Hamaker 连续介质假设分析*

田文超 贾建援

(西安电子科技大学机电工程学院,西安 710071) (2008年1月23日收到2008年2月2日收到修改稿)

针对 Hamaker 理论在工程实际中存在的问题,从物质结构出发分析晶体结构,发现晶体结构存在空隙,Hamaker 连续介质假设不成立.为实现介质的连续性,根据物质结构理论,提出体心立方体和面心立方体的 Wigner-Seitz 密实 拼构模型.通过分析双 Wigner-Seitz 模型同经典 Lennard-Jones 势,推导出 Hamaker 介质修正系数,对 Hamaker 可加性 假设和均质材料假设进行了修正,同时修正了 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, 对斥力进行了分析,将微观连续介质的应用范围从单纯引力范围扩大到了斥力范围,从而对目前 Hamaker 理论在 工程实际中存在的问题给予了解释.

关键词:Hamaker 假设, Wigner-Seitz 模型, Lennard-Jones 势, 微观连续介质 PACC:0320,4630,4620,6220

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.目前研究离散微观物质世界存在三种方法:1)根 据量子力学理论,用 Schrödinger 方程求解.2)利用 Monte Carlo 等分子动力学方法模拟离散分子、原子 等的运动.3)基于 Hamaker 理论的微观连续介质法. 由于微观连续介质法分析简便、灵活 ,已成为解决微 观连续问题的主要方法,例如基于 Hamaker 理论, Zvpman^[1]和 Fain^[2]分别分析原子力显微镜(AFM)针 尖同试样面的接触力;Marchon 分析纳流体流动^{3]}; Mecke 研究液体膜的热波动^[4];Parry 研究不同介质 界面的波动效应^[5];Mueller 分析液体黏附问题^[6]. 然而在具体的工程实际分析中发现,Hamaker 理论 存在以下问题:1)该理论仅适合接触距离较远的范 围^[78].2) 无法计算斥力,仅能计算引力^[12].3)该理 论计算的值同其他方法分析得到的值存在差别,且 不同间距,误差还是变化的⁹⁵¹.文献 10 从材料均 质角度,分析了Hamaker理论,进行了改进,使得

Hamaker 理论在工程实际中的应用得到了改善. 然 而随着问题分析的深入,特征尺寸不断缩小, Hamaker 理论的连续性问题得到质疑. 本文从物质 结构出发,通过分析原子间隙,发现 Hamaker 的连续 介质假设不成立. 由此提出一种密实的 Wigner-Seitz (W-S)模型,对 Hamaker 理论进行修正,从而扩展了 微观连续介质理论的应用范围.

2. Hamaker 理论

图 1 所示为微观物质世界的物理模型. *M*, *N* 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 *M*, *N* 的原子. 根据固体物理学和化学的晶体结合理论, *M*, *N* 中任意两个原子满足Lennard-Jones 势所反映的 Fan der Waals 力

 $f(l) = 12A/l^{13} - 6B/l^7 = f_1 + f_2$, (1) f_1 为排斥力 f_2 为吸引力 A B分别为排斥、吸引常数.由于构成 M N物质的原子是离散的 ,为了用连续方法计算 M N 间的相互作用 ,1937 年 ,Hamaker 在《Physica》发表了著名的三个假设 ,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

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10476019)和中国博士后基金(批准号:2005038261)资助的课题.

5379

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 ρ 的 dV 连续构 成.3)均质材料假设:任何物体,数字密度 ρ 和引力 常数 B 不变.



图 1 微观物质世界的物理模型

根据三个假设,Hamaker提出对于图1所示模型,M,N之间的相互作用力为

$$F = \rho_1 \rho_2 \int_{V_2} \int_{V_1} f_2(l) dV_1 dV_2 , \qquad (2)$$

 $\frac{1}{\rho_1} = \frac{4\pi r_1^3}{3}$, $\frac{1}{\rho_2} = \frac{4\pi r_1^3}{3}$, r_1 , r_2 分别为构成 *M*, *N*的原 子半径,

3. Wigner-Seitz 模型

根据物质结构理论,构成金属的大多数晶体结构是面心立方体(fee)和体心立方体(bee).本文先以fee为例进行分析,最后给出bee结构的结论.根据物质结构理论,图2是fee平面图,圆是构成物质的原子,正方形是晶胞体积,原子中间的深色部分是原子空隙.根据 Hamaker 连续介质假设,图1模型中 *V*₁,*V*₂应该是连续的,并在此假设基础上才能得到(2)式.然而由图2可以看出,*V*₁,*V*₂不是连续的,是



离散的,存在空隙.因此,Hamaker假设2)不成立,即 连续介质假设是不成立的.基于此,本文根据物质结 构理论,介绍一种 W-S单元模型.

图 3 所示为 fee 结构 W-S 模型,该结构为正十 二面体.根据物质结构理论,物质也可由 W-S 原胞 模型构成,而且若按 W-S 模型构成物质,不存在空隙,具有密实性、连续性,即由 W-S 模型构成的物质,Hamaker 连续介质假设是成立.



图 3 fcc 结构 W-S 模型

4. W-S 模型连续介质分析

由于正十二面体结构物质之间作用力的连续介 质法计算结果很难得到 本文采用一种近似方法 ,用 半径为 R_{vs}的球体积 V_R 代替正十二面体体积 V_{ws}. 由物质结构和固体物理学 W-S 模型定义可得

$$R_{\rm W-S} = \sqrt[6]{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} r , \qquad (3)$$



r 为原子半径,当原子半径 r 扩大为 R_{w-s}时,由 R_{w-s} 构成的球近似等于 W-S 原胞;由 W-S 原胞可拼构成 无缝隙、无重叠的连续介质.根据 Hamaker 理论,双 W-S 模型必须满足 Lennard-Jones 势,即图 4 所示刚 性球 V₁,V₂,必须满足(1)式.由 Hamaker 假设引力 计算式得

$$h = L - \mathcal{L} R_{W-S} - r$$
), (5)

 $F_2 = \rho_1 \rho_2 \iint\limits_V \int\limits_V \frac{6B}{l^7} \mathrm{d}v_1 \mathrm{d}v_2$

当 R1, R2 趋向于 Rws时,

$$F_{2} = \frac{108B}{\pi^{2/3} (L+2r)! [L^{2}\pi^{2/3} + 4L\pi^{2/3}r + 4(-\sqrt[3]{2}\sqrt[3]{3^{2}} + \sqrt[3]{\pi^{2}})r^{2}]!}.$$
(6)

(6)式为由 W-S 模型计算得到的双原子间引 力.令

$$L = r\eta , \qquad (7)$$

则(6)武为

$$F_{2} = \frac{108B}{\pi^{2/3} r^{7} (2 + \eta)^{9} [-4\sqrt[3]{2} \sqrt[3]{3^{2}} + \pi^{2/3} (2 + \eta)^{9}]^{7}}.$$
(8)

Lennard-Jones 势所反映的原子间引力为

$$f_{2} = \frac{6B}{(L+r+r)^{7}} = \frac{6B}{(2r+r\eta)^{7}}.$$
 (9)

(8) 武除以(9) 武 得到

$$\lambda_{2} = \frac{F_{2}}{f_{2}} = \frac{18(2+\eta)^{4}}{\pi^{2/3}[-4\sqrt[3]{2}\sqrt[3]{3^{2}} + \pi^{2/3}(2+\eta)^{2}]^{2}}.$$
(10)

根据 W-S 模型计算得到的双原子间引力同经 典 L-J 势的引力之间存在系数 λ_2 .图 5 为面心立方 体 λ_2 随距离变化的结果.





当
$$\eta$$
→∞时,
 $\lambda_2 = \frac{18}{\pi^2} = 1.82378.$ (11)
由斥力计算式得

 $F_{1} = \rho_{1}\rho_{2} \int_{V_{1}V_{2}} \frac{12A}{l^{13}} dv_{1} dv_{2}$ = $\frac{\rho_{1}\rho_{2}A\pi^{2}}{(h + 2R_{1})(h + 2R_{2})(H + 2R_{1} + 2R_{2})} \sum_{i=1}^{84} F_{di}$, (12)

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

 $\sum_{i=1}^{4} F_{di}$ 的表达式太冗长了[11],在本文省略.当 R_{1} , R_{2} 趋向于 R_{ws} 时,

$$\begin{split} F_{1} &= \frac{216A}{175\pi^{2'3} r^{15}(2+\eta) \left(-4\sqrt[3]{2}\sqrt[3]{3}^{2} + \pi^{2'3}(2+\eta) \right) \right)} \\ &\times \left\{ 221184\sqrt[3]{2}\sqrt[3]{3}^{2}\pi^{4'3}(2+\eta) - 112896\pi^{2}(2+\eta) \right) \\ &+ 6048\sqrt[3]{2}\sqrt[3]{3}\pi^{8'3}(2+\eta) - 210\sqrt[3]{2}\sqrt[3]{3}^{2}\pi^{10'3}(2+\eta) \right) \\ &+ 175\pi^{4}(2+\eta)^{2} - 2764\$ - 80 + 108\sqrt[3]{3}(2\pi)^{3} \\ &+ 108\sqrt[3]{3}(2\pi)^{3}\eta + 27\sqrt[3]{3}(2\pi)^{3}\eta^{2} \right] \right\}. \end{split}$$
(13)
(13) 式为根据 W-S 模型计算所得到的具有 fcc

结构的双原子斥力. 经典 Lennard-Jones 势的双原子 斥力为

$$f_1 = \frac{12A}{(L+2r)^3} = \frac{12A}{(2r+r\eta)^3}.$$
 (14)

(13) 武除以(14) 武得

$$\begin{split} \lambda_{1} &= \frac{18(2+\eta)}{175\pi^{2/3}[\pi^{2/3}(2+\eta) - 4 \times 2^{1/3} \times 3^{2/3}]} \\ &\times \{221184\pi^{4/3} \times 2^{1/3} \times 3^{2/3}(2+\eta) \\ &- 112896\pi^{2}(2+\eta) + 6048\pi^{8/3}(2+\eta) \times 2^{2/3} \times 3^{1/3} \\ &- 210\pi^{10/3}(2+\eta)^{0} \times 2^{1/3} \times 3^{2/3} + 175\pi^{4}(2+\eta)^{2} \\ &- 2768\{108 \times 3^{1/3}(2\pi)^{3/3} - 80 + 108\eta \times 3^{1/3}(2\pi)^{2/3} \\ &+ 27\eta^{2} \times 3^{1/3}(2\pi)^{2/3}]\}. \end{split}$$
(15)
§ 6 为面心立方体 λ_{1} 随间距变化的结果.
当 $\eta \rightarrow \infty$ 时,

$$\lambda_1 = \frac{18}{\pi^2} = 1.82378.$$
 (16)

(4)



图 6 λ_1 随间距变化的示意图

面心立方体 W-S 体积为

$$V_{\rm V-S} = 4\sqrt{2}r^3.$$
 (17)

(17) 武除以原子体积得

$$\frac{4\sqrt{2}r^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3\sqrt{2}}{\pi}.$$
 (18)

(18) 式的平方等于(17) 式和(11)式.基于以上 分析 本文对面心立方体构成物质的可加性假设修 正如下 :图 1 所示微观物理模型 ,*M*,*N*物质由 W-S 单元构成 ,之间的作用力由构成该两个物体的 W-S 模型对之间的作用力累加求和得到.均质材料假设 修正为 λ₁,λ₂ 分别为介质修正系数 ρ_{1w-s},ρ_{2w-s}为 W-S 数字密度.*M*,*N* 之间的作用力为

$$F = \frac{\rho_{1w-s}\rho_{2w-s}}{\lambda_1} \iint_{V_1} f_1 dv_1 dv_2$$
$$- \frac{\rho_{1w-s}\rho_{2w-s}}{\lambda_2} \iint_{V_1} f_2 dv_1 dv_2.$$
(19)

当
$$\eta \rightarrow \infty$$
时,

$$F = \rho_1 \rho_2 \iint_{V_1 V_2} f_1 dv_1 dv_2 - \rho_1 \rho_2 \iint_{V_1 V_2} f_2 dv_1 dv_2 .(20)$$

由此可见,基于 Hamaker 理论的微观连续介质 法仅在间距无穷大时成立.由于斥力在间距大时影 响很小,因此,Hamaker 理论在分析间距大时^[78],不 包含斥力项也可以得到近似结果,但在间距变小时, 斥力必需分析.(19)式中由于介质修正系数随间距 是变化的,而 Hamaker 理论没有考虑原子空隙的影 响,导致 Hamaker 理论同其他方法分析得到的值存 在差别,且不同间距,误差还是变化的^[95].

对于体心立方体结构,也可以得出同样的结论. 介质修正系数 λ'_1,λ'_2 分别为

$$\lambda'_{2} = \frac{1024(2+\eta)'}{3\pi^{2/3}(2+\eta)^{3}[32\sqrt{2}-3\pi^{2/3}(2+\eta)^{2}]},$$
(21)

$$\lambda'_{1} = \frac{1204(2+\eta)^{13}}{127575(2+\eta)^{16}} \times C_{0} , \qquad (22)$$

 C_0 见附录.

图 7 图 8 分别为介质修正系数随间隙变化的 结果.





12

16

20

图 9 修正前后结果同实验结果比较示意图

8

0

4

图 9 为 AFM 针尖同试样面间接触力仿真结果 和实验结果比较示意图¹¹¹. AFM 实验装置为 6 mm × 2 mm×0.25 mm 的镍梁折成 L 形悬臂量,在 L 形 状的短处末端通过干法刻蚀形成半径为 200 nm 的 探针 ;在硅表面淀积 100 nm 厚的金膜作为试样面. 仿真参数可参阅文献 11].由图 9 可以看出 ,修正效 果比较明显.

5.结 论

针对 Hamaker 理论在工程实际中存在的问题,

附录

提出 W-S 密实拼构模型,推导出 Hamaker 介质修正 系数,对 Hamaker 可加性假设和均质材料假设进行 了修正,同时修正了 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,对斥力进行了 分析,将微观连续介质的应用范围从单纯引力范围 扩大到了斥力范围,解释了 Hamaker 理论在工程实 际中存在的问题.

$$\begin{split} C_{0} &= 164940862949905920\sqrt[3]{2}\sqrt{3} + \frac{7054612970798705541120\sqrt{2}\sqrt{3}}{\left[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)\right]} + \frac{1609822525789210411008\sqrt{3}}{\left[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)\right]} \\ &+ \frac{57383981912030183424\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}}{\left[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)\right]} - 252000088828674048\sqrt[3]{2}[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)] \\ &+ 21058369741651968\sqrt[3]{2}[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)] - 216439051825248\sqrt[3]{2}[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)] \\ &+ 60509473210368\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} + 4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)] + 147536363520\sqrt[3]{2}\sqrt{3}[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)] \\ &- 6186571776\sqrt[3]{2^{2}}[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)] + 129548160\sqrt{3}[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)] \\ &- 2867760\sqrt[3]{2}[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)] + 13300\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}[4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)] \\ &+ \frac{19206276150865585766400}{[-4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}} + 3\pi^{1/3}(2+\eta)] + \frac{4906064722864134684672\sqrt[3]{2^{2}}}{\sqrt{3}} - 3\pi^{1/3}(2+\eta)] \\ &+ 8203771183104[-4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3} + 3\pi^{1/3}(2+\eta)] + 175[-4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3} + 3\pi^{1/3}(2+\eta)]^{1} \\ &+ \frac{59598561920521391088\sqrt{2}}{[-4\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3} + 3\pi^{4/3}(2+\eta)]} + 630503947831869440\sqrt[3]{2^{2}}\sqrt{3}] \}. \end{split}$$

3- 1-

- [1] Zypman F R 2006 J. Phys. Condens. Matter 18 2795
- [2] Fain S C Jr , Polwarth C A , Tait S L 2006 Nanotechnology 17 S121
- [3] Marchon B, Karis T E 2006 Europhys. Lett. 74 294
- [4] Mecke K R 2001 J. Phys. Condens. Matter 13 4615
- [5] Parry A O, Wood A J, Rascon C 2001 J. Phys. Condens. Matter 13 4591
- [6] Mueller M , MacDowell L G 2001 Europhys . Lett . 55 221
- [7] Maris J P , Piednoir A , Zambellil T , Boujul X , Gauthier S 2003

Nanotechnology 14 1036

- [8] Mougin K , Haidara H 2003 Europhys . Lett . 61 660
- [9] Genchev Z D 2006 J. Phys. Condens. Matter 18 8913
- [10] Tian W C, Jia J Y 2003 Acta Phys. Sin. 152 1061(in Chinese) [田文超、贾建援 2003 物理学报 52 1061]
- [11] Tian W C, Jia J Y 2004 Ph. D. Thesis (Xidian University's) 36
 (in Chinese)[田文超、贾建援 2004 博士学位论文(西安电子 科技大学) 36]

Analysis of Hamaker continuum mediun hypothesis *

Tian Wen-Chao Jia Jian-Yuan

(School of Elec-mechanical Engineering , Xidian University , Xi 'an 710071 , China)
 (Received 23 January 2008 ; revised manuscript received 2 February 2008)

Abstract

The three Hamaker hypotheses are the basic principle of the micro-continuum medium. On the basis of the actual crystalline structure, the problem that, the Hamaker idea of continuum medium may not hold is discovered. There are gaps among the crystal structures. In order the micro-object to be a continuum, a close-packed Wigner-Seitz model is put forward by the object structure principle. By analysis of the double Wigner-Seitz model and the classic Lennard-Jones potential, the Hamaker medium amendatory factors for fcc and bcc are derived. The Hamaker additivity hypothesis and homogeneous hypothesis are revised. The micro-continuum medium form including the repulsive force is revised too. The application area of the micro-continuum medium is extended from the attractive force to the repulsive force , which provids an approach to the practical problems in engineering.

Keywords : Hamaker hypothesis , Wigner-Seitz model , Lennard-Jones potential , micro continuum medium PACC : 0320 , 4630 , 4620 , 6220

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10476019) and the Postdoctor Foundation of China (Grant No. 2005038261).