

淡江大學物理學系碩士班
碩士論文

指導教授：薛宏中 博士

碳奈米管之間凡得瓦力之理論計算

Calculations of van der Waals Forces between Carbon Nanotubes

研究生：黃思博 撰

中華民國 97 年 6 月

目錄

Chapter 1 導論.....	1
1-0 研究動機.....	1
1-1 凡得瓦力的三種型式.....	1
1-2 Hamaker 理論.....	3
1-3 Casimir 效應.....	4
1-4 論文架構.....	5
Chapter 2 Lifshitz 理論.....	6
2-0 Lifshitz 理論簡介.....	6
2-1 Hamaker 常數方程式.....	7
2-2 空間中的自由能.....	8
2-3 電磁波行進之色散關係.....	10
2-4 允許表面模式下的自由能.....	13
Chapter 3 圓柱間之凡得瓦力.....	18
3-0 簡介.....	18
3-1 旋轉系統.....	18
3-2 旋轉細圓柱對系統.....	22

Chapter 4 碳奈米管之間的凡得瓦力計算.....	30
4-0 簡介.....	30
4-1 介電函數.....	30
4-2 碳奈米管陣列之凡得瓦力.....	37
4-3 碳奈米管之間之凡得瓦力.....	38
Chapter 5 結論.....	40
附錄	41
參考文獻	

表目錄

表 1-1 凡得瓦力的三種類型， $\rightarrow\leftarrow$ 代表的是吸引力， $\leftarrow\rightarrow$ 代表的是斥力。

.....2

表 2-1 不同幾何結構下的 Hamaker 自由能方程式

.....7

表 4-1 純水的介電函數 $\varepsilon'(i\xi)$ 參數

.....31

表 4-2 兩 8 埃碳奈米管陣列之間的 Hamaker 常數 A_{ham} (zJ)

.....38

表 4-3 奈米管對之 Hamaker 常數

.....38

表 4-4 常用的 Hamaker 常數

.....39

圖目錄

圖 1-1 成對相接近似與凡得瓦力.....	3
圖 1-2 Casimir 效應裝置.....	4
圖 2-1 Lifshitz 理論.....	6
圖 2-2 兩平行無窮長介質板 L、R 挾著一個厚度為 l 的介質 m ，各自的介質常數分別以 ϵ^L 、 ϵ^m 、 ϵ^R 表示。.....	9
圖 2-3 對虛數頻率軸做柯西積分。.....	14
圖 3-1 兩平行無窮長介質板 L、R 挾著一個厚度為 l 的介質 m ，各自的介質常數分別以 ϵ^L 、 $\epsilon^m(\theta_m)$ 、 $\epsilon^R(\theta_R)$ 表示。.....	19
圖 3-2 在複合材料 A 與 B 當中，管子們的主軸與 X 軸平行，而且在管子與管子之前填滿著介電常數為 ϵ_m 的介質，與兩塊複合材料之中的介質相同。.....	23
圖 3-2b 管子的直徑大小為 $2a$ ，軸向與徑向的介電常數分別為 $\epsilon_{r\parallel}$ 和 $\epsilon_{r\perp}$ 。.....	23
圖 3-3 在 yz 平面上看，兩複合材料 L、R 相距 l ，圖中箭頭虛線表示在平板 L 與平板 R 裡取一小段截面 dl 中的平行圓柱 R_1 、 R_2 、 R_3 有作用力產生。.....	27
圖 4-1 純水的介電函數 $\epsilon'(i\xi)$	32
圖 4-2 碳水化合物奈米管的介電函數 $\epsilon'(i\xi)$	32

Chapter 1 導論

1-0 研究動機

凡得瓦力的計算一直是化學物理學家努力的領域之一，但由於過去凡得瓦力的一些近似方法並不適用於凝體，因此物理學家 E. M. Lifshitz 於西元 1956 年提出新穎的現代凡得瓦力公式來計算任何兩凝體之間的凡得瓦力。

碳奈米管已經被發現[1]將近 20 年的時間，但各類碳奈米管之間的凡得瓦力研究並不多，本篇論文將會討論如何將 Lifshitz 理論應用於研究碳奈米管之間的凡得瓦力。

1-1 凡得瓦力的三種型式

1873 年，凡得瓦(van der Waals)首先對自然界中原子或分子之間的吸引過程提出了解釋[2]，在非理想氣體與液體中，若兩個原子或分子慢慢互相的靠近，電子分佈將會隨著距離靠近互相影響，當第一個原子上的電子分佈產生暫時性的偶極，這個偶極會誘導另外一個原子上的電子分佈，產生方向相反的暫時性偶極，這兩個偶極間會有微弱而且短暫的吸引力，人們稱之為凡得瓦力。

而後科學家延續凡得瓦的概念將凡得瓦力作用分為三種類型，分類如表 1-1 所示：(1) 偶極—偶極力(Keesom interaction) [3~6]：存在於兩極性分子間，任兩個無方向性永久電荷(charges)、電偶極(dipoles)、電四極

(quadrupoles)中有靜電作用，也就是說若在任兩個電多極(multipoles)中有靜電力的產生，我們稱之為偶極—偶極力；(2) 偶極—誘導偶極(Debye interaction[7,8])：存在於極性與非極性分子之間，假設一個極性分子靠近非極性分子時，極性分子上的電多極會影響非極性分子上得電子分佈，產生感應電多極(induced multipole)，則在這個電多極與感應電多極之間的靜電作用我們稱之為偶極—誘導偶極力；(3) 瞬時偶極—瞬時偶極力(London dispersion interaction[9])：1930 年代，根據 Fritz London 的解釋，當惰性氣體分子互相靠近，由於表面電子的振動會在極短時間內排列成一個瞬時偶極(transient dipole)，當兩個鄰近的瞬時偶極而產生的作用力，稱之為誘導偶極—誘導偶極力，或稱之為倫敦色散力(London dispersion force)。

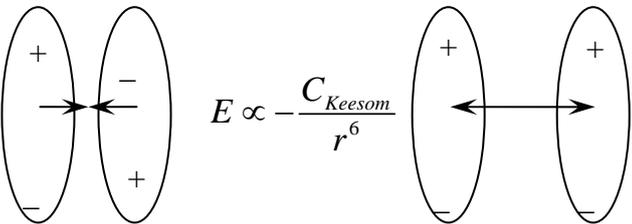
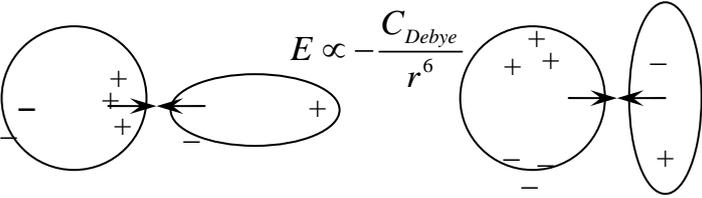
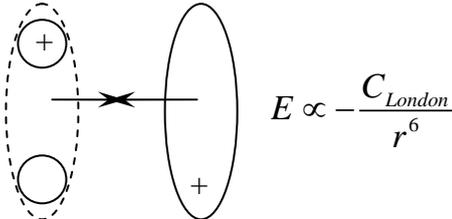
偶極—偶極力 Keesom interaction	
偶極—誘導偶極力 Debye interaction	
倫敦分散力 London dispersion interaction	

表 1-1 凡得瓦力的三種類型， $\rightarrow\leftarrow$ 代表的是吸引力， $\leftarrow\rightarrow$ 代表的是斥力。

1-2 Hamaker 理論

根據 1-1 節凡得瓦力所計算出來原子或分子之間的能量，會隨著距離 r 增加而劇烈的衰減，與距離的六次方成反比($1/r^6$)，而在這三種作用力中，Overbeeks[10]與 Fowkes[11]證明了巨觀的尺度底下，凝體之間最重要的凡得瓦力為倫敦分散力；但早在他們證明前，H. C. Hamaker 在 1937 年就已提出了 Hamaker 理論[12]，他們延伸 Fritz London 的想法，利用成對相加近似(Pairwise-Summation approximation)的概念，將空間中的兩塊介質，各自切割成 N 個原子一樣大小的單位(如圖 1-1)，則我們假設這兩塊介質中有 N^2 對互相獨立的凡得瓦作用對存在，將作用力相加，就可以得到兩個介質之間的總體作用力，其中作用力的型式會隨著介質的幾何結構而有所改變(詳細內容請參閱 2-1 節與附錄 I)。

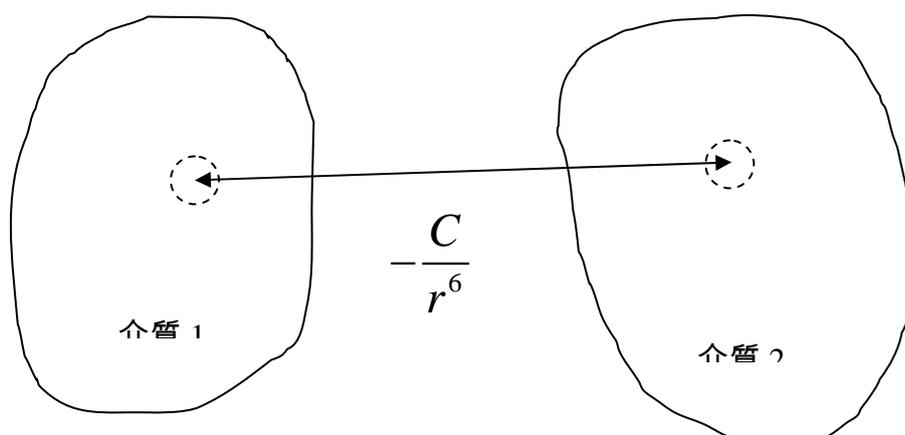


圖 1-1 成對相加近似與凡得瓦力

1-3 Casimir 效應

1948 年, H. B. G. Casimir 提出了 Casimir 效應理論[13], 根據 Casimir 理論的描述(如圖 1-2), 我們放置兩個未充能的平行金屬板在真空中, 中間相距數微米, 在古典電磁理論下, 若這兩片金屬板不施予外加電磁場, 不應該在兩金屬板之中測量到任何作用力, 但隨著量子場論的發現, 我們相信在這兩個平板之間的真空能量不為零, 但由於平板之間的靠近, 使得這兩平板之間的能量小於兩側外, 讓這兩平板相互接近—產生了吸力, 稱之為 Casimir 效應。

所謂的真空能量, 是指在量子場論中, 當電磁波經過不同的介質腔室產生了邊界條件, 而邊界條件的變化影響了真空能量的計算, 如圖 1-2, 電磁波在兩片金屬板中行進會產生駐波, 每個駐波都對應到一個能量值, 將腔室中所有的駐波能量加總起來就會得到這個腔室中的真空能量, 類似 Planck 在黑體輻射中能量的求法。

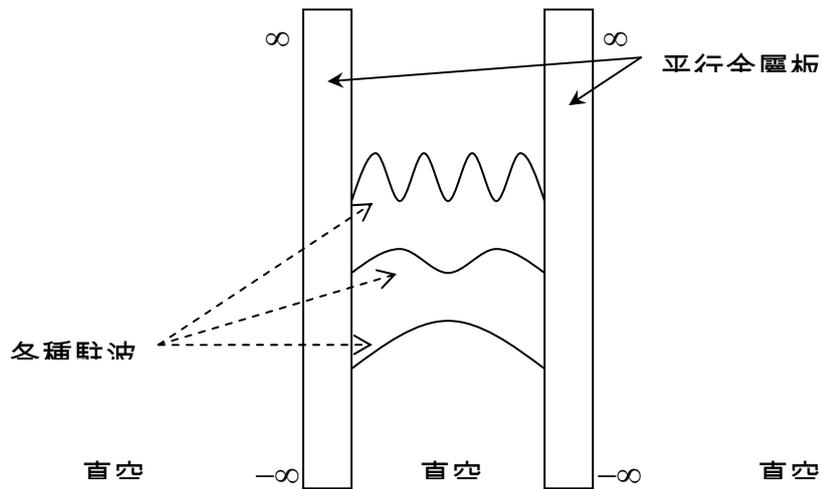


圖 1-2 Casimir 效應裝置

在 Casimir 效應中產生的吸力，其性質與凡得瓦力相同，Lifshitz 利用這個概念發展出了 Lifshitz 理論，將會在第二章詳述。

1-4 論文架構

本篇論文共分為五個章節，第一章討論了古典的凡得瓦力理論，而第二章將介紹 Lifshitz 理論，第三章為我們將 Lifshitz 理論應用到複合板材系統與奈米管系統裡。而第四章則是兩種系統的凡得瓦力理論計算及討論，最後將總結置於第五章。

Chapter 2 Lifshitz 理論

2-0 Lifshitz 理論簡介

Hamaker 理論的出現，提供了我們一個方便的模型計算不同幾何結構下介質之間的凡得瓦力，但在這裡卻忽略了介質裡面每個獨立原子之間的交互作用；而在 Casimir 效應中，我們利用量子場論找出兩金屬平板間的真空能量進而推算出兩平板之間的吸力，這種性質非常類似於凡得瓦力。因此在 1950 年代 E.M. Lifshitz 根據 Casimir 的研究成果發展了新的 Lifshitz 理論[14]，將圖 1-2 中的兩片金屬板與其中的真空皆置換成介電材質，電磁波將不再被侷限在原本中間的真空，可以同時穿越三片介電材料(如圖 2-1)，由材料的幾何結構與介電性質我們一樣可以計算得到不同電磁波駐波對應的能量，凡德瓦力將可從這能量推算得到。

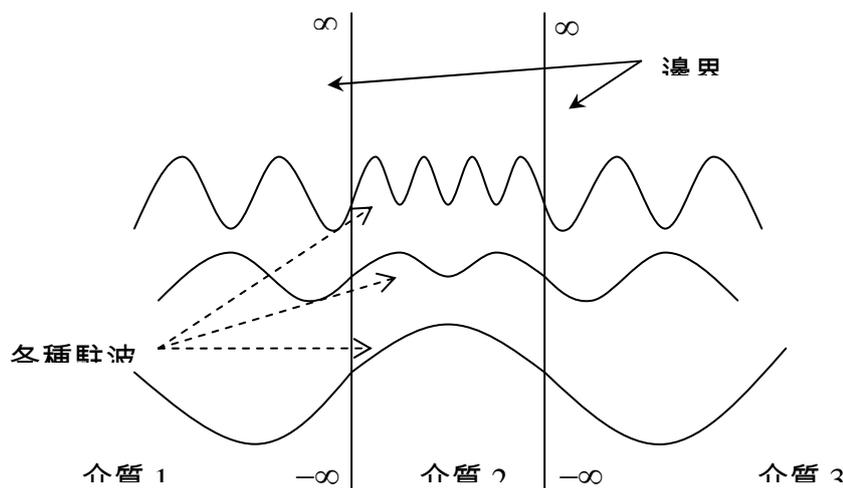
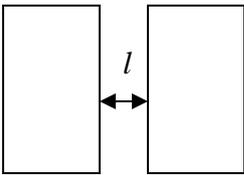
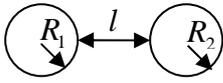
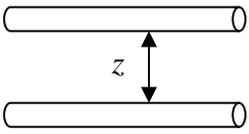
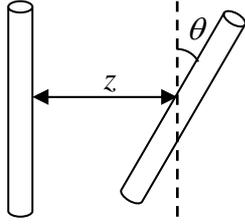


圖 2-1 Lifshitz 理論

2-1 Hamaker 常數方程式

在第一章我們介紹過 Hamaker 理論，要計算多個原子之間的凡得瓦力，我們引入一個 A_{Ham} (Hamaker 常數)的觀念，這個常數為能量的單位，引入這個常數最大的好處是我們可以簡易的解析的方式算出在不同幾何結構的材料間具有的自由能，而不需要複雜的電腦數值計算，最常見到的型式 $A_{Ham}/12\pi l^2$ 是代表兩個無窮長平行平板之間距離 l 的每單位面積所具有的自由能，延伸這個型式我們可以經由簡單的數學運算得知兩顆距離 l 的球或是兩根距離 l 的平行無窮長圓柱所具有的自由能(在附錄I中附上計算)，表 2-1[2-2]則列出了一般常用在不同幾何底下的自由能方程式。

圖像	描述	Hamaker 自由能方程式
	兩無窮長，無窮厚的平行介質 平板，相距 l 。	$-\frac{A_{Ham}}{12\pi l^2}$ 每單位面積。
	兩顆圓球，半徑分別為 R_1 、 R_2 ，最接近的地方相距 l 。	條件： $l \ll R_1, R_2$ ， $-\frac{A_{Ham}}{6} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)l}$ 每對圓球。
	兩無窮長平行細圓柱，最接近之處相距 z 。	圓管之圓面積分別為 A_1 、 A_2 ， $-\frac{3A_{Ham}}{8\pi} \frac{A_1 A_2}{z^5}$ 每單位長度。



兩無窮長細圓柱皆與 z 軸垂
直且兩管相對夾角為 θ ，最接
近之處相距 z 。

圓管之圓面積分別為 A_1 、 A_2 ，
 $-\frac{A_{Ham}}{2\pi} \frac{A_1 A_2}{z^4 \sin \theta}$ 每單位長度。

表 2-1 不同幾何結構下的 Hamaker 自由能方程式

2-2 空間中的自由能

在量子物理的觀念下，諧振子所具有的能量差通常為 $\hbar\omega$ ，而其基態所具有的零點能量(Zero energy)為 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ ，所以諧振子的能階可以表示成

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2-1)$$

其中 n 代表的是能階。

依據統計物理的概念，考慮到諧振子在空間中的分佈，我們定義出一個配分函數(Partition function)，這個函數會跟這空間中的溫度有關，

$$Z(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)/k_B T}, \quad (2-2)$$

則這個空間在頻率為 ω 的時候所具有的 Helmholtz 自由能 $f(\omega)$ 可以寫成下列型式

$$\begin{aligned} f(\omega) &= -k_B T \ln [Z(\omega)] \\ &= -k_B T \ln \left[e^{-\hbar\omega/2k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/k_B T} \right] \\ &= -k_B T \ln \left[e^{-\hbar\omega/2k_B T} / (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] \circ \\ &= k_B T \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] \end{aligned} \quad (2-3)$$

接下來我們考慮圖 2-2，在這個圖形之中，若電磁波是朝著 z 方向前進，則電磁波允許同時穿過 A,B 兩個面的頻率會根據 A,B 兩個面相距的距離 l 與平板 L、R 跟中間媒體的介質參數來決定，我們稱這組頻率 $\{\omega_j\}$ 為這個空間的電磁波表面模式(electromagnetic surface modes)。

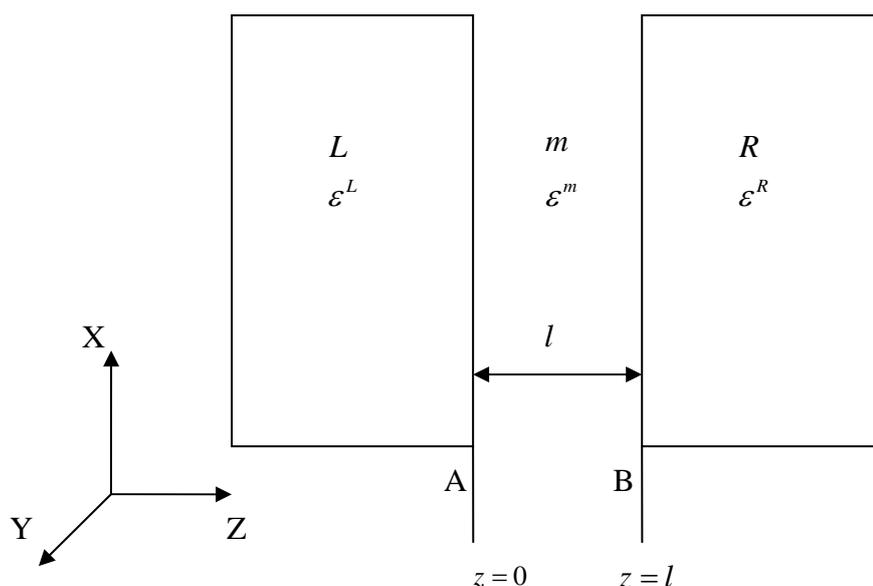


圖 2-2 兩平行無窮長介質板 L、R 夾著一個厚度為 l 的介質 m ，

各自的介質常數分別以 ϵ^L 、 ϵ^m 、 ϵ^R 表示。

在這組頻率 $\{\omega_j\}$ 之中每個頻率 ω_j 都會對應到一個自由能，因此方程式

(2-3)變成

$$f(\omega_j) = k_B T \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_j}{2k_B T} \right) \right], \quad (2-4)$$

將這組自由能相加起來則得到完整的自由能 F ，

$$F = \sum_{\{\omega_j\}} f(\omega_j)。 \quad (2-5)$$

2-3 電磁波行進之色散關係

電磁波的波動必須符合 Maxwell 方程式，因此由 Maxwell 方程式我們可以推導得知電磁波在不同幾何結構的多層介質底下行進的駐波頻率，以下的推導皆考慮光速並不會隨著傳遞距離衰減(nonretarded limit)，首先我們有 Maxwell 方程式組

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0, \nabla \times \vec{E} = 0, \quad (2-6)$$

而電位移為

$$\vec{D}(\omega, \vec{r}) = \int \varepsilon(\omega, \vec{r}, \vec{r}') \vec{E}(\omega, \vec{r}') d^3 r', \quad (2-7)$$

在式子(2-7)中我們假定介電函數 $\varepsilon(\omega, \vec{r}, \vec{r}')$ 在每一塊介質中皆為各向異性且均質，則以標籤 s 做為不同介質的代號，將介電函數 $\varepsilon(\omega, \vec{r}, \vec{r}')$ 表示為三維介電張量，隨著頻率的大小而變化，

$$\varepsilon_{ij}^s(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_x^s(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y^s(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z^s(\omega) \end{pmatrix}, s = L, m, R, \quad (2-8)$$

接著將 $\vec{D}(\omega, \vec{r})$ 做 Fourier transform 至 k 空間，得到

$$\vec{D}(\omega, \vec{k}, z) = \varepsilon_{ij}^s(\omega) \vec{E}(\omega, \vec{k}, z), \quad (2-9)$$

在這邊 \vec{k} 代表垂直 z 軸的二維 k 向量 (k_x, k_y) ，而 z 為電磁波行進的方向；由

Maxwell 方程式，

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\varepsilon_{ij}^s \vec{E}) = 0 , \quad (2-10)$$

在這我們引入一個純量位能 Φ , $\vec{E} = -\nabla\Phi$, 將其帶入上式 ,

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\varepsilon_{ij}^s \vec{E}) &= \nabla \cdot [\varepsilon_{ij}^s (-\nabla\Phi)] \\ &= (\nabla \varepsilon_{ij}^s) \cdot (-\nabla\Phi) - \varepsilon_{ij}^s \cdot (\nabla^2\Phi) = 0 \end{aligned} \quad (2-11)$$

由於 ε^s 為均質函數(homogeneous) , 則 $\nabla \varepsilon^s = 0$, 因此得到

$$\varepsilon_{ij}^s \cdot (\nabla^2\Phi) = 0 , \quad (2-12)$$

根據上式我們將純量位能表示成

$$\Phi_s(x, y, z) = f_s(z) \exp[i(k_x x + k_y y)] , \quad (2-13)$$

帶入則得到

$$\varepsilon_z^s(\omega) f_s''(z) - [\varepsilon_x^s(\omega) k_x^2 + \varepsilon_y^s(\omega) k_y^2] f_s(z) = 0 , \quad (2-14)$$

其中

$$\beta_s^2 = \frac{\varepsilon_x^s(\omega)}{\varepsilon_z^s(\omega)} k_x^2 + \frac{\varepsilon_y^s(\omega)}{\varepsilon_z^s(\omega)} k_y^2 , \quad (2-15)$$

則式子簡化成

$$f_s''(z) - \beta_s^2 f_s(z) = 0 , \quad (2-16)$$

將其解出得

$$f_s(z) = A_s e^{\beta_s z} + B_s e^{-\beta_s z} . \quad (2-17)$$

接下來考慮邊界條件 , 設定電磁波在 L 板中只存在 $-z$ 方向的波動 , 在 R 板中只存在 z 方向的波動 , $B_L = A_R = 0$, 則在 $z=0$ 與 $z=l$ 的邊界條件為

$$\begin{cases} f_L(0) = f_m(0) \\ f_m(l) = f_R(l) \end{cases} \quad (2-18)$$

$$\begin{cases} \varepsilon_z^L f_L'(0) = \varepsilon_z^m f_m'(0) \\ \varepsilon_z^m f_m'(l) = \varepsilon_z^R f_R'(l) \end{cases} ,$$

代回(2-17)得到

$$\begin{cases} A_L = A_m + B_m \\ A_m e^{\beta_m l} + B_m e^{-\beta_m l} = B_R e^{-\beta_R l} \end{cases} \quad (2-19)$$

$$\begin{cases} \varepsilon_z^L \beta_L A_L = \varepsilon_z^m \beta_m (A_m - B_m) \\ \varepsilon_z^m \beta_m (A_m e^{\beta_m l} - B_m e^{-\beta_m l}) = \varepsilon_z^R \beta_R B_R e^{-\beta_R l} \end{cases} \circ$$

將 A_S, B_S 解出得到下列型式

$$D(\omega, \vec{k}) \equiv 1 - \left(\frac{a-1}{a+1} \right) \left(\frac{b-1}{b+1} \right) e^{-2\beta_m l} = 0 , \quad (2-20)$$

其中

$$a = \frac{\varepsilon_z^L(\omega) \beta_L}{\varepsilon_z^m(\omega) \beta_m}, b = \frac{\varepsilon_z^R(\omega) \beta_R}{\varepsilon_z^m(\omega) \beta_m} \circ \quad (2-21)$$

在這裡我們稱方程式(2-20)為在這個幾何空間底下的 Dispersion relation，由這個關係我們可以得到計算自由能需要用到的電磁波表面模式 $\{\omega_j\}$ 。

2-4 允許表面模式下的自由能

在章節 2-2 裡面我們知道自由能是根據電磁波經過不同幾何結構所允許的電磁波表面模式而改變，而在章節 2-3 裡面我們利用幾何結構的色散

關係來決定電磁波表面模式，所以我們可以將方程式(2-5)寫成

$$F(l, \vec{k}) = \sum_{\{\omega_j(l, \vec{k})\}} f(\omega_j(l, \vec{k})) = F_l^{\vec{k}}, \quad (2-22)$$

\vec{k} 代表的是在 k 空間作計算，接著我們利用柯西積分(Cauchy integral theorem)(見附錄II)得到，

$$\begin{aligned} F_l^{\vec{k}} &= \sum_{\{\omega_j^{\vec{k}}\}} f(\omega_j^{\vec{k}}) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \oint_C f(\omega^{\vec{k}}) \frac{d \ln[D(\omega^{\vec{k}})]}{d\omega^{\vec{k}}} d\omega^{\vec{k}}, \end{aligned} \quad (2-23)$$

以下我們省略 \vec{k} 方便計算。

在複數平面上，我們認定頻率 ω 可以由一個實數 ω_R 與一個虛數 ξ 所組成，也就是 $\omega = \omega_R + i\xi$ ，物理上代表的就是共振 ($e^{i\omega_R t}$) 與衰減 ($e^{-\xi t}$) 兩個部份；由方程式(2-20)得知空間中的色散關係， $D(\omega) = 0$ ，在這裡要找出在複數平面上所有符合這個關係的正實數頻率 ω_R ，則我們在方程式(2-23)中的環積分路徑可以劃過整個虛數頻率軸與右半平面，如圖 2-2 所示。

在複數頻率軸上自由能方程式將會變為

$$\begin{aligned} f(\omega) &= k_B T \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right] \\ &= k_B T \ln \left(e^{\frac{\hbar \omega}{2k_B T}} - e^{-\frac{\hbar \omega}{2k_B T}} \right), \end{aligned} \quad (2-24)$$

其中

$$\omega = i\xi = i \frac{2\pi k_B T}{\hbar} n, n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (2-25)$$

為 $f(\omega)$ 的分枝點，或寫成

$$\xi_n = \frac{2\pi k_B T}{\hbar} n \circ \quad (2-26)$$

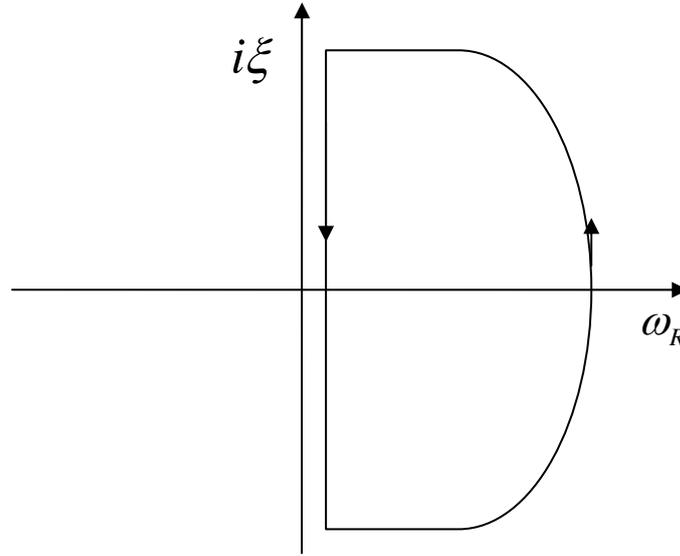


圖 2-3 對虛數頻率軸做柯西積分。

因為這些分枝點會經過積分路徑上面，因此我們可以改寫方程式(2-23)

從積分整個複數平面上的右半平面變成單純對虛數軸上做積分，

$$\begin{aligned} F_l &= \sum_{\{\omega_j\}} f(\omega_j) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \oint_C f(\omega) \frac{d \ln[D(\omega)]}{d\omega} d\omega, \quad (2-27) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{+i\infty}^{-i\infty} f(\omega) \frac{d \ln[D(\omega)]}{d\omega} d\omega \end{aligned}$$

在這裡將自由能的從 log 的型式轉為無窮級數，

$$\begin{aligned} f(\omega) &= k_B T \ln \left(e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} - e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \\ &= k_B T \ln \left[e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} (1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}) \right] \\ &= k_B T \frac{\hbar\omega}{2k_B T} + k_B T \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}), \quad (2-28) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} - k_B T \sum_{\eta=1}^{\infty} \frac{e^{-\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\eta}}{\eta} \end{aligned}$$

方程式(2-28)代入式(2-27)得到

$$\begin{aligned}
 F_l &= \sum_{\{\omega_j\}} f(\omega_j) \\
 &= \frac{1}{2\pi i} \int_{+i\infty}^{-i\infty} f(i\xi) \frac{d \ln[D(i\xi)]}{d\xi} d\xi, \quad (2-29) \\
 &= \frac{1}{2} \hbar \omega_j + k_B T \frac{1}{2\pi i} \left[\sum_{\eta=1}^{\infty} \frac{e^{-\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\eta}}{\eta} \ln D(i\xi) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \sum_{\eta=1}^{\infty} \frac{\hbar i}{k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\eta} \ln D(i\xi) d\xi \right]
 \end{aligned}$$

在式(2-29)中我們必須將[]中第一項提出來討論，在現實生活中，沒有材料可以對無窮高頻率下的電磁場產生反應，也就是說，在 $|\omega| \rightarrow \infty$ 的情況下，材料的介質常數會趨近於真空介質常數， $\varepsilon(\omega) \rightarrow 1$ ，這也代表著 $D(|\omega| \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 1$ ，所以在這裡第一項為0，而我們將第二項中的 exponential 的無窮級數換成 cosine 與 sine 的無窮級數，

$$\begin{aligned}
 &\sum_{\eta=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\eta} \\
 &= \sum_{\eta=1}^{\infty} \cos \left[\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \eta \right] - i \sum_{\eta=1}^{\infty} \sin \left[\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \eta \right], \quad (2-30)
 \end{aligned}$$

在這我們利用[16]

$$\sum_{\eta=1}^{\infty} \cos[\eta\chi] = \pi \sum_{\eta=-\infty}^{+\infty} \delta(\chi - 2\pi\eta) - \frac{1}{2}, \quad (2-31)$$

創造出三個積分式：

$$\begin{aligned}
 &+ \frac{\hbar}{2} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{+\infty} \delta[(\hbar\omega/k_B T) - 2\pi\eta] \ln D(i\xi) d\xi - \int_{-\infty}^{\infty} \ln(i\xi) d\xi \right. \\
 &\left. - i \sum_{\eta=1}^{\infty} \sin[(\hbar\omega/k_B T)\eta] \ln D(i\xi) d\xi \right\}, \quad (2-32)
 \end{aligned}$$

在這三個積分式當中，由於我們只對自由能的實部感興趣，因此可以直接忽略第三個積分項的對自由能的貢獻，然後我們知道介電函數 $\varepsilon(i\xi)$ 在虛

數頻率軸上皆為實數，所以 $D(i\xi)$ 也為純實數， $iD(i\xi)$ 則為純虛數。

整理第一個積分式並設 $\chi = \hbar\xi/k_B T$ 得到

$$\begin{aligned} & \frac{k_B T}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\chi - 2\pi n) \ln D\left(\frac{ik_B T \chi}{\hbar}\right) d\chi \\ &= \frac{k_B T}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln D(i\xi_n) \end{aligned} \quad (2-33)$$

整理第二個積分式得到

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \ln D(i\xi) d\xi \\ &= -\frac{\hbar}{2} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \ln D(\omega) d\omega \\ &= -\frac{\hbar}{2} \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{\ln D(\omega)}{d\omega} d\omega = -\sum_{\{\omega_j\}} \frac{1}{2} \hbar \omega_j \end{aligned} \quad (2-34)$$

最終我們將式(2-33)與(2-34)代回式(2-29)可以得到自由能的型式

$$F_l = \frac{k_B T}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln D(i\xi_n) \quad (2-35)$$

其中 $\xi_n = \frac{2\pi k_B T}{\hbar} n, n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 。

由於 $\varepsilon(i\xi_n)$ 為一個偶函數， $\varepsilon(i\xi_n) = \varepsilon(i|\xi_n|)$ ，也就是說 $D(i\xi_n) = D(i|\xi_n|)$ ，

我們可以將(2-35)改寫成

$$F_l = k_B T \sum_{n=0}^{\infty} ' \ln D(i\xi_n) \quad (2-36)$$

在本篇論文裡，引號'即代表多項式在 $n=0$ 項的時候必須乘上係數 $\frac{1}{2}$ 。

回顧方程式(2-33)，我們將(2-36)原本具有的變數 \bar{k} 代回得到

$$F_l^{\bar{k}} = k_B T \sum_{n=0}^{\infty} ' \ln D(i\xi_n^{\bar{k}}) \quad (2-37)$$

因此若是我們想要找出自由能相對間距 l 的關係式，我們只要將方程式(2-22)對 \bar{k} 做積分就可以找到，

$$\begin{aligned}
F_{LmR}(l) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} F_l^{\vec{k}} d\vec{k} \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F_l(k_x, k_y) dk_x dk_y, \\
&= \frac{k_B T}{(2\pi)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 - \left(\frac{a-1}{a+1} \right) \left(\frac{b-1}{b+1} \right) e^{-2\beta_m l} \right] dk_x dk_y
\end{aligned} \tag{2-38}$$

其中

$$a = \frac{\varepsilon_z^L(i\xi_n) \beta_L}{\varepsilon_z^m(i\xi_n) \beta_m}, b = \frac{\varepsilon_z^R(i\xi_n) \beta_R}{\varepsilon_z^m(i\xi_n) \beta_m} \circ \tag{2-39}$$

(2-38)代表的即是各向異性且均質系統下，兩介質平板 L、R 隔著一片厚度為 l 的介質平板 m ，所具有的自由能，則根據表 2-1，我們將(2-38)變換到 Hamaker 常數方程式，求得

$$A_{LmR}(l) = -\frac{12k_B T l^2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 - \left(\frac{a-1}{a+1} \right) \left(\frac{b-1}{b+1} \right) e^{-2\beta_m l} \right] dk_x dk_y \circ \tag{2-40}$$

Chapter 3 圓柱間之凡得瓦力

3-0 簡介

章節 2-2 到章節 2-4 我們利用色散關係找出了在空間中兩塊平板(x, y 方向無窮長) L 、 R 中間夾著厚度為 l 的介質 m (如圖 2-1 所示)所具有的自由能(Free energy)(方程式(2-38)、(2-39))，而這些材料的特性皆為各向異性(Anisotropic)與均質(homogeneous)的，同時我們也忽略了光速的衰減(nonretarded limit)性質。在 3-1 節我們將開始討論，若我們對 z 軸旋轉這些平板而其他性質未變，則自由能會變成怎樣的型式？在 3-2 節我們假設兩塊平板均塞入一定數量的平行細圓柱，延續 3-1 節的結果我們將得到這兩塊複合材料的自由能方程式，然後我們利用一些假設將這個型式退化成我們想要的細圓柱對的自由能方程式。

3-1 旋轉系統

我們回到 2-3 節，在這裡我們利用 Maxwell 方程式計算出平行平板之間的色散關係，在這裡我們將圖 2-1 稍做修改變為下圖(圖 3-1)，然後我們從方程式(2-8)開始，原本的介質張量(Dielectric tensor)，具有主軸(Principal axes) x 、 y 、 z 且彼此之間互相垂直， s 為三塊材料的代號，而 ϵ_{ij}^s 一樣會隨頻率改變，

$$\varepsilon_{ij}^s \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_x^s & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y^s & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z^s \end{pmatrix}, s = L, m, R, \quad (3-1)$$

與圖 2-1 不同的是，這些平板可以相對 z 軸旋轉某個角度，圖 3-1 中，平板 L 的 x 軸維持在原本的角度($\theta_L = 0$)，而中間的介質 m 與右邊平板 R 的 x 軸皆相對平板 L 的 x 軸轉了 θ_m 與 θ_R 度，我們可以將(3-1)改寫成

$$\varepsilon_{ij}^s(\theta_s) \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_x^s + (\varepsilon_y^s - \varepsilon_x^s)\sin^2(\theta_s) & (\varepsilon_x^s - \varepsilon_y^s)\sin(\theta_s)\cos(\theta_s) & 0 \\ (\varepsilon_x^s - \varepsilon_y^s)\sin(\theta_s)\cos(\theta_s) & \varepsilon_y^s + (\varepsilon_x^s - \varepsilon_y^s)\sin^2(\theta_s) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z^s \end{pmatrix}, s = L, m, R, \quad (3-2)$$

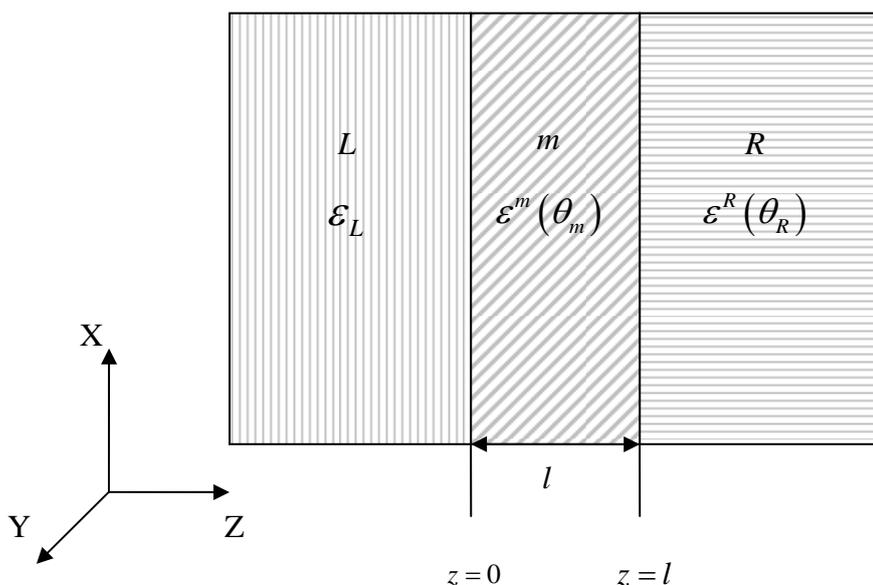


圖 3-1 兩平行無窮長介質板 L 、 R 夾著一個厚度為 l 的介質 m ，

各自的介質常數分別以 ε_L 、 $\varepsilon^m(\theta_m)$ 、 $\varepsilon^R(\theta_R)$ 表示。

接下來我們重複章節 2-3 的工作，考慮 Maxwell 方程式

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0, \nabla \times \vec{E} = 0, \quad (3-3)$$

我們引入一個純量位能 Φ ， $\vec{E} = -\nabla\Phi$ ，因此得到

$$\varepsilon_{ij}^S \cdot (\nabla^2 \Phi) = 0 , \quad (3-4)$$

在這裡我們一樣將純量位能表示成

$$\Phi_s(x, y, z) = f_s(z) \exp[i(k_x x + k_y y)] , \quad (3-5)$$

跟第二章不同的是(2-14)變為

$$\varepsilon_z^S f_s''(z) - [\varepsilon_{11}^S k_x^2 + 2\varepsilon_{12}^S k_x k_y + \varepsilon_{22}^S k_y^2] f_s(z) = 0 , \quad (3-6)$$

簡化得到

$$f_s''(z) - \beta_s^2(\theta_s) f_s(z) = 0 , \quad (3-7)$$

其中

$$\beta_s^2(\theta_s) = \frac{\varepsilon_x^S}{\varepsilon_z^S} (k_x \cos \theta_s + k_y \sin \theta_s)^2 + \frac{\varepsilon_y^S}{\varepsilon_z^S} (k_y \cos \theta_s - k_x \sin \theta_s)^2 , \quad (3-8)$$

將其解出得

$$f_s(z) = A_s e^{\beta_s z} + B_s e^{-\beta_s z} . \quad (3-9)$$

接下來考慮邊界條件，設定電磁波在 L 板中只存在 $-z$ 方向的波動，在 R 板中只存在 z 方向的波動， $B_L = A_R = 0$ ，則在 $z=0$ 與 $z=l$ 的邊界條件為

$$\begin{cases} f_L(0) = f_m(0) \\ f_m(l) = f_R(l) \\ \varepsilon_z^L f_L'(0) = \varepsilon_z^m f_m'(0) \\ \varepsilon_z^m f_m'(l) = \varepsilon_z^R f_R'(l) \end{cases} , \quad (3-10)$$

將 A_s, B_s 解出得到下列型式

$$D(\omega, \vec{k}, \theta_m, \theta_R) = 1 - \left(\frac{a-1}{a+1} \right) \left(\frac{b-1}{b+1} \right) e^{-2\beta_m(\theta_m)l} = 0 , \quad (3-11)$$

其中

$$a = \frac{\varepsilon_z^L(\omega)\beta_L}{\varepsilon_z^m(\omega)\beta_m(\theta_m)}, b = \frac{\varepsilon_z^R(\omega)\beta_R(\theta_R)}{\varepsilon_z^m(\omega)\beta_m(\theta_m)} \quad (3-12)$$

求得旋轉系統中的色散關係之後，我們一樣將之代入(2-36)後得到完整的自由能方程式，

$$F_{LmR}(l, \theta_m, \theta_R) = \frac{k_B T}{(2\pi)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 - \Delta_{Lm}(i\xi_n, \vec{k}, \theta_m) \Delta_{Rm}(i\xi_n, \vec{k}, \theta_m, \theta_R) e^{-2\beta_m l} \right] d\vec{k} \quad (3-13)$$

其中

$$\Delta_{Lm}(i\xi_n, \vec{k}, \theta_m) = \frac{\varepsilon_z^L(i\xi_n)\beta_L - \varepsilon_z^m(i\xi_n)\beta_m(\theta_m)}{\varepsilon_z^L(i\xi_n)\beta_L + \varepsilon_z^m(i\xi_n)\beta_m(\theta_m)},$$

$$\Delta_{Rm}(i\xi_n, \vec{k}, \theta_m, \theta_R) = \frac{\varepsilon_z^R(i\xi_n)\beta_R(\theta_R) - \varepsilon_z^m(i\xi_n)\beta_m(\theta_m)}{\varepsilon_z^R(i\xi_n)\beta_R(\theta_R) + \varepsilon_z^m(i\xi_n)\beta_m(\theta_m)} \quad (3-14)$$

為了簡化式子，我們將卡式座標轉換到極座標系統，定義

$$k_x = \rho \cos \psi, k_y = \rho \sin \psi \quad (3-15)$$

因此(3-8)變為

$$\beta_S^2(\theta_S) = \frac{\varepsilon_x^S}{\varepsilon_z^S} (k_x \cos \theta_S + k_y \sin \theta_S)^2 + \frac{\varepsilon_y^S}{\varepsilon_z^S} (k_y \cos \theta_S - k_x \sin \theta_S)^2,$$

$$= \rho^2 g_S^2(\theta_S - \psi) \quad (3-16)$$

接著得到

$$g_S^2(\theta_S - \psi) = \frac{\varepsilon_x^S}{\varepsilon_z^S} + \frac{(\varepsilon_y^S - \varepsilon_x^S)}{\varepsilon_z^S} \sin^2(\theta_S - \psi)$$

$$= \frac{\varepsilon_y^S}{\varepsilon_z^S} + \frac{(\varepsilon_x^S - \varepsilon_y^S)}{\varepsilon_z^S} \cos^2(\theta_S - \psi) \quad (3-17)$$

(3-14)變成

$$\begin{aligned}\overline{\Delta_{Lm}}(i\xi_n, \theta_m, \psi) &= \frac{\varepsilon_z^L(i\xi_n)g_L(-\psi) - \varepsilon_z^m(i\xi_n)g_m(\theta_m - \psi)}{\varepsilon_z^L(i\xi_n)g_L(-\psi) + \varepsilon_z^m(i\xi_n)g_m(\theta_m - \psi)}, \\ \overline{\Delta_{Rm}}(i\xi_n, \theta_m, \theta_R, \psi) &= \frac{\varepsilon_z^R(i\xi_n)g_R(\theta_R - \psi) - \varepsilon_z^m(i\xi_n)g_m(\theta_m - \psi)}{\varepsilon_z^R(i\xi_n)g_R(\theta_R - \psi) + \varepsilon_z^m(i\xi_n)g_m(\theta_m - \psi)},\end{aligned}\quad (3-18)$$

改寫(3-13)得到

$$F_{LmR}(l, \theta_m, \theta_R) = \frac{k_B T}{(2\pi)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} \ln \left[1 - \overline{\Delta_{Lm}}(i\xi_n, \theta_m, \psi) \times \overline{\Delta_{Rm}}(i\xi_n, \theta_m, \theta_R, \psi) e^{-2\rho g_m(\theta_m - \psi)l} \right] \rho d\rho, \quad (3-19)$$

做變數變換 $\chi \equiv 2\rho g_m(\theta_m - \psi)l$ 得到

$$F_{LmR}(l, \theta_m, \theta_R) = \frac{k_B T}{16\pi^2 l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{d\psi}{g_m^2(\theta_m - \psi)} \int_0^{\infty} \ln \left[1 - \overline{\Delta_{Lm}}(i\xi_n, \theta_m, \psi) \times \overline{\Delta_{Rm}}(i\xi_n, \theta_m, \theta_R, \psi) e^{-\chi} \right] \chi d\chi, \quad (3-20)$$

(3-20)可以利用 $\overline{\Delta_{Lm}} \overline{\Delta_{Rm}} \leq 1$ 的關係式將對 χ 的積分換成一個冪級數，

$$F_{LmR}(l, \theta_m, \theta_R) = -\frac{k_B T}{16\pi^2 l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^3} \int_0^{2\pi} \frac{\left[\overline{\Delta_{Lm}}(i\xi_n, \theta_m, \psi) \overline{\Delta_{Rm}}(i\xi_n, \theta_m, \theta_R, \psi) \right]^j d\psi}{g_m^2(\theta_m - \psi)}. \quad (3-21)$$

3-2 旋轉細圓柱對系統

一個介質圓形管的介電常數通常在其軸向與徑向皆不同，若我們要計算管子之間自由能，我們得先從各向異性的 Lifshitz 理論出發，在 3-1 節我們計算出各向異性的平板旋轉之後所具有的自由能，若是我們將一群平行管子插入介質平板 L 與 R，如圖 3-2 所示，平板 L 與 R 會變成兩個新的複合材料 A 與 B，在其中管子的介電常數在軸向與徑向分別為 $\varepsilon_{c\parallel}$ 和 $\varepsilon_{c\perp}$ ，而

剩下的空間均填滿各向同性的介質，其介電常數為 ϵ_m 。

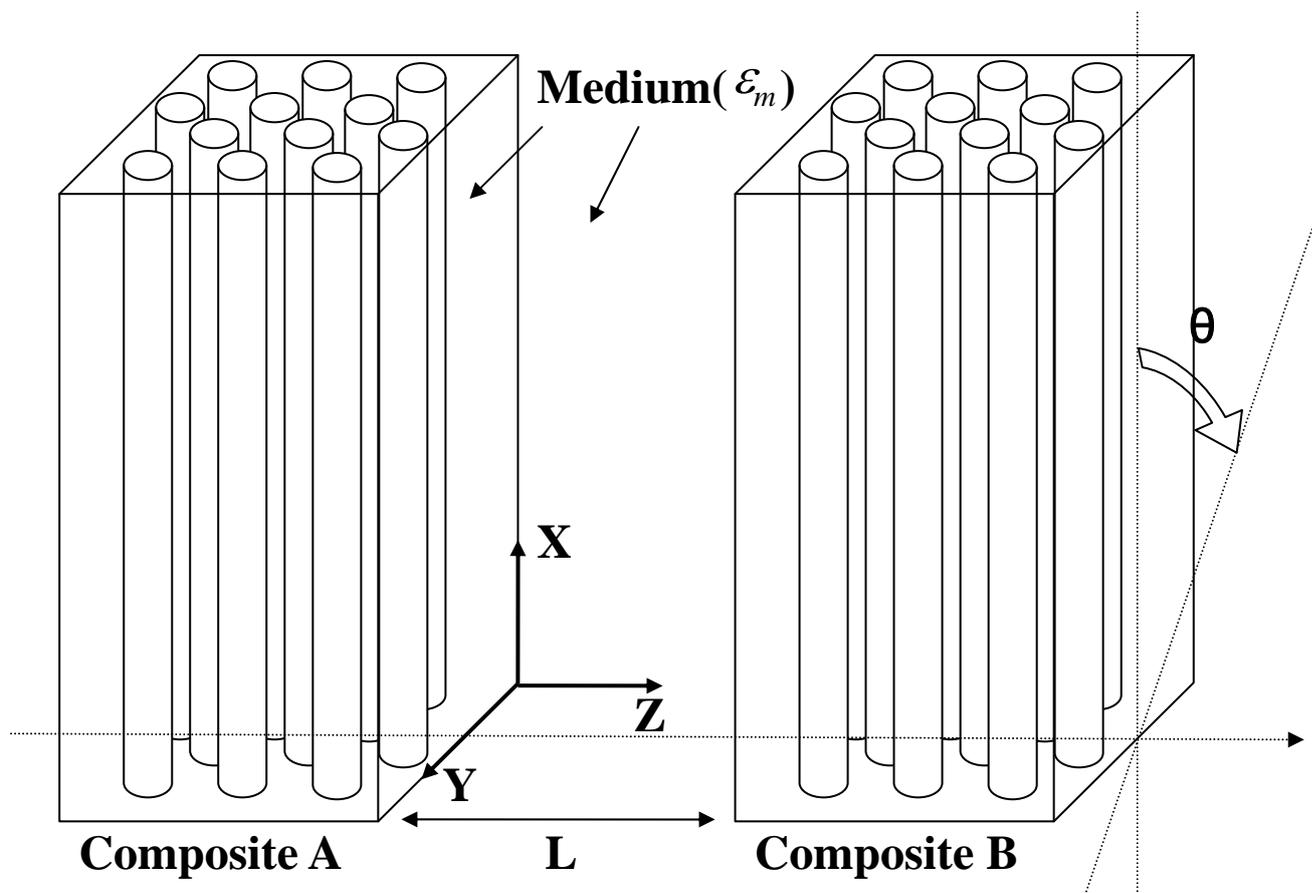


圖 3-2 在複合材料 A 與 B 當中，管子們的主軸與 X 軸平行，而且在管子與管子之前填滿著介電常數為 ϵ_m 的介質，與兩塊複合材料之中的介質相同。

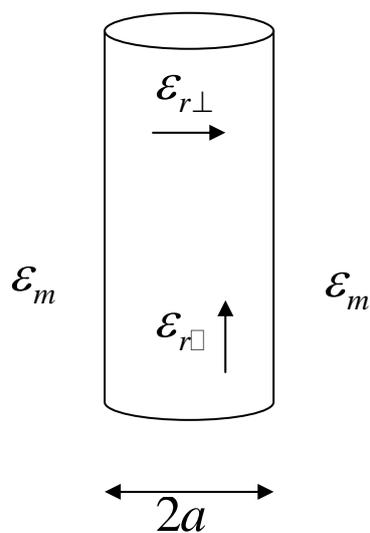


圖 3-2b 管子的直徑大小為 $2a$ ，軸向與徑向的介電常數分別為 $\epsilon_{r\parallel}$ 和 $\epsilon_{r\perp}$ 。

此外，我們可以假定在複合材料 A、B 中，每單位面積有 N 個管子被插入，因此我們可以定義出這個管子在複合材料 A、B 中所佔據的比例

$$\nu = N\pi a^2, \quad (3-22)$$

因此我們可以寫出描述這個複合材料的介質張量，

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\square} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (3-23)$$

其中 ε_{\square} 為平行於複合材料中管子主軸的介質常數[17]，

$$\varepsilon_{\square} = \varepsilon_m + \nu(\varepsilon_{\square} - \varepsilon_m) = \varepsilon_m (1 + \overline{\Delta}_{\square}), \quad (3-24)$$

而 ε_{\perp} 為垂直於複合材料中管子主軸的介質常數[18,19]，

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_m + \left[\frac{2\nu\overline{\Delta}_{\perp}}{(1-\nu\overline{\Delta}_{\perp})} \right] \approx \varepsilon_m (1 + 2\nu\overline{\Delta}_{\perp}), \quad (3-25)$$

其中

$$\overline{\Delta}_{\square} = \frac{\varepsilon_{\square} - \varepsilon_m}{\varepsilon_m}, \overline{\Delta}_{\perp} = \frac{\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_m}. \quad (3-26)$$

若我們要計算這兩塊複合材料之間的作用力則使用我們在 3-1 節的方程式(3-21)，令 $\theta_m = 0$ ，而 $\theta_R = \theta$ ，則(3-21)變為

$$F_{LmR}(l, \theta) = -\frac{k_B T}{16\pi^2 l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^3} \int_0^{2\pi} \left[\overline{\Delta}_{Lm}(i\xi_n, \psi) \overline{\Delta}_{Rm}(i\xi_n, \theta, \psi) \right]^j d\psi, \quad (3-27)$$

其中

$$\begin{aligned}\overline{\Delta_{Lm}}(i\xi_n, \psi) &= \frac{\varepsilon_z^L(i\xi_n)g_L(-\psi) - \varepsilon_z^m(i\xi_n)}{\varepsilon_z^L(i\xi_n)g_L(-\psi) + \varepsilon_z^m(i\xi_n)}, \\ \overline{\Delta_{Rm}}(i\xi_n, \theta_R, \psi) &= \frac{\varepsilon_z^R(i\xi_n)g_R(\theta_R - \psi) - \varepsilon_z^m(i\xi_n)}{\varepsilon_z^R(i\xi_n)g_R(\theta_R - \psi) + \varepsilon_z^m(i\xi_n)},\end{aligned}\quad (3-28)$$

為了方便計算，我們只計算最低的次序(j=1)，因此(3-27)變成

$$\begin{aligned}F_{LmR}(l, \theta) &= \\ &= -\frac{k_B T}{16\pi^2 l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left[\overline{\Delta_{Lm}}(i\xi_n, \psi) \overline{\Delta_{Rm}}(i\xi_n, \theta, \psi) \right] d\psi,\end{aligned}\quad (3-29)$$

方程式(3-29)代表了如圖 3-2 的複合材料間的凡得瓦作用力方程式，參考表

2-1 我們可以的到這個圖形間的 Hamaker 常數

$$\begin{aligned}A_{LmR}(\theta) &= \\ &= \frac{3k_B T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left[\overline{\Delta_{Lm}}(i\xi_n, \psi) \overline{\Delta_{Rm}}(i\xi_n, \theta, \psi) \right] d\psi.\end{aligned}\quad (3-30)$$

接下來我們為了得到細圓柱間的凡得瓦力，我們要考慮管子在複合材料中佔據的比例 ν 趨近於無窮小的情況。首先可以由 3-1 節的方程式(3-17)求

得 $g_L(-\psi)$ 與 $g_R(\theta_R - \psi)$ ，

$$\begin{aligned}g_L^2(-\psi) &= 1 + \gamma \cos^2(-\psi) \\ g_R^2(\theta - \psi) &= 1 + \gamma \cos^2(\theta - \psi), \\ g_m &= 1\end{aligned}\quad (3-31)$$

若考慮當 $\nu \ll 1$ 時，

$$\gamma \equiv \frac{(\varepsilon_{\square} - \varepsilon_{\perp})}{\varepsilon_{\perp}} \approx \nu (\overline{\Delta_{\square}} - 2\overline{\Delta_{\perp}}) \ll 1\quad (3-32)$$

可以(3-31)讓近似為

$$\begin{aligned}
g_L(-\psi) &= 1 + \left(\frac{\gamma}{2}\right) \cos^2(-\psi) \\
g_R(\theta - \psi) &= 1 + \left(\frac{\gamma}{2}\right) \cos^2(\theta - \psi)
\end{aligned} \tag{3-33}$$

這讓(3-28)變為

$$\begin{aligned}
\overline{\Delta_{Lm}}(i\xi_n, \psi) &= \frac{\varepsilon_m(1 + 2\nu\overline{\Delta_{\perp}})1 + \left(\frac{\gamma}{2}\right) \cos^2(-\psi) - \varepsilon_z^m(i\xi_n)}{\varepsilon_m(1 + 2\nu\overline{\Delta_{\perp}})1 + \left(\frac{\gamma}{2}\right) \cos^2(-\psi) + \varepsilon_z^m(i\xi_n)} \\
&= \nu \left[\frac{\overline{\Delta_{\perp}} + \frac{(\overline{\Delta_{\square}} - 2\overline{\Delta_{\perp}})}{4} \cos^2(-\psi)}{\overline{\Delta_{\perp}} + \frac{(\overline{\Delta_{\square}} - 2\overline{\Delta_{\perp}})}{4} \cos^2(\theta - \psi)} \right] \\
\overline{\Delta_{Rm}}(i\xi_n, \theta, \psi) &= \nu \left[\frac{\overline{\Delta_{\perp}} + \frac{(\overline{\Delta_{\square}} - 2\overline{\Delta_{\perp}})}{4} \cos^2(\theta - \psi)}{\overline{\Delta_{\perp}} + \frac{(\overline{\Delta_{\square}} - 2\overline{\Delta_{\perp}})}{4} \cos^2(-\psi)} \right]
\end{aligned} \tag{3-34}$$

我們可以得到結果，考慮管子在複合材料中密度非常小的時候，我們能計算出這兩個複合材料平板的自由能，

$$\begin{aligned}
F_{LmR}(l, \theta) &\approx \\
&-\frac{k_B T}{16\pi^2 l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \overline{\Delta_{Lm}}(i\xi_n, \psi) \overline{\Delta_{Rm}}(i\xi_n, \theta, \psi) d\psi \tag{3-35}
\end{aligned}$$

由(3-33)式我們可以得到兩複合材料平板間的自由能，不過這與兩根管子之間自由能依然有點差距，所以我們必須將這個式子利用一個幾何的變幻來求出我們需要的型式；參考圖 3-3，管子在複合材料平板 R 間的面密度為 N(每單位面積有 N 根平行管子)，則 Ndl 則代表每單位長度(dy)有 Ndl 根管子，假設平板 L 與在平板 R 中的每根管子皆有作用力發生，則每條虛線都代表著一個自由能 $f_1(\sqrt{l^2 + y^2}, \theta = 0)$ ，這與我們在(3-33)提到的自由能具有下列關係：

$$\lim_{N \rightarrow 0} \frac{dF_{LmR}(l, \theta = 0)}{dl} \cdot dl = Ndl \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f_1(\sqrt{l^2 + y^2}, \theta = 0) dy, \quad (3-36)$$

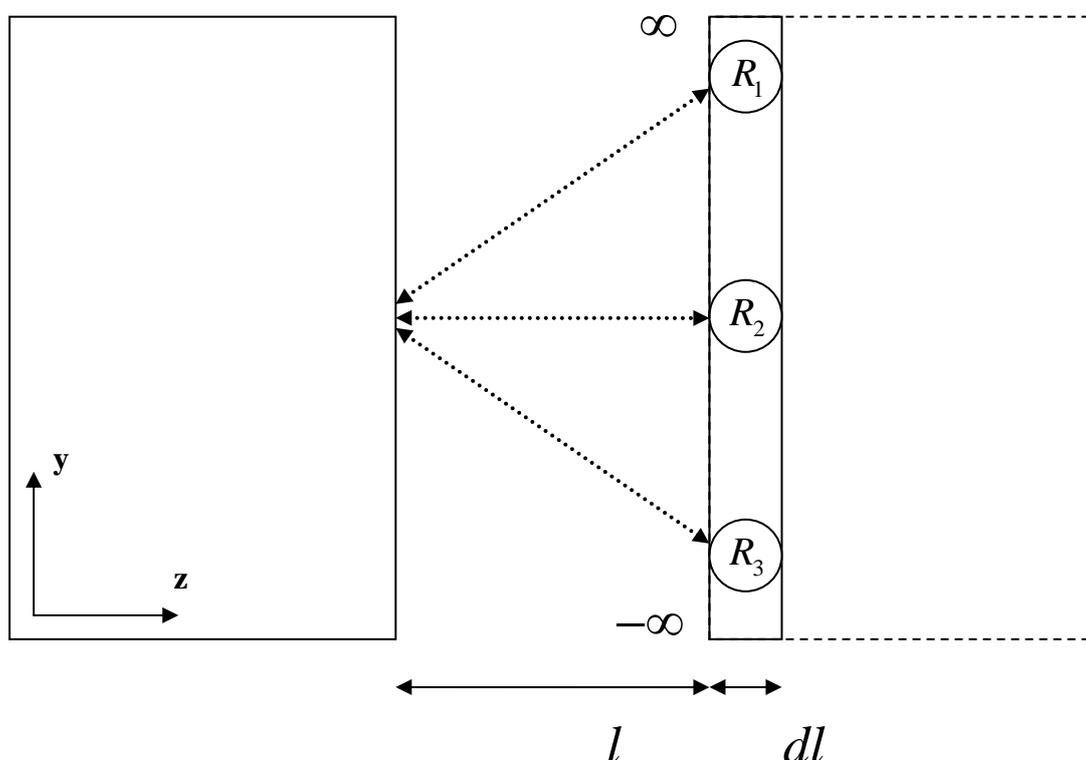


圖 3-3 在 yz 平面上看，兩複合材料 L、R 相距 l ，圖中箭頭虛線表示在平板 L 與平板 R 裡取一小段截面 dl 中的平行圓柱 R_1 、 R_2 、 R_3 有作用力產生。

同理，延伸這個概念，若我們考慮平板 L 與平板 R 中管子的自由能

$f_1(\sqrt{l^2 + y^2}, \theta = 0)$ 可以退化成平板 L 與 R 各取一根管子自由能

$f_{rod}(\sqrt{l^2 + y^2}, \theta = 0)$ 的集合，則(3-36)變成：

$$\lim_{N \rightarrow 0} \frac{d^2 F_{LmR}(l, \theta = 0)}{dl^2} = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} f_{rod}(\sqrt{l^2 + y^2}, \theta = 0) dy, \quad (3-37)$$

為了得到 $f_{rod}(\sqrt{l^2 + y^2}, \theta = 0)$ 的正確型式，首先簡化(3-35)式並做二次微分

得到一個比較簡單的型式：

$$\frac{d^2 F_{LmR}(l, \theta)}{dl^2} \approx \frac{d^2}{dl^2} \left(-N^2 \frac{C(\theta)}{l^2} \right) = -\frac{6N^2 C(\theta)}{l^4}$$

$$C(\theta) = \frac{k_B T a^4}{16} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left[\frac{\bar{\Delta}_\perp + \frac{(\bar{\Delta}_\square - 2\bar{\Delta}_\perp)}{4} \cos^2(-\psi)}{\Delta_\perp + \frac{(\bar{\Delta}_\square - 2\bar{\Delta}_\perp)}{4} \cos^2(\theta - \psi)} \right] d\psi, \quad (3-38)$$

而在(3-37)式中，右半式我們可以利用反向 abel 轉換(附錄III)得到與(3-38)一樣型式，

$$\frac{d^2 F_{LmR}(l, \theta = 0)}{dl^2} \approx -\frac{6N^2 C(\theta = 0)}{l^4} = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} f_{rod}(\sqrt{l^2 + y^2}, \theta = 0) dy$$

$$= -N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{(l^2 + y^2)^{\frac{5}{2}}} = -N^2 C_\square \frac{4}{3l^4} = f_{rod}(l, \theta = 0), \quad (3-39)$$

$$C_\square = \frac{9k_B T a^4}{32} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left[\frac{\bar{\Delta}_\perp + \frac{(\bar{\Delta}_\square - 2\bar{\Delta}_\perp)}{4} \cos^2(-\psi)}{\Delta_\perp + \frac{(\bar{\Delta}_\square - 2\bar{\Delta}_\perp)}{4} \cos^2(\theta - \psi)} \right] d\psi, \quad (3-40)$$

在這裡兩根平行管子距離 l 之間的凡得瓦力可以用 Hamaker 常數來

表示(參照表 2-1)，

$$f_{rod}(l, \theta = 0) = -\frac{C_\square}{l^5} = -\frac{9A_{rod}(\theta = 0) a^4}{32 l^5}, \quad (3-41)$$

$$A_{rod}(\theta = 0) = \frac{3k_B T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left[\frac{\bar{\Delta}_\perp + \frac{(\bar{\Delta}_\square - 2\bar{\Delta}_\perp)}{4} \cos^2(-\psi)}{\Delta_\perp + \frac{(\bar{\Delta}_\square - 2\bar{\Delta}_\perp)}{4} \cos^2(\theta - \psi)} \right] d\psi; \quad (3-42)$$

如果今天兩根管子之間有個角度 θ ，改寫(3-37)

$$\lim_{N \rightarrow 0} \frac{d^2 F_{LmR}(l, \theta \neq 0)}{dl^2} = N^2 \sin \theta f_{rod}(l, \theta \neq 0), \quad (3-43)$$

則由(3-38)得到

$$\frac{d^2 F_{LmR}(l, \theta \neq 0)}{dl^2} \approx -\frac{6N^2 C(\theta \neq 0)}{l^4} = N^2 \sin \theta f_{rod}(l, \theta \neq 0)$$

$$f_{rod}(l, \theta \neq 0) = -\frac{6C(\theta \neq 0)}{\sin \theta l^4}, \quad (3-44)$$

這一樣可以轉換到 Hamaker 方程式(參照表 2-1) ,

$$f_{rod}(l, \theta \neq 0) = -\frac{6C(\theta \neq 0)}{l^4 \sin \theta} = -\frac{3A_{rod}(\theta \neq 0)}{8} \frac{a^4}{l^4 \sin \theta} , \quad (3-45)$$

$$A_{rod}(\theta \neq 0) = \frac{3k_B T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left[\frac{\bar{\Delta}_{\perp}}{\Delta_{\perp}} + \frac{(\bar{\Delta}_{\square} - 2\bar{\Delta}_{\perp})}{4} \cos^2(-\psi) \right] \left[\frac{\bar{\Delta}_{\perp}}{\Delta_{\perp}} + \frac{(\bar{\Delta}_{\square} - 2\bar{\Delta}_{\perp})}{4} \cos^2(\theta - \psi) \right] d\psi . \quad (3-46)$$

由(3-42)式與(3-46)式，這兩個式子沒什麼不同，合併成為

$$A_{rod}(\theta) = \frac{3k_B T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left[\frac{\bar{\Delta}_{\perp}}{\Delta_{\perp}} + \frac{(\bar{\Delta}_{\square} - 2\bar{\Delta}_{\perp})}{4} \cos^2(-\psi) \right] \left[\frac{\bar{\Delta}_{\perp}}{\Delta_{\perp}} + \frac{(\bar{\Delta}_{\square} - 2\bar{\Delta}_{\perp})}{4} \cos^2(\theta - \psi) \right] d\psi , \quad (3-47)$$

此即為兩根細圓柱相對 z 軸旋轉的 Hamaker 常數。

Chapter 4 碳奈米管之間的凡得瓦力計算

4-0 簡介

前三章我們詳細介紹了 Lifshitz 理論，在第四章我們會代入物理模型裡面；在 4-1 節我們將介紹不同物質的介電函數，而在 4-2 節我們會計算出，當在介質平板中塞入一定密度的平行細圓柱群，兩複合材料平板之間的 Hamaker 常數；在 4-2 節，我們會比較兩出各向同性金屬細圓柱對與非導體細圓柱對的 Hamaker 常數差異；在 4-3 節我們將計算出碳奈米管對之間的 Hamaker 常數與旋轉角度性質。

4-1 介電函數

在計算 Hamaker 常數之前，我們還欠缺了一項必備的工具，那就是介電函數 $\varepsilon'(i\xi)$ ，一般來說我們並不常在實驗中看到這個型式，在 X 光吸收光譜實驗裡，我們通常會看到 $\varepsilon'(\omega)$ 實部與 $\varepsilon''(\omega)$ 虛部兩種型式，組合成 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ ，不過由於在 2-4 節當中，我們發現色散關係並不要求出完整的介電函數 $\varepsilon(\omega)$ ，在計算裡我們只需要考慮 $\varepsilon'(i\xi)$ 即可，雖然它沒有任何物理意義，不過我們一樣可以靠 Kramers-Kronig 關係(KKR)求得，除此之外，為了方便計算，我們在本篇文章也採用了一些對於介電函數 $\varepsilon'(i\xi)$ 簡單的近似模型。

首先我們先介紹基礎的近似模型[20]，方程式(4-1)，這個模型包含了兩項，Debye dipolar-relaxation 項和 Damped-oscillator 項，頻率取樣範圍

從紅外光到紫外光，我們對於不同材料的近似有不同的參數，將會列在下列各表當中，表 4-1 列出了純水的參數[21]。

$$\varepsilon'(i\xi) = 1 + \sum_j \frac{d_j}{1 + \xi\tau_j} + \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 + g_j\xi + \xi^2}, \quad (4-1)$$

另外對於碳水化合物奈米管的計算，我們假定蛋白質的性質與它非常類似，所以我們利用蛋白質模型取代[22]，

$$\varepsilon'_{protein}(i\xi) = 1 + \sum_j \frac{f}{1 + (\xi/\omega)^2}, \quad (4-2)$$

其中 $f = 1.0, \omega = 1.5 \times 10^{16} (rad/s)$ 。 (4-3)

Microwave frequencies: Debye dipolar-relaxation form		
$d=74.8$	$1/\tau = 6.55 \times 10^{-5} eV$	
Infrared frequencies: Damped-oscillator form		
ω_j, eV	$f_j, (eV)^2$	g_j, eV
2.07×10^{-2}	6.25×10^{-4}	1.5×10^{-2}
6.9×10^{-2}	3.5×10^{-3}	3.8×10^{-2}
9.2×10^{-2}	1.28×10^{-3}	2.8×10^{-2}
2.0×10^{-1}	5.44×10^{-4}	2.5×10^{-2}
4.2×10^{-1}	1.35×10^{-2}	5.6×10^{-2}
Ultraviolet frequencies: Damped-oscillator form		
ω_j, eV	$f_j, (eV)^2$	g_j, eV
8.2	2.68	0.61
10.0	5.67	0.81
11.2	12.0	1.54
12.9	26.3	2.05
14.4	33.8	2.96
18.0	92.8	6.26

表 4-1 純水的介電函數 $\varepsilon'(i\xi)$ 參數[21]

圖 4-1、圖 4-2 分別畫出純水與碳水化合物奈米管的介電函數 $\epsilon'(i\xi)$ 對頻率的分佈圖，

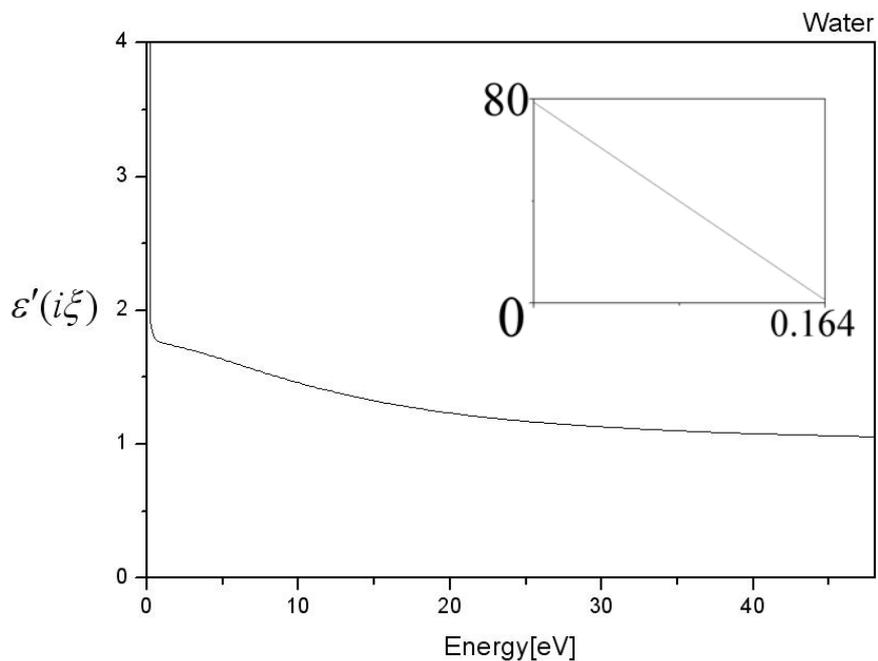


圖 4-1 純水的介電函數 $\epsilon'(i\xi)$ ，右上圖為 $\epsilon'(i\xi)$ 在 0~0.164eV 的放大圖。

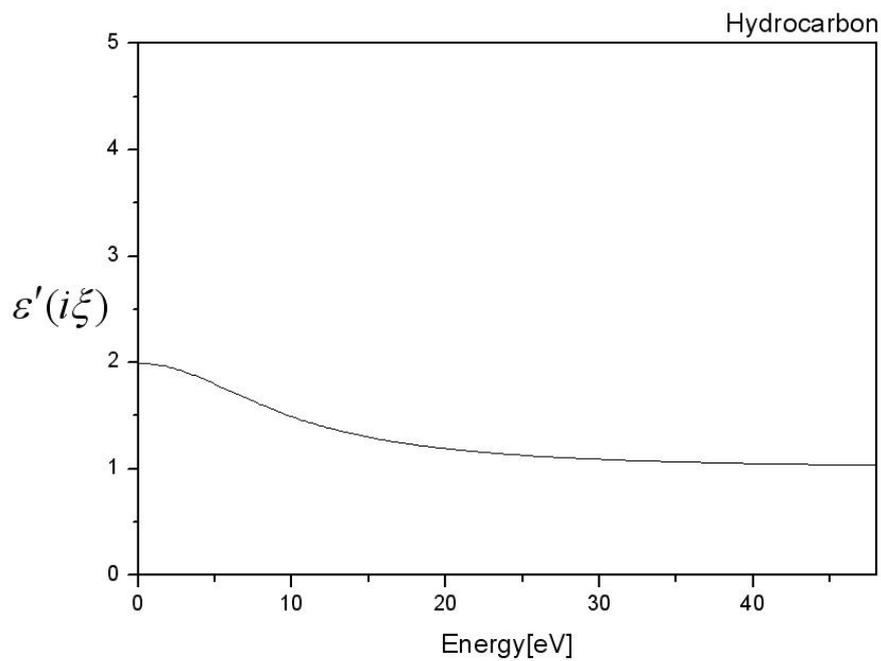


圖 4-2 碳水化合物奈米管的介電函數 $\epsilon'(i\xi)$

碳奈米管的介電性質長久以來一直被人廣泛討論，但由於它不容易用於實驗測量，因此我們這此採用理論計算來找出它的介電函數，在這我們採用了 G.L. Zhao 與 D. Bagayoko 的理論計算結果[23]。

碳奈米管是性質與它的結構有高度相關的一種物質，我們知道碳奈米管其實就是將二維石墨片捲起來相接成的圓管，而它的性質可以利用的旋度向量來做表示，在 G.L. Zhao 的文章中，我們選擇了三種不同旋度向量的單壁碳奈米管(8,4)、(10,0)與(16,0)，它們的半徑分別為 8.29 埃、7.83 埃、12.54 埃，我們利用第一原理，找出它們的在不同極化方向下的介電函數虛部 $\varepsilon''(\omega)$ ，圖 4-3 為(8,4)碳奈米管的介電函數虛部 $\varepsilon''(\omega)$ ，圖 4-4 為(10,0)碳奈米管的介電函數虛部 $\varepsilon''(\omega)$ ，而圖 4-5 為(16,0)碳奈米管的介電函數虛部 $\varepsilon''(\omega)$ 。

接下來我們利用 Kramers-Kronig 關係(KKR)[24]，方程式(4-4)，將 $\varepsilon''(\omega)$ 轉換成 $\varepsilon'(i\xi)$ ，

$$\varepsilon'(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2} d\omega, \quad (4-4)$$

圖 4-6、圖 4-7、圖 4-8 分別代表(8,4)、(10,0)與(16,0)碳奈米管的介電函數 $\varepsilon'(i\xi)$ 對頻率的分佈圖。

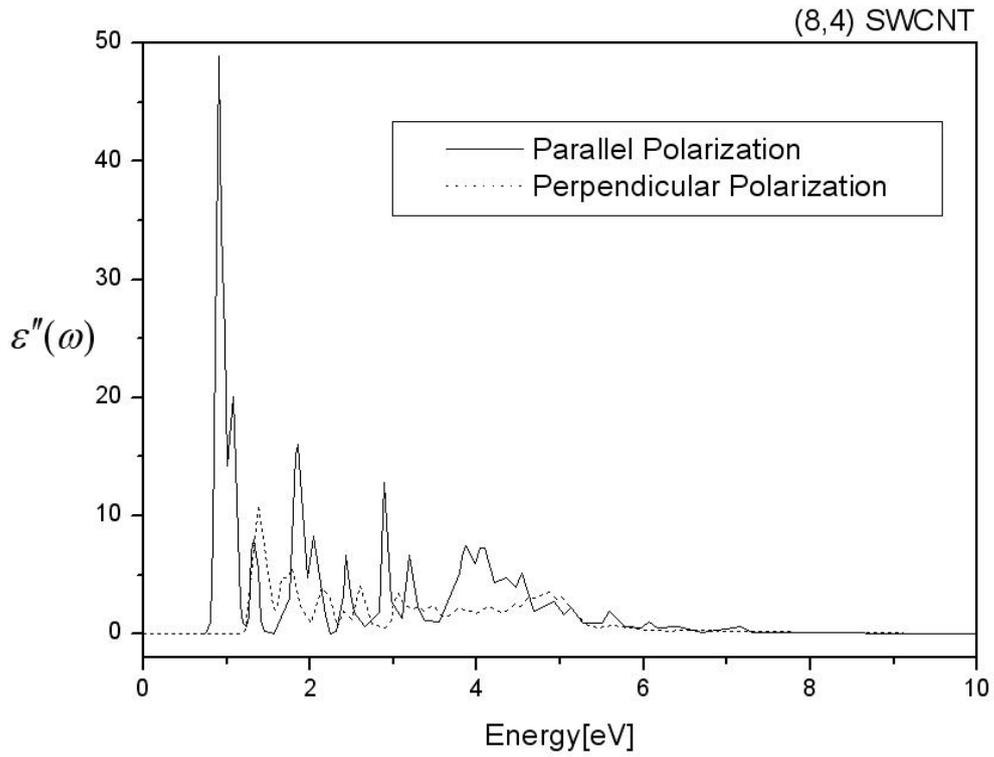


圖 4-3 (8,4)碳奈米管在不同極化方向時的介電函數虛部 $\varepsilon''(\omega)$

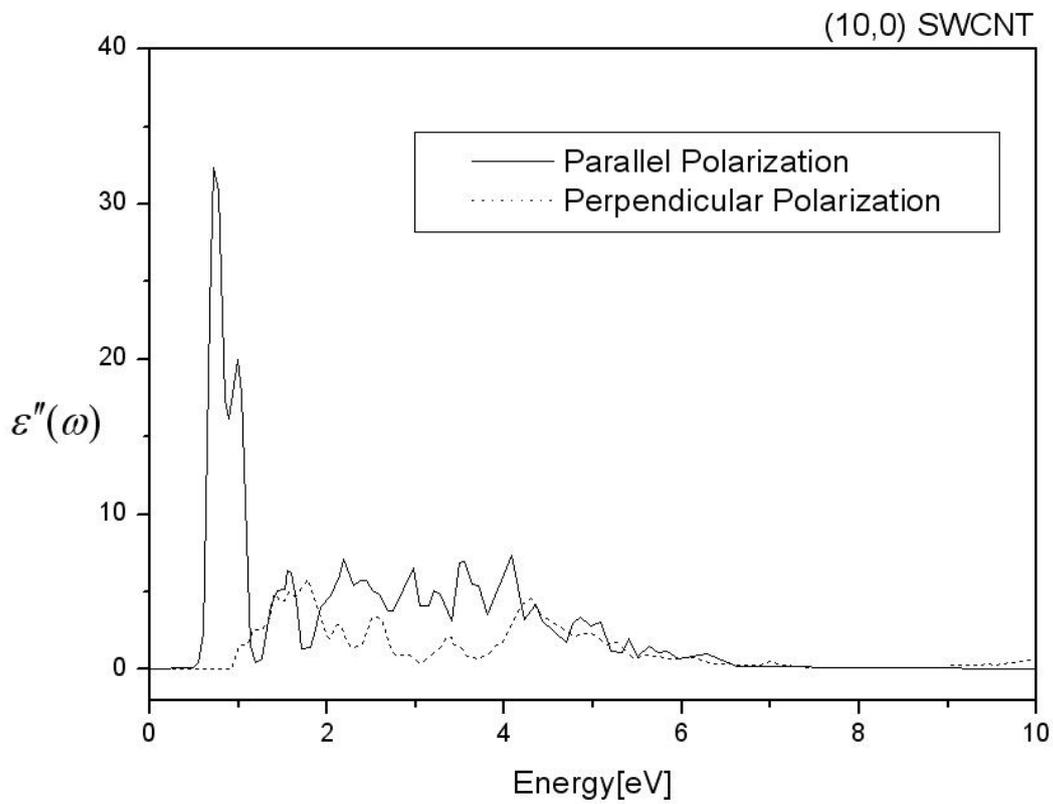


圖 4-4 (10,0)碳奈米管在不同極化方向時的介電函數虛部 $\varepsilon''(\omega)$

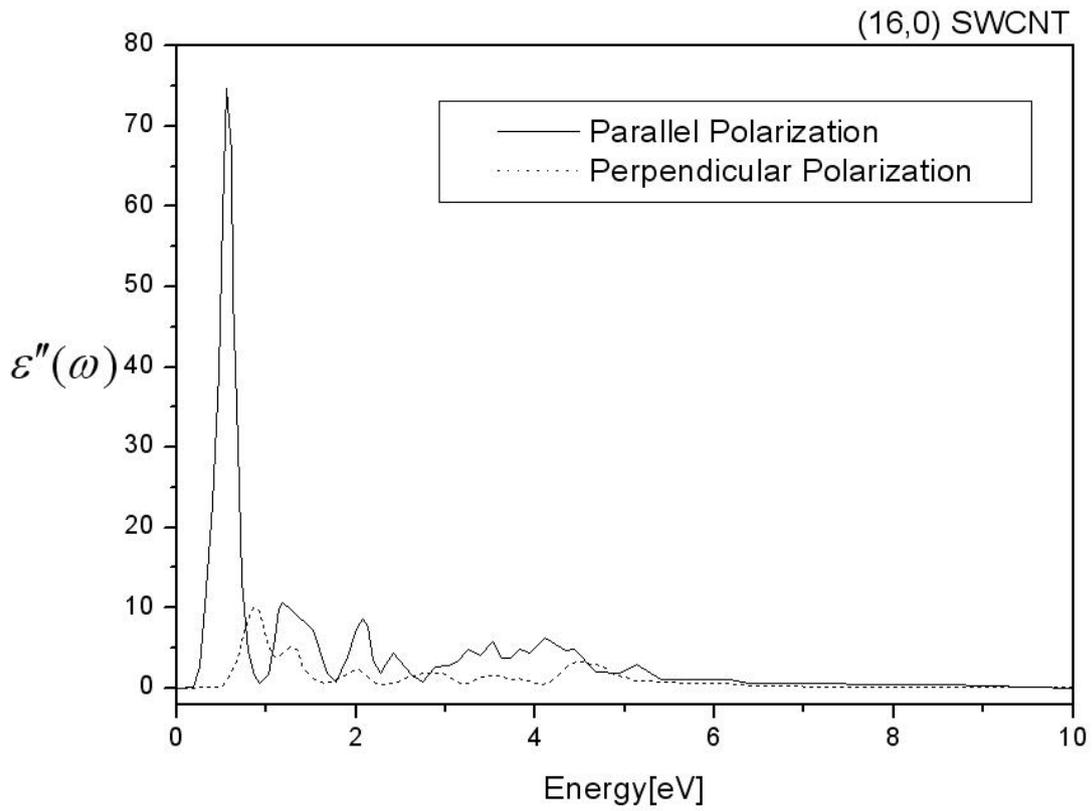


圖 4-5 (16,0)碳奈米管在不同極化方向時的介電函數虛部 $\varepsilon''(\omega)$

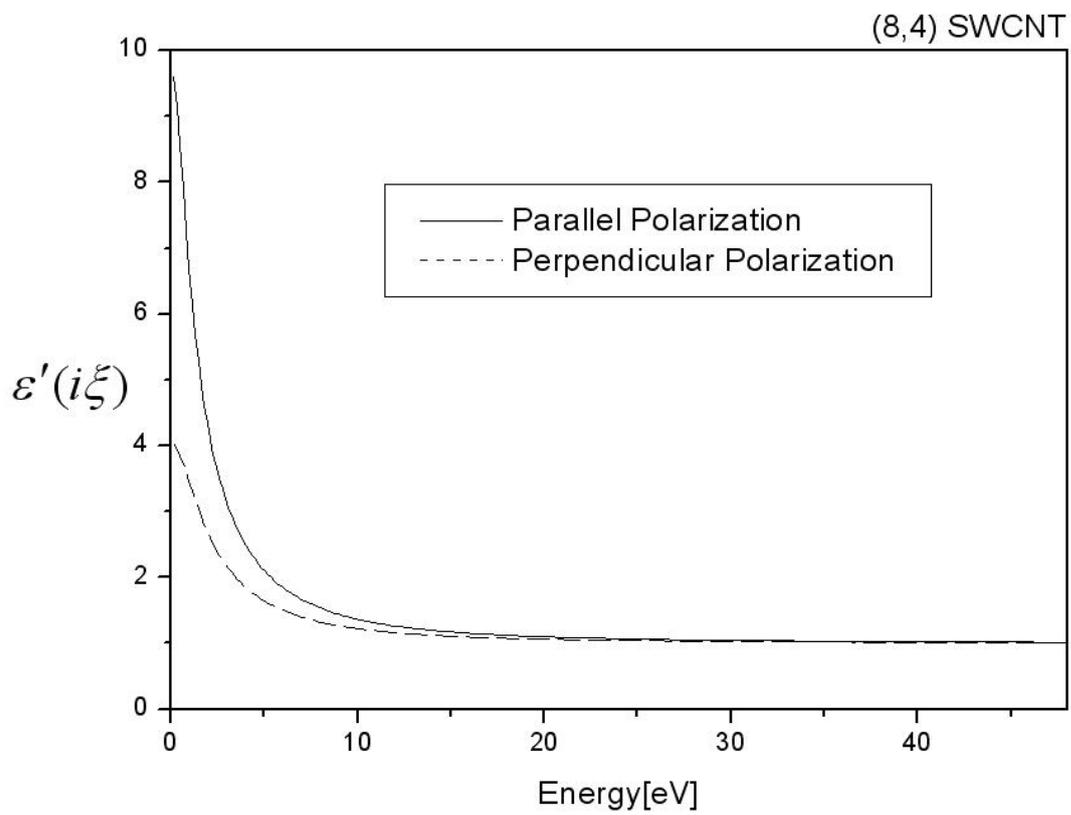


圖 4-6 (8,4)碳奈米管的介電函數 $\varepsilon'(i\xi)$

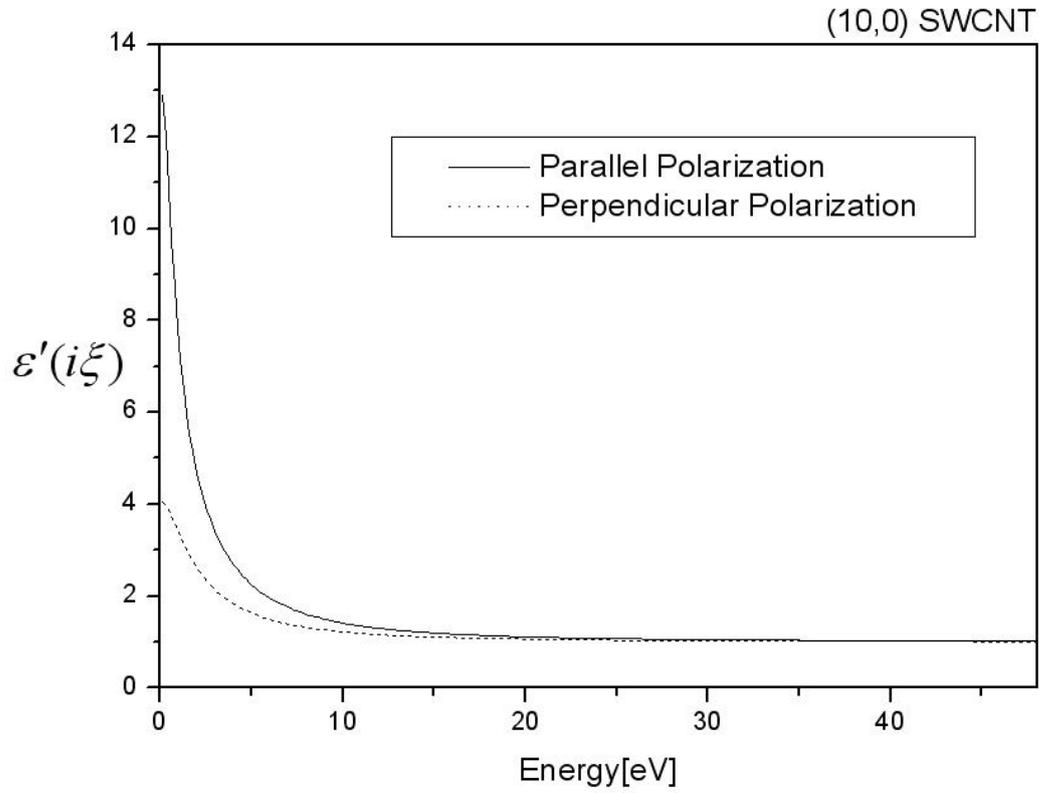


圖 4-7 (10,0)碳奈米管的介電函數 $\varepsilon'(i\xi)$

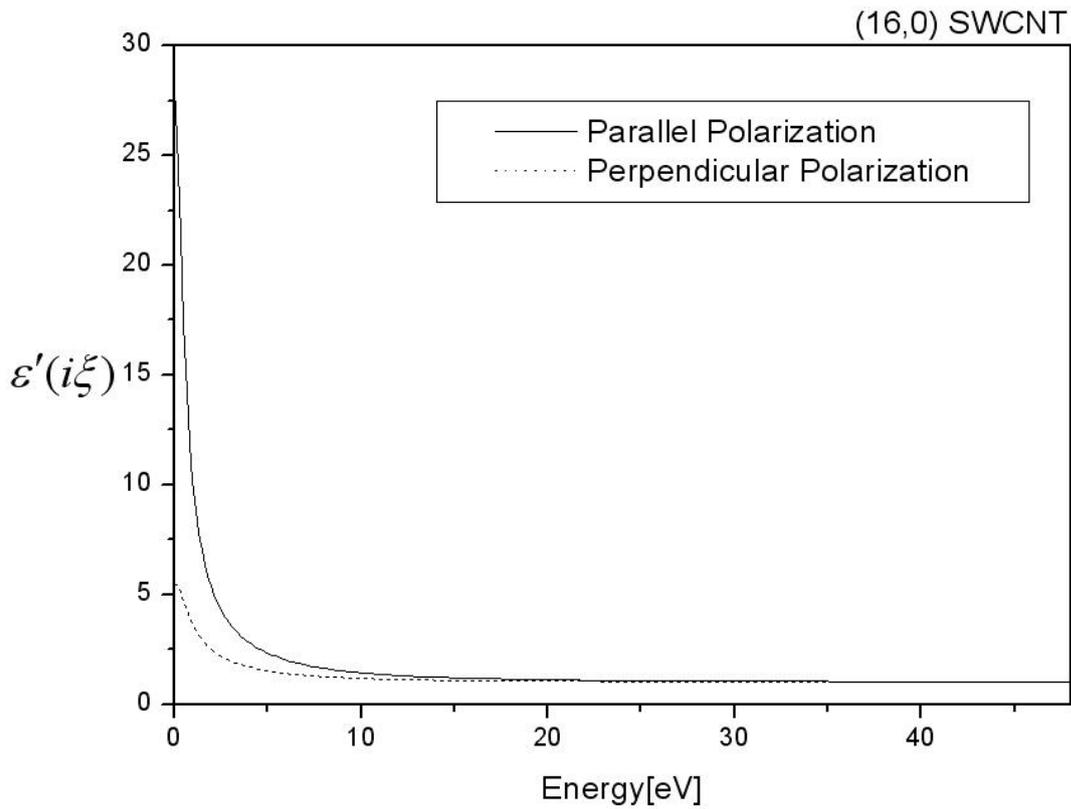


圖 4-8 (16,0)碳奈米管的介電函數 $\varepsilon'(i\xi)$

4-2 碳奈米管陣列之凡得瓦力

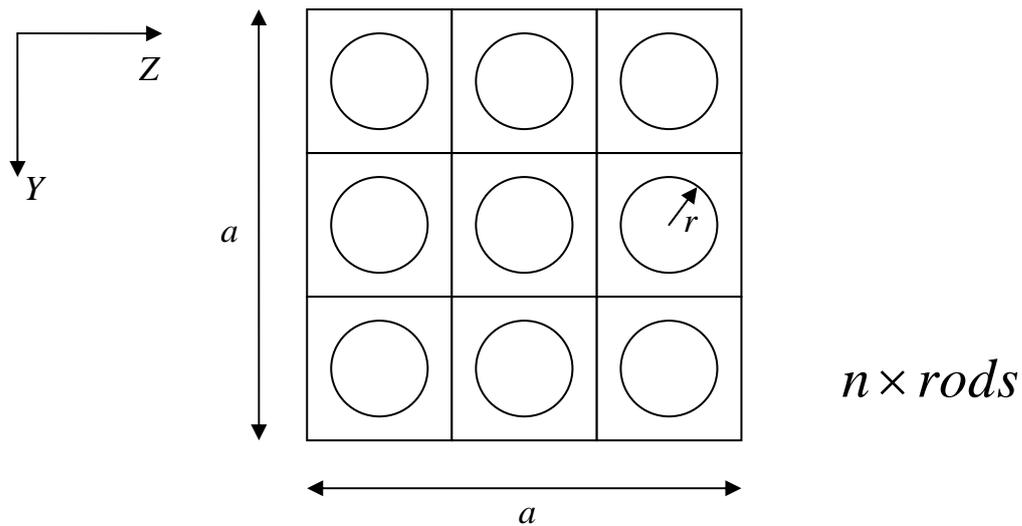


圖 4-9 在 a^2 面積裡共有 $n=9$ 根碳管

在這節我們想要計算出當兩塊介質平板插入不同密度的碳奈米管群之

後的 Hamaker 常數，我們得先參考圖 3-2 與圖 4-13，在 YZ 平面上看，所謂的密度 N 代表的是在 a^2 面積裡可以插入 n 根碳管，

$$N = \frac{n}{a^2}, \quad (4-5)$$

也就是說若我們考慮碳管直徑約為 8 埃時，當 $N=0.006$ ，包圍一根碳管得最小面積為 13×13 的正方形(如圖 4-14a 所示)；同理，當 $N=0.01$ ，包圍一根碳管得最小面積為 10×10 的正方形(如圖 4-14b 所示)。

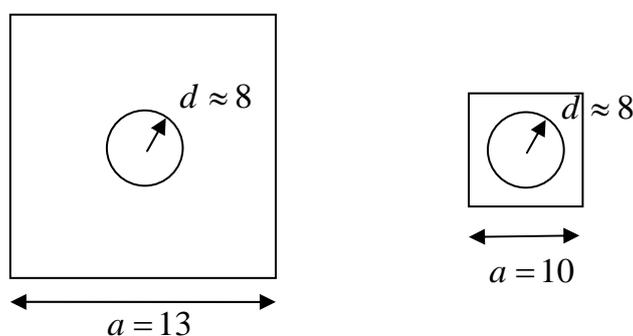


圖 4-10 不同 N 的截面；左圖(圖 4-14a)， $N=0.006$ ；右圖(圖 4-14b)， $N=0.01$

今天我們將(8,4)、(10,0)的碳奈米管平行插入水中(如圖(3-2))，而兩碳奈米管陣列之間的介質也為純水，然後利用(3-30)找出當溫度($T = 300K$)時不同密度之下兩平行碳管陣列之間的 Hamaker 常數，列於表 4-2 中，

Material	A_{ham} (zJ)	$N=0.006$	$N=0.01$
(8,4) CNT array-water-(8,4) CNT array		3.38	7.5
(10,0) CNT array-water-(10,0) CNT array		3.67	7.79

表 4-2 兩 8 埃碳奈米管陣列之間的 Hamaker 常數 A_{ham} (zJ)。

4-2 碳奈米管之間之凡得瓦力

在這節我們想要計算出碳奈米管對之間的凡得瓦力，並用同樣的模型來計算碳水化合物奈米管對，在表 4-3 中列出了當溫度($T = 300K$)時，我們利用(3-47)求出的平行奈米管對之間的 Hamaker 常數，並將角度對兩根碳奈米管之間的 Hamaker 常數之影響繪於圖 4-11 中；表 4-4 則列出了一些常用的 Hamaker 常數。

Material	A_{ham} (zJ)
Hydrocarbon-water-Hydrocarbon	3.3
(8,4)CNT-water-(8,4)CNT	68
(10,0)CNT-water-(10,0)CNT	101
(16,0)CNT-water-(16,0)CNT	247

表 4-3 奈米管對之 Hamaker 常數

A_{ham} (zJ)	A_{ham} (zJ)
Gold-water-Gold	400[25]
Graphite-water-graphite	99[26]

表 4-4 常用的 Hamaker 常數

將表 4-3 與表 4-4 聯合來看，(8,4)碳奈米管、(10,0)碳奈米管與(16,0)碳奈米管的凡得瓦力作用大小在良導體(金)與絕緣體(碳水化合物)之間，這也符合碳奈米管為金屬或是半導體的特性；其中特別要提出來的是(16,0)

碳奈米管介電性質，參考圖 4-3 到圖 4-5，(16,0)碳奈米管的 band gap 為最小(約為 0.18eV)，接著參考圖 4-6 到圖 4-8，(16,0)碳奈米管的 $\epsilon'(i\xi)$ 也是三者之中最大的，由這兩個條件我們可以推測(16,0)的性質非常接近導體，所以在應用 Lifshitz 理論計算出來的 Hamaker 常數也遠大於另外兩種碳奈米管，而接近於金的 Hamaker 常數。

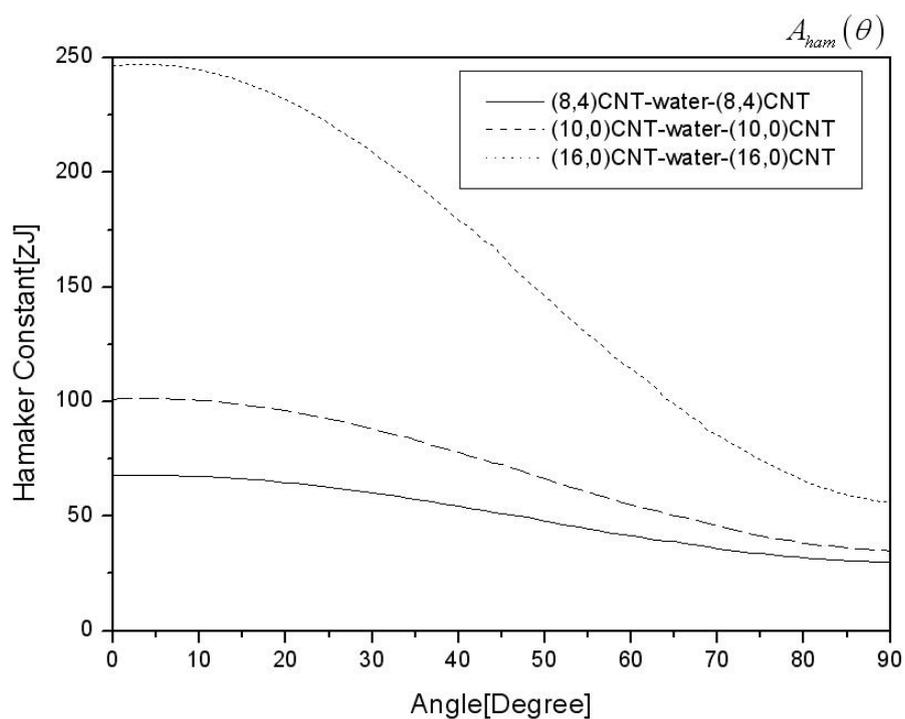


圖 4-11 角度對碳奈米管對之 Hamaker 常數的影響

Chapter 5 結論

在碳奈米管陣列的凡得瓦力計算中，我們計算出在不同密度之下的兩碳奈米管陣列之間的凡得瓦力，而現在已經有多種方法可以利用實驗製造出碳奈米管陣列，我們相信未來有一天能夠利用實驗量測碳奈米管陣列之間的凡得瓦力來跟本論文作比對。

在各碳奈米管對的凡得瓦力計算中，我們採用碳奈米管介電性質的第一原理研究數據，計算出碳奈米管對之間的凡得瓦力作用與角度關係，由於 Lifshitz 理論對碳奈米管的介電函數有強烈的相關性，我們發現(16,0)碳奈米管的性質接近於導體，若我們可以利用別的方法(如 Tight-binding Method)，我們一樣可以計算出碳奈米管之介電函數，將之代入 Lifshitz 理論中，來驗證出本次計算的合理性。

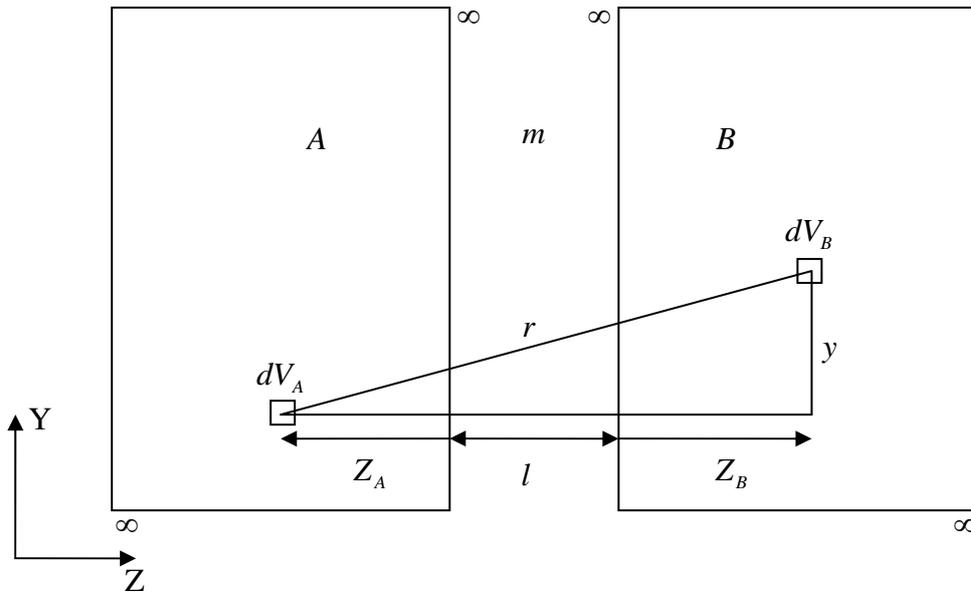
在本論文中所有的計算皆由 fortran 程式完成，計算非常的快速，這代表在本篇論文中，幾何結構的近似對我們的計算有很大的幫助；或許我們下次可以利用不同的幾何結構，例如把石墨片捲曲成圓柱狀，將其模擬成碳奈米管，計算其之間的凡得瓦力，來比對這篇論文的結果。

碳系材料除了石墨片與碳奈米管之外，還有圓球狀的碳 60，下一步也許我們一樣可以應用 Lifshitz 理論，挑選出最接近的幾何結構，去模擬碳 60 與碳奈米管或是兩顆碳 60 之間的凡得瓦力。

附錄

I. 不同幾何結構底下的 Hamaker 方程式數學推導

I-1 平板對平板



圖I-1 兩平行無窮長介質板 L、R 夾著一個厚度為 l 的介質 m ，

各自的介質常數分別以 ϵ_L 、 ϵ_m 、 ϵ_R 表示。

首先參考圖I-1，考慮兩塊無窮長無窮厚的介質平板 A、B，體積分別為 V_A 、 V_B ，中間隔著一塊厚度為 l 的介質 m ，在這裡我們將介質 A 與 B 各分別拆成 N_A 顆 dV_A 原子與 N_B 顆 dV_B 原子來看，則當這兩塊介質平板有凡得瓦力作用產生之時，我們便可以假設這個總和的凡得瓦力會是 $N_A dV_A \times N_B dV_B$ 對原子間凡得瓦力的總和，而每對原子間凡得瓦力的型式如下

$$-\frac{C_A C_B}{r^6}, \quad (I-1)$$

接下來我們可以開始做加總的動作，由圖I-1 知道，在 XZ 平面上，我們加

總的範圍為 $0 \leq Z_A \leq \infty$, $0 \leq Z_B \leq \infty$, $0 \leq y \leq \infty$, 也就是說我們可以得到下列積分型式

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{dZ_A dZ_B 2\pi y dy}{r^6} , \quad (I-2)$$

其中 $r^2 = y^2 + (Z_A + l + Z_B)^2$, 而 $2\pi y$ 表示的是在每原子對相距 r 的權重 ; 皆下來我們有興趣的是 l 的變化 , 假設 l 變大 , 則介質 A 與 B 原本佔據的空間會被介質 m 所取代 , 假設介質 m 是真空 , 則我們積分的凡得瓦力為

$N_A C_A N_B C_B / r^6$, 只需要考慮 A 與 B 的作用 ; 假設介質 m 不為真空 , 我們一樣把介質 m 一樣分成 N_m 顆原子 , 在這裡任兩個原子間的凡得瓦力型式為

$C_m C_m / r^6$, 若與介質 A 或 B 的原子反應則得到凡得瓦力 $C_A C_m / r^6$ 或 $C_B C_m / r^6$,

最後我們得到當介質 A 或 B 被介質 m 取代後的凡得瓦力

$$\begin{aligned} & (N_A C_A - N_m C_m)(N_B C_B - N_m C_m) / r^6 \\ & = \left[N_A C_A N_B C_B - N_m C_m (N_A C_A + N_B C_B) + (N_m C_m)^2 \right] / r^6 \quad (I-3) \end{aligned}$$

在這裡我們引入 Hamaker 常數

$$A_{ham} \equiv \pi^2 (N_A C_A - N_m C_m)(N_B C_B - N_m C_m) , \quad (I-4)$$

所以我們可以改寫方程式(I-1)

$$-\frac{A_{ham}}{\pi^2} \frac{dV_1 dV_2}{r^6} , \quad (I-5)$$

接下來做積分

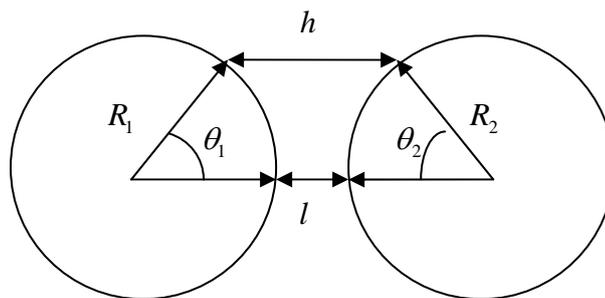
$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{dZ_A dZ_B 2\pi y dy}{r^6} \\
&= \pi \int_0^\infty dZ_A \int_0^\infty dZ_B \int_0^\infty \frac{dy^2}{\left[y^2 + (Z_A + Z_B + l)^2 \right]^3}, \quad (I-6) \\
&= \frac{\pi}{2} \int_0^\infty dZ_A \int_0^\infty \frac{dZ_B}{(Z_A + Z_B + l)^4} = \frac{\pi}{12l^2}
\end{aligned}$$

最後我們得到兩塊平板之間的 Hamaker 標準方程式如下：

$$E(l) = -\frac{A_{Ham}}{12\pi l^2} \text{ 每單位面積} \quad (I-7)$$

I-2 圓球對圓球

標準型式考量兩平板之間的單位面積，所以要考兩球體表面之間的自由能，我們需要對(I-7)作面積的積分，在此我們假設兩球的半徑分別為 R_1 、 R_2 ，兩球之間最近的距離為 l ，產生吸引力的部份只有兩球面最接近的微小面積，如下圖所示：



圖I-2 兩圓球半徑分別為 R_1 、 R_2 。

其中 $R_1\theta_1 = R_2\theta_2$ ，當 θ_1, θ_2 很小的時候，兩者相距的函數 h 可以表示成

$$\begin{aligned}
h &= l + R_1(1 - \cos \theta_1) + R_2(1 - \cos \theta_2) \\
&= l + R_1\left(\frac{\theta_1^2}{2}\right) + R_2\left(\frac{\theta_2^2}{2}\right) \quad , \\
&= l + \frac{1}{2}\left(R_1 + \frac{R_1^2}{R_2}\right)\theta_1^2
\end{aligned} \tag{I-8}$$

若考慮我們要計算的相對圓面，則設

$$\begin{aligned}
ds &= 2\pi r \sin \theta \cdot r d\theta \\
&= 2\pi r^2 \theta d\theta \quad , \\
&= \pi r^2 d\theta^2
\end{aligned} \tag{I-9}$$

接下來我們就可以把平面對平面的 Hamaker 方程式積分，

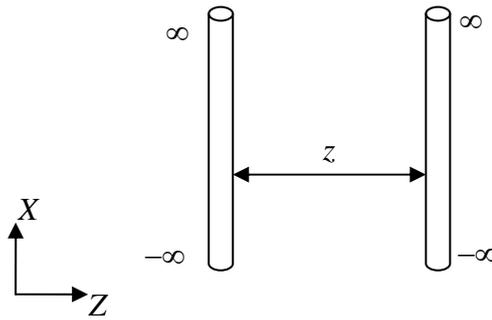
$$\begin{aligned}
&-\frac{A_{Ham}}{12\pi} \int_0^{\pi \rightarrow \infty} \frac{\pi R_1^2 d\theta_1^2}{\left\{l + \frac{1}{2}\left[R_1 + \frac{R_1^2}{R_2}\right]\theta_1^2\right\}^2}, \text{ 令 } \theta_1^2 = t \\
&= -\frac{A_{Ham}}{12} \int_0^{\pi \rightarrow \infty} \frac{dt}{\left\{\frac{l}{R_1} + \frac{1}{2}\left[1 + \frac{R_1}{R_2}\right]t\right\}^2} \\
&= -\frac{A_{Ham}}{12} \frac{1}{\frac{1}{2}\left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right)} \int_0^{\pi \rightarrow \infty} \frac{d\left[\frac{l}{R_1} + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right)t\right]}{\left[\frac{l}{R_1} + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right)t\right]^2} \\
&= -\frac{A_{Ham}}{12} \frac{2R_2}{R_1 + R_2} \left[-\frac{1}{\frac{l}{R_1} + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right)t} \right]_0^{\pi \rightarrow \infty} \\
&= -\frac{A_{Ham}}{6} \frac{R_2}{R_1 + R_2} \frac{R_1}{l} \quad , \\
&= -\frac{A_{Ham}}{6} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)l}
\end{aligned} \tag{I-10}$$

我們就可以得到圓球對圓球的 Hamaker 方程式。

I-3 平行細圓柱對

A_1

A_2



圖I-3 兩平行細圓柱，截面分別為 A_1 、 A_2 。

如圖I-3 所示，今天考慮一對無窮長細圓柱相距 z ，其截面積分別為 A_1 、 A_2 ，要計算出這兩根細圓柱的凡得力，我們參考假定方程式(I-5)，在這裡我們將細圓柱切割成很小的體積 $dV_1 = A_1 dx_1$ 與 $dV_2 = A_2 dx_2$ ，距離

$r^2 = [z^2 + (x_2 - x_1)^2]$ ，因為我們希望找出每單位長度的細圓柱對凡得瓦力，所

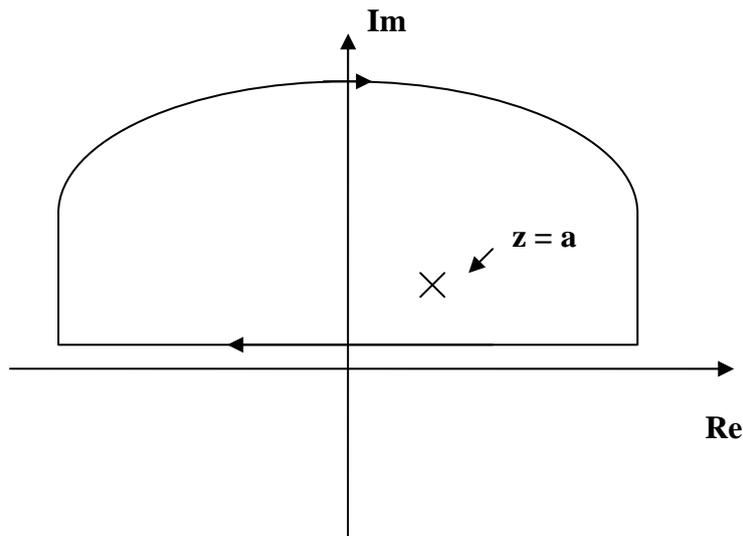
以做變數變換 $x = x_2 - x_1$ ，對 x 積分從 $-\infty$ 積分到 ∞ 得到

$$\begin{aligned}
 & -\frac{A_{Ham}}{\pi^2} A_1 A_2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{(z^2 + x^2)^3} \\
 & = -\frac{A_{Ham}}{\pi^2} A_1 A_2 \frac{3\pi}{8z^5} = -\frac{3A_{Ham}}{8\pi} \frac{A_1 A_2}{z^5}
 \end{aligned} \tag{I-11}$$

II.

根據柯西理論(Cauchy theorem)，參考圖II-1，一個複數函數 $f(z)$ 在 $z = a$ 的時候的值可以利用柯西積分求得，

$$f(a) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{f(z)}{(z-a)} dz, \tag{II-1}$$



圖II-1 複數平面上一點 a ，環積分包圍了上半平面。

在這個方程式裡面，最重要項就是分母 $(z-a)$ 產生了一階極點在 $z=a$ 的時候，應用回方程式(2-5)，我們這裡利用一個簡單的微分 $d \ln[D(\omega)]/d\omega$ 在 $\omega = \omega_j$ 處創造出一階極點，使得我們可以利用柯西積分找出自由能 $f(\omega_j)$ ：

首先假想 $D(\omega)$ 為一個連乘多項式，

$$D(\omega) = \prod_{\{\omega_j\}} (\omega - \omega_j) , \quad (\text{II-2})$$

所以

$$\ln[D(\omega)] = \sum_{\{\omega_j\}} (\omega - \omega_j) , \quad (\text{II-3})$$

微分一次得到

$$\frac{\ln[D(\omega)]}{d\omega} = \sum_{\{\omega_j\}} \frac{1}{(\omega - \omega_j)} , \quad (\text{II-4})$$

代回柯西積分得到

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2\pi i} \oint_C f(\omega) \frac{\ln[D(\omega)]}{d\omega} d\omega \\
&= \frac{1}{2\pi i} \oint_C f(\omega) \sum_{\{\omega_j\}} \frac{1}{(\omega - \omega_j)} d\omega \quad (II-5) \\
&= \sum_{\{\omega_j\}} f(\omega_j)
\end{aligned}$$

III. 反向 Abel 轉換

標準型式：

$$g(l) = -\frac{1}{\pi} \int_l^\infty \frac{h'(y)}{\sqrt{y^2 + l^2}} dy, \quad (III-1)$$

由(3-36)我們得知

$$\frac{d^2 F_{LmR}(l, \theta)}{dl^2} \approx -\frac{6N^2 C(\theta)}{l^4}, \quad (III-2)$$

在這我們假定(III-1)中

$$h(y) = -\frac{6N^2 C(\theta)}{y^4}, \quad (III-3)$$

則

$$h'(y) = -\frac{24N^2 C(\theta)}{y^5}, \quad (III-4)$$

所以我們合理推測當 $\theta=0$ 的時候， f_{rod} 的型式：

$$f_{rod}(l^2 + y^2) = -\frac{C_\square}{(l^2 + y^2)^{\frac{5}{2}}}, \quad (III-5)$$

代入 Inverse Abel transform 驗證：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{(l^2 + y^2)^{\frac{5}{2}}} = 2 \int_0^{\infty} \frac{dy}{(l^2 + y^2)^{\frac{5}{2}}} = \frac{4}{3} \frac{1}{l^4} \quad (\text{III-6})$$

與(III-2)同樣的數量級。

參考文獻

- [1] Iijima S, *Nature*, **354** 56, 1991.
- [2] van der Waals, J. D. Thesis, Leiden, 1873.
- [3] Keesom, W. H. *Prov. R. Acad. Sci. Amsterdam* **1915**, 18, 636.
- [4] Keesom, W. H. *Prov. R. Acad. Sci. Amsterdam* **1920**, 23, 939.
- [5] Keesom, W. H. *Phys. Z.* **1921**, 22, 129.
- [6] Keesom, W. H. *Phys. Z.* **1921**, 22, 643.
- [7] Debye, P, *Phys. Z.* **1920**, 21, 178.
- [8] Debye, P, *Phys. Z.* **1921**, 22, 302.
- [9] London, F. Z. *Phys.* **1930**, 63, 245.
- [10] Overbeek, J. Th. G. In *Colloid Science*; Kruyt, H. R., Ed.; Elsevire; Amsterdam, **1952**; Vol. I, p 245.
- [11] Fowkes, F. M. In *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*; Mittel, K. L., Ed.; Plenum; New York, **1983**; Vol. 2, p 583.
- [12] Hamaker, H. C. "The London – van der Waals attraction between spherical particles. " *Physica* **4**(10), 1058–1072.(1937)
- [13] H. B. G. Casimir, Proc. K. Ned. Akad. Wet. 51, 793 (1948).
- [14] Lifshitz, E.M. *Zh. Eksp. Theo. Fiz.* **1955**, 29, 94.
- [15] V. Adrian Parsegian, *van der Waals Forces – A Handbook for*

Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists, Table Pr.1.

[16] M. J. Lighthill, *An Introduction to Fourier Analysis and Generalized Functions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1958)

[17] V. Adrian Parsegian, *Nonretarded van der Waals Interaction between Anisotropic Long Thin Rods at all Angles*, *J. Chem. Phys.*, **56**,9 (1972).

[18] Lord Rayleigh (J.W. Strutt), *Phil. Mag.* **34**, 481 (1892).

[19] I. Runge, *Z. Tech. Phys.* **6**, 61(1925), quoted in Merideth and Tobias, *Advan. Electrochem. Electrochem. Eng.* **2**, 15(1962)

[20] J. Mahanty and B.W. Ninham, *Dispersion forces*, p 67.

[21] V. Adrian Parsegian, *van der Waals Forces – A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*, Table L2.1

[22] J. Chun and J.L. Li, *Anisotropic absorption of molecular assemblies on crystalline surfaces*, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16624-16632.

[23] G.L. Zhao, D. Bagayoko, *Optical properties of aligned carbon nanotube mats for photonic applications*, *J. Phys.* **99**, 114311(2006).

[24] Robert J. Hunter, *Foundations of Colloid Science Vol. 1*, p. 203.

[25] Jacob Israelachvili, *“Intermolecular & Surface Forces,”*p.186.

[26] J. L. Lee, *“Use the dielectric functions in theory of dispersion forces,”*

Phys. Rev. B 71, 235412 (2005).