

# Van der Waals- und Casimir-Kräfte

Christoph Bruder

## Zusammenfassung

Die bekannten van der Waals-Kräfte zwischen zwei Atomen sind nur die Spitze des Eisbergs einer ganzen Fülle von Erscheinungen: sie sind ein Spezialfall allgegenwärtiger langreichweitiger Kräfte zwischen Dielektrika oder Metallen, die durch die Quantenfluktuationen des elektromagnetischen Feldes verursacht werden.

Im folgenden sollen einige der überraschenden Eigenschaften dieser Kräfte vorgestellt werden: (a) sie sind nichtadditiv (b) sie können anziehend oder abstoßend sein und i.A. nicht durch einfache Potenzgesetze beschrieben werden (c) sie sind (mit)verantwortlich für eine Vielzahl physikalischer Phänomene, wie Adhäsion, Oberflächenspannung, Benetzung, oder das Herauskriechen von supraflüssigem Helium aus Behältern.

## 1 Einleitung

Wenn wir über Kräfte zwischen makroskopischen Körpern sprechen, so sind normalerweise entweder Gravitationskräfte oder elektromagnetische Kräfte gemeint (auch beispielsweise Federkräfte sind letztlich elektromagnetischen Ursprungs). Beide sind proportional zum Produkt der Massen bzw. zum Produkt der Gesamtladungen der beiden Körper und fallen bei großen Abständen  $R$  wie  $1/R^2$  mit dem Abstand ab. Wegen der kleinen Kopplungskonstanten sind Gravitationskräfte sehr klein und nur bei großen Massen wie Planeten oder Sternen oder in speziellen Anordnungen (Cavendish-Waage) beobachtbar.

Die elektromagnetische Wechselwirkung ist viel stärker, aber da es positive und negative Ladungen gibt, sind praktisch alle Körper elektrisch neutral. In diesem Fall gibt es zwar keine Coulomb-Wechselwirkung zwischen ihnen, trotzdem aber andere langreichweitige Kräfte elektromagnetischen Ursprungs, die auf Fluktuationseffekten beruhen. Ein Beispiel dafür ist die van der Waals-Kraft zwischen neutralen Atomen. Diese Fluktuationskräfte sind quantenmechanischen Ursprungs,

und sie treten zwischen *beliebigen* (auch ungeladenen) Körpern auf. Sie sind (mit-)verantwortlich für Phänomene wie Adhäsion und Benetzung und tragen deshalb entscheidend zu den Eigenschaften vieler Dinge bei, mit denen wir im täglichen Leben umgehen: Farben und Tinte, Lebensmittel wie Milch und Käse seien als Beispiele genannt. Die Oberflächenspannung vieler Flüssigkeiten läßt sich allein mit Hilfe der van der Waals-Wechselwirkung erklären. Alle biologischen Systeme bestehen aus Membranen, und zu den Kräften zwischen diesen Membranen trägt wieder die van der Waals-Wechselwirkung bei. Was ist die Physik dieser bemerkenswerten allgegenwärtigen Kräfte?

## 2 Van der Waals und die nach ihm benannte Kraft

J. D. van der Waals schlug 1873 ein Gasgesetz vor, um gewisse Abweichungen vom idealen Verhalten bei Messungen an Edelgasen zu erklären. Es hat für ein Mol eines Gases die Gestalt  $(P + a/V^2)(V - b) = RT$ , dabei sind  $P$  und  $V$  Druck und Volumen des Gases,  $T$  seine Temperatur, und  $R$  die Gaskonstante. Die beiden Parameter  $a$  und  $b$  beschreiben die Abweichung vom idealen Verhalten; für ein ideales Gas gilt  $a = b = 0$ . Die Konstante  $b$  ist proportional zum endliche Volumen der Atome. Die Konstante  $a$  führte van der Waals auf die Existenz einer langreichweitigen anziehenden Kraft zwischen neutralen Atomen zurück.

Diese van der Waals-Wechselwirkung (im folgenden als vdW-Wechselwirkung abgekürzt) zwischen neutralen Atomen ist eine Konsequenz elementarer Quantenmechanik. Zwar verschwindet der Erwartungswert des elektrischen Dipolmoments eines einzelnen Atoms, aber wenn wir die Kopplung der Dipoloperatoren der beiden Atome als Störung auffassen, erhalten wir einen Beitrag zur Grundzustandsenergie in Störungstheorie zweiter Ordnung, der von der Form  $V(R) = -C/R^6$  ist. Die Konstante  $C$  ist dabei proportional zum Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar$ , d.h. die so berechnete Kraft ist quantenmechanischen Ursprungs und hat kein klassisches Analogon. Außerdem ist  $C$  proportional zum Produkt der elektrischen Polarisierbarkeiten der beiden Atome.

Eine anschauliche Erklärung läßt sich wie folgt geben: beide Atome sind neutral und haben kein elektrisches Dipolmoment, d.h. der Erwartungswert des Dipoloperators ist gleich null. Das Dipolmoment ist aber Fluktuationen unterworfen, bei endlichen Temperaturen  $T > 0$  können es thermische Fluktuationen sein, wenn wir diese vorerst vernachlässigen, quantenmechanische Fluktuationen. Ein spontan entstandenes Dipolmoment des Betrags  $d_1$  im ersten Atom erzeugt ein elektrisches Feld am Ort des zweiten Atoms, dessen Größe proportional zu  $1/R^3$  ist. Durch dieses Feld wird das zweite Atom elektrisch polarisiert, d.h. trägt ebenfalls ein Dipolmoment  $d_2 \sim \alpha_2/R^3$ , dabei ist  $\alpha_2$  die elektrische Polarisierbarkeit des zweiten Atoms. Die Wechselwirkung zweier elektrischer Dipole ist proportional zu  $-d_1d_2/R^3$ . Jetzt berücksichtigen wir, daß das spontane Entstehen des Dipolmoments im ersten Atom proportional zu  $\alpha_1$  ist (eine größere Polarisierbarkeit heißt, daß eine beliebige Störung leichter zu einem spontanen Dipolmoment führen kann). Wir wollen Temperatureffekte vernachlässigen, und bei  $T = 0$  existieren nur noch Quantenfluktuationen, d.h. das spontane Dipolmoment ist außerdem proportional zum Planckschen Wirkungsquantum,  $d_1 \sim \hbar\alpha_1$ . Insgesamt bekommen wir also  $V(R) \sim -d_1d_2/R^3 = -\hbar\alpha_1\alpha_2/R^6$ , womit wir die einfache vdW-Wechselwirkung qualitativ verstanden haben.

Diese einfache Behandlung ist nur richtig, solange wir Retardierungseffekte vernachlässigen können. Damit ist folgendes gemeint: sind die Atome zu weit voneinander entfernt,  $R > ct_R$ , so ist die Zeit der Signalausbreitung von einem Atom zum andern, nämlich  $R/c$ , größer als die typische Zeitskala  $t_R = \hbar/E_{Ryd}$ , auf der das Dipolmoment fluktuiert (nach der Unbestimmtheits-Beziehung für Energie und Zeit).  $E_{Ryd}$  ist dabei die Rydberg-Energie, d.h. die Anregungsenergie eines Wasserstoffatoms. Im qualitativen Bild von vorhin kann man sagen, daß das zweite Atom erst nach einer Zeit  $R/c$  vom spontanen Dipolmoment des ersten erfährt. Es wird polarisiert, aber mittlerweile ist das erste Atom schon wieder in einem anderen Zustand, weil die typische Zeitskala für die Fluktuationen des Dipolmoments von der Ordnung  $\hbar/E_{Ryd}$  ist. Unter Berücksichtigung der Retardierungseffekte läßt sich zeigen, daß die vdW-Wechselwirkung von der Form  $V_{ret}(R) = -C_{ret}/R^7$  ist. Die Konstante  $C_{ret}$  ist (außer zu  $\hbar$ ) nun auch

proportional zur Lichtgeschwindigkeit  $c$ , wie man es für eine retardierte Wechselwirkung erwartet. Im nichtretardierten Ergebnis, das einer unendlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit entspricht, konnte natürlich kein Faktor  $c$  auftauchen.

Für kleine Abstände verhielt sich die Wechselwirkung wie  $R^{-6}$ , für große nun wie  $R^{-7}$ , d.h. das Kraftgesetz ändert sich mit dem Abstand! In welcher Entfernung erfolgt der Übergang vom einen zum anderen Gesetz? Diese Entfernung ist gegeben durch  $R \sim c\hbar/E_{Ryd} \sim 137a_0$ , dabei ist  $a_0$  der Bohrsche Radius. Für Abstände, die deutlich größer sind als 10nm, müssen wir also die retardierte Form der vdW-Wechselwirkung benutzen.

Da makroskopische Körper aus Atomen aufgebaut sind, sollte es eine der vdW-Wechselwirkung entsprechende Fluktuationswechselwirkung zwischen ihnen geben. Man könnte nun auf die Idee kommen, diese Wechselwirkung zu berechnen, indem man die Wechselwirkungen zwischen jeweils einem Atom in Körper 1 und einem Atom in Körper 2 nach den eben genannten Gesetzen einsetzt und über alle Atompaa-re summiert. Einfache Integration des  $-1/R^6$ -Potentials führt auf ein  $-1/R^3$ -Potential für die Wechselwirkung zwischen einem Atom und einem Halbraum, und auf ein  $-1/R$ -Potential im Fall einer Kugel und einem Halbraum;  $R$  ist im letzten Fall der Abstand zwischen Kugeloberfläche und Wand. Es stellt sich aber überraschenderweise heraus, daß die Methode der paarweisen Addition der Kräfte nur qualitativ richtig ist: vdW-Kräfte sind nicht additiv, d.h. es ist eine globale Beschreibung der beiden Körper und eine neue Theorie der vdW-Kraft erforderlich. Ein Grund dafür ist die Tatsache, daß die Polarisierbarkeit eines makroskopischen Körpers sich nicht aus der Summe der Polarisierbarkeiten der beteiligten Atome ergibt.

### 3 Van der Waals-Kräfte und Vakuumfluktuationen

Eine modernere Auffassung der vdW-Kraft kommt aus der Quantenfeldtheorie. Bald nach der Ausarbeitung der Quantenmechanik begannen Versuche, auch die klassische Elektrodynamik zu „quantisieren“. Das elektromagnetische Feld in einem Resonator läßt sich durch Ei-

genschwingungen, sog. Moden beschreiben, die durch Frequenz  $\omega$  und Wellenvektor  $\mathbf{k}$  gekennzeichnet sind (den freien Raum kann man als sehr großen Resonator auffassen). In der Quantenfeldtheorie entspricht jeder dieser Moden ein quantenmechanischer harmonischer Oszillator der Frequenz  $\omega$ . Ein solcher Oszillator ist durch Nullpunktsschwingungen gekennzeichnet, d.h. auch im Grundzustand (bei Temperatur  $T = 0$ ) ist der Erwartungswert der Energie gegeben durch  $E_0 = \hbar\omega/2$ , wobei  $\omega$  die (Kreis-) Frequenz des Oszillators ist (siehe Kasten). Das Vakuum, das früher einmal als statischer leerer Raum angesehen wurde, ist nach der Quantenfeldtheorie also erfüllt von Nullpunktsschwingungen. Dieses Bild ist heute durch eine Vielzahl von Phänomenen bestätigt worden [1]. Es hat meßbare Konsequenzen, z.B. Lamb-Shift, spontane Emission, und schließlich auch in der Existenz von der Waals-ähnlicher Kräfte.

Die Anwesenheit materieller Körper (z.B. Atome, Dielektrika, Metalle) *verändert* nun die Nullpunktenergie des elektromagnetischen Feldes, und diese Änderung führt zu einer langreichweitigen Kraft zwischen den Körpern (nach der üblichen Beziehung  $F = -dE/dx$ ). In diesem Zusammenhang wird die Kraft manchmal Casimir-Kraft genannt (nach H. B. G. Casimir, s.u.). Die anziehende vdW-Kraft zwischen neutralen Atomen ist ein Spezialfall, der sich in das allgemeine Bild einreicht.

Ein besonders einfaches und schönes Beispiel für die quantenfeldtheoretische Sichtweise ist die Kraft zwischen zwei elektrisch neutralen metallischen Platten. Die zwischen ihnen auftretende anziehende Kraft wurde von Casimir 1948 berechnet. Sie fällt wie  $1/d^4$  mit dem Abstand  $d$  der Platten ab; der Vorfaktor enthält nur das Plancksche Wirkungsquantum  $\hbar$  und die Lichtgeschwindigkeit  $c$  aber keine weiteren Materialeigenschaften. Eine einfache Ableitung dieser Kraft wird im Kasten *Casimir-Kraft zwischen metallischen Platten* diskutiert.

Casimirs Idee wurde von Lifschitz auf zwei dielektrische Halbräume 1, 2 verallgemeinert, die durch einen mit einer dielektrischen Flüssigkeit 3 gefüllten Spalt der Breite  $d$  getrennt sind, siehe Abbildung 1. Alle drei Medien werden mit den Mitteln der makroskopischen Elektrodynamik beschrieben, d.h. durch frequenzabhängige Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon(\omega)$ . Die mikroskopische Struktur der Medien auf atomaren

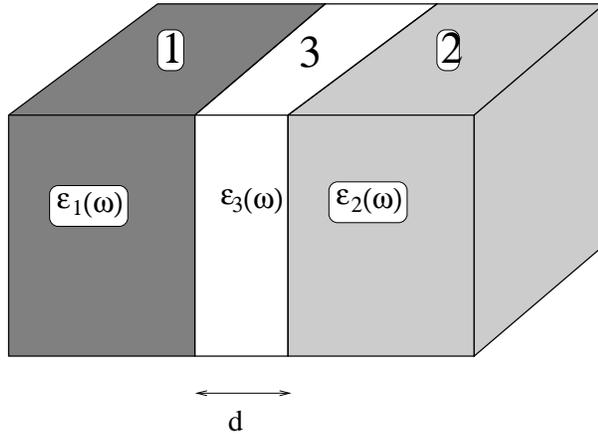


Abbildung 1: Von Lifschitz studierte allgemeine Geometrie – zwei dielektrische Halbräume 1, 2 getrennt durch einen mit einer Flüssigkeit 3 gefüllten Spalt der Dicke  $d$ . Die vdW-Kraft zwischen 1 und 2 kann anziehend *oder abstoßend* sein.

Längenskalen wird vernachlässigt, was natürlich nur möglich ist für Abstände  $d$ , die groß sind im Vergleich zu atomaren Längenskalen. Die allgemeine Lifschitz-Formel (die im Kasten *Lifschitz-Formel* vereinfacht angegeben wird) enthält als Grenzfälle die retardierte und nicht-retardierte vdW-Kraft und ebenso die Casimir-Kraft zwischen zwei Metallplatten. Sie zeigt, daß Casimir-Kräfte nicht notwendigerweise anziehend sein müssen! Ist die dielektrische Konstante des Mediums im Spalt 3 so beschaffen, daß sie zwischen  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  liegt, so wird der Integrand in Gleichung (6) negativ und damit die Kraft positiv, d.h. abstoßend. Diese Situation ist z.B. für einen Film aus flüssigem Helium auf einem beliebigen festen Material gegeben und führt dazu, daß der Film danach strebt sich zu verdicken. Eine Folge davon ist, daß suprafluides Helium immer aus einem oben offenen Behälter herausfließt (siehe Kasten *Warum fließt suprafluides Helium aus Behältern heraus?*). Die vdW-Kraft zwischen zwei gleichen Materialien ( $\epsilon_1 = \epsilon_2$ ) ist dagegen immer anziehend, unabhängig davon, was sich im Spalt dazwischen befindet.

## 4 Anwendungen

Eine erste wichtige Anwendung der vdW-Kräfte sind Edelgas- und Molekülkristalle. Wodurch wird z.B. flüssiges oder festes Neon (stabil

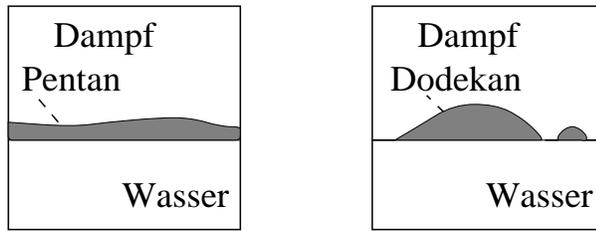


Abbildung 2: Benetzung von Wasser durch Pentan bzw. Dodekan (aus [3]).

bei Temperaturen unter  $T = 27\text{K}$ ) zusammengehalten? Da die Neomatome eine gefüllte Schale haben, scheiden die üblichen Kandidaten wie ionische Bindung und kovalente Bindung aus. Tatsächlich ist die vdW-Wechselwirkung verantwortlich für die Existenz von festen Edelgaskristallen (ein anderes Beispiel sind Molekülkristalle wie z.B. festes Methan). Man spricht von *van der Waals-Festkörpern* bzw. *-Flüssigkeiten*.

Van der Waals-Wechselwirkungen sind ebenfalls sehr wichtig für das mikroskopische Verständnis von Benetzung, wie schon vorhin am Beispiel des supraflüssigen Heliums deutlich wurde. Schüttet man Pentan ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) auf Wasser, so bildet sich eine kontinuierliche Schicht, die das Wasser bedeckt, wie in Abbildung 2 gezeigt. Führt man den gleichen Versuch mit Dodekan ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ) durch, so entstehen voneinander isolierte linsenförmige Inseln und keine zusammenhängende Schicht. Wie ist dieses Verhalten zu erklären? Dodekan ist ein größeres Molekül, und aus den verschiedenen Polarisierbarkeit ergibt sich im Fall des Pentans eine abstoßende, im Fall des Dodekans eine anziehende vdW-Wechselwirkung zwischen den beiden Grenzflächen zu Wasser bzw. zum Vakuum (plus Dampf). Aus der abstoßenden Wechselwirkung der beiden Grenzflächen folgt wieder, daß der dazwischenliegende Flüssigkeitsfilm sich verdicken wird.

Beim Atomkraftmikroskop (AFM) benutzt man direkt die vdW-Kräfte, um die Oberflächenstruktur eines Materials zu bestimmen [6]. Dabei wird eine an einem kleinen biegsamen Balken befestigte Spitze berührungsfrei über ein anderes (unbekanntes) Material geführt. Die Verbiegung des Balkens wird durch einen Lichtzeiger ausgelesen, wodurch man Information über die Kraft zwischen Spitze und Substrat gewinnt, siehe Abbildung 3 für eine schematische Darstellung. Daraus

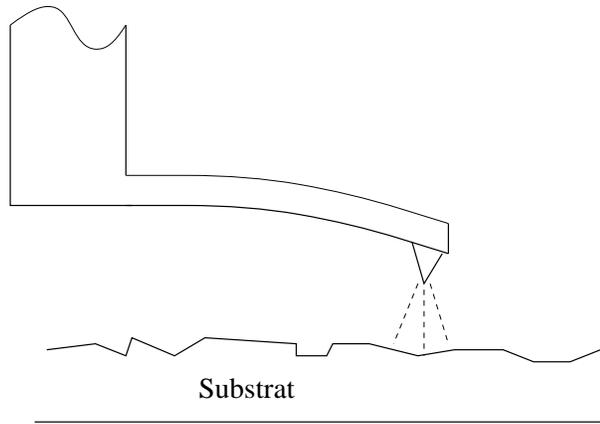


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Atomkraftmikroskops (AFM). Durch anziehende vdW-Kräfte zwischen Spitze und Substrat wird ein dünner Balken verbogen. Daraus läßt sich die Oberflächenstruktur der Probe mit atomarer Auflösung bestimmen.

kann die Oberflächenstruktur des Substrats berechnet werden. Die anziehenden Kräfte zwischen Spitze und Substrat sind vdW-Kräfte. Das AFM kann im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop (STM) auch auf nichtleitenden Substraten, unter Flüssigkeitsoberflächen, etc. betrieben werden, was z.B. für biologische Systeme wichtig ist.

Zum Abschluß sei noch das Phänomen der Sonolumineszenz erwähnt. Mittels Ultraschall lassen sich mit Wasserdampf gefüllte Blasen in Wasser erzeugen. Sie werden in den Knoten der Schallwelle festgehalten und periodisch komprimiert bzw. dekomprimiert. Unter den richtigen Bedingungen senden die Blasen zum Zeitpunkt der größten Kompression, d.h. bei minimalem Radius, einen ultrakurzen Lichtpuls ( $\approx 10\text{ps}$ ) aus [7]. Die spektrale Verteilung des Lichts sowie die Pulsdauer schließen eine Erklärung durch die Erhitzung des eingeschlossenen Gases und daraus folgende Schwarzkörperstrahlung aus. Es gibt daher ernsthafte Hinweise, daß eine von Schwinger zuerst erwähnte und zunächst weithergeholt erscheinende Erklärung richtig sein könnte: die kollabierende Blase könnte zu einem *dynamischen* Casimir-Effekt Anlaß geben. Beim oben besprochenen statischen Casimir-Effekt waren Nullpunkts-Photonen verantwortlich für eine anziehende Kraft zwischen dielektrischen Platten. Theoretisch sollten sich gegeneinander bewegende Platten zur Entstehung *realer* Photonen führen. Die Grenzfläche Wasser-Vakuum in der kollabieren-

den Blase wäre genauso eine sich bewegende Platte. Die Sonolumineszenz ist möglicherweise der erste Nachweis dieses Mechanismus [8].

In diesem Artikel konnten nur die Grundlagen der van der Waals und Casimir-Kräfte angesprochen werden. Es gibt noch eine Reihe weiterer, exotischer Effekte, die theoretisch vorhergesagt und noch nicht nachgewiesen sind. So sollte es z.B. ein van der Waals-*Drehmoment* zwischen Körpern mit einer anisotropen dielektrischen Konstante geben (die beiden Körper sind bestrebt, sich gegeneinander zu verdrehen, bis die Anisotropieachsen parallel sind). Ein anderes Beispiel sind dissipative Effekte: wenn zwei dielektrische Platten parallel zueinander bewegt werden, so sollte es eine Komponente der vdW-Kraft *parallel* zu den Platten geben, die die Bewegung abbremst. Mit den Fortschritten der Experimentiertechnik ist es durchaus zu erwarten, daß solche Effekte in den nächsten Jahren nachgewiesen werden.

## A Nullpunktsschwingungen in der Quantenmechanik

Ein quantenmechanisches Teilchen im Potential  $U(x) = m\omega^2 x^2/2$  ist gekennzeichnet durch die Energieeigenwerte  $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Auch im Grundzustand ist die Energie nicht 0 wie bei einem klassischen Oszillator, sondern das Teilchen führt kleine Schwankungen um seine Ruhelage aus, sogenannte Nullpunktsschwingungen.

Im Mittel befindet sich das Teilchen im Minimum des Potentials, d.h.  $\langle x \rangle = 0$ . Die quadratische Auslenkung aus der klassischen Ruheposition des Oszillators ergibt sich zu

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right), \quad (1)$$

was im Grenzwert verschwindender Temperatur  $T \rightarrow 0$  übergeht zu  $\langle x^2 \rangle = \hbar/(2m\omega)$ .

Dieses Ergebnis können wir qualitativ auch aus der Unbestimmtheitsbeziehung für Ort und Impuls ableiten: sie ist gegeben durch  $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ , was wir hier in der Form  $\Delta p \approx \hbar/(2\Delta x)$  verwenden wollen; dabei

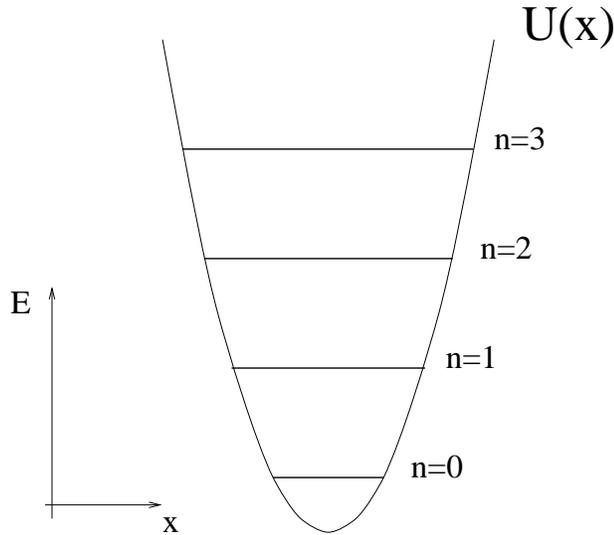


Abbildung 4: Energieniveaus des harmonischen Oszillators

ist  $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ . Daraus ergibt sich die Energie zu

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\Delta x}\right)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 (\Delta x)^2 . \quad (2)$$

Mit größerem  $\Delta x$  verkleinert sich der erste Summand; der zweite vergrößert sich. Das Minimum  $E = \hbar\omega/2$  wird erreicht für  $(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle = \hbar/(2m\omega)$ .

## B Kasten: Casimir-Kraft zwischen zwei metallischen Platten

Was wir berechnen wollen ist die Änderung der Nullpunktsenergie durch metallische Randbedingungen. Wir betrachten dazu zwei große metallische Platten der Seitenlänge  $L$  im Abstand  $d$ , siehe Abbildung 5.

Im freien Raum werden die Maxwell-Gleichungen gelöst durch Linearkombinationen ebener Wellen der Form  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)}$  mit beliebigen Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  (wobei die Wellen natürlich transversal sein müssen, d.h.  $\mathbf{E}_0 \perp \mathbf{k}$ ). Dabei ist  $\omega^2(\mathbf{k}) = c^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$  die (Kreis-)Frequenz der Welle. Betrachten wir dagegen den Raum zwischen den Metallplatten, so sind nicht mehr alle Wellenvektoren zugelassen: auf den Metallplatten muß die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes verschwinden. Wir müssen daher Linearkombinationen

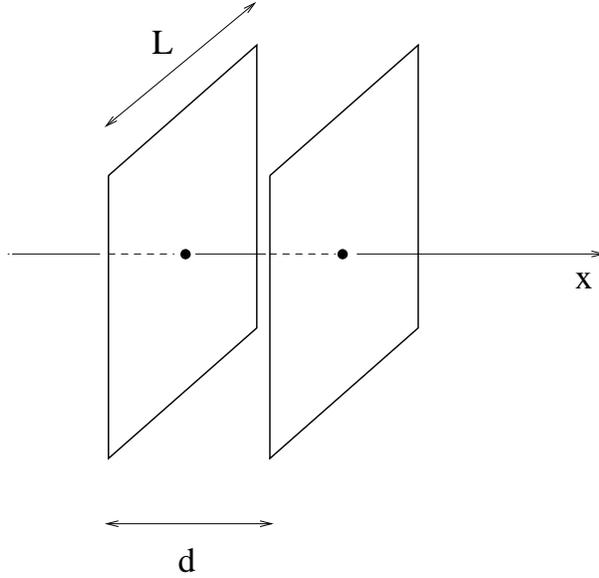


Abbildung 5: Zwei metallische Platten im Abstand  $d$ .

der Form  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(k_y y + k_z z)} \sin(k_x x) e^{-i\omega t}$  bilden mit  $k_x = n\pi/d$ , wobei  $n = 1, 2, \dots$  eine natürliche Zahl ist.

Wir *quantisieren* nun das System, d.h. wir fassen jede dieser (durch  $k_y$ ,  $k_z$  und  $n$  gekennzeichneten) Moden als quantenmechanischen harmonischen Oszillator mit der Nullpunktenergie  $\hbar\omega(n\pi/d, k_y, k_z)/2$  auf. Wie groß ist die *Änderung* der Nullpunktenergie, die durch die Anwesenheit der Platten verursacht wird? Offenbar ist sie gegeben durch die Differenz  $E(d) - E(d = \infty)$ , wobei  $E(d)$  die Summe der Nullpunktenergien aller elektromagnetischen Moden ist, die zwischen den beiden Platten im Abstand  $d$  existieren können (es stellt sich heraus, daß  $E(d)$  divergiert, und wir müssen deshalb  $E(d = \infty)$  subtrahieren, um ein endliches Ergebnis zu bekommen). Die Differenz ergibt sich zu

$$E(d) - E(d = \infty) = \frac{\hbar}{2} L^2 \int \frac{dk_y}{2\pi} \frac{dk_z}{2\pi} \left[ \sum_{n=1}^{\omega_c} \omega(n\pi/d, k_y, k_z) - \int_0^{\omega_c} dn \omega(n\pi/d, k_y, k_z) \right], \quad (3)$$

wobei wir im letzten Term die Summe durch ein Integral ersetzt haben wegen des Grenzwerts  $d \rightarrow \infty$ . Summe und Integral dürfen nur bis zu einer Abschneideenergie  $\omega_c$  ausgeführt werden; das Endergebnis ist unabhängig vom genauen Wert dieses „cutoffs“. Mit Hilfe der Euler-MacLaurinschen Summenformel läßt sich der Wert der Differenz zu

$$E(d) - E(d = \infty) = -\frac{\pi^2 \hbar c}{720 d^3} L^2 \quad (4)$$

bestimmen (die genaue Rechnung findet sich z.B. in [2]). Die Kraft (pro Fläche) erhalten wir schließlich durch Differentiation nach dem Abstand  $d$ . Sie ist gegeben durch die bemerkenswerte Beziehung

$$F(d) = -\frac{\partial E(d)}{L^2 \partial d} = -\frac{\pi^2 \hbar c}{240} \frac{1}{d^4}, \quad (5)$$

die zuerst 1948 von H. B. G. Casimir abgeleitet wurde. Der Kraftausdruck enthält außer dem Abstand nur die Naturkonstanten  $\hbar$  und  $c$ . Der Faktor  $c$  zeigt, daß es sich um eine retardierte Kraft handelt, was natürlich an unserem Metallmodell liegt: wir haben die Platten nur als metallische Randbedingungen berücksichtigt und ihre mikroskopische Struktur vernachlässigt, insbesondere die Plasmaschwingungen (Plasmonen). Das ist nur dann eine gute Näherung, wenn  $d/c > 1/\omega_{pl}$  ist, dabei ist  $\omega_{pl}$  die Plasmafrequenz.

Wie groß sind die von Casimir berechneten Kräfte? Für  $d = 1\mu\text{m}$  entspricht (5) einer Kraft (pro Fläche) von  $0.13 \cdot 10^{-6}\text{N}/\text{cm}^2$ . Diese Kraft ist zwar klein, aber meßbar; sie wurden zum ersten Mal von Sparnay 1955 nachgewiesen.

Eine anschauliche Erklärung der Casimir-Kraft läßt sich mit Hilfe des Nullpunktsdrucks der elektromagnetischen Moden geben. Jede Mode übt einen gewissen Nullpunktsdruck auf die metallischen Platten aus. Zwischen den Platten sind wegen der metallischen Randbedingung in x-Richtung nur die diskreten Wellenvektoren  $k_x = n\pi/d$  zugelassen. Außerhalb der Platten sind dagegen alle Werte von  $k_x$  erlaubt; deshalb ist der Strahlungsdruck von außen größer als der zwischen den Platten. Aus diesem Argument folgt, daß die Platten zusammengedrückt werden, d.h. daß sie sich anziehen, und zwar genau mit der von Casimir berechneten Kraft.

## C Lifschitz-Formel

Eine befriedigende Ableitung der vdW-Wechselwirkung zwischen beliebigen Dielektrika erfordert den Apparat der Quantenfeldtheorie und ist z.B. im Band IX des Lehrbuchs von Landau und Lifschitz [4] zu finden (für eine vereinfachte Behandlung im Stil der vorhin angeführten Ableitung der Casimir-Kraft siehe [2]). Die allgemeine Formel ist ziemlich kompliziert; im nicht-retardierten Grenzfall (kleine Abstände)

nimmt die Kraft (pro Fläche) folgende Gestalt an:

$$F(d) = -\frac{\hbar}{8\pi^2 d^3} \int_0^\infty d\zeta \frac{[\epsilon_1(i\zeta) - \epsilon_3(i\zeta)][\epsilon_2(i\zeta) - \epsilon_3(i\zeta)]}{[\epsilon_1(i\zeta) + \epsilon_3(i\zeta)][\epsilon_2(i\zeta) + \epsilon_3(i\zeta)]}. \quad (6)$$

Dabei ist  $\epsilon_n(i\zeta)$ ,  $n = 1, 2, 3$  die Dielektrizitätskonstante für Medium  $n$  (siehe Abbildung 1) ausgewertet bei der imaginären Frequenz  $i\zeta$ . In der Praxis bedeutet das folgendes: wir wählen ein typisches Modell für die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante, z.B. das Lorentz-Modell [5]

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}. \quad (7)$$

Hierbei sind  $\omega_j$  die Absorptionsfrequenzen des Dielektrikums und  $f_j$  bzw.  $\gamma_j$  die zugehörigen Oszillatorstärken und Dämpfungskonstanten;  $N$  ist die Elektronendichte und  $m$  die Elektronenmasse. Wir müssen nun für jedes der beteiligten Dielektrika ein solches Modell mit entsprechenden Konstanten wählen, die Ausdrücke in die Lifschitz-Formel (6) einsetzen und dabei  $\omega = i\zeta$  setzen. Wenn  $\epsilon$  für ein Medium experimentell bekannt ist, benutzen wir statt dessen die Beziehung

$$\epsilon(i\zeta) = \frac{1}{\pi} \int d\omega \frac{Im\epsilon(\omega)}{\omega^2 + \zeta^2}, \quad (8)$$

die aus den analytischen Eigenschaften von  $\epsilon$  folgt.

Eine Bemerkung am Rande: die vdW-Kraft ist im Prinzip auch temperaturabhängig. Um diese Abhängigkeit zu studieren muß man in (6) das Integral  $\int d\zeta$  durch die Summe  $\pi T \sum_{\zeta_n}$  ersetzen, wobei  $\zeta_n = 2\pi n k_B T / \hbar$  ist und  $n$  über alle (positiven und negativen) ganzen Zahlen läuft. Korrekturen durch die Temperatur werden allerdings erst für  $T > \hbar c / k_B d$  interessant, d.h. für große Abstände.

## D Warum fließt suprafluides Helium aus Behältern heraus?

Die bekannteste Eigenschaft von suprafluidem Helium (hier ist immer das Isotop  $^4\text{He}$  gemeint) ist die Tatsache, daß es ohne Viskosität durch kleinste Poren und Kapillaren strömt (daher der Name!). Eine weitere Überraschung ist das Herausfließen aus offenen Behältern: die

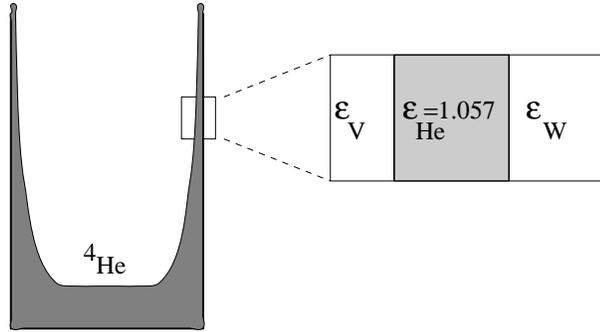


Abbildung 6: Suprafluides  ${}^4\text{He}$  benetzt die Wände des Behälters und fließt über die obere Kante heraus. Dies wird verständlich, wenn man die Dielektrizitätskonstanten im markierten Quadrat betrachtet.

Supraflüssigkeit benetzt die Wände des Behälters mit einem zusammenhängenden Film. Ist der Behälter oben offen, so wird die Flüssigkeit über die obere Kante herausfließen, d.h. der Behälter wird sich allmählich entleeren, siehe Abbildung 6.

Natürlich ist die Suprafluidität eine notwendige Bedingung für das Herausfließen; eine normale Flüssigkeit in den hier vorhandenen Schichtdicken an den Wänden wäre zu zäh um zu fließen. Aber was ist die treibende Kraft dafür, die Wände des Behälters überhaupt zu benetzen? Hier kommen die van der Waals-Kräfte ins Spiel. Flüssiges Helium hat die kleinste Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\text{He}}$  aller kondensierten Materialien, insbesondere ist sie kleiner als die des Wandmaterials  $\epsilon_W$ . Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_V$  des (Heliumdampf enthaltenden) Vakuums ist natürlich noch kleiner, so daß die Ungleichung  $\epsilon_V < \epsilon_{\text{He}} < \epsilon_W$  erfüllt ist. Nach Gleichung (6) ist die van der Waals-Kraft der beiden Grenzflächen Vakuum-Helium bzw. Helium-Wand daher abstoßend, d.h. der zwischen beiden Grenzflächen liegende Heliumfilm trachtet danach, sich zu verdicken. Man erkennt außerdem, daß die Kraft zwischen den beiden Grenzflächen mit der Dicke  $d$  des Films wie  $1/d^3$  abfällt. Die freie Energie (pro Fläche) eines sich in Höhe  $h$  im Gravitationsfeld befindlichen Stück Helium-Films der Masse  $m$  ist daher von der Form

$$G(d) = A/d^2 + mgh = A/d^2 + \rho dgh, \quad (9)$$

wobei  $A$  eine Konstante und  $\rho$  die Dichte des Films ist. Durch Mini-

mierung der freien Energie erhält man

$$d = \left(\frac{2A}{\rho gh}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (10)$$

was quantitativ bestätigt wurde [3]. Das Herausfließen von Helium aus Behältern beruht also darauf, daß *abstoßende* van der Waals-Kräfte den Heliumfilm an der Wand des Behälters verdicken. Die Suprafluidität der Flüssigkeit ist dabei wichtig, weil sie bedeutet, daß das Helium schnell genug nachfließen kann.

## Literatur

- [1] H. Genz, *Die Entdeckung des Nichts: Leere und Fülle im Universum* (Hanser, München, 1994).
- [2] P. W. Milonni, *The Quantum Vacuum* (Academic Press, San Diego, 1994).
- [3] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, San Diego, 1991).
- [4] E. M. Lifschitz und L. P. Pitajewski, *Statistische Physik* Teil 2 (Akademie-Verlag, Berlin, 1980).
- [5] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1975).
- [6] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy III*, (Springer, Heidelberg, 1993).
- [7] S. J. Putterman, *Spektrum der Wissenschaft*, April 1995, S. 50.
- [8] C. Eberlein, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3842 (1996).

Christoph Bruder, geb. 11.2.1960, Studium der Physik an der TU München und an der University of Sussex, Promotion an der ETH Zürich. Danach Postdoc an der University of Pennsylvania, von 1991 bis 1995 Assistent, seit 1996 Hochschuldozent am Institut für Theoretische Festkörperphysik der Universität Karlsruhe.

**Anschrift:** Priv.-Doz. Dr. C. Bruder, Institut für Theoretische Festkörperphysik, Universität Karlsruhe, 76128 Karlsruhe.

E-mail: [bruder@tfp.physik.uni-karlsruhe.de](mailto:bruder@tfp.physik.uni-karlsruhe.de)