1967 г. Февраль *Том 91, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

53.

ИДЕИ П. Н. ЛЕБЕДЕВА О ПРИРОДЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

Б. В. Дерягин

Самым строгим и справедливым ценителем научных достижений, несомненно, является время. И сейчас, через 70 лет после основных работ П. Н. Лебедева по измерению давления света на твердые тела и газы, мы не только видим много лучше историческое значение этих работ на фоне развития науки в то время, но и можем полностью оценить их фундаментальное и все расширяющееся влияние на современную физику и астрофизику. Достаточно указать на то, что световое давление является наиболее прямым экспериментальным обоснованием принципа эквивалентности Эйнштейна в применении к фотонам. Значение светового давления в астрофизике возрастает примерно по экспоненциальному закону. И все это не случайно, ибо нигде так не сказывается интуиция ученого, как в выборе темы или области исследования, способных оказать мощное влияние на развитие науки.

Но интуиция П. Н. Лебедева проявляется не только в выборе направления исследований. Не менее поразительна его интуиция физика-экспериментатора в понимании природы и взаимной связи явлений.

Одним из самых поразительных примеров являются те идеи о природе молекулярных сил, которые им были особенно подробно развиты в русской докторской диссертации.

Параллельное рассмотрение в работах Лебедева астрофизических проблем и сил, действующих на молекулы, само по себе звучит весьма современно и строго обосновано физически. Действительно, для газовых кометных хвостов и газовых звезд световое давление есть результат действия волн на отдельные молекулы. Но если молекулы могут как резонаторы возбуждаться падающими волнами, то могут их и испускать. Отсюда один шаг до рассмотрения взаимодействия пар молекул через посредство испускаемых и поглощаемых электромагнитных волн, и еще, второй шаг, до отождествления этого взаимодействия с молекулярными силами. Однако сделать эти два шага мог только ученый с предельно развитой физической логикой и со смелостью подлинного открывателя (Entdecker), каким еще в юности мечтал быть и действительно стал Лебедев.

Чтобы составить ясное представление и убедиться, насколько идеи Лебедева опередили свое время и близки к современным представлениям, достаточно процитировать следующие места из докторской диссертации Лебедева, напечатанной в Wiedemann Annalen в 1894 г. [1]. П. Н. Лебедев, рассматривая вопрос о пондеромоторном действии волн на резонаторы, писал: «В исследовании Герца, в интерпретации световых колебаний как электромагнитных процессов, скрыта еще и другая, до сих пор не затронутая задача — задача об источниках лучеиспускания, о тех процессах, которые совершаются в молекулярном вибраторе в то время, когда он

отдает световую энергию в окружающее пространство; такая задача ведет нас, с одной стороны, в область спектрального анализа, а с другой стороны, как бы совершенно неожиданно, приводит к одному из наиболее сложных вопросов современной физики — к учению о молекулярных силах. Последнее обстоятельство вытекает из следующих соображений: становясь на точку зрения электромагнитной теории света, мы должны утверждать, что между двумя лучеиспускающими молекулами, как между двумя вибраторами, в которых возбуждены электромагнитные колебания, существуют пондеромоторные силы: они обусловлены электродинамическими взаимодействиями переменных электрических токов в молекулах (по законам Ампера) или переменных зарядов в них (по законам Кулона); мы, следовательно, должны утверждать, что между молекулами в этом случае существуют молекулярные силы, причина которых неразрывно связана с процессами лучеиспускания...».

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

«... Перед нами открыто широкое поле — на основании полученных результатов изучать более сложные вопросы и, пользуясь непосредственным опытом, проверять на нем наши соображения, или исследовать новые, может быть, неожиданные особенности интересующих нас пондеромоторных сил; осторожно и уверенно двигаясь по этому пути, мы можем подготовить и решение нашей главной задачи: пользуясь данными спектрального анализа, вычислить абсолютную величину сил взаимодействия молекул какого-нибудь тела, обусловленную их взаимным лучеиспусканием».

То, что писал Лебедев около 70 лет назад, представляет собой не только поразительное предвидение современных представлений о механизме молекулярных, да и не только молекулярных, сил, но одновременно по сути четкую и в то же время широко задуманную программу исследований молекулярных и атомных взаимодействий. Для ее осуществления, однако, тогда не хватало прежде всего квантовой механики и знания структуры атомов и молекул. Поэтому задача построения количественной теории молекулярных сил тогда была неразрешима. Она была разрешена в первом приближении только в тридцатых годах Лондоном. Однако при этом был совершен по сравнению с лебедевскими представлениями шаг назад: расчет строился в электростатическом приближении и молекулярные силы получали квантовоэлектростатическую природу.

Впервые для расчета сил между молекулами (а также металлами) квантовая электродинамика была привлечена голландским теоретиком Казимиром [2] (совместно с Польдером). Было учтено электромагнитное запаздывание при распространении электромагнитных колебаний от одной молекулы к другой, что в пределе больших расстояний превращает закон r^{-7} в закон r^{-8}. Таким образом, лучшим подтверждением электромагнитной природы молекулярных сил было бы исследование сил между молекулами

на больших расстояниях. При этом переход между обеими закономерностями совершается на расстояниях порядка сотен ангстрем (что соответствует некоторой доле характерных длин волн спектра поглощения тел). Однако решению этой задачи препятствует то, что во всех изучавшихся ранее эффектах главный вклад вносят взаимодействия между ближайшими соседними молекулами. Так, например, теплота смачивания в первую очередь определяется взаимодействием со смачиваемой поверхностью молекул жидкости, попадающих в непосредственный контакт с ней,

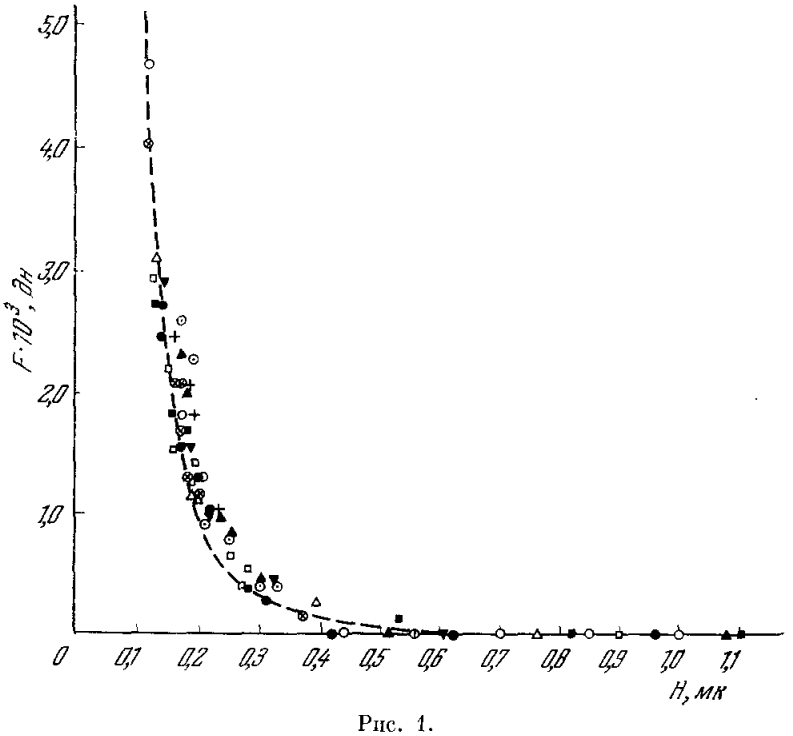

Рис. 1.

и вклад молекул, расположенных на расстояниях, бо́льших сотни ангстрем, является неощутимо малым. Наиболее точные сведения о молекулярных силах дает расчет вириальных коэффициентов газов. Но даже в газах, несмотря на значительные средние расстояния соседних молекул, основной вклад дают молекулы, оказавшиеся на близком расстоянии, например, в момент соударения или вблизи этого момента.

Впервые задача прямого измерения молекулярного притяжения в функции расстояния, в том числе для больших расстояний (порядка 10^{-5} *см*), была поставлена мной, вначале совместно с Ф. Б. Лейб[3]. Окончательная наладка методики и измерения были проведены совместно с И. И. Абрикосовой[4]. Разработанная методика позволила измерить силы притяжения между рядом пар твердых тел (кварц — кварц, галоид таллия — галоид таллия, кварц—хром), разделенных вакуумным или воздушным промежутком, ширина которого менялась в диапазоне 700—4000 Å. Приводим на рисунке зависимость силы притяжения F кварцевого сегмента радиусом 11 *см* к кварцевой пластинке в функции ширины зазора H. Мы не будем описывать методику и приводить все результаты измерений, отсылая к соответствующим публикациям. Отметим только то, что в основе методики лежала стабилизация и регулирование зазора между телами с помощью отрицательной обратной связи. Отрицательная связь осущест-

влялась с помощью растрового фотоэлектронного реле и позволяла компенсационно измерять силу притяжения для любого расстояния.

Следует отметить, что одновременно с нашими измерениями были опубликованы Овербеком и Спарнаем измерения (проведенные по другому методу) молекулярного притяжения стеклянных пластин [5]. Однако эти измерения были грубо ошибочны из-за непринятия достаточных мер для удаления поверхностных зарядов, что завышало результаты на 3—4 порядка (!). Результаты наших измерений были позднее воспроизведены сначала Китченером [6] в Лондоне, в дальнейшем в ряде других работ, в том числе и Овербека и Спарная. После получения первых же результатов (для пары кварц—кварц) необходимо было сопоставить их с теорией с целью проверки последней. Однако сопоставление с формулами теории Казимира натолкнулось на трудности, связанные в основном с неаддитивностью молекулярных взаимодействий между конденсированными фазами, неаддитивностью, о которой, как правило, забывают, перенося например, методы расчета дисперсионных сил, справедливые для газов, для которых аддитивность сил существует, на твердые или жидкие тела.

Между тем, неаддитивность молекулярных сил, связанная с взаимным влиянием соседних молекул, была четко указана П. Н. Лебедевым в его приведенных выше высказываниях.

Впрочем, порядок величины и закон спадания сил с расстоянием неаддитивность не искажает, и было обнаружено приближенное совпадение полученных нами данных с теорией Казимира и Польдера.

Более точное сопоставление с теорией стало возможным после того, как Е. М. Лифшицем [7] была развита макроскопическая теория молекулярного притяжения макроскопических объектов. Эта теория кладет в основу существование во всех телах, даже при температуре абсолютного нуля, квантовых флуктуаций электромагнитного поля. Распространение этих флуктуаций в виде волн создает в зазоре между поверхностями электромагнитное поле, пондеромоторное (если применять терминологию, господствовавшую во времена П. Н. Лебедева) действие которого в зазоре между обоими телами приводит к их взаимному притяжению. Для зазоров, ширина которых много больше характерных для данных тел длин волн, формула для силы притяжения f упрощается и принимает для двух одинаковых тел вид

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

где $\hbar$ и c — постоянная Планка и скорость света в пустоте, ε_0 — статическое значение диэлектрической проницаемости, $\varphi(\varepsilon_0)$ — функция, получающаяся в результате численного интегрирования.

Сравнение с выполненными ранее опытами для стекла и кварца доказало, что формула (1) справедлива в пределах погрешностей измерения (на рис. 1 теоретические данные, рассчитанные по формуле (1) с учетом радиуса кривизны сегмента, изображены сплошной линией). Совпадение было также обнаружено и для пар кварц — хром и пары пластин из смешанного кристалла BrTl — JTl.

Подтверждение формулы для молекулярного взаимодействия для больших расстояний, на которых существенно сказывается учитываемая этой формулой конечная скорость распространения электромагнитных волн, является решающим доказательством электромагнитной природы молекулярных сил. Можно сказать, что на вопрос, поставленный Лебедевым 75 лет назад, можно ответить, что молекулярное притяжение действительно «сводится к электромагнитным силам» и в его состав не входят «другие силы неизвестного до сих пор происхождения».

Одновременно оправдалось и предвидение П. Н. Лебедева о связи молекулярных сил со спектром тел. Эта связь непосредственно выражена в формулах Е. М. Лифшица для средней и малой ширины зазора между телами[7]. Заметим также, что оправдывается и указание Лебедева на зависимость молекулярных сил от температуры, отсутствующую в формулах Лондона, но заключенную в формулах Лифшица, поскольку с температурой меняется спектр поглощения конденсированных тел. Представляла собой дальнейшую важную задачу проверка количественно электромагнитной природы молекулярного притяжения для случая, когда оно осуществляется не через вакуумный зазор, а через пленку жидкости. В качестве весьма типичной ситуации, при которой играют решающую роль силы молекулярного дальнодействия в жидких средах, можно взять взаимодействие двух любых фаз *1* и *2*, находящихся в жидкой среде *3* на близком расстоянии друг от друга (рис. 2). Если разделяющая их пленка жидкости плоскопараллельна, то для поддержания равновесия необходимо приложить к ее поверхностям избыточное давление $\Pi = \Pi(h)$, названное расклинивающим[8]. Когда между обеими фазами существует эффективное притяжение, расклинивающее давление отрицательно. Этот случай реализуется всегда, когда обе фазы тождественны. Избыточное давление может получаться за счет кривизны поверхностей обеих фаз за пределами разделяющей их прослойки. Наблюдаемое при этом равновесие было нами ранее[9] использовано для определения зависимости $\Pi(h)$. В работе[10] наблюдалось равновесное состояние плоскопараллельной пленки между двумя пузырьками газа и, таким образом, определялись значения $\Pi(h)$. Равновесие могло наблюдаться только при условии $\Pi(h) > 0$, когда молекулярное притяжение должно было перекрываться силами отталкивания иной природы (в частности, силами отталкивания, возникающими при перекрытии двойных ионных слоев).

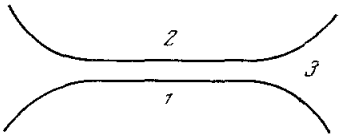

Рис. 2.

Для случая, когда действуют только силы молекулярного притяжения и пленка при утоньшении не меняет своих свойств, в результате чего всегда $\Pi(h) < 0$, определение этой функции, по идее А. Д. Шелудко, возможно путем наблюдения утоньшения пленки под совокупным влиянием эффективного притяжения $[-\Pi(h)]$ и капиллярного давления $\frac{2\sigma}{r}$. Для получения правильных результатов необходимо, чтобы пленка, утоньшаясь, сохраняла равнотолщинность и не меняла свою вязкость.

Таким путем были найдены[11] значения $\Pi(h)$ для пленок бензола и хлорбензола в интервале 300 ÷ 600 Å. Экспериментальные данные были сравнены как с формулами, полученными из микроскопической теории Казимира, так и из более строгой макроскопической теории Дзялошинского, Лифшица и Питаевского[12], обобщающей формулы Лифшица на случай, когда взаимодействующие тела погружены в жидкость.

В пределах довольно большого разброса опытные данные согласуются с обеими формулами. Тем самым и в этих опытах подтверждается электромагнитная природа молекулярных сил.

Может казаться неясным, почему общий итог молекулярных сил в тонкой пленке, стремящихся ее утоньшить, зависит только от действия молекулярных сил на больших расстояниях. Это, однако, легко понять, если учесть, что при вытекании жидкости из пленки в окружающую жидкую фазу силы молекулярного близкодействия работы не совершают.

Интересы П. Н. Лебедева не ограничивались природой молекулярных сил, но касались и других основных проблем молекулярной физики. По

его совету его ближайший помощник и ученик П. П. Лазарев выполнил опытное исследование температурного скачка на границе газ — твердая стенка; В. Я. Альтберг проводил исследования затухания коротких акустических волн. Если проследить истоки современного развития в нашей стране молекулярно-физических исследований, то бо́льшая часть их ведет к П. Н. Лебедеву и его ученикам. В этой области роль П. Н. Лебедева как учителя и создателя школы еще больше, чем его роль как исследователя. В связи с этим уместно напомнить, что влияние П. Н. Лебедева на его учеников обретало особую силу благодаря характерной для него страстности и бескомпромиссности в науке.

О повышенной эмоциональности П. Н. Лебедева и его особом отношении к науке я сохранил воспоминания еще со школьных лет, когда я вовсе не собирался стать физиком. Однако до сих пор его эмоциональное воздействие сохранило надо мной свою власть, и, несомненно, во многом помогало в работе над трудными проблемами. Ставить трудные проблемы — вот, пожалуй, один из главных заветов П. Н. Лебедева. Влияние личного воздействия Лебедева, несомненно, передавалось и через его учеников, в первую очередь П. П. Лазарева и С. И. Вавилова, и через их учеников и в той или иной форме присутствует в нашей науке и сейчас.

Однако самому Лебедеву довелось видеть только самые первые плоды своего влияния. В тогдашней России для него возник трагический разлад между желанием и субъективной возможностью вырастить школу и условиями для реализации этого заветного дела.

Горечь и трагичность личная всего ярче сквозят в статье П. Н. Лебедева о Ломоносове с его сходной трагедией. В день 100-летия со дня рождения П. Н. Лебедева мы можем, однако, с удовлетворением отметить, что, в отличие от Ломоносова, мы видим расцвет не только его идей, но школы физиков, зарождением которой мы обязаны П. Н. Лебедеву, расцвет, ставший возможным после Великой Октябрьской социалистической революции.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Н. Лебедев, Собр. соч., М., 1913, стр. 56; Wied. Ann. **52**, 621 (1894).
2. H. B. Casimir, D. Polder, Phys. Rev. **73**, 36 (1948); H. B. Casimir, Proc. Nederl. Akad. Wetensch. **60**, 793 (1948).
3. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Ф. Б. Лейб, Вестн. АН СССР № 6, 125 (1951).
4. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, ЖЭТФ **21**, 495 (1951); ДАН СССР **90**, 1055 (1953); **108**, 214 (1956); ЖЭТФ **30**, 993 (1956); **31**, 3 (1956); **33**, 799 (1957); Disc. Farad. Soc. **18**, 24 (1954); J. Phys. Chem. Solids. **5**, 1 (1958); Sci. Amer. **203**, 47 (1960); УФН **64**, 493 (1958) (совм. с Е. М. Лифшицем).
5. J. Th. Overbeek, M. J. Sparnaay, Disc. Farad. Soc. **18**, 12 (1954).
6. A. P. Prosser, J. A. Kitchener, Nature **178**, 1339 (1956); J. A. Kitchener, A. P. Prosser, Proc. Roy. Soc. **A242**, 408 (1957).
7. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ **29**, 94 (1955).
8. Б. В. Дерягин, Колл. ж. **17**, 207 (1955).
9. М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1119 (1937).
10. Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, Колл. ж. **15**, 416 (1953). Proc. of the Sec. Internat. Congress of Surface Activ, vol. 1, 211, 1957; Колл. ж. **22**, 398 (1960).
11. A. Scheludko, D. Platikanov, E. Manev, Disc. Farad. Soc. on Molecul. Interact, London, 1966.
12. И. А. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц и Л. П. Питаевский, ЖЭТФ **37**, 229 (1959).