

### § 85. Взаимодействие атомов на далеких расстояниях

Между двумя нейтральными атомами, находящимися на больших (по сравнению с их собственными размерами) расстояниях  $r$ , действуют силы притяжения. Обычное квантовомеханическое вычисление этих сил (см. III, § 89) становится, однако, неприменимым на слишком больших расстояниях. Дело в том, что в этом вычислении рассматривается лишь электростатическое взаимодействие, т. е. не учитываются эффекты запаздывания. Такое рассмотрение справедливо лишь до тех пор, пока расстояние  $r$  остается малым по сравнению с характерными длинами волн  $\lambda_0$  в спектрах взаимодействующих атомов. В этом параграфе будет произведено вычисление, свободное от такого ограничения.

Поступим примерно так же, как в § 83, т. е. будем вычислять в первом не исчезающем приближении амплитуду упругого (без изменения внутреннего состояния) рассеяния двух различных атомов. Полученное выражение сравним с амплитудой, которая получилась бы при описании взаимодействия атомов потенциальной энергией  $U(r)$ .

В последнем случае первым не исчезающим элементом  $S$ -матрицы, описывающим данный процесс, был бы элемент первого приближения

$$S_{fi} = -i \int \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) U(r) \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) d^3x_1 d^3x_2 \times \\ \times \int \exp\{-i(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon'_1 - \epsilon'_2)t\} dt. \quad (85,1)$$

Здесь  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  и  $\psi'_1$ ,  $\psi'_2$  — не зависящие от времени части волновых функций (плоских волн), описывающих поступательное движение двух атомов с начальными и конечными импульсами;  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $\epsilon'_1$ ,  $\epsilon'_2$  — кинетические энергии этого движения; координаты  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  атомов как целого можно понимать как координаты их ядер, а расстояние  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Временной интеграл в (85,1) дает, как обычно,  $\delta$ -функцию, выражающую собой закон сохранения энергии. Для дальнейшего сравнения будет, однако, удобно формально рассматривать предельный случай бесконечно больших масс атомов; при заданных их импульсах этому пределу отвечают равные нулю энергии  $\epsilon$ . Иначе можно сказать, что рассматриваются времена, малые по сравнению с периодами  $1/\epsilon$ . Тогда (85,1) примет вид

$$S_{fi} = -it \int \psi_1^* \psi_2^* U(r) \psi_1 \psi_2 d^3x_1 d^3x_2, \quad (85,2)$$

где  $t$  — интервал интегрирования по времени.

Фактическое вычисление амплитуды упругого рассеяния можно при сделанных предположениях разбить на два этапа. Сначала усредняем  $S$ -оператор по волновым функциям неизменных (основных) состояний обоих атомов (при заданных координатах их ядер  $r_1$  и  $r_2$ ), а также по фотонному вакууму — в начале и в конце процесса фотоны отсутствуют. В результате получим величину, являющуюся функцией от расстояния между ядрами; обозначим ее  $\langle S(r) \rangle^1$ . Чтобы найти искомый матричный элемент перехода, надо вычислить затем интеграл

$$S_{fi} = \int \psi_1^* \psi_2^* \langle S(r) \rangle \psi_1 \psi_2 d^3x_1 d^3x_2. \quad (85,3)$$

Сравнив с (85,2), мы увидим, что если получить выражение для  $\langle S(r) \rangle$  в виде

$$\langle S(r) \rangle = -itU(r),$$

то функция  $U(r)$  и будет искомой энергией взаимодействия атомов.

Поскольку мы имеем дело в данном случае со столкновением не элементарных частиц, а сложных систем (атомов, которые в промежуточных состояниях могут быть возбуждены), обычные формальные правила диаграммной техники здесь непосредственно неприменимы, и мы начнем с исходного выражения для  $S$ -оператора в виде разложения (72,10).

Для взаимодействия атомов существенны компоненты полей с частотами порядка атомных (и меньшими). Соответствующие длины волн велики по сравнению с атомными размерами. Поэтому оператор электромагнитного взаимодействия может быть взят в виде

$$\hat{V} = -\hat{E}(r_1) \hat{d}_1 - \hat{E}(r_2) \hat{d}_2, \quad (85,4)$$

где  $\hat{d}_1$ ,  $\hat{d}_2$  — операторы дипольных моментов атомов (имеются в виду зависящие от времени — гейзенберговские — операторы), а  $\hat{E}(r)$  — оператор электрического поля, который берется в точках нахождения соответствующих атомов.

Как известно, средние значения дипольного момента атома в его стационарных состояниях равны нулю (см. III, § 75). Отсюда следует, что отличная от нуля амплитуда рассеяния появится только в четвертом приближении теории возмущений, т. е. как матричный элемент оператора

$$\hat{S}^{(4)} = \frac{(-i)^4}{4!} \int dt_1 \dots \int dt_4 \cdot T \{ \hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2) \hat{V}(t_3) \hat{V}(t_4) \}. \quad (85,5)$$

<sup>1)</sup> Вместо более громоздкого обозначения диагонального матричного элемента — с указанием состояний атома и фотонного поля,

Действительно, в более низких порядках каждый член в произведениях операторов  $\hat{V}$  будет содержать хотя бы один из операторов  $\hat{d}_1$  или  $\hat{d}_2$  в первой степени и при усреднении по состоянию соответствующего атома обратится в нуль.

Усредним оператор (85,5) по фотонному вакууму. По теореме Вика среднее от произведения четырех операторов поля  $\hat{E}$  сводится к сумме произведений их попарных средних (сверток). Разбиение на пары может быть произведено тремя способами, которые можно изобразить диаграммами:

$$(85,6)$$

где пунктирные линии изображают свертки, а цифрам отвечают аргументы  $t_1, t_2, t_3, t_4$ . Кроме того, каждой точке могут отвечать пространственные координаты  $\mathbf{r}_1$  или  $\mathbf{r}_2$  (причем двум точкам  $\mathbf{r}_1$  и двум  $\mathbf{r}_2$ ; в противном случае в данном члене суммы один из операторов  $\hat{d}_1$  или  $\hat{d}_2$  войдет в первой степени и обратится в нуль при усреднении по состоянию атома). Очевидно, что в точках, соединенных линиями, должны стоять различные  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ . В противном случае диаграмма (т. е. соответствующий ей член в матричном элементе) сведется к произведению независимых функций от  $\mathbf{r}_1$  и от  $\mathbf{r}_2$ , вместо того чтобы быть функцией от разности  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ; такие члены не имеют отношения к рассеянию<sup>1)</sup>. В соответствии с этими условиями можно расставить аргументы  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  по четырем точкам диаграммы четырьмя способами. Учитывая также коммутативность операторов  $\hat{d}_1$  и  $\hat{d}_2$  и усредняя по состояниям каждого из атомов, находим, что все получающиеся таким образом  $3 \cdot 4 = 12$  членов одинаковы (они различаются лишь обозначением переменных интегрирования). В результате получим

$$\langle S(r) \rangle = \frac{1}{2} \int dt_1 \dots \int dt_4 \cdot \langle T(E_i(\mathbf{r}_1, t_1) E_k(\mathbf{r}_2, t_2)) \rangle \times \\ \times \langle T(E_l(\mathbf{r}_2, t_3) E_m(\mathbf{r}_1, t_4)) \rangle \langle T(d_{1i}(t_1) d_{1m}(t_4)) \rangle \langle T(d_{2k}(t_2) d_{2l}(t_3)) \rangle, \quad (85,7)$$

где  $i, k, \dots$  — трехмерные векторные индексы.

Для вычисления величин

$$D_{ik}^E(x_1 - x_2) = \langle T(E_i(x_1) E_k(x_2)) \rangle \quad (85,8)$$

<sup>1)</sup> Они дают не интересующие нас здесь поправки к собственным энергиям каждого из атомов.

воспользуемся калибровкой потенциалов, в которой скалярный потенциал  $\Phi = 0$ . Тогда  $\hat{\mathbf{E}} = -\partial\hat{\mathbf{A}}/\partial t$ , и мы имеем

$$D_{ik}^E(x_1 - x_2) = \frac{\partial^2}{\partial t_1 \partial t_2} \langle T(A_i(x_1) A_k(x_2)) \rangle = i \frac{\partial^2}{\partial t^2} D_{ik}(x),$$

где  $x = x_1 - x_2$ , а  $D_{ik}(x)$  — фотонный пропагатор в данной калибровке<sup>1)</sup>.

Ниже нам будет удобнее пользоваться пропагатором  $D_{ik}(\omega, \mathbf{r})$  в смешанном  $\omega, \mathbf{r}$ -представлении, который связан с  $D_{ik}(t, \mathbf{r})$  согласно

$$D_{ik}(t, \mathbf{r}) = \int D_{ik}(\omega, \mathbf{r}) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}.$$

При этом

$$D_{ik}^E(t, \mathbf{r}) = -i \int \omega^2 D_{ik}(\omega, \mathbf{r}) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (85,9)$$

Величины

$$\alpha_{ik}(t_1 - t_2) = i \langle T(d_i(t_1) d_k(t_2)) \rangle \quad (85,10)$$

разлагаем в интеграл Фурье

$$\alpha_{ik}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \alpha_{ik}(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}.$$

Положив для удобства  $t_2 = 0$ ,  $t_1 = t$ , запишем по определению  $T$ -произведения

$$\begin{aligned} \alpha_{ik}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \alpha_{ik}(t) dt = \\ &= i \int_{-\infty}^0 e^{i\omega t} \langle d_k(0) d_i(t) \rangle dt + i \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \langle d_i(t) d_k(0) \rangle dt. \end{aligned} \quad (85,11)$$

Входящие сюда средние (по основному состоянию атома) значения выражаются через матричные элементы дипольного момента:

$$\begin{aligned} \langle d_k(0) d_i(t) \rangle &= \sum_n \langle d_k \rangle_{0n} \langle d_i \rangle_{n0} e^{i\omega_n t}, \\ \langle d_i(t) d_k(0) \rangle &= \sum_n \langle d_i \rangle_{0n} \langle d_k \rangle_{n0} e^{-i\omega_n t}. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Первая производная  $\frac{\partial}{\partial t} D_{ik}(t)$  имеет конечный скачок при  $t = 0$ .

Поэтому вторая производная, т. е. функция  $D_{ik}^E(t)$ , содержит также  $\delta$ -функциональный член ( $\sim \delta^{(4)}(x_2 - x_1)$ ). Этот член, однако, равен нулю при всех  $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$  и нас здесь не интересует.

Для сходимости интегралов в (85,11) в первом из них надо понимать  $\omega$  как  $\omega - i0$ , а во втором — как  $\omega + i0$ . Произведя интегрирование, получим

$$\alpha_{ik}(\omega) = \sum_n \left\{ \frac{(d_i)_{0n} (d_k)_{n0}}{\omega_{n0} - \omega - i0} + \frac{(d_k)_{0n} (d_i)_{n0}}{\omega_{n0} + \omega - i0} \right\}. \quad (85,12)$$

Если основное состояние является  $S$ -состоянием, то этот тензор сводится к скаляру:  $\alpha_{ik} = \alpha \delta_{ik}$ , где

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{3} \sum_n |d_{0n}|^2 \left( \frac{1}{\omega_{n0} - \omega - i0} + \frac{1}{\omega_{n0} + \omega - i0} \right). \quad (85,13)$$

Если же атом обладает моментом, то тот же результат получится после усреднения по его направлениям, что и будет подразумеваться (нас интересует, конечно, взаимодействие атомов, усредненное по их взаимным ориентациям).

Сравнив (85,12) с выражением (59,17), мы увидим, что  $\alpha_{ik}(\omega)$  совпадает с тензором когерентного рассеяния фотона частоты  $\omega$  на атоме. Согласно (59,23)  $\alpha(\omega)$  при  $\omega > 0$  совпадает с поляризуемостью атома. Значения же  $\alpha(\omega)$  при  $\omega < 0$  выражаются через значения при  $\omega > 0$  с помощью очевидного из (85,13) соотношения  $\alpha(-\omega) = \alpha(\omega)$ .

Подставив полученные выражения в (85,7), найдем

$$\begin{aligned} \langle S(r) \rangle &= \frac{1}{2} \int dt_1 \dots dt_4 \frac{d\Omega_1}{2\pi} \frac{d\Omega_2}{2\pi} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \times \\ &\quad \times \alpha_1(\Omega_1) \alpha_2(\Omega_2) \omega_1^2 D_{ik}(\omega_1, \mathbf{r}) \omega_2^2 D_{ik}(\omega_2, \mathbf{r}) \times \\ &\quad \times \exp \{ -i\omega_1(t_1 - t_2) - i\omega_2(t_3 - t_4) - i\Omega_1(t_1 - t_4) - i\Omega_2(t_2 - t_3) \} \end{aligned}$$

( $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ; мы учли также четность функции  $D_{ik}(\omega, \mathbf{r})$  по  $\mathbf{r}$ ). Интегрирование по трем временам дает  $\delta$ -функции (в силу которых  $-\Omega_1 = \Omega_2 = \omega_2 = \omega_1$ ), а по четвертому — множитель  $t$ :

$$\langle S(r) \rangle = -itU(r),$$

где

$$U(r) = \frac{i}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^4 \alpha_1(\omega) \alpha_2(\omega) [D_{ik}(\omega, \mathbf{r})]^2 \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (85,14)$$

Эта формула и определяет энергию взаимодействия двух атомов на любых расстояниях, больших по сравнению с атомными размерами  $a$ . Остается найти и подставить сюда явное выражение для функции  $D_{ik}(\omega, \mathbf{r})$ .

Сравнив друг с другом выражения (76,14) и (76,8), найдем, что

$$D_{ik}(\omega, \mathbf{k}) = - \left( \delta_{ik} - \frac{k_i k_k}{\omega^2} \right) D(\omega, \mathbf{k}),$$

где  $D$  дается формулой (76,8). В  $\omega$ ,  $r$ -представлении эта связь выразится, следовательно, равенством

$$D_{ik}(\omega, r) = - \left( \delta_{ik} + \frac{1}{\omega^2} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \right) D(\omega, r). \quad (85,15)$$

Подставив сюда  $D(\omega, r)$  из (76,16) и произведя дифференцирование, найдем

$$D_{ik}(\omega, r) = \left[ \delta_{ik} \left( 1 + \frac{i}{|\omega|r} - \frac{1}{\omega^2 r^2} \right) + \frac{x_i x_k}{r^2} \left( \frac{3}{\omega^2 r^2} - \frac{3i}{|\omega|r} - 1 \right) \right] \frac{e^{i|\omega|r}}{r}. \quad (85,16)$$

Наконец, подставив это выражение в (85,14), после простых преобразований с учетом четности функции  $\alpha(\omega)$  получим следующее окончательное выражение для энергии взаимодействия атомов:

$$U(r) = \frac{i}{\pi r^2} \int_0^\infty \omega^4 \alpha_1(\omega) \alpha_2(\omega) e^{2i\omega r} \left[ 1 + \frac{2i}{\omega r} - \frac{5}{(\omega r)^2} - \frac{6i}{(\omega r)^3} + \frac{3}{(\omega r)^4} \right] d\omega. \quad (85,17)$$

Это общее выражение можно упростить в предельных случаях «малых» ( $a \ll r \ll \lambda_0$ ) и «больших» ( $r \gg \lambda_0$ ) расстояний.

При  $r \ll \lambda_0$  в интеграле существенны (см. ниже) значения  $\omega \sim \omega_0$ , где  $\omega_0 \sim c/\lambda_0$  — атомные частоты; поэтому  $\omega r \ll 1$ . В этом случае можно оставить в квадратных скобках только последний член и заменить экспоненту единицей. Написав интеграл в пределах от  $-\infty$  до  $\infty$  (с целью дальнейшего преобразования), найдем

$$U(r) = \frac{3i}{2\pi r^6} \int_{-\infty}^\infty \alpha_1(\omega) \alpha_2(\omega) d\omega. \quad (85,18)$$

Как и должно быть, мы получили для взаимодействия на этих расстояниях закон  $1/r^6$ . Интеграл в этой формуле легко вычислится, после подстановки в него  $\alpha(\omega)$  из (85,13), путем замыкания контура интегрирования бесконечно удаленной полуокружностью в нижней полуплоскости комплексной переменной  $\omega$ ; при этом интеграл определяется вычетами подынтегрального выражения в полюсах  $\omega = \omega_{n0} \sim \omega_0$ . Предположив для упрощения записи результата оба атома одинаковыми, получим (в обычных единицах)

$$U(r) = - \frac{2}{3r^6} \sum_{n, n'} \frac{|d_{0n}|^2 |d_{0n'}|^2}{\hbar (\omega_{n0} + \omega_{n'0})}. \quad (85,19)$$

что совпадает с известной формулой Лондона (см. III, § 89, задача).

В предельном же случае больших расстояний,  $r \gg \lambda_0$ , в интеграле существенны значения  $\omega \leq c/r \ll \omega_0$ ; при  $\omega \gg \omega_0$  интеграл погашается быстро осциллирующим множителем  $\exp(2i\omega r)$ . Поэтому можно заменить поляризуемости  $\alpha_1(\omega)$  и  $\alpha_2(\omega)$  их статическими значениями  $\alpha_1(0)$  и  $\alpha_2(0)$ . После этого интегрирование производится элементарно (причем для обеспечения сходимости следует заменить в экспоненте  $r \rightarrow r + i0$ ). В результате окончательно находим (в обычных единицах):

$$U(r) = -\frac{23}{4\pi} \frac{\hbar c \alpha_1(0) \alpha_2(0)}{r^7} \quad (85,20)$$

(*H.B.G. Casimir, D. Polder, 1948*)<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> В изложенном выводе мы частично следовали *И. Е. Дзялошинскому* (1956).