

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.196.3

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ В ВЕЩЕСТВЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ (ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ) СИЛЫ МЕЖДУ ТЕЛАМИ

Ю. С. Бараш, В. Л. Гинзбург

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	5
2. «Простая теория» ван-дер-ваальсовых сил между телами	8
а) Ван-дер-ваальсовы силы в прозрачных средах (8). б) Флуктуации в электрическом контуре. Ван-дер-ваальсовы силы в поглощающих средах (11).	
3. Термодинамические характеристики вещества и диэлектрическая проницаемость	15
а) Некоторые общие соотношения диэлектрического формализма в квантовой статистике взаимодействующих частиц (16). б) Вклад длинноволнового равновесного электромагнитного поля в термодинамические характеристики конденсированных тел (21).	
4. Ван-дер-ваальсовы силы между телами.	28
а) Взаимодействие между макроскопическими телами, размеры которых велики по сравнению с расстояниями между ними (28). 1) Изотропные системы (28). 2) Анизотропные системы (32). — б) Взаимодействие между отдельными частицами на далеких расстояниях (33).	
Приложение	35
1. Метод разложения решений уравнений Максвелла по собственным волнам вспомогательной задачи (35). 2. Вычисление корреляционной функции $\langle \hat{A}_\mu \hat{A}_\mu \rangle_\omega$ с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы (37).	
Цитированная литература	38

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, даже между нейтральными атомами, находящимися на больших по сравнению с их размерами расстояниях R , действуют силы притяжения электромагнитного происхождения (ван-дер-ваальсовы силы). При этом, если время распространения взаимодействия R/c значительно меньше характерных периодов движения электронов в атомах, то взаимодействие между атомами можно считать электростатическим (это условие можно записать также в виде $R \ll \lambda_0$, где λ_0 — длина волны излучения, характерная для данных атомов; практически $\lambda_0 \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ см). Основной вклад в силу притяжения вычисляется тогда во втором порядке теории возмущений в применении к электростатическому взаимодействию двух диполей, причем энергия взаимодействия (притяжения) оказывается пропорциональной R^{-6} (см., например, ¹). Разумеется, если бы мы имели две нейтральные частицы и пренебрегали бы всеми флуктуациями, то силы типа ван-дер-ваальсовых не возникали бы. Появление же их связано с образованием у частиц флуктуационных дипольных моментов (и, в принципе,

более высоких мультипольных моментов). Для двух атомов в основном состоянии флуктуации имеют, конечно, чисто квантовый характер (виртуальные переходы в возбужденные состояния), но, грубо говоря, дело сводится к пропорциональному R^{-6} взаимодействию двух взаимно поляризующихся упругих диполей. В противоположном предельном случае, когда $R \gg \lambda_0$, влияние запаздывания приводит к тому, что энергия взаимодействия оказывается пропорциональной R^{-7} (см., например, ²).

Силы притяжения того же происхождения, как при ван-дер-ваальсовом взаимодействии между нейтральными атомами, возникают также между нейтральными телами любых размеров, например между молекулами и между макроскопическими телами, а также отдельными атомами или молекулами с макроскопическими телами.

При этом существенно то обстоятельство, что взаимодействие между макроскопическими телами не может быть сведено (за исключением предельного случая достаточно разреженных газов) к сумме парных взаимодействий между отдельными атомами, из которых состоят тела. Это обстоятельство обусловлено многочастичным характером ван-дер-ваальсовых сил (другими словами, если мы имеем несколько атомов, то энергия их взаимодействия не равна сумме энергий взаимодействия между двумя изолированными атомами).

По последней причине в теории ван-дер-ваальсовых сил наиболее плодотворным оказался подход, основанный на применении общих результатов теории электромагнитных флуктуаций. Исходным является здесь представление о том, что силы взаимодействия между нейтральными (в среднем) телами обусловлены действием флуктуационного электромагнитного поля.

Для частного случая идеально проводящих тел подобный подход был применен в ³ на примере взаимодействия между двумя пластинами, находящимися при температуре $T = 0$ и разделенными пустой («заполненной вакуумом») щелью ширины l . Электромагнитное флуктуационное поле имеет при этом чисто квантовую природу. На языке нормальных колебаний можно сказать, что поле в щели есть поле соответствующих «осцилляторов поля», находящихся в нулевом (нижнем) состоянии и обладающих поэтому энергией $\hbar \omega_\alpha / 2$ (здесь ω_α — частота нормального колебания α), т. е. соответствующей электромагнитной волны в щели *).

Уже из простейших соображений ясно, что основной вклад в силу притяжения дают спектральные компоненты поля с длинами волн $\lambda \gtrsim l \gg \gg a$ (рассматриваются щели, широкие по сравнению с атомным размером $a \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см). По этой причине можно воспользоваться следующим зависящим от l выражением для энергии поля в щели:

$$\Delta E(l) = \sum_{\alpha} \left[\frac{\hbar \omega_{\alpha}(l)}{2} - \frac{\hbar \omega_{\alpha}(\infty)}{2} \right], \quad (1)$$

$$\omega_{\alpha}(l) = \omega_{k_x, k_y, n_z} = c \sqrt{r^2 + n_z^2 \frac{\pi^2}{l^2}},$$

где $\mathbf{r} = \{k_x, k_y, 0\}$ — волновой вектор, лежащий в плоскости щели, и $n_z = 0, 1, 2, \dots$

Вводя обрезкающий фактор в формально расходящееся при малых длинах волн выражение для энергии взаимодействия (1), что можно сделать

*) Подобные рассуждения справедливы, конечно, лишь для длинноволновых спектральных компонент поля, когда вещество можно рассматривать как сплошную среду и в данном случае использовать для уравнений Максвелла граничные условия для щели с идеально проводящими стенками.

корректным образом, после простых по идее выкладок получаем следующее выражение для силы взаимодействия *):

$$f(l) = -\hbar c \frac{\pi^2}{240l^4} = -\frac{0,013}{l^4} \text{ дин/см}^2. \quad (2)$$

Выражение (2) является хорошим приближением для силы притяжения между реальными металлическими телами при $l \gg \lambda_0$, когда основной вклад во взаимодействие дают частоты, значительно меньшие, чем характерные частоты $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ в спектре проводящего тела (в таких условиях можно ограничиться статическими диэлектрическими характеристиками тел, т. е. в данном случае считать металлические пластины идеально проводящими).

Рассмотренный пример является весьма частным случаем более общей постановки вопроса о дальнедействующих (молекулярных или ван-дер-ваальсовых) силах между телами с произвольными диэлектрическими свойствами. В применении к двум толстым пластинам, разделенным пустой щелью с $l \gg a$ (рис. 1), теория ван-дер-ваальсовых сил, основанная на идее о флуктуационном происхождении сил взаимодействия, была впервые развита в ⁴.

Решив уравнения Максвелла с введенными в них источниками флуктуационного поля и тем самым выразив поля через эти источники, можно вычислить тензор напряжений электромагнитного поля в пустой щели и затем при его статистическом усреднении применить к источникам флуктуационно-диссипационную теорему. Сила же взаимодействия между телами есть zz -компонента усредненного максвелловского тензора напряжений.

Впоследствии метод нахождения корреляционных функций для полей был несколько усовершенствован. Сейчас хорошо известно (см., например, ^{9, 10}), что корреляционные функции равновесного электромагнитного поля линейным образом выражаются через гриновские функции для уравнений Максвелла. Таким образом, определение тензора напряжений в пустой щели может быть сведено к вычислению соответствующих гриновских функций (в таком виде решение задачи, рассмотренной в ⁴, проведено в ⁸; см. также ¹⁰).

Если щель между телами заполнена веществом, то возникает, однако, вопрос о виде тензора напряжений электромагнитного поля в поглощающем веществе. В работе ⁶ было показано, что для тензора напряжений длинноволнового равновесного (флуктуационного) электромагнитного поля в поглощающем веществе оказывается справедливой известная формула, которая для внешнего поля применима лишь при пренебрежении частотной дисперсией среды. В результате и в случае заполненной веществом щели задача была сведена к вычислению гриновских функций для уравнений Максвелла⁷.

С помощью развитой в работах ^{4, 6, 7} теории можно, в принципе, определять ван-дер-ваальсовы силы в весьма разнообразных системах. Однако существенным препятствием на этом пути является сложность или, во всяком случае, громоздкость необходимых вычислений.

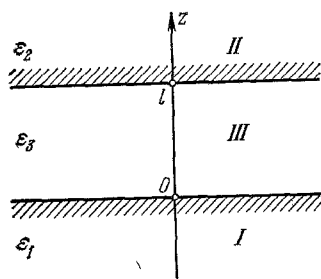


Рис. 1.

*) Такой вывод формулы (2) приведен, например, в статьях ^{49, 57}. Мы не приводим здесь этих вычислений, так как результат (2) будет еще получен в разделе а) гл. 4 в качестве частного случая более общих формул (см. (73)).

В последние годы на примере задачи о силах взаимодействия между полупространствами (см. рис. 1) было продемонстрировано, что имеется существенно более простой «рецепт» для вычисления сил ван-дер-Ваальса¹²⁻¹⁵. Примененный в¹²⁻¹⁵ метод, на котором мы подробнее остановимся в гл. 2, является непосредственным развитием подхода, использованного в³. Существенное упрощение, связанное с использованием упомянутых «рецептов», позволило решить большое количество новых сложных задач, и в настоящее время этому вопросу посвящена обширная литература (см. например, 11, 52-57, 66-81, 83-91, 95, 98-101).

Насколько нам известно, достаточно последовательное обоснование новых «рецептов», выявляющее степень их общности и пределы применимости, в литературе еще не нашло отражения, хотя этот вопрос и обсуждался^{14-41, 112}. В гл. 3 статьи мы приводим соответствующее рассмотрение, исходя из общих соотношений диэлектрического формализма в квантовой статистике взаимодействующих частиц.

Теория ван-дер-ваальсовых сил непосредственно связана с некоторыми другими вопросами общей теории электромагнитных флуктуаций. Отметим, например, вопрос об энергии электромагнитных флуктуаций в электрических контурах. Электрический контур представляет собой пример неоднородной системы, и тем самым задача оказывается по своему характеру весьма близкой к задаче о ван-дер-ваальсовых силах между телами¹⁵. Этот вопрос обсуждается в гл. 2. В гл. 4 с помощью изложенного в гл. 2 и 3 метода рассматриваются некоторые задачи о ван-дер-ваальсовом взаимодействии между телами. При этом для удобства читателей мы привели также ряд давно известных результатов.

Таким образом, в настоящей статье мы пытаемся изложить теорию ван-дер-ваальсовых сил между телами, а также коснуться некоторых родственных вопросов, на основе возможно более простого и физически прозрачного формализма. При этом мы стремились также хотя бы упомянуть или указать в списке литературы и другие известные нам работы последнего времени (более полный список литературы см. в обзоре⁷⁵; см. также^{48, 58, 59, 92-94, 106-111}).

2. «ПРОСТАЯ ТЕОРИЯ» ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ СИЛ МЕЖДУ ТЕЛАМИ

а) Ван-дер-ваальсовы силы в прозрачных средах. Теория ван-дер-ваальсовых сил, развитая в работах⁴⁻⁹, отличается, с одной стороны, ясностью постановки проблемы и исходных предположений и идей, но, с другой стороны, характеризуется довольно большой громоздкостью. Последнее особенно существенно при переходе к более сложным задачам (неплоские поверхности тел, многослойные системы, учет анизотропии и т. п.). Как в этой связи, так и из педагогических и методических соображений несомненный интерес представляет уже упомянутый во введении подход, который для краткости назовем «простой теорией» ван-дер-ваальсовых сил.

Изложение этого подхода удобно начать с рассмотрения ван-дер-ваальсовых сил в прозрачных телах (системах). На этот случай сразу же обобщается и вполне нагляден метод расчета, изложенный выше для частного случая пустой щели между идеально проводящими пластинами.

В самом деле, рассмотрим сначала те же пластины, но заполним щель между ними диэлектриком с проницаемостью $\epsilon(\omega)$, и пусть температура системы $T \neq 0$. Тогда, очевидно, энергия теплового поля в щели сводится к сумме энергий осцилляторов поля в прозрачной среде (частоты этих осцилляторов ω_α суть частоты нормальных колебаний в щели), причем средняя энергия каждого осциллятора определяется известным

выражением

$$E_\alpha = \varphi(\omega_\alpha, T) = \frac{\hbar\omega_\alpha}{2} + \frac{\hbar\omega_\alpha}{\exp(\hbar\omega_\alpha/\kappa T) - 1} = \frac{\hbar\omega_\alpha}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_\alpha}{2\kappa T}. \quad (3)$$

Таким образом, энергия поля в щели $E(l)$ и соответствующая свободная энергия $F(l)$ равны

$$E(l) = \sum_\alpha \frac{\hbar\omega_\alpha(l)}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_\alpha(l)}{2\kappa T}, \quad (3a)$$

$$F(l) = \sum_\alpha \kappa T \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_\alpha(l)}{2\kappa T} \right). \quad (3б)$$

Если среды в щели нет (вакуум), то частоты $\omega_\alpha(l)$ определяются уже приведенным выражением (см. (1)) $\omega_\alpha \equiv \omega_{k_x, k_y, n_z} = c \sqrt{r^2 + n_z^2 (\pi^2/l^2)}$, а формула (3a) обобщает выражение (1) на случай температуры $T \neq 0$ (см. ^{22, 23}).

Рассмотрим теперь более общую задачу, когда имеются три прозрачные среды с проницаемостями $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$, $\epsilon_3(\omega)$ (см. рис. 1). Выражение для энергии теплового поля в прозрачных средах, как известно, совпадает с (3a) и в общем случае, причем частоты ω_α являются собственными частотами соответствующей электродинамической задачи. Если речь идет о вычислении сил, то, очевидно, интерес представляют лишь собственные частоты, зависящие от расстояния l между телами и определяемые из дисперсионного уравнения для поверхностных волн в системе.

Отметим, что в случае однородной (бесконечной) прозрачной среды в выражении для энергии теплового поля в среде обычно опускают член, соответствующий энергии нулевых колебаний поля (см., например, ⁵, § 91). Так можно поступать по той же причине, по которой опускают член $\hbar\omega/2$ при квантовании электромагнитного поля в вакууме: соответствующие члены не дают вклада в наблюдаемые эффекты, а также, как известно, могут быть удалены при соответствующей записи гамильтониана для поля. В случае же неоднородных систем члены $\hbar\omega_\alpha/2$ могут иметь непосредственное отношение к наблюдаемым явлениям и, в частности, весьма существенны для рассматриваемого здесь круга задач. При этом следует иметь в виду известную ограниченность области применимости формулы для энергии нулевых колебаний поля в среде (см. ниже гл. 3 и сноску на стр. 6). Отметим также, что наблюдаемые эффекты, конечно, не зависят от того, симметризован или нет при квантовании гамильтониан электромагнитного поля (см. ⁴⁷).

Для иллюстрации рассмотрим здесь взаимодействие между пластинами при $T = 0$ для случая, когда $l \ll \lambda_0$, т. е. можно пренебречь эффектом запаздывания ¹². Найдем раньше всего дисперсионное уравнение для поверхностных волн в рассматриваемой системе (см. рис. 1). Пренебрежение эффектами запаздывания означает, что в уравнениях Максвелла можно формально положить $c \rightarrow \infty$. Поэтому используем уравнение электростатики

$$\Delta\Phi = 0, \quad \Phi = \Phi(z) e^{ikh_x + ik_y y - i\omega t} \quad (4)$$

и получаем

$$\frac{d^2\Phi(z)}{dz^2} - r^2\Phi(z) = 0, \quad r^2 = k_x^2 + k_y^2. \quad (4a)$$

Интересующие нас решения поверхностного типа (исчезающие при $z \rightarrow \pm \infty$) имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \Phi(z) &= Ae^{rz}, & z < 0, \\ \Phi(z) &= Be^{rz} + Ce^{-rz}, & 0 < z < l, \\ \Phi(z) &= De^{-rz}, & z > l. \end{aligned} \right\} \quad (4б)$$

Сшивая решения (46) на границах раздела (из условий непрерывности на границах раздела тангенциальных компонент поля и нормальной компоненты индукции следует условие непрерывности для $\varepsilon \partial\Phi/\partial z$ и Φ) получаем как условие существования нетривиального решения следующее дисперсионное уравнение для поверхностных волн в системе:

$$D(r, \omega) = 1 - \frac{[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_3(\omega)] [\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_3(\omega)]}{[\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_3(\omega)] [\varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_3(\omega)]} e^{-2rl} = 0. \quad (5)$$

Корни этого уравнения суть интересующие нас частоты $\omega_\alpha(l)$. Для вычисления суммы (3а) используем теперь известную теорему из теории аналитических функций, так называемый принцип аргумента, позволяющий выразить в виде контурного интеграла сумму значений некоторой функции (в данном случае функции $\hbar\omega/2$) во всех нулях и полюсах другой функции (здесь функции $D(r, \omega)$) *. Поскольку в (3) суммирование проводится по положительным частотам ω_α , то контур интегрирования выберем идущим вдоль мнимой оси и замкнем полуокружностью (на бесконечности) в правой части комплексной плоскости для частоты (нетрудно убедиться в том, что интеграл по полуокружности равен нулю). Одним из условий применимости обсуждаемой теоремы является требование, чтобы внутри области, охватываемой выбранным контуром, функция $D(r, \omega)$ была аналитична везде, кроме конечного числа полюсов. Если неравенство $l \ll \lambda_0$ не выполнено, то это условие при использовании формул типа (3) в качестве исходных для суммирования оказывается весьма «неприятным»^{18, 19}. Отметим поэтому, что фактически применение более общей формулы «простой теории» (см. ниже формулу (15)) с такими ограничениями не связано. Из (5) видно, что в обсуждаемом частном случае условие применимости принципа аргумента может быть выполнено, если, например, диэлектрические проницаемости тел в нижней части комплексной плоскости для частоты не имеют точек ветвления. Что касается полюсов функции $D(r, \omega)$, то они могут быть связаны, по крайней мере для выражения (5), лишь со свойствами среды — с частотной зависимостью $\varepsilon(\omega)$. Следовательно, вклад, связанный с полюсами, не зависит от l и поэтому может быть опущен. Итак, используя принцип аргумента, из выражений (3), (5) получаем (считая выполненными условия используемой теоремы)

$$\begin{aligned} E(l) &= \sum_{\alpha} \frac{\hbar\omega_{\alpha}(l)}{2} = \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \int \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\partial}{\partial\omega} \ln \left[1 - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} e^{-2rl} \right] = \\ &= \frac{\hbar}{(2\pi)^2} \int_0^{\infty} r dr \int_0^{\infty} d\omega \ln \left[1 - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} e^{-2rl} \right]. \quad (6) \end{aligned}$$

*) Согласно принципу аргумента (см., например,²⁴, стр. 88)

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \varphi(z) \frac{d}{dz} \ln f(z) dz = \sum \varphi(z_0) - \sum \varphi(z_{\infty}),$$

где z_0 — нули и z_{∞} — полюса функции $f(z)$, лежащие в области, охватываемой контуром, причем для кратных нулей или полюсов значения функции $\varphi(z)$ нужно брать в количестве, равном кратности нулей и полюсов. В рассматриваемой задаче $\varphi(\omega) = \hbar\omega/2$ и $f(\omega) = D(\omega)$ и нужно проводить интегрирование по r , поскольку корни ω_α зависят, как от параметра, от $r = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$, причем число корней в интервале dr равно $(2\pi)^{-2} \cdot 2\pi r dr$.

В последней формуле $\varepsilon_p \equiv \varepsilon_p(i\omega)$, $p = 1, 2, 3$, $r^2 = k_x^2 + k_y^2$ и проведено интегрирование по частям в интеграле по ω . Теперь дифференцированием по параметру l последнего выражения в (6) легко получить окончательное выражение для силы взаимодействия в рассматриваемом случае

$$f(l) = -\frac{\partial E(l)}{\partial l} = -\frac{\hbar}{16\pi^2 l^3} \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty x^2 dx \left[\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)} e^x - 1 \right]^{-1}, \quad (7)$$

где введена переменная интегрирования $x = 2rl$ и $\varepsilon_{1,2,3} = \varepsilon_{1,2,3}(i\omega)$.

Выражение (7) совпадает с соответствующим результатом ^{4, 7, 8}, который справедлив и при учете поглощения в телах. Путем, аналогичным вышеприведенному, можно на базе выражений (3) учесть запаздывание и рассмотреть случай $T \neq 0$ (см. ¹³). При этом получается общее выражение для ван-дер-ваальсовых сил, совпадающее с найденным в ^{4, 7, 8}, где с самого начала учитывалось поглощение. Таким образом, оказывается, что в задачах о ван-дер-ваальсовом взаимодействии и в поглощающей среде можно использовать метод, основанный на формулах (3) и преобразованиях, аналогичных (6). При этом, используя принцип аргумента, следует формально «не обращать внимания» на возможность существования особенностей у функций $D(\omega)$. После того как соответствующие выражения для силы приведены к виду, когда интегрирование по частоте производится вдоль верхней мнимой полуоси, результат оказывается справедливым и в общем случае поглощающих веществ (и без каких-либо предположений о характере особенностей функций $\varepsilon(\omega)$ в нижней части комплексной плоскости частоты ω), хотя исходные формулы (3) имеют уже указанную выше значительно более узкую область применимости — они справедливы лишь в прозрачной среде.

Достаточно сравнить приведенный вывод ¹² выражения (6) с выводом этой формулы в ⁸, чтобы убедиться в очень большом, по нашему мнению, упрощении. Конечно, понятие простоты является довольно условным и зависит от точки зрения, привычек и т. п. Но мы и не собираемся кому-либо навязывать излагаемый здесь подход. Достаточно лишь отметить, что он уже широко применяется в литературе и представляется многим (в том числе и нам) значительно более наглядным и удобным. Вместе с тем подход справедливо считался в литературе «эвристическим и интуитивным» ¹³: нельзя, очевидно, ограничиться только констатацией того факта, что «простая теория» приводит к правильным результатам, полученным более последовательным путем. Действительно, при этом остаются неясными возможности «простой теории» особенно в применении к новым задачам. Итак, «простая теория» в применении к произвольным средам нуждается в обосновании. Последнее, очевидно, должно сводиться к обобщению исходных формул (3) для энергетических характеристик равновесного теплового поля в среде на случай произвольных поглощающих веществ (другими словами, речь идет о некотором обобщении формулы Планка на случай поглощающих веществ). Сейчас мы покажем, что «простую теорию», для которой особенно характерно разложение поля по нормальным колебаниям (модам), действительно довольно легко обобщить ¹⁵ на случай поглощающих сред, причем сделать это совершенно независимо от схемы ^{4, 8}, хотя, разумеется, в конечном счете все результаты совпадают.

б) Флуктуации в электрическом контуре.
Ван-дер-ваальсовы силы в поглощающих средах. При наличии поглощения, когда собственные частоты колебаний системы комплексны, выражение (3) явно не имеет смысла энергии, так

как в равновесной системе энергия должна быть действительной величиной (отметим, кстати, что в поглощающих системах, в принципе, не исключен случай, когда дисперсионное уравнение вообще не имеет корней). К выражению для энергии равновесного поля, связанной с неоднородностями в системе, можно прийти сравнительно простым способом, исходя первоначально из рассмотрения простейшего электрического RCL -контура (рис. 2; ниже следуем работе¹⁵).

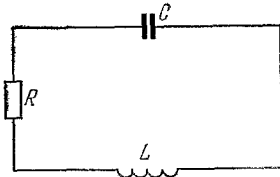


Рис. 2.

Для определения энергии флуктуационного поля в контуре, изображенном на рис. 2, помимо теоремы Найквиста, оказываются достаточными весьма простые соображения²⁵.

Среднюю энергию в линейном контуре можно записать в виде

$$E = \frac{1}{2C} \langle q^2 \rangle + \frac{L}{2} \langle I^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\frac{\langle I^2 \rangle_{\omega}}{2C\omega^2} + \frac{L \langle I^2 \rangle_{\omega}}{2} \right), \quad (8)$$

где q — заряд на конденсаторе, $I = dq/dt$ — сила тока в контуре, емкость C и самоиндукция L считаются постоянными (не зависящими от температуры, частоты, силы тока и т. д.) и скобки $\langle \rangle$ означают статистическое усреднение. По теореме Найквиста (с учетом квантовых флуктуаций) имеем (см., например,⁵, § 89)

$$\langle I^2 \rangle_{\omega} = \frac{\hbar\omega}{2\pi |Z|^2} R \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2\kappa T}. \quad (9)$$

В нашем случае $Z = R - i[\omega L - (\omega C)^{-1}]$ и из (8), (9) получаем

$$E = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(\omega, T) RC d\omega}{(LC\omega^2 - 1)^2 + R^2 C^2 \omega^2} + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(\omega, T) RLC^2 \omega^2 d\omega}{(LC\omega^2 - 1)^2 + R^2 C^2 \omega^2}, \quad (10)$$

$$\varphi(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2\kappa T}.$$

Как известно, к задаче об осцилляторе в какой-то мере сводится чрезвычайно широкий круг вопросов. В рассматриваемом случае также естественно ожидать, что выражение (10) простым образом обобщается при переходе к другим системам. Так и оказывается на самом деле. Для получения соответствующих результатов удобно записать выражение (10) в таком виде, чтобы в него не входили в явной форме конкретные характеристики данного контура (R , C и L). Преобразуем поэтому выражение (10) к общей форме разложения по собственным частотам, но не собственным частотам самого рассматриваемого контура, а некоторого вспомогательного контура. Дело в том, что простейший RCL -контур представляет собой пример диспергирующей (и, конечно, поглощающей) системы ($\varepsilon(\omega) \approx i \cdot 4\pi\sigma/\omega$), а в диспергирующих системах собственные поля, соответствующие различным собственным частотам, неортогональны друг другу. Вместе с тем энергию можно представить в виде суммы по собственным частотам, вообще говоря, лишь тогда, когда соответствующие этим частотам собственные поля ортогональны. Известен, однако, весьма общий метод разложения решений уравнений Максвелла для полей в неоднородной и, вообще говоря, неизотропной поглощающей среде, обладающей как частотной, так и пространственной дисперсией, по ортогональным собственным функциям уравнения Максвелла для некоторой вспомогательной системы, у которой, в отличие от изучаемой системы, значение диэлектрической проницаемости

зафиксировано при некоторой частоте ω (другими словами, вспомогательная система является недиспергирующей, но ее диэлектрическая проницаемость зависит, как от параметра, от частоты ω в соответствии с частотной дисперсией у изучаемой системы^{17, 26}; поскольку изложение этого метода стоит несколько в стороне от основной темы статьи, оно приведено в приложении 1).

В частном случае, когда уравнение для фурье-компонент тока и ЭДС в системе (в контуре) имеет вид

$$\left(-i\omega L + R - \frac{1}{i\omega C}\right) I_\omega = \mathcal{E}_\omega, \quad (11)$$

уравнение для вспомогательного контура записывается следующим образом (см. приложение 1):

$$\left(-i\Omega L + \frac{\omega}{\Omega} R - \frac{1}{i\Omega C}\right) I_\Omega = \mathcal{E}_\Omega. \quad (11a)$$

Из (11a) определяем собственную частоту вспомогательного контура

$$\Omega_1 \equiv \omega_1(\omega) = \sqrt{\frac{1}{LC} - i \frac{R}{L} \omega}. \quad (11b)$$

Рассмотрение такого вспомогательного контура физически связано с тем, что нас интересуют вынужденные колебания в контуре под влиянием некоторого напряжения $\mathcal{E}_\omega e^{-i\omega t}$ (в данном случае речь идет о флуктуационном напряжении). При использовании величины $\omega_1(\omega)$ выражение (10), внутренняя энергия в равновесном контуре*), записывается в виде

$$\begin{aligned} E &= -\frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(\omega, T) \omega d\omega}{\omega_1^2(\omega) - \omega^2} + \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(\omega, T) [d\omega_1^2(\omega)/d\omega]}{\omega_1^2(\omega) - \omega^2} d\omega = \\ &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\omega, T) \frac{\partial}{\partial \omega} [\ln(\omega_1^2(\omega) - \omega^2)] d\omega. \end{aligned} \quad (12)$$

Интегрирование в (12) ведется, очевидно, по вещественной оси ω , на которой подынтегральные выражения не имеют никаких особенностей, поскольку частота ω_1 является комплексной.

Теперь, переходя к общей задаче и основываясь на свойстве ортогональности собственных волн (колебаний) вспомогательной системы (см. в приложении формулу (П.3)), можно утверждать, что связанная с неоднородностями системы энергия флуктуационного поля есть сумма (по собственным частотам вспомогательной задачи) выражений, аналогичных выражению (12) для энергии тепловых шумов в элементарном контуре:

$$E = \frac{i}{2\pi} \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \varphi(\omega, T) \frac{\partial}{\partial \omega} [\ln(\omega_{\alpha}^2(\omega) - \omega^2)]. \quad (13)$$

Соотношение (13) можно записать также в виде (см. (П.11))

$$E = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \varphi(\omega, T) \int \rho(\beta) d\beta \frac{\partial}{\partial \omega} [\ln D(\beta, \omega)]; \quad (13a)$$

здесь $D(\beta, \omega)$ — функция, фигурирующая в дисперсионном уравнении $D(\beta, \omega) = 0$ для собственных частот изучаемой системы, причем β —

*) Здесь не рассматриваются флуктуации в объеме самого сопротивления R , не приводящие к макроскопическому току в цепи и к появлению заряда на обкладках конденсатора. Эта часть энергии пропорциональна объему сопротивления и не связана с неоднородностями в системе.

переменные (пробегающие непрерывный спектр значений), от которых зависят собственные частоты; $\rho(\beta)$ — плотность состояний. Так, например, в случае RCL -контура переменные β вводить не нужно и дисперсионное уравнение имеет вид *)

$$D(\omega) = \omega_1^2(\omega) - \omega^2 = \frac{1}{LC} - i \frac{R}{L} \omega - \omega^2 = 0. \quad (14)$$

В случае задачи о ван-дер-ваальсовом взаимодействии двух полупространств роль переменных β играют компоненты k_x и k_y (см. рис. 1) волнового вектора, поэтому $\rho(\beta) = S/(2\pi)^2$ (S — площадь поверхности) и дисперсионное уравнение для поверхностных волн имеет вид (в случае $l \ll \lambda_0$)

$$D(k_x, k_y, \omega) = 1 - \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} e^{-2\sqrt{k_x^2 + k_y^2}l} = 0. \quad (5a)$$

Отметим, что в теории сил ван-дер-Ваальса, поскольку нас интересует сила взаимодействия $f(l) = -\partial F(l)/\partial l$, функцию $D(\beta, \omega)$ можно определять с точностью до произвольного множителя, могущего быть функцией частоты, но не зависящего от расстояний между телами l (дело в том, что в (13a) входит $\ln D(\beta, \omega)$ и при дифференцировании по l введение этого множителя не меняет результат).

Выражению (13a) соответствует следующая формула для свободной энергии:

$$\begin{aligned} F &= -T \int \frac{E}{T^2} dT = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\Phi(\omega, T)}{\omega} \int \ln D(\beta, \omega) \rho(\beta) d\beta = \\ &= \frac{\hbar}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{e^{\hbar\omega/\kappa T} - 1} \int \rho(\beta) d\beta \ln D(\beta, \omega); \end{aligned}$$

здесь интегралы по частоте в точке $\omega = 0$ понимаются в смысле главного значения. Воспользуемся теперь аналитичностью функции $\ln D(\beta, \omega)$ в верхней части комплексной плоскости для частоты. Такое свойство обусловлено общими аналитическими свойствами диэлектрической проницаемости. Впрочем, уже из простейших соображений ясно, например, что в равновесной системе нули функции $D(\beta, \omega)$ должны находиться в нижней части комплексной плоскости для частоты, что отвечает затухающим собственным волнам. Преобразуя интеграл по частоте в (14) с помощью теоремы о вычетах (контур интегрирования замыкается в верхней полуплоскости), получаем окончательную формулу для свободной энергии флуктуационного поля

$$F = \kappa T \sum'_{n=0} \int \rho(\beta) d\beta \ln D(\beta, i\omega_n), \quad (15)$$

где $\omega_n = (2\pi\kappa T/\hbar)n$ — полюсы функции $\Phi(\omega, T)$, а штрих у знака суммы означает, что член с $n = 0$ берется с половинным весом.

Вернемся теперь к уже обсуждавшемуся примеру о ван-дер-ваальсовых силах в системе, изображенной на рис. 1, при условии $l \ll \lambda_0$ и $T = 0$. При $T \rightarrow 0$ сумма по $\omega_n = (2\pi\kappa T/\hbar)n$ в (15) переходит в интеграл ($d\omega = (2\pi\kappa T/\hbar)dn$) и из (15) получаем

$$E = \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega \int \rho(\beta) d\beta \ln D(\beta, i\omega). \quad (16)$$

*) Из (10) и (14) можно, разумеется, сразу получить формулу (13a), но с помощью приведенных выше рассуждений становится, по нашему мнению, более ясной возможность обобщения (13a) на случай произвольных систем.

Подставляя в (16) выражение (5а), получаем

$$E(l) = S \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \int_{-\infty}^\infty \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2} \ln D(k_x, k_y, i\omega) =$$

$$= S \frac{\hbar}{(2\pi)^2} \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty r dr \ln \left[1 - \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} e^{-2ri} \right], \quad (17)$$

причем в последнем выражении мы перешли к полярным координатам, где $r = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$. Выражение (17) в точности совпадает с (6). Таким образом, формула (15) как раз и является необходимым обобщением выражений (3) на случай поглощающих неоднородных систем.

В дальнейшем мы увидим, что результат (15), по сути дела, является основным соотношением в теории ван-дер-ваальсовых сил между макроскопическими телами. Таким образом, действительно, рассмотрение электрического *RCL*-контура охватывает наиболее существенные черты теории электромагнитных флуктуаций в неоднородных системах. Остались, вместе с тем, недостаточно освещенными вопросы о границах применимости формулы (15) и связи изложенного метода с другими подходами. Целесообразно, кроме того, в более общем виде осветить проблему вычисления с учетом электромагнитных флуктуаций свободной энергии в равновесной среде.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЕЩЕСТВА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ *)

Вопрос об энергии электромагнитного поля в поглощающей среде в рамках электродинамики сплошных сред связан, как известно, с серьезными трудностями. Чтобы написать соответствующее выражение для плотности энергии, нужно, вообще говоря, ввести дополнительные (неуниверсальные) параметры, появляющиеся при микроскопическом рассмотрении конкретных случаев. Формально же трудность связана с невозможностью отделить в общем виде в соотношении Пойнтинга выражение для энергии поля от выражения для тепловых потерь (см., например, ^{27, 28}).

Случай равновесного поля (точнее, равновесной системы «поле + вещество») является в этом смысле одним из исключений, так как при этом в среднем тепловые потери отсутствуют, т. е. поглощение уравновешено испусканием, и указанной трудности для усредненных величин не возникает. Поэтому в принципе имеется возможность подойти к вопросу о термодинамических функциях равновесного флуктуационного электромагнитного поля в поглощающем веществе обычным для электродинамики путем (исходя из соотношения Пойнтинга). Из этого утверждения можно было бы, предполагая, что другие моменты не будут вносить принципиальных затруднений, сделать вывод о том, что термодинамические величины равновесного флуктуационного электромагнитного поля в веществе в конечном счете определяются через единственную характеристику системы — ее диэлектрическую проницаемость. Действительно, во-первых, только диэлектрическая проницаемость входит как характеристика вещества в уравнения Максвелла, и, во-вторых, корреляционные функции флуктуирующих полей и источников флуктуаций с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы в конечном счете выражаются также через диэлектрическую проницаемость. Однако такое заключение на самом деле неточно по следующей причине. В соотношение Пойнтинга входят производные

*) Результаты, приведенные в данной главе и не содержащиеся в цитированной литературе, принадлежат Ю. С. Баранцу.

по времени от энергетических характеристик, а поэтому при непосредственном статистическом усреднении этого соотношения оно в стационарной системе тождественно обращается в нуль. Следовательно, если отправляться от соотношения Пойнтинга, то возникает необходимость сначала рассматривать нестационарную систему и лишь после проведения статистического усреднения по соответствующей функции распределения и интегрирования по времени следует перейти к пределу строго стационарной системы. Конечно, при этом можно ограничиться сколь угодно слабой нестационарностью. Например, естественно рассмотреть квазистационарные процессы, когда нестационарность столь мала, что в каждый момент времени систему можно считать равновесной. По-видимому, в данном случае наиболее целесообразно предполагать, что с течением времени у неидеальной системы изменяется константа связи, т. е. заменить величину заряда электрона e на $g(t)e$. В результате, как мы увидим ниже, оказывается, что окончательные выражения для энергетических характеристик системы связаны не только с диэлектрической проницаемостью реальной системы, но определяются, вообще говоря, интегралами по константе связи g от выражений, содержащих диэлектрическую проницаемость системы, у которой по отношению к изучаемой системе заряд электрона e заменен на величину $(g \cdot e)$.

Использование интегрирования по параметру g позволяет, однако, получить результат и без рассмотрения нестационарной задачи, что сделано ниже. При этом провести интегрирование по константе связи в явном виде без конкретизации системы можно в двух различных по своему физическому смыслу приближениях (см. в связи с этим ниже выражения (48), (56) и их обсуждение). Здесь существенно, что обусловленная неоднородностями часть свободной энергии в этих двух случаях и при оговоренных ниже в разделе б) условиях, которые обычно с хорошей точностью выполняются, сводится к выражению (15). Мы увидим также, что вне рамок этих приближений формула (15), вообще говоря, неточна.

а) Некоторые общие соотношения диэлектрического формализма в квантовой статистике взаимодействующих частиц. Как было сказано, мы не будем опираться на соотношение Пойнтинга, а воспользуемся при микроскопическом рассмотрении равновесной системы «излучение + вещество» следующим методом. Пусть гамильтониан изучаемой системы представлен в виде двух слагаемых $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2$. Введем величину $\hat{\mathcal{H}}(g) = \hat{\mathcal{H}}_1 + + \hat{\mathcal{H}}_2(g) \equiv \hat{\mathcal{H}}_1 + g\hat{\mathcal{H}}_2$. Тогда

$$\Delta F = F[\hat{\mathcal{H}}(1)] - F[\hat{\mathcal{H}}(0)] = \int_0^1 \langle \hat{\mathcal{H}}_2(g) \rangle \frac{dg}{g}; \quad (18)$$

здесь $F[\hat{\mathcal{H}}(1)]$ — свободная энергия рассматриваемой системы, поскольку $\hat{\mathcal{H}}(g)|_{g=1} = \hat{\mathcal{H}}$, а $F[\hat{\mathcal{H}}(0)]$ — свободная энергия системы, у которой, в отличие от изучаемой системы, часть $\hat{\mathcal{H}}_2$ гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}$, как говорят, «выключена» (действительно, $\hat{\mathcal{H}}(g)|_{g=0} = \hat{\mathcal{H}}_1$). Скобки $\langle \ \rangle$ здесь и везде ниже означают статистическое усреднение. В справедливости формулы (18) легко убедиться, например, исходя непосредственно из определения свободной энергии через статистическую сумму. Величину ΔF естественно назвать частью свободной энергии, обусловленной слагаемым $\hat{\mathcal{H}}_2$ в гамильтониане.

Электромагнитное взаимодействие определяет, по существу, все силы взаимодействия, рассматриваемые в статистической физике «обычного»

вещества (ядерная энергия остается при сохранении изотопного состава вещества неизменной). Поэтому мы будем учитывать лишь электромагнитное взаимодействие, причем микроскопический гамильтониан взаимодействия между квантовым электромагнитным полем и частицами в общем случае имеет, как известно, следующий вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = -\frac{1}{c} \int_V \hat{A}_\mu \hat{j}_\mu d\mathbf{r}, \quad (18)$$

где \hat{j}_μ — оператор тока частиц и \hat{A}_μ — оператор вектор-потенциала электромагнитного поля ($\mu = 0, 1, 2, 3$).

Обычно рассматривают часть свободной энергии ΔF , обусловленную полным взаимодействием, т. е. в (18) полагают $\hat{\mathcal{H}}_2 = \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}$. Тогда параметр g соответствует константе связи и разложение по степеням g отвечает одновременно разложению по заряду e , так как везде будет входить лишь величина $(g \cdot e)$.

Нас здесь будет интересовать, однако, часть свободной энергии, обусловленная взаимодействием не с полным полем, а только с флуктуационным электромагнитным полем. Для этого, очевидно, в (18) следует положить $\hat{\mathcal{H}}_2 = \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}, fl}$, где

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}, fl} = -\frac{1}{c} \int_V (\hat{A}_\mu - \langle \hat{A}_\mu \rangle) \hat{j}_\mu d\mathbf{r}; \quad (19a)$$

здесь $\langle \hat{A}_\mu \rangle$ — статистическое среднее значение микроскопического электромагнитного поля. Разложение по параметру g в этом случае связано с учетом по теории возмущений взаимодействия с флуктуационным полем, в то время как вклад всех остальных взаимодействий по предположению учитывается точно. В случае $\langle \hat{A}_\mu \rangle = 0$, конечно, взаимодействие с флуктуационным полем есть одновременно полное взаимодействие.

Из соотношений (18) и (19a) и с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы нетрудно получить соотношения, описывающие связи между термодинамическими характеристиками вещества, обусловленными флуктуациями, и диэлектрической проницаемостью, зависящей от параметра g . Подобным вопросам, так называемому диэлектрическому формализму в квантовой статистике взаимодействующих частиц, посвящены, например, работы ²⁹⁻³¹. В них, однако, пренебрегается, в частности, взаимодействием с равновесным поперечным электромагнитным полем, в силу чего к теории ван-дер-ваальсовых сил результаты работ ²⁹⁻³¹ непосредственно применить нельзя и здесь мы рассмотрим вопрос заново. Величину $\langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}, fl}(g) \rangle = [- (g/c) \int d\mathbf{r} (\hat{A}_\mu - \langle \hat{A}_\mu \rangle) \hat{j}_\mu] = [- (g/c) \int d\mathbf{r} (\hat{A}_\mu - \langle \hat{A}_\mu \rangle) (\hat{j}_\mu - \langle \hat{j}_\mu \rangle)]$ можно выразить в конечном счете через диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega, g)$ системы с гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}(g)$, фигурирующую в уравнениях Максвелла *):

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}) &= \frac{i\omega}{c} \mathbf{B}(\omega, \mathbf{r}), \\ \text{rot } \mathbf{B}(\omega, \mathbf{r}) &= -\frac{i\omega}{c} \int \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega, g) \mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{ext}}(\omega, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (20)$$

*) Везде в дальнейшем для упрощения записи мы будем писать вместо $(\hat{A}_\mu - \langle \hat{A}_\mu \rangle)$ и $(\hat{j}_\mu - \langle \hat{j}_\mu \rangle)$ просто \hat{A}_μ и \hat{j}_μ . Отметим также, что значок \sim отвечает обычно использованию квантовомеханического оператора, но в случае $\hat{\varepsilon}$ этот значок указывает на тензорный характер диэлектрической проницаемости.

Для этой цели — установления связи между $\langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}, \text{fl}}(g) \rangle$ и $\hat{\varepsilon}(g)$ — достаточно воспользоваться флуктуационно-диссипационной теоремой, примененной к корреляционной функции $\langle \hat{A}_\mu \hat{j}_\mu \rangle_\omega$ (см. приложение 2).

Будем использовать калибровку потенциалов $\varphi = 0$. Как следует из приложения 2, имеем

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}, \text{fl}} \rangle &= -\frac{1}{c} \int d\mathbf{r} \langle \hat{A}_i(t, \mathbf{r}) \hat{j}_i(t, \mathbf{r}) \rangle = -\frac{1}{2\pi c} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int d\mathbf{r} \langle \hat{A}_i(\mathbf{r}) \hat{j}_i(\mathbf{r}) \rangle_\omega = \\ &= -\frac{i\hbar}{4\pi^2 c} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\omega^2}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\varepsilon_{il}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') - \\ &\quad - \delta_{il} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \mathcal{D}_{li}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega); \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$\langle \hat{A}_i(t', \mathbf{r}') \hat{j}_k(t, \mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \langle \hat{A}_i(\mathbf{r}') \hat{j}_k(\mathbf{r}) \rangle_\omega e^{i\omega(t' - t)}, \quad (22)$$

а запаздывающая гриновская функция потенциалов удовлетворяет уравнениям Максвелла

$$\begin{aligned} \frac{\omega^2}{c^2} \int d\mathbf{r}'' \varepsilon_{ik}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}'') \mathcal{D}_{kj}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) - \text{rot}_{im} \text{rot}_{mk} \mathcal{D}_{kl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \\ = \frac{4\pi}{c} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (23)$$

Интеграл по частоте ω в (21) можно преобразовать по теореме о вычетах. Учитывая аналитические свойства диэлектрической проницаемости и запаздывающей гриновской функции, видно, что в верхней части комплексной плоскости для частоты подынтегральное выражение в (21) имеет лишь простые полюсы в точках $i\omega_n = i(2\pi kT/\hbar)n$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(g) \rangle &= -\frac{kT}{2\pi c} \sum_{n=0}^{\infty} \omega_n^2 \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, g) - \\ &\quad - \delta_{il} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \mathcal{D}_{li}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega_n, g), \quad \omega_n = \frac{2\pi kT}{\hbar}; \end{aligned} \quad (24)$$

здесь штрих у знака суммы означает, что член с $n = 0$ берется с коэффициентом $1/2$ (этот коэффициент возникает из-за того, что в точке $\omega = 0$ интеграл по частоте в (22) должен пониматься в смысле главного значения, поэтому перед применением теоремы о вычетах удобно воспользоваться известной формулой $\mathcal{P} \frac{1}{\omega} = (\omega + i\varepsilon)^{-1} + i\pi\delta(\omega)$).

Функция $\mathcal{D}_{li}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega_n, g)$ удовлетворяет уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{\omega_n^2}{c^2} \int \varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', i|\omega_n|, g) \mathcal{D}_{lk}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega_n, g) d\mathbf{r}'' + \\ + \text{rot}_{im} \text{rot}_{ml} \mathcal{D}_{lk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_n, g) = -\frac{4\pi}{c} \delta_{ik} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (25)$$

т. е. удовлетворяет аналитически продолженным на мнимую полуось в верхней части комплексной плоскости частоты уравнениям Максвелла для потенциалов поля при выбранной калибровке (как известно, функция $\mathcal{D}_{li}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_n)$ является температурной гриновской функцией электромагнитного поля⁹⁾).

Из (18), (24) получаем выражение для свободной энергии

$$\Delta F = -\frac{\kappa T}{2\pi c} \sum_{n=0}^{\infty} \omega_n^2 \int_0^1 \frac{dg}{g} \int \int dr dr' [\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, g) - \delta_{il} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \mathcal{D}_{lr}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega_n, g). \quad (26)$$

Формулы (25), (26), в принципе, решают поставленную задачу. Вычисляя гриновскую функцию уравнений Максвелла (25) и подставляя ее в (26), мы тем самым определим функциональную зависимость свободной энергии системы от величины $\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, g)$ *).

Так, например, в случае однородной и изотропной системы, после перехода в уравнении (25) к пространственным фурье-компонентам, получаем

$$\mathcal{D}_{il}(\mathbf{k}, \omega_n) = -\frac{4\pi}{c} \left[\frac{\delta_{il} - (k_i k_l / k^2)}{(\omega_n^2 / c^2) \varepsilon_{tr}(i|\omega_n|, \mathbf{k}) + k^2} + \frac{k_i k_l}{(\omega_n^2 / c^2) k^2 \varepsilon_l(i|\omega_n|, \mathbf{k})} \right], \quad (27)$$

где

$$\varepsilon_{ik}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_l(\omega, \mathbf{k}) \frac{k_i k_k}{k^2} + \varepsilon_{tr}(\omega, \mathbf{k}) \left(\delta_{ik} - \frac{k_i k_k}{k^2} \right). \quad (28)$$

Теперь из (26) — (28) можно получить выражение для обусловленной флуктуациями части свободной энергии однородной и изотропной системы

$$\Delta F = 2\kappa TV \sum_{n=0}^{\infty} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \int_0^1 \frac{dg}{g} \left\{ \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_l(i\omega_n, k, g)} \right] + 2 \left[1 - \frac{\omega_n^2 + c^2 k^2}{\omega_n^2 \varepsilon_{tr}(i\omega_n, k, g) + c^2 k^2} \right] \right\}. \quad (29)$$

Формула (29), конечно, уже не зависит от выбора калибровки потенциалов. Из структуры выражения, стоящего в (29) в фигурных скобках, видно, что первое слагаемое можно интерпретировать как обусловленное кулоновским взаимодействием между частицами, а второе — взаимодействием с поперечным равновесным электромагнитным полем (множитель 2 соответствует двум поляризациям поперечного поля).

В случае, когда взаимодействием с поперечным равновесным полем можно пренебречь, для однородной и изотропной системы из (29) получаем

$$\Delta F = \kappa TV \sum_{n=0}^{\infty} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \int_0^1 \frac{d\xi}{\xi} \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_l(k, i\omega_n, \xi)} \right], \quad (30)$$

что совпадает с соответствующим результатом работы ²⁹. Здесь $\xi = g^2$ и учтено, что фактически величина ε_l зависит от квадрата заряда.

Силы взаимодействия между частицами разделим на две категории. К первой будем относить короткодействующие силы. Такие силы быстро (обычно экспоненциально) спадают на расстояниях, больших межатомных (т. е. при $R \gg a$), и в основном определяют сцепление между частицами

*) Следует отметить, что выражение (26) содержит также радиационные поправки, которые действительно можно считать «поправками», только если уже проведена соответствующая перенормировка. Последняя операция будет предполагаться выполненной. При конкретных расчетах необходимость провести перенормировку нужно, конечно, учитывать; в качестве примера это сделано ниже при обсуждении формулы (59) для случая классической плазмы. Как будет видно в дальнейшем, в задачах о ван-дер-ваальсовых силах между телами, когда существенна лишь часть свободной энергии, зависящая от расстояний между телами, подобных вопросов при конкретных расчетах не возникает.

в твердых телах и жидкостях. Характер зависимости таких сил от расстояния не является сколь-нибудь универсальным, а зависит, например, от конкретной структуры электронных оболочек атомов. К другому типу сил электромагнитного происхождения отнесем дальнедействующие силы, которые с увеличением расстояния спадают степенным образом. Такие силы, если они возникают благодаря флуктуациям, как раз и называются молекулярными или ван-дер-ваальсовыми (их называют также дисперсионными силами). Отличительной чертой этих сил является универсальность характера их зависимости от расстояния. Например, как уже упоминалось выше, энергия взаимодействия между двумя атомами, находящимися в основном состоянии, при пренебрежении запаздыванием пропорциональна $1/R^6$, специфичность же атомов сказывается лишь на коэффициенте при $1/R^6$.

Из соотношений (25), (26) в случае неоднородной системы можно, в принципе, определить зависимость свободной энергии от параметров, характеризующих неоднородности, например, от расстояний между телами. Затем простым дифференцированием можно найти и силу взаимодействия между ними. Неуниверсальный характер зависимости короткодействующих сил от расстояния сказывается в том, что при учете пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости в неоднородных системах общее решение уравнений Максвелла (25) неизвестно (имеется в виду решение, полученное без предположения о конкретном виде функции $\epsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$). Действительно, из простейших соображений ясно, что силы, действующие на расстояниях порядка межатомных, обусловлены взаимодействием через электромагнитное поле с длинами волн $\lambda \gtrsim a$ (в конденсированных веществах при обычных условиях $a \sim 10^{-8} - 10^{-7}$ см), а на расстояниях, много больших межатомных, — взаимодействием посредством электромагнитного поля с длинами волн $\lambda \gg a$. Поскольку учет пространственной дисперсии, которая приводит к соответствующей зависимости ядра $\epsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ от \mathbf{r} и \mathbf{r}' , необходим как раз при рассмотрении взаимодействия с коротковолновым электромагнитным полем (полем с $\lambda \sim a$), то при определении короткодействующих сил пространственную дисперсию всегда нужно учитывать, причем без разложения по параметру a/λ . Вместе с тем можно надеяться, что при рассмотрении вклада в свободную энергию, обусловленного только взаимодействием с длинноволновой частью равновесного электромагнитного поля, возникнут существенные упрощения, связанные с возможностью в этом случае (т. е. при $a/\lambda \ll 1$) использовать при рассмотрении влияния пространственной дисперсии теорию возмущений. Мы увидим, что подобное ожидание оправдывается. В результате оказывается, что при изучении только вклада, обусловленного взаимодействием через длинноволновое поле, мы ограничиваемся рассмотрением вклада в термодинамические характеристики лишь ван-дер-ваальсовых сил. Возникающие упрощения по сравнению с рассмотренным выше общим случаем (см. (25), (26)) физически связаны с упомянутой универсальностью дальнедействующих сил.

Микроскопический подход к теории ван-дер-ваальсовых сил между макроскопическими телами фактически уже был развит в ^{6,7} и подробно изложен в ^{8,9}. Мы уже упоминали, что в этих работах получено, в частности, выражение для тензора напряжений длинноволнового флуктуационного электромагнитного поля в веществе, нахождение которого сводится к определению гриновских функций для уравнений Максвелла в среде. Но свободная энергия представлена в этих работах в виде бесконечного ряда, который в силу его весьма сложной структуры практически нельзя использовать для решения конкретных задач. Между тем, как мы увидим, метод разложения решений уравнений Максвелла по собственным функ-

циям вспомогательной задачи (см. приложение 1) оказывается здесь весьма эффективным и позволяет, фактически, свести ряд для свободной энергии к достаточно простому выражению. Последнее в теории ван-дер-ваальсовых сил обычно сводится к формуле (15) ¹⁷. В частном случае прозрачных сред это, конечно, означает, что (в остальном в рамках приближений, сделанных при получении формулы (15)) мы приходим к планковской формуле с учетом нулевых колебаний (3).

б) Вклад длинноволнового равновесного электромагнитного поля в термодинамические характеристики конденсированных тел. Вклад в свободную энергию системы, обусловленный взаимодействием посредством длинноволнового электромагнитного поля, можно представить аналогично (18) в виде

$$\Delta F_{\text{дл}} = F - F_0 = \int_0^1 \frac{d\zeta}{\zeta} \langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{int 1}}(\zeta) \rangle, \quad (31)$$

где $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{int 1}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{int 2}}$ — гамильтониан системы, $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int 1}}$ — гамильтониан взаимодействия частиц с длинноволновыми компонентами поля, $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int 2}}$ — гамильтониан взаимодействия с коротковолновыми компонентами поля, F_0 — свободная энергия системы без учета взаимодействия частиц через длинноволновое поле и $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int 1}}(\zeta) \equiv \zeta \hat{\mathcal{H}}_{\text{int 1}}$. Таким образом, например, для $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int 1}}$ имеем

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int 1}} = -\frac{1}{c} \int d\mathbf{r} \hat{A}_{j\text{дл}}(\mathbf{r}, t) \hat{j}_j(\mathbf{r}, t), \quad (32)$$

$$\hat{A}_{j\text{дл}}(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega_1} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hat{A}_j(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (33)$$

где область Ω_1 содержит лишь векторы \mathbf{k} , удовлетворяющие условию $|\mathbf{k}| \leq k_0$. Параметр k_0 введен здесь таким образом, что объем k_0^3 порядка масштаба «физически бесконечно малого объема», т. е. $a \ll 1/k_0 \ll l$, где l — величина порядка макроскопического масштаба, а a — порядка межатомных размеров.

В теории сил ван-дер-Ваальса обрезаящий параметр k_0 входит только лишь на промежуточном этапе рассмотрения. Дело в том, что, как уже упоминалось, основной вклад в силу взаимодействия определяется длинами волн $\lambda \gtrsim l$ (l — расстояние между телами), при этом вклад от области $\lambda \leq k_0^{-1}$ оказывается экспоненциально малым, в силу чего в конечных результатах можно положить $k_0 \rightarrow \infty$.

Аналогично (24) получаем

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{int 1}}(\zeta) \rangle = -\frac{\kappa T}{2\pi c} \sum_{n=0}^{\infty} \omega_n^2 \zeta^2 \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, \zeta) - \delta_{ii} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \mathcal{D}_{ii}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega_n, \zeta), \quad \omega_n = \frac{2\pi \kappa T}{\hbar} n. \quad (34)$$

Введем, как это обычно делают, величину

$$\Pi_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_n, \zeta) = \frac{\omega_n^2}{4\pi c} [\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i|\omega_n|, \zeta) - \delta_{ii} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')], \quad (35)$$

представляющую собой ядро поляризационного оператора. Уравнение (25) для гриновской функции удобно записать в интегральной форме, т. е.

в виде уравнения Дайсона. Для входящей в выражение (34) гриновской функции $\mathcal{D}_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_n, \zeta)$ длинноволнового электромагнитного поля это уравнение в операторной форме имеет вид

$$\mathcal{D}(\zeta) = \mathcal{D}^{(0)} + \zeta^2 \mathcal{D}^{(0)} \Pi(\zeta) \mathcal{D}(\zeta), \quad (36)$$

где $\mathcal{D}^{(0)}$ — гриновская функция электромагнитного поля в вакууме (см.^{8,9}). Ядро $\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, \zeta)|_{\zeta=1} = \varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n)$ представляет собой диэлектрическую проницаемость вещества, в то время как $\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, \zeta)|_{\zeta=0}$ — диэлектрическую проницаемость при пренебрежении вкладом от взаимодействия с длинноволновым флуктуационным полем. Необходимо иметь, однако, в виду, что при учете пространственной дисперсии полностью игнорировать вклад в диэлектрическую проницаемость от длинноволнового флуктуационного поля, вообще говоря, нельзя. По этой причине мы будем считать, что $\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, \zeta)|_{\zeta=0} = \varepsilon_{il}(\mathbf{r}, i\omega_n) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, но отметим здесь, что это предположение не является существенным с точки зрения математических выкладок. Таким образом, если в каком-либо конкретном случае длинноволновое флуктуационное поле не влияет сколько-нибудь существенно на свойство пространственной дисперсии вещества, а значит, пространственную дисперсию величины $\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, \zeta)|_{\zeta=0}$ можно учитывать, то, например, вместо результата (48) следует писать формулу, формально в точности совпадающую с (56) (см. ниже). Что касается величины $\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \omega)$, то в большинстве конденсированных тел вклад длинноволнового флуктуационного поля в эту величину крайне мал по сравнению с вкладом от коротковолновых флуктуаций и сил нефлуктуационного происхождения. Этим мы и воспользуемся ниже. Из (31), (34) получим выражение для вклада длинноволнового флуктуационного поля в вещество в свободную энергию системы

$$\Delta F_{\text{дл}} = -2\kappa T \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^1 \frac{d\zeta}{\zeta} \zeta^2 \text{Sp}(\Pi(\zeta) \mathcal{D}(\zeta)), \quad (37)$$

где мы использовали операторные обозначения. Определяя гриновскую функцию из уравнения (36) и подставляя ее в (37), мы тем самым определим зависимость величины $\Delta F_{\text{дл}}$ от диэлектрической проницаемости и от параметров, характеризующих неоднородности в системе. До сих пор, однако, мы не получили каких-либо существенных упрощений по сравнению с (25), (26). Такие упрощения возникают, если воспользоваться теорией возмущений при учете вклада длинноволнового флуктуационного поля в диэлектрическую проницаемость. В нашем случае это соответствует разложению диэлектрической проницаемости по параметру ζ .

Отметим, что из сказанного отнюдь не следует, что и гриновскую функцию нужно определять в том же порядке теории возмущений, что и диэлектрическую проницаемость. Действительно, всякое изменение электромагнитных свойств среды в некоторой малой области приводит в силу уравнений Максвелла к изменению поля и вне этой области. Поэтому свойства гриновской функции для уравнений Максвелла определяются, вообще говоря, весьма большими макроскопическими масштабами, в то время как свойства диэлектрической проницаемости обычно в конденсированных телах в основном определяются размерами порядка межатомных. По этой причине гриновскую функцию длинноволнового поля следует определять из уравнений Максвелла (например, написанных в форме (36)).

Итак, пренебрежем вкладом от взаимодействия с длинноволновым флуктуационным полем в диэлектрическую проницаемость, т. е. положим

$$\varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, \zeta) \approx \varepsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, 0) \approx \varepsilon_{il}(\mathbf{r}, i\omega_n) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

а значит, будем считать поляризационный оператор не зависящим от ζ (пренебрежение пространственной дисперсией соответствует учету только диполь-дипольных ван-дер-ваальсовых сил). В этом приближении, дифференцируя обе части уравнения (36) по параметру ζ , получаем следующее операторное соотношение:

$$\Pi \mathcal{D}(\zeta) = \frac{1}{2\zeta} \mathcal{D}^{-1}(\zeta) \frac{\partial \mathcal{D}(\zeta)}{\partial \zeta}. \quad (38)$$

Используя (38), в выражении (37) можно провести явное интегрирование по параметру ζ :

$$\Delta F = -\kappa T \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^1 d\zeta \operatorname{Sp} \left(\mathcal{D}^{-1}(\zeta) \frac{\partial \mathcal{D}(\zeta)}{\partial \zeta} \right) = -\kappa T \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{Sp} [\ln (\mathcal{D} \mathcal{D}^{(0)-1})], \quad (39)$$

где $\operatorname{Sp} \ln \mathcal{D}$ определяется выражением для его вариации

$$\begin{aligned} \delta \{\operatorname{Sp} \ln \mathcal{D}\} &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \mathcal{D}_{ik}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_n) \delta \mathcal{D}_{hi}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \omega_n), \\ \mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_n) &\equiv \mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_n, \zeta) |_{\zeta=1}. \end{aligned} \quad (40)$$

При $\zeta = 1$ уравнение (36) принимает вид

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}^{(0)} + \mathcal{D}^{(0)} \Pi \mathcal{D}, \quad (41)$$

что соответствует обычным уравнениям Максвелла для потенциалов

$$\begin{aligned} \frac{\omega_n^2}{c^2} \varepsilon_{il}(\mathbf{r}, i\omega_n) \mathcal{D}_{lk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_n) + \operatorname{rot}_{im} \operatorname{rot}_{ml} \mathcal{D}_{ik}'(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_n) = \\ = -\frac{4\pi}{c} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ik}. \end{aligned} \quad (42)$$

Соотношения (39), (42) определяют связь между свободной энергией длинноволнового поля и «истинной» диэлектрической проницаемостью системы*), а также параметрами, характеризующими неоднородности в системе. Теперь уже оказывается возможным разделить задачу о взаимодействии между телами на две в известных пределах независимые задачи: на определение универсальной зависимости термодинамических характеристик системы (например, свободной энергии) от расстояний между телами и на определение диэлектрической проницаемости неоднородной системы (если рассматриваемая система состоит из нескольких однородных тел, то последняя задача сводится, конечно, к определению диэлектрической проницаемости каждого тела). В теории ван-дер-ваальсовых сил данные о диэлектрических характеристиках вещества обычно берут из эксперимента или же используют более или менее простые экстраполяционные выражения для $\varepsilon_{ij}(\omega)$, причем параметры в этих выражениях опять можно определить лишь на основе экспериментальных данных. В наши цели не входит обзор подобных численных расчетов, а также соответствующей экспериментальной ситуации; ограничимся здесь лишь ссылками на статьи^{32-38, 82} и указанную там литературу.

Получим теперь из (39) выражение для изменения свободной энергии длинноволнового флуктуационного поля при малом изменении диэлектрической проницаемости системы.

Из (41) следует соотношение

$$\mathcal{D}^{-1} \delta \mathcal{D} = \delta \Pi \mathcal{D}, \quad (43)$$

*) Имеется в виду проницаемость, соответствующая реальному взаимодействию между частицами, но в которой пренебрежено вкладом от длинноволновых флуктуаций.

с помощью которого, и учитывая определение (35), из (39) получаем

$$\delta F_{\text{дл}} = -\frac{\kappa T}{4\pi c} \sum_{n=0}^{\infty} \omega_n^2 \int d\mathbf{r} \mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_n) \delta \varepsilon_{ki}(\mathbf{r}, i\omega_n). \quad (44)$$

Выражение (44) совпадает с формулой (30.2) в ⁸ (см. также формулу (3.15) в ⁸), которая является исходной для получения всех других результатов теории сил ван-дер-Ваальса, приведенных в ^{8, 9}.

Чтобы прийти в излагаемом подходе к формуле (15) «простой теории», нам будет удобно снова использовать метод разложения по собственным волнам вспомогательной системы. Согласно (П.8) гриновская функция уравнений Максвелла (42) представляется в виде следующего ряда:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_n) &= \frac{4\pi c}{\omega_n^2} \sum_{\alpha} \frac{\omega_{\alpha}^2(i|\omega_n l)}{\omega_{\alpha}^2(i|\omega_n l) + \omega_n^2} \times \\ &\times \frac{\Phi_{\alpha i}^E(i|\omega_n l, \mathbf{r}) \Phi_{\alpha k}^E(i|\omega_n l, \mathbf{r}')}{N_{\alpha}(i|\omega_n l)} - \frac{4\pi c}{\omega_n^2} \varepsilon_{ik}^{-1}(i|\omega_n l, \mathbf{r}, \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (45)$$

Из (44), (45) и (П.4) получаем

$$\begin{aligned} \delta F_{\text{дл}} &= \kappa T \delta \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\alpha} \ln \left[1 + \frac{\omega_{\alpha}^2(i\omega_n)}{\omega_n^2} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha} \ln \frac{\omega_{\alpha}(0)}{[\omega]} + \sum_{n=0}^{\infty} \int d\mathbf{r} \ln \det \|\varepsilon_{ik}(i\omega_n, \mathbf{r})\| \right\}; \end{aligned} \quad (46)$$

здесь использована также справедливая для матриц формула (вывод см., например, в ³⁹, гл. 4, приложение А)

$$\text{Sp} \ln \hat{\varepsilon} = \ln \det \|\varepsilon_{ik}\|. \quad (47)$$

Величина $[\omega]$, входящая в (46), — некоторая величина размерности частоты, исчезающая при варьировании. Из сравнения с (П.12) следует, что в (46) входит функция из дисперсионного уравнения для собственных волн в системе, однозначно задаваемая определенным в Приложении способом. Таким образом, из (46) получаем

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{дл}} &= \kappa T \sum_{n=0}^{\infty} \left[\int \rho(\beta) d\beta \ln D(\beta, i\omega_n) + \right. \\ &\quad \left. + \int d\mathbf{r} \ln \det \|\varepsilon_{ik}(i\omega_n, \mathbf{r})\| \right] + C_0, \end{aligned} \quad (48)$$

где не зависящие от диэлектрических характеристик системы величины C_0 и $[\omega]$ определяются с помощью естественного требования, чтобы при переходе к вакууму (т. е. при $\varepsilon_{ik} \rightarrow \delta_{ik}$) выражение (48) образовалось в нуль. При этом для двух поперечных волн можно положить $[\omega]_{ch} = \kappa T / \hbar$

$$\begin{aligned} \Delta F|_{\varepsilon_{ik} \rightarrow \delta_{ik}} &= \kappa T V \int 2 \frac{dk}{(2\pi)^3} \left[\ln \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{c^2 k^2}{\omega_n^2} \right) + \ln \frac{ck}{[\omega]} \right] + C_1 = \\ &= V \int 2 \frac{dk}{(2\pi)^3} \kappa T \ln \left(2 \text{sh} \frac{\hbar ck}{2\kappa T} \right) + C_1 \equiv F_{\text{планк}} + C_1 = 0, \end{aligned} \quad (49)$$

откуда $C_1 = -F_{\text{планк}}$.

Таким образом, мы получили формулу (48), определяющую вклад дальнедействующих сил в свободную энергию системы. В случае однородной и изотропной системы из (48) получаем

$$\Delta F = \kappa T V \int_{\Omega_1} \frac{dk}{(2\pi)^3} \sum_{n=0}^{\infty} \ln \left[\varepsilon(i\omega_n) \left(\frac{\omega_n^2 \varepsilon(i\omega_n) + c^2 k^2}{\omega_n^2 + c^2 k^2} \right)^2 \right]. \quad (50)$$

В применении к теории ван-дер-ваальсовых сил между макроскопическими телами выражение (48) можно в большинстве случаев упростить, так как вклад в силу взаимодействия дают лишь члены, зависящие от расстояний между телами. Если объемы и диэлектрические проницаемости тел не изменяются сколь-нибудь существенно при перемещении тел друг относительно друга*), то нетрудно убедиться, что член $\int dr \ln \det \|\varepsilon_{ik}(\mathbf{r})\|$ не зависит от расстояний между телами. По этой причине вместо (48) можно использовать выражение (15)

$$F_{B-\partial, -B} = \kappa T \sum_{n=0}^{\infty} \int \rho(\beta) d\beta \ln D(\beta, i\omega_n),$$

полученное нами в гл. 2 с помощью более простых, но, правда, менее строгих рассуждений. Напомним, что в (15) функцию $D(\beta, i\omega_n)$ из дисперсионного уравнения для поверхностных волн уже не обязательно определять однозначным образом, а можно выбирать с точностью до умножения на произвольную функцию, не зависящую от расстояний между телами.

В литературе высказывалось мнение^{17, 64, 83, 99, 113}, что формула (15) или эквивалентные ей результаты справедливы и при использовании точной диэлектрической проницаемости**) $\varepsilon|_{\xi=1}$ (в частности, при точном учете пространственной дисперсии) системы. Это привело некоторых авторов к недостоверным результатам^{83, 99, 113}, поскольку в общем случае такое утверждение является необоснованным и, по нашему мнению, неправильным.

Действительно, из уравнения (36) нетрудно получить следующее соотношение:

$$\frac{\partial \mathcal{D}(\xi)}{\partial \xi} = 2\xi \mathcal{D}(\xi) \Pi(\xi) \mathcal{D}(\xi) + \xi^2 \mathcal{D}(\xi) \frac{\partial \Pi(\xi)}{\partial \xi} \mathcal{D}(\xi), \quad (51)$$

откуда следует, что

$$\text{Sp} [\Pi(\xi) \mathcal{D}(\xi)] = \frac{1}{2\xi} \text{Sp} \left[\mathcal{D}^{-1}(\xi) \frac{\partial \mathcal{D}(\xi)}{\partial \xi} \right] - \frac{\xi}{2} \text{Sp} \left[\frac{\partial \Pi(\xi)}{\partial \xi} \mathcal{D}(\xi) \right]. \quad (52)$$

Преобразуем с помощью (52) выражение (37) для вклада равновесного длинноволнового поля в свободную энергию к виду

$$\Delta F = -\kappa T \sum_{n=0}^{\infty} \text{Sp} \ln [\mathcal{D}(\mathcal{D}^{(0)})^{-1}] + \kappa T \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \xi^2 d\xi \text{Sp} \left[\frac{\partial \Pi(\xi)}{\partial \xi} \mathcal{D}(\xi) \right]. \quad (53)$$

Из сравнения (53) с (39) видно, что, в частности, при учете пространственной дисперсии формулу (15), вообще говоря, нельзя рассматривать как точное выражение, служащее для определения ван-дер-ваальсовых сил.

*) В принципе зависимость проницаемости тел от расстояния между ними вполне возможна (см.¹¹⁶), но обычно очень мала.

**) Высказывается также мнение¹¹², которое сводится к большой недооценке области применимости результатов общей теории ван-дер-ваальсовых сил. Автор работы¹¹² приходит к неправильным утверждениям, так как не делает различия между свободной энергией, обусловленной всем взаимодействием, и частью свободной энергии, обусловленной взаимодействием только с длинноволновыми компонентами поля.

Тем не менее формулы (39) и (15) могут иметь более широкую область применимости, чем это было указано выше. Рассмотрим, например, плазмоподобные среды. В этом случае, в отличие от большинства других, пространственная дисперсия может оказаться значительной уже на больших расстояниях. Вместе с тем, как будет сейчас показано, в случае плазмы формула (15) может оказаться хорошим приближением и при учете пространственной дисперсии.

Физическая причина, вследствие которой случай плазмоподобных сред при рассмотрении учета пространственной дисперсии является выделенным, вполне ясна. Рассмотренное выше разложение по параметру ζ соответствует разложению по вкладу дальнедействующих сил в свободную энергию системы. При этом точно учитывается влияние сил, действующих на малых расстояниях, на характер взаимодействия на далеких расстояниях; вследствие этого в конечные выражения и вошла диэлектрическая проницаемость системы. В случае плазмы разделение гамильтониана взаимодействия на взаимодействие с длинноволновым полем и с коротковолновым соответствует разделению на дальние взаимодействия и на соударения. Однако, и это существенно, в ряде известных случаев соударениями в плазме можно вообще пренебречь, в то время как учет пространственной дисперсии может оказаться необходимым с самого начала. Формально это видно, например, из того факта, что продольная статическая диэлектрическая проницаемость плазмы имеет особенность при $k \rightarrow 0$ (действительно, $\epsilon_l(0, k) = 1 + (k_0^2/k^2)$). В бесстолкновительной плазме, как известно, можно ограничиться так называемым «петлевым» приближением, когда диэлектрическая проницаемость вычисляется лишь при учете членов, пропорциональных квадрату заряда (в случае большинства конденсированных тел это недопустимо). Нетрудно убедиться, что в таком приближении для всей свободной энергии плазмы справедливы, например, выражения (44), (48), в которых при этом следует учитывать пространственную дисперсию. Действительно, с разложением по заряду связано разложение по введённому выше параметру g (см. (18)). Если в соотношениях (25), (26) положить

$$\epsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n, g) - \delta_{il}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \approx g^2 [\epsilon_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n) - \delta_{il}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')], \quad (54)$$

то мы получаем уравнения, формально полностью совпадающие с (36), (37). Дальнейший вывод, повторяющий шаг за шагом путь получения формул (44), (48) с той лишь разницей, что учитывается пространственная дисперсия, приводит к выражениям

$$\delta F = -\frac{\kappa T}{4\pi c} \sum_{n=0}^{\infty} \omega_n^2 \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_n) \delta\epsilon_{ki}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, i\omega_n), \quad (55)$$

$$\Delta F = \kappa T \sum_{n=0}^{\infty} \left[\int \rho(\beta) d\beta \ln D(\beta, i\omega_n) + \text{Sp} \ln \epsilon_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega_n) \right] + C. \quad (56)$$

Формулы (55), (56) справедливы, вообще говоря, для неоднородной и анизотропной равновесной плазмы при произвольной температуре и других параметрах (в частности, при наличии внешнего магнитного поля), если только применимо сделанное «петлево» приближение.

Если объемы и диэлектрические проницаемости тел не зависят от расстояния между ними, то величина $\text{Sp} \ln \hat{\epsilon}$ не зависит от расстояний между телами и при рассмотрении ван-дер-ваальсова взаимодействия мы снова приходим к формуле (15),

В случае однородной и изотропной плазмы из (56) получаем выражение

$$\Delta F = \kappa T V \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \sum_{n=0}^{\infty} \ln \left[\varepsilon_l(i\omega_n, k) \left(\frac{\omega_n^2 \varepsilon_{tr}(i\omega_n, k) + c^2 k^2}{\omega_n^2 + c^2 k^2} \right)^2 \right]. \quad (57)$$

В случае вырожденной плазмы ($T = 0$) из (57) получаем выражение для энергии основного состояния

$$E_0 = E_{0 \text{ влд}} + \hbar V \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \ln \left[\varepsilon_l(i\omega, k) \left(\frac{c^2 k^2 + \omega^2 \varepsilon_{tr}(i\omega, k)}{c^2 k^2 + \omega^2} \right)^2 \right]. \quad (58)$$

При пренебрежении взаимодействием через поперечное равновесное электромагнитное поле выражение (58) согласуется с известной формулой Гелл-Манна и Бракера для корреляционной части энергии вырожденного электронного газа (см., например, ¹¹⁵).

Как известно, при рассмотрении взаимодействия через квантовое поле в получаемых выражениях для энергии и свободной энергии учитываются и поправки к собственной энергии частиц.

В ряде задач эта энергия может представлять реальный физический интерес. Однако в большинстве случаев энергия «самодействия» не имеет отношения к рассматриваемым вопросам и должна быть исключена (подробнее см., например, ⁴², § 12). В задачах о ван-дер-ваальсовом взаимодействии, когда существенна часть энергии, зависящая от расстояний между телами, энергия самодействия не дает вклада в силу взаимодействия и подобных вопросов не возникает вовсе. В некоторых же других задачах, вообще говоря, следует помнить о необходимости выделить поправки к собственной энергии.

Рассмотрим в качестве иллюстрации случай классической бесстолкновительной плазмы, который соответствует переходу в формуле (57) к пределу высоких температур. При этом в (57) в сумме по частотам $\omega_n = (2\pi\kappa T/\hbar)n$ можно ограничиться лишь первым членом с $n = 0$ и использовать известное выражение для статического предела продольной проницаемости электронной плазмы $\varepsilon_l(0, k) = 1 + (4\pi e^2 N/\kappa T k^2)$, где N — концентрация электронов. Тогда из (57) для энергии получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{влд}} &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F_{\text{влд}}}{T} \right) = \\ &= \frac{e^2 N V}{\pi} \left[\int_0^{k_{\text{max}}} dk - \int_0^{k_{\text{max}}} \frac{4\pi e^2 N/\kappa T}{k^2 + (4\pi e^2 N/\kappa T)} dk \right]. \quad (59) \end{aligned}$$

Поскольку влияние столкновений не учитывается, в качестве k_{max} следует взять величину порядка $\kappa T/e^2$. При этом во втором слагаемом в (59), поскольку основной вклад в интеграл определяется значениями $k \ll k_{\text{max}}$, верхний предел интегрирования можно распространить до бесконечности. Таким образом, для энергии на одну частицу получаем

$$\Delta \left(\frac{E_{\text{влд}}}{NV} \right) = \alpha \kappa T - |e^3| \sqrt{\frac{\pi N}{\kappa T}}. \quad (60)$$

Первый член в (60) должен быть включен в кинетическую энергию частицы, что связано с необходимостью перенормировки массы при рассмотрении самодействия заряда в классической электродинамике. Поэтому окончательно получаем

$$\frac{E_{\text{влд}}}{NV} = \frac{3}{2} \kappa T - |e^3| \sqrt{\frac{\pi N}{\kappa T}}. \quad (61)$$

Формула (61) представляет собой известное выражение для энергии частицы в бесстолкновительной классической плазме (ср., например, ⁴⁶, формула (53.4)).

В заключение этой главы отметим, что, например, результаты работ ⁵⁰, где используется приближение, названное авторами декорреляционным, не являются каким-либо обобщением уже рассмотренных выше результатов. Наоборот, в связи с определенной конкретизацией в микроскопической модели результаты работ ⁵⁰ имеют более узкую область применимости. Подчеркнем также, что в тех случаях, когда модельное микроскопическое рассмотрение не выходит за рамки приближений, используемых в изложенной выше общей теории, то оно сводится, по существу, лишь к микрорасчету диэлектрической проницаемости. Поэтому использование, например, модели Друде ^{51-55, 75, 86} (модели связанных осцилляторов) при выводе каких-либо общих формул, конечно, является излишним и очень грубым приближением. В то же время использование моделей при рассмотрении какой-либо конкретной ситуации с целью получения оценок коэффициентов, фигурирующих в общих формулах, может оказаться удобным.

4. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ СИЛЫ МЕЖДУ ТЕЛАМИ

Ван-дер-ваальсовы силы, действующие на далеких расстояниях $l \gg a$, обычно по своей величине существенно меньше сил, действующих на малых расстояниях в конденсированных средах. По этой причине учет ван-дер-ваальсовых сил в конденсированной среде представляет интерес в основном лишь в тех случаях, когда дальнедействующий характер сил приводит к качественно новым явлениям. Одним из таких известных эффектов является неаддитивность энергии системы, состоящей из нескольких макроскопических, но в среднем нейтральных тел. Другими словами, речь идет о ван-дер-ваальсовом взаимодействии между макроскопическими телами. Если ограничиться изучением медленнее всего спадающей с расстоянием части взаимодействия, т. е. рассматривать только диполь-дипольные ван-дер-ваальсовы силы, и если объемы и диэлектрические проницаемости тел не изменяются при перемещении их друг относительно друга (это соответствует обычной постановке вопроса), то, как следует из гл. 2, 3, для решения задачи можно воспользоваться формулой (15). Более того, как ясно из сказанного выше в связи с обсуждением выражения (53), в формуле (15), вообще говоря, частично учтены и недипольные силы. В настоящем разделе мы приведем в качестве примера применение формулы (15) к двум наиболее известным задачам теории ван-дер-ваальсовых сил: к задаче о взаимодействии между телами, когда их размеры много больше расстояния между ними, и к задаче, соответствующей противоположному случаю, когда размеры тел много меньше расстояния между ними. Разумеется, применяемые общие формулы позволяют определять взаимодействие между телами и при произвольном соотношении между размерами тел и расстоянием между ними — требуется только, чтобы расстояние между телами имело макроскопический размер. Решение подобных задач, когда следует детальнее конкретизировать форму взаимодействующих тел, проводится, например, в ^{65, 68, 71-73, 75, 78-80, 85}.

а) Взаимодействие между макроскопическими телами, размеры которых велики по сравнению с расстояниями между ними. 1) *Изотропные системы*. В случае, когда поверхности двух твердых тел сближены до расстояний, много меньших размеров самих тел, сила взаимодействия между ними может быть целиком сведена к силам, действующим в области узкой щели,

разделяющей оба тела. Постановка задачи при этом обычно сводится к рассмотрению системы, изображенной на рис. 1 (щель между телами может быть заполнена жидкостью).

Нетрудно найти дисперсионное уравнение для поверхностных волн в такой системе. Для фурье-компонент

$$\mathbf{E}(k_x, k_y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dy e^{-i(ux+vy)} \mathbf{E}(x, y, z) \quad (62)$$

получаем уравнение

$$\frac{d^2 \mathbf{E}}{dz^2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_p - r^2 \right) \mathbf{E} = 0 \quad (p = 1, 2, 3), \quad (63)$$

где $r^2 = k_x^2 + k_y^2$.

Решение уравнения (63), соответствующее поверхностному типу волн, следует искать в виде

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E}_1 &= \mathbf{a}_1 e^{\rho_1 z}, & z \leq 0, \\ \mathbf{E}_2 &= \mathbf{b}_2 e^{-\rho_2 z}, & z \geq l, \\ \mathbf{E}_3 &= \mathbf{a}_3 e^{\rho_3 z} + \mathbf{b}_3 e^{-\rho_3 z}, & 0 \leq z \leq l, \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

$$\rho_p^2 = r^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_p(\omega), \quad \operatorname{Re} \rho_p \geq 0 \quad (p = 1, 2, 3).$$

Сшивая решения на границах сред, получаем два дисперсионных уравнения соответственно для TE - и TH -волн

$$\begin{aligned} D_1(r, \omega) &= 1 - \frac{(\rho_3 - \rho_1)(\rho_3 - \rho_2)}{(\rho_3 + \rho_1)(\rho_3 + \rho_2)} e^{-2\rho_3 l} = 0, \\ D_2(r, \omega) &= 1 - \frac{(\varepsilon_1 \rho_3 - \varepsilon_3 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 - \varepsilon_3 \rho_2)}{(\varepsilon_1 \rho_3 + \varepsilon_3 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 + \varepsilon_3 \rho_2)} e^{-2\rho_3 l} = 0. \end{aligned} \quad (65)$$

Формула (15) в рассматриваемом случае принимает вид

$$F_{B-\partial.-B} = \kappa T S \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{2\pi r dr}{(2\pi)^2} \ln [D_1(i\omega_n, r) D_2(i\omega_n, r)], \quad (66)$$

где S — площадь соприкасающейся поверхности одного из тел. Окончательно из (65), (66) получаем следующее выражение для свободной энергии:

$$\begin{aligned} F_{B-\partial.-B} &= S \frac{\kappa T}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} r dr \left\{ \ln \left[1 - \frac{(\rho_3 - \rho_1)(\rho_3 - \rho_2)}{(\rho_3 + \rho_1)(\rho_3 + \rho_2)} e^{-2\rho_3 l} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \ln \left[1 - \frac{(\varepsilon_1 \rho_3 - \varepsilon_3 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 - \varepsilon_3 \rho_2)}{(\varepsilon_1 \rho_3 + \varepsilon_3 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 + \varepsilon_3 \rho_2)} e^{-2\rho_3 l} \right] \right\}, \quad (67) \end{aligned}$$

откуда для силы, действующей на единицу площади второго тела, получаем (сила на первое тело отличается, разумеется, лишь знаком)

$$\begin{aligned} f(l) &= -\frac{\partial F(l)}{\partial l} = \frac{\kappa T}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} r dr \rho_3 \left\{ \left[1 - \frac{(\rho_3 + \rho_1)(\rho_3 + \rho_2)}{(\rho_3 - \rho_1)(\rho_3 - \rho_2)} e^{2\rho_3 l} \right]^{-1} + \right. \\ &\quad \left. + \left[1 - \frac{(\varepsilon_1 \rho_3 + \varepsilon_3 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 + \varepsilon_3 \rho_2)}{(\varepsilon_1 \rho_3 - \varepsilon_3 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 - \varepsilon_3 \rho_2)} e^{2\rho_3 l} \right]^{-1} \right\}. \quad (68) \end{aligned}$$

Выражение (68) после перехода к новой переменной интегрирования p (здесь $r = (\omega_n/c) \sqrt{\varepsilon_3(i\omega_n)(p^2 - 1)}$) и введения обозначений

$$s_j^2 = \frac{c^2}{\varepsilon_3(i\omega_n) \omega_n^2} \rho_j^2(i\omega_n) \quad (j = 1, 2, 3)$$

принимает вид, в точности совпадающий с приведенным в 8, 9.

Подробный анализ выражения для силы взаимодействия (68) приведен в ⁸, а некоторые дополнительные замечания имеются в ³⁴; для удобства читателя приведем здесь основные из этих результатов, ограничившись при этом лишь простейшей аргументацией.

В рассматриваемой задаче имеются три характерных независимых параметра размерности частоты: c/l , $\kappa T/\hbar$ и ω_0 (величина $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ — характеристика спектров поглощения рассматриваемых тел). Если ω_c — такая (единственная) частота, что основной вклад во взаимодействие определяется частотами $\omega \sim \omega_c$, то из простых соображений размерности свободную энергию при этом можно записать в виде (см. также ⁶⁰)

$$F = a \frac{\hbar \omega_c}{l^2} S, \quad (69)$$

где a — численный множитель.

Влиянием температуры можно пренебречь (флуктуации носят чисто квантовый характер), если $\kappa T/\hbar \ll \min \{\omega_0, c/l\}$. В этом случае основной вклад во взаимодействие дают частоты, удовлетворяющие соотношениям $\omega \lesssim c/l$, $\omega \lesssim \omega_0$. Пусть при этом $\omega_0 \ll c/l$; поскольку наиболее интенсивно взаимодействие происходит на частотах, лежащих в области линий поглощения тел, а характерная частота c/l находится в рассматриваемом случае вдали от области поглощения, то взаимодействие на частотах порядка c/l будет мало (появляется дополнительное обрезание). Поэтому характерной частотой взаимодействия в этом случае является частота ω_0 и энергия взаимодействия имеет вид

$$F = a_1 \frac{\hbar \omega_0}{l^2} S. \quad (70)$$

Анализ формулы (67) приводит в рассматриваемом предельном случае к выражению, конкретизирующему значение множителя $a_1 \cdot \omega_0$:

$$F = -S \frac{\hbar}{32\pi^2 l^2} \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty x^2 dx \left[\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)} e^x - 1 \right]^{-1}. \quad (71)$$

Для силы взаимодействия $f = -\partial F/\partial l$ получаем в этом случае формулу (7). Условие $\omega_0 \ll c/l$ означает, что характерный период движения частиц в излучающих системах (обычно электронов в атомах) значительно больше времени распространения взаимодействия между телами, т. е. можно с хорошей точностью пренебречь запаздыванием взаимодействия. Поэтому формулу (71) можно получить из (67) формально, перейдя к пределу $c \rightarrow \infty$ (и $T \rightarrow 0$).

Если выполняется обратное неравенство, т. е. $c/l \ll \omega_0$, то аналогично предыдущему случаю получаем $\omega_c = c/l$ и

$$F = a_2 \frac{\hbar c}{l^3} S. \quad (72)$$

Анализ формулы (67) приводит в этом случае к выражению

$$F = -S \frac{\hbar c}{32\pi^2 \sqrt{\varepsilon_{30}} l^3} \cdot \frac{1}{3} \int_0^\infty dx \int_1^\infty dp \frac{x^3}{p^2} \times \\ \times \left\{ \left[\frac{(p + \sqrt{p^2 + \varepsilon_{10} - \varepsilon_{30}})(p + \sqrt{p^2 + \varepsilon_{20} - \varepsilon_{30}})}{(p - \sqrt{p^2 + \varepsilon_{10} - \varepsilon_{30}})(p - \sqrt{p^2 + \varepsilon_{20} - \varepsilon_{30}})} e^x - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(\varepsilon_{10} p + \sqrt{p^2 + \varepsilon_{10} - \varepsilon_{30}})(\varepsilon_{20} p + \sqrt{p^2 + \varepsilon_{20} - \varepsilon_{30}})}{(\varepsilon_{10} p - \sqrt{p^2 + \varepsilon_{10} - \varepsilon_{30}})(\varepsilon_{20} p - \sqrt{p^2 + \varepsilon_{20} - \varepsilon_{30}})} e^x - 1 \right]^{-1} \right\}; \quad (73)$$

здесь $\varepsilon_0 = \varepsilon(0)$ — статическое значение функции $\varepsilon(\omega)$. Появление в формуле (73) статических диэлектрических характеристик объясняется тем,

что для частот $\omega \sim c/l \ll \omega_0$ по самому определению частоты ω_0 можно с хорошей точностью заменить $\varepsilon(\omega)$ на ε_0 . Из (73) при переходе к пределу $\varepsilon_{10} = \varepsilon_{20} \rightarrow \infty$, $\varepsilon_{30} \rightarrow 1$ нетрудно получить формулу (2).

Если $\omega_0 \sim c/l$, т. е. оба параметра существенны, зависимость энергии взаимодействия от l не имеет степенного вида. Из (67) в этом случае получаем

$$F = S \frac{\hbar}{4\pi^2} \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty r dr \left\{ \ln \left[1 - \frac{(\rho_3 - \rho_1)(\rho_3 - \rho_2)}{(\rho_3 + \rho_1)(\rho_3 + \rho_2)} e^{-2\rho_3 l} \right] + \right. \\ \left. + \ln \left[1 - \frac{(\varepsilon_1 \rho_3 - \varepsilon_3 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 - \varepsilon_3 \rho_2)}{(\varepsilon_1 \rho_3 + \varepsilon_3 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 + \varepsilon_3 \rho_2)} e^{-2\rho_3 l} \right] \right\}. \quad (74)$$

Если $\kappa T \gg \min \{ \hbar \omega_0, \hbar c/l \}$, то флуктуации носят классический характер. В этом случае основной вклад в сумме по частотам $\omega_n = (2\pi \kappa T / \hbar) n$ в (67) определяется членом с $n = 0$; характерной частотой является величина $\kappa T / \hbar$ и, согласно (69), $F = a_3 (\kappa T / \hbar l^2) S$. Из (67) следует, что

$$F = -\frac{\kappa T}{32\pi l^2} S \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\frac{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})}{(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} - \varepsilon_{30})} e^x - 1} \approx -\frac{\kappa T}{16\pi l^2} \frac{(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} - \varepsilon_{30})}{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})} S. \quad (75)$$

В большинстве случаев с хорошим запасом выполняется соотношение $\kappa T \ll \hbar \omega_0$ (ω_0 в конденсированных телах обычно есть величина порядка оптических частот). Но для некоторых систем, например в ряде полярных жидкостей, может представлять интерес случай, когда выполняется неравенство $\hbar \omega_0 \ll \kappa T \ll \hbar c/l$. При этом в (67) член в сумме по частотам с $n = 0$, соответствующий классическому механизму флуктуаций, оказывается того же порядка, что и весь остаток суммы, которую после выделения члена с $n = 0$ уже можно с хорошей точностью заменить соответствующим интегралом (при условии $\kappa T / \hbar \ll c/l$). В результате из (67) получаем ($\omega = i\xi$)

$$F = S \frac{\kappa T}{16\pi l^2} \int_0^\infty x dx \ln \left[1 - \frac{(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} - \varepsilon_{30})}{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})} e^{-x} \right] + \\ + S \frac{\hbar}{16\pi^2 l^2} \int_{2\pi \kappa T / \hbar}^\infty d\xi \int_0^\infty x dx \ln \left[1 - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} e^{-x} \right]. \quad (76)$$

В формуле (76) с хорошей точностью нижний предел в интеграле можно положить равным нулю. Соответствующие численные расчеты приведены в³⁴.

В большинстве случаев вклад в ван-дер-ваальсово взаимодействие, обусловленный магнитными свойствами тел, весьма мал. Однако имеются задачи, в которых учет магнитных свойств тел может представить интерес^{60, 84, 96}. Нетрудно убедиться, например, с помощью изложенного в гл. 3 метода, что формула (15) остается справедливой и при учете магнитной проницаемости тел.

В рассматриваемой задаче (см. рис. 1) учет магнитных свойств сводится в результате к тому, что выражение для $D_1(\omega, r)$ в (65) следует заменить на

$$D_1(\omega, r) = 1 - \frac{(\mu_1 \rho_3 - \mu_3 \rho_1)(\mu_2 \rho_3 - \mu_3 \rho_2)}{(\mu_1 \rho_3 + \mu_2 \rho_2)(\mu_2 \rho_3 + \mu_3 \rho_2)} e^{-2\rho_3 l} \quad (77)$$

и везде следует полагать

$$\rho_p^2(i\omega_n, r) = r^2 + \frac{\omega_n^2}{c^2} \varepsilon_p(i\omega_n) \mu_p(i\omega_n).$$

После этих изменений формула (66) дает решение задачи (выше $\mu_{1, 2, 3}$ — магнитные проницаемости сред 1, 2, 3).

Нетрудно обобщить полученные формулы и на случай многослойных систем^{44, 75, 76}. Например, в случае тройной прослойки между телами (рис. 3) обычным образом (см. (64)) получаем два дисперсионных уравнения:

$$D_1(\omega, r) = 1 + \frac{(\rho_2 + \rho_1)(\rho_3 - \rho_2) + (\rho_2 - \rho_1)(\rho_3 + \rho_2) e^{-2\rho_2 l_1}}{(\rho_2 + \rho_1)(\rho_3 + \rho_2) + (\rho_2 - \rho_1)(\rho_3 - \rho_2) e^{-2\rho_2 l_1}} \times \\ \times \frac{(\rho_4 - \rho_3)(\rho_5 + \rho_4) + (\rho_4 + \rho_3)(\rho_5 - \rho_4) e^{-2\rho_4 l_3}}{(\rho_4 + \rho_3)(\rho_5 + \rho_4) + (\rho_4 - \rho_3)(\rho_5 - \rho_4) e^{-2\rho_4 l_3}} e^{-2\rho_3 l_2} = 0, \quad (78)$$

$$D_2(\omega, r) = 1 + \frac{(\varepsilon_1 \rho_2 + \varepsilon_2 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 - \varepsilon_3 \rho_2) + (\varepsilon_1 \rho_2 - \varepsilon_2 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 + \varepsilon_3 \rho_2) e^{-2\rho_2 l_1}}{(\varepsilon_1 \rho_2 + \varepsilon_2 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 + \varepsilon_3 \rho_2) + (\varepsilon_1 \rho_2 - \varepsilon_2 \rho_1)(\varepsilon_2 \rho_3 - \varepsilon_3 \rho_2) e^{-2\rho_2 l_1}} \times \\ \times \frac{(\varepsilon_3 \rho_4 - \varepsilon_4 \rho_3)(\varepsilon_4 \rho_5 + \varepsilon_5 \rho_4) + (\varepsilon_3 \rho_4 + \varepsilon_4 \rho_3)(\varepsilon_4 \rho_5 - \varepsilon_5 \rho_4) e^{-2\rho_4 l_3}}{(\varepsilon_3 \rho_4 + \varepsilon_4 \rho_3)(\varepsilon_4 \rho_5 + \varepsilon_5 \rho_4) + (\varepsilon_3 \rho_4 - \varepsilon_4 \rho_3)(\varepsilon_4 \rho_5 - \varepsilon_5 \rho_4) e^{-2\rho_4 l_3}} e^{-2\rho_3 l_2} = 0. \quad (79)$$

Свободная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия в рассматриваемой системе определяется при этом формулами (66), (78), (79). Если положить $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4$, то формулы (78), (79) переходят в (65); при этом, конечно, следует учесть обозначения для номеров тел и прослоек (ср. рис. 1 и рис. 3).

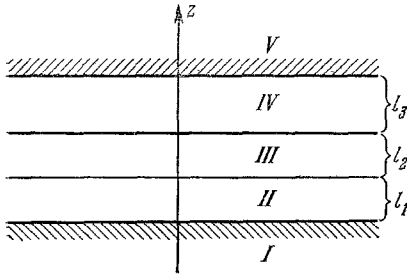


Рис. 3.

2) *Анизотропные системы.* Выше в разделе 1) все тела считались изотропными. Наличие анизотропии может привести к качественно новому эффекту: возникновению момента ван-дер-ваальсовых сил, стремящегося повернуть тела друг относительно друга. Этому вопросу посвящены работы^{62, 88, 89, 90}. Здесь мы кратко остановимся лишь на некоторых результатах, следуя работе⁸⁸.

В простейшей постановке задачи, при которой возникает момент ван-дер-ваальсовых сил между макроскопическими телами, рассматриваются два одноосных полупространства с параллельными плоскими границами. Щель между этими телами считается заполненной изотропной жидкостью, хотя интересен и простейший случай пустой щели. Предположим, что главные оси тензора ε_{ij} с неравными главными значениями в обеих средах параллельны плоскости раздела. Выберем систему координат таким образом, чтобы тензор диэлектрической проницаемости первого тела был диагонален. Удобно ввести следующие величины, характеризующие степень анизотропии в телах:

$$\delta_1(\omega) = \frac{\varepsilon_{I1}(\omega)}{\varepsilon_{I2}(\omega)} - 1, \quad \delta_2(\omega) = \frac{\varepsilon_{II1}(\omega)}{\varepsilon_{II2}(\omega)} - 1, \\ \hat{\varepsilon}_I(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{I1}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{I2}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{I2}(\omega) \end{pmatrix},$$

а $\hat{\varepsilon}_{II}(\omega)$ — тензор, аналогичный $\hat{\varepsilon}_I(\omega)$, но повернутый в плоскости XU на угол θ . Все вычисления сводятся к определению дисперсионного уравнения для поверхностных волн и использованию формулы (15). В результате момент сил ван-дер-Ваальса в рассматриваемом случае представляется

В ВИДЕ

$$M(l, \theta, T) = -\frac{\partial F(l, \theta)}{\partial \theta} = -\frac{\kappa T}{4\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} r dr \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\rho_3}{\rho_2} \delta_2 \times \\ \times r^2 \sin 2(\theta + \varphi) \left[\frac{1}{(\rho_2^2 - \rho_3^2) \Delta} + \frac{\varepsilon_3 \varepsilon_{II2}}{(\varepsilon_3^2 \rho_2^2 - \varepsilon_{II2}^2 \rho_3^2) \bar{\Delta}} \right], \quad (80)$$

ГДЕ

$$\Delta = 1 - \frac{(\rho_3 + \rho_1)(\rho_3 + \rho_2)}{(\rho_3 - \rho_1)(\rho_3 - \rho_2)} e^{2\rho_3 l}, \quad (81)$$

$$\bar{\Delta} = 1 - \frac{(\varepsilon_{I2}\rho_3 + \varepsilon_3\rho_1)(\varepsilon_{II2}\rho_3 + \varepsilon_2\rho_2)}{(\varepsilon_{I2}\rho_3 - \varepsilon_3\rho_1)(\varepsilon_{II2}\rho_3 - \varepsilon_3\rho_2)} e^{2\rho_3 l},$$

$$\left. \begin{aligned} \rho_2^2 &= r^2 [1 + \delta_2 \cos^2(\varphi + \theta)] + \frac{\omega_n^2}{c^2} \varepsilon_{II1}, \\ \rho_1^2 &= r^2 [1 + \delta_1 \cos^2 \varphi] + \frac{\omega_n^2}{c^2} \varepsilon_{II1}, \\ \rho_p^2 &= r^2 + \frac{\omega_n^2}{c^2} \varepsilon_p; \quad p = 1, 2, 3. \end{aligned} \right\} \quad (82)$$

В формулы (80) — (82) входят $\hat{\varepsilon}_p = \hat{\varepsilon}_p(i\omega_n)$, $p = 1, 2, 3$. Анализ выражения (80) проводится аналогично тому, как это делается для формулы (67).

Если анизотропия одного из тел невелика (т. е. $|\delta_1| \ll 1$), то зависимость момента сил от угла θ становится очень простой и наглядной — в этом случае $M(\theta) = A \sin 2\theta$. Формулы для момента сил значительно упрощаются при $|\delta_1| \ll 1$ и $|\delta_2| \ll 1$. Приведем результаты в трех предельных случаях.

а) $\frac{\kappa T}{\hbar} \ll \omega_0 \ll \frac{c}{l}$:

$$M(l, \theta, T) \approx -\frac{\hbar \bar{\omega} \sin 2\theta}{64\pi^2 l^2},$$

$$\bar{\omega} = \int_0^{\infty} d\omega \delta_1(i\omega) \delta_2(i\omega) \left[\frac{1}{16} + \frac{\varepsilon_3^2 \varepsilon_{II2} \varepsilon_{I2}}{(\varepsilon_{I2} + \varepsilon_3)^2 (\varepsilon_{II2} + \varepsilon_3)^2} \right], \quad (83)$$

б) $\frac{\kappa T}{\hbar} \ll \frac{c}{l} \ll \omega_0$:

$$M(l, \theta, T) \approx -\frac{\hbar c \sin 2\theta}{64\pi^2 l^3 \sqrt{\varepsilon_{30}}} \int_1^{\infty} dp \frac{(p^2 - 1)^2 \delta_{10} \delta_{20}}{s_{10} s_{20}} \times \\ \times \left[\frac{1}{(s_{10} + p)^2 (s_{20} + p)^2} + \frac{\varepsilon_{30}^2 \varepsilon_{I20} \varepsilon_{II20}}{(\varepsilon_{30} s_{10} + p \varepsilon_{I20})^2 (\varepsilon_3 s_{20} + p \varepsilon_{II20})^2} \right], \quad (84)$$

в) $\frac{\kappa T}{\hbar} \gg \min \left\{ \frac{c}{l}, \omega_0 \right\}$:

$$M(l, \theta, T) \approx -\frac{\kappa T \sin 2\theta}{32\pi l^2} \delta_{10} \delta_{20} \frac{\varepsilon_{30}^2 \varepsilon_{I20} \varepsilon_{II20} (\varepsilon_{I20} - \varepsilon_{30})^2 (\varepsilon_{II20} - \varepsilon_{30})^2}{(\varepsilon_{I20} + \varepsilon_{30})^2 (\varepsilon_{II20} + \varepsilon_{30})^2}. \quad (85)$$

В работе ⁹⁰ рассматривается возможность использовать крутящий момент ван-дер-ваальсовых сил для ориентации молекул в жидких кристаллах.

б) Взаимодействие между отдельными частицами на далеких расстояниях. Случай, когда расстояние между телами много больше их размеров, т. е. тела можно рассматривать

как точечные объекты, а их диэлектрические свойства характеризовать поляризуемостью, особенно подробно рассмотрен в литературе и при этом с помощью большого количества различных методов (см., например, ^{1, 2, 8, 40, 41, 43, 45, 96}). С помощью излагаемого в настоящей статье подхода эту задачу можно рассмотреть по крайней мере двумя способами. Во-первых, можно найти дисперсионное уравнение для системы точечных нейтральных частиц с поляризуемостями $\alpha_1(\omega)$ и $\alpha_2(\omega)$, а затем воспользоваться формулой (15). Но можно поступить и иначе, получив ⁴ соответствующий результат, исходя из решения задачи, рассмотренной выше в разделе 1) п. а) (см. рис. 1). Действительно, если тела 1 и 2 сильно разрежены (газы), а щель не заполнена веществом, то энергия взаимодействия $E(l)$ между телами 1 и 2 есть сумма парных взаимодействий $U(R)$ между частицами первого и второго тела. При этом, если величина $E(l)$ известна, то энергия взаимодействия $U(R)$ между двумя частицами (составляющими газы 1 и 2), находящимися на расстоянии R друг от друга, как нетрудно убедиться, определяется по формуле

$$U(R) = -\frac{1}{N_1 N_2 2\pi S R} \left[\frac{\partial^3 E(l)}{\partial l^3} \right]_{l=R}, \quad (86)$$

где N_1 и N_2 — концентрации частиц с поляризуемостями $\alpha_1(\omega)$ и $\alpha_2(\omega)$, из которых состоят газовые среды 1 и 2. При этом нетрудно, конечно, учесть и вклад магнитных свойств частиц, вводя магнитные восприимчивости $\chi_1(\omega)$ и $\chi_2(\omega)$. В результате получается выражение (полагаяем $T = 0$)

$$U(R) = -\frac{4\hbar}{\pi R} \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty r dr \left(\frac{\omega}{c}\right)^3 \sqrt{\frac{r^2 c^2}{\omega^2} + 1} \times \\ \times \exp\left(-2R \sqrt{r^2 + \frac{\omega^2}{c^2}}\right) \left\{ \left[\chi_1(i\omega) \sqrt{\frac{c^2 r^2}{\omega^2} + 1} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\alpha_1(i\omega) + \chi_1(i\omega)}{2 \sqrt{(c^2 r^2/\omega^2) + 1}} \right] \left[\chi_2(i\omega) \sqrt{\frac{c^2 r^2}{\omega^2} + 1} - \frac{\chi_2(i\omega) + \alpha_2(i\omega)}{2 \sqrt{(c^2 r^2/\omega^2) + 1}} \right] + \right. \\ \left. + \left[\alpha_1(i\omega) \sqrt{\frac{c^2 r^2}{\omega^2} + 1} - \frac{\chi_1(i\omega) + \alpha_1(i\omega)}{2 \sqrt{(c^2 r^2/\omega^2) + 1}} \right] \times \right. \\ \left. \times \left[\alpha_2(i\omega) \sqrt{\frac{c^2 r^2}{\omega^2} + 1} - \frac{\chi_2(i\omega) + \alpha_2(i\omega)}{2 \sqrt{(c^2 r^2/\omega^2) + 1}} \right] \right\}. \quad (87)$$

Вклад магнитных свойств в ван-дер-ваальсово взаимодействие обычно мал, но в некоторых случаях может представлять интерес ^{96, 97}.

В случае, когда выполнено условие $R \ll c/\omega_0$, в (87) удобно перейти к переменным $p = \sqrt{1 + (c^2 r^2/\omega^2)}$, $x = R\omega/c$ (в интеграле основной вклад дают значения $x \sim 1$). Тогда с хорошей точностью $\alpha_p(ixc/R) \approx \approx \alpha_p(0) \equiv \alpha_{p0}$, $\chi_p(ixc/R) \approx \chi_p(0) \equiv \chi_{p0}$ ($p = 1, 2$) и мы получаем

$$U(R) = -\frac{\hbar c}{4\pi R^3} [2\mathfrak{Z}(\alpha_{10}\alpha_{20} + \chi_{10}\chi_{20}) - 7(\alpha_{10}\chi_{20} + \alpha_{20}\chi_{10})]. \quad (88)$$

При пренебрежении магнитными свойствами частиц формула (88) переходит в известное выражение Казимира — Польдера ¹¹⁷. В случае $R \ll c/\omega_0$, и не учитывая магнитных свойств частиц, из (87) получаем формулу Лондона

$$U(R) = -\frac{3\hbar}{\pi R^6} \int_0^\infty d\omega \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega). \quad (89)$$

В качестве примера взаимодействия при температурах $T \neq 0$ рассмотрим случай высоких температур, когда флуктуации носят классиче-

ский характер. С помощью (86) для свободной энергии взаимодействия между двумя в среднем нейтральными частицами, находящимися в равновесии с излучением, получаем

$$F(R, T) = -\frac{3kT\alpha_{10}\alpha_{20}}{R^6}. \quad (90)$$

Разумеется, из (86) и (67) можно получить и общее выражение для свободной энергии $F(R, T)$, причем тогда $F(R, 0) = U(R)$. Как видно из (90), если α_{10} и α_{20} можно считать не зависящими от температуры, то с ростом температуры взаимодействие увеличивается линейным образом. В случае взаимодействия между двумя дипольными молекулами в газе, когда постоянный по величине дипольный момент при статистическом усреднении обращается в нуль вследствие усреднения по направлениям, можно в первом приближении использовать известную формулу Ланжевена $\alpha_0 = d^2/3kT$, где d — постоянный дипольный момент молекулы. При этом получаем выражение для энергии взаимодействия

$$E(R, T) = -\frac{2d_1^2d_2^2}{3kTR^6}. \quad (91)$$

Формула (91) описывает известное «взаимодействие Кеезома» между равновесными молекулами с постоянными по величине дипольными моментами (см. ¹¹⁸).

Помимо задач о взаимодействии между двумя макроскопическими телами и двумя атомами или молекулами, представляет также интерес взаимодействие между молекулой и макроскопическим телом. Общий подход к такой задаче вполне ясен из сказанного; конкретные расчеты см. в ^{8, 105}.

В заключение подчеркнем, что выше мы ограничились лишь тем кругом вопросов теории ван-дер-ваальсовых сил, который связан с определением сил взаимодействия между равновесными системами. Существуют, однако, и другие интересные постановки задач, решение которых возможно с использованием изложенной теории. Сюда относится вопрос о вкладе ван-дер-ваальсовых сил в корреляционную функцию частиц в жидкостях и о связанных с этим эффектах ^{61, 63}, выяснение роли сил ван-дер-Ваальса при вычислении поверхностной энергии ¹⁰⁰⁻¹⁰⁴, изучение свойств тонких пленок на подложке твердого вещества ^{8, 37, 38} и некоторые другие задачи.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. МЕТОД РАЗЛОЖЕНИЯ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ МАКСВЕЛЛА ПО СОБСТВЕННЫМ ВОЛНАМ ВСПОМОГАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ

Пусть система представляет собой среду, характеризующуюся проницаемостью $\epsilon_{ij}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$, т. е. рассматривается неоднородная анизотропная среда с частотной и пространственной дисперсией. При этом в зависимости от координат допускаются разрывы, соответствующие наличию границ между различными средами. Для удобства будем считать, что система помещена в достаточно большую полость с идеально проводящими стенками.

Поля $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})$ и $\mathbf{H}(\omega, \mathbf{r})$, удовлетворяющие уравнениям Максвелла (20), можно в общем случае выразить через внешние источники этих полей \mathbf{j}_{ext} с помощью разложения в ряд по собственным функциям следующей вспомогательной системы. Пусть диэлектрическая проницаемость этой вспомогательной системы не обладает частотной дисперсией, т. е. не зависит от частоты Ω , соответствующей фурье-разложению полей во вспомогательной системе по времени. Вместе с тем пусть диэлектрическая проницаемость вспомогательной системы зависит, как от параметра, от частоты ω (это означает, по сути дела, что рассматривается бесконечное число вспомогательных систем, отличающихся выбором частоты ω). Наконец, пусть эта зависимость такая, что диэлектрическая проницаемость вспомогательной системы при всех частотах Ω равна как раз проницаемости реальной системы при частоте ω . Сказанное особенно ясно из ниже-

следующих уравнений (II.1), написанных для электрического и магнитного полей $\Phi_{\Omega}^E(\omega, \mathbf{r})$ и $\Phi_{\Omega}^B(\omega, \mathbf{r})$ во вспомогательной системе

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \Phi_{\Omega}^E(\omega, \mathbf{r}) &= \frac{i\Omega}{c} \Phi_{\Omega}^B(\omega, \mathbf{r}), \\ \operatorname{rot} \Phi_{\Omega}^B(\omega, \mathbf{r}) &= -\frac{i\Omega}{c} \int_V \hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \Phi_{\Omega}^E(\omega, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

Пусть $\Phi_{\Omega_{\alpha}}^E(\omega, \mathbf{r}) \equiv \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r})$ и $\Phi_{\Omega_{\alpha}}^B(\omega, \mathbf{r}) \equiv \Phi_{\alpha}^B(\omega, \mathbf{r})$ есть собственные поля — решения уравнений (II.1) с собственными частотами $\Omega_{\alpha} \equiv \omega_{\alpha}(\omega)$.

Собственные функции системы (II.1) удовлетворяют полезным общим соотношениям (см.17). Выпишем некоторые из них:

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha}^2(\omega) \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Phi_{\alpha'}^{E*}(\omega', \mathbf{r}) \hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}') &= \\ = \omega_{\alpha'}^2(\omega') \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}') \hat{\varepsilon}^*(\omega', \mathbf{r}', \mathbf{r}) \Phi_{\alpha'}^{E*}(\omega', \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

$$\left. \begin{aligned} \int \int \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}) \hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' &= 0 \\ \int \Phi_{\alpha'}^B(\omega, \mathbf{r}) \Phi_{\alpha}^B(\omega, \mathbf{r}) d\mathbf{r} &= 0, \end{aligned} \right\} \alpha' \neq \alpha, \quad (\text{II.3})$$

$$\int \int \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}') \delta \hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{r}', \mathbf{r}) \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = -2 \frac{\delta \omega_{\alpha}(\omega)}{\omega_{\alpha}(\omega)} N_{\alpha}(\omega), \quad (\text{II.4})$$

где мы ввели обозначение

$$N_{\alpha}(\omega) = \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}) \hat{\varepsilon}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}'). \quad (\text{II.5})$$

Оказывается справедливым также следующее правило сумм. Пусть $\mathbf{f}(\omega, \mathbf{r})$ удовлетворяет соотношению

$$\operatorname{div} \mathbf{f}(\omega, \mathbf{r}) = 0. \quad (\text{II.6})$$

Тогда

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \frac{\int \Phi_{\alpha l}^E(\omega, \mathbf{r}) f_h(\omega', \mathbf{r}) d\mathbf{r}}{N_{\alpha}(\omega)} \int \mathbf{K}(\omega, \mathbf{r}) \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \\ = \int \int f_h(\omega', \mathbf{r}) \varepsilon_{il}^{-1}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{K}_l(\omega, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

где на величину $\mathbf{K}(\omega, \mathbf{r})$ не накладывается никаких существенных ограничений.

Поля $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})$ и $\mathbf{B}(\omega, \mathbf{r})$, удовлетворяющие уравнениям (20), можно представить в виде следующих рядов по собственным функциям вспомогательной системы (II.1):

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \frac{\omega_{\alpha}^2(\omega)}{\omega_{\alpha}^2(\omega) - \omega^2} \frac{\Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r})}{N_{\alpha}(\omega)} \int \mathbf{K}(\omega, \mathbf{r}) \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}) d\mathbf{r} - \\ &\quad - \int \hat{\varepsilon}^{-1}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{K}(\omega, \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \\ \mathbf{B}(\omega, \mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \frac{\omega \cdot \omega_{\alpha}(\omega)}{\omega_{\alpha}^2(\omega) - \omega^2} \frac{\Phi_{\alpha}^B(\omega, \mathbf{r})}{N_{\alpha}(\omega)} \int \mathbf{K}(\omega, \mathbf{r}) \Phi_{\alpha}^E(\omega, \mathbf{r}) d\mathbf{r}; \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

здесь $\mathbf{K}(\omega, \mathbf{r}) = (4\pi i/\omega) \mathbf{j}_{\text{ext}}(\omega, \mathbf{r})$, а индекс α обозначает как дискретные, так и непрерывные переменные; в дальнейшем выделим непрерывные переменные и будем обозначать их индексом β , сохранив индекс α только для дискретных переменных. Дисперсионное уравнение для собственных частот вспомогательной системы можно записать в виде

$$D_{\beta}(\Omega, \omega) = 0. \quad (\text{II.9})$$

Таким образом, корнями уравнения (II.9) по определению являются частоты $\Omega = \omega_{\alpha\beta}(\omega)$. Из сравнения (II.1) с (20) видно, что $D_{\beta}(\omega, \omega) \equiv D(\beta, \omega)$ — функция из дисперсионного уравнения для собственных частот реальной задачи (20), т. е. для

реальной задачи

$$D(\beta, \omega) = 0. \quad (\text{П.10})$$

Поэтому функцию $D(\beta, \omega)$ можно записать, например, в виде (подробнее см.¹⁷)

$$D(\beta, \omega) = \prod_{\alpha} [\omega_{\alpha\beta}^2(\omega) - \omega^2]. \quad (\text{П.11})$$

Функция $D(\beta, \omega)$, вообще говоря, не определена однозначным образом. Нам удобно определить $D(\beta, \omega)$ как безразмерную величину следующим способом:

$$D(\beta, \omega) = \prod_{\alpha} \left(1 - \frac{\omega_{\alpha\beta}^2(\omega)}{\omega^2} \right), \quad \omega \neq 0, \quad (\text{П.12})$$

$$D(\beta, 0) = \prod_{\alpha} \frac{\omega_{\alpha\beta}^2(0)}{[\omega]^2}, \quad \omega = 0;$$

здесь $[\omega]$ — некоторая величина размерности частоты.

Отметим в заключение, что если рассматривается электрический контур с металлическим сопротивлением R (см. рис. 2), то $R = l/\sigma S$, $\varepsilon(\omega) = i4\pi l/\omega$ (здесь l — длина проводника, S — его площадь сечения и σ — проводимость). Поэтому при переходе от рассмотрения реального контура к вспомогательному нужно $R = i4\pi l/S\varepsilon(\omega)$ заменить на $R_1 = i4\pi l/S\varepsilon(\omega)$ $\Omega = R\omega/\Omega$. Тогда собственная частота вспомогательного контура $\Omega_1 \equiv \omega_1(\omega) = \sqrt{(1/LC) - i(R/L)\omega}$. Смысл введения вспомогательного контура дополнительно проясняется, если учесть, что нас интересуют вынужденные колебания в контуре под действием напряжения $\mathcal{E}_\omega e^{-i\omega t}$ (в данном случае речь идет о флуктуационном напряжении). Тогда, как ясно из (11),

$$I_\omega = \frac{-i\omega\mathcal{E}_\omega}{-L\omega^2 - i\omega R + C^{-1}} = -\frac{i\omega L^{-1}\mathcal{E}_\omega}{\omega_1^2(\omega) - \omega^2}, \quad \omega_1^2(\omega) \equiv \Omega_1^2 = \frac{1}{LC} - i\frac{R}{L}\omega.$$

При этом частота ω_1 представляет собой как раз частоту вспомогательного контура.

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ $\langle \hat{A}_{\mu\nu} \hat{J}_\mu \rangle_\omega$ С ПОМОЩЬЮ ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННОЙ ТЕОРЕМЫ

Приведем кратко вывод выражения для корреляционной функции $\langle \hat{A}_{\mu\nu} \hat{J}_\mu \rangle_\omega$, что необходимо для получения формулы (21). При этом используется флуктуационно-диссипационная теорема, и поэтому удобно сначала ее сформулировать (подробнее см., например, ¹¹⁴).

Пусть гамильтониан взаимодействия некоторой системы частиц с внешним полем имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Int, ext}} = -\mathbf{F}(t) \hat{\mathbf{a}}, \quad (\text{П.13})$$

где $\hat{\mathbf{a}} = (\hat{\alpha}_1, \dots, \hat{\alpha}_n)$ — операторы величин, характеризующих рассматриваемую систему, а $\mathbf{F}(t) = (F_1(t), \dots, F_n(t))$ — величины, описывающие внешнее воздействие. Если $\langle \hat{\mathbf{a}} \rangle_0$ — равновесные статистические средние значения величин $\hat{\mathbf{a}}$ при отсутствии внешнего поля, то в линейном по внешнему полю приближении выражение для средних значений величин $\hat{\mathbf{a}}$ при наличии внешнего воздействия записывается в виде (линейный отклик системы на внешнее поле)

$$\langle \hat{\mathbf{a}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{a}} \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t-t') \mathbf{F}(t') dt' \quad (\text{П.14})$$

или, переходя к спектральной форме,

$$\langle \hat{\alpha}_i \rangle_\omega = \langle \hat{\alpha}_i \rangle_{0\omega} + \chi_{ih}(\omega) F_h(\omega). \quad (\text{П.15})$$

Величину $\chi_{ih}(\omega)$ называют обобщенной линейной восприимчивостью. Флуктуационно-диссипационная теорема представляет собой точное соотношение между обобщенной линейной восприимчивостью и корреляционной функцией $\langle (\hat{\alpha}_i - \hat{\alpha}_{i0})(\hat{\alpha}_h - \hat{\alpha}_{h0}) \rangle$, характеризующей флуктуации величин $\hat{\alpha}_i$ около своих равновесных значений, и записывается в виде

$$\langle (\hat{\alpha}_i - \hat{\alpha}_{i0})(\hat{\alpha}_h - \hat{\alpha}_{h0}) \rangle_\omega = \frac{i\hbar}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} [\chi_{hi}^*(\omega) - \chi_{ih}(\omega)], \quad (\text{П.16})$$

где

$$\langle \hat{\alpha}_i(t') \hat{\alpha}_k(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \langle \hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_k \rangle_{\omega} e^{i\omega(t'-t)}. \quad (\text{П.17})$$

Рассмотрим теперь систему, состоящую из частиц и электромагнитного поля и находящуюся в равновесии. Будем использовать калибровку потенциалов, при которой $\varphi = 0$. В этом случае гамильтониан взаимодействия системы (при отсутствии внешних возмущений) записывается в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = -\frac{1}{c} \int \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{П.18})$$

Если ввести в систему внешние токи, то взаимодействие с ними будет описываться гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int,ext}} = -\frac{1}{c} \int \mathbf{j}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{П.19})$$

При этом усредненные значения полей удовлетворяют в линейном по внешнему возмущению приближении макроскопическим уравнениям Максвелла с диэлектрической проницаемостью, не зависящей от внешних источников. При используемой калибровке эти уравнения можно записать в виде

$$\frac{\omega^2}{c^2} \int \varepsilon_{ik}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle \hat{A}_k(\mathbf{r}', \omega) \rangle d\mathbf{r}' - \text{rot}_{im} \text{rot}_{mk} \langle \hat{A}_k(\mathbf{r}, \omega) \rangle = -\frac{4\pi}{c} j_{\text{ext}, i}. \quad (\text{П.20})$$

Решение уравнений (П.20) запишем в форме

$$\langle \hat{A}_i(\mathbf{r}, \omega) \rangle = - \int \mathcal{Z}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) j_{\text{ext}, k}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}', \quad (\text{П.21})$$

где $\mathcal{Z}_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ — функция Грина уравнений Максвелла (П.20).

Из сравнения (П.19) с (П.13) и (П.21) с (П.15) непосредственно видно, что в данном случае при применении флуктуационно-диссипационной теоремы следует положить

$$\kappa_{ij}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = -c \mathcal{Z}_{ij}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{П.22})$$

и, согласно (П.16),

$$\langle \hat{A}_i(\mathbf{r}) \hat{A}_k(\mathbf{r}') \rangle_{\omega} = \frac{i\hbar c}{\exp(i\hbar\omega/kT) - 1} [\mathcal{Z}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \mathcal{Z}_{ki}^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega)]. \quad (\text{П.23})$$

Учтем теперь, что токи связаны с потенциалами посредством микроскопических уравнений Максвелла (здесь уже рассматривается, конечно, система без внешних источников)

$$\frac{\omega^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, \omega) - \text{rot rot} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{4\pi}{c} \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, \omega). \quad (\text{П.24})$$

Тогда, очевидно,

$$\langle \hat{A}_i(\mathbf{r}') \hat{j}_k(\mathbf{r}) \rangle_{\omega} = \frac{c}{4\pi} \left[\text{rot}_{km} \text{rot}_{mn} - \frac{\omega^2}{c^2} \delta_{kn} \right] \langle \hat{A}_i(\mathbf{r}') \hat{A}_n(\mathbf{r}) \rangle_{\omega}. \quad (\text{П.25})$$

Теперь с помощью несложных вычислений нетрудно получить из (П.24), (П.25) и уравнений (23) для функции $D_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ формулу (21).

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963, § 89
2. В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, Релятивистская квантовая теория, ч. I, М., «Наука», 1968, § 85.
3. Н. В. Г. С а s i m i r, Proc. Kon. Ned. Ak. Wetenschap. 51, 793 (1948).
4. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 29, 94 (1955).
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1957.
6. И. Е. Дзялошинский, Л. П. Питаевский, ЖЭТФ 36, 1797 (1959).
7. И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *ibid.* 37, 229.
8. И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, УФН 73, 384 (1961).

9. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., Физматгиз, 1962.
10. М. Л. Левин, С. М. Рытов, Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике, М., «Наука», 1967.
11. С. М. Hargreaves, Proc. Kon. Ned. Ak Wetenschap. **B68**, 231 (1965).
12. N. G. van Kampen, B. R. A. Nijboer, K. Schram, Phys. Lett. **A26**, 307 (1968).
13. B. W. Ninham, V. A. Parsegian, G. H. Weiss, J. Stat. Phys. **2**, 323 (1970).
14. B. Davies, Phys. Lett. **A37**, 391 (1971).
15. Ю. С. Бараш, В. Л. Гинзбург, Письма ЖЭТФ **15**, 567 (1972).
16. B. Davies, Chem. Phys. Lett. **16**, 385 (1972).
17. Ю. С. Бараш, Изв. вузов (Радиофизика) **16**, 1086 (1973).
18. K. Schram, Phys. Lett. **A43**, 282 (1973).
19. D. Langbein, Sol. State Comm. **12**, 2853 (1973).
20. E. Gerlach, Phys. Rev. **B4**, 393 (1971).
21. B. R. A. Nijboer, M. J. Renne, Phys. Norv. **5**, 243 (1971).
22. M. Fierz, Helv. Phys. Acta **33**, 855 (1960).
23. J. Mehra, Physica **37**, 145 (1967).
24. М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат, Методы теории функций комплексного переменного, М., «Наука», 1965.
25. В. Л. Гинзбург, УФН **46**, 348 (1952).
26. Л. А. Вайнштейн, Электромагнитные волны, М., «Сов. радио», 1957.
27. В. Л. Гинзбург, Распространение электромагнитных волн в плазме, М., «Наука», 1967.
28. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Электродинамика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., «Наука», 1964.
29. F. Englert, R. Brout, Phys. Rev. **120**, 1085 (1960).
30. М. Н. Солен, *ibid.* **130**, 1301 (1963).
31. P. Pascual, L. M. Falicov, *ibid.*, p. 1310.
32. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лифшиц, УФН **64**, 493 (1958).
33. Р. Уинтертон, УФН **105**, 307 (1971).
34. V. A. Parsegian, B. W. Ninham, Nature **224**, 1197 (1969); Biophys. J. **10**, 646, 664 (1970).
35. P. Richmond, B. W. Ninham, J. Colloid. and Interface Sci. **40**, 406 (1972).
36. G. Frens, Phys. Lett. **A44**, 208 (1973).
37. P. Richmond, B. W. Ninham, J. Low Temp. Phys. **5**, 177 (1971).
38. E. S. Sabisky, C. H. Anderson, Phys. Rev. **A7**, 790 (1973).
39. Ю. Швингер, Теория квантованных полей, М., ИЛ, 1956.
40. С.-К. Ау, G. Feinberg, Phys. Rev. **A6**, 2433 (1972); **A7**, 1806 (1973).
41. М. А. J. Michels, L. G. Suttor, Physica **59**, 609; **61**, 481, 506, 517 (1972); **64**, 217; **67**, 137 (1973).
42. В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, Метод функций Грина в статистической механике, М., Физматгиз, 1961.
43. G. Feinberg, Phys. Rev. **B9**, 2490 (1974).
44. D. Langbein, J. Adhesion **3**, 213 (1972).
45. Т. Н. Воуер, Phys. Rev. **A6**, 314 (1972); **A7**, 1832 (1973); **A9**, 2078 (1974).
46. Р. Балеску, Статистическая механика заряженных частиц, М., «Мир», 1967.
47. С. Р. Енз, A. Thellung, Helv. Phys. Acta **33**, 839 (1960).
48. H. B. G. Casimir, Naturwissenschaften **54**, 435 (1967).
49. Т. Н. Воуер, Ann. Phys. (N.Y.) **56**, 474 (1970).
50. Т. В. Мас Ругу, В. Линдер, J. Chem. Phys. **58**, 5388, 5398 (1973).
51. М. J. Renne, Physica **56**, 125; **53**, 193 (1971).
52. D. Langbein, J. Phys. Chem. Sol. **32**, 133 (1971).
53. D. Langbein, Phys. Rev. **A4**, 471 (1971).
54. H. Fröhlich, Phys. Lett. **A39**, 153 (1972).
55. J. Mahanty, B. W. Ninham, J. Phys. **A5**, 1447 (1972).
56. D. Langbein, Phys. Rev. **B2**, 3371 (1970).
57. E. Gerlach, J. Vac. Sci. and Technol. **9**, 747 (1972).
58. T. Kihara, N. Nonda, J. Phys. Soc. Japan **20**, 15 (1965).
59. В. В. Дерягин, И. Е. Дзялошинский, М. М. Кортелова, Л. Р. Питаевский, Disc. Farad. Soc. **40**, 246 (1966).
60. В. В. Ганн, ЖЭТФ **54**, 994 (1968).
61. М. П. Кемоклидзе, Л. П. Питаевский, ЖЭТФ **59**, 2187 (1970).
62. Е. И. Кац, ЖЭТФ **60**, 1172 (1971).
63. И. Е. Дзялошинский, С. Г. Дмитриев, Е. И. Кац, Письма ЖЭТФ **19**, 586 (1974).
64. В. Н. Горелкин, В. П. Смилга, ЖЭТФ **63**, 1436 (1972).

65. V. A. Parsegian, *J. Chem. Phys.* **56**, 4393 (1972).
66. M. L. Glasser, *Phys. Lett.* **A42**, 41 (1972).
67. D. B. Chang, R. L. Cooper, J. E. Drummond, A. C. Young, *Phys. Lett.* **A37**, 311 (1971).
68. B. Davies, B. Ninham, P. Richmond, *J. Chem. Phys.* **58**, 744 (1973).
69. P. Richmond, B. Davies, *Mol. Phys.* **24**, 1165 (1972).
70. P. Richmond, B. Davies, B. W. Ninham, *Phys. Lett.* **A39**, 301 (1972).
71. H. Imura, K. Okano, *J. Chem. Phys.* **58**, 2763 (1973).
72. D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *ibid.* **59**, 1246.
73. S. W. Wang, G. D. Mahan, *ibid.*, p. 4029.
74. D. Langbein, *ibid.* **58**, 4476.
75. D. Langbein, *Theory of Van der Waals Attraction*, Berlin — Heidelberg — New York, Springer-Verlag, 1974.
76. B. W. Ninham, V. A. Parsegian, *J. Chem. Phys.* **52**, 4578; **53**, 3398 (1970).
77. J. N. Israelachvili, *Contemp. Phys.* **15**, 159 (1974).
78. D. Mitchell, B. W. Ninham, P. Richmond, *Biophys. J.* **13**, 359, 370 (1973).
79. D. Langbein, *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 1657 (1971).
80. D. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Phys.* **56**, 1117 (1972).
81. V. A. Parsegian, B. W. Ninham, *J. Colloid. and Interface Sci.* **37**, 332 (1971).
82. H. Splittgerber, F. Wittmann, *Surface Sci.* **41**, 504 (1974).
83. B. Davies, B. W. Ninham, *J. Chem. Phys.* **56**, 5797 (1972).
84. P. Richmond, B. W. Ninham, *J. Phys.* **C4**, 1988 (1971).
85. D. Langbein, *ibid.* **A6**, 1149 (1973).
86. T. Mahanty, B. W. Ninham, *ibid.*, p. 1140.
87. B. Scaife, T. Ambrose, *Proc. Roy. Irish Ac.* **A72**, 155 (1972).
88. Ю. С. Бараш, *Изв. вузов (Радиофизика)* **16**, 1227 (1973).
89. V. A. Parsegian, G. H. Weiss, *J. Adhesion* **3**, 259 (1972).
90. E. R. Smith, B. W. Ninham, *Physica* **66**, 111 (1973).
91. R. A. Craig, *J. Chem. Phys.* **60**, 3523 (1974).
92. P. G. de Gennes, *C. R. Ac. Sci.* **B271**, B469 (1970).
93. A. D. McLachlan, *Proc. Roy. Soc.* **A271**, 387 (1963); **A274**, 80 (1963); *Mol. Phys.* **7**, 2381 (1964); *Disc. Farad. Soc.* **40**, 239 (1965).
94. G. S. Agarwal, *Phys. Lett.* **A43**, 447 (1973).
95. J. N. Israelachvili, *Proc. Roy. Soc.* **A331**, 39 (1972); **A332**, 565 (1973).
96. G. Feinberg, J. Sucher, *J. Chem. Phys.* **48**, 3333 (1968); *Phys. Rev.* **A2**, 2935 (1970).
97. C.-K. Au, *ibid.* **A6**, 1232 (1972).
98. D. Mitchell, B. W. Ninham, P. Richmond, *J. Phys.* **B4**, L81 (1971).
99. J. Heinrichs, *Sol. State Comm.* **13**, 1595, 1599 (1973).
100. D. Mitchell, P. Richmond, *Chem. Phys. Lett.* **21**, 113 (1973).
101. E. Barouch, J. W. Perran, E. R. Smith, *Phys. Lett.* **A19**, 131 (1973); *Proc. Roy. Soc.* **A334**, 49, 59 (1973).
102. Р. Салистра, сборник «Физика жидкого состояния», вып. 1, Киев, «Вища школа», 1973, стр. 38.
103. H. F. Budd, J. Vannimenus, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1218 (1973).
104. J. Mahanty, B. W. Ninham, *J. Chem. Phys.* **59**, 6157 (1973).
105. G. G. Kleinman, U. Landman, *Phys. Rev.* **B8**, 5484 (1973).
106. D. B. Chang, R. L. Cooper, J. E. Drummond, A. C. Young, *J. Chem. Phys.* **59**, 1232 (1973).
107. B. Davis, *J. Math. Phys.* **13**, 1324 (1971).
108. W. Lukosz, *Physica* **56**, 109 (1971); *Zs. Phys.* **258**, 99, 262, 327 (1973).
109. L. S. Brown, G. J. MacLay, *Phys. Rev.* **184**, 1272 (1969).
110. A. A. Lucas, *Physica* **39**, 5 (1968); **35**, 353 (1967); *Phys. Lett.* **A41**, 375 (1972).
111. K. W. Sarkies, P. Richmond, B. W. Ninham, *Austr. J. Phys.* **25**, 367 (1972).
112. B. Davies, *Phys. Lett.* **A48**, 298 (1974).
113. G. G. Kleinman, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 524 (1974).
114. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*. М., «Наука», 1971.
115. Д. А. Киржниц, *Полевые методы в теории многих частиц*, М., Госатомиздат, 1963.
116. В. М. Агранович, Ю. Е. Лозовик, *Препринт Института спектроскопии АН СССР № 71*, 1974.
117. H. B. G. Casimir, D. Polder, *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948).
118. W. H. Keesom, *Proc. Kon. Ned. Ak. Wetenschap.* **18**, 636 (1916); **23**, 939 (1920); **24**, 162 (1921); *Zs. Phys.* **22**, 129, 643 (1921); **23**, 225 (1922).