

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.196.3

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ СИЛ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

*Ю. С. Бараш, В. Л. Гинзбург*

### СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	345
2. Взаимодействие атомов, молекул и малых частиц конденсированной фазы на далеких расстояниях . . . . .	348
3. Ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов с поверхностью конденсированной среды . . . . .	365
4. Ван-дер-ваальсов вклад в свободную энергию конденсированных сред. Взаимодействие между макроскопическими телами . . . . .	373
5. Заключительные замечания . . . . .	382
Цитированная литература . . . . .	383

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Электромагнитное взаимодействие в системе многих частиц (при пренебрежении запаздыванием сводящееся, очевидно, к кулоновскому взаимодействию) проявляется в виде обменных, мультипольных, флуктуационных и некоторых других сил взаимодействия. Среди подобных сил взаимодействия можно выделить те, которые убывают на больших расстояниях по степенному закону. Такие силы часто называют дальнедействующими, в отличие от короткодействующих сил, быстро (обычно экспоненциально) спадающих с увеличением расстояния. Характер зависимости короткодействующих сил от расстояния чаще всего не является сколько-нибудь универсальным, а определяется конкретной структурой электронных оболочек атомов. Отличительной чертой дальнедействующих сил является, напротив, известная универсальность их поведения на больших расстояниях. При этом, если в равновесной среде равна нулю средняя плотность заряда, а также средняя плотность дипольного момента, то основными дальнедействующими силами, вообще говоря, являются силы флуктуационного происхождения, которые часто называют ван-дер-ваальсовыми или молекулярными силами.

При описании ван-дер-ваальсова взаимодействия между телами специфику отдельных атомов и молекул, а также макроскопических конденсированных сред, можно полностью учесть путем использования их диэлектрических проницаемостей или поляризуемостей. Плодотворность использования диэлектрического формализма в теории ван-дер-ваальсовых сил связана с упомянутой выше универсальностью их зависимости от расстояния между телами. Результаты теории ван-дер-ваальсовых сил, при записи которых используются лишь диэлектрические проницаемости или поляризуемости

тел, часто называют макроскопическими. О совокупности таких результатов говорят иногда как о макроскопическом подходе в теории ван-дер-ваальсовых сил или же как о макроскопической теории ван-дер-ваальсовых сил.

Макроскопические масштабы (т. е. характерные длины, большие по сравнению с атомным размером  $a \sim 10^{-8}$  см) при рассмотрении ван-дер-ваальсова взаимодействия, действительно, всегда фигурируют. К ним относятся, например, расстояния между телами  $R$  и характерная для спектра поглощения тел длина волны  $\lambda_0$  (обычно  $\lambda_0 \sim 10^{-5} - 10^{-6}$  см). Вместе с тем возможность диэлектрического описания ван-дер-ваальсова взаимодействия существенно обусловлена не только условиями  $R, \lambda_0 \gg a$ , но еще в большей степени характером микроскопического флуктуационного механизма, приводящего к ван-дер-ваальсовым силам между телами: силы Ван-дер-Ваальса непосредственно связаны с существованием у атомов или макроскопических тел флуктуационных плотностей заряда и тока и их взаимодействием через длинноволновое флуктуационное электромагнитное поле. Флуктуационная природа ван-дер-ваальсовых сил во многом одна и та же как в случае макроскопических конденсированных тел, так и для отдельных атомов и молекул. В силу этого макроскопические и микроскопические аспекты теории ван-дер-ваальсовых сил оказываются тесно связанными друг с другом.

В настоящей статье при изложении ряда вопросов теории сил Ван-дер-Ваальса мы как раз и хотим в первую очередь остановиться на этой взаимосвязи и учесть ее при изложении макроскопических и микроскопических аспектов проблемы \*).

Флуктуационное электромагнитное взаимодействие может иметь как классическую, так и квантовую природу. При условии, что температура  $T \ll \hbar/\tau$ , флуктуации имеют, как известно, квантовую природу (см., например, <sup>3</sup>, § 110). Для ван-дер-ваальсовых сил характерное время  $\tau$  связано обычно либо с характерной для спектров поглощения сред величиной  $\omega_0^{-1} = \lambda_0/2\pi c$ , либо с параметром неоднородности в системе  $R/c$ .

Для двух атомов в основном состоянии флуктуации носят, конечно, чисто квантовый характер. При этом, если время распространения взаимодействия  $R/c$  значительно меньше характерных периодов  $2\pi/\omega_0$  движения электронов в атомах, взаимодействие между атомами можно считать электростатическим (это условие можно записать также в виде  $R \ll \lambda_0$ , где  $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ ). Для этого случая удовлетворительное объяснение сил взаимодействия между неполярными атомами и молекулами на больших расстояниях было дано Ф. Лондоном <sup>4, 5</sup> уже в первые годы после создания квантовой механики.

Доминирующий вклад в силу притяжения атомов, находящихся в основном состоянии, можно вычислить во втором порядке теории возмущений в применении к электростатическому взаимодействию двух диполей, причем энергия взаимодействия (притяжения) оказывается пропорциональной  $R^{-6}$  (см., например, <sup>6</sup> § 89). При этом можно убедиться, что энергия взаимодействия атомов связана с появлением корреляции  $\langle d_{1,i} d_{2,j} \rangle$  между флуктуациями дипольных моментов атомов  $d_1$  и  $d_2$ .

При условии  $R \gg \lambda_0$ , когда существен учет запаздывания взаимодействия, требуется уже квантовоэлектродинамическое рассмотрение задачи, которое впервые провели Казимир и Польдер <sup>7</sup>. В предельном случае  $R \gg \lambda_0$  влияние запаздывания приводит к тому, что энергия взаимодействия оказывается пропорциональной  $R^{-7}$  (см., например, <sup>8</sup> § 85). В этом предельном

\*) В 1975 г. авторы опубликовали на страницах УФН статью <sup>1</sup>, посвященную теории ван-дер-ваальсовых сил между макроскопическими телами. Недавно мы переработали статью <sup>1</sup> с целью включения ее в качестве одной из глав книги <sup>2</sup> и при этом внесли в текст дополнения и уточнения с учетом новых работ на эту тему. Некоторые из этих дополнений мы приведем также ниже, но в целом содержание статьи <sup>1, 2</sup> повторяться, конечно, не будет.

случае существенную роль играет вакуумное флуктуационное электромагнитное поле. Значения вакуумного флуктуационного электрического поля в разных точках пространства, как известно, коррелированы друг с другом, так что  $\langle E_i^{(0)}(\mathbf{r}_1) E_j^{(0)}(\mathbf{r}_2) \rangle \neq 0$ , в то время как  $\langle E_i^{(0)}(\mathbf{r}_1) \rangle = \langle E_j^{(0)}(\mathbf{r}_2) \rangle = 0$ . Вследствие этого, если в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  помещены атомы, вакуумное поле будет индуцировать в этих атомах флуктуирующие дипольные моменты, значения которых в свою очередь также оказываются коррелированными друг с другом. Искомое взаимодействие представляет собой усредненное запаздывающее взаимодействие атомных диполей, индуцированных флуктуационным вакуумным полем (подробнее см. ниже, гл. 2).

Классическую природу флуктуационные взаимодействия имеют при достаточно высоких температурах, например в газе, состоящем из полярных атомов и молекул. Действительно, при равновероятной ориентации постоянных дипольных моментов атомов усредненный по направлениям дипольный момент атома равен нулю. Но вычисление корреляций между ориентациями дипольных моментов разных атомов с учетом Больцмановского распределения по ориентациям приводит в первом не исчезающем приближении к флуктуационному взаимодействию с энергией, убывающей при увеличении расстояния между атомами пропорционально  $R^{-6}$ . Такие силы были рассмотрены уже очень давно Рейнганумом<sup>9</sup> и Кеезомом<sup>10</sup>.

Еще Лондон отметил<sup>56</sup>, что кроме задачи о ван-дер-ваальсовом взаимодействии между двумя атомами или молекулами представляет интерес также и задача о ван-дер-ваальсовом взаимодействии атома с макроскопическим телом. Такая постановка вопроса важна при рассмотрении физической адсорбции атомов на поверхности твердого тела. Однако при рассмотрении этого вопроса в работе Лондона, и в ранних работах о ван-дер-ваальсовых силах между двумя макроскопическими телами<sup>11,12</sup>, взаимодействие находилось как простая сумма взаимодействий между отдельными атомами, что оправдано лишь для разреженных газов. В случае же конденсированных тел при рассмотрении ван-дер-ваальсовых сил необходимо учитывать коллективные эффекты.

В некоторых частных случаях подобные затруднения удалось обойти еще до возникновения общей теории равновесных флуктуаций. Например, в задаче о ван-дер-ваальсовом взаимодействии атома или молекулы с металлической поверхностью в простейшем случае ответ удалось получить методом изображений<sup>13-15</sup>; для больших расстояний, когда существенно запаздывание, задачу удалось решить, учитывая изменение энергии нулевых колебаний электромагнитного поля<sup>16</sup>. Но лишь после того, как была установлена флуктуационно-диссипационная теорема<sup>17</sup> и рассмотрено ее применение к электромагнитному полю<sup>18</sup>, Е. М. Лифшицу удалось получить некоторые существенно более общие результаты<sup>19</sup>. Именно, в<sup>19</sup> в общем виде была решена задача о ван-дер-ваальсовом взаимодействии между толстыми пластинами, разделенными пустой щелью (см. также<sup>20</sup>). При этом Лифшиц показал, каким образом, основываясь на флуктуационном электромагнитном происхождении ван-дер-ваальсовых сил, можно прийти к единому, учитывающему коллективные эффекты, описанию ван-дер-ваальсовых сил между макроскопическими телами с произвольными диэлектрическими проницаемостями. С появлением квантовопольевых методов теории многих тел подход Лифшица был обобщен Дзялошинским и Питаевским<sup>21</sup>, которые получили имеющие широкую область применимости общие формулы, описывающие вклад ван-дер-ваальсовых сил в термодинамические характеристики неоднородных конденсированных сред. При этом вопросы о ван-дер-ваальсовых частях, например, тензора напряжений и химического потенциала конденсированных сред были исследованы с достаточной полнотой.

Вместе с тем вопрос о вкладе ван-дер-ваальсовых сил непосредственно в термодинамические потенциалы (в частности, в свободную энергию) неоднородных сред еще остался не вполне выясненным. Здесь внести известную

ясность в общем случае поглощающих сред удалось лишь сравнительно недавно <sup>22, 23</sup> (для прозрачных сред задача оказывается более простой <sup>24, 25</sup>). Подробнее этот вопрос обсуждается в <sup>1, 2</sup>. Отметим, что при рассмотрении ван-дер-ваальсовой части энергии или свободной энергии конденсированной среды полезно использовать близость такой задачи к вопросам об энергии теплового излучения в прозрачных средах и энергии флуктуаций в электрических контурах.

В цели данной статьи не входит, разумеется, полное освещение проблемы ван-дер-ваальсовых сил. Многие содержится в монографиях и обзорах <sup>1, 2, 26-49</sup>. Вместе с тем при ознакомлении с литературой мы убедились в отсутствии достаточно полного обсуждения и теоретического описания флуктуационного механизма, приводящего к ван-дер-ваальсовым силам. В некоторых аспектах это относится даже к случаю двух атомов на далеких расстояниях. Разумеется, в этом случае речь идет не о получении новых результатов, а о таком способе их вывода, из которого была бы более ясна как физическая сторона задачи, так и применимость тех же результатов, например, к описанию ван-дер-ваальсова взаимодействия между малыми частицами конденсированной среды (на далеких по сравнению с размерами этих частиц расстояниях).

В следующей гл. 2 статьи рассматривается ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами, а также молекулами и малыми частицами. Гл. 3 посвящена в основном взаимодействию атомов с поверхностью твердого тела. В гл. 4 обсуждается ван-дер-ваальсово взаимодействие между макроскопическими телами разной формы. В заключении мы упомянем о ряде вопросов и задач, на которых не могли остановиться подробнее.

## 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ, МОЛЕКУЛ И МАЛЫХ ЧАСТИЦ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ НА ДАЛЕКИХ РАССТОЯНИЯХ

а) Выражение для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия между двумя атомами получают обычно во втором приближении квантовомеханической теории возмущений (см. <sup>6</sup>, § 89). Ниже мы хотим раньше всего рассмотреть ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами несколько иным способом. В результате энергия взаимодействия будет выражена через поляризуемости атомов, и, главное, будет ясна применимость полученного выражения не только к атомам, но и к малым частичкам конденсированной фазы. Точнее, с самого начала рассматриваются две нейтральные «системы» (атомы, молекулы, частички), находящиеся друг от друга на расстоянии  $R$ , существенно превышающем размеры систем  $a_{1,2}$ . Тогда, как хорошо известно, в первом приближении нужно учитывать диполь-дипольное электрическое взаимодействие между системами, которому отвечает энергия

$$U = \frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3 (\mathbf{d}_1 \mathbf{n}) (\mathbf{d}_2 \mathbf{n})}{R^3}, \quad (2.1)$$

где  $\mathbf{d}_1(\mathbf{r}_1, t)$  и  $\mathbf{d}_2(\mathbf{r}_2, t)$  — соответственно дипольные моменты систем 1 и 2, находящихся в момент  $t$  в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ . Далее,  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$ . Как сказано, здесь предполагается, что  $R \gg a_{1,2}$ , но, кроме того, для пренебрежения запаздыванием необходимо условие  $R \ll \lambda_0$ , где  $\lambda_0$  некоторая характерная длина волны излучения (см. введение, а также ниже). Разумеется, если дипольные моменты равны нулю или аномально малы, то нужно учитывать более высокие мультиполи (квадруполь и т. д.), но мы здесь отвлекаемся от такой возможности.

Взаимодействие  $U$  различно, конечно, в случаях, когда обе системы имеют некоторый средний дипольный момент, одна система имеет такой момент или же обе системы не имеют среднего момента (под средним понимается, вообще говоря, результат квантовомеханического и статистического усреднений). Нас будет сейчас интересовать последний случай, который реализуется, например, для двух атомов в S-состояниях и для нейтральных

частиц без среднего дипольного момента \*). В таких условиях дипольные моменты  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$ , равные в среднем нулю, вносят вклад во взаимодействие только за счет флуктуаций. В случае частички конденсированного тела при достаточно высоких температурах речь может идти о появляющихся под влиянием теплового движения флуктуационных зарядах и отвечающих им дипольных моментах. Для атома в определенном энергетическом состоянии с заданной четностью волновая функция не является собственной функцией дипольного момента  $\mathbf{d} = eZ\mathbf{r}_0 - e\sum_i \mathbf{r}_i$  (здесь  $\mathbf{r}_i$  — координата  $i$ -го электрона в атоме,  $\mathbf{r}_0$  — координата ядра) и поэтому можно сказать, что этот дипольный момент и создаваемое им электрическое поле  $\mathbf{E}$  флуктуируют. Имея в виду общий случай, будем считать, что в системе 1 спонтанно возник флуктуационный момент  $\mathbf{d}_1^{\text{sp}}(\mathbf{r}_1, t)$ , создающий поле  $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t)$ . Это поле вызовет в другой системе 2 индуцированный дипольный момент  $\mathbf{d}_2^{\text{ind}}(\mathbf{r}_2, t) = \hat{\alpha}_2 \mathbf{E}_1(\mathbf{r}_2, t)$ ; здесь  $\hat{\alpha}_2$  — поляризуемость системы 2, являющаяся при учете частотной (временной) дисперсии интегральным оператором. Для простоты считаем здесь, что поляризуемость систем изотропна, в силу чего момент  $\mathbf{d}^{\text{ind}}$  направлен по вызывающему его полю  $\mathbf{E}$ . Поле  $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}_2, t)$  есть поле, создаваемое дипольным моментом первой системы  $\mathbf{d}_1^{\text{sp}}(\mathbf{r}_1, t)$  в месте нахождения второй системы

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}_2, t) = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{d}_1^{\text{sp}}(\mathbf{r}_1, t)\mathbf{n}) - \mathbf{d}_1^{\text{sp}}(\mathbf{r}_1, t)}{R^3}. \quad (2.2)$$

Аналогично, спонтанно возникающий во второй системе дипольный момент  $\mathbf{d}_2^{\text{sp}}(\mathbf{r}_2, t)$  индуцирует в первой системе дипольный момент  $\mathbf{d}_1^{\text{ind}}(\mathbf{r}_1, t) = \hat{\alpha}_1 \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1, t)$ . При пренебрежении запаздыванием усредненное взаимодействие флуктуационного диполя в одной системе с индуцированным им диполем в другой системе как раз полностью и обуславливает диполь-дипольные ван-дер-ваальсовы силы между этими двумя системами в случае  $R \ll \lambda_0$ . Такой механизм возникновения ван-дер-ваальсова взаимодействия в применении к двум атомам при пренебрежении запаздыванием обсуждается с давних пор<sup>59, 60</sup>. После появления общих флуктуационно-диссипационных соотношений<sup>17</sup> стало возможным соответствующее рассмотрение общего случая двух произвольных систем<sup>30, 51</sup>.

Приведем здесь эти весьма простые выкладки. Энергию рассматриваемого взаимодействия можно непосредственно записать в виде

$$\begin{aligned} U(R) &= -\frac{1}{2} \langle \hat{\alpha}_2 E_1^2(\mathbf{r}_2, t) \rangle - \frac{1}{2} \langle \hat{\alpha}_1 E_2^2(\mathbf{r}_1, t) \rangle = \\ &= -\frac{3}{R^6} (\hat{\alpha}_2 \langle d_{1,z}^{\text{sp}^2} \rangle + \hat{\alpha}_1 \langle d_{2,z}^{\text{sp}^2} \rangle). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Скобки  $\langle \dots \rangle$  в формуле (2.3) означают статистическое усреднение, включающее и квантовомеханическое усреднение. При переходе к последнему выражению обе «системы» (атомы и т. д.) считаются сферически симметричными, в силу чего  $\langle (\mathbf{dn})^2 \rangle = \langle d_x^2 \rangle = \langle d_y^2 \rangle = \langle d_z^2 \rangle$ ; появление в (2.3) по сравнению с (2.1) множителя  $1/2$  обусловлено тем хорошо известным фактом, что энергия «упругого» диполя равна  $-\mathbf{dE}/2$ . При учете поглощения (затухания) использование выражения (2.3) требует, впрочем, дополнительного обоснования, которое в общем случае может быть дано только для равновесных систем; см. <sup>21, 1, 2, 26, 52</sup>.

\*) Существенный вклад во взаимодействие на далеких расстояниях, вообще говоря, может вносить и электростатическое взаимодействие квадрупольей. Средний квадрупольный момент может иметь, при определенных условиях, и атом в основном состоянии (например, вследствие сильного внешнего магнитного поля<sup>326, 327</sup>).

Переходя в (2.3) к спектральным плотностям флуктуаций, получаем

$$U(R) = -\frac{3}{R^6} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} (\alpha_2(\omega) \langle d_{1,z}^2 \rangle_\omega + \alpha_1(\omega) \langle d_{2,z}^2 \rangle_\omega), \quad (2.4)$$

где

$$\langle d_{1,2,z}^2 \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \langle d_{1,2,z}^2 \rangle_\omega. \quad (2.5)$$

Напомним, что, поскольку при вещественном поле  $\mathbf{E}$  индуцированный момент  $\mathbf{d} = \hat{\alpha}\mathbf{E}$  тоже должен быть вещественным, имеет место соотношение

$$\alpha(\omega) = \alpha^*(-\omega^*), \quad (2.6)$$

где, по определению,  $\mathbf{d}(\omega) = \alpha(\omega) \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ . Полагая, что частота  $\omega$  является вещественной и записывая  $\alpha(\omega) = \text{Re } \alpha(\omega) + i \text{Im } \alpha(\omega) \equiv \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega)$ , находим

$$\alpha'(\omega) = \alpha'(-\omega), \quad \alpha''(\omega) = -\alpha''(-\omega). \quad (2.7)$$

Предположим теперь, что обе системы находятся в равновесии с термостатом и воспользуемся флуктуационно-диссипационной теоремой. В соответствии с этой теоремой спектральная плотность квадрата равновесных флуктуаций дипольного момента у изолированного атома или частицы связана с мнимой частью соответствующей поляризуемости следующим соотношением (см., например, <sup>3</sup> § 124)

$$\langle d_z^2 \rangle_\omega = \hbar \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} \text{Im } \alpha(\omega). \quad (2.8)$$

В случае атомов характерная частота  $\omega_0$  в спектре поглощения обычно относится к ультрафиолетовой области и при комнатной температуре имеем  $\hbar\omega_0 \gg T$ . Поэтому положим в формуле (2.8)  $T = 0$ , т. е. будем считать, что атомы или частички находятся в основном состоянии. Тогда из (2.8) получаем

$$\langle d_z^2 \rangle_\omega = \hbar \frac{\omega}{|\omega|} \text{Im } \alpha(\omega). \quad (2.9)$$

Подставляя (2.9) в (2.4) и используя (2.7), находим

$$U(R) = -\frac{3\hbar}{\pi R^6} \text{Im} \int_0^\infty d\omega \alpha_1(\omega) \alpha_2(\omega). \quad (2.10)$$

Поскольку поляризуемость  $\alpha(\omega)$  представляет собой функцию линейного отклика (обобщенную восприимчивость), то она не имеет особых точек в верхней полуплоскости комплексной плоскости для частоты  $\omega$ . Далее, из теории аналитических функций известно, что значение интеграла от аналитической функции зависит не от конкретного пути интегрирования (лежащего в области регулярности этой функции), а лишь от начальной и конечной точек этого пути. Поэтому в выражении (2.10) можно сместить контур интегрирования (первоначально совпадающий с вещественной положительной полуосью частот) в верхнюю полуплоскость и в результате заменить его на интегрирование вдоль верхней полуоси мнимой оси частот. Это преобразование существенно упрощает вид подынтегрального выражения, поскольку на верхней мнимой полуоси частот поляризуемости  $\alpha_{1,2}(\omega)$ , как известно, ведут себя сравнительно просто: их мнимая часть равна нулю и при изменении частоты от нуля до бесконечности вдоль этой полуоси они монотонно убывают, принимая по одному разу все вещественные значения от  $\alpha_{1,2}(0)$  до нуля (см. <sup>3</sup>, § 123).

Таким образом, из (2.10) получаем, что энергия диполь-дипольного ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов или частиц, находящихся в

основном состоянии, имеет вид

$$U(R) = -\frac{3\hbar}{\pi R^6} \int_0^\infty d\omega \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) \equiv -\frac{C_6}{R^6}. \quad (2.11)$$

Формула (2.11) впервые была найдена Казимиром и Польдером<sup>7</sup> в применении к ван-дер-ваальсовому взаимодействию между атомами при пренебрежении запаздыванием. Подчеркнем, еще раз, что соотношения (2.2), (2.3) и (2.9), на которых основывается приведенный здесь вывод формулы (2.11), не содержат какой-либо специфики, присущей именно атомам. В равной мере эти соотношения относятся к любым двум малым изотропным конденсированным частицам при условиях

$$T \ll \hbar\omega_0 \ll \frac{\hbar c}{R} \ll \frac{\hbar c}{a_{1,2}}; \quad (2.12)$$

здесь  $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ , поэтому условие  $\omega_0 \ll c/R$  эквивалентно неравенству  $R \ll \lambda_0$ , при выполнении которого можно пренебречь запаздыванием. Условие  $R \gg a_{1,2}$  дает основание не только ограничиться рассмотрением диполь-дипольного вклада в ван-дер-ваальсово взаимодействие, но и использовать некоторые другие приближения. К последним относится, в частности, то обстоятельство, что соотношение (2.9) строго справедливо лишь для изолированных частиц.

Из приведенного вывода видно также чисто корреляционное происхождение ван-дер-ваальсова взаимодействия между телами\*). В самом деле, в рассмотренном приближении средние дипольные моменты у частиц или атомов еще не возникают и распределение заряда в них остается в среднем сферически симметричным. Появляется лишь корреляция между сферически симметричными флуктуациями дипольных моментов атомов, что и приводит к диполь-дипольным ван-дер-ваальсовым силам.

б) Представляется удобным и полезным напомнить здесь связь изложенного подхода с более распространенным в применении к атомам. Для этой цели воспользуемся вытекающей из теории атомной дисперсии формулой для поляризуемости] атома в основном состоянии (см., например,<sup>8</sup>, § 59)

$$\alpha(\omega) = \sum_n \frac{e^2 f_{0n}}{m[(\omega_{n0}^2 - \omega^2) - i\omega\delta]}, \quad \delta \rightarrow +0. \quad (2.13)$$

Здесь  $f_{0n}$  — так называемая сила осциллятора для перехода из состояния 0 в состояние  $n$

$$f_{0n} = \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - E_0) \left| \sum_i (z_i)_{0n} \right|^2 \equiv \frac{2m}{\hbar} \omega_{n0} \left| \sum_i (z_i)_{0n} \right|^2, \quad (2.14)$$

где  $(z_i)_{0n}$  — матричный элемент для координаты  $z_i$   $i$ -го электрона (заряд  $e$ , масса  $m$ ) в атоме. Подставляя (2.13) в (2.14) в результате элементарного интегрирования имеем

$$\begin{aligned} U(R) &= -\frac{3\hbar}{2R^6} \sum_{n, n'} \frac{e^4 f_{0n}^{(1)} f_{0n'}^{(2)}}{m^2 (\omega_{0n'}^{(2)} + \omega_{0n}^{(1)}) \omega_{0n}^{(1)} \omega_{0n'}^{(2)}} = \\ &= -\frac{6e^4}{R^6} \sum_{n, n'} \frac{\left| \sum_i (z_i^{(1)})_{0n} \right|^2 \left| \sum_k (z_k^{(2)})_{0n'} \right|^2}{E_n^{(1)} + E_{n'}^{(2)} - E_0^{(1)} - E_0^{(2)}} \equiv -\frac{C_6}{R^6}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к атомам 1 и 2

\*) В отличие от случая макроскопических конденсированных тел, при рассмотрении атомов и молекул под ван-дер-ваальсовым взаимодействием иногда понимают все взаимодействия на далеких расстояниях, в частности, и не имеющие флуктуационного происхождения. Здесь мы рассматриваем только взаимодействие флуктуационного происхождения, которое и называем ван-дер-ваальсовым.

Выражение (2.15) в точности совпадает с известным результатом <sup>4,5a</sup>, получающимся во втором порядке квантовомеханической теории возмущений для дипольного взаимодействия двух атомов в основном состоянии на далеких расстояниях (см. также <sup>6</sup>, § 89).

Допустим, что в каждом из атомов существует только один переход с частотами  $\omega_1 \rightarrow \omega_{n0}^{(1)}$  и  $\omega_2 \rightarrow \omega_{n0}^{(2)}$ . Тогда из (2.15) следует известная интерполяционная формула Лондона

$$U(R) = -\frac{3\hbar e^4 f_1 f_2}{2m_1 m_2 R^6 \omega_1 \omega_2 (\omega_1 + \omega_2)} = -\frac{3\hbar \omega_1 \omega_2}{2(\omega_1 + \omega_2)} \frac{\alpha_1(0) \alpha_2(0)}{R^6}, \quad (2.16)$$

где введены две массы  $m_1$  и  $m_2$  (вместо  $m$ ) и при переходе к последнему выражению учтено, что в силу (2.13)  $e^2 f_{1,2} = \alpha_{1,2}(0) m_{1,2} \omega_{1,2}^2$ . Лондон назвал ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами в основном состоянии дисперсионным, поскольку оно выражается через поляризуемости  $\alpha_{1,2}$ , фигурирующие также в теории дисперсии.

При  $T = 0$  электромагнитные флуктуации (и, в частности, флуктуации дипольных моментов у атомов или частиц) являются квантовыми; поэтому и ван-дер-ваальсово взаимодействие между «системами» при  $T = 0$  имеет чисто квантовую природу. Последнее в явном виде отражено в выражениях (2.14), (2.16), которые пропорциональны квантовой постоянной  $\hbar$ . Квантовая природа сил Ван-дер-Ваальса при  $T = 0$  становится в особенности наглядной, если заметить, как это сделал еще Лондон <sup>50b,8</sup>, что энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия между атомами при пренебрежении запаздыванием и затуханием представляет собой изменение (за счет диполь-дипольного взаимодействия) энергии нулевых колебаний электрического поля, создаваемого нулевыми колебаниями дипольных моментов атомов.

В самом деле, рассмотрим два трехмерных осциллятора без затухания, связанных друг с другом дипольным взаимодействием. Уравнения движения для таких осцилляторов имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \ddot{\mathbf{r}}_1 + \omega_1^2 \mathbf{r}_1 &= \frac{e^2 f_1}{m_1} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{r}_2 \mathbf{n}) - \mathbf{r}_2}{R^3}, \\ \ddot{\mathbf{r}}_2 + \omega_2^2 \mathbf{r}_2 &= \frac{e^2 f_2}{m_2} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{r}_1 \mathbf{n}) - \mathbf{r}_1}{R^3}, \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор, направленный вдоль линии, соединяющей осцилляторы,  $R$  — расстояние между ними, а величины  $f_1$  и  $f_2$  есть силы осцилляторов для первого и второго колебаний. В такой системе собственные частоты  $\omega_{\pm}^{\pm}$  нормальных колебаний, поляризованных вдоль  $\mathbf{n}$  (ось  $Oz$ ) отличаются от частот  $\omega_{\pm}^{\pm}$  нормальных колебаний, поляризованных перпендикулярно к  $\mathbf{n}$ . Нетрудно убедиться, что потенциал взаимодействия, определяемый как изменение энергии нулевых колебаний осцилляторов

$$U(R) = \frac{\hbar}{2} (\omega_x^+ + \omega_y^+ + \omega_x^- + \omega_y^- + \omega_z^+ + \omega_z^- - 3\omega_1 - 3\omega_2), \quad (2.18)$$

для больших расстояний в первом исчезающем приближении в точности совпадает с потенциалом ван-дер-ваальсова взаимодействия (2.16). Отметим, что такое точное совпадение совсем не случайно. Мы еще вернемся к этому вопросу ниже в разделе 4.

Теория ван-дер-ваальсовых сил между атомами и молекулами уже давно пережила период своего становления (см. <sup>4,5,50,53,54</sup>, а также <sup>29-34,36,37,55</sup> и указанную там литературу) и в настоящее время центр тяжести теоретических исследований в этой области относится к конкретному количественному изучению взаимодействия между атомами и молекулами: от атома водорода и атомов инертных газов до биополимеров. Анализ используемых при этом методов вычислений и обзор имеющихся конкретных данных сделан, например, в <sup>34,56,57,63,64</sup> (см. также монографии <sup>29-33</sup> и работы <sup>58-62</sup>). В частности, в этих статьях получен и обсужден целый ряд приближенных выражений

для  $U(R)$  или, что то же самое, для коэффициента  $C_6$  в (2.11). Естественно, что с усложнением электронной структуры атома или молекулы точность расчетов коэффициента  $C_6$  существенно уменьшается. В этом отношении выделен случай двух атомов водорода, для которого коэффициент  $C_6^{\text{H-H}}$  уже давно был вычислен с весьма хорошей точностью <sup>65</sup>

$$C_6^{\text{H-H}} = 6,49903 \text{ ат. ед.} = 6,2205 \cdot 10^{-60} \text{ эрг} \cdot \text{см}^6.$$

Имеется несколько таблиц, содержащих рекомендуемые полуэмпирические значения коэффициента  $C_6^{\text{A-B}}$  для различных пар атомов и молекул <sup>66-68</sup>.

Т а б л и ц а

Значения коэффициента  $C_6^{\text{A-B}}$  для атомов водорода и инертных газов (в атомных единицах <sup>67</sup>)

$\begin{matrix} \text{A} \\ \text{B} \end{matrix}$	H	He	Ne	Ar	Kr	Xe
H	6,50	2,83	5,6	20	29	42
He		1,47	3,0	9.6	13	19
Ne			6,3	20	27	38
Ar				65	91	130
Kr					130	190
Xe						270

В таблице приведены такие значения, рекомендованные Далгарно <sup>67</sup> для инертных атомов.

в) Если не пренебрегать влиянием температуры и, вместо формулы (2.9), использовать выражение (2.8), то, как нетрудно убедиться, получается следующее выражение для свободной энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия двух «систем» на далеких расстояниях

$$F(R) = -\frac{6T}{R^6} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_1(i\omega_n) \alpha_2(i\omega_n), \quad \omega_n = \frac{2\pi T}{\hbar} n, \quad (2.19)$$

где штрих у знака суммы означает, что слагаемое с  $n = 0$  берется с половинным весом.

Характерный интервал изменения частоты в сумме по частотам в (2.19) при комнатной температуре ( $T \approx 300^\circ \text{K}$ ) составляет  $\omega_T \approx 2,5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . С другой стороны для электронной поляризуемости атома

$$\alpha_e = \frac{fe^2}{m(\omega_e^2 - \omega^2)}$$

значение характерной частоты лежит в ультрафиолетовой области спектра, так что ориентировочно можно положить  $\omega_e \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ . Поскольку  $\omega_T \ll \omega_e$ , при рассмотрении электронного вклада во взаимодействие в формуле (2.19) можно с хорошей точностью заменить суммирование по частотам  $\omega_n$  интегрированием, что отвечает низкотемпературному пределу, который описывается формулой (2.11).

Вместе с тем в некоторых полярных жидкостях существен вклад в эффективную поляризуемость от вращения молекулы и связанного с ним вращения ее дипольного момента. Средний дипольный момент молекулы в таких жидкостях имеет постоянную по величине часть и обращается в нуль только после статистического усреднения по всем возможным ориентациям оси диполя. Для ориентационных флуктуаций дипольных моментов молекул

в (слабонеидеальных) жидкостях характерные частоты  $\omega_{\text{rot}} \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$  относятся к микроволновой области спектра. Соответствующий вклад в поляризуемость имеет вид

$$\alpha_d = \frac{d^2}{3T [1 - (i\omega/\omega_{\text{rot}})]}.$$

Поскольку  $\omega_{\text{rot}} \ll \omega_T$  учет этого вклада в формуле (2.19) существен только в слагаемом с  $n = 0$ . Рассмотрение только слагаемого с  $n = 0$  отвечает высокотемпературному пределу выражения (2.19), когда электромагнитные флуктуации и соответствующее ван-дер-ваальсово взаимодействие имеют классический (не квантовый) характер. Подставляя в слагаемое с  $n = 0$  в (2.19) поляризуемости

$$\alpha_{1,2}(0) = \alpha_{e_{1,2}}(0) + \alpha_{d_{1,2}}(0),$$

находим

$$F_{n=0} = -\frac{3T}{R^6} \alpha_1(0) \alpha_2(0) = -\frac{d_1^2 d_2^2}{3TR^6} - \frac{\alpha_{e1}(0) d_2^2 + \alpha_{e2}(0) d_1^2}{R^6} - \frac{3T \alpha_{e1}(0) \alpha_{e2}(0)}{R^6}. \quad (2.20)$$

Первое слагаемое в правой части в (2.20) описывает классическое ориентационное взаимодействие<sup>9,10</sup>, о котором упоминалось во введении. Второе слагаемое в правой части в (2.20) отвечает известному индукционному взаимодействию Дебая — Фалькенхагена<sup>69,70</sup>. Что же касается третьего слагаемого, то его можно рассматривать как классический (не квантовый) предел дисперсионного взаимодействия. Этот предел достигается, как можно убедиться, лишь при выполнении неравенства  $\omega_T \gg c/R$  (в рассматриваемых условиях (2.12) это неравенство не выполняется), т. е. на расстояниях  $R \gg \gg (\hbar c/T) \sim 7 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ . На таких больших расстояниях ван-дер-ваальсово взаимодействие обычно уже очень мало. Заметим, что если зависимостью поляризуемостей «систем» от температуры можно пренебречь, то последнее слагаемое в (2.20) обусловлено чисто энтропийным вкладом в свободную энергию. Действительно, в этом случае

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F(R, T)}{T} \right)_R = 0, \quad S(R, T) = - \left( \frac{\partial F(R, T)}{\partial T} \right)_R = \frac{3\alpha_{e1}(0) \alpha_{e2}(0)}{R^6}. \quad (2.21)$$

Поскольку в рассматриваемых условиях (см. (2.12)) для дисперсионного взаимодействия реализуется другой, низкотемпературный предел, последним слагаемым в (2.20) следует пренебречь. С учетом этого свободная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия описывается суммой выражений (2.11) и (2.20). Дисперсионное взаимодействие (2.11) обычно вносит основной вклад в полную энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия. Так, например, в соответствии с оценками, приведенными в<sup>40</sup>, для окиси углерода дисперсионный вклад составляет 99% от полной энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (в которую включается еще вклад (2.20)), для HCl — 86%. Вместе с тем есть и исключения из этого правила, и наиболее важным из них является вода. В H<sub>2</sub>O вклад дисперсионного взаимодействия (2.11) составляет лишь 24% от полного ван-дер-ваальсова взаимодействия, а вклад ориентационных взаимодействий — примерно 69%. Сходным образом обстоит дело и в некоторых водных растворах макромолекул, а также в ряде других веществ, представляющих интерес для приложений к биологическим и биофизическим задачам. В растворах макромолекул (например, в белковых растворах) существенную роль могут играть «протонные флуктуации», характерные частоты которых лежат в микроволновой области. Эти флуктуации, имеющие классический характер, также приводят к соответствующему (ван-дер-ваальсову) взаимодействию между макромолекулами, оно было рассмотрено Кирквудом и Шумакером<sup>71</sup>.

г) Выше речь шла о ван-дер-ваальсовых силах между двумя сферически симметричными «системами». При отсутствии же такой симметрии ван-дер-ваальсовы силы зависят от взаимной ориентации взаимодействующих систем. Это приводит, естественно, к моменту сил, действующих на системы. Анизотропный характер ван-дер-ваальсовых сил проявляется, например, во взаимодействии между двумя линейными двухатомными молекулами (рис. 1)<sup>72</sup> (см. также 31, 32, 61, 73, 74). Выражение для энергии взаимодействия таких аксиально-симметричных молекул (при условии  $a_{1,2} \ll R \ll \lambda_0$ ) можно получить совершенно аналогично тому, как выше была найдена формула (2.11). При этом нужно внести лишь очевидные изменения в запись формул (2.3) и (2.9), чтобы учесть анизотропию поляризуемости молекул. В результате получается следующее выражение

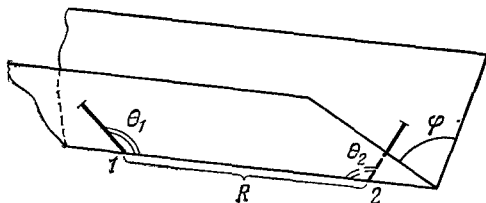


Рис. 1.

$$U(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = -\frac{\hbar}{2\pi R^6} [(A - B_1 - B_2 + C) \times \\ \times (\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2)^2 + 3(B_1 - C) \cos^2 \theta_1 + \\ + 3(B_2 - C) \cos^2 \theta_2 + B_1 + B_2 + 4C]; \quad (2.22)$$

здесь  $R$  — расстояние между центрами молекул,  $\theta_{1,2}$  — углы между осью каждой молекулы и линией, соединяющей их центры;  $\varphi$  — угол между проекциями каждой из осей молекул на плоскость, перпендикулярную к линии, соединяющей их центры. Коэффициенты  $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  и  $C$  обозначают следующие выражения:

$$A = \int_0^\infty d\omega \alpha_{||}^{(1)}(i\omega) \alpha_{||}^{(2)}(i\omega), \quad B_1 = \int_0^\infty d\omega \alpha_{||}^{(1)}(i\omega) \alpha_{\perp}^{(2)}(i\omega), \\ C = \int_0^\infty d\omega \alpha_{\perp}^{(1)}(i\omega) \alpha_{\perp}^{(2)}(i\omega), \quad B_2 = \int_0^\infty d\omega \alpha_{||}^{(2)}(i\omega) \alpha_{\perp}^{(1)}(i\omega). \quad (2.23)$$

Величины  $\alpha_{||}^{(1)}(\omega)$  и  $\alpha_{\perp}^{(1)}(\omega)$  есть соответственно продольная (вдоль оси молекулы) и поперечная компоненты поляризуемости первой молекулы; для второй молекулы обозначения аналогичны.

При рассмотрении взаимодействия только двух атомов в поле зрения не попадает такое важное свойство ван-дер-ваальсовых сил, как их многочастичный характер. Многочастичные силы возникают из-за отсутствия аддитивности для энергии взаимодействия в системе многих частиц. Такая неаддитивность, вообще говоря, является следствием того, что принцип суперпозиции относится к амплитудам электромагнитного поля, в то время как энергия взаимодействия зависит от квадратичных комбинаций этих амплитуд. Неаддитивность в энергии взаимодействия проявляется уже в классической электростатике. Так, например, если сферически симметричная частичка (или атом) с поляризуемостью  $\alpha$  находится в поле постоянного электрического диполя, то энергия взаимодействия есть  $-(1/2) \alpha(0) E^2$ , где  $E$  — поле диполя в месте расположения атома. Поместим теперь на равном расстоянии от частички, но с противоположной стороны другой такой же диполь. Тогда поле в месте нахождения частички, а вместе с ним и энергия ее взаимодействия с двумя диполями равны нулю. В этом случае трехчастичное слагаемое в энергии взаимодействия частички с диполями в точности равно сумме энергий парного взаимодействия частички с каждым отдельным диполем, взятой с обратным знаком. Что же касается неаддитивной части

энергии для ван-дер-ваальсова взаимодействия, то она во многих случаях оказывается малой по сравнению с вкладом от суммы соответствующих энергий парных взаимодействий. Вместе с тем известен ряд задач, когда вклад от многочастичных ван-дер-ваальсовых взаимодействий существен

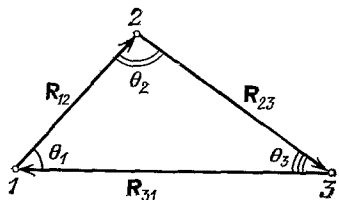


Рис. 2.

или даже приводит к качественно новым эффектам. К последним относится, например, влияние подложки на ван-дер-ваальсово взаимодействие находящихся около нее атомов. Многочастичные силы, вообще говоря, следует также учитывать при рассмотрении ван-дер-ваальсова взаимодействия между толстыми пластинами. Простейшей же системой, в которой проявляется (хотя и слабо) неаддитивность ван-дер-ваальсова взаимодействия и которую мы сейчас рассмотрим, являются три атома в основном состоянии (рис. 2).

Энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия в такой системе можно представить в виде

$$U = U_{12} + U_{23} + U_{31} + U_{123}. \quad (2.24)$$

Парный потенциал взаимодействия  $U_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3; i \neq j$ ) в случае изотропных атомов или конденсированных частиц задается уже известным нам выражением (2.11). Однако в целом энергия взаимодействия трех атомов (2.24) не является аддитивной величиной, поскольку кроме суммы парных взаимодействий содержит также и трехчастичное слагаемое  $U_{123}$ . Это слагаемое обращается в нуль при удалении на бесконечность любого из трех атомов; оно впервые было найдено Аксильродом и Теллером<sup>75</sup> и Муто<sup>76</sup> при рассмотрении дипольных дисперсионных взаимодействий атомов с учетом третьего порядка теории возмущений (см. ниже формулу (2.31)). Парные ван-дер-ваальсовы силы, как мы уже убедились, обусловлены взаимодействием спонтанно флуктуирующего (виртуального) дипольного момента в одном атоме со своим «изображением» в другом атоме. Для нахождения трехчастичного взаимодействия нужно дополнительно учесть, что спонтанный флуктуирующий дипольный момент, например, в первом атоме  $d_1^{sp}(r_1, t)$  приводит к возникновению во втором атоме не только дипольного момента  $d_2^{ind}(r_2, t') = \hat{\alpha}_2 E_1(r_2, t)$ , обусловленного непосредственным дипольным взаимодействием двух атомов (см. (2.3), (2.2)), но также и к другому вкладу в дипольный момент второго атома, имеющему вид

$$d_{32}^{ind}(r_2, t') = \hat{\alpha}_2 \hat{T}(R_{23}) \hat{\alpha}_3 E_1(r_3, t), \quad (2.25)$$

где

$$T_{ij}(R) = \frac{3n_i n_j - \delta_{ij}}{R^3}, \quad n = \frac{R}{R}. \quad (2.26)$$

Этот трехчастичный вклад, как видно из (2.25), отвечает тому, что сначала рассматривается индуцированный первым атомом дипольный момент третьего атома  $d_3^{ind}(r_3, t') = \hat{\alpha}_3 E_1(r_3, t)$ . Затем же учитывается, что такой дипольный момент  $d_3^{ind}(r_3, t)$  в свою очередь индуцирует во втором атоме момент  $d_{32}^{ind}(r_2, t)$ . Взаимодействие диполя  $d_1^{sp}(r_1, t)$  со своим «вторичным изображением»  $d_{32}^{ind}(r_2, t)$  и дает вклад в трехчастичное взаимодействие. Аналогичным образом нужно учесть еще взаимодействие диполей  $d_2^{sp}(r_2, t)$ ,  $d_3^{sp}(r_3, t)$  со своими «вторичными изображениями», и этим исчерпывается трехчастичный вклад в энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Поскольку имеющийся в литературе<sup>30</sup> и основанный на изложенных соображениях вывод выражения для трехчастичного слагаемого  $U_{123}$  содер-

жит ошибку, приведем здесь подробный вывод формулы для энергии трех-частичного взаимодействия. Как и раньше, наш вывод будет в равной мере применим к любым малым сферически симметричным конденсированным частицам (а не только к атомам) на больших расстояниях.

Использование выражения типа (2.3) для энергии дипольного взаимодействия трех атомов уже не вполне корректно. Запишем здесь энергию взаимодействия в дипольном приближении в следующем виде

$$U(R) = \delta \left[ -\frac{1}{2} \langle \mathbf{d}_1(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t) \rangle \right], \quad (2.27)$$

где  $\mathbf{d}_1(\mathbf{r}_1, t)$  — полный флуктуационный дипольный момент первого атома (с учетом как спонтанных, так и индуцированных другими атомами флуктуационных слагаемых). Поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t)$  создается полными флуктуационными дипольными моментами второго и третьего атомов. Знак вариации  $\delta$  в (2.27) означает, что из выражения в фигурных скобках следует вычесть его значения, получающиеся при устремлении к бесконечности расстояний между атомами. Тем самым исключается энергия самодействия, не имеющая отношения к взаимодействию между атомами.

Для величин  $\mathbf{d}_1(\mathbf{r}_1, t)$  и  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t)$  можно написать, с интересующей нас точностью, следующие выражения (согласующиеся с приведенными выше замечаниями)

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_1(\mathbf{r}_1, t) = & \mathbf{d}_1^{\text{sp}} + \hat{\alpha}_1 \hat{T}(\mathbf{R}_{12}) \mathbf{d}_2^{\text{sp}} + \hat{\alpha}_1 \hat{T}(\mathbf{R}_{31}) \mathbf{d}_3^{\text{sp}} + \\ & + \hat{\alpha}_1 \hat{T}(\mathbf{R}_{12}) \hat{\alpha}_2 \hat{T}(\mathbf{R}_{23}) \mathbf{d}_3^{\text{sp}} + \hat{\alpha}_1 \hat{T}(\mathbf{R}_{31}) \hat{\alpha}_3 \hat{T}(\mathbf{R}_{23}) \mathbf{d}_2^{\text{sp}} + \dots, \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t) = & \hat{T}(\mathbf{R}_{12}) \mathbf{d}_2^{\text{sp}} + \hat{T}(\mathbf{R}_{31}) \hat{\alpha}_3 \hat{T}(\mathbf{R}_{23}) \mathbf{d}_2^{\text{sp}} + \hat{T}(\mathbf{R}_{31}) \mathbf{d}_3^{\text{sp}} + \\ & + \hat{T}(\mathbf{R}_{12}) \hat{\alpha}_2 \hat{T}(\mathbf{R}_{23}) \mathbf{d}_3^{\text{sp}} + \hat{T}(\mathbf{R}_{12}) \hat{\alpha}_2 \hat{T}(\mathbf{R}_{12}) \mathbf{d}_1^{\text{sp}} + \hat{T}(\mathbf{R}_{31}) \hat{\alpha}_3 \hat{T}(\mathbf{R}_{31}) \mathbf{d}_1^{\text{sp}} + \\ & + \hat{T}(\mathbf{R}_{12}) \hat{\alpha}_2 \hat{T}(\mathbf{R}_{23}) \hat{\alpha}_3 \hat{T}(\mathbf{R}_{31}) \mathbf{d}_1^{\text{sp}} + \hat{T}(\mathbf{R}_{31}) \hat{\alpha}_3 \hat{T}(\mathbf{R}_{23}) \hat{\alpha}_2 \hat{T}(\mathbf{R}_{12}) \mathbf{d}_1^{\text{sp}} + \dots, \end{aligned} \quad (2.29)$$

где величина  $\hat{T}(\mathbf{R})$  есть матрица, элементы которой выписаны в (2.26). Подставляя выражения (2.28) и (2.29) в формулу (2.27) и используя флуктуационно-диссипационное соотношение (2.9), приходим в результате к равенству (2.24), где

$$\begin{aligned} U_{123} = & -\frac{\hbar}{4\pi} \text{Sp} [\hat{T}(\mathbf{R}_{12}) \hat{T}(\mathbf{R}_{23}) \hat{T}(\mathbf{R}_{31})] \times \\ & \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega d\omega}{|\omega|} \{ 2\alpha_2^*(\omega) \alpha_3^*(\omega) \text{Im} \alpha_1(\omega) + \alpha_1(\omega) [\alpha_2(\omega) + \alpha_2^*(\omega)] \text{Im} \alpha_3(\omega) + \\ & + \alpha_1(\omega) [\alpha_3(\omega) + \alpha_3^*(\omega)] \text{Im} \alpha_2(\omega) \}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Подставляя сюда выражение (2.26) для величины  $T_{ij}(\mathbf{R})$  и учитывая соотношения (2.7), находим после несложных вычислений

$$U_{123} = \frac{C_{123}}{R_{12}^3 R_{23}^3 R_{31}^3} (3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 + 1), \quad (2.31)$$

$$C_{123} = \frac{3\hbar}{\pi} \text{Im} \int_0^\infty d\omega \alpha_1(\omega) \alpha_2(\omega) \alpha_3(\omega) = \frac{3\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) \alpha_3(i\omega). \quad (2.32)$$

Переход к последнему выражению в (2.32) здесь полностью аналогичен переходу от формулы (2.10) к (2.14). Появление комплексно-сопряженных значений поляризуемостей в (2.30) связано с тем, что для стационарных флуктуаций (см., например, <sup>3</sup>, § 122)

$$\langle \mathbf{d}_\omega \mathbf{E}_{\omega'} \rangle = 2\pi \langle \mathbf{dE} \rangle_\omega \delta(\omega + \omega'), \quad (2.33)$$

и кроме того поляризуемости удовлетворяют соотношению (2.6). Именно это и не учитывается в <sup>30</sup>, где для трехчастичного вклада в энергию взаимодействия найдено выражение, похожее на (2.30), но в котором не фигурирует ни одной операции комплексного сопряжения. В результате для коэффициента  $C_{123}$  при учете поглощения (т. е. если  $\text{Im } \alpha(\omega) \neq 0$ ) в <sup>30</sup> получено неправильное выражение. Правильное выражение (2.32) впервые было найдено другим (квантово-электродинамическим) методом в <sup>77</sup> в применении к атомам (см. также <sup>31,78</sup>).

Трехчастичный вклад в энергию взаимодействия может принимать как положительные, так и отрицательные значения, и это не удивительно, поскольку рассмотрение такого вклада отвечает использованию третьего порядка теории возмущений (а не второго, как для парных взаимодействий). Из формулы (2.31) следует, что  $U_{123} > 0$ , если все углы  $\theta_{1,2,3} < 117^\circ$ . Например, если три атома образуют равносторонний треугольник, то трехчастичное слагаемое является отталкивательным и тем самым уменьшает притяжение между атомами, связанное с их парным взаимодействием. Если же один из углов  $\theta_{1,2,3}$  больше  $126^\circ$ , то  $U_{123} < 0$  и его учет приводит к усилению притяжения. Это относится, в частности, к случаю, когда атомы расположены на одной прямой.

В системе трех атомов на далеких расстояниях трехчастичный член составляет лишь малую долю от парного взаимодействия (обычно не более нескольких процентов <sup>79</sup>). Роль трехчастичных (и высших, многочастичных) сил могла бы, в принципе, увеличиться в системе многих атомов, поскольку, как ясно из комбинаторики, различных троек атомов имеется значительно больше, чем различных пар. Тем не менее в большинстве случаев роль трехчастичных ван-дер-ваальсовых сил остается небольшой и в системе многих частиц. Это обусловлено сильно анизотропным характером трехчастичного взаимодействия. В результате при сколь-нибудь симметричном расположении атомов различные трехчастичные слагаемые в значительной мере компенсируют друг друга. Это подтверждается, например, численным рассмотрением вклада ван-дер-ваальсовых сил в энергию связи кристаллов <sup>80</sup>. Обсуждение роли трехчастичных слагаемых в некоторых других случаях имеется например, в <sup>31,42,56,80-84</sup>.

При обсуждении многочастичных сил в системе многих атомов, вообще говоря, нельзя ограничиваться рассмотрением только трехчастичных взаимодействий. В системе четырех атомов появляется, естественно, и четырехчастичное взаимодействие. В общем случае ван-дер-ваальсовы силы имеют  $n$ -частичный характер. Вполне закономерен вопрос о том, как находить суммарный вклад всех многочастичных сил в энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия атомов. В следующих разделах мы еще вернемся к рассмотрению этого и близких к нему вопросов. Здесь же отметим, что если рассмотреть сдвиг энергии нулевых колебаний для трех осцилляторов, связанных друг с другом дипольными силами (ср. с уравнениями (2.17) для двух осцилляторов), то можно убедиться, что он содержит и трехчастичное слагаемое. Для системы же  $n$  осцилляторов сдвиг энергии нулевых колебаний, связанный с их флуктуационным дипольным взаимодействием, содержит все  $n$ -частичные слагаемые, отвечающие ван-дер-ваальсовым силам. Рассмотрение ван-дер-ваальсовых сил на основе энергии нулевых колебаний для модели осцилляторов (которую называют также моделью Друде — Лорентца) широко используется при качественном обсуждении многих задач (см., например, <sup>56, 83-89</sup>).

д) Рассмотрим теперь ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами (или малыми частицами конденсированной фазы) на таких больших расстояниях  $R \gg \lambda_0$ , когда существенны эффекты запаздывания. Будем по-прежнему предполагать, что атом находится в основном состоянии. Спонтанно флуктуирующий (виртуальный) дипольный момент такого атома создает в ближней

зоне поле диполя (2.2). При этом в волновой зоне никакого реального излучения (т. е. среднего потока энергии) от атома не может возникнуть, поскольку он находится в основном состоянии. Для описания флуктуационных явлений на расстояниях  $R \gg \lambda_0$  и, в частности, в волновой зоне необходимо учесть что в квантово-электродинамическом вакууме имеется флуктуационное электромагнитное поле (виртуальные фотоны). Виртуальное возбуждение атома связано, естественно, с поглощением виртуального фотона и соответствующим притоком электромагнитной энергии к атому. При излучении же происходит компенсация первоначального потока электромагнитной энергии, среднее значение которого остается равным нулю. Благодаря виртуальным процессам подобного рода наличие атома приводит к изменению поляризации электромагнитного вакуума (по сравнению с тем случаем, когда атома нет). Такое изменение, естественно, зависит от расстояния до атома и на достаточно больших расстояниях является малым возмущением. Ван-дер-ваальсово взаимодействие на расстояниях  $R \gg \lambda_0$  непосредственно связано с таким изменением поляризации вакуума. Вследствие этого вычисление ван-дер-ваальсова взаимодействия между атомами при  $R \gg \lambda_0$  следует проводить в рамках квантовой электродинамики. Соответствующее выражение для энергии взаимодействия (см. ниже формулу (2.40)), сейчас хорошо известно (см., например, <sup>8</sup>, § 85). Оно получается в четвертом порядке теории возмущений, впервые было найдено в <sup>7</sup> и затем рассматривалось разными методами и обсуждалось много раз (см., например, <sup>16,31,58,94-98,100</sup>). Нас здесь интересует, как и раньше (в случае  $R \ll \lambda_0$ ), тот конкретный флуктуационный механизм, который приводит к появлению ван-дер-ваальсова взаимодействия. При условии  $R \gg \lambda_0$  это взаимодействие по-прежнему обусловлено наличием корреляций между флуктуирующими дипольными моментами атомов, однако, при этом становится существенной новая причина возникновения таких корреляций. Покажем это и получим общее выражение для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия двух сферически симметричных атомов или малых частиц конденсированной фазы (при произвольном соотношении между  $R$  и  $\lambda_0$ ), исходя, как и раньше, из выражения (2.27) для средней энергии взаимодействия поляризуемого диполя с электрическим полем.

По сравнению со случаем  $R \ll \lambda_0$  при произвольном соотношении между  $R$  и  $\lambda_0$  необходимо дополнительно учесть два обстоятельства: запаздывание и взаимодействие с вакуумным флуктуационным полем. При учете запаздывания вместо формулы (2.2) для поля диполя нужно использовать другое выражение. Для спектральной компоненты поля с частотой  $\omega$  это выражение, как известно, имеет вид (см., например, <sup>99</sup>, § 72)

$$\begin{aligned}
 E_i(\omega, \mathbf{r}_1) = & -\frac{\omega^2}{\hbar c^2} \mathcal{D}_{il}^{(0)R}(\omega, \mathbf{R}) d_{2l}(\omega, \mathbf{r}_2) = \\
 = & \left\{ e^{i(\omega/c)R} \left[ \left( \frac{\omega^2}{c^2 R} + \frac{i\omega}{cR^2} - \frac{1}{R^3} \right) (\delta_{il} - n_i n_l) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + 2 \left( \frac{1}{R^3} - \frac{i\omega}{cR^2} \right) n_i n_l \right] \right\} d_{2l}(\omega, \mathbf{r}_2), \quad (2.34)
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{R}, \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{R}}{R}.$$

Первое равенство в (2.34) определяет выражение для запаздывающей гринавской функции свободного фотона в вакууме  $\mathcal{D}_{il}^{(0)R}(\omega, \mathbf{R})$ . Далее, из теории электромагнитных флуктуаций следует, что спектральную плотность корреляционной функции вакуумного электромагнитного поля (без учета взаимодействий) можно представить в виде (см., например, <sup>28</sup>, § 76, 77)

$$\langle E_i^{(0)}(\mathbf{r}_1) E_k^{(0)}(\mathbf{r}_2) \rangle_\omega = -\frac{|\omega|}{\omega} \frac{\omega^2}{c^2} \text{Im} \mathcal{D}_{ik}^{(0)R}(\omega, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (2.35)$$

Формула (2.35) имеет смысл флуктуационно-диссипационного соотношения, и это объединяет ее с соотношением (2.9).

При пренебрежении запаздыванием, т. е. в пределе  $(\omega/c) R \rightarrow 0$  выражение в фигурных скобках в формуле (2.34) становится вещественным; в результате правая часть в соотношении (2.35) обращается в нуль. Вместе с тем в более общем случае из (2.35) следует, что между флуктуациями вакуумного электромагнитного поля имеется пространственная корреляция. Корреляция флуктуаций вакуумного поля является одной из причин возникновения взаимодействия между атомами (эта причина является основной для ван-дер-ваальсовых сил в предельном случае  $R \gg \lambda_0$ ). Пусть атомы находятся в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ . Вакуумное флуктуационное поле будет индуцировать в этих атомах дипольные моменты  $\mathbf{d}^{\text{ind}} = \alpha \dot{\mathbf{E}}^{(0)}$ . Усредненное взаимодействие этих флуктуирующих диполей (здесь требуется, конечно, учитывать запаздывание) будет отлично от нуля вследствие корреляции флуктуаций вакуумного поля  $\langle E_i^{(0)}(\mathbf{r}_1) E_k^{(0)}(\mathbf{r}_2) \rangle_\omega$  (см. (2.35)). Таким путем можно учесть ту часть ван-дер-ваальсова взаимодействия, которая связана только с эффектом упругого рассеяния вакуумного флуктуационного поля на атомах. Другая часть взаимодействия обусловлена неупругими виртуальными процессами, т. е. поглощением и излучением виртуальных фотонов. Ее можно учесть аналогично тому, как это делалось выше при пренебрежении запаздыванием, а именно рассматривая спонтанные флуктуации дипольных моментов атомов и используя соотношение (2.9).

Совместный учет спонтанных флуктуаций вакуумного электромагнитного поля и дипольных моментов атомов позволяет получить общее выражение для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия. Действительно, выпишем сначала выражения для спектральных компонент полного флуктуирующего дипольного момента первого атома  $\mathbf{d}_1(\mathbf{r}_1, t)$  и полного флуктуационного электрического поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t)$ , которые фигурируют в исходной формуле для энергии (2.27). Выражение для дипольного момента с нужной точностью можно записать в виде

$$\begin{aligned} d_{1,i}(\mathbf{r}_1, \omega) = & d_{1,i}^{\text{sp}} + \alpha_1(\omega) E_i^{(0)}(\mathbf{r}_1, \omega) + \\ & + \alpha_1(\omega) \left( -\frac{\omega^2}{\hbar c^2} \right) \mathcal{D}_{il}^{(0)\text{R}}(\omega, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d_{2,l}^{\text{sp}}(\mathbf{r}_2, \omega) + \\ & + \alpha_1(\omega) \left( -\frac{\omega^2}{\hbar c^2} \right) \mathcal{D}_{il}^{(0)\text{R}}(\omega, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \alpha_2(\omega) E_l^{(0)}(\mathbf{r}_2, \omega) + \dots \quad (2.36) \end{aligned}$$

Первое слагаемое в правой части в (2.36) описывает спонтанный флуктуационный вклад в дипольный момент первого атома. Второе слагаемое есть часть дипольного момента, индуцированная вакуумным флуктуационным полем в точке  $\mathbf{r}_1$ . Третье слагаемое учитывает часть дипольного момента первого атома, индуцированную полем, созданным спонтанным дипольным моментом во втором атоме. И, наконец, последнее из выписанных в (2.36) слагаемых учитывает, что вакуумное флуктуационное поле индуцирует во втором атоме дипольный момент  $\alpha_2(\omega) \mathbf{E}^{(0)}(\mathbf{r}_2, \omega)$ , который в свою очередь индуцирует дипольный момент в первом атоме.

Выражение для электрического поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_1, \omega)$  также легко интерпретировать, оно записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} E_i(\mathbf{r}_1, \omega) = & E_i^{(0)}(\mathbf{r}_1, \omega) + \left( -\frac{\omega^2}{\hbar c^2} \right) \mathcal{D}_{il}^{(0)\text{R}}(\omega, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d_{2,l}^{\text{sp}}(\omega, \mathbf{r}_2) + \\ & + \left( -\frac{\omega^2}{\hbar c^2} \right) \mathcal{D}_{il}^{(0)\text{R}}(\omega, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \alpha_2(\omega) E_l^{(0)}(\omega, \mathbf{r}_2) + \\ & + \left( -\frac{\omega^2}{\hbar c^2} \right)^2 \mathcal{D}_{il}^{(0)\text{R}}(\omega, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \alpha_2(\omega) \mathcal{D}_{lk}^{(0)\text{R}}(\omega, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) d_{1,k}^{\text{sp}}(\mathbf{r}_1, \omega). \quad (2.37) \end{aligned}$$

Подставляя (2.36), (2.37) в (2.27) и используя (2.35), (2.9), получаем

$$\begin{aligned}
 U(R) = & -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \left[ \hbar \frac{\omega}{|\omega|} \left( \frac{\omega^2}{\hbar c^2} \right)^2 \right] [(\operatorname{Im} \alpha_1(\omega)) \mathcal{Z}_{il}^{(0)R*}(\omega, R) \alpha_2^*(\omega) \mathcal{Z}_{li}^{(0)R*}(\omega, R) + \\
 & + \alpha_1(\omega) \mathcal{Z}_{il}^{(0)R*}(\omega, R) \alpha_2^*(\omega) \operatorname{Im} \mathcal{Z}_{li}^{(0)R}(\omega, R) + \\
 & + \alpha_1(\omega) \mathcal{Z}_{il}^{(0)R}(\omega, R) (\operatorname{Im} \alpha_2(\omega)) \mathcal{Z}_{li}^{(0)R*}(\omega, R) + \\
 & + \alpha_1(\omega) \mathcal{Z}_{il}^{(0)R}(\omega, R) \alpha_2(\omega) \operatorname{Im} \mathcal{Z}_{li}^{(0)R}(\omega, R)]. \quad (2.38)
 \end{aligned}$$

Воспользуемся теперь свойствами действительных и мнимых частей гриновских функций и поляризуемостей при замене  $\omega \rightarrow -\omega$ . Эти свойства следуют из соотношения (2.7) и аналогичной формулы для гриновской функции (частоту  $\omega$  полагаем вещественной)

$$\mathcal{Z}_{il}^{(0)R}(-\omega, R) = \mathcal{Z}_{il}^{(0)R*}(\omega, R). \quad (2.39)$$

Используя теперь соотношения (2.7), (2.39), (2.34), находим из (2.38) после несложных вычислений искомый результат:

$$\begin{aligned}
 U(R) = & -\frac{\hbar}{2} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\omega}{|\omega|} \left( \frac{\omega^2}{\hbar c^2} \right)^2 [\alpha_1(\omega) \mathcal{Z}_{il}^{(0)R}(\omega, R) \alpha_2(\omega) \mathcal{Z}_{li}^{(0)R}(\omega, R)] = \\
 & = -\frac{\hbar}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) \frac{e^{-2(\omega/c)R}}{R^2} \frac{\omega^4}{c^4} \times \\
 & \times \left[ 1 + \frac{2}{\omega R/c} + \frac{5}{(\omega R/c)^2} + \frac{6}{(\omega R/c)^3} + \frac{3}{(\omega R/c)^4} \right]. \quad (2.40)
 \end{aligned}$$

Выражение (2.40) описывает энергию взаимодействия двух атомов или частиц конденсированной фазы на далеких расстояниях при произвольном соотношении между параметрами  $R$  и  $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ . В пределе  $R \ll \lambda_0$  в (2.40) следует положить  $(\omega/c)R \rightarrow 0$  и тогда приходим к выражению (2.11), рассмотренному выше. В противоположном предельном случае  $R \gg \lambda_0$ , из-за наличия в (2.40) экспоненциального множителя основной вклад в интеграл вносят частоты из спектрального интервала  $\omega \lesssim c/R \ll \omega_0$ . Это позволяет положить  $\alpha(i\omega) \approx \alpha(0)$ , поскольку дисперсия поляризуемости в области частот  $\omega \ll \omega_0$  по предположению не проявляется. В результате из (2.40) получается следующая простая формула для энергии взаимодействия атомов в предельном случае  $R \gg \lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$

$$U(R) = -\frac{23\hbar c}{4\pi R^7} \alpha_1(0) \alpha_2(0). \quad (2.41)$$

Для атомов водорода и гелия в основных состояниях величина  $\lambda_0$  оказывается порядка  $10^{-6}$  см, для некоторых органических молекул  $\lambda_0$  примерно на порядок больше.

е) Если магнитные восприимчивости у взаимодействующих частиц в некоторой существенной области спектра не слишком малы, по сравнению с их электрическими поляризуемостями, то требуется учесть и вклад во взаимодействие от спонтанных флуктуаций магнитных дипольных моментов этих частиц. Кроме того нужно помнить, что вакуумное флуктуационное электромагнитное поле индуцирует у частиц как электрический, так и магнитный дипольные моменты. Соответствующие вычисления аналогичны приведенным выше, и мы обсудим здесь лишь результат. Вклад от магнитных восприимчивостей оказывается наиболее существен в случае  $R \gg \lambda_0$ , когда характерные частоты относятся к низкочастотной области спектра  $\omega \ll c/R \ll \omega_0$ . Существенно также, что при условии  $R \gg \lambda_0$  частицы находят-

ся вне ближней зоны по отношению к электрическому и к магнитному дипольным излучениям. Поскольку электрический диполь, скажем, первой частицы создает вне ближней зоны не только электрическое, но и магнитное поля, то у второй частицы при этом индуцируются как электрический, так и магнитный дипольные моменты. Аналогично, магнитный дипольный момент первой частицы индуцирует во второй частице не только магнитный, но и электрический дипольные моменты. Учет возникающих корреляций между флуктуациями электрических и магнитных дипольных моментов частиц приводит к появлению в выражении для энергии взаимодействия билинейных членов по электрическим и магнитным восприимчивостям частиц (помимо квадратичных слагаемых). В результате вместо формулы (2.41) получается следующее выражение

$$U(R) = -\frac{\hbar c}{4\pi R^7} [23(\alpha_1(0)\alpha_2(0) + \chi_1(0)\chi_2(0)) - 7(\alpha_1(0)\chi_2(0) + \alpha_2(0)\chi_1(0))], \quad (2.42)$$

найденное в <sup>98</sup> с помощью квантовополевого рассмотрения. Вклад от магнитных восприимчивостей в дисперсионное взаимодействие обсуждался также в <sup>58</sup>.

Отметим, что в противоположном предельном случае  $R \ll \lambda_0$  в выражении для энергии взаимодействия частиц не возникает слагаемых, содержащих перекрестные произведения электрических  $\alpha(\omega)$  и магнитных  $\chi(\omega)$  восприимчивостей. Это связано с тем, что в ближней зоне электрический диполь создает только электрическое поле (магнитное поле при этом пренебрежимо мало), а магнитный диполь — магнитное поле (в этом случае очень мало электрическое поле). Для атомов на больших расстояниях вклад в дисперсионную энергию от магнитного взаимодействия количественно рассматривался в <sup>101</sup> и обычно он невелик. Это связано с малостью магнитной восприимчивости у не очень тяжелых атомов. Для конденсированных же частиц статическая магнитная восприимчивость может иметь достаточно большое значение, и тогда учет магнитного взаимодействия становится необходимым. Наличие магнитной поляризуемости не обязательно означает, что тело состоит из магнитного материала — величина поляризуемости  $\chi(\omega)$  может быть связана и с вытеснением магнитного поля из тела за счет скин-эффекта. Это существенно для взаимодействия двух малых металлических частиц <sup>102</sup>.

Из формулы (2.42) видно, что вклад от перекрестных произведений электрической и магнитной поляризуемостей входит в энергию взаимодействия с противоположным знаком по сравнению с другими слагаемыми. По этой причине, если у одной из частиц  $\alpha_1(0) \gg \chi_1(0)$ , а у другой  $\alpha_2(0) \ll \chi_2(0)$ , ван-дер-ваальсово взаимодействие на расстояниях  $R \gg \lambda_0$  является отталкивательным (если  $\chi_2(0) > 0$ )

$$U(R) = \frac{7\hbar c}{4\pi R^7} \alpha_1(0)\chi_2(0). \quad (2.43)$$

Рассмотрение ван-дер-ваальсова взаимодействия с учетом магнитно-дипольного вклада нетрудно провести и для анизотропных частиц или молекул. Если молекулы не являются оптически активными, то соответствующие вычисления аналогичны тем, которые относятся к изотропному случаю. Для хиральных же молекул или гиротропных частиц нужно дополнительно учесть появляющуюся корреляцию между спонтанными флуктуациями электрического  $\mathbf{d}$  и магнитного  $\mathbf{\mu}$  дипольных моментов

$$\langle \mu_i d_j \rangle_\omega = -\frac{fi\hbar}{2} \frac{\omega}{|\omega|} (\beta_{ij}(\omega) - \beta_{ji}^*(\omega)). \quad (2.44)$$

Фигурирующий здесь тензор диполь-магнитно-дипольной поляризуемости  $\beta_{ij}(\omega)$  выражается через произведения матричных элементов вида  $\langle 0 | d_i | n \rangle \times$

$\propto \langle n | \mu_j | 0 \rangle$  и отличен от нуля только при отсутствии в молекуле центра инверсии (когда четность не является интегралом движения). Для энантиомеров (т. е. лево- и правовращающих, и в остальном одинаковых, молекул) их поляризуемости  $\beta_{ij}(\omega)$  отличаются знаком. Поэтому ван-дер-ваальсово взаимодействие двух хиральных молекул в целом несколько изменится, если одну из них заменить на ее энантиомер<sup>58,97,103,104 \*</sup>). Поскольку при учете обусловленного нейтральными токами слабого взаимодействия электрона с ядром атом, вообще говоря, становится оптически активным<sup>105</sup>, у него появляется, в меру величины константы такого слабого взаимодействия (нарушающего четность), не равный нулю тензор хиральной поляризуемости. Вследствие этого у ван-дер-ваальсова взаимодействия между атомами возникает  $P$ -нечетная часть<sup>106</sup>.

В заключение этого раздела рассмотрим ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов, или частичек, находящихся в жидкости (до сих пор речь шла об атомах или частицах в вакууме). Флуктуационный характер ван-дер-ваальсовых сил наглядно проявляется при учете экранирования взаимодействия атомов средой. Это особенно просто видно в случае  $R \ll \lambda_0$ , когда достаточно учесть, что при наличии среды в выражении (2.2) для поля диполя появляется множитель  $\varepsilon^{-1}$ . Поскольку диполь-дипольное ван-дер-ваальсово взаимодействие есть результат усреднения выражения (2.3), квадратичного по полю диполя (2.2), то экранировка этого взаимодействия средой на частоте  $\omega$  пропорциональна величине  $\varepsilon^{-2}(\omega)$ , а не  $\varepsilon^{-1}(\omega)$ .

Существенно далее, что при наличии среды появляется еще одна дополнительная причина, приводящая к взаимодействию между атомами и частичками. Дело здесь в том, что в изотропной среде уже при пренебрежении запаздыванием имеется флуктуационное пространственно коррелированное электрическое поле  $E^{(e)}(\mathbf{r})$ . Для  $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$  спектральная плотность пространственных корреляций для флуктуаций этого поля имеет вид

$$\langle E_i^{(e)}(\mathbf{r}_1) E_k^{(e)}(\mathbf{r}_2) \rangle_\omega = \hbar \frac{\omega}{|\omega|} \cdot \frac{3n_i n_k - \delta_{ik}}{R^3} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega)}. \quad (2.45)$$

Если в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  находятся атомы или частицы конденсированной фазы, то спонтанное флуктуационное поле  $E^{(e)}$  будет индуцировать в них дипольные моменты

$$\mathbf{d}^{\text{ind}} = \hat{\alpha} \mathbf{E}^{(e)}.$$

Усредненное взаимодействие этих диполей не равно нулю, вследствие (2.45), и его вклад в полное диполь-дипольное ван-дер-ваальсово взаимодействие может быть существен. В результате, как нетрудно убедиться, полное диполь-дипольное ван-дер-ваальсово взаимодействие двух частиц или атомов в среде при пренебрежении запаздыванием описывается выражением (ср. с формулой (2.11))

$$U(R) = -\frac{3\hbar}{\pi R^6} \int_0^\infty \frac{\Delta \tilde{\alpha}_1(i\omega) \Delta \tilde{\alpha}_2(i\omega)}{\varepsilon^2(i\omega)} d\omega. \quad (2.46)$$

Общее определение величин  $\Delta \tilde{\alpha}_{1,2}(\omega)$  будет приведено чуть позже. Здесь же отметим (имея в виду достаточно простой случай однокомпонентной жидкости), что  $\Delta \tilde{\alpha}_{1,2}(\omega)$ , по существу, есть разность эффективных поляризуемостей для примесных частиц (или атомов разбавленного раствора) в жидкости и для атомов или молекул этой жидкости (растворителя). Эти эффек-

\*) В гиротропных частичках коррелируют также и спонтанные флуктуации дипольного и квадрупольного моментов. Соответствующий вклад в энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия тоже меняет знак при замене одной из частиц на ее энантиомер и, вообще говоря, может быть больше диполь-магнитно-дипольного вклада.

тивные поляризуемости, описывающие отклик на среднее макроскопическое поле, могут, вообще говоря, существенно отличаться от поляризуемостей изолированных атомов раствора и атомов растворителя; в частности, за счет эффектов локального поля; в простейшем случае, когда существенны только эти эффекты и применима формула Лоренц-Лорентца, имеем

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) + 2}{3} \alpha(\omega).$$

Далее, появление в (2.46) разностей эффективных поляризуемостей обусловлено тем, что при изменении расстояния между примесными частицами (например, при удалении их на бесконечность) места, которые они занимали первоначально, не остаются пустыми, а заполняются жидкостью.

При учете запаздывания нужно, помимо изменений, связанных с уже рассмотренными эффектами, произвести замену  $\omega/c$  на  $\omega \sqrt{\varepsilon(\omega)}/c$ , отвечающую переходу от уравнений Максвелла в вакууме к макроскопическим уравнениям Максвелла в среде. При пренебрежении поглощением такая замена соответствует учету изменения величины фазовой скорости света на частоте  $\omega$  при наличии среды. В результате, например, в предельном случае  $R \gg \lambda_0$  вместо (2.41) имеем

$$U(R) = - \frac{23\hbar c}{4\pi \varepsilon^{5/2}(0) R^7} \Delta\tilde{\alpha}_1(0) \Delta\tilde{\alpha}_2(0). \quad (2.47)$$

Ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов или малых конденсированных частиц в жидкости впервые рассмотрел Питаевский<sup>107</sup>. При этом в качестве исходного использовалось выражение для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия двух макроскопических толстых пластин, разделенных щелью, заполненной жидкостью. Далее в<sup>107</sup> рассматривался случай, когда щель заполнена чистым растворителем, а «пластины» представляют собой слабые растворы атомов разного сорта с плотностями  $N_1$  и  $N_2$  в том же растворителе. Используя выражение для энергии взаимодействия таких «пластин», нетрудно восстановить парный потенциал взаимодействия двух атомов в растворе. Из найденных таким образом в<sup>107</sup> результатов следует общее определение для фигурирующих в (2.46), (2.47) величин  $\Delta\tilde{\alpha}(\omega)$

$$\Delta\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\partial \tilde{\varepsilon}(\omega)}{\partial N} \right)_{N=0}. \quad (2.48)$$

Здесь  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$  — диэлектрическая проницаемость раствора, а  $N$  — концентрация растворенных атомов. Поскольку величина  $\Delta\tilde{\alpha}(\omega)$  является производной от функции линейного отклика, то ее значения на верхней части мнимой оси частот могут быть как положительными, так и отрицательными. Поэтому энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия атомов в растворе, описываемая формулой (2.46) ((2.47)), может отвечать не только притяжению, но и отталкиванию. Отталкивание имеет место, если одна из величин  $\Delta\tilde{\alpha}_{1,2}(i\omega_0)$  ( $\Delta\tilde{\alpha}_{1,2}(0)$ ) положительна, а другая отрицательна. Ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами, находящимися в жидкости, обсуждалось также в<sup>82</sup>.

Выше при рассмотрении сил на далеких расстояниях предполагалось, что взаимодействующие системы в целом локализованы и что в этом отношении их можно с хорошей точностью рассматривать классически. По существу, считались выполненными условия применимости адиабатического приближения, что и позволило рассматривать потенциал взаимодействия  $U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  как энергию взаимодействия между системами, находящимися в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ . В этой связи отметим, что усреднение по электромагнитным флуктуациям может также оказаться удобным и в другом случае, когда лишь

для одной из взаимодействующих систем можно использовать адиабатическое приближение, а другая система — достаточно легкая частица — не локализована в каком-либо определенном месте, и должна рассматриваться квантовомеханически<sup>109</sup>.

### 3. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ

а) Взаимодействие атомов и молекул, находящихся около поверхности конденсированной среды (в частности, твердого тела) является предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований (см., например, обзоры и монографии<sup>110-124</sup> и указанную там литературу). В этом разделе мы рассмотрим ван-дер-ваальсово взаимодействие одного или двух атомов, находящихся около поверхности раздела двух сред, и не будем учитывать других взаимодействий. Результаты, как и в предыдущем разделе, оказываются применимыми, вообще говоря, и в случае взаимодействия с поверхностью не атомов, а молекул и малых конденсированных частиц.

Ван-дер-ваальсово взаимодействие с поверхностью далеко не всегда является доминирующим. Хорошо известно, что при взаимодействии с поверхностью атом нередко вступает с ней в химическую связь, т. е. происходит химическая адсорбция атома. Свойства хемосорбированного атома могут весьма сильно отличаться от свойств изолированного атома. Например, в случае химической адсорбции на металле атомные уровни (т. е. уровни, переходящие в атомные при удалении атома от поверхности) размываются в квазиуровни, а степень их заполнения существенно зависит от положения уровня Ферми в металле. Энергия связи атома с поверхностью при химической адсорбции обычно больше 0,1 эВ. При этом роль ван-дер-ваальсовых сил мала и их не имеет смысла отдельно рассматривать. Вместе с тем, химическая связь у атомов с поверхностью образуется не всегда. Известны случаи, когда связь атома с поверхностью осуществляется в основном ван-дер-ваальсовыми силами. Такая адсорбция называется физической, она характерна, например, для инертных атомов на графите и ряде металлов (LiF, NaF и другие щелочно-галогидные металлы, а также Ag, Cu, Al и т. д.). Энергия взаимодействия, соответствующая физической адсорбции, порядка  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  эВ. Для тяжелых инертных атомов (Kr, Xe), поляризуемости которых сравнительно велики, в некоторых случаях необходимо учесть также наличие наведенного в них при адсорбции дипольного момента. Такой дипольный момент направлен перпендикулярно поверхности, он возникает вследствие деформации электронных оболочек первоначально сферически-симметричного атома за счет его взаимодействия с подложкой<sup>318-325</sup>. Для более легких атомов с достаточно малыми поляризуемостями оказываются малыми и наведенные в них поверхностью дипольные моменты, так что последние обычно можно не учитывать. Ниже мы будем считать, что средний дипольный момент атома равен нулю.

Ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов и молекул с поверхностью проявляется не только в адсорбционных явлениях, но также, например, в экспериментах по рассеянию атомов поверхностью при достаточно больших прицельных расстояниях<sup>117,121,125-130</sup> и в ряде других задач. Все это и обуславливает необходимость изучения ван-дер-ваальсова взаимодействия атома или молекулы с поверхностью.

Пусть некоторый примесный атом (или малая частица конденсированной фазы) находится в жидкости с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2(\omega)$  на расстоянии  $l$  от плоской поверхности кристаллического твердого тела с проницаемостью  $\epsilon_1(\omega)$  (рис. 3). Эффективную поляризуемость рассматриваемого атома в жидкости обозначим через  $\tilde{\alpha}(\omega)$ , оставляя обозначение  $\alpha(\omega)$  для поляризуемости изолированного атома в вакууме. В общем случае

энергию взаимодействия  $\tilde{U}(\mathbf{r})$  атома с поверхностью можно записать в виде

$$\tilde{U}(\mathbf{r}) = U(l) + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} U_{\mathbf{G}}(l) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (3.1)$$

где сумма по векторам обратной решетки  $\mathbf{G}$  связана с учетом двумерной периодичности кристаллической подложки. Здесь двумерный вектор  $\mathbf{r}$  описывает

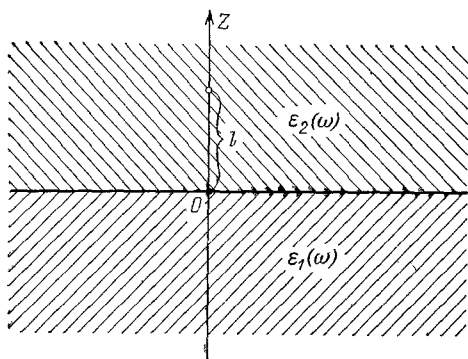


Рис. 3.

местоположение атома в плоскости, параллельной поверхности. Сумма по двумерным векторам обратной решетки  $\mathbf{G}$  в (3.1) отвечает учету дискретности структуры конденсированной среды. Учет таких слагаемых необходим, если расстояние от атома до поверхности порядка межатомных расстояний в кристалле. Мы рассмотрим противоположный случай достаточно больших расстояний  $l$ , когда в выражении (3.1) существенно только первое слагаемое  $U(l)$ . Предположим также, что расстояние  $l$  больше характерной корреляционной длины в среде. Тогда при рас-

смотрении ван-дер-ваальсова взаимодействия можно пренебречь эффектами пространственной дисперсии.

Ван-дер-ваальсово диполь-дипольное взаимодействие атома с поверхностью возникает, по существу, по тем же причинам, которые приводят к взаимодействию между двумя атомами (см. гл. 2 статьи). Действительно, если в атоме спонтанно возник флуктуационный дипольный момент  $\mathbf{d}_1^{\text{sp}}$ , то в среде, как известно, индуцируется такая поляризация, что поле вне среды соответствует полю диполя — изображения с моментом

$$\tilde{\mathbf{d}}^{\text{ind}} = \frac{\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)(\epsilon_2(\omega) + \epsilon_1(\omega))} \{d_{1x}^{\text{sp}}, d_{1y}^{\text{sp}}, -d_{1z}^{\text{sp}}\}, \quad (3.2)$$

помещенным в точке  $\{\mathbf{r}, -l\}$ . Для простоты полагаем  $l \ll \lambda_0$  и пренебрегаем запаздыванием. Тогда энергия взаимодействия диполя со своим изображением, усредненная по флуктуациям дипольного момента атома, описывается выражением

$$\begin{aligned} U^{(1)}(l) &= \frac{1}{2} \langle \mathbf{d}_1^{\text{sp}} \tilde{\mathbf{d}}^{\text{ind}} - 3(\mathbf{n} \mathbf{d}_1^{\text{sp}})(\mathbf{n} \tilde{\mathbf{d}}^{\text{ind}}) \rangle \frac{1}{(2l)^3} = \\ &= \frac{1}{4l^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)(\epsilon_2(\omega) + \epsilon_1(\omega))} \langle d_{1z}^{\text{sp}2} \rangle_{\omega}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

В случае атома в растворе (или малой конденсированной частицы, находящейся в жидкости) в формуле (3.3) вместо  $\mathbf{d}_1^{\text{sp}}$  должна фигурировать разность  $\Delta \mathbf{d}_1^{\text{sp}}$  флуктуационных дипольных моментов в точке  $(\mathbf{r}, l)$  для случая, когда в ней находится рассматриваемый примесный атом (или частица) и для случая чистой жидкости. С учетом этого в соотношении (2.9), которым теперь воспользуемся, следует, вместо поляризуемости  $\alpha(\omega)$  для изолированного атома, подставить величину  $\tilde{\Delta \alpha}(\omega)$ , определенную в (2.61) и являющуюся, как уже отмечалось, разностью эффективных поляризуемостей для атома (или частицы) в разбавленном растворе и для соответствующего малого элемента объема чистой жидкости. Используя также соотношение (2.7) и совершенно аналогичное соотношение для диэлектрической проницаемости при

вещественных значениях частоты (см., например, <sup>131</sup>, с. 52)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^*(-\omega), \quad \operatorname{Re} \varepsilon(\omega) \equiv \varepsilon'(\omega) = \varepsilon'(-\omega), \quad \operatorname{Im} \varepsilon(\omega) \equiv \varepsilon''(\omega) = -\varepsilon''(-\omega), \quad (3.4)$$

находим из (3.3)

$$U^{(1)}(l) = \frac{\hbar}{4\pi l^3} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Re} \left\{ \frac{\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2(\omega) [\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)]} \right\} \operatorname{Im} (\Delta\tilde{\alpha}(\omega)). \quad (3.5)$$

При рассмотрении второй части ван-дер-ваальсова взаимодействия атома с конденсированной средой учтем наличие в последней спонтанных флуктуаций плотностей дипольного момента. Возникающее вследствие таких флуктуаций электрическое поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  индуцирует в атоме дипольный момент  $\mathbf{d}_1^{\text{ind}}$ . Отвечающая этому энергия взаимодействия имеет вид

$$U^{(2)}(l) = \delta \left[ -\frac{1}{2} \langle \Delta\tilde{\alpha} E^2(\mathbf{r}, t) \rangle \right] = \delta \left[ -\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{4\pi} \Delta\tilde{\alpha}(\omega) \langle E^2(\mathbf{r}) \rangle_\omega \right]. \quad (3.6)$$

Знак вариации здесь означает, что из выражения в фигурных скобках следует вычесть его значение, получающееся при удалении примесного атома от поверхности на бесконечность. В формуле (3.6) фигурирует, как и в (3.5), величина  $\Delta\tilde{\alpha}(\omega)$ , поскольку при удалении примесного атома (или частицы), возникающая вакансия заполняется жидкостью, так что соответствующая поляризуемость изменяется как раз на величину  $\Delta\tilde{\alpha}(\omega)$ , определенную в (2.64).

Согласно известному результату теории электромагнитных флуктуаций, спектральная плотность квадратичной корреляционной функции для электромагнитного поля в неоднородной среде при не слишком высоких температурах ( $T \ll \hbar/\tau$ ) удовлетворяет соотношению (см., например, <sup>28</sup> § 76, 77; ср. также с формулой (2.45), относящейся к вакуумным флуктуациям)

$$\langle E_i(\mathbf{r}_1) E_k(\mathbf{r}_2) \rangle_\omega = -\frac{|\omega|}{\omega} \frac{\omega^2}{c^2} \operatorname{Im} \mathcal{Z}_{ik}^R(\omega; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (3.7)$$

где запаздывающая гриновская функция для электромагнитного поля в среде удовлетворяет уравнениям

$$\left[ \operatorname{rot}_{ik} \operatorname{rot}_{kl} - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega, \mathbf{r}) \delta_{il} \right] \mathcal{Z}_{lm}^R(\omega; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\hbar\delta_{im}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \quad (3.8)$$

Напомним, что уравнения Максвелла для поля точечной нейтральной частицы с дипольным моментом  $\mathbf{d}(\mathbf{r}', t)$ , находящейся в точке  $\mathbf{r}'$ , можно записать в виде

$$\left[ \operatorname{rot} \operatorname{rot} - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega, \mathbf{r}) \right] \mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} 4\pi \mathbf{d}(\omega) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \quad (3.9)$$

Из сравнения формул (3.8) и (3.9) видно, что гриновская функция  $\mathcal{Z}_{lm}^R(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$  при фиксированных значениях индекса  $m$  и  $\mathbf{r}'$  (которые входят в уравнения (3.8) как параметры) совпадает с полем  $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})$ , которое создает точечный диполь  $\mathbf{d}_l(\omega) = -(c^2/\omega^2) \hbar \delta_{lm}$ , расположенный в точке  $\mathbf{r}'$ . Отсюда, в частности, следует, что в используемом длинноволновом приближении функция  $\mathcal{Z}_{lm}^R(\omega; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$  стремится к бесконечности при  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$  таким же образом, как и поле точечного диполя при приближении к местоположению диполя. Вместе с тем в формулах (3.6), (3.7) для энергии взаимодействия  $U^{(2)}(l)$  фигурирует величина  $\delta \mathcal{Z}_{ii}^R(\omega; \mathbf{r}, \mathbf{r}) = \sum_{i=x, y, z} (E_{1,i}(\omega, \mathbf{r}) - E_{2,i}(\omega, \mathbf{r}))$ , являющаяся разностью двух полей. Поле  $\mathbf{E}_1(\omega, \mathbf{r})$  есть поле диполя, расположенного в точке  $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$  в однородной среде с проницаемостью  $\varepsilon_2(\omega)$  и находящегося на расстоянии  $l$  от плоской поверхности раз-

дела со второй средой, проницаемость которой есть  $\varepsilon_1(\omega)$ . Поле  $E_2(\omega, r)$  есть поле такого же диполя в случае, когда поверхность раздела удалена на бесконечность. Разность этих полей уже не имеет особенностей в точке  $r$  и, как легко убедиться, есть просто поле от диполя-изображения (находящегося в точке  $\{\rho, -l\}$ ), взятое в месте нахождения атома  $\{\rho, l\}$ . С учетом этого из (3.6), (3.7) и (3.2), а также (2.7), (3.4), получаем

$$U^{(2)}(l) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{\Delta\alpha}(\omega) \frac{|\omega|}{\omega} \operatorname{Im} \left[ \hbar \frac{4}{(2l)^3} \frac{\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2(\omega)(\varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_1(\omega))} \right] =$$

$$= \frac{\hbar}{4\pi l^3} \int_0^{+\infty} d\omega \operatorname{Re}(\tilde{\Delta\alpha}(\omega)) \operatorname{Im} \frac{\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2(\omega)(\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega))}. \quad (3.10)$$

Из этой формулы видно, что вклад в энергию  $U^{(2)}(l)$  вносят те области частот, в которых сравнительно велики  $\operatorname{Re}(\tilde{\Delta\alpha}(\omega))$ ,  $\operatorname{Im} \varepsilon_1(\omega)$  и (или)  $\operatorname{Im} \varepsilon_2(\omega)$ . Кроме того существенным может быть вклад и от некоторых спектральных областей прозрачности сред. Действительно, в этом случае имеем

$$\lim_{\operatorname{Im} \varepsilon_{1,2}(\omega) \rightarrow 0} \operatorname{Im} \frac{\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2(\omega)(\varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_1(\omega))} =$$

$$= -\pi [\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)] \delta(\varepsilon_2(\omega) [\varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_1(\omega)]). \quad (3.11)$$

Отсюда следует, что при пренебрежении поглощением в интеграле в (3.10) существенны частоты, удовлетворяющие одному из уравнений

$$\varepsilon_2(\omega) = 0, \quad (3.12)$$

$$\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) = 0. \quad (3.13)$$

Напомним, что уравнение (3.12) есть дисперсионное уравнение для продольных волн в однородной среде, а уравнение (3.13) — дисперсионное уравнение для поверхностных волн на плоской границе раздела двух сред при пренебрежении запаздыванием.

Из выражений (3.10), (3.11) следует, что учет потенциала  $U^{(2)}(l)$ , вообще говоря, необходим даже при пренебрежении поглощением, если на частотах, являющихся корнями уравнений (3.12) или (3.13) величина  $\operatorname{Re} \tilde{\Delta\alpha}(\omega)$  не слишком мала.

Выражение для ван-дер-ваальсова взаимодействия атома с поверхностью (при условии  $l \ll \lambda_0$ ) найдем, складывая энергии (3.5) и (3.10)

$$U(l) = U^{(1)}(l) + U^{(2)}(l) = \frac{\hbar}{4\pi l^3} \int_0^{\infty} d\omega \operatorname{Im} \frac{[\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)] \tilde{\Delta\alpha}(\omega)}{\varepsilon_2(\omega) [\varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_1(\omega)]} =$$

$$= \frac{\hbar}{4\pi l^3} \int_0^{+\infty} d\omega \frac{\varepsilon_2(i\omega) - \varepsilon_1(i\omega)}{\varepsilon_2(i\omega) [\varepsilon_2(i\omega) + \varepsilon_1(i\omega)]} \tilde{\Delta\alpha}(i\omega). \quad (3.14)$$

Переход к последнему выражению в (3.14) проводится аналогично тому, как это делалось при выводе формулы (2.14). При этом существенно, что подынтегральная функция в предпоследнем выражении в (3.14) является аналитической и не имеет особенностей в верхней части комплексной плоскости для частоты  $\omega$ . Действительно, такими свойствами обладают, как уже упоминалось, поляризуемости и диэлектрические проницаемости. Кроме этого следует иметь в виду, что корни уравнений (3.12) и (3.13) лежат в нижней полуплоскости комплексной плоскости для частоты  $\omega$ , поскольку все собственные волны в равновесных средах должны затухать.

В частном случае, когда взаимодействующий с поверхностью атом находится в вакууме, в формуле (3.14) нужно положить  $\varepsilon_2(\omega) \equiv 1$  и заменить величину  $\Delta\tilde{\alpha}(\omega)$  на поляризуемость изолированного атома  $\alpha(\omega)$ . При этом получаем

$$U(l) = -\frac{\hbar}{4\pi l^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\varepsilon(i\omega) - 1}{\varepsilon(i\omega) + 1} \alpha(i\omega) = -\frac{C_3}{l^3}. \quad (3.15)$$

Здесь опущен индекс у диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$ .

То, что энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия атома с поверхностью пропорциональна  $l^{-3}$ , впервые было отмечено Лондоном<sup>56</sup>, который приближенно рассмотрел такое взаимодействие как сумму парных ван-дер-ваальсовых взаимодействий между атомом и атомами конденсированной среды. Подобное приближение отвечает тому, что вместо конденсированной среды, по существу, рассматривается разреженный газ атомов с плотностью числа частиц  $N$  и поляризуемостью каждого атома  $\alpha_m(\omega)$ . Тогда в (3.15) можно подставить

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 + 4\pi N \alpha_m(\omega) \quad (3.16)$$

и ограничиться лишь линейным по плотности  $N$  членом. Получаемая при этом оценка для коэффициента  $C_3$  для реальных конденсированных сред часто совершенно не отвечает действительности. Это связано с тем хорошо известным фактом, что оптические свойства конденсированных сред могут существенно отличаться от оптических свойств соответствующих изолированных атомов или молекул. Такое отличие имеется, конечно, не только в оптической, но и в более широкой области спектра. Даже для класса веществ, в которых атомы или молекулы в большой степени сохраняют свои индивидуальные свойства, соотношение (3.16) не выполняется, в частности, из-за эффектов локального поля. В этом отношении использование метода изображений при выводе выражения для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия атома с поверхностью имеет существенные преимущества, поскольку позволяет простым макроскопическим образом учесть коллективные эффекты в конденсированной среде, используя только ее диэлектрическую проницаемость.

Впервые метод изображений к обсуждаемой задаче применил Леннард-Джонс<sup>13</sup>, рассмотревший частный случай, когда подложка идеально отображает флуктуирующий в атоме дипольный момент. Позже Бардин<sup>14</sup> рассмотрел, используя теорию возмущений и метод изображений, более общий случай металлической подложки. Близкий вопрос рассматривался также в<sup>15</sup>. Чтобы пояснить найденные в этих работах результаты, подставим в формулу (3.15) простейшее выражение для высокочастотной диэлектрической проницаемости металла

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (3.17)$$

где  $\omega_p$  — плазменная частота. При этом получаем

$$U(l) = -\frac{\hbar \omega_s^2}{4\pi l^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha(i\omega)}{\omega_s^2 + \omega^2}, \quad (3.18)$$

где  $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$  — частота поверхностного плазмона. Подставляя далее в (3.18) выражение (2.13) для поляризуемости атома, найдем<sup>132,133</sup>

$$U(l) = -\frac{\hbar}{8l^3} \sum_n \frac{e^2 f_{0n}}{m \omega_{n0}} \frac{\omega_s / \omega_{n0}}{1 + (\omega_s / \omega_{n0})}. \quad (3.19)$$

Если теперь ограничиться в сумме (3.19) лишь одной характерной частотой перехода  $\omega_1$  и воспользоваться выражением (2.14) для силы осциллятора, то из (3.19) получаем следующее простое выражение, отвечающее результату Бардина<sup>14</sup>

$$U(l) = -\frac{\hbar\omega_1\alpha(0)}{8l^3} \frac{\omega_s/\omega_1}{1+(\omega_s/\omega_1)} = -\frac{e^2\langle r^2 \rangle}{12l^3} \frac{\omega_s/\omega_1}{1+(\omega_s/\omega_1)}; \quad (3.20)$$

здесь  $\langle r^2 \rangle$  есть средний квадрат радиуса электрона в атоме. Результат Ленард-Джонса<sup>13</sup> формально можно получить из (3.20) при условии  $(\omega_s/\omega_1) \gg 1$ , когда выражение в скобках можно заменить на единицу.

Общее выражение (3.15) для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия атома с поверхностью конденсированной среды совпадает с тем, которое следует из результата Е. М. Лифшица<sup>19</sup> для взаимодействия двух толстых пластин, если в последнем перейти к предельному случаю, когда одна из пластин представляет собой разреженный газ атомов. Формула (3.15) неоднократно обсуждалась в литературе с помощью различных методов<sup>132-138</sup>. Из выражения (3.15) следует, что ван-дер-ваальсово взаимодействие находящегося в вакууме атома с поверхностью носит характер притяжения. В случае же, если атом (молекула) находится в жидкости, граничащей с рассматриваемой поверхностью твердого тела<sup>139</sup>, энергия взаимодействия, определяемая формулой (3.14), может отвечать как притяжению, так и отталкиванию. Действительно, в соответствии с общими свойствами функций линейного отклика имеем  $\alpha(i\omega) > 0$ ,  $\epsilon(i\omega) > 1$  при  $\omega > 0$ . Следовательно, интеграл, фигурирующий в формуле (3.15), всегда принимает положительные значения. В то же время знак интеграла по частоте в выражении (3.14) зависит от соотношения между диэлектрическими проницаемостями растворителя  $\epsilon_2(i\omega)$  и конденсированной среды  $\epsilon_1(i\omega)$ , а также от знака величины  $\tilde{\Delta\alpha}(i\omega)$  в наиболее существенной для интегрирования области спектра.

В этом отношении имеется аналогия с электростатическим взаимодействием заряда с поверхностью. Когда заряд находится в вакууме, он, как известно, всегда притягивается к своему изображению, а значит и к поверхности. Если же заряд помещен в среду, с проницаемостью  $\epsilon_2$ , граничащую с другой средой с проницаемостью  $\epsilon_1$ , то при условии  $\epsilon_2(0) > \epsilon_1(0)$  сила изображения приводит к отталкиванию, а при  $\epsilon_2(0) < \epsilon_1(0)$  — к притяжению (см., например,<sup>20</sup>, § 7).

Возникновение отталкивания при ван-дер-ваальсовом взаимодействии примесного атома в жидкости со стенкой имеет простое объяснение не только с помощью метода изображений, но и с микроскопической точки зрения. При этом, как и в случае взаимодействия двух примесных атомов в однородной жидкости, удобно обратиться к простейшему случаю разреженных сред и учесть, что тогда потенциал  $U(l)$  представляет собой разность двух величин. Первой является энергия парных ван-дер-ваальсовых взаимодействий атомов в случае, когда примесный атом находится на расстоянии  $l$  от границы раздела двух разреженных сред, а второй — аналогичная величина в случае, когда примесный атом удален от границы раздела на бесконечное расстояние (но находится в том же газе). Если указанная разность энергий положительна, то примесному атому энергетически выгодно увеличить расстояние от границы раздела, что и отвечает отталкиванию. Если разреженной считать лишь вторую среду, в которую погружен примесный атом, то в формуле (3.14) можно приближенно положить  $\epsilon_2 \approx 1$ ,  $\tilde{\Delta\alpha} \approx \alpha - \alpha_{in}$ . В этом частном случае отталкивание имеет особенно простое объяснение. Ясно, что если атомы разреженного газа притягиваются к стенке сильнее примесного атома, то эффективное взаимодействие примесного атома с поверхностью будет отталкивательным.

б) Приведенные решения задач, как нам кажется, достаточно хорошо поясняют конкретный флуктуационный механизм, приводящий к ван-дер-ваальсовым силам, а также родственный характер вопросов о силах изображения и о силах Ван-дер-Ваальса (при дополнительном учете результатов теории электромагнитных флуктуаций). По аналогии с проведенным выше рассмотрением можно решать и многие другие задачи о ван-дер-ваальсовом взаимодействии. В частности, с помощью метода изображений можно было бы рассмотреть и взаимодействие атома с поверхностью при учете эффектов запаздывания (во многом аналогично тому, как это делалось во втором разделе для случая двух атомов при условии  $R \gg \lambda_0$ ), а также учесть и некоторые другие эффекты, о которых еще будет идти речь ниже. Однако дальнейшее проведение подобных вычислений в данном обзоре вряд ли целесообразно. Ниже мы остановимся только на соответствующих результатах.

В условиях  $l \gg \lambda_0$ , когда существенны эффекты запаздывания, а взаимодействие обусловлено наличием пространственных корреляций спонтанного флуктуационного электромагнитного поля в среде, потенциал ван-дер-ваальсова взаимодействия атома (находящегося в вакууме) с поверхностью принимает вид <sup>26</sup>

$$U(l) = -\frac{3\hbar c \alpha(0)}{8\pi l^4} \frac{\varepsilon(0)-1}{\varepsilon(0)+1} \varphi_{AD}(\varepsilon(0)); \quad (3.21)$$

здесь монотонно возрастающая функция  $\varphi_{AD}(x)$ ,  $x = \varepsilon(0)$ , есть величина порядка единицы:  $0,77 \leq \varphi_{AD}(x) \leq 1$  при  $x > 1$ . Явный вид функции  $\varphi_{AD}(x)$  приведен в <sup>26</sup>, обобщение на случай взаимодействия молекулы в растворе со стенкой дано в <sup>139</sup>. Для металла  $\varepsilon(0) \rightarrow \infty$ ,  $\varphi(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1$  и тогда выражение (3.21) переходит в известный результат для взаимодействия атома с плоской поверхностью идеального проводника <sup>7, 16</sup>.

Если расстояние от атома до поверхности становится порядка длины  $l_{sp}$ , характерной для пространственной дисперсии в среде, то необходимо учитывать влияние пространственной дисперсии на взаимодействие. Эти вопросы для случая взаимодействия атома с поверхностью рассматривались в работах <sup>138, 140-144</sup>. Влияние шероховатости поверхности на взаимодействие с ней атома обсуждается в статьях <sup>144-146</sup>. Влияние внешнего магнитного поля на ван-дер-ваальсово взаимодействие атома с плазмой полупроводника рассмотрено в <sup>147</sup>. В работах <sup>148-151, 146</sup> рассматриваются динамические поправки к ван-дер-ваальсову взаимодействию атома с поверхностью, зависящие от скорости атома. Отметим, что этот последний вопрос в некоторой степени родствен задаче о динамическом изображении заряда, движущегося над поверхностью. Для атомов, адсорбированных на поверхности микропор и микрокапилляров в твердых телах или на поверхности малых конденсированных частиц и нитей (с радиусом порядка  $10^{-7}-10^{-5}$  см), существенна зависимость энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия от геометрии поверхности <sup>146, 148, 152-154</sup>. Для молекул или частичек конденсированной фазы с анизотропными поляризуемостями энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия с поверхностью зависит от ориентации молекулы относительно поверхности <sup>74, 155</sup>.

Если вблизи поверхности находятся два атома, то ван-дер-ваальсово взаимодействие между ними отличается от взаимодействия этих атомов в свободном пространстве (когда атомы удалены от поверхности на бесконечность). Влияние подложки на взаимодействие между атомами, естественно, обусловлено многочастичным характером ван-дер-ваальсовых сил; оно было рассмотрено теоретически в <sup>74, 134, 156, 157-160, 234</sup>, соответствующие экспериментальные результаты и их анализ имеются в <sup>161-167</sup>. Общие формулы, описывающие ван-дер-ваальсово взаимодействие двух атомов (или малых частичек конденсированной фазы) около плоской поверхности (при условиях  $R, l_{1,2} \ll \lambda_0$ ) впервые были найдены Мак-Лечланом <sup>134</sup>, использовав-

шим для этой цели метод изображений. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия, зависящая от расстояния между атомами, имеет вид (см. рис. 4)

$$U(R, l_1, l_2) = -\frac{3\hbar}{\pi R^6} \int_0^\infty d\omega \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) + \\ + \frac{\hbar}{2\pi R^3 R'^3} (2 + 3 \cos 2\theta + 3 \cos 2\varphi) \int_0^\infty d\omega \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) \frac{\varepsilon(i\omega) - 1}{\varepsilon(i\omega) + 1} - \\ - \frac{3\hbar}{\omega R'^6} \int_0^\infty d\omega \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) \left[ \frac{\varepsilon(i\omega) - 1}{\varepsilon(i\omega) + 1} \right]^2; \quad (3.22)$$

здесь

$$\sin \theta = \frac{l_2 - l_1}{R}, \quad \sin \varphi = \frac{l_1 + l_2}{\sqrt{R^2 + 4l_1 l_2}}, \quad R' = \sqrt{R^2 + 4l_1 l_2}, \quad (3.23) \\ l_2 > l_1.$$

Простой геометрический смысл величин  $R'$ ,  $\varphi$  и  $\theta$  ясен из рис. 4. В частности, величина  $R'$  есть расстояние между изображением первого атома в конденсированной среде и вторым атомом.

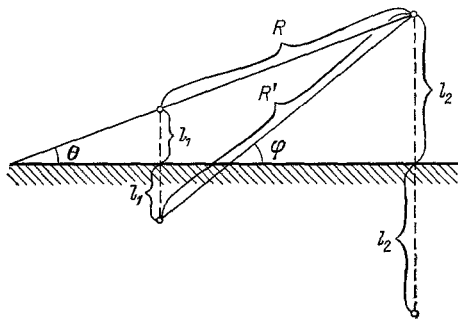


Рис. 4.

Первое слагаемое в выражении (3.22) отвечает обычному диполь-дипольному ван-дер-ваальсову взаимодействию (2.11) двух атомов в свободном пространстве. Сумму двух других слагаемых в (3.22) обозначим через  $U_{12s}$ . Их происхождение, как и у трехчастичного слагаемого  $U_{123}$  в энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (2.24), связано с учетом промежуточных (вторичных) изображений. В данном случае роль третьего

тела играет конденсированная среда с плоской границей. Ясно, что поле изображения спонтанного дипольного момента  $\mathbf{d}_1^{\text{sp}}$  одного из атомов будет индуцировать в другом атоме дополнительный дипольный момент  $\tilde{\mathbf{d}}_2^{\text{ind}}$ . Усредненное взаимодействие диполей  $\mathbf{d}_1^{\text{sp}}$  и  $\tilde{\mathbf{d}}_2^{\text{ind}}$  дает вклад во второе слагаемое в формуле (3.22). Вклад в третье слагаемое в этой формуле вносит взаимодействие диполя  $\mathbf{d}_1^{\text{sp}}$  с полем изображения индуцированного диполя  $\tilde{\mathbf{d}}_2^{\text{ind}}$ . Помимо подобных процессов нужно также учесть, что около поверхности конденсированной среды имеется пространственно коррелированное флуктуационное электрическое поле, даже при пренебрежении эффектами запаздывания. При этом спектральная плотность корреляций  $\langle E_i(\mathbf{r}_1) E_j(\mathbf{r}_2) \rangle_\omega$  зависит не только от расстояния  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  между выделенными точками  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ , но, вообще говоря, и от расстояний  $l_1, l_2$  от этих точек до поверхности. Это флуктуационное поле индуцирует в атомах, находящихся в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ , коррелированные между собой флуктуирующие дипольные моменты. Усредненное взаимодействие таких диполей также вносит вклад во второе и третье слагаемые в формуле (3.22).

В зависимости от расположения атомов относительно поверхности, трехчастичное слагаемое  $U_{12s}$  в энергии взаимодействия атомов (или малых частиц), может быть как положительным, так и отрицательным, т. е. может приводить как к уменьшению, так и к усилению полной энергии ван-дер-ваальсова притяжения между атомами. При этом величина  $U_{12s}$  по модулю

всегда оказывается меньше парного ван-дер-ваальсова взаимодействия (2.14). Вместе с тем, если для трех атомов трехчастичный вклад в ван-дер-ваальсово взаимодействие составляет не более нескольких процентов от энергии парного взаимодействия, то вблизи поверхности взаимодействие между двумя атомами может существенно измениться по величине. В частности, при условии  $R \gg l_1, l_2$  (при этом  $\theta \approx \varphi \approx 0, R' \approx R$ ), когда влияние поверхности должно быть особенно заметным, из (3.22) следует, что

$$U = -\frac{3\hbar}{\pi R^6} \int_0^\infty d\omega \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) \cdot \frac{2(\varepsilon^2(i\omega) + 5)}{3(\varepsilon(i\omega) + 1)^2}. \quad (3.24)$$

В данном случае зависимость энергии взаимодействия от параметров  $l_1, l_2$  исчезает и, по сравнению с обычным выражением (2.14), происходит эффективная перенормировка величины  $C_6$ . Эта перенормировка максимальна в пределе  $\varepsilon \rightarrow \infty$ , когда она сводится к умножению вакуумного значения  $C_6$  (в отсутствие конденсированной среды) на  $2/3$ . Реально же эффект может быть заметен, если диэлектрическая проницаемость среды принимает достаточно большие значения в области частот  $\omega \lesssim \omega_0$ . В работе<sup>160</sup> рассмотрено влияние кривизны поверхности на ван-дер-ваальсово взаимодействие между заходящими вблизи нее атомами; в<sup>168</sup> учитывается роль многочастичных эффектов для ван-дер-ваальсова взаимодействия в монослое адсорбированных атомов.

#### 4. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВ ВКЛАД В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МАКРОСКОПИЧЕСКИМИ ТЕЛАМИ

а) Ван-дер-ваальсовы силы между макроскопическими (протяженными) телами возникают по тем же причинам, что и в случае атомов и малых частичек конденсированной фазы. Именно, как это ясно из вышеизложенного, дело сводится к появлению на достаточно больших расстояниях пространственных корреляций между плотностями флуктуирующих зарядов и токов в конденсированных средах. Возникновение этих корреляций связано с наличием индуцированных плотностей заряда и тока, или поляризации, в одном теле, вследствие спонтанных флуктуаций этих величин в другом теле. В более общем случае это относится не к двум разным телам, а к двум достаточно удаленным друг от друга областям в неоднородной конденсированной среде. Другой причиной возникновения обсуждаемых корреляций является присутствующее в среде (или в вакууме) спонтанное флуктуационное электромагнитное поле, индуцирующее в телах дополнительные ток и поляризацию. Пространственные корреляции этого поля, как известно, могут проявляться на достаточно больших расстояниях.

Выше в гл. 1 и 2 был рассмотрен случай, когда атом или малую частичку конденсированной фазы можно приближенно рассматривать как точечную частицу с поляризуемостью  $\alpha(\omega)$ . Тогда при нахождении энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия удобно использовать метод изображений совместно с соотношениями типа (2.8), (3.7), вытекающими из флуктуационно-диссипационной теоремы. При переходе от рассмотрения точечных частиц к протяженным макроскопическим телам метод изображений в значительной степени теряет свою простоту и наглядность, а основанный на его использовании формализм существенно усложняется, например, вследствие необходимости учета многократных отражений для тел с соответствующей геометрией. При этом речь идет, по существу, о решении уравнений Максвелла для электромагнитного поля элементарного точечного диполя в рассматриваемой системе, т. е. уравнений для гриновской функции фотона в среде (как это ясно из (3.8)). Подобные вычисления, разумеется, возможны и без привлечения метода изображений. Тем не менее в общем случае неоднородных

конденсированных сред более простым оказывается другой способ нахождения энергии (и других термодинамических потенциалов) ван-дер-ваальсова взаимодействия, не использующий непосредственно гриновские функции.

Дело в том, что вопрос об энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия между телами (в несколько более общей формулировке — вопрос о ван-дер-ваальсовом вкладе в термодинамические характеристики неоднородных конденсированных сред) допускает общее рассмотрение, без обращения к какой-либо конкретной задаче. Получающаяся в результате такого рассмотрения общая формула для энергии (и свободной энергии, см. ниже (4.10)) как раз и приводит к упомянутому сравнительно простому способу нахождения ван-дер-ваальсова взаимодействия между макроскопическими телами. Подробно этот вопрос изложен в <sup>1, 2, 23</sup>. Здесь же ограничимся только краткими замечаниями.

Хорошо известно, что энергия электромагнитного поля в присутствии заряженных частиц содержит энергию взаимодействия между этими частицами. Подобно этому энергия флуктуационного электромагнитного поля в конденсированной среде помимо энергии теплового излучения должна содержать также и энергию такого взаимодействия между частицами, которое имеет флуктуационное происхождение. Таким как раз и является ван-дер-ваальсово взаимодействие.

В предельном случае прозрачных сред, когда затухание пренебрежимо мало, энергия равновесного флуктуационного электромагнитного поля описывается, очевидно, планковским выражением с учетом нулевых колебаний

$$E_{\text{fl}} = \sum_{\alpha} \left( \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2} + \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{\exp(\hbar \omega_{\alpha}/T) - 1} \right). \quad (4.1)$$

Соответствующее выражение для свободной энергии имеет вид

$$F_{\text{fl}} = T \sum_{\alpha} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2T} \right); \quad (4.2)$$

здесь  $\omega_{\alpha}$  — собственные частоты электромагнитного поля в рассматриваемой системе. Поскольку частоты  $\omega_{\alpha}$  находятся при решении граничной задачи для макроскопических уравнений Максвелла, ясно, что выражение (4.1) определяет энергию флуктуационного поля в прозрачной среде в виде функционала от диэлектрической проницаемости. В неоднородных средах в спектре собственных колебаний электромагнитного поля есть и частоты, существенно зависящие от параметров неоднородностей. В частности, в системе двух тел имеются собственные частоты, зависящие от макроскопического расстояния  $l$  между этими телами. Вытекающая при этом из формулы (4.2) зависимость свободной энергии флуктуационного электромагнитного поля от расстояния отражает наличие действующей на тела силы. Таким образом, видно, что формулы (4.1), (4.2), справедливые для случая прозрачных сред, содержат в соответствии со сказанным выше, помимо энергии теплового излучения также и энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия \*). В результате при пренебрежении поглощением вопрос о ван-дер-ваальсовых силах между телами сводится к нахождению спектра собственных волн в системе.

Сказанное поясняет, почему ван-дер-ваальсово взаимодействие (при не слишком высоких температурах и пренебрежении затуханием) можно найти, вычисляя энергию нулевых колебаний. В частности, это относится и к упомянутому в гл. 2 выводу дисперсионного взаимодействия между ато-

\*) Формулы (4.1) и (4.2) имеют простое обоснование, если собственные частоты  $\omega_{\alpha}$  не зависят от температуры. Температурная зависимость частот  $\omega_{\alpha}$  появляется при учете температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Можно показать, что в этом случае соотношение (4.2) не изменяется, а в выражении (4.1) появятся члены с производными  $\partial \omega_{\alpha} / \partial T$ , в соответствии с термодинамическим равенством  $E = -T^2 \partial (F/T) / \partial T$ .

мами, основанному на рассмотрении сдвига энергии нулевых колебаний в системе трехмерных осцилляторов с дипольным взаимодействием. В этом примере речь идет, по существу, о нулевых колебаниях электрического поля, связанного с нулевыми колебаниями дипольных моментов осцилляторов. Ясно, что возможность не только качественного, но и количественного описания взаимодействия при таком подходе не случайна и обусловлена общим характером выражения (4.1). Для качественного же, иллюстративного обсуждения дисперсионного взаимодействия между атомами достаточно ограничиться, например, случаем одномерных осцилляторов, как это и делается в ряде учебников (см. <sup>169</sup>, с. 724—723; <sup>170</sup> § 160). Использование модели осциллятора при вычислении сдвига энергии нулевых колебаний, разумеется, совсем не обязательно. Можно также рассмотреть и произвольные точечные частицы с вещественными поляризуемостями  $\alpha_1(\omega)$  и  $\alpha_2(\omega)$ . При изменении расстояния между этими частицами изменяется также спектральная плотность состояний для электромагнитного поля в рассматриваемой системе, что приводит к сдвигу энергии нулевых колебаний. Для дискретного спектра речь идет о сдвиге каждой отдельной собственной частоты электромагнитных колебаний. Таким способом можно рассмотреть ван-дер-ваальсово взаимодействие, учитывая запаздывание <sup>16</sup>, <sup>171</sup> и многочастичные силы <sup>86</sup>, <sup>88</sup> (см. также <sup>29</sup>).

Прежде чем перейти к обсуждению более общего случая поглощающих сред, удобно представить выражение (4.2) в другой форме. С этой целью введем спектральную плотность состояний для фотонов в неоднородных прозрачных средах

$$\rho(\omega) = \sum_{\alpha} \delta(\omega - \omega_{\alpha}). \quad (4.3)$$

С учетом (4.3) можем переписать (4.2) в виде

$$F_{fl} = \int_0^{\omega_{lim}} d\omega \rho(\omega) T \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2T} \right). \quad (4.4)$$

Предельная частота  $\omega_{lim}$  выделяет в интеграле в (4.4) длинноволновую область спектра, причем само значение  $\omega_{lim}$  несущественно для рассматриваемого здесь круга задач (подробнее см. <sup>2</sup>). В формулах (4.1)—(4.3) индекс  $\alpha$  обозначает как дискретные, так и непрерывные (или квазинепрерывные) переменные. В дальнейшем выделим непрерывные переменные и будем обозначать их буквой  $\beta$ , сохранив индекс  $\alpha$  только для дискретных переменных (перечисляющих различные ветви собственных волн). В однородной среде роль переменных  $\beta$  играют компоненты волнового вектора. В неоднородных средах конкретный выбор переменных  $\beta$  зависит от характера неоднородностей. Для переменной  $\beta$  удобно также ввести плотность состояний  $\rho(\beta)$ ; для однородной среды  $\rho = V/(2\pi)^3$ , где  $V$  — объем системы. С помощью введенных обозначений выражение (4.3) можно переписать так

$$\rho(\omega) = \sum_{\alpha} \int \rho(\beta) d\beta \delta(\omega - \omega_{\alpha}(\beta)). \quad (4.5)$$

Далее, пусть корни уравнения

$$D(\beta, \omega) \equiv \prod_{\gamma} \Delta_{\gamma}(\beta, \omega) = 0 \quad (4.6)$$

представляют собой все собственные частоты  $\omega_{\alpha}(\beta)$  электромагнитных колебаний в рассматриваемой системе. В прозрачной среде частоты  $\omega_{\alpha}(\beta)$  и функции  $\Delta_{\gamma}(\beta, \omega)$  являются вещественными, при этом из (4.5), (4.6) следует

$$\rho(\omega) = \int \rho(\beta) d\beta \sum_{\gamma} \left| \frac{\partial \Delta_{\gamma}(\beta, \omega)}{\partial \omega} \right| \delta(\Delta_{\gamma}(\beta, \omega)). \quad (4.7)$$

Если же предположить наличие у функции  $\Delta_\gamma(\beta, \omega)$  малой положительной мнимой части и воспользоваться известным представлением для  $\delta$ -функции

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\varepsilon}{\Delta_\gamma^2(\beta, \omega) + \varepsilon^2} = \pi \delta(\Delta_\gamma(\beta, \omega)), \quad (4.8)$$

то выражение для  $\rho(\omega)$  можно представить в виде

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{\partial}{\partial \omega} \left( \int \rho(\beta) d\beta \ln D(\beta, \omega) \right), \quad (4.9)$$

где к пределу прозрачной среды следует переходить лишь в конце вычислений, полагая  $\operatorname{Im} \Delta_\gamma(\beta, \omega) \rightarrow +0$ . Подставляя теперь (4.9) в (4.4) и делая некоторые преобразования в комплексной плоскости частоты  $\omega$  (соответствующие выкладки подробно обсуждаются в <sup>2)</sup> выражение для свободной энергии равновесного флуктуационного электромагнитного поля в прозрачной среде можно привести к виду

$$F_{11} = T \sum_{n=0}^{\infty} \int \rho(\beta) d\beta \ln D(\beta, i\omega_n), \quad \omega_n = \frac{2\pi T}{\hbar} n, \quad (4.10)$$

где штрих у знака суммы означает, что член с  $n = 0$  берется с половинным весом.

Для теории ван-дер-ваальсовых сил весьма существен переход к рассмотрению поглощающих сред. В то же время при наличии поглощения, когда собственные частоты колебаний электромагнитного поля комплексны, выражение (4.4), являющееся комплексной величиной, явно не имеет смысла энергии. Вопрос о ван-дер-ваальсовом вкладе в свободную энергию при учете поглощения рассматривался в <sup>21-23</sup> и подробно освещен в <sup>1,2</sup>. Оказывается, что свободная энергия равновесного длинноволнового электромагнитного поля в среде, вследствие ее флуктуационного происхождения, является функционалом от диэлектрической проницаемости также и при учете поглощения. Это обстоятельство, вообще говоря, не самоочевидно. Так, например, известно, что энергия неравновесного длинноволнового электромагнитного поля в поглощающей среде в общем случае не выражается через одну только диэлектрическую проницаемость. В то же время в частном случае прозрачной среды такое выражение для энергии неравновесного поля существует (см., например, <sup>35, 172</sup>). Для равновесного флуктуационного длинноволнового поля оказывается <sup>22</sup>, что свободная энергия описывается формулой (4.10) также и при учете поглощения. При этом, конечно, в данном более общем случае формула (4.10) уже не эквивалентна соотношению (4.2). В то же время результат (4.10) и для поглощающих сред можно записать в виде (4.4), (4.9). При этом, однако, усложняется интерпретация функции  $\rho(\omega)$ , и она, вообще говоря, уже не является спектральной плотностью состояний для фотонов в среде.

Функцию  $D(\beta, \omega)$ , фигурирующую в формуле (4.10), можно однозначно и достаточно строго определить через спектральные характеристики некоторых вспомогательных макроскопических уравнений Максвелла <sup>22, 23</sup>. Это позволяет в общем виде убедиться в аналитичности функции  $\ln D(\beta, \omega)$  в верхней полуплоскости комплексной плоскости для частоты  $\omega$ , найти связь этой функции с запаздывающей гриновской функцией для фотона в среде, а также рассмотреть вопрос о факторизации функции  $D(\beta, \omega)$ . Отсылая за подробным изложением этих вопросов к <sup>1, 2, 23</sup>, отметим здесь, что основным свойством функции  $D(\beta, \omega)$  при учете поглощения является, по-прежнему, то, что уравнение (4.6) имеет смысл дисперсионного уравнения для собственных (вообще говоря, комплексных) частот электромагнитных колебаний в рассматриваемой системе. В результате вопрос о ван-дер-ваальсовой части свободной энергии сводится к нахождению такого дисперсионного уравнения (при этом находится и функция  $D(\beta, \omega)$ ) и использованию затем

соотношения (4.10) \*). Таким методом сейчас решены многие задачи о вандер-ваальсовом взаимодействии между макроскопическими телами (см., например, <sup>1, 2, 29</sup> и приведенную там литературу). Ниже мы приведем без вывода некоторые основные результаты, относящиеся к этому кругу вопросов.

б) Среди задач о вандер-ваальсовом взаимодействии между макроскопическими телами наиболее полно исследована задача о взаимодействии между двумя толстыми пластинами, разделенными плоской щелью ширины  $l$  (рис. 5). Соответствующие результаты подробно освещены в литературе <sup>19, 26-28</sup> (см. также <sup>1, 2</sup>) и мы их здесь не приводим.

В работах <sup>173, 174</sup> был рассмотрен вклад классических ориентационных флуктуаций дипольных моментов полярных молекул в полное вандер-ваальсово взаимодействие полярных сред, разделенных плоскими границами. Там было показано, что такой вклад существенен в интересном для биологических приложений случае водных сред, разделенных липидной пленкой. Обсуждение вандер-ваальсовых взаимодействий в системах, представляющих интерес для биологии, имеется также в <sup>39-41, 29</sup>.

Важным применением результатов задачи о вандер-ваальсовом взаимодействии между толстыми пластинами является исследование равновесных термодинамических свойств жидких пленок на плоской поверхности конденсированной среды <sup>26, 108, 175</sup>. Зависимость химического потенциала пленки от ее толщины  $l \gg a \sim 10^{-8}$  см целиком связана с вкладом вандер-ваальсовых сил в химпотенциал. В <sup>175</sup> было показано, что эта зависимость описывается такими же формулами, что и сила вандер-ваальсова взаимодействия поверхности пленки с подложкой. Недавно вопрос о роли вандер-ваальсовых сил в формировании равновесной толщины жидкой пленки снова обсуждался в литературе <sup>269</sup> в связи с экспериментальным изучением фазового перехода в состояние полного смачивания (wetting transition). Заключение о существенной роли сил Ван-дер-Ваальса в таких условиях было затем подтверждено экспериментально <sup>270</sup>.

Интересны и проявления вандер-ваальсова взаимодействия в анизотропных средах. Зависимость энергии вандер-ваальсова взаимодействия от взаимной ориентации анизотропных тел приводит к появлению действующ-

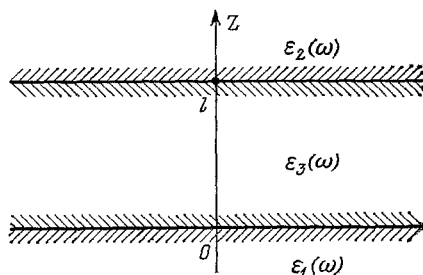


Рис. 5.

\*) При рассмотрении и обсуждении роли поглощения в вандер-ваальсовом взаимодействии в литературе иногда встречаются ошибки. Так, например, большинство утверждений на этот счет, содержащихся в монографии <sup>30</sup>, является неверным. В особенности это касается разделов 3.2 и 3.6 книги <sup>30</sup>. В частности, в <sup>30</sup> утверждается, что свободная энергия при учете поглощения описывается не выражением (4.10), а (в наших обозначениях) формулой

$$F_{t1} = \frac{T}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \int \rho(\beta) d\beta \ln [D(\beta, i\omega_n) D(\beta, -i\omega_n)] = \frac{T}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \int \rho(\beta) d\beta \ln D(\beta, i\omega_n). \quad (*)$$

Поскольку функция  $D(\beta, i\omega_n)$  при пренебрежении поглощением является четной, то для прозрачных сред выражение (\*) эквивалентно формуле (4.10). Для поглощающих же сред формулы (\*) и (4.10) существенно различаются, как это отмечено и в <sup>30</sup>. В этой связи еще раз отметим что к выражению (4.10) можно прийти как на основе рассмотрения электрических флуктуаций в  $RCL$ -контуре <sup>22</sup>, так и при более строгом выводе, первоначально использующем микроскопический оператор электромагнитного взаимодействия <sup>1, 2, 23</sup>.

шего на них ван-дер-ваальсова момента сил. Об этом уже упоминалось в разделе 2 при обсуждении взаимодействия между линейными молекулами. Аналогичный эффект имеется и в случае анизотропных толстых пластин<sup>176, 177</sup>. Общие выражения для момента сил при учете запаздывания приведены в<sup>177</sup>. Отметим, что в<sup>178</sup> при нахождении момента сил была допущена ошибка в вычислениях. Это привело, в частности, к неправильным коэффициентам в конечных формулах, воспроизведенным затем в обзоре<sup>1</sup>.

Интересен вопрос о проявлении анизотропного характера ван-дер-ваальсовых взаимодействий в жидких кристаллах<sup>179-187</sup>. Дело в том, что в жидких кристаллах величина короткодействующих сил сравнительно невелика. Поэтому дальнедействующие ван-дер-ваальсовы силы в жидких кристаллах, вообще говоря, могут приводить к заметным эффектам. В<sup>179, 180</sup> было показано, что одной из причин возникновения спиральной

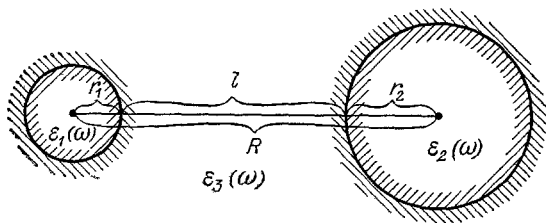


Рис. 6.

структуры в холестерических жидких кристаллах является диполь-квадрупольное ван-дер-ваальсово взаимодействие между хиральными молекулами. В<sup>186</sup> этот вопрос исследован с более общей точки зрения, как проявление эффектов нелокальности (гиротропии) в ван-дер-ваальсовом взаимодействии в жидких кристаллах. В<sup>184</sup> показано, что силы Ван-дер-Ваальса вносят существенный вклад в упругие модули нематического жидкого кристалла.

Тем же методом, как для толстых пластин, разделенных плоской щелью, можно решить задачу о ван-дер-ваальсовом взаимодействии между телами другой формы. При этом как расчеты, так и их результаты упрощаются, в частности, если наименьшее расстояние между телами мало по сравнению с радиусами кривизны соприкасающихся поверхностей и размерами самих тел.

Для взаимодействия между двумя макроскопическими конденсированными сферическими частицами с радиусами  $r_1$  и  $r_2$  (см. рис. 6), при условиях

$$l = R - r_1 - r_2 \ll r_{1,2} \quad (4.11)$$

свободная энергия для случая  $R \ll \lambda_0 \ll \hbar c/T$  в нулевом приближении по параметрам  $r_1/l$ ,  $r_2/l$  имеет вид<sup>188, 189</sup>

$$F(l) = -\frac{\hbar}{16\pi l} \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty x^2 dx \left[ \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)}{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)} e^x - 1 \right]^{-1} \approx$$

$$\approx -\frac{\hbar}{16\pi^2 l^2} \cdot \frac{2\pi r_1 r_2 l}{r_1 + r_2} \int_0^\infty d\omega \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} = F_s(l) S_{\text{eff}}(l); \quad (4.12)$$

здесь  $\epsilon_j = \epsilon_j(i\omega)$ ,  $j = 1, 2, 3$ . Нетрудно убедиться, что в рассматриваемом случае ван-дер-ваальсова часть свободной энергии, зависящая от расстояния между сферами, такая же, как между плоскими пластинами с некоторой эффективной площадью соприкосновения

$$S_{\text{eff}}(l) = \frac{2\pi r_1 r_2 l}{r_1 + r_2}. \quad (4.13)$$

Существенно, что эта величина зависит от расстояния  $l$ .

Если расстояние между малыми конденсированными частицами сравнимо с размерами частиц, ван-дер-ваальсово взаимодействие существенно зависит от формы этих частиц. Такая зависимость может быть заметной, например, в коллоидных растворах и в системах макромолекул. Анализ

зависимости ван-дер-ваальсова взаимодействия между макроскопическими телами малых размеров от их формы обычно связан с весьма трудоемкими и громоздкими вычислениями. При качественной оценке функциональной зависимости взаимодействия от формы тел и их взаимного расположения иногда пользуются предположением об аддитивности ван-дер-ваальсовых сил<sup>56, 11, 12, 190-193</sup>. Это приводит к правильной оценке, если можно пренебречь эффектами нелокальности (пространственной дисперсией). Для количественного же описания взаимодействия необходимо использовать изложенную выше теорию, адекватно учитывающую электромагнитный отклик конденсированных сред.

Ван-дер-ваальсово взаимодействие между телами сферической формы в более общем, чем (4.11) случае рассматривалось в<sup>12, 29, 30, 188, 189, 194-196</sup>, соответствующие выражения весьма громоздки. Аналогичными формулами описывается также и взаимодействие между сферическими полостями в конденсированных средах<sup>197-200</sup>. Ответ существенно упрощается не только при условиях (4.11), но также и на далеких расстояниях  $l \gg r_{1,2}$ . В последнем случае энергия взаимодействия, разумеется, описывается формулами, приведенными выше в разделе 2.

Ван-дер-ваальсово взаимодействие между конденсированными телами, имеющими цилиндрическую форму, рассматривалось в<sup>87, 201-213, 29, 30</sup>. Такая постановка задачи возникает, например, при рассмотрении некоторых биологических объектов (белковые молекулы в мускулах, цилиндрический мозаичный табачный вирус и т. п.), а также линейных полимеров, сопряженных цепочек в органических макромолекулах, нитевидных структур в некоторых конденсированных средах.

Если наименьшее расстояние  $R$  между двумя цилиндрическими стержнями много больше их радиусов  $r_1, r_2$ , то выражение для свободной энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия стержней имеет вид (рис. 7)

$$F(R, \theta) = -\frac{4c(\theta)}{3 \sin \theta R^4}, \quad (4.14)$$

где

$$c(\theta) = \frac{9s_1 s_2 T}{512\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ (18 + \cos 2\theta) \frac{(\varepsilon_1^{\perp} - \varepsilon_3)(\varepsilon_2^{\perp} - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1^{\perp} + \varepsilon_3)(\varepsilon_2^{\perp} + \varepsilon_3)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2}(6 - \cos 2\theta) \left( \frac{\varepsilon_2^{\parallel} - \varepsilon_3}{\varepsilon_3} \frac{\varepsilon_1^{\perp} - \varepsilon_3}{\varepsilon_1^{\perp} + \varepsilon_3} + \frac{\varepsilon_1^{\parallel} - \varepsilon_3}{\varepsilon_3} \frac{\varepsilon_2^{\perp} - \varepsilon_3}{\varepsilon_2^{\perp} + \varepsilon_3} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \frac{\varepsilon_1^{\parallel} - \varepsilon_3}{\varepsilon_3} \frac{\varepsilon_2^{\parallel} - \varepsilon_3}{\varepsilon_3} (2 + \cos 2\theta) \right], \quad (4.15)$$

здесь  $\theta$  — угол между осями цилиндров,  $s_{1,2}$  — площади их поперечных сечений. Диэлектрические проницаемости стержней предполагаются анизотропными. При этом ось анизотропии с главным значением  $\varepsilon_{1,2}^{\parallel}(\omega)$  направлена вдоль оси соответствующего стержня (индексы 1 и 2). В перпендикулярных к этой оси направлениях главные значения тензора диэлектрической проницаемости в каждом стержне считаются одинаковыми и равными  $\varepsilon_{1,2}^{\perp}(\omega)$

для первого и второго стержней соответственно. В формуле (4.15) предполагается также, что стержни погружены в изотропную жидкость с проницаемостью  $\varepsilon_3(\omega)$ . Все диэлектрические проницаемости, фигурирующие в выражении (4.15), берутся при мнимых частотах  $i\omega_n = i(2\pi T/\hbar)n$ .

При рассмотрении взаимодействия между длинными стержнями удобно ввести эффективную длину соприкосновения стержней  $L_{\text{eff}}(R, \theta)$ . Выражения (4.14) и (4.15) применимы, если  $L_{\text{eff}}(R, \theta) \ll L_{12}$ , где  $L_{12}$  — длины первого и второго стержней. По этой причине выражение (4.14) для свободной энергии взаимодействия стержней расходится при  $\theta \rightarrow 0$ , когда оси стержней становятся параллельны друг другу. Дело в том, очевидно, что при угле  $\theta = 0$  (т. е. для параллельных осей) и только в этом случае стержни взаимодействуют друг с другом по всей своей длине. При этом полная свободная энергия взаимодействия стержней бесконечно большой длины становится бесконечной, в соответствии с выражением (4.14). В таких условиях естественно ввести свободную энергию, отнесенную к единице длины. Правильное выражение для такой линейной плотности свободной энергии параллельных стержней<sup>201–203</sup> получается из формул (4.14), (4.15), если положить, что при  $\theta \neq 0$  во взаимодействии эффективно участвует отрезок стержня длиной

$$L_{\text{eff}}(R, \theta) = \frac{4R}{3 \sin \theta}. \quad (4.16)$$

Из (4.14)—(4.16) находим

$$\left. \frac{F(R, \theta)}{L_{\text{eff}}(R, \theta)} \right|_{\theta=0} = - \frac{c(\theta=0)}{R^5}. \quad (4.17)$$

Учет пространственной дисперсии приводит, вообще говоря, к изменению функциональной зависимости энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия от расстояния между телами (по сравнению с зависимостью, которая получается при пренебрежении пространственной дисперсией и, в частности, при простом сложении парных ван-дер-ваальсовых взаимодействий атомов, составляющих рассматриваемые тела). Однако в случае толстых пластин эффекты нелокальности обычно приводят лишь к малым поправкам к основному вкладу в энергию взаимодействия. В некоторых случаях такие поправки можно попытаться выделить благодаря их качественным особенностям, например, характерной зависимости от внешнего магнитного поля<sup>186</sup>. Если же щель между пластинами заполнена раствором электролита, то эффекты нелокальности приводят, в частности, к экранированию части ван-дер-ваальсова взаимодействия, связанной с низкочастотными классическими флуктуациями электрического поля<sup>214, 215</sup>. Для водных растворов электролитов эффект экранировки может быть замечен на расстояниях  $l > 10^{-4}$  см. В случае же длинных тонких проводящих стержней эффекты, связанные с пространственной дисперсией, могут быть заметны, в частности, и на меньших расстояниях и также приводят к качественно новым результатам.

Влияние делокализованных электронов проводимости на ван-дер-ваальсово взаимодействие длинных молекул обсуждал еще Лондон<sup>72</sup>. Конкретно речь может идти, например, о  $\pi$ -электронах в сопряженных органических молекулах, а также о квазиодномерных (нитевидных) металлах и полупроводниках, если в последних существенна ван-дер-ваальсова связь между проводящими нитями. Количественно задача о ван-дер-ваальсовом взаимодействии длинных тонких проводящих стержней рассматривалась в<sup>32, 207–213</sup>. В<sup>213</sup> показано также, что влияние эффектов пространственной дисперсии на ван-дер-ваальсово взаимодействие необходимо учитывать не только для одномерных, но и для двумерных систем.

Подробное изложение эффектов нелокальности в теории ван-дер-ваальсовых сил не представляется здесь возможным в связи с недостатком места. К тому же эта проблема еще требует изучения. Отметим только, что воз-

возможность использования уже известных результатов общей теории ван-дер-ваальсовых сил при учете пространственной дисперсии, вообще говоря, требует дополнительного обоснования. Известно, что эти результаты (и, в частности, выражение (4.10)) можно использовать, например, при описании плазмоподобных сред в приближении хаотических фаз<sup>1, 2</sup>, а также при рассмотрении эффектов гиротропии в первом исчезающем приближении<sup>186</sup>. Далее, при использовании выражения (4.10) (а при пренебрежении поглощением — формулы (4.2)), нужно еще иметь в виду, что при учете пространственной дисперсии вклад в ван-дер-ваальсово взаимодействие может быть связан не только с поверхностными, но и с объемными волнами. Последнее обстоятельство не было учтено в целом ряде работ и привело их авторов к ошибочным результатам. Полезный критический обзор по этому вопросу, основывающийся на простейшем примере гидродинамической модели плазменных полупространств, сделан в<sup>43</sup>.

Вопросу о вкладе сил Ван-дер-Ваальса в энергию связи кристаллических решеток посвящен целый ряд работ<sup>56, 88, 83, 80, 216–228</sup>. Эту задачу можно свести к нахождению дисперсионного уравнения для коллективных поляризационных мод кристалла. В тех случаях, когда энергии связи решеток разной структуры мало отличаются друг от друга, учет ван-дер-ваальсовых сил может быть важен при решении вопроса об устойчивости кристаллических структур. В этой связи рассматривались кристаллы атомов инертных газов<sup>83, 216, 217, 220</sup>, решетка графита<sup>222</sup> (см. также<sup>213</sup>), кристаллы металлов<sup>218, 219, 221, 223–228</sup>. При рассмотрении ван-дер-ваальсова взаимодействия ионов в металлах необходимо учитывать экранирование взаимодействия ионов электронами проводимости. Вклад ван-дер-ваальсовых сил в энергию связи жидкостей рассматривается в<sup>229</sup>. Из других задач, обсуждавшихся в литературе, упомянем о ван-дер-ваальсовом вкладе в зависимость поверхностного натяжения от радиусов кривизны поверхностей<sup>230–232</sup> и в изменение плотности вблизи поверхностей<sup>233–235, 269</sup>.

Для сравнения результатов теории ван-дер-ваальсовых сил с экспериментальными данными, вообще говоря, требуется знание диэлектрических проницаемостей тел и поляризуемостей частиц как функций частоты в весьма широком диапазоне частот. С помощью таких сведений о конкретных конденсированных средах и отдельных атомах или молекулах нужно затем оценить с необходимой точностью фигурирующие в формулах интегралы по частоте (см., например, выражение (4.11)). Одна из возможностей здесь состоит в том, чтобы при вычислениях использовать теоретические модельные выражения для проницаемостей конденсированных сред. Такой подход, однако, обычно полезен только для качественного анализа зависимости величины ван-дер-ваальсова взаимодействия от микроскопических параметров, характеризующих конденсированную среду. Если же требуется количественно учесть специфические диэлектрические свойства конкретных веществ, то наиболее эффективным оказывается полуэмпирический подход. При этом для диэлектрических проницаемостей как функций частоты используют в каждой характерной области спектра весьма простые аналитические выражения, в которых численные коэффициенты подбираются так, чтобы эти выражения с хорошей точностью интерполировали экспериментальные данные о рассматриваемом веществе. Такие данные, разумеется, берут из экспериментов, никак не связанных с измерением ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Указанные полуэмпирические оценки для кварца, по существу, были сделаны уже при анализе первых достоверных измерений ван-дер-ваальсова взаимодействия между толстыми пластинами<sup>236–238</sup>. Впоследствии подробные полуэмпирические вычисления были проведены, в частности, для водных растворов и липидных пленок<sup>173, 239</sup>, пленок гелия на подложках из флюоритных кристаллов<sup>240, 241</sup>, углеводородных пленок на водных поверхностях<sup>242</sup>, для слюдяных и кварцевых пластин<sup>243</sup>, для атомов Н, Не и моле-

кулы водорода на поверхности флюоритных кристаллов, а также для Кг и Хе на базальной плоскости графита <sup>244</sup>, и для некоторых других веществ <sup>245-250, 167</sup>.

В экспериментах по измерению ван-дер-ваальсова взаимодействия между атомами, молекулами и конденсированными телами <sup>236-238, 241, 251-263</sup> в большинстве случаев найдено удовлетворительное согласие с результатами теории. В тех случаях, когда такое согласие не получено <sup>125-128, 264, 265</sup> сейчас трудно указать однозначно на причину расхождений. Здесь прежде всего следует отметить высокие требования, предъявляемые при измерении ван-дер-ваальсовых взаимодействий к точности эксперимента и, в частности, к исключению таких побочных причин, как электростатические эффекты, шероховатость поверхностей тел и т. п. Кроме того, при современной точности экспериментов возникают довольно жесткие требования к точности полуэмпирических расчетов и к используемым в них экспериментальным данным о диэлектрических проницаемостях тел в широкой области спектра. В этой связи обсуждались измерения ван-дер-ваальсова взаимодействия атомов щелочных металлов с поверхностью золота <sup>125-128</sup>. Так, в статье <sup>244</sup> отмечается отличие предлагаемой там теоретической (полуэмпирической) оценки взаимодействия атома Cs с поверхностью Au от такой оценки в работе <sup>128</sup>. В <sup>129, 144, 146</sup> в этой же связи обсуждаются роль поверхностных неоднородностей, динамические эффекты, влияние кривизны поверхности и пространственной дисперсии на взаимодействие. В статье <sup>130</sup> делается вывод, что наиболее существенным фактором в экспериментах <sup>125-128</sup>, который следует дополнительно учитывать при анализе результатов, является (наряду с эффектами запаздывания) шероховатость поверхности. Роль поверхностных неоднородностей во взаимодействии двух толстых пластин обсуждалась в статье <sup>266</sup>. В работах <sup>267, 268</sup> проведено более общее и подробное исследование этого вопроса.

## 5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В последние два-три десятилетия и вплоть до настоящего времени ван-дер-ваальсово взаимодействие продолжает активно изучаться как теоретически, так и экспериментально. При этом были получены многочисленные результаты. По существу, за эти годы изучение сил Ван-дер-Ваальса и связанных с ними явлений сформировалось в самостоятельное направление исследований, объединенное едиными теоретическими концепциями и включающее разнообразные приложения в физике, физической химии и биофизике. В общей теории ван-дер-ваальсовых сил произошло существенное развитие и, в определенном смысле, завершено исследование ряда важных вопросов. Многие результаты теории сил Ван-дер-Ваальса, относящиеся к конкретным задачам, имеют надежное экспериментальное подтверждение.

За пределами этого обзора остались, естественно, многие вопросы, относящиеся к теории ван-дер-ваальсовых сил и ее приложениям. Некоторые из них еще недостаточно изучены. Сюда следует отнести, в частности, исследование сил Ван-дер-Ваальса в неравновесных условиях. Влияние неравновесности на ван-дер-ваальсово взаимодействие представляет интерес как в общезначимом плане, так и в связи с приложениями, например к биофизическим задачам. Неравновесный характер электромагнитных флуктуаций, разумеется, усложняет теоретическое описание ван-дер-ваальсова взаимодействия. В этой области к настоящему времени рассмотрено лишь несколько простейших задач. Так, подробно изучены ван-дер-ваальсовы силы между атомами или молекулами в возбужденных состояниях (см., например, <sup>6, 34, 271</sup>). Качественно новой особенностью является при этом возможность ван-дер-ваальсова отталкивания между двумя атомами в вакууме, что наблюдалось экспериментально <sup>272</sup>. В работах <sup>273, 274</sup> рассмотрено взаи-

модействие двух тел, находящихся в равновесных состояниях, но при разных температурах, так что система в целом является неравновесной. При таких условиях между телами происходит также радиационный теплообмен за счет поглощения потоков флуктуационного (теплого) электромагнитного поля (см. <sup>275</sup> и указанную там литературу). Другим примером, относящимся к взаимодействиям в неравновесных условиях, является уже упомянутое выше ван-дер-ваальсово взаимодействие между движущимися телами <sup>148-151, 146</sup>.

Отметим также, что развитая электродинамическая теория ван-дер-ваальсовых сил является, естественно, прообразом теории сил типа сил Ван-дер-Ваальса между адронами, развиваемой на основе квантовой хромодинамики (см., например, <sup>276-281</sup>), а также теоретического анализа некоторых других дальнедействующих сил <sup>282-285</sup>. Существенное для теории ван-дер-ваальсовых сил влияние границ на энергию нулевых колебаний (в более общем случае — на поляризацию вакуума) проявляется и должно учитываться не только в электродинамике (см., например, <sup>16, 24, 171, 286-297</sup>), но и при анализе ряда задач квантовой теории поля и общей теории относительности <sup>289, 296-317</sup>. Несомненно, что в дальнейшем будут развиваться исследования как в области ван-дер-ваальсовых (молекулярных) сил электродинамической природы, так и в отношении аналогов ван-дер-ваальсовых сил для неэлектродинамических взаимодействий.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бараш Ю. С., Гинзбург В. Л. — УФН, 1975, т. 116, с. 5.
2. Barash Yu. S., Ginzburg V. L. — In: The Dielectric Susceptibility in Condensed Systems/Ed. L. V. Keldysh, D. A. Kirzhnits. — North-Holland (in preparation).
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Наука, 1976.
4. Eisenschits R., London F. — Zs. Phys., 1930, Bd. 60, S. 491.
5. London F. — a) Ibid., 1930, Bd. 63, S. 245; б) Zs. phys. Chem. Ser. B, 1930, Bd. 14, S. 222; в) Trans. Farad. Soc., 1937, v. 33, p. 8 (имеется перевод последней статьи: УФН, 1937, т. 17, с. 421).
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974.
7. Casimir H. B. G., Polder D. — Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 360.
8. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Квантовая электродинамика. — М.: Наука, 1980.
9. Reinganum M. — Ann. d. Phys., 1912, Bd. 38, S. 649.
10. Keesom W. H. — Proc. Kon. Ned. Ak. Wet., 1916, v. 18, p. 636; 1920, v. 23, p. 939; 1921, v. 24, p. 162; Phys. Zs., 1921, Bd. 22, S. 129, 643; 1922, Bd. 23, S. 225.
11. De Boer J. — Trans. Farad. Soc., 1936, v. 32, p. 10.
12. Hamaker H. — Physica, 1937, v. 4, p. 1058.
13. Lennard-Jones J. E. — Trans. Farad. Soc., 1932, v. 28, p. 334.
14. Bardeen J. — Phys. Rev., 1940, v. 58, p. 727.
15. Margenau H., Pollard W. G. — Ibid., 1941, v. 60, p. 128.
16. Casimir H. B. G. — J. de Chimie Phys., 1949, t. 46, p. 407.
17. Callen H. B., Welton T. A. — Phys. Rev., 1951, v. 83, p. 34.
18. Леонтович М. А., Рытов С. М. — ЖЭТФ, 1952, т. 23, с. 246. Рытов С. М. Теория электрических флуктуаций и теплового излучения. — М.: Изд-во АН СССР, 1953.
19. Лифшиц Е. М. — ЖЭТФ, 1955, т. 29, с. 94.
20. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. — М.: Гостехиздат, 1957.
21. Дзялошинский И. Е., Питаевский Л. П. — ЖЭТФ, 1959, т. 36, с. 1797.
22. Бараш Ю. С., Гинзбург В. Л. — Письма ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 567.
23. Бараш Ю. С. — ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 631.
24. Casimir H. B. G. — Proc. Kon. Ned. Akad. Wet., 1948, v. 51, p. 793.
25. Van Kampen N. G., Nijboer B. R. A., Schram K. — Phys. Lett., Ser. A, 1968, v. 26, p. 307.
26. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. — УФН, 1961, т. 73, с. 381.

27. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике.— М.: Физматгиз, 1962.
28. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Статистическая физика. Ч. 2. Теория конденсированного состояния.— М.: Наука, 1978.
29. Mahanty J., Ninham B. W. Dispersion Forces.— London; New York; San Francisco: Academic Press, 1976.
30. Langbein D. Theory of van der Waals Attraction.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1974.
31. Margenau H., Kestner N. R. Theory of Intermolecular Forces.— Oxford: Pergamon Press, 1971.
32. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
33. Maitland G. C., Rigby M., Smith E. B., Wakeham W. Intermolecular Forces: Their Origin and Determination.— Oxford: Clarendon Press, 1981.
34. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий.— М.: Наука, 1982.
35. Гинзбург В. Л. Теоретическая физика и астрофизика.— М.: Наука, 1981.
36. Kihara T. Intermolecular Forces.— Chichester: Wiley, 1978.
37. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров/Под ред. Б. Пюльман.— М.: Мир, 1981.
38. Уинтертон Р.— УФН, 1971, т. 105, с. 307.
39. Parsegian V. A.— Ann. Rev. Biophys. and Bioeng., 1973, v. 2, p. 221.
40. Israelachvili J. N.— Quart. Rev. Biophys., 1974, v. 6, p. 341.
41. Nir S.— Progr. Surf. Sci., 1976, v. 8, p. 1.
42. Takaishi T.— Ibid., 1976, v. 6, p. 43.
43. Barton G.— Rept. Progr. Phys., 1979, v. 42, p. 963.
44. Marlow M. H.— In: Aerosol Microphysics/Ed. M. H. Marlow.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1980.— Pt. I, ch. 5.
45. Israelachvili J. N.— Phil. Mag. Ser. A, 1981, v. 43, p. 753.
46. Hobza P., Zahradnik R. Weak Intermolecular Interactions in Chemistry and Biology.— Prague: Academia, 1980.
47. Современная теория капиллярности/Под ред. А. И. Русанова, Ф. Ч. Гудрича.— Л.: Химия, 1980.
48. Поверхностные силы в тонких пленках/Под ред. Б. В. Дерягина.— М.: Наука, 1979.
49. Поверхностные силы и граничные слои жидкостей/Под ред. Б. В. Дерягина.— М.: Наука, 1983.
50. Wang S. C.— Phys. Zs., 1927, Bd. 28, S. 663.
51. Linder B.— J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 2003.
52. McLachlan A. D.— Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1963, v. 274, p. 80.
53. Margenau H.— Rev. Mod. Phys., 1939, v. 11, p. 1.
54. Гельман Г. Квантовая химия.— М.; Л.: ОНТИ НКТП, 1937.
55. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы.— М.: Мир, 1969.— С. 368—405.
56. Bell R. J., Zucker I. J. In: Rare Gas Solids/Ed. M. L. Klein, J. A. Venables.— N. Y.: Academic Press, 1976.— V. 1, ch. 2.
57. Intermolecular Forces/Ed. J. O. Hirschfelder.— N. Y.: Interscience, 1967.— (Adv. Chem. Phys. 1967, v. 12).
58. Mavroyannis C., Stephen R. J.— Mol. Phys., 1962, v. 5, p. 629.
59. Slater J. C., Kirkwood J. G.— Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 682.
60. Kramer H. L., Herschbach D. R.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2792.
61. Salem L.— Mol. Phys., 1960, v. 3, p. 441.
62. Tang K. T., Karplus M.— Phys. Rev., 1968, v. 171, p. 70.
63. Клаверье П.— В кн. <sup>37</sup>, с. 99.
64. Mulder F., Thomas G. F., Meth W. J.— Mol. Phys., 1980, v. 41, p. 249.
65. Pauling L., Beach J. Y.— Phys. Rev., 1935, v. 47, p. 686.
66. Dalgarno A., Davison W. D.— Adv. Atom. and Mol. Phys., 1966, v. 2, p. 1.
67. Dalgarno A.— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 143.
68. Zeiss G. D., Meath W. J.— Mol. Phys., 1977, v. 33, p. 1153.
69. Debye P.— Phys. Zs., 1920, Bd. 21, S. 178.
70. Falkenhagen M.— Ibid., 1922, Bd. 23, S. 87.
71. Kirkwood J. G., Shumaker J.— Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 1952, v. 38, p. 863.
72. London F.— J. Phys. Chem., 1942, v. 46, p. 305.
73. Pack R. T.— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1659.
74. Imura H., Okano K.— Ibid., 1973, v. 58, p. 2763.
75. Axilrod B. M., Teller E.— Ibid., 1943, v. 11, p. 299.
76. Muto Y.— Nippon sugaku buturigakkwai kizi (Proc. Phys.-Math. Soc. Japan), 1943, v. 17, p. 629.
77. Aub M. R., Zienau S.— Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1960, v. 257, p. 464.
78. McLachlan A. D.— Mol. Phys., 1963, v. 6, p. 423.
79. Axilrod B. M.— J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 719.

80. Axilrod B. M.— Ibid., p. 724.
81. Schmit J. N.— Surface Sci., 1976, v. 55, p. 589.
82. McLachlan A. D.— Disc. Farad. Soc., 1965, v. 40, p. 239.
83. Lucas A.— Physica, 1967, v. 35, p. 353.
84. Nijboer B. R. A.— Ibid. Ser. A, 1975, v. 79, p. 420.
85. Bade W. L.— J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 1280.
86. Sparnaay M. J.— Physica, 1959, v. 25, p. 217; J. Colloid and Interface Sci., 1983, v. 94, p. 307.
87. Zwanzig R.— J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 2251.
88. Mahan G. D.— Ibid., 1965, v. 43, p. 1569.
89. Renne M. J., Nijboer B. R. A.— Chem. Phys. Lett., 1967, v. 1, p. 317.
90. Nijboer B. R. A., Renne M. J.— Ibid., 1968, v. 2, p. 35.
91. Renne M. J.— Physica, 1971, v. 53, p. 193; v. 56, p. 125.
92. Langbein D.— J. Phys. and Chem. Sol., 1971, v. 32, p. 133.
93. Davies B.— J. Phys. Ser. B, 1976, v. 9, p. 887.
94. Дзялошинский И. Е.— ЖЭТФ, 1956, т. 30, с. 1152.
95. Aub M. R., Power E. A., Zienau S.— Phil. Mag., 1957, v. 2, p. 571.
96. McLachlan A. D.— Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1963, v. 271, p. 387.
97. Power E. A.— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 167; Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 40, p. 756.
98. Feinberg G., Sucher J.— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3333; Phys. Rev. Ser. A, 1970, v. 2, p. 2395.
99. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля.— М.: Наука, 1973.
100. O'Carroll M., Sucher J.— Phys. Rev., 1969, v. 187, p. 85.
101. Au C.-K.— Ibid. Ser. A, 1972, v. 6, p. 1232.
102. Feinberg G.— Ibid. Ser. B, 1974, v. 9, p. 2490.
103. Craig D. P., Power E. A., Thirunamachandran T.— Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1971, v. 322, p. 165.
104. Craig D. P., Mellor D. P.— Topics in Current Chem., 1976, v. 63, p. 3.
105. Хриплович И. Б. Несохранение четности в атомных явлениях.— М.: Наука, 1981.
106. Жижимов О. Л., Хриплович И. Б.— ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 1026.
107. Пятаевский Л. П.— ЖЭТФ, 1959, т. 37, с. 577.
108. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Смачивающие пленки.— М.: Наука, 1984.
109. Киржниц Д. А., Пеньков Ф. М.— Письма ЖЭТФ, 1983, т. 37, с. 129; ЖЭТФ, 1983, т. 85, с. 80.
110. Межфазовая граница газ — твердое тело/Под ред. Э. Флада.— М.: Мир, 1970.
111. Steele W. A. The Interaction of Gases with Solid Surfaces.— Oxford: Pergamon, 1974.
112. Dash J. G. Films on Solid Surfaces. The Physics and Chemistry of Physical Adsorption.— N. Y.: Academic Press, 1975.
113. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях.— М.: Химия, 1975.
114. Большой Л. А., Напартович А. П., Наумовец А. Г., Федорус А. Г.— УФН, 1977, т. 122, с. 125.
115. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков.— М.: Химия, 1978.
116. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.— М.: Мир, 1979.
117. Hoinkes H.— Rev. Mod. Phys., 1980, v. 52, p. 933.
118. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела.— М.: Мир, 1980.
119. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл — газ.— М. Мир., 1981.
120. Cole M. W., Frankl D. R., Goodstein D. L.— Rev. Mod. Phys., 1981, v. 53, p. 199.
121. Cardillo M.— Ann. Rev. Phys. Chem., 1981, v. 32, p. 331.
122. Bruch L. W.— Surf. Sci., 1983, v. 125, p. 194.
123. Теория хемосорбции/Под ред. Дж. Смита.— М.: Мир, 1983.
124. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983.
125. Raskin D., Kusch P.— Phys. Rev., 1969, v. 179, p. 712.
126. Shih A., Raskin D., Kusch P.— Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 9, p. 652.
127. Shih A.— Ibid., p. 1507.
128. Shih A., Parsegian V. A.— Ibid., 1975, v. 12, p. 835.
129. Mehl M. J., Schaich W. L.— Ibid., 1977, v. 16, p. 921.
130. Marvin A. M., Toigo F.— Ibid., 1982, v. 25, p. 803.
131. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов.— М.: Наука, 1979.
132. Mavrouannis C.— Mol. Phys., 1963, v. 6, p. 593.
133. Mukhopadhyay G., Mahanty J.— Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 597.
134. McLachlan A. D.— Mol. Phys., 1964, v. 7, p. 381.
135. Krupp H.— Adv. Colloid and Interface Sci., 1967, v. 1, p. 111.

136. Israelachvili J. N.—Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1972, v. 331, p. 39.
137. Parsegian V. A.—Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 1503.
138. Zaremba E., Kohn W.—Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 2270.
139. Deryagin B. V., Dzyaloshinskii I. E., Koptelova M. M., Pitaevskii L. P.—Disc. Farad. Soc., 1965, v. 40, p. 246.
140. Mahanty J., Paranjape B. V.—Sol. State. Comm., 1977, v. 24, p. 651.
141. Summerside P., Mahanty J.—Ibid., 1978, v. 28, p. 825.
142. Plaskett J. S., Barton G.—Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1980, v. 372, p. 415.
143. Mehl M. J.—Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 22, p. 3124.
144. Mehl M. J., Schaich W. L.—Surface Sci., 1980, v. 99, p. 553.
145. Rahman T. S., Maradudin A. A.—Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 21, p. 504.
146. Marvin A. M., Toigo F.—Ibid. Ser. A, 1982, v. 25, p. 782.
147. Horing N. J. M., Silverman S.—Nuovo Cimento. Ser. B, 1977, v. 38, p. 396.
148. Ferrel T. L., Ritchie R. L.—Phys. Rev. Ser. A, 1980, v. 21, p. 1305.
149. Mahanty J.—J. Phys. Ser. B, 1980, v. 13, p. 4391.
150. Schaich W. L., Harris J.—Ibid. Ser. F, 1981, v. 11, p. 65.
151. Sols F., Flores F.—Sol. State. Comm., 1982, v. 42, p. 687.
152. Schmeits M., Lucas A. A.—J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 2901.
153. Schmeits M., Lucas A. A.—Surface Sci., 1977, v. 64, p. 176.
154. Набутовский В. М., Белослудов В. Р., Коротких А. М.—ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 700.
155. Harris J., Feibelman P. J.—Surf. Sci., 1982, v. 115, p. L133.
156. Sinanoglu O., Pitzer K.—J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1279.
157. MacRury T. B., Linder B.—Ibid., 1971, v. 54, p. 2056; 1972, v. 56, p. 4368.
158. Freeman D. L.—Ibid., 1974, v. 62, p. 4300.
159. Richmond P., Sarkies K. W.—J. Phys. Ser. C, 1973, v. 6, p. 401.
160. Schmeits M., Lucas A. A.—Surf. Sci., 1978, v. 74, p. 524.
161. Sams J. R., Constabaris G., Halsey G. D.—J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1334.
162. Carden J. L., Pierotti R. A.—J. Colloid and Interface Sci., 1974, v. 47, p. 380.
163. Wolfe R., Sams J. R.—J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 1129.
164. Everett D. H.—Disc. Farad. Soc., 1965, v. 40, p. 177.
165. Sams J. R.—J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2243; Mol. Phys., 1965, v. 9, p. 195.
166. Putnam F. A.—In: Ordering in Two Dimensions/Ed. S. K. Sinha.—Amsterdam: North-Holland, 1980.—P. 231.
167. Rauber S., Klein J., Cole M.—Phys. Rev. Ser. B, 1983, v. 27, p. 1314.
168. Delanaye F., Schmeits M., Lucas A.—J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 5126.
169. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.—М.: Наука, 1978.
170. Шпольский Э. В. Атомная физика. Т. 1.—М.: Наука, 1974.
171. Boyer T. H.—Ann. Phys. (N. Y.), 1970, v. 56, p. 474.
172. Бараш Ю. С., Гинзбург В. Л.—УФН, 1976, т. 118, с. 523.
173. Ninham B. W., Parsegian V. A.—Biophys. J., 1970, v. 10, p. 646.
174. Parsegian V. A., Ninham B. W.—Ibid., p. 664.
175. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.—ЖЭТФ, 1959, т. 37, с. 229.
176. Parsegian V. A., Weiss G. H.—J. Adhesion, 1972, v. 3, p. 259.
177. Бараш Ю. С.—Изв. вузов. Сер. «Радиофизика», 1978, т. 21, с. 1637.
178. Бараш Ю. С.—Ibid., 1973, т. 16, с. 1227.
179. Goossens W. J. A.—Phys. Lett. Ser. A, 1970, v. 31, p. 413.
180. Goossens W. J. A.—Mol. Cryst.—Liquid Cryst., 1971, v. 12, p. 237.
181. Van der Meer B. W., Vertogen G., Dekker A. J., Ypma J. G. J.—J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 3935.
182. Smith E. R., Ninham B. W.—Physica, 1973, v. 66, p. 111.
183. Дерыгин Б. В., Поповский Ю. М., Алтоиз Б. А.—ДАН СССР, 1982, т. 262, с. 853.
184. Дзялошинский И. Е., Дмитриев С. Г., Кац Е. И.—ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 2335.
185. Кац Е. И.—ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 1172; 1976, т. 70, с. 1394.
186. Кац Е. И.—ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 212.
187. Каменский В. Г., Кац Е. И.—ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 2168.
188. Langbein D.—J. Phys. and Chem. Sol. 1971, v. 32, p. 1657.
189. Mitchell D., Ninham B.—J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1117.
190. Vold M. J.—J. Colloid Sci., 1954, v. 9, p. 451.
191. Spagnau M. J.—Recueil des Trav. Chim., 1959, t. 78, p. 680.
192. De Rocco A. G., Hoover W. G.—Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1960, v. 46, p. 1057.
193. Salem L.—J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 2100.
194. Renne M. J., Nijboer B. R. A.—Chem. Phys. Lett., 1970, v. 6, p. 601.

195. Brako R., Šunjić M., Sips V.—Sol. State. Comm., 1976, v. 19, p. 161.
196. Barnes C. J.—Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1979, v. 368, p. 177.
197. Lucas A. A., Ronveaux A., Schmeits M., Delanaye F.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 5372.
198. Mukhopadhyay G., Lundqvist S.—Sol. State. Comm., 1975, v. 17, p. 949.
199. Ronveaux A., Moussiaux A., Lucas A. A.—Canad. J. Phys., 1977, v. 55, p. 1407.
200. Ronveaux A., Magnus A.—Sol. State. Comm., 1980, v. 34, p. 695.
201. Parsegian V. A.—J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4393.
202. Langbein D.—Phys. kondens. Mater., 1972, Bd. 15, S. 61.
203. Mitchell D. J., Ninham B. W., Richmond P.—Biophys. J., 1973, v. 13, p. 359, 370; J. Theor. Biol., 1972, v. 37, p. 251.
204. Mitchell D., Ninham B.—J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1246.
205. Coulson C. A., Davies P. L.—Trans. Farad. Soc., 1952, v. 48, p. 777.
206. Sternlicht H.—J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1175.
207. Chang D. B., Cooper R. L., Drummond J. E., Young A. C.—Phys. Lett. Ser. A, 1971, v. 37, p. 311.
208. Richmond P., Davies B., Ninham B.—Ibid., 1972, v. 39, p. 301.
209. Glasser M. L.—Ibid., 1972, v. 42, p. 41.
210. Richmond P., Davies B.—Mol. Phys., 1972, v. 24, p. 1165.
211. Davies B., Ninham B., Richmond P.—J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 744.
212. Wang S. Q., Mahan G. D.—Ibid., 1973, v. 59, p. 4029.
213. Tan S. L., Anderson P. W.—Chem. Phys. Lett., 1983, v. 97, p. 23.
214. Горелкин В. Н., Смилга В. П.—ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 1436.
215. Горелкин В. Н., Смилга В. П. В кн. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов/Под ред. Б. В. Дерягина.—М.: Наука, 1974.—С. 206.
216. Hüller A.—Zs. Phys., 1971, Bd. 241, S. 340.
217. Mahanty J., Richardson D.—J. Phys. Ser. C, 1975, v. 8, p. 1322.
218. Rehr J. J., Zaremba E., Kohn W.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 2062.
219. Schommers W.—Zs. Phys. Ser. B, 1976, Bd. 24, S. 171.
220. Richardson D., Mahanty J.—J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 2763.
221. Richardson D., Mahanty J.—Ibid., p. 3971.
222. Richardson D.—Ibid., p. 3235.
223. Mahanty J., Taylor R.—Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17, p. 554.
224. Upadhyaya J. C., Wang S.—Phys. Lett. Ser. A, 1979, v. 73, p. 238.
225. Mon K. K., Ashcroft N. W., Chester G. V.—Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 5103.
226. Upadhyaya J. C., Wang S., Moore R. A.—Canad. J. Phys., 1980, v. 58, p. 905.
227. Upadhyaya J. C.—Sol. State. Comm., 1981, v. 38, p. 415.
228. Cheung J., Ashcroft N. W.—Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 23, p. 2484.
229. Nijboer B. R. A.—Physica. Ser. A, 1975, v. 79, p. 420.
230. Белослудов В. Р., Набутовский В. М.—ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 2177; ФТТ, 1976, т. 18, с. 1275; ТМФ, 1976, т. 28, с. 381.
231. Коротких А. М., Набутовский В. М.—ТМФ, 1979, т. 41, с. 388.
232. Белослудов В. Р., Коротких Л. М., Набутовский В. М.—В кн. <sup>48</sup>, с. 152.
233. Набутовский В. М., Белослудов В. Р., Коротких А. М.—Коллоид. ж., 1979, т. 41, с. 722, 876.
234. Пихица П. В., Салистра Г. И.—УФЖ, 1980, т. 25, с. 974.
235. Набутовский В. М., Белослудов В. Р.—Коллоид. ж., 1983, т. 45, с. 87, 263; в кн. <sup>49</sup>, с. 189.
236. Дерягин Б. А., Абрикосова И. И.—ЖЭТФ, 1956, т. 30, с. 993; т. 31, с. 3.
237. Абрикосова И. И.—ЖЭТФ, 1957, т. 33, с. 799.
238. Дерягин Б. В., Абрикосова И. И., Лифшиц Е. М.—УФН, 1958, т. 64, с. 493.
239. Brooks D. E., Levine Y. K., Requena J., Haydon D. A.—Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1975, v. 347, p. 179.
240. Richmond P., Ninham B. W.—J. Low Temp. Phys., 1971, v. 5, p. 177.
241. Sabisky E. S., Anderson C. H.—Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 7, p. 790.
242. Richmond P., Ninham B. W., Ottewill R. H.—J. Colloid. and Interface Sci., 1973, v. 45, p. 69.
243. Chan D., Richmond P.—Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 1977, v. 353, p. 163.
244. Bruch L. W., Watanabe H.—Surf. Sci., 1977, v. 65, p. 619.
245. Чураев Н. В.—Коллоид. ж., 1975, т. 37, с. 730.
246. Рабинович Я. И., Чураев Н. В.—Коллоид. ж., 1979, т. 41, с. 468.
247. Рабинович Я. И.—Ibid., с. 1146; 1982, т. 44, с. 1096; 1983, т. 45, с. 695.
248. Vassiliev Chr. St., Ivanov I. B.—Zs. Naturforsch., 1976, Bd. 31a, S. 1544.
249. Vidali G., Cole M. W.—Surf. Sci., 1981, v. 110, p. 10.

250. Rauber S., Klein J., Cole M. W., Bruch L. W.— Ibid., 1982, v. 123, p. 173.
251. Sparnaay M. J.— Physica, 1958, v. 24, p. 751.
252. Lando D., Slutsky L. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 2863.
253. Rouweler G. C., Overbeek J. Th. G.— Trans. Farad. Soc., 1971, v. 67, p. 2117.
254. Israelachvili J. N., Tabor D.— Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1972, v. 331, p. 19.
255. Crum D. B., Edwards D. O., Sarwinski R. E.— Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 9, p. 1312.
256. Requena J., Billett D. F., Haydon D. A.— Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1975, v. 347, p. 141.
257. Requena J., Haydon D. A.— Ibid., p. 161.
258. Coakley C. J., Tabor D.— J. Phys. Ser. D, 1978, v. 11, p. L77.
259. Derjaguin B. V., Rabinovich Y. I., Churaev N. V.— Nature, 1978, v. 272, p. 313.
260. Arnold W., Hunklinger S., Dransfeld K.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 6049.
261. Lodge K. B., Mason R.— Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 1982, v. 383, p. 279, p. 295.
262. Christenson H. K., Horn R. G.— Chem. Phys. Lett., 1983, v. 98, p. 45.
263. Рабинович Я. И., Дерягин Б. В.— В кн. <sup>49</sup>, с. 13.
264. Frens G.— Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 44, p. 208.
265. Burtscher H., Schmidt-Ott A.— Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, p. 1734.
266. Van Bree J., Poulis J., Verhaar B., Schram K.— Physica, 1974, v. 78, p. 187.
267. Maradudin A. A., Mazur P.— Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 22, p. 1677.
268. Mazur P., Maradudin A. A.— Ibid., 1981, v. 23, p. 695.
269. De Gennes P. G.— J. de Phys. Lett., 1981, t. 42, p. L 377.
270. Kwon O'D., Beaglehole D., Webb W., Widom B., Schmidt J., Cahn J., Moldover M., Stephenson B.— Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, p. 185.
271. Овсянников В. Д.— Опт. и спектроск., 1982, т. 53, с. 600.
272. Vadla C., Lorenzen C.-J., Niemax K.— Phys. Rev. Lett., 1983, v. 51, p. 988.
273. Linder B.— J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 265.
274. Rosenkrans J. P., Linder B.— Ibid., 1968, v. 49, p. 2927.
275. Левин М. Л., Полевой В. Г., Рытов С. М.— ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 2087.
276. Willey R. S.— Phys. Rev. Ser. D, 1978, v. 18, p. 270.
277. Fishbane P. M., Grisaru M. T.— Phys. Lett. Ser. B, 1978, v. 74, p. 98.
278. Appelquist T., Fischler W.— Ibid., v. 77, p. 405.
279. Feinberg G., Sucher J.— Phys. Rev. Ser. D, 1979, v. 20, p. 1717.
280. Potyomin G. V., Protogenov A. P.— Phys. Lett. Ser. B, 1980, v. 90, p. 424.
281. Freeman G., McKellar B. H. J.— Austr. J. Phys., 1980, v. 33, p. 487.
282. Feinberg G., Sucher J.— Phys. Rev., 1968, v. 166, p. 1638.
283. Kennedy A., Sucher J.— Ibid. Ser. D, 1982, v. 25, p. 881.
284. Кузьмин В. А., Ткачев И. И., Шапошников М. Е.— Письма ЖЭТФ, 1982, т. 36, с. 49.
285. Radescu E. E.— Phys. Rev. Ser. D, 1983, v. 27, p. 1409.
286. Гриб А. А., Мамаев С. Г., Мостепаненко В. М. Квантовые эффекты в интенсивных внешних полях.— М.: Атомиздат, 1980.
287. Boyer T. H.— Phys. Rev., 1968, v. 174, p. 1764.
288. Davies B.— J. Math. Phys., 1972, v. 13, p. 1324.
289. Milton K. A., De Raad L. L., Schwinger J.— Ann. Phys. (N.Y.), 1978, v. 115, p. 388.
290. Lukosz W.— Physica, 1971, v. 56, p. 109; Zs. Phys., 1973, Bd. 258, S. 99; Bd 262, S. 327.
291. Balian R., Duplantier B.— Ann. Phys. (N.Y.), 1978, v. 112, p. 165.
292. Brown L. S., MacLay G. J.— Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 1272.
293. Bergvanden M.— Phys. Lett. Ser. A, 1981, v. 81, p. 219.
294. Rodrigo E. A.— Ibid., v. 84, p. 411.
295. De Raad L. L., Milton K. A.— Ann. Phys. (N.Y.), 1981, v. 136, p. 229.
296. Brevik I., Kolbenstvedt H.— Ibid., 1982, v. 143, p. 179.
297. Candelas P.— Ibid., p. 241.
298. De Witt B. S.— Phys. Rept., 1975, v. 19, p. 295.
299. Ford L. H.— Phys. Rev. Ser. D, 1975, v. 11, p. 3370.
300. Ford L. H.— Proc. Roy. Soc. London. Ser. A, 1979, v. 368, p. 305.
301. Deutsch D., Candelas P.— Phys. Rev. Ser. D, 1979, v. 20, p. 3063.
302. Kay B. S.— Ibid., p. 3052.

303. Kennedy G., Critchley R., Dowker J. S.—Ann. Phys. (N.Y.), 1980, v. 125, p. 346.
304. Toms D. J.—Phys. Rev. Ser. D, 1980, v. 21, p. 928, 2805.
305. Candelas P.—Ibid., 1980, v. 21, p. 2185.
306. Sen S.—Ibid., 1981, v. 24, p. 869.
307. Sen S.—J. Math. Phys., 1981, v. 22, p. 2968.
308. Flolov V. P.—Phys. Rev. Ser. D, 1982, v. 26, p. 954.
309. Nugaev R. M.—Phys. Lett. Ser. A, 1982, v. 91, p. 216.
310. Elster T.—Ibid., v. 93, p. 58; 1983, v. 94, p. 205; Class. and Quantum Grav. 1984, v. 1, p. 43.
311. Муханов В. Ф., Чибисов Г. В.—ЖЭТФ, 1982, т. 83, с. 475.
312. Kennedy G.—Ann. Phys. (N.Y.), 1982, v. 138, p. 353.
313. Schanbacher V., Dittrich W.—Phys. Lett. Ser. B, 1983, v. 122, p. 290.
314. Baacke J., Igarashi Y.—Phys. Rev. Ser. D, 1983, v. 27, p. 460.
315. Appelquist T., Chodos A.—Phys. Rev. Lett., 1983, v. 50, p. 141.
316. Appelquist T., Chodos A.—Phys. Rev., Ser. D., 1983, v. 28, p. 772.
317. Hosotani Y.—Phys. Lett. Ser. B, 1983, v. 129, p. 193.
318. Antoniewicz P. R.—Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 1424.
319. Linder B., Kromhout R. A.—Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 1532.
320. Kohn W., Lau K.—H.—Sol. State. Comm., 1976, v. 18, p. 553.
321. Zaremba E.—Phys. Lett. Ser. A, 1976, v. 57, p. 156.
322. Antoniewicz P. R.—Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1978, v. 86, p. 645.
323. Kromhout R. A., Linder B.—Chem. Phys. Lett., 1979, v. 61, p. 283.
324. Bruch L. W., Ruijgrok Th. W.—Surf. Sci., 1979, v. 79, p. 509.
325. Lang N. D.—Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 842.
326. Кадомцев Б. Б., Кудрявцев В. С.—Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 15, 61.
327. Турбинер А. В.—Письма ЖЭТФ, 1983, т. 38, с. 510.

