

Е. М. ЛИФШИЦ

ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ ПРИТЯЖЕНИЯ МЕЖДУ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ТЕЛАМИ

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 2 VI 1954)

Теория междумолекулярных сил притяжения (силы взаимодействия между нейтральными частицами на расстояниях, больших по сравнению с их собственными размерами) может быть, как известно, полностью построена при помощи квадратно-механической теории возмущений. Лондоном ⁽¹⁾ было показано, что энергия этого взаимодействия пропорциональна R^{-6} . Этот закон, однако, становится неприменимым на расстояниях R настолько больших, что становятся существенными эффекты запаздывания электромагнитных взаимодействий. В предельном случае достаточно больших расстояний энергия взаимодействия, согласно Казимиру и Польдеру ⁽²⁾, пропорциональна R^{-7} .

Наличие сил притяжения между нейтральными атомами приводит, естественно, к появлению аналогичных сил «молекулярного сцепления» и между двумя макроскопическими телами, поверхности которых сближены до очень малых расстояний (десятки ангстрем и больше). Обычно принято вычислять эти силы, исходя из известного взаимодействия отдельных атомов (см., например ⁽³⁾). Между тем, такой способ был бы законен лишь для неосуществимого случая двух разреженных тел, т. е. газов. Для конденсированных же тел нельзя рассчитывать на получение этим путем сколько-нибудь точных количественных результатов, и даже их качественная правильность а priori сомнительна.

К этому вопрос можно, однако, подойти и чисто макроскопическим образом (поскольку расстояние между телами предполагается большим по сравнению с межуатомными расстояниями). Основная идея излагаемой здесь макроскопической теории состоит в том, что взаимодействие тел рассматривается как осуществляющееся через посредство флуктуационного электромагнитного поля, которое всегда присутствует внутри всякой поглощающей среды и выходит также и за его пределы, — частично в виде излучаемых телом бегущих волн, частично в виде стоячих волн, экспоненциально затухающих с удалением от поверхности тела. Необходимо подчеркнуть, что это поле не исчезает и при абсолютном нуле температуры, когда оно связано с нулевыми колебаниями поля излучения.

Основанный на таком рассмотрении метод вычисления сил взаимодействия обладает полной общностью, будучи применим к любым телам при любых температурах. В нем автоматически учитываются также и эффекты запаздывания, становящиеся существенными при достаточно больших расстояниях между телами. В предельном случае разреженных сред метод должен приводить, конечно, к тем же результатам, которые получаются путем рассмотрения взаимодей-

ствия отдельных атомов. Здесь мы укажем лишь основные предположения теории и получающиеся результаты.

При вычислении флуктуационного электромагнитного поля мы следуем развитому С. М. Рытовым ⁽⁴⁾ методу, основанному на введении в уравнения Максвелла стороннего «случайного» поля, функция корреляции которого в различных точках пространства зависит только от свойств вещества, но не от формы тела. Оба тела представляем себе в виде двух полупространств, разделенных щелью ширины l . Достаточно определить поле внутри этой щели, после чего искомую силу взаимодействия F , действующую на 1 см^2 поверхности каждого из тел, можно найти по соответствующей компоненте максимального тензора напряжений. Результат оказывается возможным представить в виде двойного комплексного интеграла, в котором одной из переменных интегрирования является частота монохроматических компонент поля. Из этого выражения должен еще быть исключен расходящийся член, не зависящий от расстояния l и потому не имеющий отношения к силе притяжения между телами (сила $F(l)$ должна обращаться в нуль при $l \rightarrow \infty$); этот расходящийся член представляет собой силу обратного действия собственного поля тел на сами эти тела, которая в действительности компенсируется такими же силами на двух сторонах тела.

Температура тел может оказать существенное влияние на взаимодействие тел. Это влияние сказывается, однако, лишь на достаточно больших расстояниях l ; оно будет рассмотрено в следующем сообщении. Здесь же мы изложим результаты, относящиеся к случаю, когда температуру тел можно считать равной нулю. После ряда преобразований путей интегрирования в комплексном интеграле сила F может быть представлена окончательно в следующем виде *:

$$F = \frac{\hbar}{2\pi^2 c^3} \int_0^\infty \int_1^\infty \left\{ \left[\left(\frac{s+p}{s-p} \right)^2 e^{2p\xi l/c} - 1 \right]^{-1} + \left[\left(\frac{s+\varepsilon p}{s-\varepsilon p} \right)^2 e^{2p\xi l/c} - 1 \right]^{-1} \right\} p^2 \xi^3 dp d\xi, \quad (1)$$

$$s = \sqrt{\varepsilon - 1 + p^2}, \quad \varepsilon = \varepsilon(i\xi).$$

Здесь $\hbar$ и c имеют общий смысл; $\varepsilon(\omega)$ есть комплексная диэлектрическая проницаемость вещества как функция частоты, в (1) входят значения этой функции мнимого аргумента, который мы обозначаем как $i\xi$. Как известно, функция $\varepsilon(i\xi)$ чисто вещественна и пробегает положительные значения от некоторого $\varepsilon_0 > 1$ (электростатическая диэлектрическая постоянная) при $\xi = 0$ до 1 при $\xi = \infty$. Посредством формулы

$$\varepsilon(i\nu) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2} d\omega \quad (2)$$

функция $\varepsilon(i\xi)$ может быть выражена через значения мнимой части функции $\varepsilon(\omega)$ ($\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, $\varepsilon'' > 0$) при вещественных значениях ω .

Формула (1) дает принципиально возможность вычислить силу F при любом расстоянии l , если только для данных тел известна функция $\varepsilon(i\xi)$ или, согласно (2), их функция $\varepsilon''(\omega)$.

Формула (1) упрощается в различных предельных случаях. Пусть l мало по сравнению с основными длинами волн, фигурирующими в спектре поглощения вещества. Благодаря наличию $e^{2p\xi l/c}$ в знаменателях подинтегрального выражения в (1) основную роль при

* Для упрощения записи формул мы ограничиваемся здесь и ниже случаем одинаковых тел.

интегрировании по dp играют такие значения p , что $p\xi/l/c \sim 1$. При этом $p \gg 1$, а потому $s \cong p$. Введя новую переменную интегрирования $x = 2p\xi/l/c$ и сделав соответствующие пренебрежения, получим из (1)

$$F = \frac{\hbar}{16\pi^2 l^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{x^2 dx d\xi}{\left(\frac{\varepsilon+1}{\varepsilon-1}\right)^2 e^x - 1}. \quad (3)$$

С практически достаточной точностью эту формулу можно написать в виде

$$F \cong \frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}\right)^2 d\xi. \quad (4)$$

Если предполагать обе среды достаточно разреженными, то их $\varepsilon - 1$ близко к нулю. Используя (2), можно привести тогда формулу (3) или (4) к виду

$$F = \frac{\hbar}{16\pi^3 l^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\omega_1) \varepsilon''(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2. \quad (5)$$

Эта сила соответствует взаимодействию атомов с энергией

$$U = -\frac{3\hbar}{8\pi^4 R^6 N^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\omega_1) \varepsilon''(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2$$

(N — число атомов в единице объема), что в частности соответствует формуле Лондона, которая, таким образом, получается здесь макроскопическим путем (при сравнении надо учесть известную связь $\omega \varepsilon''(\omega) = \frac{2\pi^2 f^2}{m} N f(\omega)$ между ε'' и «спектральной плотностью» $f(\omega)$ сил осцилляторов).

Для оценки точности и области применимости предельного закона (3) укажем, что следующий член разложения функции $F(l)$ есть

$$-\frac{\hbar}{8\pi^2 c^2 l} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon-1)^2}{\varepsilon+1} \xi^2 d\xi. \quad (6)$$

Конкретная оценка, однако, невозможна без знания функции $\varepsilon(i\xi)$.

Обратимся к обратному предельному случаю расстояний, больших по сравнению с основными длинами волн. В интеграле (1) снова вводим переменную $x = 2p\xi/l/c$, но в качестве второй переменной оставляем p , а не ξ . В интеграле по dx играют роль значения $x \sim 1$, а поскольку $p \gg 1$, то аргумент функции $\varepsilon(ixc/2pl)$ при больших l близок к нулю во всей существенной области значений переменных. Поэтому можно заменить ε просто ее значением ε_0 при $\xi = 0$. В результате получим следующий предельный закон:

$$F = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4} \int_0^\infty \int_1^\infty \frac{x^3}{p^2} \left\{ \left[\left(\frac{s_0+p}{s_0-p} \right)^2 e^x - 1 \right]^{-1} + \left[\left(\frac{s_0+\varepsilon_0 p}{s_0-\varepsilon_0 p} \right)^2 e^x - 1 \right]^{-1} \right\} dp dx, \quad (7)$$

$$s_0 = \sqrt{\varepsilon_0 - 1 + p^2}.$$

Таким образом, в этом случае сила пропорциональна l^{-4} и зависит только от электростатического значения ε_0 .

При малой разности $\varepsilon_0 - 1$ (7) дает

$$F = \frac{23}{640\pi^2} \frac{\hbar c}{l^4} (\varepsilon_0 - 1)^2, \quad (8)$$

что соответствует взаимодействию атомов с энергией $U = -\frac{23}{4\pi R^7} \alpha^2$, где $\alpha = (\epsilon_0 - 1)/4\pi N$ — статическая поляризуемость атома. Этот результат совпадает с результатом ⁽²⁾, который, таким образом, тоже получается здесь макроскопическим путем.

Представив формулу (7) в виде

$$F = \frac{\hbar c \pi^2}{\mu 240} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 1} \right)^2 \varphi(\epsilon_0), \quad (9)$$

приведем значения функции $\varphi(\epsilon_0)$, полученные путем численного интегрирования в (7):

$1/\epsilon_0$	0	0,025	0,1	0,25	0,50	1
$\varphi(\epsilon_0)$	1	0,53	0,41	0,37	0,35	0,35

Для металлов надо положить $\epsilon_0 = \infty$, и тогда (7) дает просто $F = \hbar c \pi^2 / 240 l^4$. Этот результат был получен уже ранее Казимиром ⁽⁵⁾ специальным методом, применимым именно только к этому случаю.

Для оценки точности формул (7)–(9) снова надо найти следующий член разложения функции $F(l)$. Для двух металлов это можно сделать, воспользовавшись для $\epsilon(\omega)$ формулой $\epsilon = -4\pi l^2 n / m \omega^2$ (n — плотность числа свободных электронов), хорошо передающей ход изменения $\epsilon(\omega)$ в области инфракрасных частот, которые как раз оказываются здесь существенными. При этом получается

$$F = \frac{\hbar c \pi^2}{\mu 240} \left[1 - 7,2 \sqrt{\frac{m}{n}} \frac{c}{el} \right] \quad (10)$$

(второй член здесь, конечно, уже не мог бы быть получен методом, использованным в ⁽⁵⁾). Так, положив ориентировочно $n = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (для Ag), найдем, что условие малости поправочного члена есть $l \gg 5500 \text{ \AA}$.

Количественное сравнение изложенных результатов с экспериментом в настоящее время вряд ли возможно. Прямые измерения сил молекулярного притяжения между телами весьма трудны и, повидимому, единственной работой, в которой удалось устранить все побочные эффекты, является работа И. И. Абрикосовой и Б. В. Дерягина ⁽⁶⁾. Согласно данным этих авторов энергия притяжения кварцевых пластин составляет при $l = 0,15 \mu$ около $1 \cdot 10^{-5} \text{ эрг/см}^2$. Это значение, повидимому, не противоречит теории, но точное сравнение невозможно, так как без знания оптических характеристик в достаточно большой области частот нельзя построить функцию $\epsilon(i\epsilon)$.

Выражаю искреннюю благодарность акад. Л. Д. Ландау за обсуждение рассмотренных здесь вопросов. Я благодарен также И. Г. Крутиковой, которая произвела упомянутые в тексте численные расчеты.

Институт физических проблем
им. С. И. Вавилова
Академии наук СССР

Поступило
2 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. London, Zs. f. Phys., 60, 491 (1930). ² H. B. C. Casimir, D. Polder, Phys. Rev., 73, 360 (1948). ³ H. R. Kruyt, Coll. Sci., Amsterdam, I (1952). ⁴ С. М. Рытов, Теория электрических флуктуаций и теплового излучения, Изд. АН СССР, 1953. ⁵ H. B. C. Casimir, Proc. Ned. Akad. Wetensch., 60, 793 (1948). ⁶ И. И. Абрикосова, Б. В. Дерягин, ДАН, 90, 1055 (1953); Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, ЖЭТФ, 21, 495 (1951).