

Kapitel 4

Dispersionskräfte

4.1 Grundzustandsfluktuationen des quantisierten elektromagnetischen Feldes

Die Tatsache, dass das quantisierte elektromagnetische Feld selbst im quantenmechanischen Grundzustand Fluktuationen aufweist, hat fundamentale Konsequenzen für die Wechselwirkung mikroskopischer und makroskopischer Objekte. Intuitiv kann man die Entstehung von Fluktuationskräften so verstehen, dass zu einem gegebenen Zeitpunkt das elektrische Feld einen nicht-verschwindenden Wert aufweist (nur der quantenmechanische Erwartungswert verschwindet), welches dielektrische Materie oder Atome polarisieren kann. Die nunmehr ausgerichteten Dipole wechselwirken miteinander und üben eine anziehende Kraft aufeinander aus. Dieses einfache Bild sagt zwar etwas über den physikalischen Ursprung der Dispersionskräfte aus, muss aber präzisiert werden, um quantitative Aussagen machen zu können. Dazu bemühen wir das Konzept der Lorentzkraft, die die fundamentale Wechselwirkung geladener Teilchen mit dem elektromagnetischen Feld darstellt.

4.2 Dispersionskraft als Quantenlorentzkraft

Die Lorentzkraft, die auf eine beliebige Ladungsdichteverteilung $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ und Stromdichteverteilung $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})$ in einem Volumen V wirkt, ist durch die Beziehung

$$\hat{\mathbf{F}} = \int_V d^3r \left[\hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) \right] \quad (4.1)$$

gegeben. Zunächst sieht es so aus, als ob der Erwartungswert der Lorentzkraft verschwinden würde, da im Grundzustand $\langle \hat{\mathbf{E}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{B}} \rangle = 0$ gilt. Ein nichtverschwindender Erwartungswert

$$\mathbf{F} = \int_V d^3r \left\{ \langle \{0\} | \left[\hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}') + \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}') \right] | \{0\} \rangle \right\}_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} \quad (4.2)$$

kann also nur dann auftreten, wenn die Ladungs- und Stromdichten mit den elektromagnetischen Felder korreliert sind. Dies ist aber in der Tat der Fall, da die Maxwell'schen Gleichungen den gesuchten Zusammenhang darstellen.

Dazu schreiben wir das Ohmsche Gesetz in der Form

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega\varepsilon_0 [\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) - 1] \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) + \hat{\mathbf{j}}_N(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.3)$$

und verwenden die Kontinuitätsgleichung

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{i\omega} \nabla \cdot \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.4)$$

für die Frequenzkomponenten der Ladungs- und Stromdichte. Eingesetzt in die Lorentzkraft folgt unter Verwendung des Faradaygesetzes $\nabla \times \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, \omega)$ und der Erwartungswerte der Feldkorrelationen, Gl. (2.100), ein nichtverschwindender Erwartungswert der Lorentzkraft bei $T = 0$ zu

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = & \frac{\hbar}{\pi} \int_V d^3r \int_0^\infty d\omega \left(\frac{\omega^2}{c^2} \nabla \cdot [\chi(\mathbf{r}, \omega) \text{Im} \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)] \right. \\ & \left. + \text{Tr} \left\{ \mathbf{I} \times \left[\nabla \times \nabla \times -\frac{\omega^2}{c^2} \chi(\mathbf{r}, \omega) \right] \text{Im} \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \times \overleftarrow{\nabla}' \right\} \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Hier haben wir den Grenzübergang $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$ ausgeführt und die divergenten Selbstwechselwirkungen weggelassen. Das Volumenintegral wird hier über das Volumen der wechselwirkenden Körper durchgeführt.

Das Volumenintegral kann in ein Oberflächenintegral umgewandelt werden, wenn man den Maxwell'schen Spannungstensor $\hat{\mathbf{T}}(\mathbf{r})$ über die Beziehung

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \hat{\mathbf{T}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \left[\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) \right] \quad (4.6)$$

mit

$$\hat{\mathbf{T}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \otimes \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\mu_0} \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) \otimes \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \left[\varepsilon_0 \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r})^2 + \frac{1}{\mu_0} \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r})^2 \right] \mathbf{I} \quad (4.7)$$

einführt. Damit wird der Erwartungswert der Quantenlorentzkraft nach Anwendung des Gaußschen Satzes zu

$$\mathbf{F} = \int_{\partial V} d\mathbf{a} \cdot \langle \{0\} | \hat{\mathbf{T}}(\mathbf{r}) | \{0\} \rangle, \quad (4.8)$$

wobei die Zeitableitung des Poyntingvektors im stationären Fall nicht zur Kraft beiträgt. Da der Spannungstensor nach Gl. (4.7) quadratisch in den Felder ist, sieht man explizit, dass die Dispersionskraft als Erwartungswert von Feldkorrelationen ausgedrückt werden kann. Setzt man hier wieder die Vakuumernwartungswerte der Feldkorrelationen ein, so erhält man mit

$$\begin{aligned} \langle \{0\} | \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) \otimes \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', \omega') | \{0\} \rangle &= \frac{\hbar}{\pi \varepsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2} \text{Im} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta(\omega - \omega'), \\ \langle \{0\} | \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, \omega) \otimes \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}', \omega') | \{0\} \rangle &= \frac{\hbar \mu_0}{\pi} \text{Im} \left[\nabla \times \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times \overleftarrow{\nabla}' \right] \delta(\omega - \omega') \end{aligned} \quad (4.9)$$

und der Abkürzung

$$\boldsymbol{\theta}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \left[\frac{\omega^2}{c^2} \text{Im} \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) - \nabla \times \text{Im} \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \times \overleftarrow{\nabla}' \right] \quad (4.10)$$

den Ausdruck

$$\mathbf{F} = \int_{\partial V} d\mathbf{a} \cdot \left[\boldsymbol{\theta}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \mathbf{I} \text{Tr} \boldsymbol{\theta}(\mathbf{r}) \right]. \quad (4.11)$$

Unter Verwendung der Analytizitätseigenschaften der Greenschen Funktion kann das Frequenzintegral auf die imaginäre Achse gedreht werden. Dazu betrachten wir das erste der beiden auftretenden Terme und schreiben

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \text{Im} \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \frac{1}{2i} \int_0^\infty d\omega \omega^2 [\mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \mathbf{G}^{(S)*}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)] \\ &= \frac{1}{2i} \int_0^\infty d\omega \omega^2 [\mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', -\omega)] \\ &= \frac{1}{2i} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^0 d\omega \omega^2 \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (4.12)$$

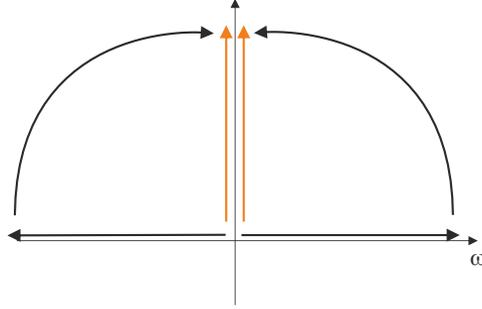


Abbildung 4.1: Rotation der Integrationscontour von der reellen Frequenzachse zur imaginären Achse. Das Integral über eine geschlossene Kurve in der oberen komplexen Halbebene verschwindet wegen der Analytizität der dyadischen Green-schen Funktion.

Schließt man nun die Contour in der oberen Halbebene (Abb. 4.1), und benutzt das asymptotische Verhalten $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \xrightarrow{|\omega| \rightarrow \infty} -c^2/\omega^2 \boldsymbol{\delta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, das aus der Helmholtzgleichung zusammen mit $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \xrightarrow{|\omega| \rightarrow \infty} 1$ folgt, dann findet man, dass sich die Beiträge der beiden großen Viertelkreise gerade gegenseitig wegheben. Die verbleibenden Integrale entlang der imaginären Achse addieren sich zu ($\omega = i\xi$)

$$\int_0^\infty d\omega \omega^2 \text{Im } \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = - \int_0^\infty d\xi \xi^2 \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\xi). \quad (4.13)$$

Insgesamt erhalten wir also

$$\boldsymbol{\theta}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\xi \left[\frac{\xi^2}{c^2} \text{Im } \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, i\xi) + \boldsymbol{\nabla} \times \text{Im } \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, i\xi) \times \overleftarrow{\boldsymbol{\nabla}'} \right], \quad (4.14)$$

was für die numerische Auswertung der Integrale von Vorteil ist. Dies liegt daran, dass die Greensche Funktion für reelle Frequenzen eine stark oszillierende Funktion ist, während sie auf der imaginären Frequenzachse eine streng monoton fallende Funktion darstellt, die sich einfach integrieren lässt.

4.2.1 Casimirkraft zwischen zwei parallelen Platten

Im Folgenden wollen wir die allgemeine Theorie der Quantenlorentzkraft auf die Casimirkraft zwischen zwei im Abstand d voneinander befindlichen parallelen Platten anwenden (Abb. 4.2). Dazu schreiben wir für die Greensche

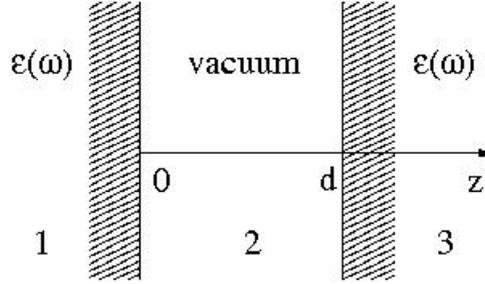


Abbildung 4.2: Zwei parallele Platten mit Permittivität $\varepsilon(\omega)$ befinden sich im Abstand d voneinander.

Funktion $[\mathbf{r} = (\boldsymbol{\varrho}, z)]$

$$\mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int d^2 k_{\parallel} e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot (\boldsymbol{\varrho} - \boldsymbol{\varrho}')} \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{k}_{\parallel}, z, z', \omega) \quad (4.15)$$

mit den Fourierkomponenten

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{k}_{\parallel}, z, z', \omega) = & \frac{i}{8\pi^2 k_z} \sum_{\sigma=s,p} \frac{e^{ik_z d}}{D^{\sigma}} \left\{ \xi^{\sigma} r_{-}^{\sigma} e^{ik_z z} \mathbf{e}_{\sigma}^{+} \otimes \left(\mathbf{e}_{\sigma}^{+} e^{-ik_z(d-z')} + r_{+}^{\sigma} \mathbf{e}_{\sigma}^{-} e^{ik_z(d-z')} \right) \right. \\ & \left. + r_{+}^{\sigma} e^{ik_z(d-z)} \mathbf{e}_{\sigma}^{-} \otimes \left(\mathbf{e}_{\sigma}^{-} e^{-ik_z z'} + r_{-}^{\sigma} \mathbf{e}_{\sigma}^{+} e^{ik_z z'} \right) \right\} \quad (4.16) \end{aligned}$$

wobei die $\mathbf{e}_{\sigma}^{\pm}$ die Polarisations-einheitsvektoren $\sigma = s, p$ -polarisierte Wellen sind, die sich in positiver/negativer z -Richtung ausbreiten, r_{\pm}^{σ} sind die dazu gehörenden Reflexionskoeffizienten an der linken/rechten Platte, und $\xi^{s/p} = \mp 1$. Die Polarisations-einheitsvektoren sind wieder durch Einheitsvektoren senkrecht (\mathbf{e}_z) und parallel ($\mathbf{e}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}/k_{\parallel}$) zur Plattenoberfläche als

$$\mathbf{e}_s^{\pm} = \mathbf{e}_{\parallel} \times \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{e}_p^{\pm} = \frac{1}{k} (k_{\parallel} \mathbf{e}_z \mp k_z \mathbf{e}_{\parallel}) \quad (4.17)$$

gegeben. Ihre Normierungen und Orthogonalitätsrelationen folgen direkt aus ihren Definitionen zu

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}_s^\pm \cdot \mathbf{e}_s^\pm &= \mathbf{e}_s^\pm \cdot \mathbf{e}_s^\mp = 1, \\
\mathbf{e}_p^\pm \cdot \mathbf{e}_p^\pm &= 1, \quad \mathbf{e}_p^\pm \cdot \mathbf{e}_p^\mp = -1 + 2 \left(\frac{k_\parallel c}{\omega} \right)^2, \\
\mathbf{e}_s^\pm \cdot \mathbf{e}_p^\pm &= \mathbf{e}_s^\pm \cdot \mathbf{e}_p^\mp = 0.
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Der Faktor $D^\sigma = 1 - r_-^\sigma r_+^\sigma e^{2ik_z d}$, der in der Greenschen Funktion auftritt, beschreibt die Vielfachreflexionen zwischen den Platten, wie man durch Entwicklung der geometrischen Reihe erkennt.

Im Hinblick auf die Berechnung der T_{zz} -Komponente des Spannungstensors auf den Plattenoberflächen $z = z' = 0$ and $z = z' = d$ bemerken wir zunächst, dass der Greentensor bezüglich der Einheitsvektoren \mathbf{e}_\parallel , \mathbf{e}_z und $\mathbf{e}_\parallel \times \mathbf{e}_z$ diagonal ist. Als nächstes benötigen wir die Kombination $T_{zz} = \theta_{zz} - \theta_\parallel$ und demnach die Fourierkomponenten

$$\begin{aligned}
& \frac{\omega^2}{c^2} \left[G_{zz}^{(S)}(\mathbf{k}_\parallel, z, z, \omega) - G_\parallel^{(S)}(\mathbf{k}_\parallel, z, z, \omega) \right] \\
&= \frac{i}{8\pi^2 k_z} \left\{ \frac{k_z^2}{D^p} \left[2r_-^p r_+^p e^{2ik_z d} - r_-^p e^{2ik_z z} - r_+^p e^{2ik_z(d-z)} \right] \right. \\
& \quad + \frac{k^2}{D^s} \left[2r_-^s r_+^s e^{2ik_z d} + r_-^s e^{2ik_z z} + r_+^s e^{2ik_z(d-z)} \right] \\
& \quad \left. - \frac{k_\parallel^2}{D^p} \left[2r_-^p r_+^p e^{2ik_z d} + r_-^p e^{2ik_z z} + r_+^p e^{2ik_z(d-z)} \right] \right\}. \tag{4.19}
\end{aligned}$$

Schließlich benötigen wir noch die magnetische Komponente des Spannungstensors. Dazu verwenden wir die Tatsache, dass die Anwendung der Rotation unter dem Fourierintegral $\nabla \times \equiv (\mathbf{k}_\parallel \pm k_z \mathbf{e}_z) \times$ ergibt, so dass wir schreiben können

$$(\mathbf{k}_\parallel \pm k_z \mathbf{e}_z) \times \mathbf{e}_\sigma^\pm = k \xi^\sigma \mathbf{e}_{\bar{\sigma}}^\pm, \quad \bar{s} = p, \quad \bar{p} = s. \tag{4.20}$$

Das bedeutet nichts anderes als dass der magnetische Anteil des Spannungstensors ebenfalls durch Gl. (4.19) gegeben ist, nur dass die Polarisationsindizes $s \leftrightarrow p$ vertauscht sind.

Addiert man alle Beiträge, so findet man für die relevante Komponente

des Spannungstensors

$$\begin{aligned}
T_{zz}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) &= -\frac{\hbar}{4\pi^3} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Re} \int d^2k_\parallel k_z \sum_{\sigma=s,p} \frac{r_+^\sigma r_-^\sigma e^{2ik_z d}}{D^\sigma} \\
&= -\frac{\hbar}{2\pi^2} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Re} \int_0^\infty dk_\parallel k_\parallel k_z \sum_{\sigma=s,p} \frac{r_+^\sigma r_-^\sigma e^{2ik_z d}}{D^\sigma}. \quad (4.21)
\end{aligned}$$

Rotiert man noch die Integrationscontour auf die imaginäre Achse, so finden wir die Casimirspannung zwischen zwei planparallelen Platten bei Temperatur $T = 0$ zu

$$T_{zz}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{2\pi^2} \int_0^\infty d\xi \int_0^\infty dk_\parallel k_\parallel \kappa_z \sum_{\sigma=s,p} \frac{r_+^\sigma r_-^\sigma e^{-2\kappa_z d}}{D^\sigma} \quad (4.22)$$

where $\kappa_z = \sqrt{k_\parallel^2 + k^2} = ik_z$.

Um zu sehen, wie sich diese Darstellung der Casimirkraft mit der von Casimir durchgeführten Rechnung mithilfe der Grundzustandsenergie verbindet, so bemerken wir, dass sich Gl. (4.22) mithilfe der logarithmischen Ableitung der Vielfachreflexionen D^σ ,

$$\frac{r_+^\sigma r_-^\sigma e^{-2\kappa_z d}}{D^\sigma} = \frac{1}{2\kappa_z} \frac{\partial}{\partial d} \ln D^\sigma, \quad (4.23)$$

als

$$T_{zz}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{4\pi^2} \frac{\partial}{\partial d} \int_0^\infty d\xi \int_0^\infty dk_\parallel k_\parallel \sum_{\sigma=s,p} \ln D^\sigma. \quad (4.24)$$

schreiben lässt. Verwendet man noch, dass $T_{zz} = -\partial\mathcal{E}/\partial d$ gilt, so kann man die Darstellung

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar}{4\pi^2} \int_0^\infty d\xi \int_0^\infty dk_\parallel k_\parallel \sum_{\sigma=s,p} \ln D^\sigma \quad (4.25)$$

für die Grundzustandsenergiedichte (d.h. die Energie pro Plattenfläche) zwischen den Platten ableiten¹. Schreibt man die Vielfachreflexionskoeffizienten weiter um in

$$D^\sigma = 1 - r_+^\sigma r_-^\sigma e^{-2\kappa_z d} = 1 - r_+^\sigma e^{-\kappa_z d} r_-^\sigma e^{-\kappa_z d}, \quad (4.26)$$

¹Man beachte, dass der Logarithmus eine negative Zahl liefert, weil $D^\sigma < 1$ ist.

so erhält man eine weitere nützliche Interpretation des Streuprozesses als die Propagation (mit imaginärer Wellenzahl κ_z) über eine Strecke d , die Reflexion mit dem Koeffizienten r_-^σ und einer weiteren Propagation und Reflexion mit r_+^σ . In dieser Weise erhält man eine Verallgemeinerung des Konzeptes der Vielfachstreuung auf nichtplanare Geometrien.

Die Gleichung (4.22) ist nun der Ausgangspunkt für alle weiteren Überlegungen. Zunächst untersuchen wir den Grenzfall perfekt leitender Platten, um Anschluß an Casimir's ursprüngliche Darstellung zu finden. Perfekt leitend heißt in diesem Fall, dass die Permittivitäten beider Platten formal zu unendlich gesetzt werden, genauer, dass die Reflexionskoeffizienten die Werte

$$r_i^s \mapsto -1, \quad r_i^p \mapsto +1 \quad (4.27)$$

annehmen. Damit wird die Casimirspannung bzw. die Flächenkraftdichte zu

$$T_{zz} = -\frac{\hbar}{\pi^2} \int_0^\infty d\xi \int_0^\infty dk_{\parallel} k_{\parallel} \kappa_z \frac{1}{e^{2\kappa_z d} - 1} = -\frac{\hbar}{\pi^2} \int_0^\infty d\xi \int_{\xi/c}^\infty d\kappa_z \frac{\kappa_z^2}{e^{2\kappa_z d} - 1}. \quad (4.28)$$

Substituiert man noch $x = 2\kappa_z d$ und $u = 2\xi d/c$, so erhält man

$$T_{zz} = -\frac{\hbar c}{16\pi^2 d^4} \int_0^\infty du \int_u^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} = -\frac{\pi^2 \hbar c}{240 d^4}, \quad (4.29)$$

was in der Tat gerade mit dem Resultat (2.35) identisch ist.

Die exakte Formel (4.22), die meist nur numerisch ausgewertet werden kann, vereinfacht sich in zwei Grenzfällen erheblich. Dabei ist offensichtlich wichtig, wie groß der Abstand d der Platten im Vergleich zu den im Medium auftretenden Resonanzwellenlängen ist, die in die Permittivitäten und damit in die Reflexionskoeffizienten eingehen.

Nichtretardierter Grenzfall

Wir beginnen mit dem Grenzfall, in dem der Plattenabstand d viel kleiner ist als alle relevanten Resonanzwellenlängen des Mediums, genauer,

$$\sqrt{|\varepsilon(0)|} \frac{\omega_{\max}}{c} d \ll 1 \quad (4.30)$$

(ω_{\max} : Maximum aller relevanten Resonanzwellenlängen). Durch Änderung der Integrationsvariablen von k_{\parallel} zu κ_z wird dann aus Gl. (4.22)

$$T_{zz} = -\frac{\hbar}{2\pi^2} \int_0^{\infty} d\xi \int_{\xi/c}^{\infty} d\kappa_z \kappa_z^2 \sum_{\sigma=s,p} \frac{r_+^{\sigma}(i\xi)r_-^{\sigma}(i\xi)e^{-2\kappa_z d}}{1 - r_+^{\sigma}(i\xi)r_-^{\sigma}(i\xi)e^{-2\kappa_z d}}, \quad (4.31)$$

wobei in den Reflexionskoeffizienten die Wellenvektorkomponenten κ_{iz} als $\kappa_{iz} = \sqrt{\xi^2/c^2[\varepsilon_i(i\xi) - 1] + \kappa_{3z}^2}$ geschrieben werden müssen. Da die Permittivitäten $\varepsilon_i(i\xi)$ auf der imaginären Frequenzachse monoton fallende Funktionen von $i\xi$ sind, geben sie ihre größten Beiträge für $\xi \lesssim \omega_{\max}$. Das heißt aber, dass

$$d \frac{\xi}{c} \sqrt{\varepsilon_i(i\xi) - 1} \lesssim d \frac{\omega_{\max}}{c} \sqrt{|\varepsilon(0)|} \ll 1 \quad (4.32)$$

gilt, und dass die Wellenvektorkomponenten κ_{iz} sehr gut durch $\kappa_{iz} \simeq \kappa_z$ approximiert werden können. In dieser Näherung verschwinden die Reflexionskoeffizienten r_i^s für s -polarisierte Wellen vollständig, und die Reflexionskoeffizienten r_i^p nehmen die Werte

$$r_i^p(i\xi) \simeq \frac{\varepsilon_i(i\xi) - 1}{\varepsilon_i(i\xi) + 1} \quad (4.33)$$

an. Substituiert man noch $x = 2\kappa_z d$ und erweitert die untere Integrationsgrenze der κ_z -Integration zu 0, wobei man nur einen kleinen Fehler macht, so findet man

$$\begin{aligned} T_{zz} &\simeq -\frac{\hbar}{16\pi^2 d^3} \int_0^{\infty} d\xi \int_0^{\infty} dx x^2 \frac{r_+^p(i\xi)r_-^p(i\xi)e^{-x}}{1 - r_+^p(i\xi)r_-^p(i\xi)e^{-x}} \\ &= -\frac{\hbar}{8\pi^2 d^3} \int_0^{\infty} d\xi \text{Li}_3[r_+^p(i\xi)r_-^p(i\xi)], \end{aligned} \quad (4.34)$$

wobei $\text{Li}_3(x)$ den Polylogarithmus darstellt, der über die Reihendarstellung

$$\text{Li}_s(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^s} = z + \frac{z^2}{2^s} + \frac{z^3}{3^s} + \dots \quad (4.35)$$

definiert ist.

In diesem nichtretardierten (oder auch quasistatischen) Grenzfall hat die Flächenkraftdichte die einfache Form

$$T_{zz} = -\frac{c_3}{d^3}, \quad (4.36)$$

sie nimmt also mit der inversen dritten Potenz des Plattenabstandes ab. Die Proportionalitätskonstante c_3 hängt nur noch von den Materialeigenschaften der beiden Platten ab. Das Abstandsgesetz erinnert hierbei an die elektrostatische Dipolkraft, die in diesem Fall hier zwischen fluktuationsinduzierten Dipolen auftritt.

Retardierter Grenzfall

Im entgegengesetzten Abstandsregime, dem retardierten Grenzfall, wird angenommen, dass der Plattenabstand viel größer als alle Resonanzwellenlängen im dielektrischen Medium sind,

$$d \frac{\omega_{\min}}{c} \gg 1 \quad (4.37)$$

(ω_{\min} : Minimum aller relevanten Mediumresonanzen). In diesem Fall substituieren wir $v = c\kappa_{3z}/\xi$ und schreiben die Flächenkraftdichte als

$$T_{zz} = -\frac{\hbar}{2\pi^2} \int_1^\infty dv \int_0^\infty d\xi \frac{\xi^3}{c^3} v^2 \sum_{\sigma=s,p} \frac{r_+^\sigma(i\xi)r_-^\sigma(i\xi)e^{-2v\xi d/c}}{1 - r_+^\sigma(i\xi)r_-^\sigma(i\xi)e^{-2v\xi d/c}}, \quad (4.38)$$

wobei die Wellenvektorkomponenten κ_{iz} nun $\kappa_{iz} = \sqrt{\varepsilon_i(i\xi) - 1 + v^2} \xi/c$ lauten. Das Frequenzintervall, in dem das Integral die dominanten Beiträge liefert, wird durch die Exponentialfunktion $e^{-2v\xi d/c}$ bestimmt. Das heisst, es muss $2v\xi d/c \lesssim 1$ sein und, weil auch $v \geq 1$ ist, $2\xi d/c \lesssim 1$. Das bedeutet, dass die Frequenzintegration auf Werte $\xi \lesssim c/(2d)$ beschränkt ist. Zusammen mit der Annahme über den Plattenabstand heisst das, dass $\xi/\omega_{\min} \ll 1$ ist, und somit, dass alle Permittivitäten sehr gut durch ihre statischen Werte approximiert werden können, $\varepsilon_i(i\xi) \simeq \varepsilon_i(0)$. Nach Ausführen der Frequenzintegration bleibt dann

$$T_{zz} \simeq -\frac{3\hbar c}{16\pi^2 d^4} \int_1^\infty dv \frac{1}{v^2} \sum_{\sigma=s,p} \text{Li}_4 [r_+^\sigma(v)r_-^\sigma(v)] \quad (4.39)$$

mit

$$r_i^s(v) = \frac{v - \sqrt{\varepsilon_i(0) - 1 + v^2}}{v + \sqrt{\varepsilon_i(0) - 1 + v^2}}, \quad r_i^p(v) = \frac{\varepsilon_i(0)v - \sqrt{\varepsilon_i(0) - 1 + v^2}}{\varepsilon_i(0)v + \sqrt{\varepsilon_i(0) - 1 + v^2}}. \quad (4.40)$$

Das heisst, im retardierten Grenzfall skaliert die Flächenkraftdichte mit der inversen vierten Potenz des Plattenabstandes,

$$T_{zz} = -\frac{c_4}{d^4}. \quad (4.41)$$

Im Vergleich zum nichtretardierten Grenzfall fällt die Flächenkraftdichte bei größeren Abständen schneller ab als bei kleinen Abständen. Wegen der Beziehung $\text{Li}_4(1) = \pi^4/90$ reduziert sich Gl. (4.39) zu der bekannten Beziehung von Casimir für die Kraft zwischen zwei perfekt leitenden Platten.

Die letzte Bemerkung verdient noch einen Kommentar. In Casimir's Rechnung war es nicht notwendig gewesen, zwischen retardiertem und nichtretardiertem Grenzfall zu unterscheiden. Das Ergebnis bestand aus einem Abstandsgesetz, das mit dem retardierten Grenzfall vereinbar ist. Dies kann man so verstehen, dass für perfekt leitende Platten die minimale relevante Resonanzfrequenz ω_{\min} selbst unendlich groß wird, so dass die Retardierungsbedingung $d\omega_{\min}/c \gg 1$ für beliebige Plattenabstände d gilt.

Als Beispiel ist in Abb. 4.3 die Flächenkraftdichte (4.22) für zwei identische Halbräume mit Permittivität

$$\epsilon(\omega) = \frac{\Omega_L^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_L}{\Omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_T} \quad (4.42)$$

mit den numerischen Daten $\Omega_L = 2.69 \times 10^{16}$ rad/s, $\Omega_T = 1.33 \times 10^{16}$ rad/s, $\gamma_L = 3.05 \times 10^{16}$ rad/s, und $\gamma_T = 6.40 \times 10^{15}$ rad/s. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis der numerischen Integration von Gl. (4.22). Die beiden gestrichelten Linien sind die Asymptoten der retardierten [Gl. (4.39)] und nichtretardierten [Gl. (4.34)] Grenzfälle mit $c_3 = 1.57 \cdot 10^{-20}$ Nm⁻¹ und $c_4 = 1.76 \cdot 10^{-28}$ Nm⁻². Obwohl beide Asymptoten im Zwischenbereich zwischen den beiden Grenzfällen nicht exakt das numerische Resultat reproduzieren, kann man eine recht gute Näherungsformel

$$f_z = -\frac{c_4}{d^3(d+a)} \quad (4.43)$$

angeben, wobei die Skalenlänge $a = c_4/c_3$ die Größenordnung des Plattenabstands im Zwischenbereich angibt. Für das numerische Beispiel in Abb. 4.3 findet man $a = 1.12 \cdot 10^{-8}$ m, was genau der Plattenabstand ist, an dem sich die beiden Asymptoten kreuzen.

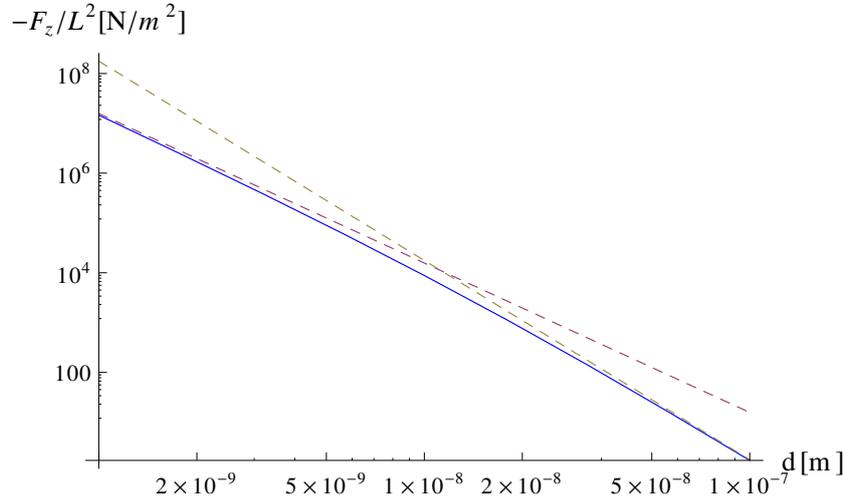


Abbildung 4.3: Casimir-Lifshitz-Kraft zwischen zwei Si_3N_4 Halbräumen. Die nichtretardierten und retardierten Grenzfälle (gestrichelte Linien) werden verglichen mit dem exakten numerischen Resultat (durchgezogene Linie).

4.2.2 Casimir–Polder-Kraft

In der Atomphysik sowie der Oberflächenphysik treten ebenfalls Kräfte auf, die sich auf Fluktuationen des quantisierten elektromagnetischen Feldes zurückführen lassen. Ein Beispiel dafür ist die Casimir–Polder-Wechselwirkung, die wir uns im Folgenden ansehen werden, und die eng mit der van der Waals-Kraft zusammenhängt, die wir im nächsten Kapitel betrachten werden. Anstatt aber direkt von der Quantenlorentzkraft auszugehen, wie wir dies im Falle der Casimirkraft zweier makroskopischer Körper getan haben, wollen wir hier einen anderen Weg gehen und uns die Wechselwirkung als ortsveränderliche Lambverschiebung beschaffen.

Dazu betrachten wir die Wechselwirkung eines polarisierbaren Atoms mit dem elektrischen Feld in der Dipolnäherung mit dem Wechselwirkungshamiltonian

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_A). \quad (4.44)$$

In zweiter Ordnung Störungstheorie ergibt sich damit eine Energieverschie-

bung eines Zustandes $|G\rangle$ zu

$$\Delta E_G^{(2)} = \sum_{I \neq G} \frac{\langle G | \hat{H}_{\text{int}} | I \rangle \langle I | \hat{H}_{\text{int}} | G \rangle}{E_G - E_I}, \quad (4.45)$$

wobei die Summation über alle diejenigen Zustände $|I\rangle$ durchzuführen ist, die durch den Wechselwirkungshamiltonian gekoppelt sind. Sei nun der Zustand $|G\rangle$ der Grundzustand des Atoms und des Feldes, $|G\rangle = |0_A\rangle|\{0\}\rangle$. Dann koppelt der Dipolhamiltonian (4.44) an alle Zustände der Form $|I\rangle = |k_A\rangle|\mathbf{1}(\mathbf{r}, \omega)\rangle$, wobei die Feldanregung durch $|\mathbf{1}(\mathbf{r}, \omega)\rangle = \hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{r}, \omega)|\{0\}\rangle$ definiert ist.

Die Matrixelemente $\langle G | \hat{H}_{\text{int}} | I \rangle$ beschaffen wir uns, indem wir zum einen die Entwicklung des elektrischen Feldes nach den dynamischen Variablen und zum anderen die Entwicklung des Dipoloperators nach internen Energieeigenzuständen des Atoms einsetzen. Mit

$$\hat{\mathbf{d}} = \sum_{m,n} |m\rangle \langle m | \hat{\mathbf{d}} | n \rangle \langle n| = \sum_{m,n} \mathbf{d}_{mn} |m\rangle \langle n| \quad (4.46)$$

und

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_A) = i \sqrt{\frac{\hbar}{\pi \varepsilon_0}} \int_0^\infty d\omega \int d^3r \frac{\omega^2}{c^2} \sqrt{\text{Im} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega)} \mathbf{G}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}, \omega) \cdot \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}, \omega) + \text{h.c.} \quad (4.47)$$

finden wir somit

$$\langle G | \hat{H}_{\text{int}} | I \rangle = i \sqrt{\frac{\hbar}{\pi \varepsilon_0}} \frac{\omega^2}{c^2} \sqrt{\text{Im} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega)} \mathbf{d}_{0k} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}, \omega). \quad (4.48)$$

Die Energiedifferenz ist $E_G - E_I = -\hbar(\omega_{k0} + \omega)$ mit der atomaren Resonanzfrequenz $\omega_{k0} = \omega_k - \omega_0$, und die formale Summe über die intermediären Zustände $|I\rangle$ muss durch

$$\sum_{I \neq G} \mapsto \sum_{k \neq 0} \int_0^\infty d\omega \int d^3r \quad (4.49)$$

ersetzt werden. Unter Verwendung der Integralrelation für die Greensche Funktion erhalten wir somit die Energieverschiebung

$$\Delta E_G^{(2)} = -\frac{\hbar \mu_0}{\pi} \sum_{k \neq 0} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega_{k0} + \omega} \omega^2 \mathbf{d}_{0k} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A, \omega) \cdot \mathbf{d}_{k0}. \quad (4.50)$$

In dieser Darstellung ist sowohl die Vakuum-Lambverschiebung als auch diejenige, die durch den makroskopischen Körper erzeugt wird. Um die beiden Anteile zu trennen, schreiben wir wieder die Greensche Funktion als Summe der bulk Funktion $\mathbf{G}^{(0)}$ und des Streuteils $\mathbf{G}^{(S)}$ und erhalten als ortsveränderliche Lambverschiebung

$$\Delta E_G^{(2)}(\mathbf{r}_A) = -\frac{\hbar\mu_0}{\pi} \sum_{k \neq 0} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega_{k0} + \omega} \omega^2 \mathbf{d}_{0k} \cdot \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A, \omega) \cdot \mathbf{d}_{k0}. \quad (4.51)$$

Rotiert man die Integrationscontour noch auf die imaginäre Frequenzachse, so kann man die Verschiebung als Potential

$$U(\mathbf{r}_A) = \frac{\hbar\mu_0}{2\pi} \int_0^\infty d\xi \xi^2 \text{Tr} [\boldsymbol{\alpha}(i\xi) \cdot \mathbf{G}^{(S)}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A, i\xi)] \quad (4.52)$$

schreiben, wobei $\boldsymbol{\alpha}(i\xi)$ die Polarisierbarkeit des Atoms bezeichnet, die durch

$$\boldsymbol{\alpha}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{2}{\hbar} \sum_k \frac{\omega_{k0} \mathbf{d}_{0k} \otimes \mathbf{d}_{k0}}{\omega_{k0}^2 - \omega^2 - i\omega\epsilon} \quad (4.53)$$

gegeben ist. Auf der imaginären Frequenzachse wird dies zu

$$\boldsymbol{\alpha}(i\xi) = \frac{2}{\hbar} \sum_k \frac{\omega_{k0} \mathbf{d}_{0k} \otimes \mathbf{d}_{k0}}{\omega_{k0}^2 + \xi^2}. \quad (4.54)$$

Hier erkennt man explizit, dass Responsefunktionen wie die Polarisierbarkeit auf der reellen Frequenzachse scharfe Resonanzen aufweisen, wohingegen sie auf der imaginären Achse streng monoton fallende Funktionen darstellen.

Die perturbative Berechnung der Casimir–Polder-Wechselwirkung kann auch anschaulich durch Feynman-Graphen dargestellt werden (Abb. 4.4). Dazu werden atomare Zustände mit durchgezogenen Linien und Photonen durch gestrichelte Linien markiert, deren Wechselwirkung durch einen Knoten. Das Matrixelement $\langle G | \hat{H}_{\text{int}} | I \rangle$ wird somit durch einen Graphen mit einem Knoten, wie in Abb. 4.4(a) gezeigt, dargestellt. Das Produkt zweier solcher Matrixelemente wird zu einem geschlossenen Graphen, wie in Abb. 4.4(b) gezeigt. Die Summation erstreckt sich über alle möglichen internen atomaren Zustände $|k\rangle$ sowie alle photonischen Freiheitsgrade.

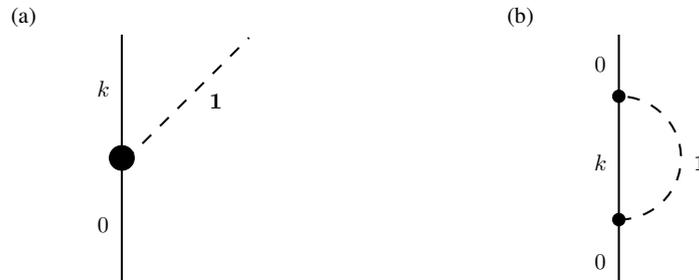


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung von Einzelphotonen-Wechselwirkungen (a) und Energieverschiebung in zweiter Ordnung (b). Durchgezogene Linien stellen atomare Zustände dar, gestrichelte Linien Photonen.

Atom vor einer Platte

Wir schauen uns nun einige einfache Beispiele an, die illustrieren sollen, wie die Casimir–Polder-Wechselwirkung von geometrischen Parametern abhängt. Dazu betrachten wir ein Atom vor einer Platte (Abb. 4.5), die wir der Einfachheit halber als unendlich dick annehmen wollen.

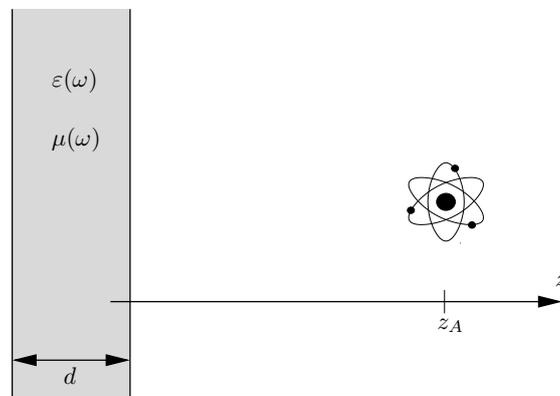


Abbildung 4.5: Ein mit einer Platte wechselwirkendes Atom.

Gleichzeitig nehmen wir an, dass das Atom isotrop ist, so dass die Polarisierbarkeit durch eine skalare Funktion $\boldsymbol{\alpha}(\omega) = \alpha(\omega)\mathbf{I}$ ersetzt werden kann. Den Streuteil der Greenschen Funktion haben wir schon in einem

vorherigen Kapitel berechnet, so dass wir sofort das Ergebnis

$$U(z_A) = \frac{\hbar\mu_0}{8\pi^2} \int_0^\infty d\xi \xi^2 \alpha(i\xi) \int_{\xi/c}^\infty d\kappa_z e^{-2\kappa_z z_A} \left[r_s - \left(2\frac{\kappa_z^2 c^2}{\xi^2} - 1 \right) r_p \right] \quad (4.55)$$

hinschreiben können. Hierbei sind r_s und r_p wieder die Fresnelkoeffizienten einer Platte.

Im Grenzfall einer perfekt leitenden Platte kann man das Ergebnis stark vereinfachen. Wir setzen also wieder $r_s = -1$ und $r_p = +1$ und finden nach Ausführen des κ_z -Integrals

$$U(z_A) = -\frac{\hbar}{16\pi^2 \varepsilon_0 z_A^3} \int_0^\infty d\xi \alpha(i\xi) e^{-2\xi z_A/c} \left(1 + 2\frac{\xi z_A}{c} + 2\frac{\xi^2 z_A^2}{c^2} \right). \quad (4.56)$$

Weitere Vereinfachungen ergeben sich im retardierten bzw. nichtretardierten Grenzfall. Im retardierten Limes gilt wieder $z_A \gg c/\omega_{\min}$, so dass die ξ -Integration auf solche Werte eingeschränkt ist, dass $\alpha(i\xi) \simeq \alpha(0)$ gilt. Damit erhalten wir

$$U(z_A) = -\frac{3\hbar c \alpha(0)}{32\pi^2 \varepsilon_0 z_A^4}. \quad (4.57)$$

Dieses Resultat ist das von Casimir und Polder ursprünglich erhaltene Ergebnis der Atom-Wand-Wechselwirkung, in der zum ersten Mal die Propagation der Photonen konsistent in die Theorie eingebaut wurde².

Im nichtretardierten Grenzfall $z_A \ll c/\omega_{\max}$ schneidet die Polarisierbarkeit das ξ -Integral soweit ab, dass die Exponentialfunktion $e^{-2z_A\xi/c} \simeq 1$ gesetzt werden kann. Desweiteren werden die beiden letzten Terme in der Klammer vernachlässigt und man erhält

$$U(z_A) = -\frac{\hbar}{16\pi^2 \varepsilon_0 z_A^3} \int_0^\infty d\xi \alpha(i\xi) = -\frac{\langle \hat{\mathbf{d}}^2 \rangle}{48\pi \varepsilon_0 z_A^3}, \quad (4.58)$$

wobei wir die Definition der Polarisierbarkeit verwendet haben. Das Ergebnis (4.58) ist bekannt als das Lennart–Jones-Potential und hat die folgende einfache Interpretation: das im zeitlichen Mittel neutrale Atom erfährt Dipolfuktuationen, die zur Ausbildung eines Spiegeldipols in der Platte führen.

²H.B.G. Casimir and D. Polder, Phys. Rev. **73**, 360 (1948).

Wenn der Dipol des Atoms die Komponenten $\hat{\mathbf{d}} = (\hat{d}_x, \hat{d}_y, \hat{d}_z)$ hat, dann sind die des Spiegeldipols gerade $\hat{\mathbf{d}}' = (-\hat{d}_x, -\hat{d}_y, \hat{d}_z)$. Die Wechselwirkungsenergie des Dipols und seines Spiegelbildes ist dann

$$U(z_A) = \frac{1}{2} \frac{\langle \mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{d}}' - 3\hat{d}_z \hat{d}'_z \rangle}{4\pi\epsilon_0(2z_A)^3} = -\frac{\langle \hat{\mathbf{d}}^2 \rangle}{48\pi\epsilon_0 z_A^3}, \quad (4.59)$$

wobei der Faktor $1/2$ berücksichtigt, dass der zweite Dipol vom ersten erzeugt wird, also effektiv eine Selbstwechselwirkung darstellt.

Kehren wir zurück zu unserer Platte mit endlicher Leitfähigkeit, so schreiben wir das Casimir–Polder-Potential (4.55) mit den Fresnelkoeffizienten als

$$U(z_A) = \frac{\hbar\mu_0}{8\pi^2} \int_0^\infty d\xi \xi^2 \alpha(i\xi) \int_{\xi/c}^\infty d\kappa_z e^{-2\kappa_z z_A} \times \left[\frac{\kappa_z - \kappa_{1z}}{\kappa_z + \kappa_{1z}} - \left(2\frac{\kappa_z^2 c^2}{\xi^2} - 1 \right) \frac{\varepsilon(i\xi)\kappa_z - \kappa_{1z}}{\varepsilon(i\xi)\kappa_z + \kappa_{1z}} \right], \quad (4.60)$$

wobei $\kappa_{1z} = \sqrt{\xi^2/c^2[\varepsilon(i\xi) - 1] + \kappa_z^2}$ die Wellenzahl in der Platte ist. Im retardierten Limes $z_A \gg c/\omega_{\min}$ finden wir dann wiederum

$$U(z_A) = -\frac{3\hbar c \alpha(0)}{64\pi^2 \epsilon_0 z_A^4} \int_1^\infty dv \left[\left(\frac{2}{v^2} - \frac{1}{v^4} \right) \frac{\varepsilon(0)v - \sqrt{\varepsilon(0) - 1 + v^2}}{\varepsilon(0)v + \sqrt{\varepsilon(0) - 1 + v^2}} - \frac{1}{v^4} \frac{v - \sqrt{\varepsilon(0) - 1 + v^2}}{v + \sqrt{\varepsilon(0) - 1 + v^2}} \right]. \quad (4.61)$$

Wir sehen hier, dass im retardierten Limes die Casimir–Polder-Wechselwirkung wie die inverse vierte Potenz des Atom-Oberflächen-Abstandes skaliert³.

Im nichtretardierten Limes mit $z_A \ll c/\omega_{\max}$ ergibt sich im Allgemeinen

$$U(z_A) = -\frac{\hbar}{16\pi^2 \epsilon_0 z_A^3} \int_0^\infty d\xi \alpha(i\xi) \frac{\varepsilon(i\xi) - 1}{\varepsilon(i\xi) + 1}. \quad (4.62)$$

Hier findet man wiederum eine Skalierung mit der inversen dritten Potenz des Atom-Oberflächen-Abstandes.

³Man beachte, dass bei der Wechselwirkung zweier Platten die Flächenkraftdichte ebenfalls mit d^{-4} skaliert, hier aber schon das CP-Potential diese Skalierung zeigt.

Anwendungen

Die Casimir–Polder-Wechselwirkung spielt überall dort eine Rolle, wo Atome nahe an dielektrische Oberflächen herankommen. Dies kann beispielsweise in Atomfallen der Fall sein, in denen magnetische Strukturen zum Fangen von ultrakalten Atomen verwendet werden (Abb. 4.6). Dort werden Atome typi-

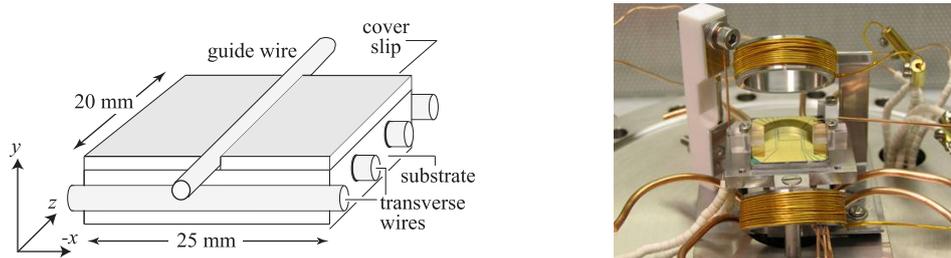


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau einer Magnetfallenapparatur für kalte Atome (links) und Realisierung mittels strukturierter Oberflächen (rechts).

scherweise einige wenige Mikrometer von der Oberfläche gehalten und durch Laserstrahlen manipuliert. Die Fallenstärke bestimmt sich dabei durch den Magnetfeldgradienten, der jeweils durch die Strukturen auf der Oberfläche erzeugt wird. Man sollte also denken, dass es besser sei, sehr nahe an die Oberfläche heranzugehen, um einen starken Gradienten zu erhalten. Dem sind aber Grenzen gesetzt. Man kann nicht beliebig starke Fallen konstruieren, so dass die Atom-Oberflächen-Wechselwirkung ab einem gewissen Abstand immer die dominante Kraft liefert. Dies ist in Abb. 4.7 gezeigt, in der die Anzahl der in der Falle verbleibenden Atome als Funktion des Atom-Oberflächen-Abstandes aufgetragen ist. Bei Abständen kleiner als etwa $2\mu\text{m}$ dominiert die Casimir–Polder-Kraft gegenüber der magnetischen Kraft und die Atome werden aus der Falle an die Oberfläche gezogen.

Ein weiteres Beispiel, in dem Casimir–Polder-Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle spielen, ist die Atom- und Molekülinterferometrie, in der anstelle Licht Materiewellen zur Interferenz gebracht werden. Damit können zum einen grundlegende Aussagen der Quantenmechanik wie beispielsweise der Prozess der Dekohärenz genau untersucht werden, zum anderen lassen sich präzise Messungen von fundamentalen physikalischen Konstanten wie der Gravitationskonstanten G durchführen. Beim Durchgang der Atome oder Moleküle durch das Beugungsgitter werden jedoch nicht nur die Interferenz

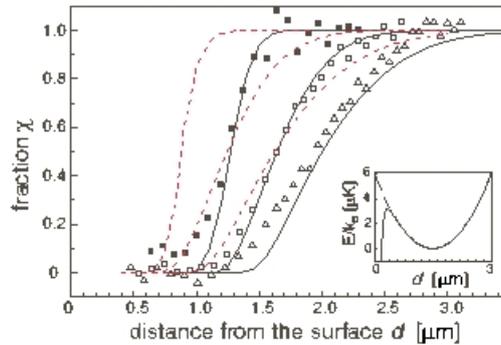


Abbildung 4.7: Anteil der in der Falle verbleibenden Atome als Funktion des Abstands zur Oberfläche [aus Lin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 050404 (2004).]

durch die Wellennatur der Materiewellen auftreten, sondern die exakte Phasenlage des Interferenzmusters wird durch die Wechselwirkungen der Atome bzw. Moleküle mit den Gitterstäben bestimmt. Die typischen Spaltbrei-

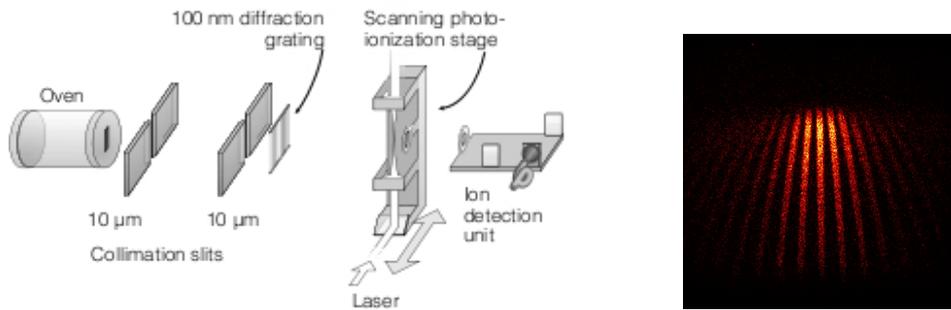


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau eines Talbot-Lau-Interferometers (links) und Detektorspuren von vielen Phthalocyanin-Molekülen nach dem Durchgang durch das Interferometer (figures courtesy M. Arndt).

ten liegen dabei in der Größenordnung von 100nm und darunter. Da beim Durchgang der Moleküle effektiv alle Abstände bis zum direkten Kontakt mit der Wand gesampelt werden, ist eine genaue Kenntnis der Atom-Wand-Wechselwirkung für die Interpretation der Interferenzmuster unerlässlich.

4.2.3 van der Waals-Kraft

Im Falle der Wechselwirkung zweier mikroskopischer Objekte, also zweier Atome oder Moleküle, tritt ebenfalls durch den Austausch virtueller Photonen eine Kraftwirkung auf, die als van der Waals-Kraft bezeichnet wird (Abb. 4.9). Um wiederum eine störungstheoretische Behandlung dieser Wech-

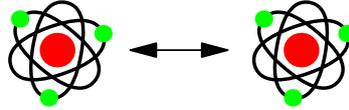


Abbildung 4.9: Als van der Waals-Kraft wird die durch die Fluktuationen des elektromagnetischen Feldes vermittelte Dispersionskraft zwischen zwei Atomen bzw. Molekülen bezeichnet.

selwirkung angehen zu können, benötigen wir einen Hamiltonian, der die Evolution beider Atome sowie deren Wechselwirkung mit dem quantisierten Strahlungsfeld beschreibt. Dazu schreiben wir

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_A^2}{2m_A} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_B^2}{2m_B} + \hat{H}_A^{\text{int}} + \hat{H}_B^{\text{int}} + \hat{H}_F + \hat{H}_{AF} + \hat{H}_{BF}, \quad (4.63)$$

wobei $\hat{\mathbf{p}}_{A,B}^2/(2m_{A,B}) + \hat{H}_{A,B}^{\text{int}}$ jeweils die Dynamik der isolierten Atome A und B beschreiben, \hat{H}_F das Strahlungsfeld in Anwesenheit makroskopischer Körper und \hat{H}_{AF} und \hat{H}_{BF} jeweils die individuellen Wechselwirkungen der Atome mit dem Strahlungsfeld.

Im Sinne der Born–Oppenheimer-Näherung, bei der die (langsame) Dynamik der Schwerpunktskoordinaten von der (schnelleren) Elektronendynamik getrennt wird, findet man daraus einen effektiven Hamiltonian durch Ausintegration der internen atomaren Dynamik zu

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_A^2}{2m_A} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_B^2}{2m_B} + E + \Delta E. \quad (4.64)$$

Hier sind E die Energie der ungekoppelten Atome und des Feldes und ΔE die Energieverschiebung

$$\Delta E = \Delta E_0 + \Delta E(\hat{\mathbf{r}}_A) + \Delta E(\hat{\mathbf{r}}_B) + \Delta E(\hat{\mathbf{r}}_A, \hat{\mathbf{r}}_B). \quad (4.65)$$

Diese besteht aus einem ortsunabhängigen Anteil ΔE_0 , also der Lambverschiebung im freien Raum, zwei Anteilen, die jeweils nur von der Position

eines Atoms abhängen ($\Delta E(\hat{\mathbf{r}}_A)$ und $\Delta E(\hat{\mathbf{r}}_B)$) und einem echten Zwei-Atom-Anteil $\Delta E(\hat{\mathbf{r}}_A, \hat{\mathbf{r}}_B)$.

Wir werden nun die Energieverschiebung ΔE aus der Störungstheorie berechnen und überlegen zunächst, welche Ordnung dazu notwendig ist. Im Zusammenhang mit der Casimir–Polder-Wechselwirkung hatten wir schon gesehen, dass für Wechselwirkungshamiltonians der Form $\hat{H}_{A,BF} = -\hat{\mathbf{d}}_{A,B} \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_{A,B})$ die erste Ordnung nicht beitragen kann, weil die Diagonalelemente alle verschwinden. In zweiter Ordnung wissen wir, dass die Störungstheorie gerade die Casimir–Polder-Energie liefert, die auf individuelle Atome wirkt. Man überzeugt sich leicht, dass man keine intermediären Zustände finden kann, so dass in zweiter Ordnung beide Atome miteinander koppeln können. In dritter Ordnung kann man niemals durch drei Dipolübergänge zum selben atomaren Ausgangszustand zurückgelangen, also kann eine echte Zwei-Atom-Wechselwirkung erst in vierter Ordnung Störungstheorie auftreten. Wir müssen also

$$\begin{aligned} \Delta E_G^{(4)}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = & \sum_{I,II,III \neq G} \frac{\langle G | \hat{H}_{AF} + \hat{H}_{BF} | III \rangle \langle III | \hat{H}_{AF} + \hat{H}_{BF} | II \rangle}{(E_G - E_{III})} \\ & \times \frac{\langle II | \hat{H}_{AF} + \hat{H}_{BF} | I \rangle \langle I | \hat{H}_{AF} + \hat{H}_{BF} | G \rangle}{(E_G - E_{II})(E_G - E_I)} \end{aligned} \quad (4.66)$$

berechnen, wobei wiederum $|G\rangle = |0_A\rangle|0_B\rangle|\{0\}\rangle$ den Grundzustand beider Atome und des Strahlungsfeldes bezeichnet. Dabei müssen die intermediären Zustände $|I\rangle$ und $|III\rangle$ so gewählt werden, dass jeweils eines der Atome und ein einzelnes Quantum des Strahlungsfeldes angeregt wird. Für den Zustand $|II\rangle$ gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Entweder beide Atome sind im Grundzustand und zwei Quanten der Strahlungsfeldes sind angeregt, wobei der Zweiphotonenzustand mit $|\mathbf{1}(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{1}(\mathbf{r}', \omega')\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{r}, \omega)\hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{r}', \omega')|\{0\}\rangle$ bezeichnet wird,
- oder beide Atome sind angeregt und das Strahlungsfeld ist im Grundzustand,
- oder beide Atome und zwei Quanten des Strahlungsfeldes sind angeregt.

Wenn man noch fordert, dass beide Atome jeweils genau zwei Dipolübergänge durchführen, dann gibt es insgesamt 10 mögliche Kombinationen für die intermediären Zustände, die in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind.

Kombination	$ I\rangle$	$ II\rangle$	$ III\rangle$
(1)	$ k_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_1\rangle$	$ 0_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_2, \mathbf{1}_3\rangle$	$ 0_A, l_B\rangle \mathbf{1}_4\rangle$
(2)	$ k_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_1\rangle$	$ k_A, l_B\rangle \{0\}\rangle$	$ k_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_2\rangle$
(3)	$ k_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_1\rangle$	$ k_A, l_B\rangle \{0\}\rangle$	$ 0_A, l_B\rangle \mathbf{1}_2\rangle$
(4)	$ k_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_1\rangle$	$ k_A, l_B\rangle \mathbf{1}_2, \mathbf{1}_3\rangle$	$ k_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_4\rangle$
(5)	$ k_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_1\rangle$	$ k_A, l_B\rangle \mathbf{1}_2, \mathbf{1}_3\rangle$	$ 0_A, l_B\rangle \mathbf{1}_4\rangle$
(6)	$ 0_A, l_B\rangle \mathbf{1}_1\rangle$	$ 0_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_2, \mathbf{1}_3\rangle$	$ k_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_4\rangle$
(7)	$ 0_A, l_B\rangle \mathbf{1}_1\rangle$	$ k_A, l_B\rangle \{0\}\rangle$	$ k_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_2\rangle$
(8)	$ 0_A, l_B\rangle \mathbf{1}_1\rangle$	$ k_A, l_B\rangle \{0\}\rangle$	$ 0_A, l_B\rangle \mathbf{1}_2\rangle$
(9)	$ 0_A, l_B\rangle \mathbf{1}_1\rangle$	$ k_A, l_B\rangle \mathbf{1}_2, \mathbf{1}_3\rangle$	$ k_A, 0_B\rangle \mathbf{1}_4\rangle$
(10)	$ 0_A, l_B\rangle \mathbf{1}_1\rangle$	$ k_A, l_B\rangle \mathbf{1}_2, \mathbf{1}_3\rangle$	$ 0_A, l_B\rangle \mathbf{1}_4\rangle$

Tabelle 4.1: Intermediäre Zustände, die zur Zwei-Atom-Wechselwirkung beitragen. Die Notation ist eine Kurzform für $|\mathbf{1}_i\rangle = |\mathbf{1}(\mathbf{r}_i, \omega_i)\rangle$ bzw. $|\mathbf{1}_i, \mathbf{1}_j\rangle = |\mathbf{1}(\mathbf{r}_i, \omega_i), \mathbf{1}(\mathbf{r}_j, \omega_j)\rangle$.

Zusätzlich zu Matrixelementen, die zu Dipolübergängen zwischen Zuständen mit keiner und einer Anregung des Strahlungsfeldes gehören, gibt es nun auch Dipolübergänge zwischen Zuständen mit einer und zwei Anregungen. Erstere haben wir bei der Casimir-Polder-Wechselwirkung schon berechnet, letztere erhält man zu

$$\begin{aligned}
& \langle k_A | \langle \mathbf{1}_{i_1}(\mathbf{r}_1, \omega_1) | - \hat{\mathbf{d}}_A \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_A) | \mathbf{1}_{i_2}(\mathbf{r}_2, \omega_2) \rangle | \mathbf{1}_{i_3}(\mathbf{r}_3, \omega_3) \rangle | 0_A \rangle \\
&= -i \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi\epsilon_0}} \epsilon_I(\mathbf{r}_2, \omega_2) \frac{\omega_2^2}{c^2} [\mathbf{d}_A^{k_0} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_2, \omega_2)]_{i_2} \delta_{i_1 i_3} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \delta(\omega_1 - \omega_3) \\
&\quad -i \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi\epsilon_0}} \epsilon_I(\mathbf{r}_3, \omega_3) \frac{\omega_3^2}{c^2} [\mathbf{d}_A^{k_0} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_3, \omega_3)]_{i_3} \delta_{i_1 i_2} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(\omega_1 - \omega_2).
\end{aligned} \tag{4.67}$$

Diese beiden Terme gehören zu Feynman-Diagrammen, in denen jeweils nur ein Photon erzeugt bzw. vernichtet wird und das andere ungestört propagiert. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 4.10(a) dargestellt.

Setzt man diese Matrixelemente in die Energieverschiebung (4.66) ein, multipliziert alles aus und wertet die δ -Funktionen aus, so erhält man beispielsweise für die Kombination (1) der intermediären Zustände in Tab. 4.1

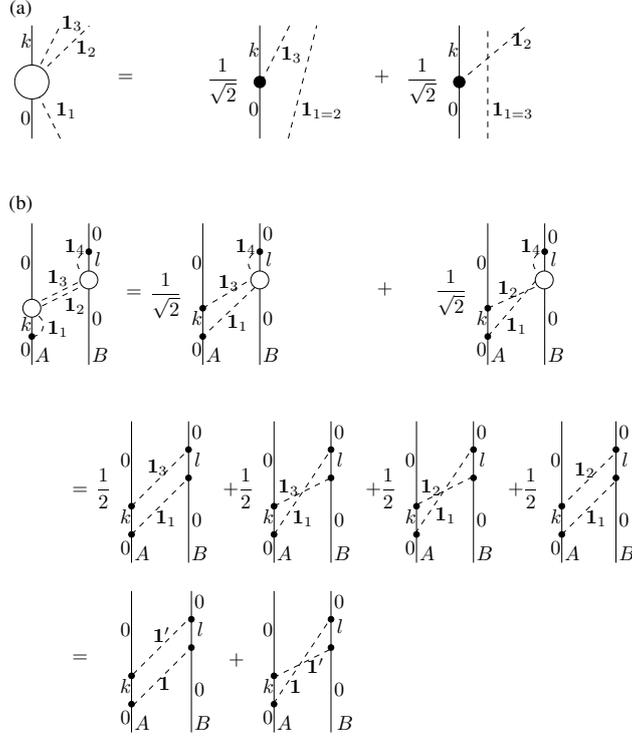


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Dreiphotonen-Wechselwirkung (a) und des Beitrages (1) zur Energieverschiebung vierter Ordnung. Durchgezogene Linien stellen interne atomare Zustände dar, gestrichelte Linien Photonen.

den Beitrag

$$\Delta E_{(1)}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = -\frac{\mu_0^2}{\hbar\pi^2} \sum_{k,l} \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty d\omega' \left(\frac{1}{D_{(1a)}} + \frac{1}{D_{(1b)}} \right) \times [\omega^2 \omega'^2 \mathbf{d}_A^{0k} \cdot \text{Im} \mathbf{G}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, \omega) \cdot \mathbf{d}_B^{0l} \mathbf{d}_A^{0k} \cdot \text{Im} \mathbf{G}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, \omega') \cdot \mathbf{d}_B^{0l}] . \quad (4.68)$$

Die Dipolübergänge mit einem und zwei Photonen mit ihren zwei Beiträgen gehen quadratisch in die Energieverschiebung ein, so dass nach Ausmultiplizieren aller Matrixelemente zunächst vier Terme entstehen. Dabei sind jeweils zwei Terme gleich, so dass insgesamt nur zwei unterschiedliche Beiträge zur Energieverschiebung beitragen (siehe Abb. 4.10(b)). Nimmt man

Kombination	Nenner
(1)	$D_{(1a)} = (\omega_A^k + \omega)(\omega + \omega')(\omega_B^l + \omega')$, $D_{(1b)} = (\omega_A^k + \omega)(\omega + \omega')(\omega_B^l + \omega)$
(2)	$D_{(2)} = (\omega_A^k + \omega)(\omega_A^k + \omega_B^l)(\omega_A^k + \omega')$
(3)	$D_{(3)} = (\omega_A^k + \omega)(\omega_A^k + \omega_B^l)(\omega_B^l + \omega')$
(4)	$D_{(4a)} = (\omega_A^k + \omega)(\omega_A^k + \omega_B^l + \omega + \omega')(\omega_A^k + \omega')$
(5)	$D_{(5a)} = (\omega_A^k + \omega)(\omega_A^k + \omega_B^l + \omega' + \omega')(\omega_B^k + \omega)$
(6)	$D_{(6a)} = (\omega_B^l + \omega)(\omega + \omega')(\omega_A^k + \omega')$, $D_{(6b)} = (\omega_B^l + \omega)(\omega + \omega')(\omega_A^k + \omega)$
(7)	$D_{(7)} = (\omega_B^l + \omega)(\omega_A^k + \omega_B^l)(\omega_A^k + \omega')$
(8)	$D_{(8)} = (\omega_B^l + \omega)(\omega_A^k + \omega_B^l)(\omega_B^l + \omega')$
(9)	$D_{(9a)} = (\omega_B^l + \omega)(\omega_A^k + \omega_B^l + \omega + \omega')(\omega_A^k + \omega)$
(10)	$D_{(10a)} = (\omega_B^l + \omega)(\omega_A^k + \omega_B^l + \omega + \omega')(\omega_B^l + \omega')$

Tabelle 4.2: Frequenznenner, die zu den Beiträgen der verschiedenen Kombinationen intermediärer Zustände aus Tab. 4.1 gehören.

reelle Dipolmomente an, so unterscheiden sich die beiden Beiträge nur durch die Frequenznenner $D_{(1a)}$ und $D_{(1b)}$, die in Tabelle 4.2 aufgelistet sind.

Schaut man sich alle Diagramme an (Abb. 4.11), so erkennt man weiterhin, dass sich einige der Beiträge vierter Ordnung am Ende doch wieder als solche schreiben lassen, die zwei getrennte Zweiphotonenprozesse darstellen. Dies sind gerade die Diagramme (4b), (5b), (9b) und (10b), die damit nicht zur van der Waals-Wechselwirkung beitragen. Das vollständige van der Waals-Potential

$$U(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = \Delta E_G^{(4)}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = \sum_{i=1}^{10} \Delta E_{(i)} \quad (4.69)$$

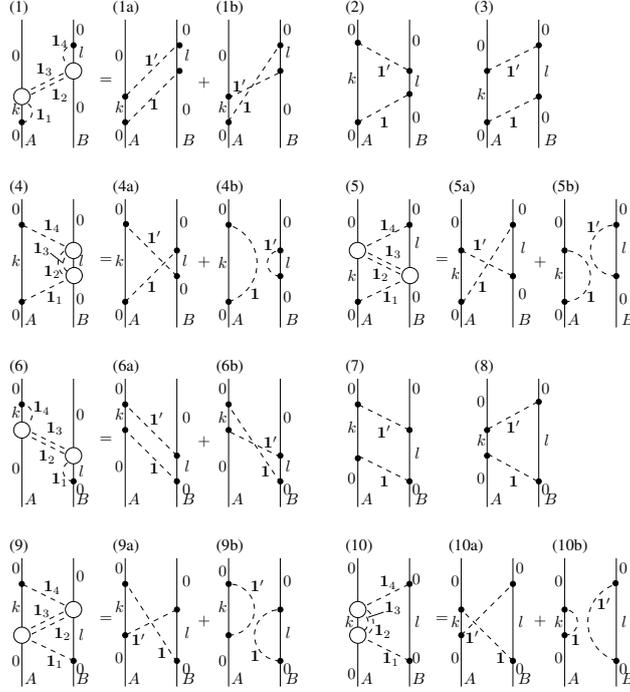


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung aller Zwei-Atom-Beiträge zur Energieverschiebung in vierter Ordnung Störungstheorie.

erhält man durch Aufsummierung aller Diagramme mithilfe der Identität

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty d\omega' \left[\frac{1}{D_{(1a)}} + \frac{1}{D_{(1b)}} + \frac{1}{D_{(2)}} + \frac{1}{D_{(3)}} + \frac{1}{D_{(4)}} + \frac{1}{D_{(5)}} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{D_{(6a)}} + \frac{1}{D_{(6b)}} + \frac{1}{D_{(7)}} + \frac{1}{D_{(8)}} + \frac{1}{D_{(9)}} + \frac{1}{D_{(10)}} \right] f(\omega, \omega') \\
& = \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty d\omega' \frac{4(\omega_A^k + \omega_B^l + \omega)}{(\omega_A^k + \omega_B^l)(\omega_A^k + \omega)(\omega_B^l + \omega)} \left(\frac{1}{\omega + \omega'} + \frac{1}{\omega - \omega'} \right) f(\omega, \omega'),
\end{aligned} \tag{4.70}$$

die aus der Symmetrie der Integranden folgt, die in die Funktionen $f(\omega, \omega')$ eingehen. Eines der beiden Frequenzintegrale kann noch ausgewertet werden,

indem man verwendet, dass

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} d\omega' \omega' \left(\frac{1}{\omega + \omega'} + \frac{1}{\omega - \omega'} \right) \text{Im} \mathbf{G}(\mathbf{r}_B, \mathbf{r}_A, \omega') \\ &= -\frac{\pi}{2} \omega [\mathbf{G}(\mathbf{r}_B, \mathbf{r}_A, \omega) + \mathbf{G}^*(\mathbf{r}_B, \mathbf{r}_A, \omega)] \end{aligned} \quad (4.71)$$

gilt. Nach der Wick-Rotation, also dem Umklappen der Frequenzintegration auf die imaginäre Achse findet man das Ergebnis

$$U(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = -\frac{\hbar \mu_0^2}{2\pi} \int_0^{\infty} d\xi \xi^4 \text{Tr} [\boldsymbol{\alpha}_A(i\xi) \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, i\xi) \cdot \boldsymbol{\alpha}_B(i\xi) \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}_B, \mathbf{r}_A, i\xi)] \quad (4.72)$$

für das van der Waals-Potential zweier Atome im Grundzustand.

An Gleichung (4.72) sind mehrere Dinge zu bemerken. Zum einen kann man die Gleichung von rechts aus als Propagatorbeziehung lesen. Startend vom Ort \mathbf{r}_A des Atoms A propagiert ein virtuelles Photon mit imaginärer Frequenz $i\xi$ zum Ort \mathbf{r}_B des Atoms B . Dort wechselwirkt es mit der Polarisierbarkeit $\boldsymbol{\alpha}_B(i\xi)$ des Atoms B . Dann propagiert das virtuelle Photon zurück zu Atom A , wechselwirkt dort mit der Polarisierbarkeit $\boldsymbol{\alpha}_A(i\xi)$ des Atoms A , die Spur vervollständigt den Zyklus. Zum anderen ist zu bemerken, dass wir keinerlei Annahmen über die Greensche Funktion und deren Aufteilung in Freiraumanteil und Streuanteil gemacht haben.

van der Waals-Potential im freien Raum

In der Tat werden wir zunächst nur den Freiraumanteil genauer betrachten, also die Wechselwirkung, die zwei Atome oder Moleküle im freien Raum miteinander ausüben. Dazu setzen wir die Greensche Funktion $\mathbf{G}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ [Gl. (2.107)] ein und nehmen beide Atome als isotrop an, wir setzen also $\boldsymbol{\alpha}(i\xi) = \alpha(i\xi) \mathbf{I}$. Nach Ausführen und Vereinfachen der Spur des Produktes der Greenschen Funktionen erhält man

$$U(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = -\frac{\hbar}{16\pi^3 \varepsilon_0^2 r_{AB}^6} \int_0^{\infty} d\xi \alpha_A(i\xi) \alpha_B(i\xi) g(\xi r_{AB}/c) \quad (4.73)$$

mit der Funktion

$$g(x) = e^{-2x} (3 + 6x + 5x^2 + 2x^3 + x^4). \quad (4.74)$$

Der Abstand der Atome wird mit $r_{AB} = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|$ bezeichnet.

Im retardierten Grenzfall $r_{AB} \gg c/\omega_{\min}$ kann man zeigen, dass das Potential sehr gut durch

$$U(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = -\frac{23\hbar c\alpha_A(0)\alpha_B(0)}{64\pi^3\epsilon_0^2 r_{AB}^7} \quad (4.75)$$

approximiert wird. In diesem Fall geht das Potential also mit der inversen siebten Potenz des Atomabstands.

Im nichtretardierten Grenzfall $r_{AB} \ll c/\omega_{\max}$ reicht es aus, von der Funktion $g(x)$ nur $g(0) = 3$ mitzunehmen und man erhält

$$U(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = -\frac{3\hbar}{16\pi^3\epsilon_0^2 r_{AB}^6} \int_0^\infty d\xi \alpha_A(i\xi)\alpha_B(i\xi) = -\frac{C_6}{r_{AB}^6}. \quad (4.76)$$

Wie auch bei allen anderen Dispersionskräften skaliert die van der Waals-Wechselwirkung mit einer geringeren Potenz, diesmal wie die inverse sechste Potenz des Atomabstands. Die Proportionalitätskonstante hat in der Literatur die Bezeichnung C_6 und hängt nur vom Überlappintegral der beiden Polarisierbarkeiten ab. Der starke Abfall der van der Waals-Wechselwirkung mit dem Abstand impliziert, dass nur bei sehr kleinen Abständen, wie sie innerhalb von Molekülen auftreten, ein nachweisbarer Effekt zu erwarten ist. In der Tat ist aber die van der Waals-Wechselwirkung ein wesentlicher Beitrag zur Bindungsenergie von Molekülen⁴.

Rydbergblockade

Die van der Waals-Wechselwirkung kann trotz ihrer kurzen Reichweite in ausgewählten Situationen zu messbaren Effekten führen, im Extremfall sogar bei Atomabständen von mehreren Mikrometern. Dies ist bei der Wechselwirkung von hochangeregten Rydbergatomen der Fall, deren C_6 -Koeffizient stark von der Hauptquantenzahl n abhängt. Dazu schauen wir uns die Polarisierbarkeit eines Atoms noch einmal genauer an. Sie lautet ja

$$\alpha_m(i\xi) = \frac{2}{\hbar} \sum_k \frac{\omega_{km} |\mathbf{d}_{km}|^2}{\omega_{km}^2 + \xi^2} \quad (4.77)$$

⁴Die van der Waals-Wechselwirkung ist unbedingt notwendig, um überhaupt die Bindung von Molekülen erklären zu können. Viele approximative numerische Verfahren (z.B. DFT) nehmen lokale Basisfunktionen zur Entwicklung der Molekülwellenfunktionen an. Die Annahme der Lokalität bringt aber mit sich, dass die Bindungsenergie stark unterschätzt wird.

für ein Atom in einem Zustand m . Die Dipolmomente benachbarter hochangeregter Zustände skalieren mit der Hauptquantenzahl wie $|\mathbf{d}_{kn}| \propto n^2$ und die Übergangsenergien zwischen ihnen wie $\omega_{km} \propto n^{-3}$. Jede Polarisierbarkeit skaliert also wie $\alpha_{kn}(i\xi) \propto n^7$. Nach Integration über die imaginäre Frequenz zweier solcher Polarisierbarkeiten bleibt noch ein van der Waals-Koeffizient $C_6 \propto n^{11}$.

Versucht man nun, zwei benachbarte Atome gleichzeitig aus dem Grundzustand in einen Rydbergzustand anzuregen, von denen sich eines schon in einem Rydbergzustand befindet, werden deren Energieniveaus um die van der Waals-Energie gegen die Laserresonanz verschoben, und das zweite Atom ist nicht mehr resonant mit der Laseranregung (Abb. 4.12).

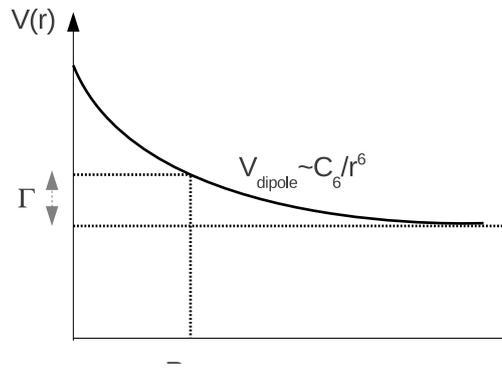


Abbildung 4.12: Kritischer Radius, bei der durch die van der Waals-Wechselwirkung die Anregung eines zweiten Rydbergatoms blockiert wird.

Wenn die Niveaushiftung größer ist als die Linienbreite des Laser, kann das zweite Atom nicht mehr angeregt werden. Das erste Rydbergatom blockiert sozusagen alle Rydberganregungen in seiner Umgebung. Den kritischen Blockaderadius erhält man durch Gleichsetzen der van der Waals-Verschiebung an diesem Abstand mit der Linienbreite des Lasers,

$$R_{\text{krit}} = \sqrt[6]{\frac{C_6}{\hbar\Gamma}}. \quad (4.78)$$

Für Alkaliatome mit $n \approx 50$ liegt der Blockaderadius in der Größenordnung von mehreren Mikrometern. Erst vor Kurzem wurden unter anderem in Rostock auch Rydbergblockade in Halbleiterexzitonen nachgewiesen.

van der Waals-Cluster

Die van der Waals-Wechselwirkung ist bei manchen Molekülen sogar die einzige anziehende Wechselwirkung, die zu einer Bindung führt. Solche Moleküle nennt man auch van der Waals-Cluster. Beispiele dafür sind Edelgascluster oder auch solche, die aus Elementen der zweiten Hauptgruppe wie Magnesium gebildet werden. Am beeindruckendsten ist wohl das Heliumdimer, das eine Bindungsenergie von nur 1.1mK besitzt und einen mittleren Atomabstand von 52Å aufweist. Damit ist das Heliumdimer das mit Abstand größte zweiatomige Grundzustandsmolekül, das es gibt. In Abb. 4.13 ist dessen Wellenfunktion dargestellt. Allerdings benötigt man zur exakten Berechnung des

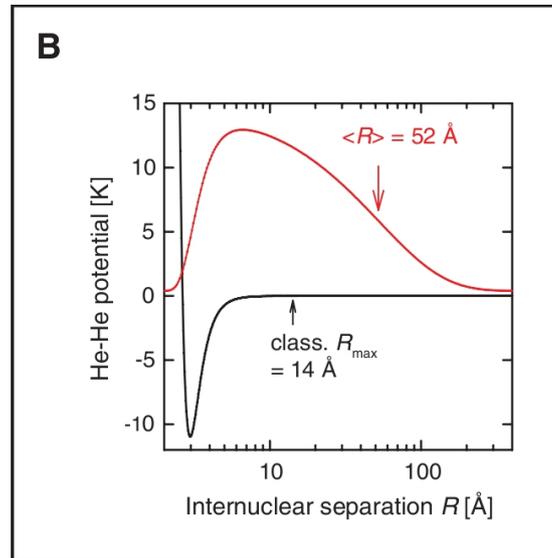


Abbildung 4.13: Bindungspotential und Wellenfunktion des Heliumdimers. Der langreichweitige, anziehende Teil des Potential ist durch die van der Waals-Wechselwirkung bestimmt. Figure taken from B.S. Zhao *et al.*, Science **331**, 892 (2011).

van der Waals-Potentials nicht nur die Dipolwechselwirkung, sondern eine Reihe höherer Multipolwechselwirkungen, die aber in analoger Weise berechnet werden können.

Das Molekülpotential, das in Abb. 4.13 gezeigt ist, besteht aus zwei Komponenten. Der kurzreichweitige, abstoßende Anteil ist gegeben durch die Aus-

tauschwechselwirkung, die immer dann dominant wird, wenn die Elektronenhüllen zweier Atome überlappen. Der (in diesem Fall) langreichweitige Anteil ist bestimmt durch die van der Waals-Wechselwirkung, die zu sehr hohen Multipolordnungen mitgenommen werden muss. Ein Modellpotential, das sehr häufig verwendet wird, ist das sogenannte Tang-Toennies-Yiu (TTY)-Potential⁵,

$$V(R) = V_{\text{ex}} + V_{\text{disp}} \quad (4.79)$$

mit

$$V_{\text{ex}}(R) = DR^{7/2\beta-1}e^{-2\beta R} \quad (4.80)$$

und

$$V_{\text{disp}}(R) = \sum_{n=3}^N f_{2n}(R)C_{2n}R^{-2n}. \quad (4.81)$$

Hierbei ist $\beta = \sqrt{2\epsilon}$ mit der Ionisierungsenergie $\epsilon = 24,5876\text{eV}$ des Heliums und $D = 7.449$ ein numerischer Vorfaktor. Die Abschneidefunktionen $f_{2n}(R)$ für die van der Waals-Wechselwirkung werden dabei als

$$f_{2n}(R) = 1 - e^{-bR} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \quad (4.82)$$

gewählt, wobei $b(R) = -d/dR \ln V_{\text{ex}}(R) = 2\beta - [(7/2\beta) - 1]/R$ die Reichweite der Austauschwechselwirkung beschreibt. Die Dispersionskoeffizienten C_{2n} müssen dabei bis etwa $2n = 24$ ausgerechnet werden, um mit dem Experiment vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Die C_{2n} setzen sich hier aus Multipolen verschiedener Ordnung l, l' zusammen, für die $n = l + l' + 1$ gilt, wobei $l = 1$ für Dipole, $l = 2$ für Quadrupole, $l = 3$ für Oktupole usw. stehen.

Modifikation von van der Waals-Potentialen durch Oberflächen

Die Interpretation, die wir für das van der Waals-Potential (4.72) gegeben haben, bezog sich auf die Propagation virtueller Photonen (mit imaginärer Frequenz $\omega = i\xi$) zwischen den Atomen A und B . Im freien Raum hieß das, dass die Photonen auf geradlinigem Wege zwischen den Atomen ausgetauscht werden. Werden nun makroskopische Körper und damit Oberflächen

⁵Diese Form des Dimerpotentials wurde zuerst von K.T. Tang, J.P. Toennies, and C.L. Yiu, Phys. Rev. Lett. **74**, 1546 (1995) eingeführt.

ins Spiel gebracht, so werden die Photonpropagatoren und damit die Dispersionswechselwirkung der Atome modifiziert. Formal wird die Modifikation dadurch beschrieben, dass die Greensche Funktion in einen Freiraumanteil und einen Streuanteil zerlegt wird, $\mathbf{G} = \mathbf{G}^{(0)} + \mathbf{G}^{(S)}$, wobei letzterer die Reflexion virtueller Photonen an der Grenzfläche zum makroskopischen Körper beschreibt.

Im nichtretardierte Grenzfall kann man sich die Auswirkungen einer Oberfläche wieder über die Ausbildung von Spiegeldipolen illustrieren (siehe Abb. 4.14). Stellen wir uns einen perfekten Spiegel, wie in der Abbildung

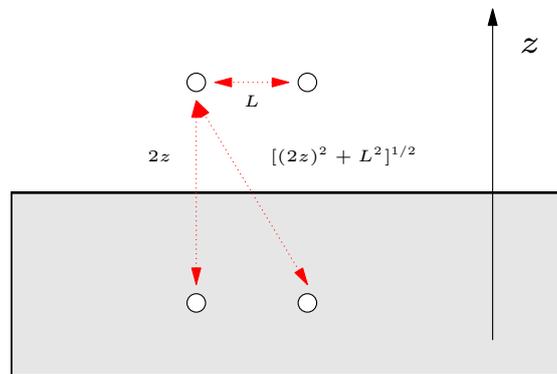


Abbildung 4.14: Van der Waals-Wechselwirkung zweier Atome an einem perfekten Spiegel. Die Dipole wechselwirken zusätzlich mit den Spiegeldipolen in der Platte.

dargestellt, vor, so dass wir leicht eine Konstruktion der Spiegeldipole vornehmen können. Die Reflexion der virtuellen Photonen an der Platte kann man sich nun wie eine geradlinige Propagation zu einem der Spiegeldipole vorstellen. Mit anderen Worten, zu der van der Waals-Wechselwirkung im freien Raum kommt hier noch das Analogon der Wechselwirkung eines der Atome mit dem Spiegeldipol des jeweils anderen Atoms hinzu⁶. Man kann zeigen, dass eine parallele Anordnung der Atome, wie in Abb. 4.14 dargestellt, verringert das van der Waals-Potential, während eine vertikale Anordnung der Atome eine Verstärkung des Potentials mit sich führt.

⁶Die Analogie stimmt nicht hundertprozentig. Man kann zwar nicht einfach die van der Waals-Wechselwirkungen aufaddieren, aber bis auf numerische Vorfaktoren stimmt das im Wesentlichen.

Diese Beobachtung impliziert, dass es möglich sein muss, auch interatomare Wechselwirkungen durch Umgebungen zu beeinflussen. Es ist aber auch klar, dass die Modifikation nur dann signifikant wird, wenn die Weglänge der Propagation der reflektierten Photonen etwa gleich der direkten Propagation ist. Dies lässt sich aber aufgrund der extrem kurzen Reichweite der Wechselwirkung nur dann erreichen, wenn der Atom-Oberflächen-Abstand in dieselbe Größenordnung wie der interatomare Abstand kommt. In gewöhnlichen Molekülen ist das schwer zu erreichen, da Atom-Oberflächen-Abstände von einem Nanometer oder darunter nur schwer möglich sind, ohne elektronischen Überlapp mit der Oberfläche und damit Adsorption und (kovalente) Bindung zu realisieren.

Trotzdem gibt es zwei Szenarien, in denen man sich einen Einfluss umgebender Medien auf die van der Waals-Wechselwirkung gut vorstellen kann: Da ist zum einen das Heliumdimer mit seinem enormen Gleichgewichtsabstand von 52Å. Wenn es möglich wäre, das Dimer etwa 5nm an eine Oberfläche heranzubringen, sollte es also durch die Veränderung der C_{2n} -Koeffizienten zu einer Modifizierung der Bindungsenergie und Bindungslänge kommen. Problematisch ist sicherlich, das Heliumdimer bei einem solchen Abstand dauerhaft zu halten, also zu fangen. Bleibt also nur, eine temporäre Annäherung zu realisieren. Dies kann beispielsweise beim Prozess der Quantenreflexion geschehen, bei der mikroskopische Objekte berührungslos an einer makroskopischen Oberfläche gestreut werden, wobei der minimal erreichte Abstand durch die Teilchengeschwindigkeit eingestellt werden kann.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, die van der Waals-Wechselwirkung so stark zu überhöhen, dass sie auch bei größeren Abständen noch wirkt. Das kann durch die Anregung von Atomen in Rydbergzustände geschehen, wo wir gesehen haben, dass der van der Waals-Koeffizient C_6 mit n^{11} anwächst und noch bei atomaren Abständen von mehreren Mikrometern zu Energieverschiebungen in der Größenordnung von MHz führt. Damit reichen auch Strukturen in der Größenordnung von Mikrometern aus, um die interatomare Wechselwirkung zu steuern und so beispielsweise den Blockaderadius zu modifizieren. Dazu kann man atomaren Dampf in Hohlfasern einsperren und von außen in Rydbergzustände anheben. Den veränderten Blockaderadius detektiert man über die Transmissions- bzw. Absorptionseigenschaften des Dampfes. In dieser Weise wurden auch erstmals Rydbergzustände in Halbleiterexzitonen nachgewiesen. Durch den Blockadeeffekt verändert sich die Dichte der anregbaren bzw. angeregten Exzitonen, was sich direkt auf die Transmission eines mit einem Rydbergübergang resonanten Lasers auswirkt.

4.3 Quantenreflexion an Oberflächen

Zum Abschluss betrachten wir noch den Effekt der Quantenreflexion ein wenig genauer. Wir hatten bemerkt, dass es sich dabei um eine berührungslose Reflexion handelt, bei der die reflektierten Atome niemals mit der Oberfläche in direkten Kontakt getreten sind. Dies ist ein reiner Quanteneffekt, den wir in zwei Schritten erklären wollen. Nehmen wir zunächst die idealisierte Situation an, die in Abb. 4.15 dargestellt ist. Ein quantenmechanisches

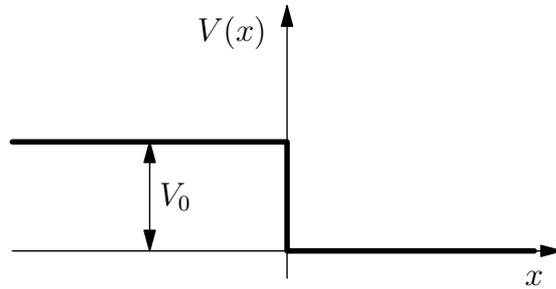


Abbildung 4.15: Potentialstufe der Höhe V_0 , an der ein von links einlaufendes quantenmechanisches Objekt reflektiert wird.

Objekt laufe von links auf die Potentialstufe zu. Schreiben wir die Wellenfunktionen in den beiden Regionen $x > 0$ und $x < 0$ auf, so folgt aus der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.83)$$

mit $V(x) = V_0\Theta(-x)$ sofort, dass die Wellenfunktionen aus

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{\pm iqx} & , \quad x < 0 \\ e^{\pm ikx} & , \quad x > 0 \end{cases} \quad (4.84)$$

mit $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $q = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$ zusammengesetzt werden müssen. Wenn nun ein Teilchen von links ($x < 0$) mit $q > 0$ auf die Potentialstufe zufliegt, ist seine Wellenfunktion demnach

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{iqx} + r e^{-iqx} & , \quad x < 0 \\ t e^{\pm ikx} & , \quad x > 0 \end{cases} \quad (4.85)$$

mit den Reflexions- und Transmissionskoeffizienten r und t . Aus der Stetigkeit der Wellenfunktion und deren erster Ableitung bei $x = 0$ folgen dann sofort die Bedingungen

$$1 + r = t \quad \text{und} \quad iq(1 - r) = ikt. \quad (4.86)$$

Die Reflexionswahrscheinlichkeit ist somit

$$R = |r|^2 = \left(\frac{q - k}{q + k} \right)^2. \quad (4.87)$$

Entwickelt man R für kleine Energie $E - V_0$ des einlaufenden Teilchens, so erhält man

$$R \simeq 1 - 4 \frac{E - V_0}{V_0}. \quad (4.88)$$

Für kleine kinetische Energie, das heisst, für geringe Geschwindigkeit des einlaufenden Teilchens geht die Reflexionswahrscheinlichkeit gegen Eins, während man für ein klassisches Teilchen natürlich für alle Geschwindigkeiten eine verschwindende Reflexion erwarten würde.

Im Fall eines auf eine makroskopische Oberfläche zulaufenden polarisierbaren Teilchens muss die idealisierte Potentialstufe durch das (stetige) Casimir-Polder-Potential ersetzt werden (Abb. 4.16). In den Regionen, in

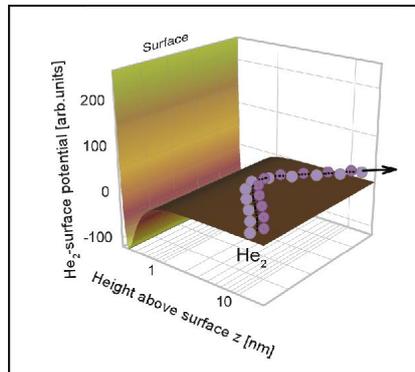


Abbildung 4.16: Quantenreflexion an einer Oberfläche, hier des Heliumdimers, findet am Casimir-Polder-Potential statt.

denen sich das Potential nicht wesentlich ändert, kann man versuchen, die

Wellenfunktion durch die WKB-Methode anzunähern. Wir schreiben also

$$\psi_{\text{WKB}} \simeq \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int^r p(r') dr'\right) \quad (4.89)$$

mit dem lokalen klassischen Impuls $p(r) = \sqrt{2m[E - V(r)]}$. Die WKB-Näherung wird schlecht, wenn sich der Impuls zu stark als Funktion von r ändert, genauer, wenn sich die sogenannte *badlands*-Funktion

$$B(r) = \frac{\hbar^2}{[p(r)]^{3/2}} \frac{d^2}{dr^2} \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \quad (4.90)$$

signifikant von Null unterscheidet. Die WKB-Lösungen sind gute Näherungen, wenn $|B(r)| \ll 1$ ist. Dies ist sicherlich so, wenn das Potential annähernd unabhängig von r ist (für $r \rightarrow \infty$), aber interessanterweise auch in der Nähe von $r = 0$, wenn das Potential schneller als $1/r^2$ für $r \rightarrow 0$ ansteigt. Das Casimir-Polder-Potential hat genau diese Eigenschaften. Quantenreflexion tritt dann in der Region auf, in der die *badlands*-Funktion nicht verschwindet, in der also die WKB-Lösungen nicht gelten und somit eine qualitative Änderung der Lösungsstruktur der Wellenfunktion auftritt. Es stellt sich heraus, dass diese Region ungefähr dort zu finden ist, wo das (anziehende) Potential in etwa gleich der kinetischen Energie des einlaufenden Teilchens ist, $E \simeq |V(r)|$. Dies ist umso erstaunlicher, als dies die klassische Reflexionsbedingung, das heisst, der klassische Umkehrpunkt, an einem abstoßenden Potential ist.

Diese *badlands*-Bedingung kann man herleiten, wenn man verlangt, dass sich die de Broglie-Wellenlänge nicht stark mit der Koordinate r verändert. Schreibt man das Casimir-Polder-Potential im nichtretardierte Grenzfall als

$$V(r) = -\frac{C_3}{r^3} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\beta}{r^3} \quad (4.91)$$

mit der Längenskala β , dann findet man die *badlands*-Funktion bei $E = 0$ zu

$$B(r) \propto \left(\frac{\beta}{r}\right)^{1/2}. \quad (4.92)$$

Offensichtlich ist also die WKB-Näherung für sehr kleine r gültig. Das Maximum nimmt die *badlands*-Funktion bei r_{max} mit $V(2r_{\text{max}}) = E$ an. Man kann zeigen⁷, dass für alle Potentiale, die schneller als $1/r^2$ für $r \rightarrow 0$ ansteigen,

⁷Für Details, siehe H. Friedrich, G. Jacoy, and C.G. Meister, Phys. Rev. A **65**, 032902 (2002).

der Reflexionskoeffizient die Form

$$|R| \stackrel{k \rightarrow 0}{\simeq} 1 - 2bk \quad (4.93)$$

annimmt, wobei der Längenparameter $b = \pi\beta$ ist. Diesen findet man durch Anpassen der WKB-Lösung an die exakte Lösung der Schrödingergleichung für $E = 0$, die man als Besselfunktionen der Art

$$\psi_1(r) = \sqrt{\frac{r}{\beta}} J_1 \left(2\sqrt{\frac{\beta}{r}} \right), \quad \psi_2(r) = -\pi \sqrt{\beta r} Y_1 \left(2\sqrt{\frac{\beta}{r}} \right) \quad (4.94)$$

findet, die die asymptotischen Eigenschaften

$$\psi_1(r) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\simeq} 1, \quad \psi_2(r) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\simeq} r \quad (4.95)$$

besitzen. Die lineare Superposition $\psi_1(r) + ik\psi_2(r)$ ist also eine Lösung der Schrödingergleichung, die bis zur Ordnung $\mathcal{O}(k^2)$ richtig ist. Für kleine Werte von r können die Besselfunktionen ebenfalls entwickelt und mit der WKB-Lösung verknüpft werden, was schließlich zu der asymptotischen Form (4.93) führt.

Die ersten Experimente von Shimizu⁸ mit Edelgasen im Jahre 2001 zeigten diese richtigen Skalierungen. Spätere Experimente der Gruppe um Wolfgang Ketterle am MIT mit einem Bose-Einstein-Kondensat aus Natriumatomen fanden dann aber Abweichungen des Reflexionskoeffizienten, der bei sehr kleinen Geschwindigkeiten nicht mehr gegen Eins ging⁹. Die Erklärung dafür liegt in den Korrelationen der Atome im Kondensat, die zu einer Abweichung der Quantenreflexionswahrscheinlichkeit von der isolierter Atome führt.

⁸F. Shimizu, Phys. Rev. Lett. **86**, 987 (2001).

⁹T.A. Pasquini, Y. Shin, C. Sanner, M. Saba, A. Schirotzek, D.E. Pritchard, and W. Ketterle, Phys. Rev. Lett. **93**, 223201 (2004).