

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ СИЛ

И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский

СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Введение	381
§ 2. Методы квантовой теории поля в статистической физике	383
§ 3. Энергия конденсированного тела, связанная с длинноволновыми электромагнитными флуктуациями	390
§ 4. Молекулярные силы взаимодействия между твердыми телами	400
а) Вывод общей формулы	400
б) Обсуждение общей формулы и предельных случаев	403
в) Влияние температуры	410
г) Взаимодействие отдельных атомов	410
§ 5. Тонкая пленка на поверхности твердого тела	413
а) Химический потенциал пленки	413
б) Силы неэлектромагнитного происхождения	418
в) Пленка жидкого гелия	420
Цитированная литература	422

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, между всякими двумя нейтральными атомами или молекулами, находящимися на больших (по сравнению с их собственными размерами) расстояниях R , действуют силы притяжения — так называемые ван-дер-ваальсовы силы. Силы эти имеют дальнедействующий характер: они убывают с расстоянием по степенному (а не экспоненциальному) закону.

По своему происхождению ван-дер-ваальсовы силы имеют электромагнитный характер. Они получаются, как было впервые показано Ф. Лондоном¹, во втором приближении теории возмущений, примененной к электростатическому взаимодействию двух диполей; энергия притяжения при этом пропорциональна R^{-6} . Такое рассмотрение, однако, возможно лишь до тех пор, пока расстояние R мало по сравнению с длинами волн λ , соответствующими переходам между основным и возбужденными состояниями атомов. При $R \gtrsim \lambda$ становятся существенными эффекты запаздывания. Взаимодействие атомов с учетом запаздывания было рассмотрено Казимиром и Польдером² как эффект четвертого порядка теории возмущений по взаимодействию атома с электромагнитным полем (с помощью современной инвариантной техники Файнмана вычисления были повторены Дзялошинским³). В предельном случае $R \gg \lambda$ энергия взаимодействия оказывается пропорциональной R^{-7} .

Наличие сил притяжения между нейтральными атомами приводит, естественно, к появлению аналогичных сил и между любыми двумя макроскопическими телами, поверхности которых сближены до очень малых расстояний. Однако вычисление этих сил, просто исходя из взаимодействия

отдельных атомов (как это обычно делалось), в действительности невозможно. Оно было бы законным лишь для достаточно разреженных тел, т. е. газов, — случай, который фактически, разумеется, не может быть осуществлен. В конденсированных же телах соседство атомов существенно меняет свойства их электронных оболочек, а наличие между взаимодействующими атомами некоторой среды влияет на электромагнитное поле, через которое осуществляется взаимодействие.

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

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

Наряду с силами притяжения между сближенными телами, с этой же точки зрения могут быть рассмотрены и другие эффекты в конденсированных телах, связанные с ван-дер-ваальсовыми силами, в частности свойства тонких пленок жидкости на поверхности твердого тела.

Во всех этих эффектах в термодинамическом отношении проявляется одна общая черта — все они связаны с неаддитивностью свободной энергии системы тел при учете ван-дер-ваальсовых сил. Действительно, во всех этих случаях свободная энергия не просто пропорциональна объему системы, а зависит при заданном объеме еще и от параметров, характеризующих взаимное расположение тел (например, от расстояния между твердыми телами или от толщины пленки). Именно эта неаддитивность, связанная с дальнodelствующим характером ван-дер-ваальсовых сил, является качественно новым эффектом, выделяющим вклад этих сил в термодинамические величины из гораздо большей аддитивной части этих величин. Указанную неаддитивность можно также легко понять, обратившись к упомянутой связи между ван-дер-ваальсовыми силами и флуктуациями электромагнитного поля. Действительно, всякое изменение электрических свойств среды в некоторой области приводит, в силу уравнений Максвелла, к изменению флуктуационного поля и вне этой области. Поэтому связанная с электромагнитными флуктуациями часть свободной энергии не определяется свойствами вещества только в данной точке, т. е. неаддитивна.

Следует уточнить теперь, что, говоря о флуктуационном электромагнитном поле, мы имеем в виду совокупность его спектральных компонент с длинами волн, большими по сравнению с атомными размерами (мы будем говорить о них как о «длинноволновых» флуктуациях). Именно, каждый раз существенны те флуктуации, длины волн которых порядка величины характерных размеров неоднородности системы (например, для пленки — порядка ее толщины, для случая притяжения тел — порядка расстояния между ними). Все свойства длинноволновых флуктуаций,

а вместе с этим и их вклад во все термодинамические величины, полностью выражаются через комплексную диэлектрическую проницаемость тела.

Тем самым оказывается возможным построить общую макроскопическую теорию ван-дер-ваальсовых сил, свободную от каких бы то ни было ограничений, за исключением лишь того, что все характерные размеры тел должны быть велики по сравнению с атомными расстояниями. Такая теория применима, в принципе, при любых температурах к любым телам, вне зависимости от их молекулярной природы (ионные или молекулярные кристаллы, аморфные тела или жидкости, металлы, диэлектрики и т. п.). Поскольку теория исходит из точных уравнений электромагнитного поля, в ней автоматически учитываются эффекты запаздывания.

Основанная на изложенных принципах теория ван-дер-ваальсовых сил притяжения между телами была впервые построена Е. М. Лифшицем⁴. Путем применения методов современной квантовой теории поля оказалось возможным найти общие формулы для вычисления ван-дер-ваальсовой части термодинамических величин для произвольной неоднородной среды (И. Е. Дзялошинский и Л. П. Питаевский⁵). Это позволило распространить теорию Лифшица на случай тел, разделенных жидкой прослойкой, а также применить ее к изучению свойств жидких пленок (И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский⁶).

Мы начнем изложение с краткой сводки методов квантовой теории поля в статистической физике (§ 2). Эти методы позволяют развить всю рассматриваемую теорию ван-дер-ваальсовых сил наиболее естественным и общим образом. Дальнейшее изложение построено таким образом, чтобы читатель, интересующийся лишь результатами теории, мог опустить §§ 2, 3 и 4,а.

§ 2. МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Для современной квантовой теории поля характерно широкое использование диаграммной техники Файнмана, позволяющей очень наглядно представить структуру и характер любого приближения.

Как известно, физические величины в квантовой теории поля выражаются рядами теории возмущений по степеням константы взаимодействия (например, по степеням заряда электрона e). Любой член ряда теории возмущений может быть описан соответствующей диаграммой, и его вычисление на основании этой диаграммы производится по правилам файнмановской техники. Именно каждой внутренней линии диаграммы сопоставляется так называемая гриновская функция свободной частицы G_0 или гриновская функция свободного фотона D_0 , каждому пересечению линий на диаграмме — вершине — определенный оператор взаимодействия (в квантовой электродинамике это — дираковская матрица γ_μ , умноженная на заряд электрона) и, наконец, производится интегрирование по четырехмерным координатам каждой из вершин диаграммы.

Преимущества диаграммной техники наиболее ярко проявляются при решении задач, в которых нельзя ограничиться конечным числом членов ряда теории возмущений, а приходится суммировать бесконечные последовательности так называемых «главных диаграмм». Возможность суммирования бесконечных рядов делает диаграммную технику особенно привлекательной для квантовой статистики, обычные методы которой позволяли с большим трудом выписать лишь два-три первых члена ряда теории возмущений.

Применение методов квантовой теории поля к задачам статистической физики при конечных температурах основано на работе Мацубары⁷,

показавшего, что вычисление свободной энергии может производиться по правилам фейнмановской диаграммной техники. Любой член ряда в термодинамической теории возмущений, как и в теории поля, описывается соответствующей фейнмановской диаграммой, и его вычисление производится по аналогичным правилам: каждой линии диаграммы сопоставляется «температурная» гриновская функция свободной частицы $\mathcal{G}_0$, вершине диаграммы — оператор взаимодействия. Единственное отличие состоит в том, что функции $\mathcal{G}_0$ в технике Мацубары зависят не от времени t , а от введенного им фиктивного «мнимого времени» τ , изменяющегося в конечных пределах от нуля до обратной температуры $1/T^*$). Соответственно этому вместо интегрирования по времени от $-\infty$ до ∞ в каждой вершине диаграммы производится интегрирование по τ в пределах от 0 до $1/T$.

Мы изложим здесь кратко ход рассуждений Мацубары. Рассмотрим, например, систему заряженных частиц, взаимодействующих с электромагнитным полем. Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H = H_0 + H_{\text{вз}},$$

где H_0 — гамильтониан свободных частиц и фотонов, квадратично зависящий от операторов соответствующих полей в прединтергровском представлении $\psi(\mathbf{r})$ и $A_\alpha(\mathbf{r})$, а $H_{\text{вз}}$ — оператор взаимодействия:

$$H_{\text{вз}} = - \int A_\alpha(\mathbf{r}) j_\alpha(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r},$$

$j_\alpha(\mathbf{r})$ — оператор тока частиц**), являющийся некоторой квадратичной функцией операторов частиц $\psi(\mathbf{r})$.

Термодинамические свойства системы определяются статистической матрицей

$$\mathcal{Q} = \exp \left(- \frac{H}{T} \right),$$

через которую свободная энергия F выражается с помощью соотношения

$$F = - T \ln \text{Sp } \mathcal{Q}.$$

При вычислении среднего значения какой-либо величины (здесь среднего значения $\mathcal{Q}$) в теории поля используют уравнения движения для операторов поля. Основная идея Мацубары состоит в переходе от времени t к «мнимому времени» τ , сохраняя при этом формальное сходство с обычными уравнениями движения. Перейдем для этого к своеобразному «представлению взаимодействия», являющегося аналогом обычному квантовомеханическому представлению взаимодействия, по формулам

$$\begin{aligned} A_\alpha(\mathbf{r}, \tau) &= e^{\tau H_0} A_\alpha(\mathbf{r}) e^{-\tau H_0}, & \psi(\mathbf{r}, \tau) &= e^{\tau H_0} \psi(\mathbf{r}) e^{-\tau H_0}, \\ \bar{\psi}(\mathbf{r}, \tau) &= e^{\tau H_0} \bar{\psi}(\mathbf{r}) e^{-\tau H_0}, & j_\alpha(\mathbf{r}, \tau) &= e^{\tau H_0} j_\alpha(\mathbf{r}) e^{-\tau H_0}, \\ H_{\text{вз}}(\tau) &= e^{\tau H_0} H_{\text{вз}} e^{-\tau H_0}. \end{aligned}$$

Очевидно, что

$$H_{\text{вз}}(\tau) = - \int A_\alpha(\mathbf{r}, \tau) j_\alpha(\mathbf{r}, \tau) d^3\mathbf{r}.$$

Введем далее матрицу

$$\mathcal{Q}(\tau) = \exp(-\tau H)$$

*) В §§ 2, 3 и 4,а мы пользуемся системой единиц, в которой $\hbar = c = 1$; температура измеряется в энергетических единицах.

**) Здесь и в дальнейшем греческие индексы $\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3$ нумеруют компоненты 4-векторов и тензоров, а латинские $i, k, \dots = 1, 2, 3$ — компоненты векторов и тензоров в трехмерном пространстве.

и представим ее в виде

$$\varrho(\tau) = \exp(-\tau H_0) \mathfrak{S}(\tau).$$

Определенная таким образом матрица $\mathfrak{S}(\tau)$ аналогична S -матрице в теории поля. Она удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\partial \mathfrak{S}(\tau)}{\partial \tau} = H_{\text{вз}}(\tau) \mathfrak{S}(\tau), \quad \mathfrak{S}(0) = 1,$$

получающемуся из соответствующего уравнения в теории поля заменой $t \rightarrow i\tau$. Решением его является, как известно,

$$\mathfrak{S}(\tau) = T_\tau \exp \left\{ - \int_0^\tau H_{\text{вз}}(\tau) d\tau \right\},$$

где T_τ — хронологизирующий оператор, располагающий операторы H в порядке возрастания «времени» τ .

Для статистической матрицы $\varrho = \varrho(1/T)$ получается очевидная формула

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= \exp \left(-\frac{H_0}{T} \right) \mathfrak{S}, \\ \mathfrak{S} &\equiv \mathfrak{S} \left(\frac{1}{T} \right) = T_\tau \exp \left\{ - \int_0^{\frac{1}{T}} H_{\text{вз}}(\tau) d\tau \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (2,1)$$

откуда для свободной энергии имеем:

$$F = F_0 - T \ln \text{Sp} \{ e^{(F_0 - H_0)/T} \mathfrak{S} \}, \quad (2,2)$$

где F_0 — свободная энергия невзаимодействующих частиц,

$$F_0 = -T \ln \text{Sp} e^{-H_0/T}.$$

Формулу (2,2) можно записать в виде

$$F = F_0 - T \ln \langle \mathfrak{S} \rangle, \quad (2,3)$$

понимая под символом $\langle \dots \rangle$ гиббсовское усреднение по состояниям свободных частиц

$$\langle \dots \rangle = \text{Sp} \{ e^{(F_0 - H_0)/T} \dots \}.$$

Разложив выражение для $\mathfrak{S}$ по степеням $H_{\text{вз}}$, усреднив каждый член ряда и, наконец, взяв его логарифм, мы получим ряд термодинамической теории возмущений для свободной энергии. Упомянутое усреднение сводится к вычислению средних значений от упорядоченного произведения различного числа операторов электромагнитного поля и операторов частиц, например:

$$\langle T_\tau \{ A_\alpha(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_\beta(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4) \} \rangle. \quad (2,4)$$

Как известно, выражения такого же типа встречаются и в квантовой теории поля.

Файнмановская диаграммная техника базируется на следующих двух свойствах уравнений теории поля: во-первых, на возможности представить все величины теории (S -матрицу и т. д.) в виде средних от упорядоченных произведений (T -произведений) различного числа операторов поля и, во-вторых, на так называемой теореме Вика, согласно которой среднее от T -произведения любого числа операторов свободных частиц выражается через произведения всевозможных попарных средних этих

операторов. Попарные средние и представляют собой упоминавшиеся выше функции Грина свободных частиц. Таким образом, средние от любых величин выражаются через эти функции Грина.

Формулы (2,1), (2,2) и (2,4) показывают, что первое свойство имеет место и в развиваемой термодинамической теории. Оказывается, и в этом случае сохраняет силу теорема Вика, которая становится здесь, правда, утверждением, точным лишь при стремлении полного числа частиц N к бесконечности (при заданной их плотности): точнее, справедливым лишь с точностью до членов порядка $1/N$. Применяя теорему Вика к выражениям типа (2,4), мы получим, например:

$$\begin{aligned} \langle T_{\tau} \{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle = \\ = \langle T_{\tau} \{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\} \rangle \langle T_{\tau} \{\psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle, \\ \langle T_{\tau} \{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2) A_{\gamma}(\mathbf{r}_3, \tau_3) A_{\delta}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle = \\ = \langle T_{\tau} \{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\} \rangle \langle T_{\tau} \{A_{\gamma}(\mathbf{r}_3, \tau_3) A_{\delta}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle + \\ + \langle T_{\tau} \{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\gamma}(\mathbf{r}_3, \tau_3)\} \rangle \langle T_{\tau} \{A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2) A_{\delta}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle + \\ + \langle T_{\tau} \{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\delta}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle \langle T_{\tau} \{A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2) A_{\gamma}(\mathbf{r}_3, \tau_3)\} \rangle \end{aligned}$$

и так далее. Ясно, что возникающая таким образом техника полностью аналогична технике теории поля, с той лишь разницей, что место нулевых гриновских функций свободных частиц и фотонов займут температурные гриновские функции свободных частиц

$$\mathcal{G}^0 = -\langle T_{\tau} \{\psi(\mathbf{r}_1, \tau_1) \bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\} \rangle \quad (2,4a)$$

и фотонов

$$\mathcal{D}_{\alpha\beta}^0 = -\langle T_{\tau} \{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\} \rangle, \quad (2,4b)$$

а вместо интегрирования по времени в бесконечных пределах появится интегрирование по «мнимому времени» τ в пределах от нуля до $1/T$.

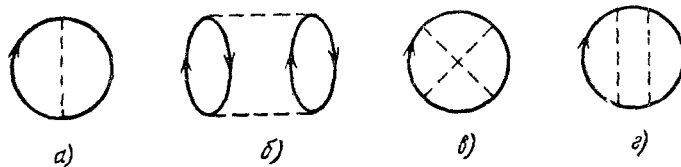


Рис. 1.

Фейнмановские диаграммы, описывающие поправки к свободной энергии, имеют вид замкнутых петель. Для случая взаимодействия частиц с электромагнитным полем диаграмма второго порядка изображена на рис. 1, а, диаграммы четвертого порядка—на рис. 1, б, в, г. (Сплошная линия изображает гриновскую функцию частицы, пунктирная — фотона.) Отметим, что в качестве поправок какого-либо порядка в теории возмущений нужно учитывать лишь связанные диаграммы того же порядка (порядок диаграммы есть, очевидно, число вершин в ней), т. е. диаграммы, не распадающиеся на части, не соединенные хотя бы одной линией. Например, диаграмму рис. 2 в качестве поправки шестого порядка учитывать не следует. Это свойство связано с тем, что выражение для свободной энергии имеет вид $\ln \langle \dots \rangle$. Можно показать, что при взятии логарифма все несвязные диаграммы взаимно сокращаются.

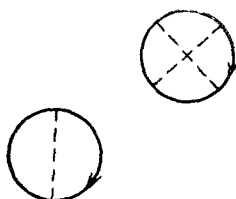


Рис. 2

Ряд теории возмущений для свободной энергии обладает, однако, неприятной особенностью. Оказывается, что диаграммы входят в него с коэффициентом, существенно зависящим от ее порядка n , а именно с коэффициентом $1/n$. (Коэффициент вида a^n с постоянной a , общей для диаграмм всех порядков, очевидно, был бы несущественным, так как a можно формально включить, например, в заряд.) Это свойство ряда для свободной энергии делает его практически непригодным для задач, где константа взаимодействия не мала и приходится суммировать бесконечные последовательности диаграмм. К счастью, оно присуще только диаграммам, имеющим вид замкнутых петель, для диаграмм же, имеющих внешние линии, коэффициент от порядка теории возмущения существенным образом не зависит.

Среди последних наибольшее значение имеют диаграммы с двумя свободными концами, например диаграммы типа рис. 3. Сумма всех возможных

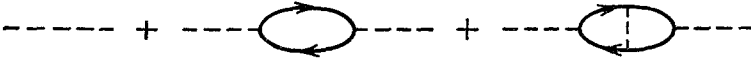


Рис. 3.

связных диаграмм с двумя внешними фотонными линиями называется полной температурной гриновской функцией фотона. Она зависит, очевидно, от восьми переменных: пространственных координат и «времени» τ свободных концов. Нетрудно написать для нее аналитическое выражение через операторы в представлении взаимодействия. Именно (ср. (2,46)):

$$\mathfrak{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \tau_1; \mathbf{r}_2, \tau_2) = - \frac{\langle T_{\tau} \{ A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \mathfrak{E} \} \rangle}{\langle \mathfrak{E} \rangle}.$$

Аналогичные формулы имеют место и для гриновских функций частиц. Приведем также очень полезную формулу, выражающую полную температурную гриновскую функцию фотона через операторы в шредингеровском представлении

$$\mathfrak{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \tau_1; \mathbf{r}_2, \tau_2) = \begin{cases} -\text{Sp} \{ e^{(F-H)/T} e^{H(\tau_1-\tau_2)} A_{\alpha}(\mathbf{r}_1) e^{-H(\tau_1-\tau_2)} A_{\beta}(\mathbf{r}_2) \}, & \tau_1 > \tau_2, \\ -\text{Sp} \{ e^{(F-H)/T} e^{-H(\tau_1-\tau_2)} A_{\beta}(\mathbf{r}_2) e^{H(\tau_1-\tau_2)} A_{\alpha}(\mathbf{r}_1) \}, & \tau_1 < \tau_2. \end{cases} \quad (2,5)$$

Формула для гриновской функции свободного фотона получается отсюда с помощью замены $H \rightarrow H_0$, $F \rightarrow F_0$.

Из формулы (2,5) сразу видно, что $\mathfrak{D}$ является функцией разности $\tau_1 - \tau_2 = \tau$ ($\mathfrak{D}_{\alpha\beta} = \mathfrak{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$). В случае системы, однородной в пространстве, координаты тоже будут входить в нее лишь в виде разности $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$.

Полная температурная функция Грина связана очень простыми и удобными соотношениями со свободной энергией. Ее знания достаточно для определения всех тепловых свойств системы. Однако конкретные ее вычисления в технике Мацубары все же довольно трудны. Дело в том, что успех методов теории поля обязан в огромной степени автоматизму в вычислениях, который достигается за счет разложения всех величин в интегралы Фурье по всем координатам и временам. В методе же Мацубары этот автоматизм отсутствует в связи с конечностью интервала изменения τ ; $\mathfrak{G}^0$ и $\mathfrak{D}^0$ являются разрывными функциями переменной τ , и все интегралы по τ фактически распадаются на интегралы по очень большому числу областей, число которых очень быстро ($\sim 2^n$) растет с ростом порядка приближения.

Техника Мацубары может быть существенно улучшена, если использовать некоторые общие свойства температурных гриновских функций (Абрикосов, Горьков, Дзялошинский⁸, Фрадкин⁹). Как уже указывалось, гриновская функция зависит лишь от разности $\tau_1 - \tau_2$ и как таковая задана в интервале от $-1/T$ до $1/T$. Целесообразно поэтому разложить ее в ряд Фурье по переменной $\tau = \tau_1 - \tau_2$ *):

$$\mathcal{G}(\tau) = T \sum_n e^{-i\xi_n \tau} \mathcal{G}(\xi_n), \quad (2,6)$$

$$\mathcal{G}(\xi_n) = \frac{1}{2} \int_{-1/T}^{1/T} e^{i\xi_n \tau} \mathcal{G}(\tau) d\tau, \quad \xi_n = \pi n T$$

(и аналогично для $\mathcal{D}(\tau)$).

Для преобразования ряда теории возмущений фундаментальным оказывается следующее важное общее свойство $\mathcal{G}$. Из выражения (2,5) для $\mathcal{D}$ следует, что гриновская функция фотона для отрицательных значений τ связана с $\mathcal{D}$ при $\tau > 0$ простым соотношением

$$\mathcal{D}(\tau) = \mathcal{D}\left(\tau + \frac{1}{T}\right), \quad \tau < 0. \quad (2,7a)$$

Такая связь получится, очевидно, и для гриновской функции бозе-частиц. Для ферми-частиц вместо (2,7a) будем иметь:

$$\mathcal{G}(\tau) = -\mathcal{G}\left(\tau + \frac{1}{T}\right), \quad \tau < 0. \quad (2,7b)$$

Формулы (2,7a) и (2,7b) легко выводятся, если учесть, что можно циклически менять порядок операторов под знаком шпура в (2,5) и аналогичной формуле для ферми-частиц. Соотношения (2,7a) и (2,7b) справедливы, разумеется, и для свободных гриновских функций.

Если учесть далее, что в каждой вершине фейнмановской диаграммы сходится четное число фермионных линий, то легко видеть, что все интегралы $\int_0^{1/T} \dots d\tau$ в рядах теории возмущений можно заменить на $\frac{1}{2} \int_{-1/T}^{1/T} \dots d\tau$,

после чего преобразование легко проводится. Соотношения (2,7a) и (2,7b) приводят еще и к тому, что в разложении Фурье бозонной (и фотонной) гриновской функции присутствуют лишь компоненты с «частотами» $\xi_n = 2\pi n T$, а в разложении фермионной — лишь компоненты с $\xi_n = (2n + 1)\pi T$.

Производя преобразование Фурье по координатам **) и «времени» τ во всех членах ряда теории возмущений для гриновской функции (или для свободной энергии), легко убедиться, что возникающая таким образом техника полностью эквивалентна диаграммной технике квантовой теории поля в импульсном представлении. Каждой линии диаграммы соответствует гриновская функция свободной частицы $\mathcal{G}^0(\mathbf{p}, \xi_n)$, а каждой вершине — δ -функция, выражающая закон сохранения $\sum \mathbf{p} = 0$, $\sum \xi_n = 0$. Производится интегрирование и суммирование по всем импульсам и «частотам», отвечающим каждой линии. Формально выражение для поправки, происходящей от какой-либо диаграммы в излагаемой теории, можно получить из выражения, которое соответствовало бы этой

*) Компоненты Фурье $\mathcal{G}(\xi_n)$ следовало бы отличать от самой функции $\mathcal{G}(\tau)$ еще каким-либо индексом, мы не делаем этого с целью сокращения обозначений

**) Это возможно, разумеется, лишь в случае тела, однородного в пространстве

диаграмме в теории поля, путем замены

$$\omega \rightarrow i\xi_n, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \dots d\omega \rightarrow -2\pi i T \sum_n.$$

Тесная связь излагаемой теории с техникой квантовой теории поля позволяет применить многие ее результаты к нашему случаю. Как и в теории поля, температурные гриновские функции удовлетворяют некоторому интегральному уравнению типа уравнения Дайсона.

Рассмотрим, например, диаграммы различных порядков для гриновской функции фотона. Помимо диаграмм на рис. 3, сюда относятся еще диаграммы типа рис. 4 и другие, более сложные. Всю совокупность диаграмм можно представить способом, изображенным на рис. 5, где заштрихованной петлей обозначена сумма всех графиков, не распадающихся на части, соединенные между собой только одной фотонной линией. Такое суммирование диаграмм возможно, очевидно, лишь благодаря тому, что коэффициент перед диаграммой не зависит существенно от ее порядка (в смысле, упомянутом выше по поводу ряда для свободной энергии).

Таким образом, для вычисления полной гриновской функции фотона необходимо просуммировать ряд, схематически изображенный на рис. 5.

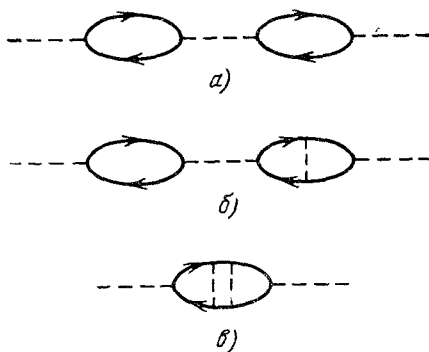


Рис. 4.

$$\mathcal{D} = \text{---} + \text{---} \text{ (shaded loop) } \text{---} + \text{---} \text{ (shaded loop) } \text{---} \text{ (shaded loop) } \text{---} + \dots$$

Рис. 5.

Он имеет вид (для случая пространственно неоднородной системы)

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) &= \mathcal{D}_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \int \mathcal{D}_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \xi_n) \Pi_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \times \\ &\times \mathcal{D}_{\delta\beta}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2; \xi_n) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \int \mathcal{D}_{\alpha\gamma}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \xi_n) \Pi_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \mathcal{D}_{\delta\mu}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5; \xi_n) \times \\ &\times \Pi_{\mu\nu}(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6; \xi_n) \mathcal{D}_{\nu\beta}^0(\mathbf{r}_6, \mathbf{r}_2; \xi_n) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 d\mathbf{r}_5 d\mathbf{r}_6 + \dots \end{aligned} \quad (2,8)$$

Здесь $\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n)$ — так называемый поляризационный оператор системы, равный сумме графиков, изображенных на рис. 5 заштрихованной петлей. Перепишывая соотношение (2,8) следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) &= \mathcal{D}_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \mathcal{D}_{\alpha\gamma}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \xi_n) \Pi_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \times \\ &\times \left\{ \mathcal{D}_{\delta\beta}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \int d\mathbf{r}_5 d\mathbf{r}_6 \mathcal{D}_{\delta\mu}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5; \xi_n) \Pi_{\mu\nu}(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6; \xi_n) \mathcal{D}_{\nu\beta}^0(\mathbf{r}_6, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \right. \\ &+ \int d\mathbf{r}_5 d\mathbf{r}_6 d\mathbf{r}_7 d\mathbf{r}_8 \mathcal{D}_{\delta\mu}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5; \xi_n) \Pi_{\mu\nu}(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6; \xi_n) \mathcal{D}_{\nu\lambda}^0(\mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7; \xi_n) \times \\ &\quad \left. \times \Pi_{\lambda\varrho}(\mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8; \xi_n) \mathcal{D}_{\varrho\beta}^0(\mathbf{r}_8, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \dots \right\}, \end{aligned}$$

легко убедиться, что оно представляет собой интегральное уравнение

относительно $\mathfrak{D}$ вида

$$\mathfrak{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \mathfrak{D}_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \int \mathfrak{D}_{\alpha\gamma}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \xi_n) \Pi_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \mathfrak{D}_{\delta\beta}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2; \xi_n) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4. \quad (2,9)$$

Графически процесс суммирования представлен на рис. 6.

Написать замкнутое уравнение для поляризационного оператора в общем случае нельзя. Тем не менее уравнение Дайсона оказывается

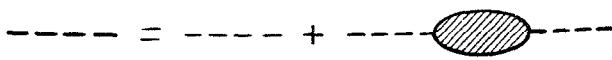


Рис. 6.

очень полезным в различных конкретных задачах, поскольку часто удается найти приближенные уравнения для поляризационного оператора, что позволяет выйти за рамки теории возмущений.

В интересующем нас случае длинноволновых фотонов поляризационный оператор, как мы увидим далее, может быть выражен через диэлектрическую проницаемость тела.

§ 3. ЭНЕРГИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО ТЕЛА, СВЯЗАННАЯ С ДЛИННОВОЛНОВЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ФЛУКТУАЦИЯМИ

Перейдем теперь к решению нашей основной задачи — вычислению добавки к энергии конденсированного тела за счет длинноволновых флуктуаций электромагнитного поля. Для этого выделим из полного гамильтониана системы часть, представляющую собой энергию взаимодействия частиц с электромагнитным полем с длинами волн, много большими межатомных расстояний ($\lambda \gg a$), и будем рассматривать ее как возмущение *)

$$H = H_0 + H_{\text{вз}} = H_0 - \int A_\alpha(\mathbf{r}) j_\alpha(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

Взаимодействие частиц (электронов и ядер) с коротковолновым полем мы отнесем к невозмущенному гамильтониану. Сюда войдут, таким образом, короткодействующие межатомные силы, удерживающие тело в конденсированном состоянии. К невозмущенному гамильтониану мы отнесем также энергию длинноволнового электромагнитного поля в пустоте.

Вычислим теперь соответствующие поправки к свободной энергии. Однако, как легко видеть, изложенные в предыдущем разделе результаты применимы в нашем случае не полностью. Дело в том, что для обоснования мацубаровской техники была очень существенна уже упоминавшаяся теорема Вика, согласно которой среднее значение произведения большого числа операторов можно было представить как произведение различных попарных средних. Но теорема Вика справедлива, лишь если гиббсовское усреднение происходит по состояниям невзаимодействующих частиц. В нашем случае последнее справедливо лишь в отношении операторов длинноволнового электромагнитного поля, усреднение же операторов частиц происходит по их состояниям в конденсированном теле, а поэтому средние значения произведений операторов не будут уже сводиться к попарным средним.

*) Выделение длинноволновой части математически означает, что интеграл в этой формуле некоторым образом обрезается на малых расстояниях. Мы, однако, не будем явно вводить это обрезание, поскольку ответ от него не зависит.

В связи с этим мы поступим следующим образом. В ряду теории возмущений для свободной энергии (или для функции Грина длинноволновых фотонов) операторы частиц появляются лишь в комбинациях вида

$$\langle T_{\tau} \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi(\mathbf{r}_1, \tau_1) \bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_2, \tau_2) \} \rangle, \\ \langle T_{\tau} \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi(\mathbf{r}_1, \tau_1) \bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_2, \tau_2) \bar{\psi}(\mathbf{r}_3, \tau_3) \psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4) \psi(\mathbf{r}_4, \tau_4) \} \rangle$$

и т. д., т. е. число операторов под знаком усреднения всегда кратно четырем, причем они всегда входят парами типа $\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi(\mathbf{r}_1, \tau_1)$. Вычтем из среднего значения произведения восьми операторов величину

$$\langle T_{\tau} \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi(\mathbf{r}_1, \tau_1) \bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_2, \tau_2) \} \rangle \langle T_{\tau} \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}_3, \tau_3) \psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4) \psi(\mathbf{r}_4, \tau_4) \} \rangle \times \\ \times \langle T_{\tau} \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi(\mathbf{r}_1, \tau_1) \bar{\psi}(\mathbf{r}_3, \tau_3) \psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \} \rangle \times \\ \times \langle T_{\tau} \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_2, \tau_2) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4) \psi(\mathbf{r}_4, \tau_4) \} \rangle + \\ + \langle T_{\tau} \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi(\mathbf{r}_1, \tau_1) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4) \psi(\mathbf{r}_4, \tau_4) \} \rangle \times \\ \times \langle T_{\tau} \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_2, \tau_2) \bar{\psi}(\mathbf{r}_3, \tau_3) \psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \} \rangle$$

(т. е. то его значение, которое получилось бы, если бы усреднение сводилось лишь к всевозможным четверным усреднениям указанного типа) и назовем эту разность неприводимым четырехугольником, обозначив

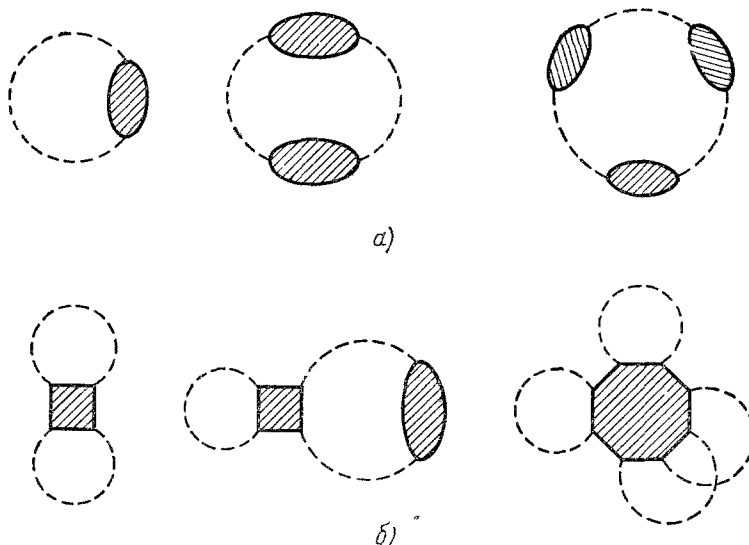


Рис. 7.

ее заштрихованным квадратом. Далее, из среднего значения 12 операторов вычтем величину, получающуюся при разбиении его на всевозможные комбинации из четырех и восьми операторов. Оставшуюся величину назовем неприводимым шестиугольником (заштрихованные шестиугольники на рис. 7 и 8), и т. д.

Теперь нетрудно убедиться, что ряд теории возмущений будет описываться диаграммами типа рис. 7 (для свободной энергии) и рис. 8 (для гриновской функции длинноволновых фотонов). Заштрихованной петлей обозначена величина, получающаяся из среднего значения четырех

операторов частиц. То, что мы использовали для нее обозначение, примененное в предыдущем разделе для поляризационного оператора, будет оправдано дальнейшими результатами.

Физически сразу ясно, что диаграммы, содержащие неприводимые четырехугольники, шестиугольники и так далее, пренебрежимо малы, поскольку они учитывают различные нелинейные процессы типа рассеяния света на свете. Это утверждение можно также доказать следующим образом. Поскольку мы включили в $H_{вз}$ лишь взаимодействие с длинноволновыми фотонами, то следует считать, что все интегралы по импульсам

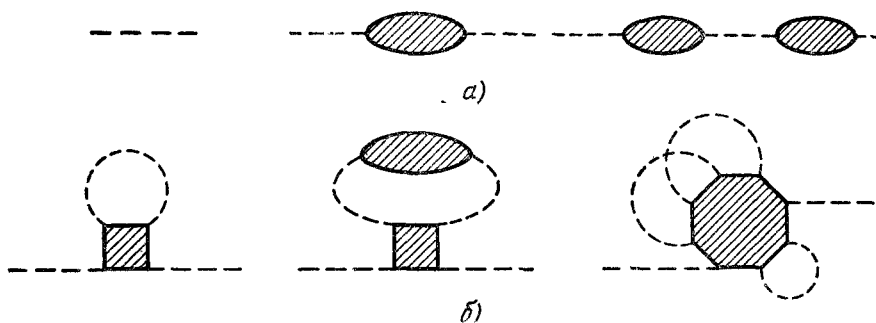


Рис. 8.

виртуальных фотонов обрезаются на некотором k_0 , много меньшем обратных межатомных расстояний $1/a$. Очевидно поэтому, что каждая длинноволновая фотонная линия, по которой производится интегрирование, вносит малость порядка $k_0 a$. Единственные диаграммы, в которых интегрирование по импульсам фотонов вообще не производится, — диаграммы рис. 7, а и 8, а. (Следует учесть, что гриновская функция фотона в нулевом приближении зависит только от разности координат.)

Таким образом, в приближении $k_0 a \ll 1$ поправку к свободной энергии дают лишь диаграммы вида рис. 7, а. Соответствующее выражение для свободной энергии есть

$$F = F_0 - \frac{1}{2} T \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \int \Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) \mathfrak{D}_{\beta\alpha}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \xi_n) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int \Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) \mathfrak{D}_{\beta\gamma}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; \xi_n) \Pi_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \times \right. \\ \left. \times \mathfrak{D}_{\delta\alpha}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_1; \xi_n) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \dots + \frac{1}{m} \int \Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) \mathfrak{D}_{\beta\gamma}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; \xi_n) \dots \right. \\ \left. \dots \Pi_{\mu\nu}(\mathbf{r}_{2m-1}, \mathbf{r}_{2m}; \xi_n) \mathfrak{D}_{\nu\alpha}^0(\mathbf{r}_{2m}, \mathbf{r}_1; \xi_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{2m} + \dots \right\}, \quad (3.1)$$

где $\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n)$ — величина, обозначенная на диаграмме заштрихованной петлей. Следует обратить внимание на коэффициенты перед интегралами ($1/m$ при m -м члене), представляющими вклад различных диаграмм.

Учитывая в том же приближении для гриновской функции фотона лишь вклад диаграмм рис. 8, а тем же способом, которым в предыдущем разделе было выведено уравнение Дайсона, получим для нее уравнение, совпадающее формально с (2,9); при этом, однако, в нашем приближении введенный в предыдущем разделе поляризационный оператор Π не включает в себя вклада виртуальных фотонных линий и является заданной функцией, зависящей только от свойств тела.

Большая величина интересующих нас длин электромагнитных волн по сравнению с межатомными расстояниями позволяет выразить поляризационный оператор (а с ним и гриновскую функцию фотона и свободную энергию системы) только через макроскопические характеристики тела. Единственной величиной, характеризующей взаимодействие конденсированного тела с длинноволновым излучением, является его диэлектрическая проницаемость*).

Диэлектрическая проницаемость ε в случае поглощающих сред является интегральным оператором, действующим на функции, зависящие от обычного времени t . В связи с этим непосредственное перенесение понятия диэлектрической постоянной в теорию, оперирующую с мнимым «временем» τ , затруднительно. Мы воспользуемся поэтому полученной Абрикосовым, Горьковым и Дзялошинским⁸ (см. также Ландау¹⁰) связью между температурными гриновскими функциями и гриновскими функциями теории поля.

Оказывается, что температурная гриновская функция фотона $\mathfrak{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n)$ связана простым соотношением с так называемой запаздывающей гриновской функцией электромагнитного поля $D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$, определенной как

$$D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t_1 - t_2) = \begin{cases} -i \operatorname{Sp} \{ e^{(F-H)/T} [A_\alpha(\mathbf{r}_1, t_1) A_\beta(\mathbf{r}_2, t_2) - A_\beta(\mathbf{r}_2, t_2) A_\alpha(\mathbf{r}_1, t_1)] \}, & t_1 > t_2, \\ 0, & t_1 < t_2 \end{cases} \quad (3,2)$$

(здесь $A_\alpha(\mathbf{r}, t)$ — гейзенберговские операторы). Вычисления, аналогичные проведенным в работе Абрикосова и др.⁸ для случая однородного тела, приводят к заключению, что $\mathfrak{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n)$ выражается через компоненту Фурье функции D^R . Именно, если определить

$$D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) dt,$$

то при $\xi_n > 0$ справедливо соотношение

$$\mathfrak{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; i\xi_n). \quad (3,3)$$

Значение $\mathfrak{D}_{\alpha\beta}$ при $\xi_n < 0$ можно получить из формулы для комплексно-сопряженной величины $\mathfrak{D}_{\alpha\beta}^*$, следующей непосредственно из определения температурной гриновской функции (2,5) и эрмитовости операторов электромагнитного поля:

$$\mathfrak{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \mathfrak{D}_{\beta\alpha}^*(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; -\xi_n). \quad (3,4)$$

Напишем теперь уравнение для запаздывающей функции D^R . При этом существенным является вопрос о калибровке вектор-потенциалов. Тензор $D_{\alpha\beta}^R$ (или $\mathfrak{D}_{\alpha\beta}$) имеет всего десять независимых компонент. Однако в нашем распоряжении остается значительный произвол, связанный с калибровочной инвариантностью. Действительно, физические смысл имеют не сами величины $D_{\alpha\beta}^R$, составленные из компонент вектор-потенциала, а лишь шесть соответствующих величин, составленных из компонент напряженности электрического поля. Таким образом, на десять величин наложено только шесть физических условий, т. е. в нашем распоряжении имеется четыре произвольных функции. Этим произволом можно воспользоваться так, чтобы обратить в нуль компоненты D_{00}^R и D_{0i}^R .

*) Здесь и везде ниже мы полностью пренебрегаем магнитными свойствами вещества, поскольку в фактически существенных для нас областях частот они не играют никакой роли.

Такой выбор соответствует, очевидно, калибровке с равным нулю скалярным потенциалом. В этом случае гейзенберговские операторы $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ связаны с $\mathbf{A}$ формулами

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}.$$

Чтобы выразить D_{ik}^R через $\varepsilon(\omega)$, поступим следующим образом. Представим себе, что наша система, состоящая из тела и равновесного электромагнитного излучения, помещена во внешнее поле, создаваемое сторонними токами $\mathbf{j}^{\text{ct}}(\mathbf{r}, t)$. Если ограничиться случаем низких частот, то мы можем написать уравнения для средних значений, т. е. усредненных по Гиббсу напряженностей электрического и магнитного полей $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle$, $\langle \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \rangle$. Эти уравнения, естественно, совпадают с обычными уравнениями Максвелла в среде с диэлектрической постоянной ε и (в фурье-компонентах по времени) имеют вид

$$\begin{aligned} \text{rot } \langle \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \rangle &= 4\pi \mathbf{j}^{\text{ct}}(\mathbf{r}, \omega) - i\varepsilon(\omega) \omega \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \rangle, \\ \text{rot } \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \rangle &= i\omega \langle \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \rangle. \end{aligned}$$

Средний вектор-потенциал $\langle \mathbf{A} \rangle$ при принятой нами калибровке удовлетворяет уравнению

$$(\mathbf{r}, \omega) \omega^2 \delta_{ik} - \text{rot}_{il} \text{rot}_{lk}] \langle A_k(\mathbf{r}, \omega) \rangle = -4\pi j_i^{\text{ct}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (3,5)$$

решение которого можно записать в виде

$$\langle A_i^{\text{ct}}(\mathbf{r}, \omega) \rangle = - \int \bar{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) j_k^{\text{ct}}(\mathbf{r}', \omega) d^3\mathbf{r}', \quad (3,6)$$

где $\bar{D}_{ik}$ — так называемая гриновская функция уравнения (3,5). $\bar{D}_{ik}$, как известно, удовлетворяет уравнению

$$[\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \omega^2 \delta_{il} - \text{rot}_{lm} \text{rot}_{mi}] \bar{D}_{lk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = 4\pi \delta_{ik} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3,7)$$

Символом rot_{ik} здесь обозначен оператор $\varepsilon_{ikl} \frac{\partial}{\partial x_l}$, где ε_{ikl} — абсолютно антисимметричный единичный тензор.

С другой стороны, $\langle \mathbf{A}^{\text{ct}} \rangle$ в присутствии сторонних токов можно вычислить, воспользовавшись аппаратом квантовой теории поля. Оператор вектор-потенциала $\mathbf{A}^{\text{ct}}(\mathbf{r}, t)$ в этом случае связан с оператором $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ при отсутствии сторонних токов соотношением

$$\mathbf{A}^{\text{ct}}(\mathbf{r}, t) = S_{\text{ct}}^{-1}(t) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) S_{\text{ct}}(t),$$

где $S(t)$ — так называемая S -матрица теории поля, имеющая в нашем случае вид

$$S_{\text{ct}}(t) = T \exp \left\{ i \int_{-\infty}^t dt \int d\mathbf{r} \mathbf{j}^{\text{ct}}(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right\}.$$

Здесь T — оператор упорядочения по обычному времени.

С точностью до членов первого порядка по $\mathbf{j}^{\text{ct}}$ выражение для $\langle \mathbf{A}^{\text{ct}} \rangle$ примет теперь вид

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A}^{\text{ct}}(\mathbf{r}, t) \rangle &= -i \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' j_k^{\text{ct}}(\mathbf{r}', t') \langle \{ A_k(\mathbf{r}', t') A_i(\mathbf{r}, t) - \\ &\quad - A_i(\mathbf{r}, t) A_k(\mathbf{r}', t') \} \rangle. \end{aligned} \quad (3,8)$$

Правую часть (3,8) можно выразить через введенную нами запаздывающую функцию D_{ik}^R . Согласно определению (3,2) имеем

$$\langle A_i^{\text{CT}}(\mathbf{r}, t) \rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3\mathbf{r}' D_{ik}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') j_k^{\text{CT}}(\mathbf{r}', t').$$

Переходя в этом соотношении к компонентам Фурье по времени, получим окончательно:

$$\langle A_i^{\text{CT}}(\mathbf{r}, \omega) \rangle = - \int d^3\mathbf{r}' D_{ik}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) j_k^{\text{CT}}(\mathbf{r}', \omega). \quad (3,9)$$

Сравнивая (3,9) и (3,6), мы убеждаемся, что ввиду произвольности j_k^{CT} функция D_{ik}^R совпадает с введенной нами гриновской функцией уравнения (3,5).

Таким образом, D_{ik}^R удовлетворяет уравнению (3,7). Заменяя в (3,7) ω на $i\xi_n$, находим, что функция $\mathfrak{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n)$ удовлетворяет при $\xi_n > 0$ уравнениям

$$\{\varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) \xi_n^2 \delta_{il} + \text{rot}_{il} \text{rot}_{ml}\} \mathfrak{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n) = -4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ik}. \quad (3,10)$$

Входящая сюда диэлектрическая проницаемость при мнимом значении частоты связана простым соотношением с мнимой частью диэлектрической постоянной при вещественных частотах $\varepsilon''(\omega)$ (см., например, книгу Ландау и Лифшица¹¹, § 58):

$$\varepsilon'(i\xi_n) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi_n^2} d\omega. \quad (3,11)$$

Поскольку всегда $\varepsilon'' > 0$, то из этой формулы видно, что $\varepsilon(i\xi_n)$ является вещественной положительной монотонной убывающей функцией ξ_n .

Вследствие вещественности $\varepsilon(i\xi_n)$ вещественной является и сама гриновская функция $\mathfrak{D}_{ik}$ (при $\xi_n > 0$). Ее значения при $\xi_n < 0$ определяются соотношением (см. (3,4))

$$\mathfrak{D}_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \mathfrak{D}_{ki}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; -\xi_n). \quad (3,12)$$

Используя уравнение Дайсона (2,9), нетрудно показать, что такому же соотношению удовлетворяет и поляризационный оператор

$$\Pi_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \Pi_{ki}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; -\xi_n). \quad (3,13)$$

Теперь мы уже можем выразить поляризационный оператор системы через $\varepsilon(i\xi_n)$. Для этого подействуем на уравнение (2,9) (при нашем выборе калибровки компоненты $\mathfrak{D}_{\alpha\beta}$ с $\alpha = 0$ или $\beta = 0$ равны нулю) слева оператором

$$\xi_n^2 \delta_{ik} + \text{rot}_{il} \text{rot}_{lk}.$$

Учтя, что $\mathfrak{D}$ удовлетворяет уравнению (3,10), а $\mathfrak{D}^0$ — тому же уравнению с $\varepsilon(i\xi_n) = 1$, получим:

$$\int \Pi_{il}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'; \xi_n) \mathfrak{D}_{lk}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2; \xi_n) d^3\mathbf{r}' = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}_1, i\xi_n) - 1}{4\pi} \xi_n^2 \mathfrak{D}_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n),$$

откуда сразу имеем (для $\xi_n > 0$):

$$\Pi_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}_1, i\xi_n) - 1}{4\pi} \xi_n^2 \delta_{ik} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2).$$

Определяя поляризационный оператор при $\xi_n < 0$ из соотношения (3,13), находим, наконец, что при всех ξ_n

$$\Pi_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}_1, i|\xi_n|) - 1}{4\pi} \xi_n^2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (3,14)$$

Тот факт, что поляризационный оператор оказался пропорциональным $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, связан с пренебрежением в макроскопической теории эффектами пространственной корреляции. Эти эффекты существенны в металлах (в особенности в сверхпроводящих) при частотах, когда имеет место аномальный скин-эффект. Нас в дальнейшем будут, однако, интересовать существенно большие частоты (инфракрасные и выше), в области которых никакой пространственной дисперсии нет.

Имея выражения для поляризационного оператора через диэлектрическую проницаемость тела, мы могли бы в принципе вычислить соответствующую поправку к свободной энергии по формуле (3,4). (Гриновскую функцию свободного фотона можно найти непосредственно из определения (2,4б) или решив уравнение (3,9) с $\varepsilon = 1$.) Но, как мы уже отмечали, ряд (3,4) непосредственно не суммируется. Вместо этого мы определим дополнительное давление (точнее, дополнительный тензор напряжений), возникающее за счет взаимодействия с длинноволновым флуктуационным полем.

Для этого представим себе, что тело подвергнуто некоторой малой деформации с вектором смещения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. При этом изменение свободной энергии δF равно, как известно, $\int \mathbf{f} \mathbf{u} dV$, где $\mathbf{f}$ — действующая при деформации на единицу объема тела сила. Соответствующее изменение невозмущенной энергии δF_0 есть

$$- \int \mathbf{u} \operatorname{grad} p_0 dV,$$

где $p_0(\varrho, T)$ — давление без учета поправок при заданных плотности ϱ и температуре T . При указанном смещении в ряде для поправок меняться будет только поляризационный оператор, поскольку только он зависит от свойств среды. Именно:

$$\delta \Pi_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \frac{1}{4\pi} \xi_n^2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta \varepsilon(\mathbf{r}_1, i|\xi_n|) \delta_{ik}.$$

Варьируя ряд (3,4), получим:

$$\begin{aligned} \delta F = \delta F_0 - \frac{T}{8\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \xi_n^2 \int d^3\mathbf{r} \delta \varepsilon(\mathbf{r}, i|\xi_n|) \{ & \mathfrak{D}_{ii}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) + \\ & + \int \mathfrak{D}_{ik}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \xi_n) \Pi_{kl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) \mathfrak{D}_{li}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}; \xi_n) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 + \\ & + \int \mathfrak{D}_{ik}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \xi_n) \Pi_{kl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) \mathfrak{D}_{lm}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; \xi_n) \Pi_{mp}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \times \\ & \times \mathfrak{D}_{pi}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}; \xi_n) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 + \dots \}. \end{aligned}$$

Ряд в фигурных скобках есть не что иное, как ряд для гриновской функции фотона, соответствующий диаграммам рис. 8, а. Поэтому

$$\delta F = \delta F_0 - \frac{T}{8\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \xi_n^2 \int \mathfrak{D}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \delta \varepsilon(\mathbf{r}, i|\xi_n|) d^3\mathbf{r}.$$

Учитывая соотношение (3,12), получим окончательно:

$$\delta F = \delta F_0 - \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^2 \int \mathfrak{D}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \delta \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) d^3\mathbf{r}. \quad (3,15)$$

Штрих у знака суммы означает, что член с $n=0$ берется с половинным весом. Напомним, что $\xi_n = 2\pi nT$.

Вариация ε связана со смещением $\mathbf{u}$ так:

$$\delta \varepsilon = -\mathbf{u} \operatorname{grad} \varepsilon - \varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \operatorname{div} \mathbf{u}. \quad (3,16)$$

Подставляя это в (3,15) и производя интегрирование по частям, получим для действующей на единицу объема тела силы формулу

$$\mathbf{f} = -\operatorname{grad} p_0 - \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^2 \mathfrak{D}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \operatorname{grad} \varepsilon + \\ + \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^2 \operatorname{grad} \left\{ \mathfrak{D}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \right\}. \quad (3,17)$$

Эта формула позволяет без труда вычислить поправку к химическому потенциалу тела. Для этого заметим, что при механическом равновесии $\mathbf{f} = 0$. Приравняв выражение (3,17) нулю и учитывая, что при заданной температуре имеют место соотношения

$$\operatorname{grad} \varepsilon(\varrho, T) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \operatorname{grad} \zeta, \quad dp_0(\varrho, T) = \varrho d\zeta_0(\varrho, T) \quad (3,18)$$

(где $\zeta_0(\varrho, T)$ — невозмущенный химический потенциал тела, отнесенный к единице массы), получим после простого преобразования:

$$\varrho \operatorname{grad} \zeta = 0, \quad (3,19) \\ \zeta_1(\varrho, T) = \zeta_0(\varrho, T) - \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^2 \mathfrak{D}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}.$$

Как известно, условием равновесия всякого неоднородного тела является постоянство вдоль тела химического потенциала; ясно поэтому, что выражение (3,19) и определяет этот потенциал (отнесенный к единице массы).

Перейдем теперь к вычислению давления. Для этого нужно привести выражение для действующей на единицу тела силы (3,17) к виду

$$f_i = -\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (3,20)$$

где σ_{ik} и есть нужный нам тензор напряжений. Связанные с этим вычисления почти буквально совпадают с вычислениями, производимыми в электродинамике для нахождения максвелловского тензора напряжений (см., например,¹¹, § 15).

Мы, однако, кратко на них остановимся.

Предварительно введем, помимо гриновской функции фотона $\mathfrak{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n)$, две другие функции:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n) &= -\xi_n^2 \mathfrak{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n), \\ \mathfrak{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n) &= \operatorname{rot}_{il} \operatorname{rot}_{km} \mathfrak{D}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n), \end{aligned} \right\} \quad (3,21)$$

составленные из операторов электрического и магнитного полей по тем же правилам, по которым $\mathfrak{D}_{ik}$ составляется из операторов вектор-потенциала.

Перепишем выражение для силы (3,17) в новых обозначениях *):

$$f_i = -\frac{\partial p_0}{\partial x_i} + \frac{T}{4\pi} \sum' \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) - \right. \\ \left. - \varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \right\} - \frac{T}{4\pi} \sum' \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) \frac{\partial}{\partial x_i} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n). \quad (3,22)$$

Нам осталось, следовательно, преобразовать только последний член в (3,22). Запишем его (отвлекаясь от суммирования и множителя $T/4\pi$) в виде

$$\varepsilon(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial x_i} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \varepsilon(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x'_i} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

имея в виду положить $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ в конце вычислений. Пропуская далее очевидные преобразования, получим:

$$\varepsilon(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial x_i} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \varepsilon(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x'_i} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{r}) \mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial x_k} - \frac{\partial}{\partial x_k} \varepsilon(\mathbf{r}) \mathfrak{D}_{ki}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \\ - \frac{\partial}{\partial x'_k} \varepsilon(\mathbf{r}') \mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \varepsilon(\mathbf{r}') \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{\partial}{\partial x'_k} \mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) + \\ + \varepsilon(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial}{\partial x'_i} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{\partial}{\partial x'_k} \mathfrak{D}_{ki}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right). \quad (3,23)$$

Из уравнения для гриновской функции (3,10) можно получить тождества

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \varepsilon(\mathbf{r}) \mathfrak{D}_{ki}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 4\pi \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \frac{\partial}{\partial x'_k} \varepsilon(\mathbf{r}') \mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \varepsilon(\mathbf{r}') \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{\partial}{\partial x'_i} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] = \\ = -\frac{\partial}{\partial x'_k} \mathfrak{D}_{ki}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{\partial}{\partial x'_i} \mathfrak{D}_{kk}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 8\pi \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \varepsilon(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial x'_k} \mathfrak{D}_{ki}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{\partial}{\partial x'_i} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] = \\ = -\frac{\partial}{\partial x_k} \mathfrak{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{\partial}{\partial x_i} \mathfrak{D}_{kk}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + 8\pi \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Подставляя их в (3,24) и полагая $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, найдем:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_i} \mathfrak{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 2 \frac{\partial}{\partial x_k} \varepsilon(\mathbf{r}) \mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + 2 \frac{\partial}{\partial x_k} \mathfrak{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}) - \frac{\partial}{\partial x_i} \mathfrak{D}_{kk}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}).$$

Подставив в (3,22), получаем окончательно, что сила может быть представлена в виде (3,20) с тензором напряжений

$$\sigma_{ik} = -p_0 \delta_{ik} - \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ -\frac{1}{2} \delta_{ik} \left[\varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) - \varrho \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n)}{\partial \varrho} \right] \mathfrak{D}_{ll}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) + \right. \\ \left. + \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) \mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) - \frac{1}{2} \delta_{ik} \mathfrak{D}_{ll}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) + \mathfrak{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \right\}. \quad (3,24)$$

*) В целях краткости мы будем ниже в промежуточных формулах опускать аргументы ξ_n и $i\xi_n$ у функций $\mathfrak{D}_{ik}$ и ε .

Эта формула, однако, не имеет еще непосредственного физического смысла, так как входящие в нее величины $\mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и $\mathfrak{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ обращаются в бесконечность при $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. Это связано с тем, что в σ_{ik} дают, если не вводить соответствующего обрезания, бесконечный вклад флуктуации с малыми длинами волн, не имеющие отношения к неоднородности тела, в том смысле, что их вклад одинаков и в однородном и в неоднородном телах, имеющих в рассматриваемой точке одно и то же значение ε . Интересующий нас вклад длинноволновых флуктуаций в тензор напряжений неоднородной среды, не зависящий в действительности от характера обрезания, получается путем соответствующего вычитания в формуле (3,24). Именно, под гриновской функцией $\mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ (и аналогично для $\mathfrak{D}_{ik}^H$) в этой формуле надо понимать предел разности

$$\lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} [\mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \overline{\mathfrak{D}}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}')],$$

где $\overline{\mathfrak{D}}_{ik}^E$ — гриновская функция однородной неограниченной среды, диэлектрическая проницаемость которой совпадает с таковой для неоднородного тела в той точке, в которой вычисляется тензор напряжений. Во избежание излишней громоздкости формул мы будем в дальнейшем писать формулу (3,24) в прежнем виде, подразумевая, что указанное вычитание уже произведено. При этом $p_0(q, T)$ есть давление в неограниченной однородной среде при заданных значениях q и T .

Такие же замечания относятся и к формуле (3,19) для химического потенциала, которая с учетом (3,21) может быть записана в виде

$$\zeta(q, T) = \zeta_0(q, T) + \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n)}{\partial q} \mathfrak{D}_{ii}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n). \quad (3,25)$$

Заметим, что в категорию неоднородных сред мы включаем также и системы, состоящие из нескольких тел, каждое из которых однородно. В таком случае при решении уравнений (3, 10) компоненты $\mathfrak{D}_{ik}$ должны удовлетворять на границах между телами определенным условиям. Напомним, что в уравнениях (3, 10) независимыми переменными являются координаты $\mathbf{r}$, а координаты $\mathbf{r}'$ играют роль параметров. Поэтому речь идет о граничных условиях по переменным $\mathbf{r}$. Эти условия соответствуют непрерывности тангенциальных составляющих электрического и магнитного полей. Поскольку точке $\mathbf{r}$ отвечает (в смысле определений (3,2)) один из индексов i тензора $\mathfrak{D}_{ik}$, то должны быть непрерывны тангенциальные по этому индексу компоненты тензоров $\mathfrak{D}_{ik}^E$ и $\mathfrak{D}_{ik}^H$.

Формула (3,24) по виду в точности соответствует обычной формуле для максвелловских напряжений в электромагнитном поле, причем квадратичные комбинации компонент электрического и магнитного полей заменены соответствующими функциями $\mathfrak{D}_{ik}^E$ и $\mathfrak{D}_{ik}^H$. Этой аналогии, однако, не следует придавать слишком глубокое значение. Дело в том, что имеются серьезные основания полагать, что понятие о тензоре напряжений для переменного электромагнитного поля как такового в поглощающей среде вообще не имеет смысла. В формуле же (3,24) мы имеем дело не с произвольным электромагнитным полем, а с термодинамически равновесным собственным флуктуационным полем в среде.

Формулы (3,24) и (3,25), полученные Дзялошинским и Питаевским⁵, решают, в принципе, задачу о вычислении ван-дер-ваальсовой части термодинамических величин тела, сводя ее в каждом конкретном случае к решению уравнений (3,10) для гриновской функции $\mathfrak{D}_{ik}$.

§ 4. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ

а) Вывод общей формулы. Применим развитую выше общую теорию к вычислению ван-дер-ваальсовых сил, действующих между твердыми телами, поверхности которых сближены до очень малых расстояний. При этом разделяющая тела щель может еще быть заполнена какой-либо жидкостью. Ниже мы будем отмечать индексами 1 и 2 величины, относящиеся к двум твердым телам, а индексом 3 — величины, относящиеся к среде, заполняющей щель.

Хотя мы будем предполагать щель плоскопараллельной, следует иметь в виду, что в действительности для корректной постановки задачи о силе взаимодействия между телами надо рассматривать по крайней мере одно из них как обладающее конечными размерами и окруженное со всех сторон средой 3 и определять полную действующую на него силу; ввиду очень быстрого убывания молекулярных сил с расстоянием эта результирующая сила фактически может быть целиком отнесена к силам, действующим через разделяющую оба тела узкую щель.

Полная сила, действующая на тело 2, может быть вычислена как полный поток импульса, втекающего в тело из окружающей его среды 3, т. е. в виде интеграла $\oint \sigma_{ik} df_k$ по охватывающей его поверхности. При этом надо учесть, что среда 3 находится в термодинамическом равновесии, одно из условий которого состоит в постоянстве ее химического потенциала: $\zeta = \text{const}$, где ζ дается формулой (3,25). Поскольку поправки к плотности среды, связанные с длинноволновыми флуктуациями поля, малы, то можно считать плотность ρ постоянной вдоль среды 3, а изменение химического потенциала $\zeta_0(\rho, T)$ совпадает (в силу (3,18)) с изменением величины $p_0(\rho, T)/\rho$. Поэтому условие $\zeta = \text{const}$ можно переписать в виде

$$p_0(\rho, T) + \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \rho \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \rho} \mathfrak{D}_{ll}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \text{const}. \quad (4,1)$$

В силу этого условия часть полного тензора напряжений (3,24) представляет собой постоянное вдоль жидкости равномерное давление и не дает никакого вклада в действующую на тело полную силу. Отбрасывая эту постоянную часть, т. е. вычитая из σ_{ik} умноженную на δ_{ik} левую часть уравнения (4,1), приходим к выводу, что для определения искомой силы фактически достаточно написать тензор напряжений в среде 3 в виде

$$\sigma'_{ik} = -\frac{T}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \varepsilon_n \left[\mathfrak{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}) - \frac{1}{2} \delta_{ik} \mathfrak{D}_{ll}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \right] + \mathfrak{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}) - \frac{1}{2} \delta_{ik} \mathfrak{D}_{ll}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \right\}. \quad (4,2)$$

Направим ось x перпендикулярно к плоскости щели, ширину которой обозначим посредством l (так что поверхностями тел 1 и 2 являются плоскости $x=0$ и $x=l$). Тогда в силу всего сказанного выше сила F , действующая на единицу площади поверхности тела 2, равна

$$F(l) = \sigma'_{xx}(l) = \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \varepsilon_n [\mathfrak{D}_{yy}^E(l, l; \xi_n) + \mathfrak{D}_{zz}^E(l, l; \xi_n) - \mathfrak{D}_{xx}^E(l, l; \xi_n)] + \mathfrak{D}_{yy}^H(l, l; \xi_n) + \mathfrak{D}_{zz}^H(l, l; \xi_n) - \mathfrak{D}_{xx}^H(l, l; \xi_n) \right\}. \quad (4,3)$$

Положительная сила соответствует притяжению тел, отрицательная — отталкиванию.

Гриновская функция $\mathfrak{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в силу однородности задачи в направлениях y и z зависит только от разностей $y - y'$ и $z - z'$. Произведем преобразование Фурье по этим переменным:

$$\mathfrak{D}_{ik}(x, x', \mathbf{q}; \xi_n) = \int \int e^{-iq_y(y-y') - iq_z(z-z')} \mathfrak{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n) d(y-y') d(z-z')$$

и направим ось y вдоль вектора $\mathbf{q}$. Уравнения (3,9) для функции Грина примут вид:

$$\begin{aligned} \left(\omega^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \mathfrak{D}_{zz}(x, x') &= -4\pi\delta(x - x'), \\ \left(\omega^2 - q^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \mathfrak{D}_{yy}(x, x') + iq \frac{d}{dx} \mathfrak{D}_{xy}(x, x') &= -4\pi\delta(x - x'), \\ \omega^2 \mathfrak{D}_{xy}(x, x') + iq \frac{d}{dx} \mathfrak{D}_{yy}(x, x') &= 0, \\ \omega^2 \mathfrak{D}_{xx}(x, x') + iq \frac{d}{dx} \mathfrak{D}_{xy}(x, x') &= -4\pi\delta(x - x'), \\ \left(\omega^2 - q^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \mathfrak{D}_{xy}(x, x') + iq \frac{d}{dx} \mathfrak{D}_{xx}(x, x') &= 0, \end{aligned}$$

где $\omega = \sqrt{\varepsilon \xi_n^2 + q^2}$, а x' играет роль параметра (компоненты гриновской функции $\mathfrak{D}_{xz}$, $\mathfrak{D}_{yz}$ равны нулю, поскольку уравнения для них оказываются однородными).

Решение этой системы сводится к решению всего двух уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \left(\omega^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \mathfrak{D}_{zz}(x, x') &= -4\pi\delta(x - x'), \\ \left(\omega^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \mathfrak{D}_{yy}(x, x') &= -\frac{4\pi\omega^2}{\varepsilon \xi_n^2} \delta(x - x'), \end{aligned} \right\} \quad (4,4)$$

после чего $\mathfrak{D}_{xy}$ и $\mathfrak{D}_{xx}$ определяются как

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_{xy}(x, x') &= -\frac{iq}{\omega^2} \frac{d}{dx} \mathfrak{D}_{yy}(x, x'), \quad \mathfrak{D}_{xx}(x, x') = \\ &= -\frac{iq}{\omega^2} \frac{d}{dx} \mathfrak{D}_{xy}(x, x') - \frac{4\pi}{\omega^2} \delta(x - x'). \end{aligned} \quad (4,5)$$

Краевые условия, соответствующие непрерывности тангенциальных компонент напряженностей электрического и магнитного полей, сводятся к требованию непрерывности величин $\mathfrak{D}_{yk}^E$, $\mathfrak{D}_{zk}^E$, $\mathfrak{D}_{yk}^H$, $\mathfrak{D}_{zk}^H$, или, что то же, к непрерывности величин

$$\mathfrak{D}_{yk}, \quad \mathfrak{D}_{zk}, \quad \text{rot}_{yl} \mathfrak{D}_{lk}, \quad \text{rot}_{zl} \mathfrak{D}_{lk}.$$

Используя первое из равенств (4,5), получим, что на границе раздела должны быть непрерывны величины

$$\mathfrak{D}_{zz}, \quad \frac{d}{dx} \mathfrak{D}_{zz}, \quad \mathfrak{D}_{yy}, \quad \frac{\varepsilon}{\omega^2} \frac{d}{dx} \mathfrak{D}_{yy}. \quad (4,6)$$

Поскольку мы интересуемся лишь гриновской функцией в области щели 3, то мы можем сразу ограничиться случаем $0 < x' < l$. В области $0 < x < l$ функции $\mathfrak{D}_{yy}$ и $\mathfrak{D}_{zz}$ определяются уравнениями (4,4) с $\varepsilon = \varepsilon_3$, $\omega = \omega_3 = \sqrt{\varepsilon_3 \xi_n^2 + q^2}$. В областях 1 ($x < 0$) и 2 ($x > l$) они удовлетворяют тем же уравнениям без правых частей (поскольку здесь всегда $x \neq x'$) соответственно с ε_1 , ω_1 и ε_2 , ω_2 в качестве ε , ω .

Упомянутое (в конце § 3) вычитание сводится к тому, что из всех функций $\mathfrak{D}_{ik}$ в области щели следует вычесть их значения при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$, $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$. Вследствие этого, в частности, можно сразу опустить член с δ -функцией во втором из соотношений (4,5), так что функции $\mathfrak{D}_{xy}$, $\mathfrak{D}_{xx}$ в области щели определяются формулами

$$\mathfrak{D}_{xy} = -\frac{iq}{\omega_3^2} \frac{d}{dx} \mathfrak{D}_{yy}, \quad \mathfrak{D}_{xx} = -\frac{iq}{\omega_3^2} \frac{d\mathfrak{D}_{xy}}{dx}. \quad (4,7)$$

Прежде чем приступить к решению уравнений, сделаем еще одно замечание. Общее решение уравнений (4,4) имеет вид $f^+(x-x') + f^-(x+x')$. Используя уравнения (4,4), (4,7) и определение функций $\mathfrak{D}_{ik}^E$ и $\mathfrak{D}_{ik}^H$, можно показать, что части гриновских функций, зависящие от суммы $x+x'$, не вносят никакого вклада в выражение (4,3) для силы F . Мы не останавливаемся здесь на этом, так как этот результат заранее очевиден из физических соображений: положив $x = x'$ в решении вида $f^+(x+x')$, мы бы получили поток импульса в щели, который зависел бы от координат в противоречии с законом его сохранения. В дальнейшем мы будем поэтому, как правило, приводить только выражение для частей гриновских функций $\mathfrak{D}_{ik}^+$, зависящих только от $x-x'$.

Перейдем к нахождению функции $\mathfrak{D}_{zz}$. Она удовлетворяет уравнениям:

$$\begin{aligned} \left(\omega_3^2 - \frac{d^2}{dx^2}\right) \mathfrak{D}_{zz}(x, x') &= -4\pi\delta(x-x'), & 0 < x < l, \\ \left(\omega_1^2 - \frac{d^2}{dx^2}\right) \mathfrak{D}_{zz}(x, x') &= 0, & x < 0, \\ \left(\omega_2^2 - \frac{d^2}{dx^2}\right) \mathfrak{D}_{zz}(x, x') &= 0, & x > l. \end{aligned}$$

Отсюда находим:

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_{zz} &= Ae^{w_1 x}, & x < 0, \\ \mathfrak{D}_{zz} &= Be^{-w_2 x}, & x > l, \\ \mathfrak{D}_{zz} &= C_1 e^{w_3 x} + C_2 e^{-w_3 x} - \frac{2\pi}{w_3} e^{-w_3 |x-x'|}, & 0 < x < l. \end{aligned}$$

Определяя постоянные A , B , C_1 , C_2 из граничных условий непрерывности $\mathfrak{D}_{zz}$ и $d\mathfrak{D}_{zz}/dx$, находим для $\mathfrak{D}_{zz}^+$:

$$\mathfrak{D}_{zz}^+ = \frac{4\pi}{w_3 \Delta} \operatorname{ch} w_3 (x-x') - \frac{2\pi}{w_3} e^{-w_3 |x-x'|}, \quad 0 < x < l,$$

где

$$\Delta = 1 - e^{2w_3 l} \frac{(w_1 + w_3)(w_2 + w_3)}{(w_1 - w_3)(w_2 - w_3)}. \quad (4,8)$$

Вычитая значение $\mathfrak{D}_{zz}^+$ при $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ (при этом $1/\Delta$ обращается в нуль), получим окончательно:

$$\mathfrak{D}_{zz}^+ = \frac{4\pi}{w_3 \Delta} \operatorname{ch} w_3 (x-x'). \quad (4,9)$$

Аналогично, решая уравнение для $\mathfrak{D}_{yy}$, получим (после вычитания):

$$\mathfrak{D}_{yy}^+ = \frac{4\pi w_3}{\varepsilon_1^2 \varepsilon_3 \Delta} \operatorname{ch} w_3 (x-x'), \quad (4,10)$$

$$\bar{\Delta} = 1 - e^{2w_3 l} \frac{(\varepsilon_1 w_3 + \varepsilon_3 w_1)(\varepsilon_2 w_3 + \varepsilon_3 w_2)}{(\varepsilon_1 w_3 - \varepsilon_3 w_1)(\varepsilon_2 w_3 - \varepsilon_3 w_2)} \quad (4,11)$$

и, используя соотношения (4,7):

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D}_{xy}^* &= -\frac{4\pi i q}{\xi_n^2 \varepsilon_3 \Delta} \operatorname{sh} w_3 (x - x'), \\ \mathfrak{D}_{xx}^* &= -\frac{4\pi q^2}{\xi_n^2 \varepsilon_3 w_3 \Delta} \operatorname{ch} w_3 (x - x'). \end{aligned} \right\} \quad (4,12)$$

Вычисляя теперь величины $\mathfrak{D}_{ik}^E(x, x'; \mathbf{q}; \xi_n)$ и $\mathfrak{D}_{ik}^H(x, x'; \mathbf{q}; \xi_n)$ и подставляя их в формулу (4,3), получим:

$$F(l) = -\frac{T}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} q dq w_3 \left(\frac{1}{\Delta} + \frac{1}{\Delta} \right).$$

Переходя к новой переменной интегрирования p согласно $q = \xi_n \sqrt{\varepsilon_3(p^2 - 1)}$ и возвращаясь к обычной системе единиц, мы придем к окончательному выражению для силы F , действующей на единицу площади каждого из двух тел (среды 1 и 2), разделенных щелью шириною l , заполненной средой 3 (рис. 9):

$$F(l) = \frac{kT}{\pi c^3} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_3^{3/2} \xi_n^3 \int_1^{\infty} p^2 \left\{ \left[\frac{(s_1 + p)(s_2 + p)}{(s_1 - p)(s_2 - p)} \exp\left(\frac{2p\xi_n l \sqrt{\varepsilon_3}}{c}\right) - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(s_1 + p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2 + p\varepsilon_2/\varepsilon_3)}{(s_1 - p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2 - p\varepsilon_2/\varepsilon_3)} \exp\left(\frac{2p\xi_n l \sqrt{\varepsilon_3}}{c}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} dp, \quad (4,13)$$

где

$$s_1 = \sqrt{(\varepsilon_1/\varepsilon_3) - 1 + p^2}, \quad s_2 = \sqrt{(\varepsilon_2/\varepsilon_3) - 1 + p^2}, \quad \xi_n = 2\pi n k T / \hbar;$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ — функции мнимой частоты $\omega = i\xi_n$ ($\varepsilon = \varepsilon(i\xi_n)$), k — постоянная Больцмана. Суммирование производится по целым числам n , а штрих у знака суммы означает, что член с $n=0$ берется с половинным весом. Положительные значения F соответствуют притяжению, а отрицательные — отталкиванию тел.

Эта формула (для $\varepsilon_3 = 1$, т. е. для тел, разделенных пустой щелью) была впервые получена Лифшицем⁴ другим способом, без использования методов квантовой теории поля. Для ее обобщения на случай щели, заполненной произвольной средой (Дзялошинский, Лифшиц, Питаевский⁶), применение этих методов представляется, однако, необходимым.

б) Обсуждение общей формулы и предельных случаев*). В общую формулу (4,13) входят функции $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрические проницаемости как функции частоты поля ω — для обоих твердых тел (ε_1 и ε_2) и для жидкой среды, заполняющей пространство между ними (ε_3). Напомним, что $\varepsilon(\omega)$ является комплексной величиной ($\varepsilon = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$), причем ее мнимая часть всегда положительна и определяет диссипацию энергии электромагнитной волны, распространяющейся в данной среде. Функция $\varepsilon(\omega)$ связана с коэффициентом преломления n и коэффициентом поглощения κ среды известным соотношением $\sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa$.

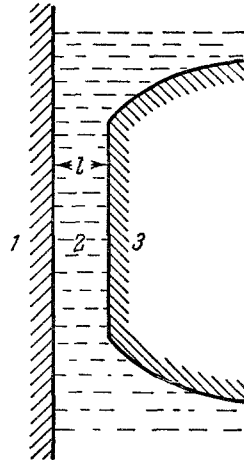


Рис. 9.

*) Большая часть результатов, изложенных в §§ 4, б, в, г, принадлежит Е. М. Лифшицу⁴.

Как известно, путем формального рассмотрения $\epsilon(\omega)$ как функции комплексной переменной ω можно установить определенные интегральные соотношения между $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ — так называемые формулы Крамерса — Кронига.

Частным следствием этих формул является соотношение (3,11), которое определяет значения функции ϵ от чисто мнимого аргумента $\omega = i\xi$ по значениям функции $\epsilon''(\omega)$ от вещественных аргументов ω ; $\epsilon(i\xi)$ есть вещественная величина, монотонно убывающая от значения ϵ_0 (электростатическое значение диэлектрической проницаемости) при $\xi = 0$ до единицы при $\xi \rightarrow \infty$. Именно эти функции $\epsilon(i\xi)$ и входят в формулу (4,13). Мы можем поэтому сказать, что единственными макроскопическими характеристиками тел, определяющими силы молекулярного взаимодействия между ними, являются, в конечном итоге, мнимые части $\epsilon''(\omega)$ их диэлектрических проницаемостей*).

Прежде чем приступить к обсуждению полученной формулы, необходимо сделать следующее общее замечание. Если два тела разделены пустой щелью, то вычисленные нами электромагнитные силы являются единственными силами взаимодействия между телами. Если же щель заполнена какой-либо средой, то в этой среде возможны также флуктуации, связанные с другими колебаниями, кроме электромагнитных (например, звуковыми), которые тоже могут дать вклад в силу взаимодействия. Однако, как будет показано в § 5,6 на примере сил в пленках, вклад этих неэлектромагнитных сил в большинстве случаев мал.

Если оба тела одинаковы ($\epsilon_1 = \epsilon_2$), то подынтегральное выражение в каждом из членов суммы в (4,13) всегда положительно**) и при каждом заданных p и ξ_n монотонно убывает с ростом l . Отсюда следует, что $F > 0$ и $dF/dl < 0$, т. е. одинаковые тела притягиваются друг к другу при любой прослойке между ними, причем сила притяжения монотонно убывает с ростом расстояния***). Это утверждение справедливо и для двух разных тел, разделенных пустой щелью ($\epsilon_3 = 1$). Если же тела различны и пространство между ними заполнено жидкостью, то сила взаимодействия между ними может быть как притяжением, так и отталкиванием (см. ниже).

Общая формула (4,13) очень сложна. Она, однако, может быть существенно упрощена в соответствии с тем, что влияние температуры на силу взаимодействия тел оказывается обычно совершенно несущественным****).

Дело в том, что благодаря наличию экспонент в подынтегральных выражениях в (4,13) главную роль в сумме играют лишь те члены, для которых $\xi_n \sim c/l$ или $n \sim c\hbar/lkT$. В случае $lkT/c\hbar \ll 1$ существенными будут, таким образом, большие значения n , и в (4,13) можно перейти от суммирования к интегрированию по $dn = (\hbar/2\pi kT) d\xi$. При этом температура

*) Формула (4,13) выведена в предположении изотропии всех сред. Поэтому ее применимость к кристаллам связана с возможностью пренебрежения анизотропией диэлектрической проницаемости. Хотя это в большинстве случаев вполне допустимо, следует иметь в виду, что анизотропия тел приводит, вообще говоря, еще и к специфическому явлению — появлению момента сил, стремящегося повернуть тела друг относительно друга.

**) В этом легко убедиться, заметив, что для $s = \sqrt{\epsilon - 1 + p^2}$ (где $p \geq 1$) имеют место неравенства $\epsilon p > s > p$ при $\epsilon > 1$ и $\epsilon p < s < p$ при $\epsilon < 1$.

***). Такое утверждение высказывалось уже ранее Гаммакером¹² на основании предположения об аддитивности (в действительности не имеющей места) молекулярных сил.

****). Говоря о влиянии температуры, мы отвлекаемся от температурной зависимости, связанной просто с зависимостью самой диэлектрической проницаемости от температуры.

исчезает из формулы, и мы получаем следующий результат:

$$F = \frac{\hbar}{2\pi^2 c^3} \int_0^\infty \int_1^\infty p^2 \xi^3 \varepsilon_3^{3/2} \left\{ \left[\frac{(s_1+p)(s_2+p)}{(s_1-p)(s_2-p)} \exp\left(\frac{2p\xi}{c} l \sqrt{\varepsilon_3}\right) - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(s_1+p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2+p\varepsilon_2/\varepsilon_3)}{(s_1-p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2-p\varepsilon_2/\varepsilon_3)} \exp\left(\frac{2p\xi}{c} l \sqrt{\varepsilon_3}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} dp d\xi. \quad (4,14)$$

Согласно сказанному выше, эта формула применима для расстояний $l \ll \hbar/kT$; уже при комнатных температурах это дает расстояния примерно до 10^{-4} см.

Формула (4,14) все еще сложна. Она допускает дальнейшее существенное упрощение в двух важных предельных случаях.

Остановимся сначала на предельном случае «малых» расстояний, под которыми мы понимаем расстояния, малые по сравнению с длинами волн λ_0 , характерными для спектров поглощения данных тел. Температуры, о которых может идти речь для конденсированных тел, во всяком случае малы по сравнению с играющим здесь роль $\hbar\omega$ (например, в видимой области спектра), поэтому неравенство $kT/\hbar c \ll 1$ заведомо выполнено.

Благодаря наличию экспоненциального множителя $\exp(2p\xi l \sqrt{\varepsilon_3}/c)$ в знаменателях подынтегрального выражения основную роль при интегрировании по dp играют такие значения p , что $p\xi l/c \sim 1$. При этом $p \gg 1$, и поэтому при определении главных членов можно положить $s_1 \approx s_2 \approx p$. В этом приближении первое слагаемое в фигурных скобках в (4,14) обратится в нуль. Второй же член после введения переменной интегрирования $x = 2lp\xi \sqrt{\varepsilon_3}/c$ даст

$$F = \frac{\hbar}{16\pi^2 l^3} \int_0^\infty \int_0^\infty x^2 \left[\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)} e^x - 1 \right]^{-1} dx d\xi \quad (4,15)$$

(нижний предел интегрирования по dx заменен в этом же приближении нулем).

Сила в этом случае оказывается обратно пропорциональной кубу расстояния, что, впрочем, и следовало ожидать в соответствии с обычным законом ван-дер-ваальсовых сил между двумя атомами. Функции $\varepsilon(i\xi) - 1$ монотонно убывают с увеличением ξ , стремясь к нулю. Поэтому значения ξ , начиная с некоторого $\xi \sim \xi_0$, перестают вносить существенный вклад в интеграл; условие малости l означает, что должно быть $l \ll c/\xi_0$.

Для оценки точности полученного предельного закона полезно иметь следующий член разложения функции $F(l)$. Вычисление при помощи общей формулы (4,14) дает (для одинаковых тел, разделенных вакуумом) выражение

$$-\frac{\hbar}{8\pi^2 c^2 l} \int_0^\infty \frac{\xi^2 [\varepsilon(i\xi) - 1]^2}{\varepsilon(i\xi) - 1} d\xi, \quad (4,16)$$

которое должно быть добавлено к (4,15). Однако нельзя сделать конкретную оценку области применимости предельного закона без знания конкретной функции $\varepsilon(i\xi)$.

С практически вполне достаточной точностью можно представить формулу (4,15) в еще более простом виде, пренебрегая в квадратных скобках единицей по сравнению с членом e^x . Точность такого упрощения

связана с тем, что интеграл вида

$$\frac{a}{n!} \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{ae^x - 1} \quad (4,17)$$

при изменении a от ∞ до 1 меняется незначительно: от 1 до 1,2 при $n=2$, до 1,08 при $n=3$, до 1,04 при $n=4$ и т. д. Тогда интегрирование по dx выполняется элементарно и вместо (4,15) получим:

$$F = \frac{\hbar \bar{\omega}}{8\pi^2 l^3}, \quad \bar{\omega} = \int_0^{\infty} \frac{[\varepsilon_1(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)][\varepsilon_2(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)]}{[\varepsilon_1(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)][\varepsilon_2(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)]} d\xi. \quad (4,18)$$

Величина $|\bar{\omega}|$ играет роль некоторой характерной для спектров поглощения всех трех сред частоты.

Перейдем к обратному предельному случаю «больших» расстояний: $l \gg \lambda_0$. При этом, однако, будем считать, что расстояния все же не столь велики, чтобы нарушилось неравенство $lkT/\hbar c \ll 1$.

В общей формуле (4,14) вводим новую переменную интегрирования $x = 2pl\xi/c$, но в качестве второй переменной оставляем не ξ (как выше), а p :

$$F = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4} \int_0^{\infty} \int_1^{\infty} \frac{x^3}{p^2} \varepsilon_3^{3/2} \left\{ \left[\frac{(s_1+p)(s_2+p)}{(s_1-p)(s_2-p)} e^x V_{\varepsilon_3} - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(s_1+p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2+p\varepsilon_2/\varepsilon_3)}{(s_1-p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2-p\varepsilon_2/\varepsilon_3)} e^x V_{\varepsilon_3} - 1 \right]^{-1} \right\} dp dx, \\ \varepsilon = \varepsilon(ixc/2pl), \quad s = \sqrt{\varepsilon(ixc/2pl) - 1 + p^2}.$$

Благодаря наличию $\exp(x\sqrt{\varepsilon_3})$ в знаменателях, в интеграле по dx играют роль значения $x \sim 1/\sqrt{\varepsilon_3} \ll 1$, а поскольку $p \gg 1$, то аргумент функций ε при больших l близок к нулю во всей существенной области значений переменных. В соответствии с этим можно заменить $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ просто их значениями при $\xi = 0$, т. е. электростатическими диэлектрическими постоянными. Заменяя после этого $x \rightarrow x/\sqrt{\varepsilon_{30}}$, получим окончательно следующий результат:

$$F = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4 \sqrt{\varepsilon_{30}}} \int_0^{\infty} \int_1^{\infty} \frac{x^3}{p^2} \left\{ \left[\frac{(s_{10}+p)(s_{20}+p)}{(s_{10}-p)(s_{20}-p)} e^x - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(s_{10}+p\varepsilon_{10}/\varepsilon_{30})(s_{20}+p\varepsilon_{20}/\varepsilon_{30})}{(s_{10}-p\varepsilon_{10}/\varepsilon_{30})(s_{20}-p\varepsilon_{20}/\varepsilon_{30})} e^x - 1 \right]^{-1} \right\} dp dx, \quad (4,19) \\ s_{10} = \sqrt{(\varepsilon_{10}/\varepsilon_{30}) - 1 + p^2}, \quad s_{20} = \sqrt{(\varepsilon_{20}/\varepsilon_{30}) - 1 + p^2},$$

где $\varepsilon_{10}, \varepsilon_{20}, \varepsilon_{30}$ — электростатические значения диэлектрических проницаемостей.

В связи с упомянутым выше свойством интегралов вида (4,17) формулу (4,19) можно представить с практически большой точностью в более простом виде

$$F = \frac{3\hbar c}{16\pi^2 l^4 \sqrt{\varepsilon_{30}}} \int_1^{\infty} \left\{ \frac{(s_{10}-p)(s_{20}-p)}{(s_{10}+p)(s_{20}+p)} + \right. \\ \left. + \frac{(s_{10}-p\varepsilon_{10}/\varepsilon_{30})(s_{20}-p\varepsilon_{20}/\varepsilon_{30})}{(s_{10}+p\varepsilon_{10}/\varepsilon_{30})(s_{20}+p\varepsilon_{20}/\varepsilon_{30})} \right\} \frac{dp}{p^2}. \quad (4,20)$$

Здесь остается всего одна квадратура, которая может быть, в принципе, сведена к элементарным функциям; результат, однако, настолько

громоздок, что для конкретного вычисления представляется более целесообразным прибегать к численному интегрированию.

Выше уже было упомянуто, что если оба тела различны, а пространство между ними заполнено жидкостью, то сила взаимодействия может быть как притяжением, так и отталкиванием. Так, из (4,18) видно, что если в существенной области частот разности $\epsilon_{10} - \epsilon_{30}$ и $\epsilon_{20} - \epsilon_{30}$ имеют разные знаки, то будет $F < 0$, т. е. на «малых» расстояниях тела отталкиваются. На «больших» же расстояниях характер силы определяется относительной величиной электростатических значений диэлектрической постоянной; при одинаковых знаках разностей $\epsilon_{10} - \epsilon_{30}$ и $\epsilon_{20} - \epsilon_{30}$ имеем $F > 0$, а при разных $F < 0$. Более того, поскольку относительная величина ϵ_{10} , ϵ_{20} , ϵ_{30} не связана, вообще говоря, с поведением функций $\epsilon_1(i\xi)$, $\epsilon_2(i\xi)$, $\epsilon_3(i\xi)$ в существенной для данных тел области частот, в принципе, возможны случаи, когда F меняет знак при некотором значении l .

Вернемся к формуле (4,19) и рассмотрим некоторые ее частные случаи. В особенности простой результат получается, когда оба тела — металлы. У металлов, как известно, функция $\epsilon(i\xi) \rightarrow \infty$ при $\xi \rightarrow 0$; поэтому для них надо считать $\epsilon_0 = \infty$. Положив $\epsilon_{10} = \epsilon_{20} = \infty$, получим:

$$F = \frac{\hbar c}{16\pi^2 l^4 \sqrt{\epsilon_{30}}} \int_0^\infty \int_1^\infty \frac{x^3 dp dx}{p^2 (e^x - 1)} = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{\sqrt{\epsilon_{30}} l^4}. \quad (4,21)$$

Эта сила вообще не зависит от рода металлов (свойство, не имеющее места на малых расстояниях, где величина взаимодействия зависит от поведения функции $\epsilon(i\xi)$ при всех значениях ξ , а не только при $\xi = 0$). При $\epsilon_{30} = 1$ формула (5,6) совпадает с формулой, полученной Казимиром²⁰ для этого специального случая путем рассмотрения собственных колебаний поля в щели между двумя стенками, идеально отражающими при всех частотах.

Если оба тела одинаковы ($\epsilon_{10} = \epsilon_{20}$), формулу (4,19) можно представить в виде

$$F = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{l^4} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{30}}} \left(\frac{\epsilon_{10} - \epsilon_{30}}{\epsilon_{10} + \epsilon_{30}} \right)^2 \Phi_{ДД} \left(\frac{\epsilon_{10}}{\epsilon_{30}} \right), \quad (4,22)$$

где $\Phi_{ДД}(x)$ — функция, численные значения которой даны на рис. 10 (кривая ДД) в интервале значений аргумента от 1 до ∞ ; в дополнение укажем, что $\Phi_{ДД}(0) = 0,52$. При $x \rightarrow \infty$ $\Phi_{ДД}$ стремится к единице по закону

$$\Phi_{ДД}(x) \approx 1 - \frac{1,1}{\sqrt{x}} \ln \frac{x}{7,6};$$

при $x \rightarrow 1$ она стремится к конечному пределу 0,35 (соответствующему предельному закону (4,35); см. ниже).

На том же рисунке изображена кривая ДМ аналогичной функции, описывающей силу притяжения между диэлектриком и металлом ($\epsilon_{20} = \infty$ по формуле

$$F = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{l^4} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{30}}} \frac{\epsilon_{10} - \epsilon_{30}}{\epsilon_{10} + \epsilon_{30}} \Phi_{ДМ} \left(\frac{\epsilon_{10}}{\epsilon_{30}} \right). \quad (4,23)$$

При $\epsilon_{30} \rightarrow \infty$ выражение (4,19) стремится к нулю. Это значит, что при заполнении щели между телами жидким металлом сила взаимодействия убывает на «больших» расстояниях с более высокой степенью $1/l$. Этот своеобразный случай представляет некоторый принципиальный интерес, хотя он вряд ли может иметь реальный смысл. Для его

рассмотрения надо вернуться к исходной формуле (4,14) и учесть в ней конкретный закон, по которому с уменьшением частоты возрастает диэлектрическая проницаемость металла.

Ход изменения $\varepsilon(\omega)$ металла в инфракрасной области спектра достаточно хорошо передается формулой

$$\varepsilon(\omega) = -\frac{4\pi e^2 N}{m\omega^2}, \quad (4,24)$$

где N — плотность числа свободных электронов. При подстановке

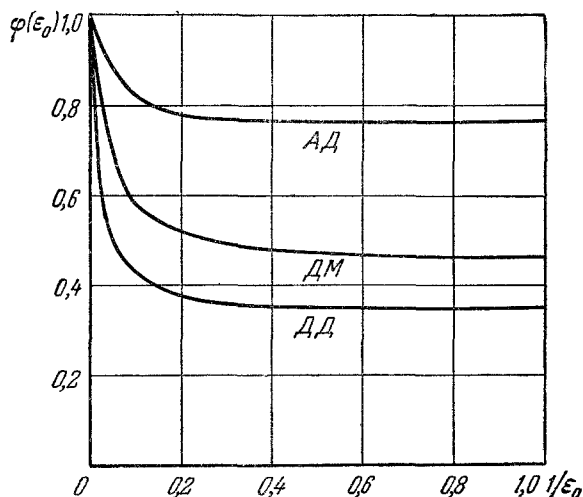


Рис. 10.

$\varepsilon(i\xi) = 4\pi Ne^2/m\xi^2$ в формулу (4,14) экспоненциальные множители в знаменателях подынтегрального выражения приобретают вид

$$\exp \left\{ \frac{2pl}{c} \sqrt{\frac{4\pi e^2}{mN}} \right\},$$

т. е. из них выпадает ξ , а поскольку p пробегает значения $p \gg 1$, мы приходим к выводу, что рассматриваемая область частот дает вклад в силу F , экспоненциально убывающий с расстоянием l .

Основной вклад в силу взаимодействия дает в этом случае область еще меньших частот, в которой $\varepsilon(\omega)$ связана с обычной электропроводностью металла формулой

$$\varepsilon(\omega) = \frac{4\pi i\sigma}{\omega}. \quad (4,25)$$

Подставив $\varepsilon_3(i\xi) = \frac{4\pi\sigma_3}{\xi}$ в подынтегральное выражение формулы (4,14) (в экспонентах и в множителе $\varepsilon_3^{3/2}$, в других местах достаточно положить $\varepsilon_3 = \infty$) и вводя вместо переменной интегрирования ξ переменную $x = 4pl \sqrt{\pi\sigma_3\xi/c^2}$, получим:

$$F = \frac{\hbar c^2}{2^7 \pi^3 \sigma_3 l^5} \int_0^\infty \int_1^\infty \frac{x^4}{p^2} \left\{ \left[\left(\frac{\sqrt{p^2-1}+p}{\sqrt{p^2-1}-p} \right)^2 e^x - 1 \right]^{-1} + \frac{1}{e^x-1} \right\} dp dx.$$

Вычисление двойного интеграла (с помощью указанного выше свойства интегралов вида (4,17)) приводит к значению для него,

равному 13,5, и в результате — к следующей формуле:

$$F = 0,0034 \frac{\hbar c^2}{\sigma_3 l^5} . \quad (4,26)$$

Таким образом, в случае жидкометаллической прослойки между телами сила молекулярного взаимодействия между ними от закона l^{-3} на «малых» расстояниях переходит к закону l^{-5} на «больших» расстояниях; вступление этого последнего задерживается, правда, наличием в (4,26) малого числового коэффициента.

Естественно возникает вопрос о фактическом значении λ_0 , с которым следует сравнивать расстояния l . Ответ не может быть дан в общем виде и зависит от конкретной формы спектрального распределения поглощения данных тел (т. е. от свойств функции $\varepsilon''(\omega)$). Выясним, например, область применимости формулы (4,21) для взаимодействия двух металлов (которые будем считать одинаковыми), разделенных вакуумом.

Формула (4,21) получается из (4,14), если в последней положить $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \infty$ ($\varepsilon_3 = 1$). Если же мы хотим получить также и следующий член разложения, то надо воспользоваться видом (4,24) функции $\varepsilon(\omega)$, который справедлив в существенной при интегрировании области частот. (Область еще меньших частот, в которой $\varepsilon(\omega)$ дается формулой (4,25), дает очень малый вклад в рассматриваемый интеграл.) После подстановки $\varepsilon(i\xi)$ в (4,14) надо заменить ξ на $x c/2pl$; разлагая подынтегральное выражение по степеням $1/l$, получим:

$$F = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4} \left\{ \frac{2\pi^4}{15} - \frac{c}{el} \sqrt{\frac{m}{\pi N}} \int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \int_1^\infty \frac{p^2 + 1}{p^4} dp \right\} ,$$

откуда окончательно

$$F = \frac{\hbar c}{l^4} \frac{\pi^2}{240} \left\{ 1 - 7,2 \frac{c}{el} \sqrt{\frac{m}{N}} \right\} . \quad (4,27)$$

Положив ориентировочно $N = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (серебро), найдем, что второй член мал по сравнению с первым, если $l \gg 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Отметим, что найденный здесь следующий член разложения не мог бы быть получен методом, примененным Казимиром для получения первого члена.

В цели этой статьи не входит обзор экспериментальных данных, относящихся к ван-дер-ваальсовым силам. Мы упомянем здесь лишь о том, что первые достоверные измерения молекулярных сил притяжения между твердыми телами (кварц *) были произведены Б. В. Дерягиным и И. И. Абрикосовой¹³ и И. И. Абрикосовой¹⁴ и оказались в хорошем согласии с теорией. Подробное изложение и обсуждение этих данных дано в обзорной статье Дерягина, Абрикосовой и Лифшица¹⁵. Аналогичные измерения были произведены также Китченером и Проссером¹⁶ и Ионком¹⁷.

*) Случай кварца представляет некоторые особенности благодаря специфическим свойствам его спектра поглощения. Кварц обладает сильным поглощением в ультрафиолетовой (начиная примерно с $0,15 \mu$) и в инфракрасной (начиная с нескольких μ) областях, между которыми он прозрачен. Для расстояний l , попадающих в область прозрачности, разумную оценку силы F можно произвести, считая, что l мало по сравнению с λ на правой и велико по сравнению с λ на левой границах этой области. Вклад ультрафиолетовой области поглощения в силу можно оценить по формуле (4,22), положив в ней $\varepsilon_{10} = \varepsilon_{20} = \varepsilon_0$ ($\varepsilon_{30} = 1$) равным квадрату показателя преломления в оптической области прозрачности. Вклад же инфракрасной области дается формулой (4,18); по порядку величины он в $l\omega_0/c$ раз меньше (ω_0 — инфракрасные частоты поглощения). Таким образом, для оценки силы притяжения можно пользоваться формулой (4,22) с оптическим (вместо электростатического) значением диэлектрической проницаемости в качестве ε_0 . Такая оценка записана со стороны больших и завышена со стороны меньших расстояний.

в) Влияние температуры. Все приведенные в § 4, б формулы получены при условии выполнения неравенства $kTl/\hbar c \ll 1$, соответственно чему мы ограничились при переходе от (4,13) к (4,14) лишь первым (нулевым) членом разложения по степеням температуры. Для оценки делаемой при этом погрешности надо найти следующий член разложения. Сделаем это для двух одинаковых, разделенных вакуумом металлов.

Приведенная при выводе (4,14) замена суммы интегралом соответствует первому члену известной формулы суммирования Эйлера

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(n) dn + \frac{1}{12} f'(0) - \frac{1}{30 \cdot 4!} f'''(0) + \dots$$

В данном случае роль функции $f(n)$ играет интеграл, стоящий под знаком суммирования в (4,13). При вычислении мы предполагаем l малым по сравнению с $\hbar c/kT$, но все же большим по сравнению с характерной для металла величиной $(c/e)\sqrt{m/N}$ (см. (4,27)). Тогда $f'(0) = 0$, $f'''(0) = 2$ и, таким образом,

$$F = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{l^4} \left[1 - \frac{48}{9} \left(\frac{lkT}{\hbar c} \right)^4 \right]. \quad (4,28)$$

Так, при комнатной температуре поправочный член мал, уже если $l \lesssim 5 \cdot 10^{-4}$; сравнение с полученным из (4,27) критерием показывает, что имеется область применимости формулы (4,24).

При $lkT/\hbar c \gg 1$ из всех членов суммы (4,13) надо сохранить лишь первый. Положить, однако, в нем сразу $n=0$ нельзя ввиду возникающей при этом неопределенности (множитель ξ_n^3 обращается в нуль, но интеграл по dp расходится). Это затруднение можно обойти, вводя сначала вместо p новую переменную интегрирования $x = 2p\xi_n l \sqrt{\varepsilon_{30}}/c$ (в результате чего множитель ξ_n^3 исчезает). Положив затем $\xi_n = 0$, получим:

$$F = \frac{kT}{16\pi l^3} \int_0^{\infty} x^2 \left[\frac{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})}{(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} - \varepsilon_{30})} e^x - 1 \right]^{-1} dx \cong \frac{kT}{8\pi l^3} \frac{(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} - \varepsilon_{30})}{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})}. \quad (4,29)$$

Таким образом, на достаточно больших расстояниях убывание силы взаимодействия замедляется и снова происходит по закону l^{-3} с коэффициентом, зависящим от температуры и электростатического значения диэлектрических проницаемостей.

Все следующие члены суммы (4,13) при больших l убывают экспоненциально. Так, для двух металлов, разделенных вакуумом, с учетом первого поправочного члена получается

$$F = \frac{kT}{8\pi l^3} \left[1 + 2 \left(\frac{4\pi kTl}{\hbar c} \right)^2 \exp \left(-\frac{4\pi kTl}{\hbar c} \right) \right]. \quad (4,30)$$

г) Взаимодействие отдельных атомов. Покажем теперь, каким образом можно перейти от макроскопической формулы (4,14) к взаимодействию отдельных атомов в пустоте. Для этого предположим формальным образом оба тела достаточно разреженными. С точки зрения макроскопической электродинамики это означает, что их диэлектрические проницаемости близки к единице, т. е. разности $\varepsilon_1 - 1$ и $\varepsilon_2 - 1$ малы.

Начнем со случая «малых» расстояний. Из формулы (4,15) с $\varepsilon_3 = 1$ имеем с должной точностью:

$$F = -\frac{\hbar}{64\pi^2 l^3} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x} (\varepsilon_1 - 1)(\varepsilon_2 - 1) dx d\xi = \frac{\hbar}{32\pi^2 l^3} \int_0^{\infty} [\varepsilon_1(i\xi) - 1][\varepsilon_2(i\xi) - 1] d\xi. \quad (4,31)$$

Выражая $\varepsilon(i\xi)$ через $\varepsilon''(\omega)$ на вещественной оси ω согласно (3,11), получим

$$\begin{aligned}\int_0^\infty [\varepsilon_1(i\xi) - 1][\varepsilon_2(i\xi) - 1] d\xi &= \frac{4}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\omega_1 \omega_2 \varepsilon_1''(\omega_1) \varepsilon_2''(\omega_2)}{(\omega_1^2 + \xi^2)(\omega_2^2 + \xi^2)} d\xi d\omega_1 d\omega_2 = \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1''(\omega_1) \varepsilon_2''(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2,\end{aligned}$$

откуда для силы F находим:

$$F = \frac{\hbar}{16\pi^3 l^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1''(\omega_1) \varepsilon_2''(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2. \quad (4,32)$$

Эта сила соответствует взаимодействию атомов с энергией *)

$$U = -\frac{3\hbar}{8\pi^4 R^6 N_1 N_2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1''(\omega_1) \varepsilon_2''(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2, \quad (4,33)$$

где R — расстояние между атомами, N_1 , N_2 — числа атомов в единице объема соответственно первого и второго тел. Мнимая часть диэлектрической проницаемости связана со спектральной плотностью известных из спектроскопии «сил осцилляторов» $f(\omega)$ соотношением

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

(см., например, ¹¹, § 62). Подставляя его в (4,33), найдем:

$$U(R) = -\frac{3\hbar e^4}{2m^2 R^6} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{f_1(\omega_1) f_2(\omega_2)}{\omega_1 \omega_2 (\omega_1 + \omega_2)} d\omega_1 d\omega_2. \quad (4,34)$$

Это выражение в точности совпадает с известной формулой Лондона ¹, получающейся при помощи обычной теории возмущений, примененной к дипольному взаимодействию двух атомов. Пусть, например, речь идет о взаимодействии двух атомов водорода. Воспользовавшись известным выражением

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

для силы осцилляторов перехода между состояниями E_n и E_0 (x_{0n} — соответствующий матричный элемент координаты электрона в атоме) и переходя в (4,34) от интегрирования по частотам к суммированию по уровням энергии атома, получим формулу Лондона для атомов водорода

$$U(R) = -\frac{6e^4}{R^6} \sum_{n, m} \frac{|x_{0n}|^2 |x_{0m}|^2}{E_n - E_0 + E_m - E_0}.$$

*) Если потенциальная энергия взаимодействия молекул 1 и 2 есть $U = -aR^{-6}$, то полная энергия взаимодействия парных взаимодействий всех молекул в двух полупространствах, разделенных щелью l , равна $\bar{U} = -\frac{a\pi N_1 N_2}{2l^2}$. Сила же F

$$F = -\frac{d\bar{U}}{dl} = -\frac{a\pi N_1 N_2}{6l^3}.$$

В этом и заключается соответствие формул (4,33) и (4,32).

Таким образом, мы видим, как эта «микроскопическая» формула воспроизводится из чисто макроскопической теории.

На «больших» расстояниях формула для силы притяжения двух разреженных тел имеет вид

$$F = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4} (\epsilon_{10} - 1) (\epsilon_{20} - 1) \int_0^\infty x^3 e^{-x} dx \int_1^\infty \frac{1 - 2p^2 + 2p^4}{8p^2} dp,$$

или

$$F = \frac{\hbar c}{l^4} \frac{23}{640\pi^2} (\epsilon_{10} - 1) (\epsilon_{20} - 1). \quad (4,35)$$

Эта сила соответствует взаимодействию двух атомов с энергией

$$U = -\frac{23\hbar c}{4\pi R^7} \alpha_1 \alpha_2, \quad (4,36)$$

где α_1, α_2 — статические поляризуемости обоих атомов ($\epsilon_0 = 1 + 4\pi N\alpha$). Формула (4,34) совпадает с результатом квантовомеханического расчета Казимира и Польдера² для притяжения двух атомов на достаточно больших расстояниях, когда становятся существенными эффекты запаздывания.

Аналогичным образом, рассматривая лишь одно из тел (пусть это будет тело 2) как разреженную среду, можно найти взаимодействие отдельной молекулы с конденсированным телом. Так, в случае «большого» расстояния l молекулы от поверхности тела для энергии взаимодействия получается следующая формула:

$$U(l) = \frac{3\hbar c \alpha_2}{8\pi l^4} \frac{\epsilon_{10} - 1}{\epsilon_{10} + 1} \Phi_{AD}(\epsilon_{10}), \quad (4,37)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_{AD}(\epsilon) = & \frac{\epsilon + 1}{\epsilon - 1} \left\{ \frac{1}{3} + \epsilon + \frac{4 - \sqrt{\epsilon}(\epsilon + 1)}{2(\epsilon - 1)} - \right. \\ & \left. - \frac{\text{Arsh } \sqrt{\epsilon - 1}}{2(\epsilon - 1)^{3/2}} [1 + \epsilon + 2\epsilon(\epsilon - 1)^2] + \frac{\epsilon^2}{\sqrt{\epsilon + 1}} \left(\text{Arsh } \sqrt{\epsilon} - \text{Arsh } \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (4,38)$$

Функция Φ_{AD} представлена графически на рис. 10. При $\epsilon_{10} \rightarrow \infty$ эта функция стремится к 1; выражение

$$U = \frac{3\alpha_2 \hbar c}{8\pi l^4} \quad (4,39)$$

совпадает с результатом Казимира и Польдера² для энергии взаимодействия атома с металлической стенкой. При $\epsilon_{10} = 1$ функция

$$\Phi_{AD} = {}^{23}/_{30} = 0,77.$$

Рассмотрим теперь взаимодействие двух атомов, находящихся в жидкости (Питаевский¹⁸). Для этого представим себе, что оба тела представляют собой слабые растворы атомов разного сорта с концентрациями (числа частиц в 1 см^3) соответственно N_1 и N_2 в одном и том же растворителе. Далее будем считать, что щель заполнена чистым растворителем. Диэлектрические проницаемости растворов ϵ_1 и ϵ_2 при малых концентрациях растворенных атомов мало отличаются от диэлектрической проницаемости чистого растворителя, которую обозначим как $\epsilon_3 = \epsilon$. С точностью до первого порядка по концентрации

$$\epsilon_1 = \epsilon + N_1 \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial N_1} \right)_{N_1=0}, \quad \epsilon_2 = \epsilon + N_2 \left(\frac{\partial \epsilon_2}{\partial N_2} \right)_{N_2=0}.$$

Сохраняя в формуле (4,15) для силы на «малых» расстояниях члены только того же порядка малости, получим (аналогично переходу к формуле (4,31)):

$$F(l) = \frac{\hbar}{32\pi^2 l^3} N_1 N_2 \int_0^\infty \left(\frac{\partial \varepsilon_1(i\xi)}{\partial N_1} \right)_{N_1=0} \left(\frac{\partial \varepsilon_2(i\xi)}{\partial N_2} \right)_{N_2=0} \frac{d\xi}{\varepsilon^2(i\xi)}.$$

Этой силе соответствует энергия взаимодействия между растворенными атомами, равная

$$U(R) = -\frac{3\hbar}{16\pi^3 R^6} \int_0^\infty \left(\frac{\partial \varepsilon_1(i\xi)}{\partial N_1} \right)_{N_1=0} \left(\frac{\partial \varepsilon_2(i\xi)}{\partial N_2} \right)_{N_2=0} \frac{d\xi}{\varepsilon^2(i\xi)}. \quad (4,40)$$

Аналогичным образом найдем для энергии на «больших» расстояниях

$$U(R) = -\frac{23\hbar c}{64\pi^3 \varepsilon_0^{3/2} R^7} \left(\frac{\partial \varepsilon_{10}}{\partial N_1} \right)_{N_1=0} \left(\frac{\partial \varepsilon_{20}}{\partial N_2} \right)_{N_2=0}. \quad (4,41)$$

Мы видим, что в случае, когда молекулы растворенного вещества сильно взаимодействуют с растворителем, силы взаимодействия между ними уже не определяются их поляризуемостями.

Другим интересным примером является взаимодействие малых сферических частиц, находящихся в жидкости. Пусть оба тела представляют собой такую эмульсию, образованную сферическими частицами объема V с диэлектрической проницаемостью ε' в жидкости с диэлектрической проницаемостью ε . Щель, как и выше, заполнена чистым растворителем. При условии $NV \ll 1$ (N — число частиц в единице объема) диэлектрическая проницаемость эмульсии имеет вид

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon + 3NV \frac{(\varepsilon' - \varepsilon)\varepsilon}{\varepsilon' + 2\varepsilon}$$

(см., например, ¹¹, § 9). Используя малость разностей $\varepsilon_1 - \varepsilon$ и $\varepsilon_2 - \varepsilon$ тем же способом, что и выше, получим для энергии взаимодействия частиц эмульсии

$$U(R) = -\frac{27\hbar V^2}{16\pi^3 R^6} \int_0^\infty \left[\frac{\varepsilon'(i\xi) - \varepsilon(i\xi)}{\varepsilon'(i\xi) + 2\varepsilon(i\xi)} \right]^2 d\xi, \quad R \ll \lambda_0, \quad (4,42)$$

$$U(R) = -\frac{207V^2}{64\pi^3 R^7} \frac{\hbar c}{\sqrt{\varepsilon(0)}} \left[\frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon_0}{\varepsilon'_0 + 2\varepsilon_0} \right]^2, \quad R \gg \lambda_0, \quad (4,43)$$

соответственно для «малых» и «больших» расстояний. Размеры самих частиц должны быть малы лишь по сравнению с расстоянием между ними (но не обязательно по сравнению с λ_0).

§ 5. ТОНКАЯ ПЛЕНКА НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

а) Химический потенциал пленки. Развитую общую теорию ван-дер-ваальсовых сил можно применить также для вычисления термодинамических величин тонкой жидкой пленки, находящейся на поверхности твердого тела; толщина l пленки предполагается, разумеется, большой по сравнению с межатомными расстояниями.

Выше была получена формула (3,25), выражающая химический потенциал жидкости, отнесенный к единице массы, через гриновские функции существующего в ней флуктуационного электромагнитного поля. Эта формула, однако, неудобна по двум причинам: во-первых, она содержит

совершенно не изученную экспериментально величину $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}$ во всем интервале частот; во-вторых, она дает химический потенциал ξ как функцию плотности ϱ , тогда как необходимо обычно знать ξ в зависимости от давления p .

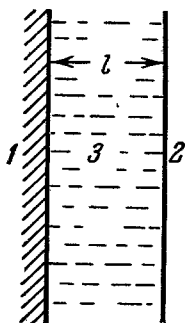


Рис. 11.

Рассмотрим пленку 3, лежащую на поверхности твердого тела 1 и находящуюся в равновесии со своим паром 2 (рис. 11). Мы будем рассматривать пар в отношении его электромагнитных свойств как вакуум, т. е. будем везде полагать его диэлектрическую проницаемость ε_2 равной единице.

Согласно условию механического равновесия, нормальная компонента σ_{xx} тензора напряжений должна быть непрерывна на поверхности пленки. Отсюда находим уравнение

$$p = p_0(\varrho, T) - \bar{\sigma}_{xx},$$

где p — давление пара, $p_0(\varrho, T)$ — давление массивной жидкости при заданных плотности и температуре, а $\bar{\sigma}_{xx}$ обозначает совокупность всех членов в выражении (3,24) для тензора напряжений в пленке, за исключением первого. Решая это уравнение относительно ϱ , мы найдем плотность, выраженную в виде *)

$$\varrho = \varrho_0(p + \bar{\sigma}_{xx}, T).$$

Подставив же это выражение в формулу (3,25) для химического потенциала, получим:

$$\xi = \xi_0(p + \bar{\sigma}_{xx}, T) + \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \mathfrak{D}_{ii}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n),$$

где теперь $\xi_0(p, T)$ — химический потенциал массивной жидкости. Разлагая ξ_0 по степеням малой величины $\bar{\sigma}_{xx}$ и учитывая термодинамическое соотношение $\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_T = 1/\varrho$, приведем это выражение к виду

$$\xi(p, T) = \xi_0(p, T) + \frac{1}{\varrho} \bar{\sigma}_{xx} + \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \mathfrak{D}_{ii}^E.$$

Наконец, подставив сюда выражение для $\bar{\sigma}_{xx}$ из (3,24), мы найдем, что член с $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}$ выпадает и остается

$$\xi(p, T) = \xi_0(p, T) + \frac{1}{\varrho} \sigma'_{xx},$$

где σ'_{xx} — компонента «укороченного» тензора напряжений (4,2). Эта величина постоянна вдоль толщины пленки (в силу постоянства потока импульса), и как раз ею определялась, согласно (4,3), сила $F(l)$.

Введем обозначение μ для «ван-дер-ваальсовой части» химического потенциала пленки, отнесенной к единице объема жидкости:

$$\xi = \xi_0 + \frac{\mu}{\varrho}. \quad (5,1)$$

*) $\bar{\sigma}_{xx}$ также является функцией от ϱ , но поскольку $\bar{\sigma}_{xx}$ представляет собой малую поправку к давлению, мы можем положить там $\varrho = \varrho_0(p, T)$.

Согласно сказанному выше,

$$\mu = \sigma'_{xx} = F(l).$$

При стремлении l к ∞ , т. е. для массивной жидкости, μ обращается в нуль.

Таким образом, для определения интересующей нас величины μ нет необходимости производить заново какие-либо вычисления. Она определяется полученными выше формулами для $F(l)$ (общая формула (4,13) и рассмотренные в § 4, б и в предельные формулы), в которых надо только положить $\varepsilon_2 = 1$.

Функция $\mu(T, l)$ определяет все термодинамические свойства пленки. Так, если пленка находится в равновесии с паром при давлении p , то условие равенства химических потенциалов жидкости и пара приводит к известному уравнению

$$\mu(l) = \frac{kT_0}{m} \ln \frac{p}{p_{\text{нас}}}, \quad (5,2)$$

где m — масса молекулы, а $p_{\text{нас}}$ — давление насыщенного пара над поверхностью массивной жидкости при заданной температуре T . Этим уравнением определяется равновесная толщина пленки*).

Если речь идет о жидкой пленке, образовавшейся на вертикальной стенке в поле тяжести, то $p = p_{\text{нас}} \exp(-mgz/kT)$ (где z — высота над уровнем жидкости в сосуде), и из (5,2) находим уравнение

$$\mu(l) + \rho g z = 0, \quad (5,3)$$

определяющее форму профиля пленки, т. е. зависимость ее толщины от высоты.

При «малых» (в указанном в § 4, в смысле) толщинах пленки имеет место предельный закон (ср. (4,18))

$$\mu = \frac{\hbar \bar{\omega}}{8\pi^2 l^3}, \quad \bar{\omega} = \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_3 - 1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_3 + 1)(\varepsilon_3 + \varepsilon_1)} d\xi \quad (5,4)$$

При «больших» же толщинах $\mu(l)$ пропорционально l^{-4} с коэффициентом, определяющимся (согласно (4,20)) электростатическими диэлектрическими проницаемостями пленки (ε_{30}) и твердого тела (ε_{10}); при этом знак μ совпадает со знаком разности $\varepsilon_{30} - \varepsilon_{10}$ **). Функция $\mu(l)$ может быть знакопеременной и немонотонной (ср. аналогичное замечание о силе $F(l)$ на стр. 407). Нарушение монотонности хода $\mu(l)$ в некоторой области значений l связано, вообще говоря, с изменением знака разности $\varepsilon_3(i\xi) - \varepsilon_1(i\xi)$ в области длин волн $\lambda \sim l$.

Наряду с потенциалом μ бывает удобным пользоваться для описания свойств пленки «эффективным коэффициентом поверхностного натяжения» α на границе твердого тела и пара 2, учитывающим существование между ними жидкой прослойки. Это можно сделать формально,

*) При выводе (5,2) используется формула

$$\zeta_{\text{пар}} = \zeta(p_{\text{нас}}, T) + \frac{kT}{m} \ln \frac{p}{p_{\text{нас}}}$$

для химического потенциала пара, а жидкость предполагается несжимаемой, т. е. пренебрегается зависимостью химического потенциала массивной жидкости от давления.

**) Если только существенная дисперсия диэлектрической проницаемости не наступает (как, например, у воды) уже при очень больших длинах волн

воспользовавшись известной формулой теории адсорбции

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \xi'} \right)_T,$$

где γ — поверхностная концентрация адсорбированного вещества (число частиц на 1 см^2), ξ' — его химический потенциал, отнесенный к одной частице (см., например, ¹⁹, § 144). При принятом нами определении μ (здесь и в дальнейшем считаем жидкость несжимаемой) это соотношение запишется в виде

$$l = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu} \right)_T,$$

применимом как к макроскопически толстым («смачивающим») пленкам, так и к адсорбционным пленкам «молекулярной толщины»; в последнем случае, конечно, l имеет лишь условный смысл величины, пропорциональной поверхностной концентрации γ ($l = m\gamma/\rho$, m — масса молекулы). Интегрируя (5,4) и учитывая, что при $l \rightarrow \infty$ функция $\alpha(l)$ должна переходить в сумму $\alpha_{13} + \alpha_{32}$ поверхностных натяжений на границах массивных фаз 1,3 и 3,2, получим:

$$\alpha(l) = \int_l^\infty l \frac{d\mu}{dl} dl + \alpha_{13} + \alpha_{32}. \quad (5,5)$$

Напомним также что необходимым условием термодинамической устойчивости пленки является выполнение неравенства

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial l} \right)_T > 0. \quad (5,6)$$

Если уравнение (5,2) удовлетворяется несколькими значениями l , то устойчивому состоянию пленки отвечает то из них, для которого α минимально; большие же значения отвечают тогда метастабильным состояниям.

Рассмотрим некоторые типичные случаи, которые могут иметь место в зависимости от характера функции $\mu(l)$:

а) Если $\mu(l)$ есть монотонно убывающая, везде положительная функция (рис. 12, а), то жидкость вообще не смачивает твердой поверхности, и пленка не образуется совсем. Подчеркнем, что речь идет при этом именно о макроскопически толстых пленках, к которым относится вся развиваемая здесь теория. Что касается адсорбции в узком смысле слова, то она, как известно, в той или иной мере всегда имеет место. Этому соответствует тот факт, что, каков бы ни был ход функции $\mu(l)$ в области молекулярных размеров (не изображенный на рис. 12), она в конце концов устремляется при $l \rightarrow 0$ к $-\infty$ по закону $\mu \sim \ln l$, соответствующему «слабому раствору» адсорбируемого вещества на поверхности.

б) Если $\mu(l)$ есть монотонно возрастающая, везде отрицательная функция (рис. 12, б), то это обычно соответствует жидкости, вполне смачивающей твердую поверхность и образующей (в зависимости от упругости пара над ней) устойчивую пленку любой толщины. В частности, на вертикальной стенке образуется пленка с толщиной, стремящейся к нулю при $z \rightarrow \infty$; убывание происходит сначала по закону $l \sim z^{-1/4}$, а затем как $z^{-1/3}$.

Однако и в этом случае жидкость может оказаться несмачивающей, если ход $\mu(l)$ в микроскопической области таков, что приводит здесь

к меньшим значениям поверхностного натяжения α ; тогда устойчивой будет молекулярная адсорбционная и не смачивающая пленка *).

в) $\mu(l)$ проходит через нуль и обладает максимумом, как показано на рис. 12, в. С той же оговоркой, что и в случае б), будем иметь здесь

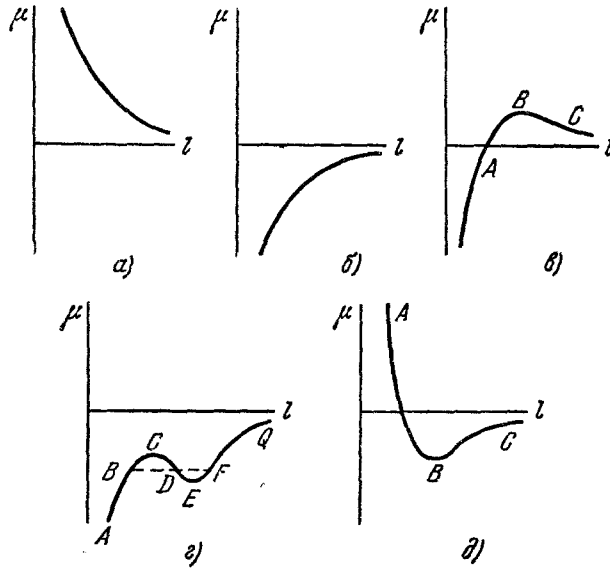


Рис. 12.

случай смачивания, но с образованием пленки, устойчивой лишь при толщинах, меньших определенного предела. В равновесии с насыщенным паром находится пленка конечной толщины, соответствующей точке A. Это состояние отделено от другого устойчивого состояния — равновесия твердой стенки с «массивной» жидкостью — метастабильной областью AB и областью полной неустойчивости BC.

Кривая $\mu(l)$ такого типа должна приводить к интересным особенностям в образовании краевого угла θ капля жидкости на твердой поверхности. В данном случае капля находится в равновесии с пленкой конечной толщины $l_{\max}$ (рис. 13), и согласно обычной элементарной формуле имеем:

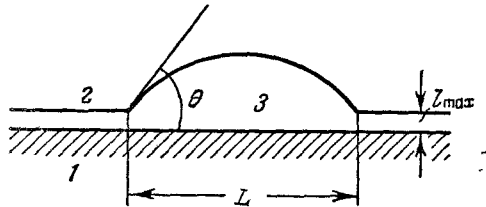


Рис. 13.

$$\cos \theta = \frac{\alpha(l_{\max}) - \alpha_{12}}{\alpha_{23}}, \quad (5,7)$$

где $\alpha(l_{\max})$ с $\alpha(l)$ из (5,5) играет роль коэффициента поверхностного натяжения между фазами 1 и 2. Поскольку первый член в (5,5) есть

*) Такой ход можно представлять себе как высокий «всплеск» кривой $\mu(l)$ в молекулярной области «толщин».

малая величина, получаем из (5,7):

$$\theta^2 \cong -\frac{2}{\alpha_{23}} \int_{l_{\max}}^{\infty} l \frac{d\mu}{dl} dl = \frac{2}{\alpha_{23}} \int_{l_{\max}}^{\infty} \mu dl. \quad (5,8)$$

Интерполируя между законами $\mu \sim l^{-3}$ и $\mu \sim l^{-4}$, можно получить отсюда оценку

$$\theta \sim \frac{1}{10l_{\max}} \sqrt{\frac{\hbar\bar{\omega}}{\alpha_{23}}} \quad (5,9)$$

с $\bar{\omega}$ из (5,4). Так, при $\hbar\bar{\omega} \sim 10$ эв, $\alpha_{23} \sim 20$ эрг/см², $l_{\max} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ см получим отсюда $\theta \sim 0,1^\circ$.

Таким образом, в рассматриваемом случае краевой угол должен иметь конечное, но очень малое значение (в отличие от значения $\theta = 0$ при полном смачивании и $\theta \sim 1$ для обычных случаев несмачивания). Разумеется, такое утверждение имеет реально наблюдаемый смысл лишь при условии, что толщина капли велика по сравнению с толщиной пленки, т. е. должно быть $L\theta \gg l_{\max}$, где L — размер капли (рис. 13).

г) Кривая изображенного на рис. 12, *з* типа соответствует пленке, неустойчивой в определенном интервале толщин. Прямая BF , отсекающая равные площади BCD и DEF , соединяет точки B и F с одинаковыми (при одинаковых μ) значениями α (как это легко видеть из (5,5)). Устойчивым пленкам отвечают ветви AB и FQ ; интервал CE полностью неустойчив, а интервалы BC и EF метастабильны.

Обе границы области неустойчивости (точки B и F) в этом случае отвечают макроскопическим толщинам пленки. Неустойчивости в интервале от некоторой макроскопической толщины до молекулярной должна была бы соответствовать кривая изображенного на рис. 12, *д* типа (при $l \rightarrow \infty$ эта кривая, как и кривая рис. 12, *а*, устремляется к $-\infty$). В действительности, однако, такая кривая будет скорее всего приводить просто к случаю несмачивания. Действительно, границе устойчивости соответствовала бы такая точка на ветви BC , в которой горизонтальная секущая отсекала бы одинаковые площади под верхней и над нижней частями кривой. Но последняя площадь, связанная с ван-дер-ваальсовыми силами, будет мала по сравнению с первой, связанной со значительно большими силами на молекулярных расстояниях. Это значит, что поверхностное натяжение на всей ветви BC будет больше, чем то, которое соответствует молекулярной адсорбции на поверхности твердого тела, и потому пленка будет метастабильной.

б) Силы неэлектромагнитного происхождения. Как уже было упомянуто в начале § 4, б, наряду с ван-дер-ваальсовыми силами определенный вклад в химический потенциал пленки дают также источники неэлектромагнитного происхождения; этот вклад, однако, обычно оказывается малым. Мы приведем здесь соответствующие оценки, не останавливаясь подробно на соответствующих вычислениях.

Акустические флуктуации (в акустически недиспергирующей среде) при абсолютном нуле температуры дают в химическом потенциале вклад

$$\mu_{\text{ак}} \sim \hbar u / l^4,$$

где u — скорость звука*). Он должен быть сравнен с электромагнитной

*) Это выражение аналогично выражению $\mu \sim \hbar c / l^4$ для электромагнитной части (в недиспергирующей среде). Его можно получить, например, путем подсчета энергии нулевых акустических колебаний в щели (ширины l) подобно тому, как

частью $\mu_{\text{эм}} \sim \hbar c/l^4$ при $l \gg \lambda_0$ или $\mu_{\text{эм}} \sim \hbar c/l^3 \lambda_0$ при $l \ll \lambda_0$. Ясно, что $\mu_{\text{ак}} \ll \mu_{\text{эм}}$ при всех расстояниях, больших по сравнению с атомными размерами, когда только и применима вообще вся излагаемая теория.

При отличных от нуля температурах для $\mu_{\text{ак}}$ осуществляется, вообще говоря, обратный предельный случай, когда влияние температур имеет преобладающее значение. Соответствующим критерием является значение отношения $lkT/\hbar u$. Условие $lkT/\hbar u \gg 1$ (как и условие $lkT/\hbar c \gg 1$ в электромагнитном случае) есть, по существу, условие классичности ($\hbar \omega \ll kT$ с $\omega \sim l/u$ или $\omega \sim l/c$). Поэтому заранее очевидно, что соответствующий вклад в μ не должен содержать $\hbar$, а тогда уже из соображений размерности очевидно, что

$$\mu_{\text{ак}} \sim \frac{kT}{l^3}$$

(ср. формулу (4,29)). Эта величина сравнивается с $\mu_{\text{эм}}$ лишь на расстояниях $l \sim \hbar c/kT$, настолько больших, что μ все равно становится уже очень малым.

То же самое относится к вкладу поверхностных колебаний. Зависимость частоты от волнового вектора κ для капиллярных колебаний на поверхности слоя жидкости глубиной l дается известной формулой

$$\omega^2 = \frac{\alpha \kappa^3}{\rho} \tanh \kappa l,$$

где α — поверхностное натяжение (см., например, Ландау и Лифшиц²², § 61); на глубокой жидкости ($l \rightarrow \infty$) $\omega^2 = \alpha \kappa^3/\rho$. Вычисляя энергию нулевых колебаний (за вычетом этой же энергии при $l \rightarrow \infty$), найдем, что при абсолютном нуле соответствующий вклад в химический потенциал

$$\mu_{\text{пов}} \sim \frac{\hbar}{l^{3/2}} \sqrt{\frac{\alpha}{\rho}}.$$

Фактически, однако, осуществляется обратный предельный случай, когда $(\hbar/kT) \sqrt{\frac{\alpha}{\rho}} l^{-3/2} \ll 1$, т. е. выполняется условие классичности, вычисление по общим правилам статистики приводит при этом, естественно, к вкладу $\mu_{\text{пов}} \sim kT/l^3$ того же порядка, что и в акустическом случае *).

Для объяснения свойств гелиевых пленок различными авторами привлекались также механизмы, связанные с неоднородностью распределения плотности жидкости вдоль толщины пленки. В наиболее грубом виде соответствующий расчет производился путем рассмотрения гелия в пленке как идеального газа, волновые функции частиц которого обладают узлами на стенке и поверхности пленки. Такая модель приводит к резко неоднородному распределению плотности с максимумом в центре и вкладу в химический потенциал μ , пропорциональному l^{-2} . Такое рассмотрение, однако, совершенно неприемлемо (как было указано уже Моттом²³), так как взаимодействие между атомами в действительности сглаживает волновую функцию основного состояния системы и неоднородность плотности простирается (в глубь жидкости) лишь на расстояния

это сделано Казимиром²⁰ для электромагнитных нулевых колебаний. Отметим, что результат Эткинса²¹, получившего для $\mu_{\text{ак}}$ другую зависимость от толщины пленки ($\sim l^{-2}$), связан с некорректным способом обрезания расходящегося интеграла

*) Мы приводим везде буквенные оценки, но следует иметь в виду, что в действительности выражения $\mu_{\text{пов}}$ и $\mu_{\text{ак}}$ содержат (как показывает более детальный анализ) еще малые числовые коэффициенты, как и выражения для электромагнитной части $\mu_{\text{эм}}$. Появление сравнительно малых числовых коэффициентов вообще характерно для излагаемой теории

порядка межатомных. Связанный с этой неоднородностью вклад в химический потенциал убывает с толщиной пленки по экспоненциальному закону.

По такому же закону убывает вклад, связанный со специфическими свойствами (сверхтекучестью) гелия ниже λ -точки. Лишь в непосредственной близости к λ -точке, где очень мала плотность сверхтекучей компоненты, неоднородность распределения последней приводит к заметному эффекту (см. Гинзбург и Питаевский ²⁴). Но уже на расстоянии около $0,01^\circ$ от λ -точки декремент экспоненциального убывания становится сравнимым с межатомными расстояниями. Результат же Франчетти ²⁵, получившего вклад в химический потенциал, пропорциональный l^{-2} , связан с неадекватностью использованной им модели невзаимодействующих элементарных возбуждений в гелии.

в) Пленка жидкого гелия. Рассмотрим особо пленки жидкого гелия, которым посвящена обширная литература.

Для гелиевых пленок общая формула (4,14) может быть значительно упрощена, если воспользоваться тем, что диэлектрическая проницаемость жидкого гелия очень близка к единице, т. е. разность $\epsilon_3(i\xi) - 1$ мала. Производя соответствующие разложения в подынтегральном выражении в (4,14), получим:

$$\mu(l) = -\frac{\hbar}{8\pi^2 c^3} \int_0^\infty \int_1^\infty \left\{ \frac{s_1 - p}{s_1 + p} + (2p^2 - 1) \frac{p\epsilon_1 - s_1}{p\epsilon_1 + s_1} \right\} (\epsilon_3 - 1) \xi^3 e^{-2p\xi l/c} dp d\xi. \quad (5,10)$$

Однако вычисление даже по этой упрощенной формуле затрудняется необходимостью знать вид функций $\epsilon(i\xi)$ для жидкого гелия и твердой стенки в широкой области частот, в частности в крайней ультрафиолетовой области: в интеграле (5,10) существенна область длин волн $\lambda \sim l$, а фактические толщины гелиевой пленки порядка 10^{-6} см.

Представляется разумным приближением дальнейшее упрощение формулы (5,10), учитывая тот факт, что основная область поглощения гелия лежит в крайнем ультрафиолете, между тем как основное поглощение твердой стенки (металлы, кварц) находится при существенно меньших частотах. Другими словами, будем считать, что функция $\epsilon(i\xi)$ практически совпадает с электростатическим значением ϵ_{30} во всей области изменения ξ , в которой разность $\epsilon_1(i\xi) - 1$ (а с нею и все подынтегральное выражение в (5,10)) еще не слишком мала. Тогда $\epsilon_3 - 1$ можно вынести из-под знака интеграла, а с оставшимся интегралом поступить так, как в предельном случае малых толщин l (l мало по сравнению с длинами волн λ_0 в основных областях поглощения твердого тела). Именно, вводя вместо p переменную интегрирования $x = 2p\xi l/c$ и учитывая, что значениям $x \sim 1$ соответствуют большие значения p , заменяем фигурную скобку в (5,10) на $2p^2(\epsilon_1 - 1)/(\epsilon_1 + 1)$ и в результате получаем:

$$\mu(l) = -\frac{\hbar \bar{\omega}(\epsilon_{30} - 1)}{16\pi^2 l^3}, \quad (5,11)$$

где введена величина

$$\bar{\omega} = \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(i\xi) - 1}{\epsilon_1(i\xi) + 1} d\xi, \quad (5,12)$$

представляющая собой некоторую характерную для данного твердого тела среднюю частоту.

Заметим, что функция $[\varepsilon(\omega) - 1]/[\varepsilon(\omega) + 1]$ обладает такими же аналитическими свойствами в верхней полуплоскости комплексного переменного ω , что и функция $\varepsilon(\omega) - 1$. Этого достаточно для того, чтобы применить к ней такую же формулу для преобразования интеграла по мнимой оси в интеграл по вещественной оси, которая справедлива для функции $\varepsilon(\omega) - 1$ (см. ¹¹, § 62). Именно, можно представить интеграл $\bar{\omega}$ в виде

$$\bar{\omega} = \int_0^{\infty} \operatorname{Im} \frac{\varepsilon_1(\omega) - 1}{\varepsilon_1(\omega) + 1} d\omega = \int_0^{\infty} \frac{2\varepsilon_1''(\omega) d\omega}{(\varepsilon_1'(\omega) + 1)^2 + (\varepsilon_1''(\omega))^2}, \quad (5,13)$$

где $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ — вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости при вещественных значениях частоты, т. е. непосредственно измеряемые на опыте величины.

Таким образом, при фактически наблюдаемых толщинах гелиевой пленки следует ожидать зависимость $\mu \sim l^{-3}$ и соответственно форму профиля пленки $l \sim z^{-1/3}$. Вычисление коэффициента в этой зависимости требует, однако, знания оптических свойств твердого тела (стенки) в широкой области частот. Подчеркнем, что вычисление этого коэффициента на основе данных о взаимодействии отдельных атомов твердого тела и гелия во всяком случае недопустимо.

Выпишем также выражение для μ при «больших» толщинах пленки ($l \gg \lambda_0$). Соответствующий переход в (5, 10) осуществляется введением переменной $x = 2p\xi l/c$ вместо ξ и заменой ε_1 на ε_{10} . Интегрирование как по dx , так и по dp производится аналитически, и в результате получаем:

$$\mu(l) = -\frac{3\hbar c (\varepsilon_{30} - 1)}{32\pi^2 l^4} \frac{\varepsilon_{10} - 1}{\varepsilon_{10} + 1} \Phi_{AD}(\varepsilon_{10}) \quad (5,14)$$

с функцией Φ_{AD} из (4,38). Для металла $\Phi_{AD} = 1$ ($\varepsilon_{10} = \infty$). Для кварца, обладающего широкой полосой прозрачности (от $\sim 0,15 \mu$ до нескольких микрон), имеет смысл также рассмотрение случая, когда толщина l попадает в эту область размеров. Соответствующий закон зависимости $\mu(l)$ определится тогда той же формулой (5,14), в которой, однако, под ε_{10} надо понимать не электростатическое, а оптическое значение ε_1 , т. е. квадрат показателя преломления в оптической области прозрачности (ср. примечание на стр. 409).

Выражения (5,10), (5,11), (5,14) не содержат температуры, т. е. относятся, строго говоря, к абсолютному нулю. Однако температурные поправки должны быть относительно малыми, и нет оснований ожидать сколько-нибудь существенного изменения формы профиля пленки при изменении температуры, в частности ниже и выше λ -точки (вне непосредственной близости ней).

Трудности экспериментального определения толщины и формы профиля гелиевой пленки в условиях, достаточно близких к идеальным условиям теплового равновесия, очень велики и, по-видимому, лишь в самое последнее время преодолеваются настолько, чтобы получаемые результаты (в области гелия II) можно было считать сколько-нибудь достоверными (см. обзоры Джексона и Граймса ²⁶ и Эткинса ²⁷).

В соответствии со сказанным в § 5, в нет никаких физических оснований для того, чтобы ожидать профиль пленки в виде $qgz = al^{-3} + bl^{-2}$.

Андерсон, Либенберг и Диллингер ²⁸ указывают, что полученные ими данные о толщине гелиевой пленки на стальной поверхности (вплоть до высот 40 см) хорошо описываются законом вида $qgz = al^{-3}$ (абсолютные значения толщин не даны). Таким же законом описываются результаты

измерений Хема и Джексона²⁹ и Граймса и Джексона³⁰ (в интервале высот от 0,4 до 7 см) с коэффициентом $a \approx 4,5 \cdot 10^{-15}$ эрг. Сравнивая это значение с коэффициентом при l^{-3} в формуле (5,11) (положив в ней $\epsilon_{30} - 1 = 0,057$), получим $\hbar\omega \approx 7,5$ эв. Это значение для металла (стали) представляется разумным.

Коэффициенты в формулах (5,11) и (5,14) (при $\epsilon_{10} \rightarrow \infty$) сравниваются при $l \sim 3c/2\omega$, т. е. в данном случае при $l \sim 5 \cdot 10^{-6}$ см. Это значит, что в наблюдавшемся в эксперименте интервале толщин пленки (100—400 Å) мы находимся вблизи области, переходной между законами l^{-3} и l^{-4} .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. London, Z. Phys. 60, 491 (1930).
2. H. B. C. Casimir, D. Polder, Phys. Rev. 73, 360 (1948).
3. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 30, 1152 (1956).
4. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 29, 94 (1955).
5. И. Е. Дзялошинский, Л. П. Питаевский, ЖЭТФ 36, 1797 (1959).
6. И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, ЖЭТФ 37, 229 (1959).
7. T. Matsubara, Progr. Theor. Phys. 14, 351 (1955).
8. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 33, 799 (1959).
9. Е. С. Фрадкин, ЖЭТФ 36, 1286 (1959).
10. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 34, 262 (1958).
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред М., Гостехиздат, 1958.
12. H. Namaker, Physica 4, 1058 (1937).
13. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, ЖЭТФ 30, 993 (1956); 31, 3 (1956).
14. И. И. Абрикосова, ЖЭТФ 33, 799 (1957).
15. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лифшиц, УФН 64, 493 (1958).
16. J. A. Kitchenner, A. P. Prosser, Proc. Roy. Soc. A242, 403 (1959).
17. J. G. V. de Jongh, Dissertation, Utrecht (1958).
18. Л. П. Питаевский, ЖЭТФ 37, 577 (1959).
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика. М., Гостехиздат, 1953.
20. H. B. C. Casimir, Proc. Nederl. Akad. Wetensch. 60, 793 (1948).
21. K. R. Atkins, Canad. J. Phys. 32, 347 (1954).
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1953.
23. N. F. Mott, Philos. Mag. 40, 61 (1949).
24. В. Л. Гинзбург, Л. П. Питаевский, ЖЭТФ 34, 1240 (1958).
25. S. Franchetti, Nuovo cimento 5, 183 (1957).
26. L. G. Jackson, L. G. Grimes, Advances Phys. 7, 435 (1958).
27. K. R. Atkins, Progress in low temperature physics, Vol. 2, Amsterdam, 1957.
28. O. T. Anderson, D. N. Liebenberg, J. R. Dillinger, Phys. Rev. 117, 39 (1960).
29. A. C. Ham, L. G. Jackson, Proc. Roy. Soc. A240, 243 (1957).
30. L. G. Grimes, L. G. Jackson, Philos. Mag. 4, 1346 (1959).