

# Hamaker 均质材料假设修正<sup>\*</sup>

田文超 贾建援

(西安电子科技大学机电工程学院, 西安 710071)

(2002 年 9 月 2 日收到, 2002 年 10 月 19 日收到修改稿)

Hamaker 三个假设条件是用连续方法解离散问题的理论基础. 根据 Hamaker 三个假设条件, 利用连续方法计算两个原子之间的相互作用力, 发现作用力同经典的 Lennard-Jones 势所反映的作用力不一致. 通过分析得出 Hamaker 均质材料假设条件仅适用于微观物质间距较大的范围以及数字密度随间距变化的结论, 推导出数字密度随间距变化的表达式, 修正了 Hamaker 提出的用连续方法计算微观物质间相互作用力的表达式. 最后对 Hamaker 常数进行分析, 得出 Hamaker 常数本身就是随物质间距变化的结论, 从而对目前存在的 Hamaker 常数实验值差别较大的物理现象给出理论解释.

关键词: Hamaker 假设, 数字密度, Hamaker 常数, Lennard-Jones 势

PACC: 0320, 4610, 0340, 4611

## 1. 引 言

物质在宏观领域表现为连续性, 由于物质由分子、原子和离子构成, 因此, 在微观世界, 物质表现为离散性. 随着材料尺寸、加工尺寸的日趋减小, 尤其是微米、纳米机械的发展, 用常规的连续方法研究微观世界物质间的相互作用已不符合微观世界的规律了<sup>[1]</sup>. 目前研究离散的微观物质世界存在三种方法: 1) 根据量子力学理论, 用薛定谔方程求解. 2) 利用蒙特-卡罗等分子动力学方法模拟离散分子、原子等的运动<sup>[2]</sup>. 3) 根据 Hamaker 三个假设, 通过对宏观方法修正, 用连续方法计算<sup>[3-6]</sup>. 对于第一种方法, 理论上成立, 由于需要解薛定谔方程, 因此, 根据目前的计算能力, 很难解决工程实际问题. 第二种方法涉及到海量计算, 而且计算结果难以归纳为实用计算公式. 因此, 目前对于微观世界物质间相互作用的工程实际问题, 采用第三种方法, 利用连续方法计算<sup>[3-6]</sup>.

本文根据 Hamaker 三个假设, 在计算微观世界物质间的相互作用时, 发现计算结果同实际微观物质世界规律有差异, 因此, 对 Hamaker 的均质材料假设提出疑问, 重新定义了数字密度的表达式和 Hamaker 常数, 并研究了数字密度和 Hamaker 常数的变

化规律性, 从而修正了用连续方法研究离散微观物质世界的理论基础.

## 2. 微观物质世界物理模型和 Hamaker 三个假设

图 1 所示为微观物质世界的物理模型.  $A, B$  多面体分别代表微观世界的两个物质, 多面体中的小圆代表构成  $A, B$  的原子. 根据固体物理学和化学的晶体结合理论,  $A, B$  中任意两个原子满足 Lennard-Jones 势所反映的 van der Waals 力

$$f(l) = 12A/l^{13} - 6B/l^7 = f_1 + f_2, \quad (1)$$

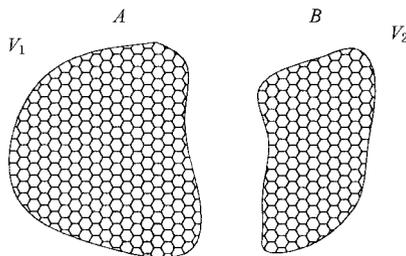


图 1 微观物质世界的物理模型

式中  $f_1$  为排斥力,  $f_2$  为吸引力.  $A, B$  分别为排斥、吸引常数. 在工程实际中, 由于影响微观物质相互作

<sup>\*</sup> 陕西省自然科学基金(批准号 99X05)和西安电子科技大学青年教师科研工作站(批准号 2002001)资助的课题.

用的力主要是吸引力<sup>[3-6]</sup>,Hamaker 假设也只涉及到吸引力,因此,本文仅讨论吸引力.

由于构成 A, B 物质的原子是离散的,为了用连续方法计算 A, B 间的相互作用,1943 年,Hamaker 在 Physica 发表了著名的三个假设<sup>[5,7]</sup>,从而为用连续方法解决微观物质世界的离散问题奠定了理论基础. Hamaker 的三个著名假设如下:

1)离散模型可加性假设:任何两个物体之间的作用力由构成该两个物体的原子对之间的作用力累加求和得到.

2)连续介质假设:任何物体由数值密度为  $\rho$  的  $dV$  连续构成.

3)均质材料假设:任何物体,数字密度  $\rho$  和引力常数  $B$  不变.

根据三个假设,Hamaker 提出对于图 1 所示模型 A, B 之间的相互作用力为

$$F = \rho_1 \rho_2 \iint_{V_2} \int_{V_1} f_2(l) dV_1 dV_2. \quad (2)$$

### 3. 点-球模型研究

图 2 为任一点 A 同球 1 的相互作用力示意图, E 为球 1 中任意一点.在图示坐标系下,有如下几何关系:

$$L_{AE} = \sqrt{(R_1 + d - z)^2 + r^2},$$

$$\cos \alpha = \frac{R_1 + d - z}{\sqrt{(R_1 + d - z)^2 + r^2}}. \quad (3)$$

由对称性可得,  $F_x = F_y = 0, F_z = F \cos \alpha$ , 根据 Hamaker 的三个假设条件,由(1)(2)式可得 A 点同球 1 的相互作用力为

$$F_{A-S} = \rho_1 \int_{V_1} \left( -\frac{6B}{L_{AB}^7} \right) \cos \alpha dv, \quad (4)$$

其体积积分表达式为

$$F_{A-S} = -\rho_1 \int_0^{2\pi} \int_{-R_1}^{R_1} \int_0^{\sqrt{R_1^2 - z^2}} \frac{6B}{[\sqrt{(R_1 + d - z)^2 + r^2}]^2}$$

$$\times \frac{R_1 + d - z}{\sqrt{(R_1 + d - z)^2 + r^2}} r dr dz d\theta$$

$$= -\frac{8\rho_1 B \pi R_1^3 (d + R_1)}{d^4 (d + 2R_1)^2}, \quad (5)$$

$\rho_1$  为球 1 的数字密度<sup>[5-7]</sup>,  $\frac{1}{\rho_1} = \frac{4\pi r_1^3}{3}$ ,

$r_1$  为构成球 1 的原子半径.

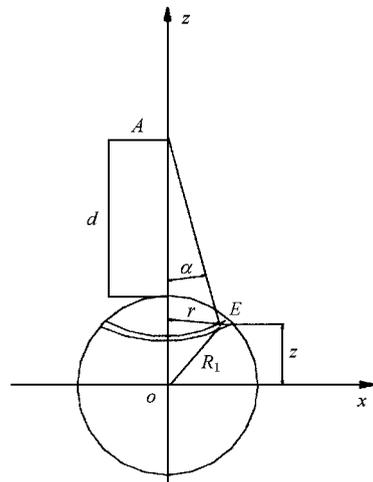


图 2 任一点同球 1 的相互作用力示意图

### 4. 球-球模型研究

图 3 所示为球 1 与球 2 之间的相互作用力示意图, C 为球 2 中任意一点.有如下几何关系:

$$L_{CD} = \sqrt{(R_1 + R_2 + h - z)^2 + r^2} - R_1,$$

$$\cos \beta = \frac{R_1 + R_2 + h - z}{\sqrt{(R_1 + R_2 + h - z)^2 + r^2}}. \quad (6)$$

两个球之间的相互作用力为

$$F = \rho_2 \int_{V_2} F_{A-S} \cos \beta dv, \quad (7)$$

$\frac{1}{\rho_2} = \frac{4\pi r_2^3}{3}$ ,  $\rho_2$  为球 2 的数字密度<sup>[5-7]</sup>,  $r_2$  为构成球 2 的原子半径.

其体积积分表达式为

$$F = -\rho_2 \int_0^{2\pi} \int_{-R_2}^{R_2} \int_0^{\sqrt{R_2^2 - z^2}} \frac{8\rho_1 B \pi R_1^3}{[\sqrt{r^2 + (R_1 + R_2 + h - z)^2} - R_1]^2}$$

$$\times \frac{\sqrt{r^2 + (R_1 + R_2 + h - z)^2} (R_1 + R_2 + h - z) r dr dz d\theta}{[\sqrt{r^2 + (R_1 + R_2 + h - z)^2} + R_1]^2 \sqrt{r^2 + (R_1 + R_2 + h - z)^2}}$$

$$= - \frac{32B\rho_1\rho_2\pi^2 R_1^3 R_2^3 (h + R_1 + R_2)}{3h^2(h + 2R_1)(h + 2R_2)(h + 2R_1 + 2R_2)} \quad (8)$$

当  $R_1 = R_2 = r_1 = r_2 = r$  时 ,

$$F = \frac{-6B}{h^2(h + 2r)(h + 4r)} \quad (9)$$

令  $L = h + 2r$  ,  $L$  为两个原子间的距离 ,

$$F = - \frac{6B}{L^7} \times \frac{1}{\left(1 - \frac{4r^2}{L^2}\right)^2} \quad (10)$$

(10)式即为根据 Hamaker 假设 ,得到的两个原子

子之间的作用力.当  $L \gg r$  时 , $F = - \frac{6B}{L^7} = f_2$  ;当原

子直径  $2r$  同  $L$  相比不能省略时 ,设

$$1/\left(1 - \frac{4r^2}{L^2}\right)^2 = \frac{(h + 2r)^4}{(h^2 + 4hr)^2} = k_2 \quad (11)$$

即按 Hamaker 假设计算得到的两个原子之间的引力

为(1)式中引力的  $k_2$  倍.设  $h = \eta r$  ,

$$k_2 = \frac{(2 + \eta)^4}{\eta^2(4 + \eta)^2} \quad (12)$$

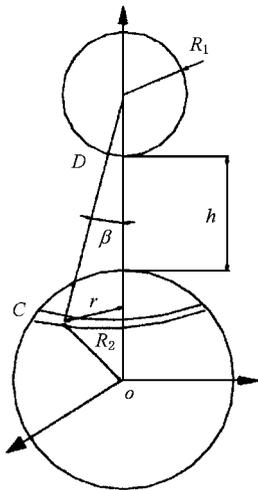


图3 两个球之间的相互作用力示意图

图4所示为  $k_2$  随  $\eta$  变化的示意图.由图可得 ,当  $\eta$  较大时 , $k_2$  为 1 随着  $\eta$  的逐渐减小 , $k_2$  逐渐增大 ;当  $\eta = 1$  时 , $k_2$  急剧增大.

由此可以得出结论 ,两个原子在间距较大时 ,按 Hamaker 假设计算得到的相互作用力同经典 Lennard-Jone 势所反应的作用力相等 ;当原子间距减小到构成物质的原子半径时 ,按 Hamaker 假设计算得到的相互作用力比经典 Lennard-Jone 势所反应的作用力要大 ;并且随着间距的进一步减小 ,按 Hamaker

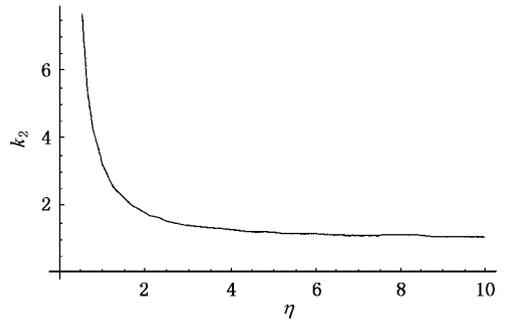


图4  $k_2$  随  $\eta$  变化的示意图

假设计算得到的相互作用力同经典作用力相比 ,急剧增大.由此可见 ,按Hamaker 假设用连续方法计算微观物质世界的相互作用力仅适用于间距较大的范围 ,当间距较小时 ,Hamaker 假设不成立了.目前研究的吸引力主要集中在间距较大的范围<sup>[3-6]</sup> ,当间距变小时 ,计算值同实验值已不相符. Sokolov<sup>[8]</sup>利用分子动力学和连续介质两种方法 ,计算原子力显微镜针尖同试样面的作用力 ,得出连续方法计算得到的作用力比分子动力学得到的作用力大 4% 的结论.从上文分析可以看出 ,当针尖同试样面的间距进一步减小时 ,连续方法计算得到的作用力同分子动力学得到的作用力相比 ,将进一步增大.

### 5. Hamaker 均质材料假设修正

当  $R_1 = r_1 , R_2 = r_2$  时 (8) 式等于相距  $h + r_1 + r_2$  的两个原子间作用力.设  $\rho'_1 , \rho'_2$  为待修正的数字密度.根据 Lennard-Jones 势理论 ,该力等于  $f_2$  ,即

$$\frac{-6B}{(h + r_1 + r_2)^7} = \frac{-32B\rho'_1\rho'_2\pi^2 r_1^3 r_2^3 (h + r_1 + r_2)}{3h^2(h + 2r_1)(h + 2r_2)(h + 2r_1 + 2r_2)} \quad (13)$$

$$\rho'_1\rho'_2 = \rho_1\rho_2 \left[ 1 - \left(\frac{r_1 + r_2}{L}\right)^2 - \left(\frac{r_1 - r_2}{L}\right)^2 + \left(\frac{r_1 + r_2}{L}\right)^2 \left(\frac{r_1 - r_2}{L}\right)^2 \right]^2 \quad (14)$$

$$M = \left(\frac{r_1 + r_2}{L}\right)^2 + \left(\frac{r_1 - r_2}{L}\right)^2 - \left(\frac{r_1 + r_2}{L}\right)^2 \left(\frac{r_1 - r_2}{L}\right)^2 \quad (15)$$

$$\rho'_1 \rho'_2 = \rho_1 \rho_2 - \rho_2 \rho_2 (2M - M^2). \quad (16)$$

上式为两个原子间的数字密度的修正式. 对于图 1 所示任意两个离散微观物质, 数字密度应修正为

$$\rho'_1 \rho'_2 = \rho_1 \rho_2 - \rho_2 \rho_2 (2N - N^2), \quad (17)$$

$$N = \left( \frac{r_1 + r_2}{l} \right)^2 + \left( \frac{r_1 - r_2}{l} \right)^2 - \left( \frac{r_1 + r_2}{l} \right)^2 \left( \frac{r_1 - r_2}{l} \right)^2, \quad (18)$$

式中  $l$  为  $A, B$  中任意一对原子的距离.  $A, B$  间的相互作用力表达式应修正为

$$\begin{aligned} F &= \iint_{V_1 V_2} \rho'_1 \rho'_2 f_2 dV_1 dV_2. \\ &= F_H - \rho_1 \rho_2 \iint_{V_1 V_2} (2N - N^2) f_2 dV_1 dV_2 \\ &= F_H - F', \end{aligned} \quad (19)$$

式中第一项为根据 Hamaker 假设计算的相互作用力, 第二项为修正项.

当  $R_1 = R_2 = r, \rho_1 = \rho_2 = \rho$  (14) 式为

$$\rho' = \frac{3}{4\pi r^3} \times \frac{h(h+4r)}{(h+2r)^2} = \rho \frac{\eta(\eta+4)}{(\eta+2)^2}. \quad (20)$$

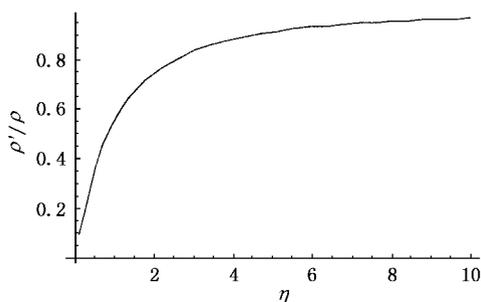


图 5  $\rho'/\rho$  随  $\eta$  变化示意图

图 5 所示为  $\rho'/\rho$  随  $\eta$  变化示意图. 由图 5 可得, 数字密度  $\rho'$  是随原子间距变化的, 当原子间距较大时, 数字密度趋向于  $\rho$ , 当原子间距较小时, 数字密度小于  $\rho$ .

## 6. Hamaker 常数修正

Hamaker 常数是计算表面力、表面能等物理量

经常用到的常数. Hamaker 将该常数定义为<sup>[5-7]</sup>  $H = \pi^2 B \rho_1 \rho_2$ . 由于数字密度随微观物质间距变化, 因此, Hamaker 常数也随间距变化. 对于由相同原子构成的两个微观物质, 由(20)式可得, Hamaker 常数变化规律为

$$\frac{H'}{H} = \frac{\eta^2(\eta+4)^2}{(\eta+2)^2}, \quad (21)$$

式中  $H'$  为修正后的 Hamaker 常数. 图 6 为  $H'/H$  随  $\eta$  变化示意图. 由图 6 可得, Hamaker 常数随微观物质间距而变化的. 由于温度、重量场、振动、真空度等环境因素对 Hamaker 常数影响很大, 因此, 实验测得的 Hamaker 常数差别很大<sup>[4]</sup>. 目前将实验差别主要归于环境因素. 通过以上分析可以看出, 对于确定的微观物质, Hamaker 常数本身就是一个变量, 只有在物质间距较大时, Hamaker 常数才趋向于常数.

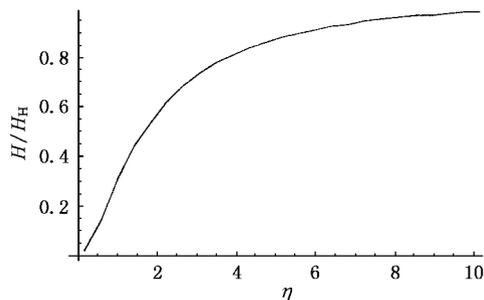


图 6  $H'/H$  随  $\eta$  变化示意图

## 7. 结 论

本文根据 Hamaker 三个假设条件, 利用连续方法计算两个原子之间的相互作用力, 发现作用力同经典的 Lennard-Jones 势所反映的作用力不一致. 通过分析得出结论: Hamaker 均质材料假设条件仅适用于微观物质间距较大的范围, 数字密度随间距变化. 并推导出数字密度随间距变化的表达式, 修正了计算微观物质间相互作用力的表达式. 最后对 Hamaker 常数分析, 得出 Hamaker 常数本身就是随物质间距变化的, 从而对目前存在的 Hamaker 常数实验值差别较大的物理现象给出理论解释.

- [ 1 ] Ju J H , Xia Y B *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2310 ( in Chinese )  
[ 居建华、夏义本等 2000 物理学报 **49** 2310 ]
- [ 2 ] Dai Y B , Shen H S , Zhang Z M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 244  
( in Chinese ) [ 戴永兵、沈荷生、张志明等 2001 物理学报 **50** 244 ]
- [ 3 ] Alvaro S P , Ricardo G 2001 *Surface Science* **471** 71
- [ 4 ] Dedkov G V , Dyshekov M B 2000 *Surface Science* **463** 125
- [ 5 ] Argento C , French R H 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6081
- [ 6 ] Dubourg F , Aime J P 2000 *Surface Science* **466** 137
- [ 7 ] Hamaker H C 1937 *Physica* ( Amsterdam ) 1058
- [ 8 ] Sokolov I Yu , Henderson G S , Wicks F J 1997 *Surface Science* **381** 558

## Amelioration of the Hamaker homogeneous material hypothesis \*

Tian Wen-Chao Jia Jian-Yuan

( *School of Electro-Mechanical Engineering , Xidian University , Xi 'an 710071 , China* )

( Received 2 Septembe 2002 ; revised manuscript received 19 October 2002 )

### Abstract

The three Hamaker hypotheses is the theoretical basis to resolve a discrete problem by continuance method. The atomic force , which is obtained by the continuance method on the basis of the Hamaker hypotheses , does not agree with the classical Lennard-Jons potential. The conclusions , that the Hamaker homogeneous hypothesis holds true only for two micro-substances separated far away , and that the digital density and the Hamaker constant vary with the distance , are obtained , followed by the forms of the digital density and the force between the micro-substances.

**Keywords** : Hamaker hypothesizes , digit density , Hamaker constant , Lennard-Jons potentia

**PACC** : 0320 , 4610 , 0340 , 4611

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Shaaxi Province , China ( Grant No. 99X05 ) and the Youth Science Work Station of Xidian University ( Grant No. 2002001 ).