Аппроксимация потенциала Леннард–Джонса для трубки

Ю.С. Горячева
yuly.goryacheva@yandex.ru

УрФУ (Екатеринбург)

Аннотация

Исследуется потенциал Леннард-Джонса взаимодействия трубки и частицы. В работе получено выражение потенциала через эллиптические интегралы первого и второго рода. Получена приближенная формула, позволяющая найти значение потенциала с заданной точностью.

1 Введение

Ван-дер-ваальсовские взаимодействия играют доминирующую роль в явлениях адсорбции, адгезии, капиллярности, устойчивости коллоидных систем. Потенциалы, описывающие ван-дер-ваальсовские взаимодействия между телами сферической, цилиндрической или иных форм активно изучаются с середины XX века. Ряд случаев, в которых потенциал такого взаимодействия имеет достаточно простое аналитическое выражение, приведен в классической монографии Израелашвили [1, §11.1]. Позднее, авторами [3] были аналитически получены формулы потенциалов для сферических и цилиндрических поверхностей, выраженные через гипергеометрические функции. Приближенные выражения для вычисления энергии ван-дер-ваальса между сферическими частицами изучались в работе [4], где выполнена оценка пригодности различных приближений. Потенциальная энергия взаимодействий ван-дер-ваальса между двумя бесконечно длинными параллельными трубками с одинаковыми и разными радиусами рассматривалась в работе [5]. Выражения для сил взаимодействия между объектами разной морфологии - точечной частицы, сферической частицы, дискообразной частицы – с бесконечным цилиндром были получены в работах [6, 7]. Стали известны формы потенциалов взаимодействия бесконечнодлинной трубки с частицей, шаром или другой бесконечнодлинной трубкой [8, 9].

Потенциалы взаимодействия для более сложного случая бесконечнодлинных цилиндров с деформацией поперечного сечения рассчитаны авторами [10] с использованием аналитических форм для описания радиальных деформаций (эллиптических, уплощенных и в форме арахиса). Метод численного интегрирования использовался также для вычисления потенциала и силы ван-дер-ваальсовского взаимодействия между сферической частицей и цилиндром в зависимости от величины их относительных размеров и от расстояния [11].

Использование выражений для потенциалов ван-дер-ваальсовского взаимодействия между телами не ограничивается построением аналитических моделей изучаемых систем. Так, в работе [12] показаны преимущества использования потенциала «усреднённого поля» ван-дер-ваальсовых сил для молекулярно-динамического моделирования полимерной цепи полиэтилена в присутствии фуллереноподобной частицы.

In: A.A. Makhnev, S.F. Pravdin (eds.): Proceedings of the International Youth School-conference «SoProMat-2017», Yekaterinburg, Russia, 06-Feb-2017, published at http://ceur-ws.org

Показано, что фуллереноподобную частицу можно моделировать как однородную сферу с достаточно простым выражением потенциала через элементарные функции. По сравнению с атомистической моделью, когда потенциал фуллереноподобной частицы представляется как сумма потенциалов всех составляющих ее атомов, это приводит к резкому сокращению времени расчетов, не влияя существенно на вычисляемые кинетические и термодинамические характеристики.

Во всех известных нам работах, где рассматривается ван-дер-ваальсовское взаимодействие частицы и конечного цилиндра, потенциал взаимодействия находится с помощью численного интегрирования. Однако, для численного вычисления интегралов с достаточной точностью обычно необходимо большое число операций. Целью данной работы является вывод выражения для потенциала в аналитическом виде, удобном для расчетов. Полученные результаты будут применяться для молекулярно-динамического моделирования различных ван-дер-ваальсовских систем, подобно тому, как это сделано в работе [12].

2 Постановка задачи

Рассмотрим взаимодействие двух атомов под действием ван-дер-ваальсовой силы. Одной из наиболее распространенных форм потенциала, описывающей это взаимодействие, является эмпирический потенциал Леннард-Джонса, который задается формулой

$$f(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6},$$

где r – расстояние между атомами, A и B – некоторые константы, зависящие от сорта атомов. Слагаемое B/r^6 отвечает за притяжение атомов, а A/r^{12} – за отталкивание. В предположении аддитивности попарных взаимодействий между атомами потенциал взаимодействия поверхности S с постоянной плотностью ρ и атома M можно определить как поверхностный интеграл по S (см., например, [1, 10.2, 11.1]):

$$U(M,S) = \rho \int_S f\left(|M-Q|\right)\, dS(Q), \tag{1}$$

здесь Q – точка поверхности S, $dS(Q)$ – элемент площади поверхности S.

Задача состоит в том, чтобы выразить потенциал U взаимодействия боковой поверхности конечного цилиндра (конечной трубки) и точки через элементарные и специальные функции и получить приближенные формулы, удобные для расчетов.

Радиус трубки R может принимать значения от 10 Å до 1000 Å, длина конечной трубки – от 10^3Å до 10^6Å, наименьшее расстояние от точки до трубки около 0.1Å (Å (ангстрём) – единица измерения длины, равная 10^{-10} метра). Плотность ρ имеет размерность Å^{-2}, константа A – размерность эВ $\cdot\, \text{Å}^{12}$, константа B – размерность эВ$\cdot \text{Å}^{6}$, конкретные значения A и B для различных сортов атомов можно найти, например, в [13]. Приближенные выражения должны позволять вычислять потенциал с заданной точностью.

2.1 Формализация задачи

Потенциал взаимодействия конечной трубки и частицы можно представить как разность потенциалов двух полубесконечных трубок.

Рассмотрим боковую поверхность S полубесконечного цилиндра, радиуса R (полубесконечную цилиндрическую трубку). Параметризуем S следующим образом:

$$S = \big\{Q = (R\cos\varphi, R\sin\varphi, Rh) \mid \varphi \in [0, 2\pi],\ h \in [0,\infty)\big\}.$$

В силу симметричности S относительно оси z, достаточно рассмотреть точку M с координатами

$$M = (R\xi, 0, R\zeta),\ \text{где } \xi \in [0,\infty),\ \zeta \in (-\infty,\infty).$$

В этих обозначениях, расстояние между точкой Q поверхности S и точкой M принимает вид

$$|Q-M| = |(R\cos\varphi - R\xi, R\sin\varphi, Rh - R\zeta)| = R\sqrt{1+\xi^2 - 2\xi\cos\varphi + (h-\zeta)^2}.$$

Подставляя это выражение в (1) и переходя от поверхностного интеграла к повторному и пользуясь четностью функции $\cos\varphi$, получим, что потенциал задается формулой

$$U(\xi,\zeta,R) = \frac{\rho A}{R^{10}} u_{12}(\xi,\zeta) - \frac{\rho B}{R^4} u_6(\xi,\zeta), \tag{2}$$

в которой

$$u_\ell(\xi,\zeta)=\int\limits_0^\infty dh\int\limits_0^{2\pi}\frac{d\varphi}{(1+\xi^2-2\xi\cos\varphi+(h-\zeta)^2)^{\ell/2}},\quad \ell=6,\quad \ell=12. \tag{3}$$

При этом параметры ξ и ζ могут принимать следующие значения: если $\xi\in[0,\infty)$ и $\xi\neq 1$, то $\zeta\in(-\infty,\infty)$, если $\xi=1$, то $\zeta\in(-\infty,0)$. Исключенный случай $\xi=1$, $\zeta\in[0,\infty)$ соответствует ситуации, когда точка находится на поверхности цилиндра, в этом случае интеграл (3) расходится.

Для конечной трубки S_ℓ радиуса R и длины $R\ell$, параметризованной соотношениями $S_\ell=\big\{Q=(R\cos\varphi,R\sin\varphi,Rh)\mid(\varphi\in[0,2\pi],\ h\in[0,\ell])\big\}$, и точки $M=(R\xi,0,R\zeta)$ потенциал взаимодействия равен

$$U(\xi,\zeta,R,\ell)=U(\xi,\zeta,R)-U(\xi,\zeta-\ell,R).$$

Физическое ограничение, заключающееся в том, что точка не может подходить к стенке трубки ближе, чем на 0.1Å, в наших обозначениях принимает вид

$$R|\xi-1|>0.1\quad\text{при}\quad\zeta\geq 0\quad\text{и}\quad R^2\left((\xi-1)^2+\zeta^2\right)\geq d^2\quad\text{при}\quad d=0.1,\ \zeta<0. \tag{4}$$

3 Выражение потенциала через эллиптические интегралы первого и второго рода

3.1 Обозначения

Получим выражение потенциала (2) через элементарные и специальные функции. Чтобы сократить выкладки и итоговые формулы введем следующие обозначения:

$$a=1+\xi,\quad b=\frac{(1-\xi)^2}{(1+\xi)^2},\qquad c=\frac{\zeta}{1+\xi},\qquad z=c^2=\frac{\zeta^2}{(1+\xi)^2}, \tag{5}$$

отметим, что $0\leq b\leq 1$ поскольку $\xi\geq 0$. Интегралы

$$F(\varphi,k)=\int_0^\varphi(1-k^2\sin^2 t)^{-1/2}dt,\qquad E(\varphi,k)=\int_0^\varphi(1-k^2\sin^2 t)^{1/2}dt,$$

называются неполными эллиптическими интегралами первого и второго рода, соответственно. Интегралы $K(k)=F(\pi/2,k)$, $E(k)=E(\pi/2,k)$ называют полными эллиптическими интегралами. Нам понадобятся значения этих интегралов при $\varphi=\operatorname{arctg}\sqrt{z/b}$ и $k^2=1-b$, которые удобно будет обозначить так

$$F=F(\pi/2,\sqrt{1-b}),\qquad F_z=F(\operatorname{arctg}\sqrt{z/b},\sqrt{1-b})=\int\limits_0^{\operatorname{arctg}\sqrt{z/b}}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-(1-b)\sin^2\varphi}},$$

$$E=E(\pi/2,\sqrt{1-b}),\qquad E_z=E(\operatorname{arctg}\sqrt{z/b},\sqrt{1-b})=\int\limits_0^{\operatorname{arctg}\sqrt{z/b}}\sqrt{1-(1-b)\sin^2\varphi}\,d\varphi.$$

Преобразуем теперь интеграл (3):

$$1+\xi^2-2\xi\cos\varphi+(h-\zeta)^2=\frac{(1+\xi)^2+(1-\xi)^2}{2}-\frac{(1+\xi)^2-(1-\xi)^2}{2}\cos\varphi+(h-\zeta)^2=$$
$$=a^2\left(\frac{1+b}{2}-\frac{1-b}{2}\cos\varphi+\left(\frac{h}{a}-c\right)^2\right).$$

Заменим переменную интегрирования: $h/a=\widetilde{h}$, пределы интегрирования при этом не изменятся, новую переменную $\widetilde{h}$ снова обозначим через h, тогда

$$u_\ell(\xi,\zeta)=\frac{\pi}{4a^{\ell-1}}\int\limits_0^\infty dh\int\limits_0^\pi\frac{8d\varphi}{\pi\left(\frac{1+b}{2}-\frac{1-b}{2}\cos\varphi+(h-c)^2\right)^{\ell/2}}=\frac{\pi}{4a^{\ell-1}}U_\ell(b,c),\quad \ell=6,\quad \ell=12, \tag{6}$$

где $U_\ell = U_\ell(b,c)$ если $b \in (0,1]$, то $c \in (-\infty,\infty)$, и если $b=0$, то $c \in (-\infty,0)$. Множитель $\pi/(4a^{\ell-1})$ вынесен перед интегралом ради дальнейшего вычислительного удобства.

В итоге получаем формулу

$$U(\xi,\zeta,R) = \frac{\rho A\pi}{4a^{11}R^{10}}U_{12}(b,c) - \frac{\rho B\pi}{4a^5R^4}U_6(b,c), \tag{7}$$

где если $b \in (0,1]$, то $c \in (-\infty,\infty)$, и если $b=0$, то $c \in (-\infty,0)$.

3.2 Слагаемое, отвечающее за притяжение точки к цилиндрической трубке

Рассмотрим интеграл U_6, определенный формулой (6). Вычислим его при $b \in (0,1]$. Для внутреннего интеграла находим

$$\begin{aligned}\int\limits_0^\pi \frac{8d\varphi}{\pi\left(\dfrac{1+b}{2} - \dfrac{1-b}{2}\cos\varphi + (h-c)^2\right)^3} &= \frac{8}{((h-c)^2+1)^2\sqrt{((h-c)^2+1)((h-c)^2+b)}} + \\ &+ \frac{8(1-b)}{((h-c)^2+1)^2((h-c)^2+b)\sqrt{((h-c)^2+1)((h-c)^2+b)}} + \\ &+ \frac{3(1-b)^2}{((h-c)^2+1)^2((h-c)^2+b)^2\sqrt{((h-c)^2+1)((h-c)^2+b)}} = I_1+I_2+I_3.\end{aligned}$$

Вычисляя теперь I_1, I_2, I_3, получим выражение для U_6 через эллиптические интегралы первого и второго рода:

$$U_6 = \alpha_6(F + (\operatorname{sign} c)F_z) + \beta_6(E + (\operatorname{sign} c)E_z) + \gamma_6 + \delta_6, \quad b \in (0,1],\ c \in (-\infty,\infty), \tag{8}$$

в котором

$$\alpha_6 = \frac{-1}{b}, \quad \beta_6 = \frac{2b+2}{b^2}, \quad \gamma_6 = (\operatorname{sign} c)\sqrt{z}\frac{(z+1)^{1/2}}{b(z+b)^{3/2}}, \quad \delta_6 = (\operatorname{sign} c)\sqrt{z}\frac{(2z+3)b+2z^2+4z+1}{(z+1)^{3/2}(z+b)^{3/2}}. \tag{9}$$

В случае $b=0$ и $c \in (-\infty,0)$, т. е. когда частица находится под стенкой трубки, интеграл выражается через элементарные функции и его выражение имеет вид

$$U_6 = \frac{9}{512}\ln\left|\frac{2+\sqrt{4+z}}{2-\sqrt{4+z}}\right| - \frac{\left(9z^3+48z^2-176z-384\right)}{128(z+4)^{3/2}z^2}, \qquad b=0,\ c \in (-\infty,0). \tag{10}$$

3.3 Слагаемое, отвечающее за отталкивание точки от цилиндрической трубки

Рассмотрим интеграл U_{12}, определенный формулой (6). Вычислим его при $b \in (0,1]$. Для внутреннего интеграла находим

$$\begin{aligned}&\int\limits_0^\pi \frac{8d\varphi}{\pi\left(\dfrac{1+b}{2} - \dfrac{1-b}{2}\cos\varphi + (h-c)^2\right)^6} = \\ &= \frac{63}{32((h-c)^2+b)^{1/2}((h-c)^2+1)^{11/2}} + \frac{63}{32((h-c)^2+b)^{11/2}((h-c)^2+1)^{1/2}} + \\ &+ \frac{15}{16((h-c)^2+b)^{5/2}((h-c)^2+1)^{7/2}} + \frac{15}{16((h-c)^2+b)^{7/2}((h-c)^2+1)^{5/2}} + \\ &+ \frac{35\pi}{32((h-c)^2+b)^{9/2}((h-c)^2+1)^{3/2}} + \frac{35}{32((h-c)^2+b)^{3/2}((h-c)^2+1)^{9/2}}.\end{aligned}$$

Вычисляя интеграл от каждого слагаемого в пакете аналитических вычислений Maple, мы получаем формулу

$$U_{12} = \alpha_{12}(F + (\operatorname{sign} c)F_z) + \beta_{12}(E + (\operatorname{sign} c)E_z) + \gamma_{12} + \delta_{12}, \quad b \in (0,1],\ c \in (-\infty,\infty). \tag{11}$$

в которой

$$\alpha_{12} = \frac{-(16+15b+15b^2+16b^3)}{40b^4}, \quad \beta_{12} = \frac{128+104b+99b^2+104b^3+128b^4}{160b^5},$$
$$\gamma_{12} = \frac{(\operatorname{sign} c)\sqrt{z}(z+1)^{1/2}}{160b^4(z+b)^{9/2}}\left[b^3(40z^3+144z^2+219z+187)+b^2z(39z^2+163z+328)+\right.$$
$$\left.+4bz^2(11z+60)+64z^3\right],$$
$$\delta_{12} = \frac{(\operatorname{sign} c)\sqrt{z}}{160(z+1)^{9/2}(z+b)^{9/2}}\left[b^4(128z^4+576z^3+1008z^2+840z+315)+\right. \tag{12}$$
$$+b^3(512z^5+2344z^4+4220z^3+3707z^2+1570z+111)+$$
$$+b^2(768z^6+3616z^5+6839z^4+6610z^3+3463z^2+740z+106)+$$
$$+b(512z^7+2544z^6+5316z^5+6214z^4+4656z^3+2217z^2+742z+111)+$$
$$\left.+128z^8+736z^7+1994z^6+3496z^5+4433z^4+3978z^3+2411z^2+856z+135\right].$$

В случае $b=0$ и $c \in (-\infty, 0)$, т. е. когда частица находится под стенкой трубки, интеграл выражается через элементарные функции и его выражении имеет вид

$$U_{12} = \frac{3969}{2^{25}} \ln\left|\frac{2+\sqrt{4+z}}{2-\sqrt{4+z}}\right| - \frac{1}{2^{23}5(z+4)^{9/2}z^5}\cdot$$
$$\cdot\left(19845z^9+343980z^8+2286144z^7+7039872z^6+9080064z^5-\right. \tag{13}$$
$$\left.-28656640z^4-240476160z^3-1085669376z^2-2414870528z-2113929216\right), \quad b=0,\ c\in(-\infty,0).$$

В настоящее время известно много методов быстрого вычисления эллиптических интегралов, см., например, `http://gams.nist.gov`. Полученные формулы (8), (10), (11), (13) позволяют быстро вычислить потенциал в случаях, когда ξ отделено от 1. При $\zeta \geq 0$ это условие выполняется в силу физических ограничений (4). Вычисление потенциала при $\zeta < 0$ и ξ, близких к 1, будет рассмотрено в следующем разделе.

4 Раскрытие неопределенности в выражении для потенциала

Рассмотрим выражения U_6, U_{12}, определяемые формулами (8), (11) при $c<0$ (или, то же самое, $\zeta<0$). Если $\xi \to 1$, то $b \to 0$, при этом знаменатели выражений α_ℓ, β_ℓ, γ_ℓ, $\ell = 6, 12$, стремятся к нулю и в выражениях U_6, U_{12} возникает неопределенность. Вследствие этой неопределенности для ξ, близких к 1, и $\zeta<0$ при расчетах могут появляться большие вычислительные погрешности. Рассмотрим два случая. Один из них, это когда точка находится далеко от цилинтрической трубки и потенциал настолько мал, что им можно пренебречь. А для остальных положений точки мы получим приближенную формулу, в которой неопределенности нет.

4.1 Случай, когда точка находится далеко от цилиндрической трубки и $\zeta < 0$

Для $\varepsilon > 0$ найдем такие $c<0$, при которых $|U_\ell| < \varepsilon$. Имеем

$$U_\ell = \int_0^\infty dh \int_0^\pi \frac{8d\varphi}{\pi\left((1+b)/2-(1-b)/2\cos\varphi+(h-c)^2\right)^{\ell/2}} \leq \int_0^\infty dh \int_0^\pi \frac{8d\varphi}{\pi\left((h-c)^2\right)^{\ell/2}} = \frac{8}{(\ell-1)(-c)^{\ell-1}}.$$

Значит, при $-c \geq \left(\dfrac{8}{(\ell-1)\varepsilon}\right)^{1/(\ell-1)}$ интеграл U_ℓ, $\ell = 6$, 12, отличается от 0 не более, чем на ε.

4.2 Случай, когда точка находится на небольшом расстоянии от цилиндрической трубки и $\zeta < 0$

Рассмотрим выражения U_ℓ, определяемые формулами (8), (11) в случае $c<0$ ($\zeta<0$). Если $\xi \to 1$, то $b \to 0$, при этом знаменатели выражений α_ℓ, β_ℓ, γ_ℓ, $\ell = 6, 12$, стремятся к нулю и в выражениях U_ℓ возникает неопределенность. Попробуем раскрыть эту неопределенность с помощью результатов статьи [2]. В ней получены следующие разложения в ряды для разностей полного и неполного эллиптических интегралов первого и второго рода (формулы [2, (2.10) и (2.13)]) при условии $\operatorname{ctg}^2\varphi < 1$:

$$K(k) - F(\varphi, k) = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-1/2}{n} (1-k^2)^n I_n(u), \qquad I_n(u) = \int_0^u \frac{\sin^{2n}\theta \, d\theta}{\cos^{2n+1}\theta}, \quad u = \operatorname{arcctg}\left(\sqrt{1-k^2}\operatorname{tg}\varphi\right), \quad (14)$$

$$E(k) - E(\varphi, k) = (1-\sin\varphi)(1 + (1-k^2)\operatorname{tg}^2\varphi)^{1/2} + \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-1/2}{n} \frac{2n+1}{2n+2} (1-k^2)^{n+1} I_n(u). \qquad (15)$$

При этом интегралы I_n можно вычислять по рекуррентной формуле

$$I_0(u) = \ln\left(\frac{1+\sin u}{\cos u}\right), \qquad I_n(u) = \frac{\sin^{2n-1} u}{2n\cos^{2n} u} - \frac{2n-1}{2n} I_{n-1}(u). \qquad (16)$$

Найдем выражения для $\operatorname{ctg}^2\varphi$ и u в нашем случае: $\operatorname{ctg}^2\varphi = \operatorname{ctg}^2\left(\operatorname{arctg}\sqrt{z/b}\right) = b/z$, $u = \operatorname{arcctg}\left(\sqrt{1-k^2}\operatorname{tg}\varphi\right) = \operatorname{arcctg}(\sqrt{b}\sqrt{z}/\sqrt{b}) = \operatorname{arcctg}\sqrt{z}$. Таким образом, ограничение $\operatorname{ctg}^2\varphi < 1$ принимает вид $b/z < 1$. Применяя формулы (14) и (15) при условии

$$\frac{b}{z} < 1. \qquad (17)$$

получаем разложения

$$F - F_z = \sum_{n=0}^{\infty} a_n, \qquad a_n = \binom{-1/2}{n} b^n I_n(\operatorname{arcctg}\sqrt{z}), \quad a_0 = I_0(\operatorname{arcctg}\sqrt{z}) = \ln\left(\sqrt{1/z+1} + \sqrt{1/z}\right), \quad (18)$$

$$E - E_z = \left(1 - \sqrt{\frac{z}{z+b}}\right)\sqrt{1+z} + \sum_{n=0}^{\infty} b_n, \qquad b_n = b\frac{2n+1}{2n+2} a_n. \qquad (19)$$

4.2.1 Исследование рядов (18), (19) для разности полного и неполного эллиптических интегралов

Покажем, что ряд (18) $\sum\limits_{n=0}^{\infty} a_n$ является рядом Лейбница и оценим остаток ряда.

Ввиду (18) последовательность $\{a_n\}_{n=0}^{\infty}$ является знакопеременной. Убедимся, что последовательность $\{|a_n|\}_{n=0}^{\infty}$ монотонно стремится к 0. Поскольку $\operatorname{tg}^2\theta$ возрастает на промежутке $[0, \operatorname{arcctg}\sqrt{z}]$ и $\operatorname{tg}^{2n}\theta/\cos\theta \geq 0$ на этом промежутке, то

$$I_{n+1}(\operatorname{arcctg}\sqrt{z}) = \int\limits_0^{\operatorname{arcctg}\sqrt{z}} \operatorname{tg}^2\theta \frac{\operatorname{tg}^{2n}\theta}{\cos\theta} d\theta \leq \operatorname{tg}^2(\operatorname{arcctg}\sqrt{z}) \int\limits_0^{\operatorname{arcctg}\sqrt{z}} \frac{\operatorname{tg}^{2n}\theta}{\cos\theta} d\theta \leq (1/z) I_n(\operatorname{arcctg}\sqrt{z}),$$

$$|a_{n+1}| = b\frac{n+1/2}{n+1} \frac{I_{n+1}(\operatorname{arcctg}\sqrt{z})}{I_n(\operatorname{arcctg}\sqrt{z})} |a_n| < (b/z)|a_n| \leq (b/z)^{n+1}|a_0|.$$

Следовательно, ряд $\sum\limits_{n=0}^{\infty} a_n$ является рядом Лейбница, значит он сходится и справедлива оценка остатка

$$r_N = \left|\sum_{n=N+1}^{\infty} a_n\right| \leq |a_{N+1}| < (b/z)^{N+1}|a_0| = (b/z)^{N+1} \ln\left(\sqrt{1/z+1} + \sqrt{1/z}\right).$$

Отсюда мы заключаем, что $r_N < \varepsilon$, если

$$N \geq \frac{\ln\left(\ln\left(\sqrt{1/z+1} + \sqrt{1/z}\right)\right) - \ln\varepsilon}{\ln(z/b)} - 1 \quad \text{при условии (17).} \qquad (20)$$

Поскольку для общего члена ряда (19) справедливо равенство $b_n = b\dfrac{2n+1}{2n+2}a_n$, то последовательность $\{b_n\}$ также является знакопеременной, а $|b_n|$ монотонно стремится к 0 при $n \to \infty$, поэтому ряд $\sum\limits_{n=0}^{\infty} b_n$ является рядом Лейбница. При выполнении (20) остаток $\left|\sum\limits_{n=N+1}^{\infty} b_n\right| \le |b_{N+1}| \le b|a_{N+1}| \le |a_{N+1}| < \varepsilon$.

Нетрудно видеть, что числитель правой части (20) убывает по z и стремится к $+\infty$ при $z \to +0$. Поэтому при $z \to +0$ и b, близких к z, оценка (20) стремится к $+\infty$. Получим оценку для N при выполнении ограничений (4), т. е. при условиях

$$\zeta < 0, \quad \frac{b}{z} = \frac{(1-\xi)^2}{\zeta^2} \le q < 1, \quad R^2((1-\xi)^2 + \zeta^2) \ge d^2. \tag{21}$$

Имеем

$$(1+q)\zeta^2 \ge (1-\xi)^2 + \zeta^2 \ge d^2/R^2, \text{ следовательно, } |\zeta| \ge d/(R\sqrt{1+q}) \ge d/(2R),$$

$$z = \frac{\zeta^2}{(1+\xi)^2} = \frac{1}{(2/|\zeta| + (\xi-1)/|\zeta|)^2} \ge \frac{1}{(2/|\zeta|+1)^2} \ge \frac{1}{(4R/d+1)^2} = z_0.$$

Подставляя значение z_0 в числитель и $z/b = 1/q$ в знаменатель (4), мы получаем оценку

$$N \ge \frac{\ln\left(\ln\left(\sqrt{(4R/d+1)^2+1} + 4R/d + 1\right)\right) - \ln\varepsilon}{\ln(1/q)} - 1 \quad \text{при выполнении условий (21).} \tag{22}$$

Отметим, что в область (21) входят все точки (ξ, ζ), удовлетворяющие (4) и такими координатами $\xi \ge 0$, что

$$|1-\xi| \le |\zeta|\sqrt{q} = \frac{d}{R}\sqrt{1/q+1} = \delta(d, q, R).$$

Например, если $d = 0.1$, $R = 1$, $q = 1/10$, то получаем $N \ge 7.7$ (т. е. достаточно взять 8 слагаемых), $\delta(d, q, R) \ge 0.3$; если $q = 1/80$, то получаем $N \ge 3.6$ (т. е. достаточно взять 4 слагаемых), $\delta(d, q, R) \ge 0.1$.

4.2.2 Доказательство конечности предела выражения для разности полного и неполного эллиптических интегралов. Выражения для приближенного вычисления потенциала

Пусть выполняется условие (17). Рассмотрим выражение (8) для вычисления U_6 при $c < 0$ ($\zeta < 0$). Заменим в нем разности $F - F_z$, $E - E_z$ рядами (18), (19) соответственно. При этом в рядах (18), (19) выделим слагаемые при $n = 0$ и представим U_6 в виде

$$U_6 = \alpha_6 \sum_{n=1}^{\infty} a_n + \beta_6 \sum_{n=1}^{\infty} b_n + \alpha_6 a_0 + \beta_6 b_0 + \beta_6\left(1 - \sqrt{\frac{z}{z+b}}\right)\sqrt{1+z} + \gamma_6 + \delta_6. \tag{23}$$

В силу (9), (18) и (19) слагаемые $\alpha_6 \sum\limits_{n=1}^{\infty} a_n$, $\beta_6 \sum\limits_{n=1}^{\infty} b_n$, δ_6 имеют конечный предел при $b \to 1$.

Теперь рассмотрим оставшиеся слагаемые, сгруппировав их следующим образом:

$$\alpha_6 a_0 + \beta_6 b_0 \quad \text{и} \quad \beta_6\left(1 - \sqrt{\frac{z}{z+b}}\right)\sqrt{1+z} + \gamma_6.$$

Преобразуем первую сумму, подставим вместо z и b их выражения через ξ и ζ по формулам (5) и найдем предел при $\xi \to 1$:

$$\alpha_6 a_0 + \beta_6 b_0 = \left(\frac{-1}{b} + \frac{2b+2}{b^2}\frac{b}{2}\right)a_0 = a_0 = \ln\left(\sqrt{\frac{(1+\xi)^2}{\zeta^2} + 1} + \frac{1+\xi}{|\zeta|}\right) \to \ln\left(\sqrt{\frac{4}{\zeta^2}+1} + \frac{2}{|\zeta|}\right), \text{ при } \xi \to 1.$$

Далее, рассмотрим вторую сумму, подставив вместо z и b их выражения через ξ и ζ по формулам (5):

$$\beta_6\left(1-\sqrt{\frac{z}{z+b}}\right)\sqrt{1+z}+\gamma_6=\frac{2b+2}{b^2}\left(1-\sqrt{\frac{z}{z+b}}\right)\sqrt{1+z}-\frac{z^{1/2}(z+1)^{1/2}}{b(z+b)^{3/2}}=$$
$$=\frac{\sqrt{1+z}}{b\sqrt{z+b}}\left(\frac{2(b+1)}{\sqrt{z+b}+\sqrt{z}}-\frac{\sqrt{z}}{z+b}\right)=\frac{\sqrt{1+z}}{(\sqrt{z+b}+\sqrt{z})(z+b)^{3/2}}\cdot\frac{2(b+1)(z+b)-(\sqrt{z+b}+\sqrt{z})\sqrt{z}}{b}.$$

Поскольку $z\to\zeta^2/4$ и $b\to 0$ при $\xi\to 1$, то для первого множителя имеем

$$\frac{\sqrt{1+z}}{(\sqrt{z+b}+\sqrt{z})(z+b)^{3/2}}\to\frac{\sqrt{1+\zeta^2/4}}{\zeta^4/8}\ \text{при}\ \xi\to 1,$$

для второго множителя имеем

$$\frac{2(b+1)(z+b)-(\sqrt{z+b}+\sqrt{z})\sqrt{z}}{b}=2b+2z+2+\frac{z-\sqrt{z(z+b)}}{b}=$$
$$=2b+2z+2-\frac{z}{z+\sqrt{z(z+b)}}\to\zeta^2/2+\frac{3}{2}\ \text{при}\ \xi\to 1.$$

Таким образом, обе суммы преобразуются к виду, в котором неопределенность исчезает:

$$\alpha_6 a_0+\beta_6 b_0=\ln\left(\frac{\sqrt{1+z}+1}{\sqrt{z}}\right)=a_0,$$

$$\beta_6\left(1-\sqrt{\frac{z}{z+b}}\right)\sqrt{1+z}+\gamma_6=\frac{\sqrt{1+z}}{(\sqrt{z+b}+\sqrt{z})(z+b)^{3/2}}\cdot\left(2b+2z+2-\frac{z}{z+\sqrt{z(z+b)}}\right)$$

и, подставив эти выражения в (23), при выполнении условий $\zeta<0$ и (17) получим

$$U_6=\alpha_6\sum_{n=1}^{\infty}a_n+\beta_6\sum_{n=1}^{\infty}b_n+a_0+\frac{(z+1)^{1/2}}{(z+b)^{3/2}}\left(\frac{2(z+1+b)}{\sqrt{z+b}+\sqrt{z}}-\frac{\sqrt{z}}{2\sqrt{z(z+b)}+2z+b}\right)+\delta_6. \tag{24}$$

Для интеграла U_{12} аналогичным образом можно показать, что предел выражения

$$\alpha_{12}\sum_{n=0}^{3}a_n+\beta_{12}\sum_{n=0}^{3}b_n+\gamma_{12},$$

при $\xi\to 1$ тоже будет конечным и при выполнении условий $\zeta<0$ и (17) получается формула

$$U_{12}=\alpha_{12}\sum_{n=4}^{\infty}a_n+\beta_{12}\sum_{n=4}^{\infty}b_n-\frac{L}{983040z^3(z+b)^{9/2}}+\delta_{12}, \tag{25}$$

где

$$L=-\,a_0\sqrt{z+b}P_1+\sqrt{z+1}\sqrt{z+b}P_2+z^3\sqrt{z+1}\left(6144\sqrt{z}P_3+\frac{768P_4}{Q}\right),$$

$$\begin{aligned}P_1={}&67200z^3b^7+40b^6(2709z^3+6720z^4)+3b^5(61005z^3+144480z^4+134400z^5)+\\&+20b^4(22638z^3+36603z^4+32508z^5+13440z^6)+b^3(1811040z^4+1098090z^5+433440z^6+67200z^7)+\\&+12b^2z(226380z^4+61005z^5+9030z^6)+bz^2(1811040z^4+183015z^5)+452760z^7,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}P_2={}&b^7(67200z^2-44800z+35840)+b^6(268800z^3-70840z^2+71120z+8640)+\\&+b^5(403200z^4+164640z^3+109095z^2+10854z+8520)+\\&+b^4(268800z^5+470960z^4+441980z^3+16560z^2+8720z+9920)+\\&+b^3(67200z^6+388640z^5+844970z^4-655932z^3+23408z^2+5120z+15360)+\\&+12b^2z(9030z^5+54985z^4-239554z^3-38512z^2-1184z+3072)+\\&+7bz^2(26145z^4-643446z^3-315208z^2-73984z+6144)-8z^3(385773z^3+445538z^2+271784z+66048),\end{aligned}$$

$$P_3 = 128b^3 + b^2(512z + 104) + b(768z^2 + 416z + 99) + 512z^3 + 624z^2 + 396z + 104,$$

$$\begin{aligned}P_4 = &-1024z^4(1024z^4 + 3024z^3 + 3789z^2 + 2203z + 504)-\\ &- 64bz^3(13312z^5 + 108944z^4 + 255721z^3 + 288781z^2 + 159144z + 35616)-\\ &- 8b^2z^2(101376z^6 + 743792z^5 + 2594055z^4 + 4564788z^3 + 4433536z^2 + 2250864z + 484992)-\\ &- b^3z(851968z^7 + 5876736z^6 + 18729920z^5 + 36446881z^4 + 45023832z^3 + 34852688z^2 + 15414144z+\\ &+ 3086784) - b^4(1024z^4 + 3232z^3 + 4461z^2 + 3052z + 1024)^2,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q = &\, b^4\sqrt{z}(1024z^4 + 3648z^3 + 5904z^2 + 5080z + 2520) + 4b^3z^{3/2}(208z^3 + 870z^2 + 1574z + 1680)+\\ &+ 8b^2z^{5/2}(99z^2 + 460z + 1008) + 64bz^{7/2}(13z + 72) + 1024z^{9/2}+\\ &+ \sqrt{z+b}(b^4(1024z^4 + 3232z^3 + 4461z^2 + 2944z + 1024) + 4b^3z(208z^3 + 771z^2 + 1192z + 1024)+\\ &+ 8b^2z^2(99z^2 + 408z + 768) + 64bz^3(13z + 64) + 1024z^4).\end{aligned}$$

Заменяя ряды (24), (25) частичными суммами, получаем следующие приближенные формулы для вычисления выражений U_6, U_{12} в области (21):

$$U_6 \approx \alpha_6 \sum_{n=1}^{N} a_n + \beta_6 \sum_{n=1}^{N} b_n + a_0 + \frac{(z+1)^{1/2}}{(z+b)^{3/2}} \left(\frac{2(z+1+b)}{\sqrt{z+b}+\sqrt{z}} - \frac{\sqrt{z}}{2\sqrt{z(z+b)}+2z+b} \right) + \delta_6, \tag{26}$$

$$U_{12} \approx \alpha_{12} \sum_{n=4}^{N} a_n + \beta_{12} \sum_{n=4}^{N} b_n - \frac{L}{983040z^3(z+b)^{9/2}} + \delta_{12}. \tag{27}$$

Коэффициенты определены равенствами (9), (12), общие члены ряда – равенствами (18), (19), (16). Количество слагаемых N для вычисления U_6, U_{12} в области (21) с абсолютной погрешностью, меньшей ε, определяется из неравенства (22).

5 Заключение

В работе получены выражения для вычисления потенциала Леннард-Джонса взаимодействия боковой поверхности полубесконечного и, как следствие, конечного цилиндра и точки через эллиптические интегралы (8), (11) и через ряды (24), (25) (при $\zeta < 0$).

Для всех возможных положений точки относительно цилиндра получены формулы, позволяющие вычислять потенциал с заданной точностью. А именно:

- если $\xi \in [0, \infty)$, $\xi \neq 1$ и $\zeta \in (-\infty, \infty)$ ($b \in (0, 1]$, $c \in (-\infty, \infty)$), то потенциал можно считать по формулам (8), (11);

- если $\xi = 1$ и $\zeta \in (-\infty, 0)$ ($b = 0$, $c \in (-\infty, 0)$), то потенциал выражается через элементарные функции (10), (13);

- если $\zeta < 0$, $\xi \to 1$ ($c < 0$, $b \to 0$), то для вычисления потенциала с абсолютной погрешностью ε удобно применять приближенные формулы (26), (27);

- если $\zeta \to -\infty$ ($c \to -\infty$), то потенциал можно приближенно считать равным нулю, см. п. 4.1.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Программы государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-9356.2016.1) и поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006.

Список литературы

[1] J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces.* Scientific world, Moscow, 2011 (in Russian). = Д. Израелашвили. *Межмолекулярные и поверхностные силы.* Научный мир, Москва, 2011.

[2] H. Van de Vel. On the series expansion method for computing incomplete elliptic integrals of the first and second kinds. *Math. Comp.,* 23:61–69, 1969.

[3] V. V. Zubkov, I. V. Grinev, V. M. Samsonov. Single-particle potentials for adsorbents with spherical and cylindrical geometry. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics,* 3(3):52-68, 2012 (in Russian). = В. В. Зубков, И. В. Гринев, В. М. Самсонов. Одночастичные потенциалы для адсорбентов со сферической и цилиндрической геометрией. *Наносистемы: физика, химия, математика,* 3(3):52-68, 2012.

[4] S. N. Thennadil, L. H. Garcia-Rubi. Approximations for calculating van der Waals interaction energy between spherical particles – a comparison. *J. Colloid Interface Sci.,* 243:136–142, 2001.

[5] C.-H. Sun, L.-C. Yin, F. Li, G.-Q. Lu, H.-M. Cheng. Van der Waals interactions between two parallel infinitely long single-walled nanotubes. *Chem. Phys. Lett.,* 403:343–346, 2005.

[6] G. J. Tjatjopoulos, D. L. Feke, J. Adin Mann. Molecule-micropore interaction potentials. *J. Phys. Chem.,* 92:4006–4007, 1988.

[7] S. W. Montgomery, M. A. Franchek, V. W. Goldschmidt. Analytical dispersion force calculations for nontraditional geometries. *J. Colloid Interface Sci.,* 227: 567–584, 2000.

[8] G. Stan, M. J. Bojan, S. Curtarolo, S. M. Gatica, M. W. Cole. Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes. *Phys. Rev.,* B 62(3):2173–2180, 2000.

[9] L. A. Girifalco, M. Hodak, R. S. Lee. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Phys. Rev.,* B 62(19):13104–13110, 2000.

[10] A. Popescu, L. M. Woods, I. V. Bondarev. Simple model of van der Waals interactions between two radially deformed single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev.,* B 77:115443, 2000.

[11] Y. Gu, D. Li. The van der Waals interaction between a spherical particle and a cylinder. *J. Colloid Interface Sci.,* 217:60–69, 1999.

[12] A. N. Enyashin, P. Yu. Glazyrina. On the crystallization of polymer composites with inorganic fullerene-like particles. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.,* 14:7104–7111, 2012.

[13] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.* 114(25):10024–10035, 1992.

Approximation of the Lennard–Jones potential for a tube

Yuliya S. Goryacheva
Ural Federal University (Yekaterinburg, Russia)

Keywords: Lennard-Jones potential, elliptic integrals, Leibniz series, cylindrical tube.

The Lennard-Jones potential of interaction between a tube and a particle is investigated. An expression for the potential in terms of elliptic integrals of the first and second kind is obtained. An approximate formula allowing to find potential value with the set accuracy is received.