагает наличие сил притяжения (и существование поверхностного натяжения это подтверждает), а также, что существует нечто вроде атомного радиуса, как выражение того, что один атом не может сблизиться с другим ближе, чем на некоторое определенное расстояние, не преодолевая значительных сил отталкивания.

Одну составную часть этих сил отталкивания легко распознать. Ибо, если два атома сближаются настолько, что ядро одного погружается в облако заряда другого, обычное классическое кулоновское отталкивание между двумя положительными зарядами ядер начинает преобладать над притяжением. Есть, однако и другая значительная часть таких сил отталкивания, о которой мы скажем далее. Отсюда следует, что на малых расстояниях сила отталкивания больше силы притяжения. Это приводит к обратному степенному закону в форме

$$U(r) = \frac{C_1}{r^n} - \frac{C_2}{r^m}, \quad (3)$$

где  $C_1$  и  $C_2$ ,  $n$  и  $m$  — постоянные. Первый член в уравнении (3) соответствует отталкиванию, второй — притяжению, так что отталкивание на малых расстояниях требует условия  $n > m$ . Наиболее общепринята форма уравнения (3) для частного случая  $n = 12$ ,  $m = 6$ . Это — потенциал Леннард-Джонса

$$U(r) = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6}. \quad (4)$$

В физике кристаллов пользуются подобным же потенциалом, хотя величина показателя  $n$  не играет большой роли и значения его в пределах 9—15 можно выбирать почти произвольно.

Для такого потенциала оказалось возможным выбрать  $C_1$  и  $C_2$  так, чтобы представить второй вириальный коэффициент в явном виде. Далее, можно показать, что таким эмпирическим способом можно установить истинную форму закона действия сил. И все это в принципе было доступно Максвеллу.

Однако эмпирическое знание  $U(r)$  само по себе недостаточно. Мы хотим знать больше о происхождении этих сил притяжения и отталкивания и хотим уметь рассчитывать их так или иначе с достаточной точностью, чтобы почувствовать уверенность, что мы правильно объясняем их происхождение. Кроме того, есть и еще один вопрос, тесно связанный с первой и четвертой из перечисленных выше проблем. Почему некоторые пары атомов взаимодействуют так, что их потенциальная энергия подчиняется общему уравнению типа (4), а другие пары соединяются друг с другом, образуя прочную молекулу? Здесь вопрос о межатомных силах тесно

связывается с вопросом валентности. В этой области Максвелл находился в неблагоприятном положении, ибо профессиональные химики только еще приступали к созданию первой серьезной теории валентности. Странная электрохимическая картина Берцелиуса, в которой молекула HF рассматривалась, как  $H^+ F^-$ , самым очевидным образом оказалась не в состоянии объяснить ковалентную связь, как в  $H - H$  или  $F - F$ . В самом деле, лишь в 1861 г. Кекуле заговорил о постоянных атомных валентностях, а Одлинг, Крам-Браун, Франкланд, Купер и другие ввели традиционный символ химической связи — горизонтальную черточку, как, например в  $H - H$ . Уже стало ясно, что необходимо рассматривать еще один дополнительный фактор, не вошедший в уравнение (4), который мог бы позволить нам решать, будут или не будут два или более атомов образовывать молекулу и будут или не будут соединяться две молекулы в большую молекулу или (чаще) они будут взаимодействовать между собой по закону типа уравнения (4).

Итак, следовательно, необходимо разрешить три цеянности: 1) Каково происхождение члена притяжения в уравнении (4) и почему он обратно пропорционален шестой степени? 2) Каково происхождение члена отталкивания в уравнении (4)? 3) Почему иногда притяжение преобладает над отталкиванием и это притяжение оказывается достаточным, чтобы привести к образованию устойчивой молекулы? Мы должны обсудить все эти вопросы по очереди.

## 5. ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ДИСПЕРСИОННЫЕ СИЛЫ

Если два атома несут избыточные заряды, налицо обычные силы отталкивания или притяжения, вызванные обычным кулоновским (т. е. обратно пропорциональным квадрату расстояния) взаимодействием между этими зарядами. Мы не рассматриваем этот случай, так как он не представляет для нас интереса. Вместо этого мы хотим показать, каким образом два нейтральных атома или молекулы могут оказывать притяжение друг к другу на значительном расстоянии.

Рассмотрим сначала два атома водорода (рис. 1), ядра которых,  $A$  и  $B$ , находятся на расстоянии  $r$  друг от друга. Каждый атом несет по одному отрицательному электрону (в  $P$  и  $Q$  соответственно). Совокупность зарядов  $+e$  в  $A$  и  $-e$  в  $P$  приблизительно эквивалентна электрическому диполю, имеющему величину  $e \times AP$ . Подобным же образом совокупность  $+e$  в  $B$  и  $-e$  в  $Q$  приблизительно эквивалентна электрическому диполю  $e \times BQ$ . Эти два диполя взаимодействуют друг с другом. Общая потенциальная энергия двух диполей,  $m$  и  $m'$ , находящихся на расстоянии  $r$ , равна

$$\frac{mm'}{r^3} = 3 \frac{(mr)(m'r)}{r^5}. \quad (5)$$

Очевидно, что она изменяется с расстоянием по закону  $r^{-3}$ . Так как электроны находятся в движении, мы должны брать некий средний потенциал. На языке волновой механики мы рассматриваем выражение (5) как возмущение, действующее на оба атома. Изменение энергии первого порядка равно нулю, и следует перейти ко второму порядку. В результате изменение энергии имеет размерность  $(1/r^3)^2$ , т. е.  $r^{-6}$ . По Лондону, который впервые провел такой анализ, мы называем это диполь-дипольным взаимодействием. Существуют, конечно, диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное и другие взаимодействия, при которых энергия изменяется в зависимости от более высоких степеней  $1/r$ . Если атомы или молекулы несут более чем по одному электрону, мгновенный диполь-

ный момент в уравнении (5) находят, суммируя отдельные одноэлектронные члены.

Таким способом мы можем увидеть происхождение члена притяжения  $C_2/r^6$  в уравнении (4). Но дополнительное рассмотрение показывает, что коэффициент  $C_2$  пропорционален произведению поляризумостей обеих взаимодействующих систем. В благоприятных случаях точное значение  $C_2$  можно определить чисто теоретически. Мы называем эти силы дисперсионными, потому что подавляющая часть энергии обусловлена внешними, наиболее рыхло связанными электронами; это те же электроны, которые ответственны за дисперсию света.

Эти дальнодействующие силы притяжения дополняются еще двумя факторами; они зависят от наличия постоянного дипольного момента во взаимодействующих системах. Если молекула обладает постоянным дипольным моментом, он будет взаимодействовать с постоянным моментом другой молекулы. Он будет также поляризоваться второй. Оба эти явления обусловливают дополнительное притяжение. В обоих случаях энергия будет изменяться по закону  $r^{-6}$ . Следовательно, константа  $C_2$  в уравнении (4) представляет собой сумму трех различных факторов. Все три — нередко одного и того же порядка величины, лишь индукционный оказывается наименьшим.

Недавно было показано (впервые Казимиром и Полдером), что, ввиду того что электромагнитное поле распространяется от одной молекулы к другой с конечной скоростью, дисперсионная энергия изменяется скорее как  $r^{-7}$ , чем  $r^{-6}$ , при достаточно большом  $r$ . К счастью, этот результат, хотя и любопытный, вряд ли имеет экспериментальное значение.

## 6. СИЛЫ ОТТАЛКИВАНИЯ ПРИ ПЕРЕКРЫВАНИИ

Для того чтобы понять сущность сил отталкивания в выражении (4) и иметь возможность решить, в каких случаях сила отталкивания заменяется более мощной силой притяжения, приводящей к образованию устойчивой молекулы, мы нуждаемся в волновой механике Шрёдингера и в принципе исключения Паули. Упрощенное представление об их значении для изолированного атома можно дать следующим образом.

Каждый электрон в атоме не может уже более рассматриваться с точки зрения планетарной модели и представляет собой облако заряда. Такие облака зарядов, или атомные орбиты, как их обычно называют, обладают размерами, формой и энергией. Если мы начнем строить атом, сначала удалив все электроны и возвращая их затем к ядру поодиночке, мы начнем, по-видимому, с заполнения низших энергетических уровней. Принцип Паули утверждает, что на каждой дозволенной орбите могут размещаться только два электрона, и при этом они должны обладать противоположными спинами. Это означает, что вторая пара электронов займет орбиту с высшей энергией и процесс будет продолжаться таким образом, пока не исчерпаются все электроны. Одним из важных результатов этого оказывается то, что последние введенные в атом электроны будут обладать значительно большей энергией, чем первые; они отталкиваются первыми

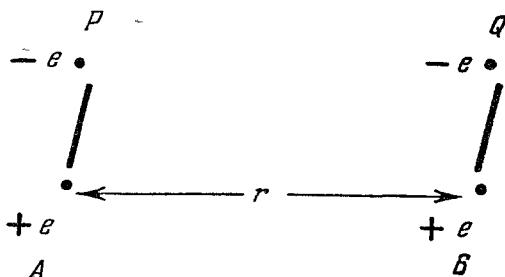


Рис. 1.

и размещаются дальше от ядра. Именно этим объясняется периодическая слоистая структура тяжелых атомов. Можно сказать, что Природа устроила так, что мы не можем сосредоточить в одной области пространства слишком много электронов, не расплатившись за это высокой энергией. (Это волново-механический аналог полуklassической теоремы о том, что в некотором объеме  $h_n$  фазового пространства, где  $n$  — число пространственных координат, возможен только один дозволенный уровень энергии.)

Посмотрим теперь, что произойдет, если мы сблизим с далекого расстояния два атома гелия. Каждый отдельный атом гелия имеет два электрона, заполняющих целиком его внутреннюю оболочку ( $K$ -слой), что приводит к обычной структуре благородных газов. На рис. 2, а показаны два атома на значительном расстоянии друг от друга и сферы, в которых сосредоточены по преимуществу облака зарядов каждого. Мы говорим «по преимуществу», так как действительное облако заряда простирается в бесконечность. Мы можем, однако, учитывая экспоненциальную зависимость плотности заряда от расстояния, начертить ограничивающие сферы, как на рис. 2, а, так, чтобы большая часть заряда, например 95%, сосредоточивалась внутри этих сфер. Именно таким образом мы определяем размеры (или ван-дер-ваальсовский радиус) атома, предмет, о котором, разумеется, Максвелл был бессилен сказать что-либо действительно существенное. Обе эти пары электронов такочно занимают объемы, показанные на рис. 2, а, что никакой другой электрон не может проникнуть в них без значительного повышения энергии.

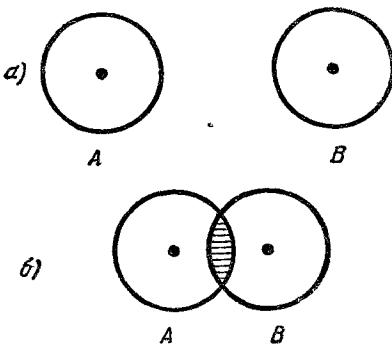


Рис. 2. а) Два атома,  $A$  и  $B$ , достаточно удалены друг от друга; б) эти же атомы сближены так, что их электронные облака перекрываются. Область перекрытия заштрихована.

Теперь посмотрим, что происходит, когда атомы приходят в тесное соприкосновение. Их граничные поверхности перекроятся, как показывает рис. 2, б. Это, однако, вызовет затруднения, так как в заштрихованном объеме, общем для обоих атомов, теперь будет находиться слишком много электронов. Грубо говоря, некоторые из них должны (частично) перейти в высшие энергетические состояния. Это означает, что при перекрывании сфер энергия должна возрастать. Главной причиной этого является принцип Паули. Разумеется, подобное возрастание энергии эквивалентно возникновению силы отталкивания. Таким образом, силы отталкивания (см. (4)) в основном обусловлены принципом исключения, вступающим в силу, как только произойдет перекрытие облаков заряда отдельных атомов. Поэтому мы можем назвать их силами отталкивания при перекрывании.

Подобное же рассуждение применимо к случаю сближения любых атомов или молекул с заполненными электронными оболочками, так как при перекрывании граничных поверхностей начинает действовать принцип Паули таким же образом, как это описано для случая двух атомов гелия. Более того, оказывается, что энергия возрастает с увеличением перекрытия чрезвычайно быстро. В уравнении Леннард-Джонса это иллюстрируется членом  $C_1/r^{12}$ , который возрастает быстрее, чем уменьшается  $r$ . Точные расчеты Блейка и Майера для гелия и неона с применением методов волновой механики приводят к заключению, что экспоненциальная форма

подходит более, так что вместо (4) следовало бы писать

$$U(r) = C_1 e^{-\alpha r} - C_2 r^{-6}. \quad (6)$$

К счастью, однако, действительное различие в предсказываемом поведении оказывается ничтожным, пользоваться ли формулой «б—12» (см. (4)) или формулой «exp — б».

## 7. ВАЛЕНТНЫЕ СИЛЫ

Третья проблема, сформулированная в конце четвертого раздела, касается того обстоятельства, что иногда вместо силы отталкивания, описанной в разделе 6, обнаруживается значительная сила притяжения. Это, конечно, не что иное, как то, что химик называет валентной силой.

Для того чтобы понять эти валентные силы, предположим, что на рис. 2, а вместо двух атомов гелия сближаются два атома водорода. Существенная разница заключается в том, что каждый атом обладает только одним валентным электроном, а не двумя. Следовательно, каждая ограничивающая сфера может воспринять еще один электрон без требуемого принципом Паули повышения энергии отталкивания. Поэтому оба атома могут сблизиться друг с другом теснее, как на рис. 2, б, так что их ограничивающие сферы наложатся друг на друга. Но это возможно лишь при одном условии, именно—спины обоих электронов должны быть противоположными (т. е. антипараллельными). Если оба спина параллельны, возникает антисвязывание и отталкивание, если они противоположны, создается связывание. Роль спина, таким образом, является решающей.

Нам остается еще доказать, что, если оба спина противоположны, имеет место связывание. То, что мы только что показали, равносильно лишь доказательству, что при перекрывании не возникает отталкивания. Простейшим способом это можно доказать с помощью рис. 3. Рассмотрим один электрон в поле двух отдельных притягивающих ядер *A* и *B*. Если в этом рассуждении мы рассматриваем молекулу водорода, заряды ядер будут равны  $+e$ , а энергия электрона в точке *P* окажется равной

$$-e^2 \left( \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right).$$

Проследим теперь значения этой потенциальной энергии, когда *P* перемещается вокруг *A* по поверхности сферы, изображенной пунктирной окружностью. Потенциальная энергия будет иметь наимизшее значение (наибольшее отрицательное значение), когда *P* будет находиться в *Q*, на оси молекулы между *A* и *B*, и наивысшее, когда *P* находится в *R*. Это означает, что электрон будет склонен концентрироваться в области *Q* предпочтительнее, чем в области *R*. Другими словами, мы можем сказать, что облако заряда будет концентрироваться вокруг *Q* с большей плотностью, стягивая заряд с периферии молекулы к ее центру, как схематически представлено на рис. 4. Теперь отрицательный заряд в *Q* будет способствовать стягиванию обоих ядер, *A* и *B*, по направлению к себе. Таким путем возникает сила притяжения. Если она достаточно велика, это приводит к образованию устойчивой молекулы.

Нам могут возразить, что ведь в молекуле  $\text{H}_2$  два электрона. Это может изменить ход рассуждения, но не меняет результата, ибо оба электрона будут стремиться концентрировать свои облака зарядов вокруг *Q*. Однако

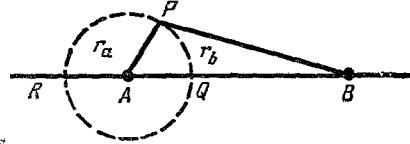
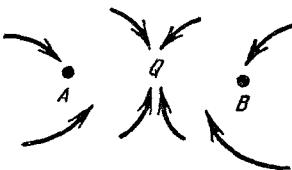


Рис. 3.

взаимное кулоновское отталкивание этих электронов вызовет то, что они будут «выталкивать друг друга локтями» из области  $Q$ . Тем не менее некоторый избыточный заряд все же останется и будет вызывать тот же результат, что и ранее. При строгих расчетах мы должны рассчитывать такое искажение первоначальных облаков заряда, а также учитывать кинетическую энергию электронов. И здесь слишком высокая концентрация вызывает значительное отталкивание. Ибо, концентрируя электрон в малой области (например, в прямоугольном или сферическом ящике),

мы понижаем длину ассоциированной с ним волны де Брояля. Момент  $p$  связан с  $\lambda$  соотношением де Брояля  $p = h/\lambda$ . Значит, понижение  $\lambda$  означает увеличение  $p$ , а следовательно, и кинетической энергии  $p^2/2m_1$  ( $p^2/2m = mv^2/2$ ). К счастью, однако, такое повышение кинетической энергии — менее понижения потенциальной энергии. Доказательство этого утверждения вытекает из упомянутой ранее теоремы



вириала, с помощью которой можно показать, что выигрыш кинетической энергии в равновесной конфигурации атомов по сравнению с двумя изолированными атомами равен всего лишь половине соответствующего понижения потенциальной энергии. Так, совершенно неожиданно, та же теорема, которой Максвелл мог бы воспользоваться для получения сведений о межатомных силах в газе, была теперь использована для рассмотрения положения, возникающего при химическом связывании, положения, о котором Максвелл не мог даже и подумать.

#### 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы видели, что Максвелл не мог рассуждать о дисперсионных силах притяжения или об отталкивании и притяжении спинов. Ибо в разделах 5—7 подразумеваются открытие Дж. Дж. Томсоном электрона, ядерная модель атома Резерфорда и Бора, идея электронных оболочек, связанная с именем Мозли, представление о стационарных состояниях без излучения (как содрогнулся бы Максвелл, видя почти что кавалерийский наскок, которым его высшее достижение, уравнения электромагнитного поля, на микроскопическом уровне было отброшено!), волновое уравнение с его квантовыми условиями и принцип исключения Паули. Эти идеи, составляющие славу современной физики, изменили наши представления о межатомных силах столь радикально, что, хотя проблемы остаются теми же, рассуждения в первой и второй частях этого доклада кажутся не имеющими ничего общего. Найдутся, конечно, люди, которые, слыша о волновых уравнениях, волновых функциях, облаках заряда и их перекрывании или спинах и их спаривании и представляя себе, что ни один предмет из этого списка не обладает вещественным характером, который позволил бы подержать его в руках и рассмотреть его, захотят вспомнить некоторые из высказываний Максвелла, которые я цитировал раньше. И сам Максвелл, слыша все это сегодня, мог бы спросить: «Помните ли вы мою фразу о пути через логоvo метафизика?» И мы должны были бы ответить: «Этот путь поистине может быть усеян костями исследователей былых времен, но именно потому, что они прошли этим путем, мы можем сегодня закончить тот рассказ, который начали Вы».