

## ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫЕ СИЛЫ В МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ

Кяров А.Х., Савинцев А.П., Дышеков А.А., Унежева Ф.Х. \*,  
Озрокова Е.М., Пшихачева А.А., Тохтамышева Ф.М.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

\*funiezhieva@mail.ru

*В работе рассмотрены Ван-дер-Ваальсовы константы в рамках модифицированной модели дисперсионных взаимодействий. Рассчитаны мультипольные константы для атомов инертных газов.*

**Ключевые слова:** Ван-дер-Ваальсовы силы, дисперсионные силы, поляризуемость, константы взаимодействия атомов.

## VAN DER WAALS FORCES IN A MODIFIED MODEL

Kyarov A.Kh., Savintsev A.P., Dyshekov A.A., Unezheva F.Kh.,  
Ozrokov E.M., Pshikhacheva A.A., Tochtamysheva F.M.

*Kabardino-Balkarian State University*

*Van der Waals constants are considered within the framework of a modified model of dispersion interactions. Multipole constants for atoms of inert gases are calculated.*

**Keyword:** Van der Waals forces, dispersion forces, polarizability, atomic interaction constants.

Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между макроскопическими телами допускает непосредственное экспериментальное изучение. Сведения же о силах между отдельными атомами и молекулами получают по их косвенным проявлениям в различных физических процессах и эффектах. В некоторых задачах Ван-дер-Ваальсовы силы целиком определяют характер рассматриваемых эффектов. В большинстве случаев, однако, силы Ван-дер-Ваальса проявляются совместно с другими взаимодействиями. В молекулярных газах и жидкостях, жидких кристаллах и твердых телах Ван-дер-Ваальсовы силы представляют лишь часть межмолекулярного взаимодействия. Так, например, коэффициенты переноса и вириальные коэффициенты для инертных газов, энергия связи и другие свойства димеров и кристаллов инертных атомов обусловлены в основном совместным действием Ван-дер-Ваальсова притяжения и сил отталкивания обменного происхождения.

Квантовая природа межмолекулярного взаимодействия связана в первую очередь с квантовым характером поведения электронной подсистемы атомов и молекул. Так, например, согласно квантовой механике дипольный момент атома в основном состоянии испытывает квантовые флуктуации. Хотя среднее значение дипольного момента при этом равно нулю, но, например, среднее значение для квадрата дипольного момента уже не равно нулю. Учет этого обстоятельства приводит к новому, имеющему флуктуационное происхождение механизму возникновения Ван-дер-Ваальсова взаимодействия – к так называемым диполь-дипольным дисперсионным силам. Взаимодействие между невозбужденными инертными атомами на далеких расстояниях целиком обусловлено дисперсионными силами.

К Ван-дер-Ваальсову взаимодействию относят все силы, имеющие флуктуационное электромагнитное происхождение. В 1954 г. Е.М. Лифшиц показал [1–3], каким образом, основываясь на флуктуационном электромагнитном происхождении Ван-дер-Ваальсовых сил, можно прийти к единому, учитываю-

щему коллективные эффекты описанию Ван-дер-Ваальсовых сил между находящимися в вакууме макроскопическими конденсированными телами с произвольными диэлектрическими проницаемостями.

Флуктуационное происхождение сил Ван-дер-Ваальса позволило при их описании воспользоваться флуктуационно – диссипационной теоремой.

И.Е. Дзялошинский и Л.П. Питаевский получили имеющие широкую область применимости общие формулы, описывающие вклад Ван-дер-Ваальсовых сил в термодинамические характеристики неоднородных конденсированных сред [4].

В данной работе под решением задачи будет подразумеваться следующее:

1) для какой-то пары нейтральных атомов (или любых малых нейтральных, сферически симметричных частичек конденсированной среды) известен потенциал парного взаимодействия вблизи его минимума. При этом совершенно безразлично то, откуда получен данный потенциал – теоретически или из эксперимента. Важное значение в данном случае имеют минимальные погрешности, по сравнению с точными значениями;

2) используя численные значения данного парного потенциала надо решить задачу определения отдельных вкладов в энергию взаимодействия.

Очевидно, что не все эти вклады одинаково интересны с физической точки зрения. Но некоторые из них очень важны для понимания структуры и физических закономерностей в конденсированных средах и поэтому задача их определения чрезвычайно важна и актуальна.

Существуют, конечно, и другие пути определения параметров парных потенциалов. Однако на сегодняшний день сложности, возникающие при решении подобных задач, не позволяют получить сколько-либо удовлетворительные результаты.

Существует общее и последовательное описание сил атом-атомного взаимодействия в рамках квантово-механического подхода, однако расчеты для многоэлектронных систем вызывают значительные затруднения.

Сложности теоретического исследования конденсированных сред во многом обусловлены проблемой построения физически обоснованных и близких к эксперименту потенциалов взаимодействия структурных единиц рассматриваемой системы.

Для конкретных расчетов в различных моделях с использованием парных потенциалов необходимо также иметь возможность получения с хорошей точностью производных от парных потенциалов в точке минимума до пятого порядка включительно. Однако не аналитическая, табличная форма полученных из первых принципов парных потенциалов вызывает ряд вопросов, требующих детального осмысления и разрешения.

Следовательно, первым шагом в решении поставленной задачи является поиск физически обоснованной аналитической формы парного потенциала, интерполирующей таблично заданный потенциал вблизи его минимума.

От выбранной схемы интерполяции зависит точность тех физических величин, которые используют значения парных потенциалов, особенно – значения производных от них. Погрешность двух различных схем интерполяции потенциала в 0,1 % может привести более чем 10 % погрешности в определении производной от нее.

Столкнувшись с этой проблемой при расчете потенциалов гомо и гетероатомных пар атомов инертных газов, и рассматривая возможность их интерполяции различными эмпирическими потенциалами в аналитической форме, были выявлены некоторые нетривиальные закономерности, а именно: выяснена возможность расчета параметров потенциала с хорошей точностью по известным значениям парного потенциала вблизи точки его минимума.

Модифицированный потенциал Леннарда-Джонса для удобства мы выписали в несколько другой форме, используя обозначения: энергия диссоциации  $E_0$  и равновесный радиус  $r_{\min}$  [5].

$$U_L = E_0 \left( \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right).$$

Расчеты показывают, что практически для всех пар атомов дисперсионная константа, равная в этом случае

$$C_6 = 2E_0 r_0^6, \quad (1)$$

далека от ее экспериментальных значений.

Кроме того, использование потенциала Леннарда-Джонса для определения теплофизических характеристик конденсированных сред также приводит к значительному отклонению от эксперимента [6–7].

В данной публикации представлены результаты, являющиеся продолжением расчетов, начатых в [8–11].

Поставим задачу модификации потенциала  $\bar{U}_{LJ}$  таким образом, чтобы с одной стороны сохранить преимущества модели, а с другой стороны – улучшить его с целью более точного описания области вблизи точки минимума и асимптотики при  $r \gg r_0 = r_{\min}$ .

Используем следующую форму потенциала (модифицированный потенциал Леннарда-Джонса с учетом диполь-октупольного и квадруполь-квадрупольного вклада):

$$U_M = E_0 \left( \alpha \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \beta \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 - \gamma \left( \frac{r_0}{r} \right)^8 - \delta \left( \frac{r_0}{r} \right)^{10} \right). \quad (2)$$

При этом очевидно, что

$$C_6 = \beta E_0 r_0^6, \quad C_8 = \gamma E_0 r_0^8, \quad C_{10} = \delta E_0 r_0^{10}. \quad (3)$$

Из условий

$$U_M(r_0) = E_0 = E_0(\alpha - \beta - \gamma - \delta), \quad U'_M(r_0) = -12\alpha + 6\beta + 8\gamma + 10\delta = 0$$

следует:

$$\alpha - \beta - \gamma - \delta = -1, \quad 6\alpha + 3\beta + 4\gamma + 5\delta = 0. \quad (4)$$

Выпишем значение потенциала вблизи равновесного радиуса

$$U_M(r+h) = E_0 \left( \alpha \left( \frac{r_0}{r_0+h} \right)^{12} - \beta \left( \frac{r_0}{r_0+h} \right)^6 - \gamma \left( \frac{r_0}{r_0+h} \right)^8 - \delta \left( \frac{r_0}{r_0+h} \right)^{10} \right).$$

Считая, что  $h \ll r_0, h = r_0 \varepsilon, \varepsilon \ll 1, h \ll 1$ , а также  $U'_M(r_0) = 0$ , с точностью до второго порядка по  $\varepsilon$  получим:

$$\alpha = 1.5; \beta = 1.2; \gamma = 1.1; \delta = 0.2. \quad (5)$$

С учетом (3) и (5), используя табличные данные [5], были рассчитаны константы  $C_6$  и  $C_8$ .

Результаты расчетов по формуле (3), полученных в предлагаемой модели, и экспериментальные данные приведены в табл. 1–4. Заметим, что результаты для  $C_6$ , полученные в новой модели (для пар атомов инертного газа), не отличаются от представленных в [12], однако, для других пар атомов и для  $C_8$  получены гораздо более близкие к экспериментальным данным значения.

Таблица 1

Результаты расчетов  $C_6$  (в атомных единицах)

Атом/атом	Ne	Ar	Kr	Xe
Li	335.15	166.3	208.8	319.3
	558.59	277.17	347.95	532.157
	272–325	171–177	255–262	402–414
Na	44.5	150.6	239.0	361.3
	74.18	251.02	398.4	602.24
	46–137	184–508	273–737	430–1130
K	175.7	175.7	282.4	516.1
	292.86	292.86	470.66	860.23
	73.8–83.9	292–318	432–469	680–737

Rb	169.4	222.3	405.0	578.6
	282.4	370.56	675.06	964.38
	78–94.2	310–352	460–518	725–813
Cs	139.0	230.3	458.1	647.3
	261.48	383.79	763.48	1078.8
	86–99.2	345–379	515–561	814–886

Верхние значения – наши расчеты, вторая строка  $C_6 = 2r_m^6 \epsilon$  – Леннард – Джонсовская Ван-дер-Ваальсовская константа, третья строка – экспериментальные данные.

Таблица 2

Результаты расчетов  $C_6$  (в атомных единицах)

Атом/атом	He	Ne	Ar	Kr	Xe
He	36.7 13.9–14.2	89.5 28.3–37.0	325.4 129–185	534 208–301	1155 377–570
Ne		196.3 55.5–96.5	858 202–441	1317 422–698	1125 765–1290
Ar			3202 1180–1880	3912 1870–2930	7871 3310–5250
Kr				7325 2940–4540	14594 5150–8030
Xe					21236 8900–13900

Верхние значения – наши расчеты, вторая строка – экспериментальные данные.

Таблица 3

Результаты расчетов  $C_8$  (в атомных единицах)

Атом/атом	Ne	Ar	Kr	Xe
Li	$2.8 \cdot 10^4$ 2000–2200	$1.36 \cdot 10^4$ 8630–9490	$1.58 \cdot 10^4$ 13400–14800	$2.41 \cdot 10^4$ 23000–25400
Na	4091 2400–3190	$1.23 \cdot 10^4$ 10300–15300	$1.88 \cdot 10^4$ 15900–24800	$2.8 \cdot 10^4$ 27100–45200
K	$1.44 \cdot 10^4$ 4570–5040	$1.44 \cdot 10^4$ 19500–21600	$2.31 \cdot 10^4$ 30100–33300	$4.57 \cdot 10^4$ 50700–56400
Rb	$1.38 \cdot 10^4$ 5330–5990	$1.97 \cdot 10^4$ 22700–25600	$3.72 \cdot 10^4$ 35000–39300	$5.3 \cdot 10^4$ 58700–66300
Cs	$1.14 \cdot 10^4$ 6450–7990	$2.04 \cdot 10^4$ 27600–33800	$4.37 \cdot 10^4$ 42600–51900	$6.18 \cdot 10^4$ 71500–86700

Верхние значения – наши расчеты, вторая строка – экспериментальные данные.

Результаты расчетов  $C_{10}$  (в атомных единицах)

Атом/атом	He	Ne	Ar	Kr	Xe
He	212 181–184	600 386–534	2608 2860–4350	5047 5550–7750	$1.27 \cdot 10^4$ $1.26 \cdot 10^4$ – $1.77 \cdot 10^4$
Ne		1235.1 826–1520	6880 6080– $1.1 \cdot 10^4$	$1.188 \cdot 10^4$ $1.17 \cdot 10^4$ – $1.88 \cdot 10^4$	$1.06 \cdot 10^4$ $2.63 \cdot 10^4$ – $4.13 \cdot 10^4$
Ar			$2.96 \cdot 10^4$ $3.49 \cdot 10^4$ – $6.09 \cdot 10^4$	$3.89 \cdot 10^4$ $6.24 \cdot 10^4$ – $1.02 \cdot 10^5$	$8.66 \cdot 10^4$ $1.30 \cdot 10^5$ – $2.1 \cdot 10^5$
Kr				$7.67 \cdot 10^4$ $1.09 \cdot 10^5$ – $1.70 \cdot 10^5$	$1.77 \cdot 10^5$ $2.2 \cdot 10^5$ – $3.45 \cdot 10^5$
Xe					$2.69 \cdot 10^5$ $4.28 \cdot 10^5$ – $6.75 \cdot 10^5$

Верхние значения – наши расчеты, вторая строка – экспериментальные данные.

Особенно стоит отметить хорошее согласие рассчитанных в новой модели Ван-дер-Ваальсовой константы  $C_{10}$  с экспериментом [13].

### Выводы

Итак, в работе впервые, на основе модельного потенциала (2) получена формула для определения Ван-дер-Ваальсовой константы и указана возможность корректного описания дальнедействующей части потенциала взаимодействия кристаллов отвердевших инертных газов.

Используя модифицированный потенциал Леннарда-Джонса и экспериментальные данные по энергии диссоциации  $E_0$  и равновесному радиусу  $r_{min}$ , определены дисперсионные константы систем пар атомов инертного газа и щелочной металл-инертный газ.

### Библиография

1. Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения // ДАН СССР. 1954. Т. 97, № 4. С. 643–657.
2. Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами // ЖЭТФ. 1955. Т. 29, № 1. С. 94–100.
3. Дерягин Б.В., Абрикосова И.И., Лифшиц Е.М. Молекулярное притяжение конденсированных тел // УФН. 1958. Т. 64. С. 493–528.
4. Дзялошинский И.Е., Питаевский Л.П. Ван-дер-ваальсовы силы в неоднородном диэлектрике // ЖЭТФ. 1959. Т. 36, № 6. С. 1797–1805.
5. Радциг А.А., Смирнов В.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
6. Меликян А.О., Погосян Л.А., Саакян С.М. Расчет теплофизических характеристик решеток инертных газов ввысокотемпературном приближении // ФТТ. 1992. Т. 34, № 2. С. 611–617.
7. Кяров А.Х., Темроков А.И., Хаев Б.В. Теплофизические характеристики кристаллов инертных газов // ТВТ. 1997. Т. 35, № 3. С. 386–390.
8. Кяров А.Х., Савинцев А.П. Статическая поляризуемость атомов // Известия КБГУ. 2011. Т. 1, № 3. С. 54–59.
9. Кяров А.Х., Савинцев А.П. Поляризуемость в теории функционала плотности // Известия КБГУ. 2014. Т. 4, № 1. С. 98–103.
10. Кяров А.Х., Савинцев А.П. Дисперсионное взаимодействие атомов инертных газов // Известия КБГУ. 2014. Т. 4, № 3. С. 35–43.
11. Унежева Ф.Х., Бицуев А.Б., Дышеков А.А., Кяров А.Х., Озрокова Е.М., Савинцев А.П. Вариационная модель дисперсионных взаимодействий // Известия КБГУ. 2023. Т. 13, № 2. С. 46–53.
12. Kyarov A.Kh., Savintsev A.P. Crystal potentials and dispersion forces in additive approximation // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1556. Art. Num. 012047.
13. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука. Гл. ред. Физ.-мат. лит., 1988. 433 с.