

تعیین پتانسیل برهم کنش دو مولکول غیر قطبی به روش تابع گرین

حسین فالی نژاد و سجاد فلاحتی

گروه فیزیک، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

پست الکترونیکی: falinejad@pgu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۱/۰۸؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۰۵/۱۹)

چکیده

در این تحقیق با این فرض که افت و خیزهای میدان الکتریکی خلأ می تواند یک مولکول (یا یک اتم) را به یک دو قطبی الکتریکی نوسانی تبدیل کند، پتانسیل برهم کنش دو اتم یا دو مولکول غیر قطبی، بر حسب قطبش پذیری های مولکولی و فاصله بین آن دو محاسبه می شود. با در نظر گرفتن میدان الکتریکی کل در موضع یک مولکول به صورت حاصل جمع میدان الکتریکی خلأ و میدان الکتریکی ناشی از دو قطبی الکتریکی القایی مولکول دیگر، و جایگذاری در فرمول اثر استارک مربعی، پتانسیل برهم کنش دو مولکول به تابع بستگی میدان الکتریکی خلأ ربط داده می شود. با نوشتن پتانسیل برهم کنش بر حسب قسمت های موهومی تابع گرین پتانسیل برداری (با استفاده از قضیه اتلاف- افت و خیز و فرمول کوبو در مکانیک آماری) و محاسبه مؤلفه های تابع گرین مورد نیاز، پتانسیل برهم کنش بین دو مولکول تعیین می شود. حالات حدی فواصل کوچک و بزرگ عبارت کلی، بررسی شده و سازگاری با کارهای پیشین نشان داده می شود.

واژه های کلیدی: میدان الکتریکی خلأ، اثر استارک مربعی، قطبش پذیری مولکولی، تابع بستگی میدان الکتریکی، قضیه اتلاف- افت و خیز، تابع

گرین پتانسیل برداری

۱. مقدمه

مول گاز، معادله حالت $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ را ارائه داد

که در آن b و a به ترتیب پارامترهای مربوط به حجم غیر صفر و وجود نیروی جاذبه بین دو مولکول هستند. پارامترهای a و b واندروالس برای هر گاز به طور جداگانه با تطبیق داده های تجربی با این معادله حالت محاسبه می شوند. کیزام در یک دمای

در به دست آوردن معادله حالت یک گاز کامل، فرض بر نقطه ای بودن مولکول ها و عدم وجود نیروی جاذبه بین آنها است. واندروالس برای منظور کردن انحرافات ناشی از غیر صفر بودن حجم مولکول ها و وجود نیروی جاذبه بین آنها، برای یک

معین T ، با استفاده از تابع توزیع کانونی، عبارت

$$V(r) = -\frac{p_1 p_2}{\epsilon k_B T r^6}$$

را برای پتانسیل برهم‌کنش بین دو مولکول قطبی با ممان‌های p_1 و p_2 به دست آورد که متناسب با عکس دما و عکس توان ششم فاصله بین دو مولکول است [۱ و ۲]. در سال ۱۹۳۰ لادن با استفاده از تئوری اختلال مرتبه چهارم، عبارتی برای پتانسیل برهم‌کنش بین دو اتم یا دو مولکول غیر قطبی یکسان ارائه داد که مستقل از دما و متناسب با عکس توان ششم فاصله بین دو مولکول است [۱ و ۳]. کازیمیر و پولدر نشان دادند که اگر فاصله بین دو مولکول به حدی زیاد باشد که از اثرات تأخیری نتوان چشم پوشی کرد، آنگاه پتانسیل برهم‌کنش بین دو مولکول متناسب با عکس توان هفتم فاصله خواهد بود [۴ و ۵]. با توجه به کارهای لادن، کازیمیر، پولدر و این که ثابت a واندروالس برای گازها با مولکول‌های غیر قطبی نیز مخالف صفر است، می‌توان نتیجه گرفت که در حالت کلی یک نیروی جاذبه بین دو مولکول قطبش‌پذیر وجود دارد (حتی اگر مولکول‌ها فاقد ممان دو قطبی الکتریکی دائم باشند). از آنجا که در محاسبه این نیرو، ضریب قطبش‌پذیری وارد می‌شود و قطبش‌پذیری اتم (یا مولکول) با ضریب شکست و در نتیجه با پاشندگی محیط در ارتباط است، نیروی بین دو ذره قطبش‌پذیر خنثی تحت عنوان نیروی پاشندگی شناخته می‌شود. منشأ نیروی پاشندگی را می‌توان به میدان الکتریکی حالت خلأ نسبت داد. در واقع با فرض ایجاد (یا القاء) دو قطبی‌های الکتریکی نوسانی در دو ذره (توسط افت و خیزهای میدان الکتریکی خلأ)، نیروی پاشندگی بین دو ذره قطبش‌پذیر را می‌توان همان نیروی بین دو دو قطبی الکتریکی نوسانی تصور کرد.

وجود میدان خلأ از کوانتش میدان الکترومغناطیسی نتیجه می‌شود. بنا به تعریف، حالت خلأ، بیانگر آن حالت از یک میدان الکترومغناطیسی است که تمامی مدهای میدان در حالت زمینه خود باشند. هر مد میدان الکترومغناطیسی با بسامد ω را می‌توان معادل با یک نوسانگر هماهنگ با همان بسامد گرفت و از این رو حالت زمینه میدان الکترومغناطیسی انرژی $\sum_p \frac{1}{2} \hbar \omega$

دارد. از آنجا که در عمل تعداد مدهای یک میدان الکترومغناطیسی بی نهایت است، انرژی حالت خلأ (تحت عنوان انرژی نقطه صفر) نیز بی نهایت می‌شود. هر چند در ظاهر به نظر می‌آید که جمله ثابت $\frac{1}{2} \hbar \omega$ را از معادله حرکت هاینبرگ می‌توان حذف کرد و در نتیجه وجود میدان خلأ را نادیده گرفت، اما برای توجیه پدیده‌هایی مانند نیروی کازیمیر [۶-۱۰]، گسیل خودبه‌خودی [۱۱-۱۵]، جابه‌جایی لمب [۱، ۱۶ و ۱۷] و نیروی پاشندگی [۱]، فرض وجود میدان خلأ و افت و خیزهای وابسته به آن لازم است.

از لحاظ تاریخی نیروی بین دو اتم و یا دو مولکول خنثی تحت عنوان نیروی واندروالس شناخته می‌شود، اما در یک تعریف کلی، نیروی واندروالس جزء آن گروه از نیروهای پاشندگی است که در فواصل کم (حدود نانومتر) عمل می‌کنند و از این رو در مورد آن از اثرات تأخیری نسبی می‌توان صرف نظر کرد [۱]. در نقطه مقابل نیروهای کازیمیر در گروه نیروهای پاشندگی برد بلند قرار دارند و معمولاً اثرات تأخیری نسبی در مورد آنها لحاظ می‌شود. در ظاهر نیروی کازیمیر بین دو جسم را می‌توان با محاسبه مجموع نیروهای واندروالس بین مولکول‌های دو جسم تعیین کرد، اما محاسبات نشان داده است که این روش تنها برای محیط‌های رقیق جواب می‌دهد [۱]. تئوری نیروی جاذبه مولکولی بین دو جامد (یا به عبارتی نیروی کازیمیر بین دو جسم) در سال ۱۹۵۶ توسط لیفشیتز ارائه شد [۱۸].

به هنگام اعمال یک میدان الکتریکی، روش متداول برای محاسبه تغییر انرژی یک اتم (یا مولکول) واقع در حالت زمینه، استفاده از فرمول اثر استارک مربعی است [۱]. اگر در فرمول استارک مربعی، عملگر میدان الکتریکی با بسط فوریه آن جایگزین شود و سپس از عبارت حاصل (در حالت خلأ) مقدار چشم‌داشتی گرفته شود، انرژی برهم‌کنش بین دو اتم (یا دو مولکول) را می‌توان به تابع بستگی میدان الکتریکی ربط داد. از این رو در حالت کلی برای محاسبه نیروی پاشندگی (یا پتانسیل برهم‌کنش) بین دو مولکول، شکل کوانتیده میدان الکتریکی مورد نیاز است. در خصوص فضای آزاد، شکل عملگری میدان

ناشی از مولکول B ($E_{B,k}$) تصور کرد.

$$E_k(\mathbf{r}_A, t) = E_{\circ,k}(\mathbf{r}_A, t) + E_{B,k}(\mathbf{r}_A, t), \quad (2)$$

در نتیجه تغییر انرژی ذره قطبش پذیر A، به دلیل وجود ذره B، عبارت است از:

$$V_{AB} = -\frac{1}{2} \sum \alpha_A(\omega_k) [E_{\circ,k}(\mathbf{r}_A, t) \cdot E_{B,k}(\mathbf{r}_A, t) + E_{B,k}(\mathbf{r}_A, t) \cdot E_{\circ,k}(\mathbf{r}_A, t)], \quad (3)$$

برای گذار به محدوده کوانتومی لازم است که میدان‌های کلاسیکی با عملگرهای متناظر جایگزین شده و سپس از عبارت حاصل در حالت خلأ مقدار چشم‌داشتی گرفته شود.

$$V_{AB} = -\frac{1}{2} \sum \alpha_A(\omega_k) \left(\langle \circ | \hat{E}_{\circ,k}(\mathbf{r}_A, t) \cdot \hat{E}_{B,k}(\mathbf{r}_A, t) | \circ \rangle + \langle \circ | \hat{E}_{B,k}(\mathbf{r}_A, t) \cdot \hat{E}_{\circ,k}(\mathbf{r}_A, t) | \circ \rangle \right), \quad (4)$$

که $|\circ\rangle$ بیانگر حالت خلأ است (یا حالت زمینه میدان الکترومغناطیسی). شکل عملگری میدان الکتریکی $\hat{E}_{B,k}$ شبیه میدان الکتریکی کلاسیکی ناشی از یک دو قطبی الکتریکی نوسانی با بسامد ω_k (و با ممان $p_{B,k}$) است که در موضع مولکول B قرار دارد. با اعمال $p_{B,k} \rightarrow \hat{p}_{B,k}$ و در نظر گرفتن وابستگی زمانی $e^{i\omega t}$ برای میدان الکتریکی، شکل عملگری میدان یک دو قطبی الکتریکی با ممان $p_{B,k}$ (و واقع در r_B)، در موضع مولکول A به شکل زیر است [2°]:

$$\hat{E}_{B,k}(\mathbf{r}_A, t) = k^2 \left\{ \left[\hat{p}_{B,k} - (\hat{p}_{B,k} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \right] \frac{1}{r} + \left[\mathbf{r} (\hat{p}_{B,k} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} - \hat{p}_{B,k} \right] \left(\frac{1}{r^3} + \frac{ik}{r^2} \right) \right\} e^{-ikr} e^{i\omega t}, \quad (5)$$

در اینجا، $\mathbf{n}$ بردار واحد در جهت $\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$ و $k = \omega/c$ است. با فرض آن که ممان دو قطبی $p_{B,k}$ مولکول B، یک ممان دو قطبی القایی و ناشی از مد k ام میدان الکتریکی حالت خلأ است، ضریب قطبش‌پذیری را به صورت زیر می‌توان تعریف کرد:

$$\hat{p}_{B,k} = \alpha_B(\omega_k) \hat{E}_{\circ,k}(\mathbf{r}_B, t), \quad (6)$$

در فرایند کوانتاش میدان الکترومغناطیسی، معمولاً عملگرهای میدان به قسمت‌های بسامدی مثبت و منفی تجزیه می‌شوند.

$$\hat{E}_{\circ,k}(\mathbf{r}, t) = \hat{E}_{\circ,k}^+(\mathbf{r}, t) + \hat{E}_{\circ,k}^-(\mathbf{r}, t), \quad (7)$$

که در آن $\hat{E}_{\circ,k}^+$ و $\hat{E}_{\circ,k}^-$ به ترتیب شامل عملگرهای نابودی و

الکتریکی را به آسانی می‌توان تعیین کرد، اما به هنگام وجود سطوح مرزی و مخصوصاً سطوح پاشنده و اتلافی کوانتش میدان الکترومغناطیسی کار آسانی نیست. از طرفی، بنا به قضیه اتلاف-افت وخیز و فرمول کوبو در مکانیک آماری، تابع بستگی میدان الکتریکی را می‌توان بر حسب قسمت‌های موهومی مؤلفه‌های تانسور تابع گرین پتانسیل برداری نوشت [۱۹]. از این رو یک راه‌کار دیگر برای تعیین پتانسیل برهم‌کنش بین دو مولکول، محاسبه تانسور تابع گرین پتانسیل برداری است. در این تحقیق از طریق محاسبه تانسور تابع گرین پتانسیل برداری، پتانسیل برهم‌کنش بین دو مولکول محاسبه می‌شود. در قسمت دوم این مقاله با استفاده از فرمول استارک مربعی عبارتی برای پتانسیل برهم‌کنش بین دو مولکول بر حسب مؤلفه‌های تانسور گرین پتانسیل برداری ارائه می‌شود. در قسمت سوم، مؤلفه‌های تانسور تابع گرین مورد نیاز محاسبه شده و سپس پتانسیل برهم‌کنش به شکل یک عبارت بر حسب فاصله بین دو مولکول و قطبش‌پذیری‌های مولکولی به دست آورده می‌شود. در قسمت چهارم حالت‌های حدی فواصل کوچک و بزرگ (در مقایسه با طول موج‌های ناشی از گذار به حالت زمینه) بررسی شده و سازگاری با کارهای پیشین نشان داده می‌شود. قسمت پنجم مربوط به ارائه نتایج ناشی از این تحقیق، بحث در نتایج و ارائه پیشنهادهایی برای گسترش کار است.

۲. پتانسیل برهم‌کنش بین دو مولکول

دو مولکول (یا دو اتم) قطبش‌پذیر A و B، با بردارهای مکان r_A و r_B در نظر می‌گیریم. تغییر انرژی حالت زمینه مولکول A به هنگام قرار گرفتن در یک میدان الکتریکی، متناسب با توان دوم میدان الکتریکی است (تحت عنوان اثر استارک مربعی) [۱].

$$V_A = -\frac{1}{2} \sum_k \alpha_A(\omega_k) E_k^2(\mathbf{r}_A, t), \quad (1)$$

که در آن α_A ضریب قطبش‌پذیری A و جمع روی تمامی مدهای میدان الکترومغناطیسی است. مد k ام میدان الکتریکی کل در موضع A را می‌توان به شکل یک برهم‌نهی از مد k ام میدان الکتریکی حالت خلأ ($E_{\circ,k}$) و مد k ام میدان الکتریکی

خلق فوتون هستند و بنابراین:

$$\hat{E}_{\omega,k}^+(\mathbf{r},t)|\circ\rangle=\langle\circ|\hat{E}_{\omega,k}^-(\mathbf{r},t)=\circ, \quad (۸)$$

و در نتیجه پتانسیل برهم کنش (۴) به شکل زیر تقلیل می یابد:

$$V_{AB} = -\frac{1}{4}\sum\alpha_A(\omega_k)\times \\ \langle\circ|\hat{E}_{\omega,k}^+(\mathbf{r}_A,t).\hat{E}_{\omega,k}^-(\mathbf{r}_B,t)|\circ\rangle+c.c., \quad (۹)$$

که c.c. اشاره به مزدوج مختلط قسمت اول دارد. برای میدانی با یک توزیع پیوسته از بسامدها، با استفاده از بسط فوریه

$$\hat{E}_{\omega}(\mathbf{r},t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{+\infty}d\omega\hat{E}_{\omega}^+(\mathbf{r},\omega)e^{-i\omega t} \\ +\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{+\infty}d\omega\hat{E}_{\omega}^-(\mathbf{r},\omega)e^{i\omega t}, \quad (۱۰)$$

پتانسیل برهم کنش V_{AB} را به شکل زیر می توان تعمیم داد.

$$V_{AB} = -\frac{1}{4\pi}\int_0^{+\infty}d\omega\alpha_A(\omega) \\ \langle\circ|\hat{E}_{\omega}^+(\mathbf{r}_A,\omega).\hat{E}_{\omega}^-(\mathbf{r}_B,\omega)|\circ\rangle+c.c., \quad (۱۱)$$

از آنجا که مدها با بسامدهای متفاوت غیر وابسته اند، می توان نوشت:

$$V_{AB} = -\frac{1}{4\pi}\int_0^{+\infty}d\omega\int_0^{+\infty}d\omega'\alpha_A(\omega)\times \\ \langle\circ|\hat{E}_{\omega}^+(\mathbf{r}_A,\omega).\hat{E}_{\omega'}^-(\mathbf{r}_B,\omega')|\circ\rangle+c.c., \quad (۱۲)$$

با توجه به (۱۰) و همچنین وابستگی زمانی $e^{i\omega t}$ در (۵)، عبارت (۵) در واقع قسمت بسامدی منفی میدان ناشی از یک دوقطبی الکتریکی با ممان $\hat{p}_{B,k}$ است. حال با استفاده از (۶) خواهیم داشت:

$$\hat{E}_{\omega}^-(\mathbf{r}_B,\omega)=k^{\gamma}\left\{\left[\alpha_B(\omega)\hat{E}_{\omega}^-(\mathbf{r}_B,\omega)-\right.\right. \\ \left.\left.(\alpha_B(\omega)\hat{E}_{\omega}^-(\mathbf{r}_B,\omega).\mathbf{n})\mathbf{n}\right]\frac{1}{r}+\right. \\ \left.\left[\gamma(\alpha_B(\omega)\hat{E}_{\omega}^-(\mathbf{r}_B,\omega).\mathbf{n})\mathbf{n}\right.\right. \\ \left.\left.-\alpha_B(\omega)\hat{E}_{\omega}^-(\mathbf{r}_B,\omega)\right]\left[\frac{1}{r^3}+\frac{ik}{r^2}\right]\right\}e^{-ikr}, \quad (۱۳)$$

در نتیجه با انتخاب محور z ها در راستای n، پتانسیل برهم کنش (۱۲) به شکل زیر در می آید:

$$V_{AB} = -\frac{1}{4\pi}\int_0^{+\infty}d\omega\int_0^{+\infty}d\omega'\alpha_A(\omega)\alpha_B(\omega')k^{\gamma}e^{-ikr}$$

$$\left\{\langle\circ|\hat{E}_{\omega}^+(\mathbf{r}_A,\omega).\hat{E}_{\omega'}^-(\mathbf{r}_B,\omega')|\circ\rangle\times\left(\frac{1}{k^{\gamma}}-\frac{i}{(k^{\gamma})^2}-\frac{1}{(k^{\gamma})^3}\right)\right. \\ \left.-\langle\circ|\hat{E}_{\omega,z}^+(\mathbf{r}_A,\omega).\hat{E}_{\omega',z}^-(\mathbf{r}_B,\omega')|\circ\rangle\times\right. \\ \left.\left(\frac{1}{k^{\gamma}}-\frac{3i}{(k^{\gamma})^2}-\frac{1}{(k^{\gamma})^3}\right)\right\}+c.c., \quad (۱۴)$$

با استفاده از قضیه اتلاف- افت و خیز و فرمول کوبو در مکانیک آماری [۱] (و در پیمانه با پتانسیل نرده ای صفر)، تابع بستگی میدان الکتریکی را به شکل زیر بر حسب قسمت موهومی تابع گرین پتانسیل برداری می توان نوشت:

$$\langle\circ|\hat{E}_i^+(\mathbf{r},\omega)\hat{E}_j^-(\mathbf{r}',\omega')|\circ\rangle= \\ \gamma\hbar\omega^{\gamma}\text{Im}G_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\delta(\omega-\omega'), \quad (۱۵)$$

که Im اشاره به قسمت موهومی دارد. در نتیجه با استفاده از این رابطه، پتانسیل برهم کنش V_{AB} بر حسب مؤلفه های تانسور گرین پتانسیل برداری به صورت زیر به دست می آید:

$$V_{AB} = -\frac{\hbar}{2\pi}\int_0^{+\infty}d\omega\omega^{\gamma}\alpha_A(\omega)\alpha_B(\omega)k^{\gamma}e^{-ikr}\times \\ \left\{\text{Im}\left[G_{xx}(\mathbf{r},\omega)+G_{yy}(\mathbf{r},\omega)+G_{zz}(\mathbf{r},\omega)\right]\times\right. \\ \left.\left(\frac{1}{kr}-\frac{i}{(kr)^2}-\frac{1}{(kr)^3}\right)-\text{Im}G_{zz}(\mathbf{r},\omega)\times\right. \\ \left.\left(\frac{1}{kr}-\frac{3i}{(kr)^2}-\frac{3}{(kr)^3}\right)\right\}+c.c., \quad (۱۶)$$

۳. تابع گرین پتانسیل برداری

در پیمانه ای که پتانسیل نرده ای صفر است، مؤلفه های بسامدی عملگرهای میدان های الکتریکی و مغناطیسی با عملگر پتانسیل برداری به صورت زیر در ارتباطند:

$$\hat{E}^+(\mathbf{r},\omega)=i\omega\hat{A}^+(\mathbf{r},\omega), \quad (۱۷)$$

$$\hat{B}^+(\mathbf{r},\omega)=\nabla\times\hat{A}^+(\mathbf{r},\omega), \quad (۱۸)$$

با استفاده از این روابط در معادله ماکسول

$$\hat{\nabla}\times\hat{B}^+(\mathbf{r},\omega)= \\ -i\frac{\omega}{c^{\gamma}}\varepsilon\hat{E}^+(\mathbf{r},\omega)+\frac{1}{\varepsilon_0c^{\gamma}}\hat{J}^+(\mathbf{r},\omega), \quad (۱۹)$$

به آسانی می توان دید که قسمت بسامدی مثبت عملگر پتانسیل

برداری، معادله دیفرانسیل

$$\nabla \times [\nabla \times \hat{A}^+(\mathbf{r}, \omega)] - \varepsilon \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \hat{A}^+(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \hat{J}^+(\mathbf{r}, \omega), \quad (20)$$

را ارضاء می‌کند، که $\hat{J}^+(\mathbf{r}, \omega)$ مؤلفه بسامدی مثبت عملگر چگالی جریان است. در ادامه با استفاده از تعریف تانسور تابع گرین پتانسیل برداری

$$\hat{A}_i^+(\mathbf{r}, \omega) = \sum_j \int d^3\mathbf{r}' G_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \hat{J}_j^+(\mathbf{r}', \omega), \quad (21)$$

در (۲۰) می‌توان نشان داد که مؤلفه‌های تانسور تابع گرین پتانسیل برداری، در معادله‌های دیفرانسیل زیر صدق می‌کنند:

$$\sum_i (q_i^\gamma \delta_{li} - \frac{\delta^\gamma}{\partial x_i \partial x_l} + \delta_{li} \nabla^2) G_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \delta_{lj} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (22)$$

در اینجا $q = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \omega / c$ (که ε تابع دی الکتریک نسبی است). با توجه به $l, j = x, y, z$ ، این عبارت در واقع بیانگر تعداد ۹ معادله دیفرانسیل جزئی است که در حالت کلی حل آنها مشکل است. اما در صورت همگن بودن فضا، با استفاده از تبدیلات فوریه فضایی

$$G_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} G_{ij}(\mathbf{k}, \omega), \quad (23)$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}, \quad (24)$$

معادله دیفرانسیل جزئی (۲۲)، در فضای معکوس به ۹ معادله جبری زیر تقلیل می‌یابد.

$$\begin{bmatrix} q^2 + k_x^2 - k^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_x k_y & q^2 + k_y^2 - k^2 & k_y k_z \\ k_x k_z & k_y k_z & q^2 + k_z^2 - k^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} G_{xx}(\mathbf{k}, \omega) & G_{xy}(\mathbf{k}, \omega) & G_{xz}(\mathbf{k}, \omega) \\ G_{yx}(\mathbf{k}, \omega) & G_{yy}(\mathbf{k}, \omega) & G_{yz}(\mathbf{k}, \omega) \\ G_{zx}(\mathbf{k}, \omega) & G_{zy}(\mathbf{k}, \omega) & G_{zz}(\mathbf{k}, \omega) \end{bmatrix} = \frac{-1}{(2\pi)^{3/2} \varepsilon_0 c^2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (25)$$

برای حذف عناصر غیر قطری تانسور تابع گرین، ماتریس دوران

$$R = R_y^{-1}(\theta) R_z^{-1}(\varphi) = \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\varphi \cos\theta & \sin\varphi \cos\theta & -\sin\theta \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ \cos\varphi \sin\theta & \sin\varphi \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}, \quad (26)$$

را معرفی می‌کنیم. این ماتریس بردار (x, y, z) را به (φ, θ, r) تبدیل می‌کند و بنابراین در فضای بردار موج، ماتریس دوران متناظر (تبدیل‌کننده (k_x, k_y, k_z) به (φ, θ, k)) عبارت است از:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{k_{\parallel} k} \begin{bmatrix} k_x k_z & k_y k_z & -k_{\parallel}^2 \\ -k_y k & k_x k & 0 \\ k_x k_{\parallel} & k_y k_{\parallel} & k_z k_{\parallel} \end{bmatrix}, \quad (27)$$

با معرفی تانسور تابع گرین کمکی

$$g(\mathbf{k}, \omega) = S(\mathbf{k}) G(\mathbf{k}, \omega) S^{-1}(\mathbf{k}), \quad (28)$$

و ضرب معادله (۲۵) از چپ توسط ماتریس $S(\mathbf{k})$ و از راست توسط ماتریس معکوس $S^{-1}(\mathbf{k})$ (که همان ماتریس ترانهاد $S(\mathbf{k})$ است)، معادلات (۲۵) به معادلات زیر تقلیل می‌یابند.

$$\begin{bmatrix} q^2 - k^2 & 0 & 0 \\ 0 & q^2 - k^2 & 0 \\ 0 & 0 & q^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} = \frac{-1}{(2\pi)^{3/2} \varepsilon_0 c^2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (29)$$

به آسانی می‌توان دید که برای تانسور گرین کمکی g ، تمامی عناصر غیر قطری صفر، و عناصر قطری عبارتند از:

$$g_{xx} = g_{yy} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \varepsilon_0 c^2} \frac{1}{(k^2 - q^2)}, \quad (30)$$

$$g_{zz} = -\frac{1}{(2\pi)^{3/2} \varepsilon_0 c^2} \frac{1}{q^2}, \quad (31)$$

از طرفی با توجه به (۱۶)، برای تعیین پتانسیل برهم‌کنش V_{AB} لازم است که کمیات $G_{xx} + G_{yy} + G_{zz}$ در فضای مکان محاسبه شوند. با استفاده از روابط (۲۷)، (۲۸) و صفر

$$\frac{1}{(2\pi)^3 \epsilon_0 c^2} \int d^3r k e^{ik \cdot r} \left(\frac{k_{||}^2}{k^2 (k^2 - q^2)} - \frac{k_z^2}{k^2 q^2} \right) \\ = \frac{-1}{(2\pi)^3 \epsilon_0 c^2} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \int d^3r k e^{ik \cdot r} \frac{1}{k^2 (k^2 - q^2)} \right. \\ \left. - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \int d^3r k e^{ik \cdot r} \frac{1}{k^2 q^2} \right], \quad (38)$$

به روش مشابه، با گرفتن انتگرال قسمت زاویه‌ای، و انتخاب مناسب یک مسیر بسته در نیمه بالایی صفحه k مختلط، می‌توان به دست آورد:

$$G_{zz}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2 q^2} \times \\ \left\{ \left(\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \left[\frac{1}{r} (e^{iqr} - 1) \right] - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{1}{r} \right\} \\ = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 c^2} \left[\frac{1}{qr} + \frac{i}{(qr)^2} - \frac{1}{(qr)^3} - \right. \\ \left. \frac{z^2}{r^2} \left(\frac{1}{qr} + \frac{3i}{(qr)^2} - \frac{3}{(qr)^3} \right) \right] e^{iqr}, \quad (39)$$

با توجه به (۱۶)، برای تعیین پتانسیل برهم‌کنش V_{AB} ، قسمت موهومی روابط (۳۷) و (۳۹) مورد نیاز است. با فرض آن که دو مولکول (یا دو اتم) در خلأ قرار دارند ($q = \frac{\omega}{c} = k$) و با انتخاب محور z ها در امتداد خط واصل بین دو ذره، خواهیم داشت:

$$\text{Im}[G_{xx}(\mathbf{r}, \omega) + G_{yy}(\mathbf{r}, \omega) + G_{zz}(\mathbf{r}, \omega)] \\ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\sin(kr)}{r}, \quad (40)$$

$$\text{Im} G_{zz}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 c^2} \left[\frac{2\sin(kr)}{(kr)^3} - \frac{2\cos(kr)}{(kr)^2} \right], \quad (41)$$

سرانجام با قرار دادن (۴۰) و (۴۱) در رابطه (۱۶)، پتانسیل برهم‌کنش بین دو مولکول به شکل زیر به دست می‌آید:

$$V_{AB} = \frac{-\hbar}{4\pi^3 \epsilon_0 c^2} \int_0^{+\infty} d\omega \omega^6 \alpha_A(\omega) \alpha_B(\omega) \\ \left[\frac{\sin(2kr)}{(kr)^2} + \frac{2\cos(2kr)}{(kr)^3} - \frac{5\sin(4kr)}{(kr)^4} - \right. \\ \left. \frac{6\cos(4kr)}{(kr)^5} + \frac{3\sin(6kr)}{(kr)^6} \right], \quad (42)$$

بودن عناصر غیر قطری تانسور تابع گرین کمکی g ، در فضای معکوس، توابع G_{xx} ، G_{yy} و G_{zz} بر حسب توابع g_{xx} ، g_{yy} و g_{zz} به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$G_{xx}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{(k_{||}k)^2} \left[k_x^2 k_z^2 g_{xx}(\mathbf{k}, \omega) + \right. \\ \left. k^2 k_y^2 g_{yy}(\mathbf{k}, \omega) + k_{||}^2 k_x^2 g_{zz}(\mathbf{k}, \omega) \right], \quad (32)$$

$$G_{yy}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{(k_{||}k)^2} \left[k_y^2 k_z^2 g_{xx}(\mathbf{k}, \omega) + \right. \\ \left. k^2 k_x^2 g_{yy}(\mathbf{k}, \omega) + k_{||}^2 k_y^2 g_{zz}(\mathbf{k}, \omega) \right], \quad (33)$$

$$G_{zz}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{k^2} \left[k_{||}^2 g_{xx}(\mathbf{k}, \omega) + k_z^2 g_{zz}(\mathbf{k}, \omega) \right], \quad (34)$$

و در نتیجه به آسانی می‌توان دید

$$G_{xx}(\mathbf{k}, \omega) + G_{yy}(\mathbf{k}, \omega) + G_{zz}(\mathbf{k}, \omega) = \\ g_{xx}(\mathbf{k}, \omega) + g_{yy}(\mathbf{k}, \omega) + g_{zz}(\mathbf{k}, \omega), \quad (35)$$

با جایگذاری روابط (۳۰) و (۳۱) در این عبارت، انجام تبدیل فوریه (۲۳) و جایگزینی $r - r'$ با r خواهیم داشت:

$$G_{xx}(\mathbf{r}, \omega) + G_{yy}(\mathbf{r}, \omega) + G_{zz}(\mathbf{r}, \omega) = \\ \frac{1}{(2\pi)^3 \epsilon_0 c^2} \int d^3r k e^{ik \cdot r} \left(\frac{2}{k^2 - q^2} - \frac{1}{q^2} \right) \\ = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2 q^2} \delta(\mathbf{r}) - \frac{1}{(2\pi)^3 \epsilon_0 c^2} \nabla^2 \times \\ \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dk 2\pi \frac{1}{ikr} e^{ikr} \frac{2}{(k^2 - q^2)} \right), \quad (36)$$

که انتگرال قسمت زاویه‌ای گرفته شده است. با انتخاب یک حلقه بسته مناسب در نیمه بالایی صفحه k مختلط (و تغییر مناسب مسیر انتگرال‌گیری)، انتگرال فوق قابل محاسبه است، در نتیجه

$$G_{xx}(\mathbf{r}, \omega) + G_{yy}(\mathbf{r}, \omega) + G_{zz}(\mathbf{r}, \omega) = \\ -\frac{1}{\epsilon_0 c^2 q^2} \delta(r) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2 q^2} \nabla^2 \left[\frac{1}{r} (e^{iqr} - 1) \right] \\ = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2 q^2} \delta(r) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{1}{r} e^{iqr}, \quad (37)$$

با استفاده از (۳۴)، (۳۰)، (۳۱) و انجام تبدیل فوریه (۲۳)، خواهیم داشت:

$$G_{zz}(\mathbf{r}, \omega) =$$

که در آن (با فرض دو حالت به بودن ذره) $\alpha = \frac{\gamma d^2}{3\hbar\omega_e}$ قطبش‌پذیری استاتیکی است. در فواصل بزرگ‌تر (در مقایسه با λ_{n1})، قطبش‌پذیری مولکول (یا اتم) را می‌توان مستقل از بسامد تصور کرد (در واقع آن را همان قطبش‌پذیری استاتیکی در نظر گرفت) [۱] و بنابراین در رابطه (۴۲) ضرایب قطبش‌پذیری را از انتگرال بیرون آورد. حال، با معرفی تابع قطع $e^{-\lambda\omega r/c}$ (که λ یک پارامتر بدون بعد مثبت است) و ضرب آن در سمت راست (۴۲)، انتگرال‌های حاصل را به آسانی می‌توان گرفت. در ادامه با اعمال حد $\lambda \rightarrow \infty$ روی عبارت به دست آمده، به نتیجه زیر خواهیم رسید:

$$V_{AB} = -\frac{23\hbar c}{4\pi r^6} \alpha_A \alpha_B, \quad (47)$$

که این همان نتیجه کازیمیر-پولدر است [۴ و ۵] و بیانگر وابستگی عکس توان هفتم فاصله (برای فواصل دورتر) است.

۵. نتایج و بحث در نتایج

برای دو مولکول غیر قطبی که در نزدیکی یکدیگر قرار دارند، میدان الکتریکی در موضع یک مولکول را می‌توان به صورت حاصل جمع میدان الکتریکی حالت خلأ و میدان ناشی از دو قطبی الکتریکی القایی وابسته به مولکول دیگر تصور کرد. ممان دو قطبی الکتریکی القاء شده در هر مولکول متناسب با میدان الکتریکی حالت خلأ (در موضع مولکول) است و در نتیجه میدان ناشی از آن نیز وابسته به میدان الکتریکی حالت خلأ است.

با استفاده از بسط فوریه (۱۰) میدان الکتریکی، فرض غیر وابسته بودن مدهای یک میدان الکترومغناطیسی و میدان الکتریکی (۱۳) ناشی از دو قطبی الکتریکی نوسانی متناسب به مولکول، انرژی برهم‌کنش بین دو مولکول را مطابق رابطه (۱۴) به تابع بستگی عملگر میدان الکتریکی حالت خلأ می‌توان ربط داد. از این رو در حالت کلی برای محاسبه پتانسیل برهم‌کنش، نیاز به کوانتس میدان الکترومغناطیسی است. از طرفی با استفاده از قضیه اتلاف-افت و خیز و فرمول کوبو در مکانیک آماری، تابع بستگی میدان الکتریکی را می‌توان مطابق با (۱۵) بر حسب

با اعمال $\rightarrow 4\pi\epsilon_0$ ، شکل این عبارت را در سیستم گوسی خواهیم داشت. برای محاسبه ضریب قطبش‌پذیری یک اتم (یا مولکول) واقع در حالت زمینه، از فرمول کرامر-هایزنبرگ می‌توان استفاده کرد [۱].

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{3\hbar} \sum_n \frac{\omega_n |d_{n1}|^2}{\omega_n^2 - \omega^2}, \quad (43)$$

که d_{n1} عنصر ماتریسی عملگر ممان دو قطبی الکتریکی بین حالات زمینه و n ام و ω_n بسامد گذار بین این دو حالت است.

۴. حالات حدی

برای r های کوچک و بزرگ، پتانسیل برهم‌کنش (۴۲) شکل ساده‌تری به خود می‌گیرد. برای r های کوچک، جمله آخر در عبارت (۴۲) بیشترین نقش را دارد، از این رو می‌توان نوشت (در سیستم گوسی):

$$V_{AB} \approx \frac{-3\hbar}{\pi r^6} \int_0^{+\infty} d\omega \omega^6 \alpha_A(\omega) \alpha_B(\omega) \text{Sin}\left(\frac{\gamma\omega r}{c}\right), \quad (44)$$

با استفاده از (۴۳) و انتخاب یک حلقه به شکل ربع دایره (و با شعاع بی نهایت) در ربع اول صفحه ω مختلط و تغییر مناسب مسیر انتگرال‌گیری، این عبارت را به شکل زیر می‌توان نوشت:

$$V_{AB} = \frac{-3\hbar}{\pi r^6} \left(\frac{2}{3\hbar}\right)^2 \sum_{mn} \omega_{m1} \omega_{n1} |d_{m1}|^2 |d_{n1}|^2 \times \int_0^{+\infty} \frac{du e^{-\gamma u r/c}}{(u^2 + \omega_{m1}^2)(u^2 + \omega_{n1}^2)}, \quad (45)$$

که u قسمت موهومی بسامد مختلط است ($\omega \rightarrow \omega + iu$). برای r های کوچک $e^{-\gamma u r/c} \approx 1$ و در نتیجه به وابستگی فضایی $\frac{1}{r^6}$ خواهیم رسید. حال اگر یک گذار خاص (با بسامد ω_e) را گذار غالب اختیار کنیم، با جایگذاری های $\omega_e \rightarrow \omega_{m1}, \omega_{n1}$ و $d_{n1}, d_{m1} \rightarrow d$ ، به نتیجه لادن خواهیم رسید [۱ و ۳]

$$V_{AB} = \frac{-3\hbar}{\pi r^6} \left(\frac{2}{3\hbar}\right)^2 \omega_e^2 d^4 \int_0^{+\infty} du \frac{1}{(u^2 + \omega_e^2)^2} = -\frac{3\hbar\omega_e^2 \alpha^2}{4\pi r^6}, \quad (46)$$

قسمت‌های موهومی مؤلفه‌های تانسور تابع گرین پتانسیل برداری نوشت و در نتیجه با توجه (۱۶)، با محاسبه تابع گرین پتانسیل برداری نیز می‌توان پتانسیل برهم‌کنش را تعیین کرد.

مؤلفه‌های تابع گرین پتانسیل برداری، معادلات دیفرانسیل جزئی (۲۲) را ارضاء می‌کنند که در حالت کلی حل آنها آسان نیست. با اعمال تبدیلات فوریه فضایی (۲۳) و (۲۴)، انجام دوران‌های متوالی حول محورهای k_y و k_z (یا به عبارتی استفاده از ماتریس دوران (۲۷)) و معرفی تانسور تابع گرین کمکی (۲۸)، معادلات دیفرانسیل جزئی (۲۲) به روابط جبری (۲۹) تقلیل می‌یابند. روابط (۲۹) به آسانی قابل حل بوده و در نتیجه عناصر غیر صفر تانسور گرین کمکی طبق روابط (۳۰) و (۳۱) به دست می‌آیند. با استفاده از توابع گرین کمکی محاسبه شده، عناصر تانسور گرین مورد نیاز در فضای مختصات مطابق با روابط (۳۷) و (۳۹) تعیین شده و با جایگزینی در (۱۶)، پتانسیل برهم‌کنش بین دو مولکول (یا دو اتم) بر حسب قطبش‌پذیری‌ها و فاصله بین آن دو، به شکل عبارت انتگرالی (۴۲) به دست می‌آید. برای فواصل کوچک (در مقایسه با طول موج نور ناشی از گذارها به حالت زمینه)، پتانسیل برهم‌کنش (۴۲) به شکل ساده (۴۶) تقلیل می‌یابد که بیانگر وابستگی پتانسیل برهم‌کنش به عکس توان ششم فاصله بوده و در توافق با کار لادن است. برای فواصل بزرگ‌تر، از (۴۲)، پتانسیل برهم‌کنش ساده (۴۷) نتیجه می‌شود که در تطابق با کار کازیمیر- پولدر، وابستگی به عکس توان هفتم فاصله را نشان می‌دهد.

از آنجا که پارامتر مطرح در عبارت پتانسیل برهم‌کنش، قطبش‌پذیری ذرات است، در حالت کلی، برای هر دو ذره خنثی، قطبش‌پذیر و واقع در فضای آزاد (خلاً بدون حد و مرز) نیز نتایج قابل کاربرد است. بسیاری از ذرات معلق موجود در طبیعت، هم خنثی و هم قطبش‌پذیر هستند و قدر مسلم محاسبه نیروی بینابین اهمیت بالایی دارد. به عنوان مثال، ذرات ریز معلق در آب، ذرات ریز روغن معلق در فضای آشپزخانه و یا ریزگردهای معلق در هوا را شاید بتوان به عنوان ذرات قطبش‌پذیر تلقی کرد. در این تحقیق برای سادگی فرض بر آن

بوده است که ذرات قطبش‌پذیر در فضای آزاد قرار دارند (در نقاط دور از اجسام جامد و یا مایع، با تقریب خوبی هوا را می‌توان یک فضای آزاد تصور کرد).

برای تعیین قطبش‌پذیری یک اتم (یا مولکول) می‌توان از رابطه کرامر- هایزنبرگ (۴۳) استفاده کرد اما برای ذرات بزرگ‌تر مانند نانو ذرات و یا میکرو ذرات، لازم است بسته به نوع آنها مدلی مناسب برای قطبش‌پذیری ارائه شود. برای ذرات ریز معلق در یک سیال ساکن رقیق (سیالی با ضریب شکست نزدیک به ۱)، با ارائه یک مدل مناسب برای قطبش‌پذیری (برحسب بسامد) و حل عددی عبارت کلی (۴۲)، با تقریب خوبی می‌توان پتانسیل برهم‌کنش را (در نقاط نه چندان نزدیک به سطوح مرزی) تعیین کرد.

به منظور کاربردی کردن بیشتر مسئله، با تعمیم تئوری به دو ذره ریز واقع در یک محیط دی الکتریک همگن، ذرات ریز معلق در یک مایع ساکن را نیز می‌توان مد نظر قرار داد. به روشی مشابه، با تعیین تابع گرین پتانسیل برداری در حضور یک تیغه رسانا و یا در حضور یک تیغه دی الکتریک، نیرو (یا پتانسیل برهم‌کنش) بین دو ذره قطبش‌پذیر را در حضور یک تیغه رسانا یا در حضور یک تیغه دی الکتریک را نیز می‌توان محاسبه کرده و به حل مسائل واقعی نزدیک‌تر شد.

سوی استفاده از روش تابع گرین، با کوانتیده کردن میدان الکترومغناطیسی در حضور سطوح مرزی و استفاده صریح از شکل عملگری میدان (در تعیین تابع بستگی میدان الکتریکی) نیز می‌توان پتانسیل برهم‌کنش بین دو ذره قطبش‌پذیر را محاسبه کرد و و سازگاری روش تابع گرین و روش کوانتش میدان در تعیین پتانسیل برهم‌کنش را نشان داد.

سپاس‌گزاری

از مساعدت‌های معاونت پژوهشی دانشگاه خلیج فارس سپاس‌گزاری می‌شود.

مراجع

- Lett.* **68** (1992) 3698.
12. S M Barnett, B H Huttner, R Loudon, and R Matloob, *J. Phys. B* **29** (1996) 3763.
13. A Tip, *Phys. Rev. A* **56** (1997) 5022.
14. A Tip, *Phys. Rev. A* **57** (1998) 4818.
15. H Falinejad and S Najafi Ardekani, *Appl. Phys. B* **125** (2019) 208.
16. R Matloob, *Phys. Rev. A* **62** (2000) 022113.
17. C C Gerry and P L Knight, “*Introductory Quantum Optics*”, Cambridge University Press (2005)
18. E M Lifshitz, *Sov. Phys. JEPT* **2**, Part 1 (1956) 73
19. Landau and E Lifshitz, “*Statistical Physics Part 2*”, Pergamum Oxford (1980).
20. J D Jackson, “*Classical Electrodynamics*”, New York John Wiley and Son (1999).
1. P W Milonni, “*The Quantum Vacuum*”, Academic Press, New York (1994).
2. W H Keesom, *KNAW*, **18** (1915) 636.
3. F London, *Physik* **63** (1930) 245.
4. B R Holstein, *Am. J. Phys.* **69** (2001) 441.
5. H B G Casimir and D Polder, *Phys. Rev.* **73** (1948) 360.
6. D Kupiszewska and J Mostoveski, *Phys. Rev. A* **41** (1990) 4636.
7. D Kupiszewska, *Phys. Rev. A* **46** (1992) 2286.
8. F Kheirandish, M Soltani, and J Sarabadani, *Ann. Phys* **326** (2011) 657.
9. H Falinejad and F Bayat, *Int. J. Mod. Phys. B* **28** (2014) 1450232.
10. H Falinejad, *Eur. Phys. J. D* **71** (2017) 165.
11. S M Barnett, B H Huttner and R. Loudon, *Phys. Rev.*