

9. Рухадзе А. А. и др. Физика сильноточных релятивистских электронных пучков. Атомиздат, М., 1980.
10. Рухадзе А. А., Рухлин В. Г., Северьянов В. В. Физика плазмы, 4, 463 (1978).
11. Кондратенко А. Н. Плазменные волноводы, Атомиздат, М., 1976.
12. Ахиезер А. И. и др. Электродинамика плазмы, Изд. Наука, М., 1974.

ՊԼԱԶՄԱՅԻ ՇԵՐՏ ՆԵՐՀՈՍՎԱԾ ՕՍՑԻԼԱՏՈՐՆԵՐԻ ՓՆՋՈՎ ԻՆԴՈՒԿՑՎԱԾ ԴԱՇՏՆԵՐԻ ԴԻՆԱՄԻԿԱՆ

Է. Վ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Վ. Գ. ՌՈՒԽԼԻՆ

Հետազոտված է պլազմայի շերտ ներհոսված օսցիլլատորների ախլատիվիտետի, մոնիթորինգի փնջով ինդուկցված դաշտերի զարգացման դինամիկան: Դտնված են սեղանային մասնիկների հետ ցիկլոտրոնային փոխազդեցությամբ սլալմանավորված դաշտերի աճման տարածա-ժամանակային ինկրեմենտները:

THE DYNAMICS OF INDUCED FIELDS AT THE INJECTION OF OSCILLATORS FLUX INTO A PLASMA LAYER

E. V. ROSTOMYAN, V. G. RUKHLIN

Nonstationary processes connected with the injection and subsequent propagation of a relativistic flux of oscillators into a plasma layer bounded with conducting walls are considered. The structure of fields induced by the flux in plasma and the increments of their space-time increase due to the cyclotron swing of the fields by resonance particles are obtained.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, 17, 322—328 (1982)

ДВУХЦЕНТРОВОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Д. А. БАДАЛЯН

Как известно, связь между нейтральными атомами и молекулами в отсутствие заметного обмена электронами осуществляется слабыми силами Ван-дер-Ваальса, носящими, главным образом, квантовомеханический характер (см., например, [1]). Однако несмотря на то что их физическая природа достаточно ясна, конкретные расчеты межмолекулярного взаимодействия, особенно для многоатомных молекул, являются слишком сложными, чтобы их можно было бы довести до численных результатов.

В работе [2] построена количественная теория молекулярных кристаллов, где для описания взаимодействия молекул предложен метод эмпирических атомных потенциалов. Согласно этому методу, потенциал межмолекулярного взаимодействия является аддитивной функцией парных взаимодействий атомов, составляющих молекулы. Потенциал же взаимодействия атома i одной молекулы с атомом j другой может быть разбит на два слагае-

мых — U_{ij} и $U_{ij}^{эл}$, где U_{ij} учитывает квантовомеханические силы отталкивания и дисперсионного притяжения, $U_{ij}^{эл}$ — электростатическая энергия остаточных зарядов атомов (если молекулы полярные). Для U_{ij} обычно используется функция вида

$$U_{ij} = b_{ij} r_{ij}^{-s_1} - a_{ij} r_{ij}^{-s_2}, \quad s_1 > s_2 > 1, \quad (1)$$

где a_{ij} , b_{ij} — эмпирические константы, зависящие лишь от сорта атомов i и j , r_{ij} — расстояние между атомами. Таким образом, вычисление энергий взаимодействия молекул методом атомных потенциалов сводится к прямому суммированию величин U_{ij} и $U_{ij}^{эл}$ по всем возможным расстояниям r_{ij} (обычно это делается на ЭВМ).

Метод атомных потенциалов может быть применен [3] и к двум довольно большим классам органических веществ: к пластическим и жидким кристаллам, где имеет место вращение молекул. Однако в этом случае необходимо знание явной зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия от углов, характеризующих относительные ориентации молекул (углы Эйлера)*.

Для электростатической составляющей потенциальной энергии эта задача фактически решена в работах [6, 1], где получено разложение кулоновского потенциала взаимодействия двух распределений зарядов по шаровым функциям относительно систем координат с началами в центрах этих распределений (двухцентровое разложение). Для расчета же энергии ван-дер-Ваальсовского взаимодействия (1) необходимо иметь аналогичное разложение для функций типа r_{ij}^{-s} ($s > 1$). В работе [7] предложен метод двухцентрового разложения функции r_{ij}^{-s} для расстояний, значительно превышающих характерные размеры взаимодействующих систем. Однако необходимо иметь в виду, что в зависимости от способа упаковки молекул и их геометрии в молекулярных структурах часто это условие не выполняется. В этом случае применение метода [7] встречает трудности, которые, по-видимому, создают неудобства для развития теории в этом направлении. Целью настоящей статьи является развитие такого подхода к двухцентровому разложению потенциалов U_{ij} , когда расстояние между молекулами является произвольным.

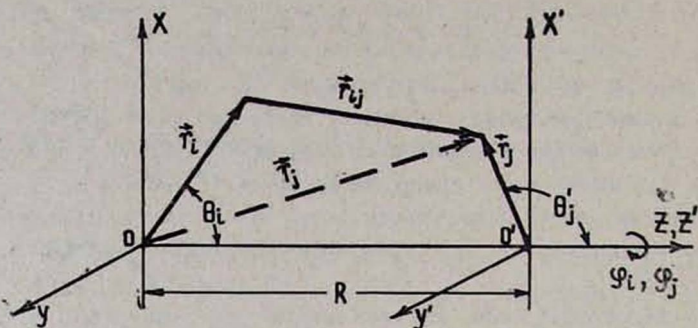
Рассмотрим взаимодействие двух жестких несферических молекул, центры инерции которых находятся на расстоянии K друг от друга. Введем декартовы системы координат, начала которых расположены в центрах молекул, так, чтобы направление K совпадало с осями z и z' обеих систем, а оси x и x' (y и y') были параллельны (см. рисунок). Пусть радиус-векторы отдельных атомов первой молекулы в системе (xyz) будут r_i , а сферические координаты — $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$. Соответственно радиус-векторы и сферические координаты атомов другой молекулы в системе (xyz) обозначим через r_j (r_j, θ_j, φ_j), а в системе $(x'y'z')$ — r'_j ($r'_j, \theta'_j, \varphi'_j$). Обратная величина расстояния между атомами i и j в степени s

* Например, в теории фазовых переходов в жидких кристаллах эйлеровские углы являются динамическими переменными в гамильтониане взаимодействия. Средние значения функций от этих переменных играют роль параметров дальнего ориентационного порядка [4, 5].

может быть представлена в виде следующего разложения по ультрасферическим функциям (полиномам Гегенбауэра, см., например, [8]):

$$\frac{1}{r_{ij}^s} = \frac{1}{|r_j - r_i|^s} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+s}} C_n^{s/2}(\cos \gamma_{ij}), \quad (2)$$

где $r_{<} = \min(r_i, r_j)$, $r_{>} = \max(r_i, r_j)$, γ_{ij} — угол между векторами r_i и r_j , $C_n^s(x)$ — полином Гегенбауэра*.



Две системы координат, используемые при получении двухцентрового разложения функции r_{ij}^{-s} .

При произвольной пространственной конфигурации молекул возможны ситуации, когда $r_i > r_j$ для одних пар атомов и $r_i < r_j$ — для других. Рассмотрим частный случай, когда распределения зарядов молекул не перекрываются. При этом выполняется неравенство $r_i + r_j' < R$. Учитывая также, что $r_j = (R^2 + 2Rr_j' \cos \theta_j' + r_j'^2)^{1/2}$, получим $r_i < r_j$. Поэтому в дальнейшем мы будем полагать, что $r_{<} \equiv r_i$, $r_{>} \equiv r_j$ **.

Применим теперь теорему о разложимости любого полинома по ортогональным полиномам [9] к ультрасферическим функциям и разложим их по полиномам Лежандра $P_l(x)$:

$$C_n^{s/2}(\cos \gamma_{ij}) = \sum_{l=0}^n A_{nl}^s P_l(\cos \gamma_{ij}), \quad (3)$$

где

$$A_{nl}^s = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 C_n^{s/2}(x) P_l(x) dx. \quad (4)$$

Применим теперь к $P_l(\cos \gamma_{ij})$ теорему сложения:

$$P_l(\cos \gamma_{ij}) = \sum_{m=-l}^l \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} P_l^{|m|}(\cos \theta_i) P_l^{|m|}(\cos \theta_j) \exp[i m(\varphi_j - \varphi_i)], \quad (5)$$

где $P_l^{|m|}(x)$ — присоединенный полином Лежандра.

* Здесь и в дальнейшем в определении специальных функций мы следуем [8].

** В случае пластических кристаллов указанные тождества имеют место всегда. Действительно, в этом случае можно считать, что каждая молекула ограничена сферой, радиус которой равен наибольшему значению r_i (или r_j'), причем ясно, что ближайшие сферы не должны соприкасаться.

Фигурирующие в (2) и (5) величины r_j^{-n-s} и $P_l^{[m]}(\cos \theta_j)$ являются непрерывными функциями от $\cos \theta_j$, поэтому их произведение может быть разложено по ортогональным функциям $P_k^{[m]}(\cos \theta_j)$:

$$r_j^{-n-s} P_l^{[m]}(\cos \theta_j) = \sum_{k=|m|}^{\infty} B_{nlk}^{[m],s}(R, r_j) P_k^{[m]}(\cos \theta_j), \quad (6)$$

где

$$B_{nlk}^{[m],s}(R, r_j) = \frac{(2k+1)(k-|m|)!}{2(k+|m|)!} \int_{-1}^1 r_j^{-n-s} P_l^{[m]}(\cos \theta_j) P_k^{[m]}(\cos \theta_j) d(\cos \theta_j). \quad (7)$$

Подставляя (3) — (7) в (2) и учитывая, что $\varphi_j = \varphi_j'$, получим линейное разложение для r_{ij}^{-s} :

$$\frac{1}{r_{ij}^s} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^n \sum_{m=-l}^l \sum_{k=|m|}^{\infty} \Phi_{nlk}^{[m],s}(R, r_i, r_j) Y_l^{m*}(\Omega_i) Y_k^m(\Omega_j). \quad (8)$$

Здесь $Y_l^m(\Omega)$ — шаровая функция, $\Omega = (\theta, \varphi)$,

$$\Phi_{nlk}^{[m],s}(R, r_i, r_j) = N_{lm} N_{km}^{-1} N_{l0}^{-2} r_i^n A_{nl}^s B_{nlk}^{[m],s}(R, r_j),$$

$$N_{lm} = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{1/2}.$$

Вычисление коэффициентов A и B выполнено в Приложении. В частном случае кулоновского потенциала ($s=1$) разложение (8) сводится к формуле, полученной в [6].

Используя (1) и (8), получим парную энергию взаимодействия молекул в виде

$$V_{12} = \sum_{s,l,j} \sum_{n,l,k,m} f_{ij}^s \Phi_{nlk}^{[m],s}(R, r_i, r_j) Y_l^{m*}(\Omega_i) Y_k^m(\Omega_j), \quad (9)$$

где $s=1, s_1, s_2$, $f_{ij}^s = e_i e_j$ (e_i — остаточный заряд атома i), $f_{ij}^{s_1} = b_{ij}$, $f_{ij}^{s_2} = -a_{ij}$, суммирование по i, j проводится по всем атомам (и зарядам) каждой молекулы.

Формуле (9) можно придать более удобную форму, если записать шаровые функции $Y_l^m(\Omega)$ в системах координат, зафиксированных некоторым образом относительно молекул (молекулярные системы координат). В этом случае зависимость V_{12} от относительной ориентации молекул становится явной. Пусть $(x y z)$ и $(x' y' z')$ — молекулярные системы координат, начала которых совпадают с центрами молекул, а $\omega_1 = (\varphi_1, \theta_1, \psi_1)$ и $\omega_2 = (\varphi_2, \theta_2, \psi_2)$ — соответственно углы Эйлера, преобразующие систему $(x y z)$ в $(\bar{x} \bar{y} \bar{z})$ и $(x' y' z')$ в $(\bar{x}' \bar{y}' \bar{z}')$. Преобразование угловых координат в (9) осуществляется обычным образом (см., например, [10]) — с помощью унитарных матриц вращений (D -матриц Вигнера). Используя (9), окончательно получаем

$$V_{12}(R, \omega_1, \omega_2) = \sum_{\substack{n, l, k \\ m, m', m''}} W_{nlk}^{m'm''}(R) D_{mm'}^{l*}(\omega_1) D_{mm''}^k(\omega_2), \quad (10)$$

где $D_{mm'}^{(0)}$ — матричные элементы представления группы трехмерных вращений, $m' = -l, -l+1, \dots, +l$, $m'' = -k, -k+1, \dots, +k$,

$$W_{nlk}^{m'm''}(R) = \sum_s \sum_{i,j} f_{ij} \Phi_{nlk}^{[m]s}(R, r_i, r_j) Y_l^{m'*}(\bar{\Omega}_i) Y_k^{m''}(\bar{\Omega}_j),$$

$\bar{\Omega}_i = (\bar{\theta}_i, \bar{\varphi}_i)$ — угловые координаты атома i в системе $(\bar{x} \bar{y} \bar{z})$.

Формула (10) решает поставленную задачу. Рассмотрим некоторые частные случаи.

1) Двухатомные молекулы. Направим оси $\bar{z}, \bar{z}'$ вдоль линий, соединяющих атомы B с атомами A . Угловые координаты $(\bar{\theta}, \bar{\varphi}), (\bar{\theta}', \bar{\varphi}')$ атомов A будут $(0, 0)$, а атомов B — $(\pi, 0)$. Тогда

$$Y_l^m(0, 0) = \delta_{m0} N_{l0}, \quad Y_l^m(\pi, 0) = (-1)^l \delta_{m0} N_{l0}, \quad (11)$$

где δ_{m0} — символ Кронекера. Подставляя (11) в (10), получим

$$V_{12}^{\text{двух.}}(R, \Omega_1, \Omega_2) = \sum_{l, l', k, m} \tilde{W}_{nlk}^n(R) Y_l^{m'*}(\Omega_1) Y_k^m(\Omega_2), \quad (12)$$

где

$$\tilde{W}_{nlk}^m(R) = \sum_s \sum_{i,j=A}^B \varepsilon_{ij} f_{ij} \Phi_{nlk}^{[m]s}(R, r_i, r_j),$$

$$\varepsilon_{AA} = 1, \quad \varepsilon_{AB} = (-1)^k, \quad \varepsilon_{BA} = (-1)^l, \quad \varepsilon_{BB} = (-1)^{k+l},$$

$\Omega_1 = (\theta_1, \varphi_1)$ и $\Omega_2 = (\theta_2, \varphi_2)$ — соответственно углы, описывающие ориентации молекулярных осей $\bar{z}, \bar{z}'$ относительно систем координат (xyz) и $(x'y'z')$.

2) Квазицилиндрические молекулы. В жидких кристаллах нематического типа, образованных из молекул вытянутой формы, может иметь место свободное вращение относительно длинных осей молекул [11]. В этом случае каждая молекула обладает аксиальной симметрией. Направим оси $\bar{z}, \bar{z}'$ вдоль длинных осей молекул и усреднив $V_{12}(R, \omega_1, \omega_2)$ по углам ψ_1 и ψ_2 , получим

$$V_{12}^{\text{н.л.}}(R, \Omega_1, \Omega_2) = \sum_{n, l, k, m} W_{nlk}^{m00}(R) N_{k0}^{-1} N_{l0}^{-1} Y_l^{m*}(\Omega_1) Y_k^m(\Omega_2). \quad (13)$$

Таким образом, развитый здесь подход позволяет найти аналитическую зависимость потенциалов межмолекулярного взаимодействия от относительной ориентации молекул. Знание такой зависимости может значительно упростить машинные расчеты потенциальной энергии в одних случаях и быть просто необходимым при вычислении термодинамических свойств ряда молекулярных систем — в других. Отметим, что при рассмотрении случая, когда имеются области перекрывания зарядов, общий вид формул (9) и (10) сохраняется. Меняется лишь характер зависимости коэффициентов $\Phi_{nlk}^{[m]s}$ от координат r_i, r_j, R . Аналитические выражения для этого случая будут приведены в следующей публикации.

Вычислим коэффициенты $B_{nlk}^{lm, s}(R, r_j)$, задаваемые формулой (7). Применим тождество, полученное в [12]:

$$r_j^l P_l^{lm}(\cos \theta_j) = \sum_{q=|m|}^l \frac{(l+|m|)!}{(q+|m|)!(l-q)!} r_j'^q R^{l-q} P_q^{lm}(\cos \theta_j). \quad (\text{П.1})$$

Разлагая в (7) функцию $r_j^{-n-l-s} = |R + r_j|^{-n-l-s}$ в ряд по полиномам Гегенбауэра (см. формулу (2)) и подставляя (П. 1) в (7), получаем

$$B_{nlk}^{lm, s}(R, r_j) = 2\pi N_{km}^2 R^{-n-s} \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{q=|m|}^l (-1)^t \frac{(l+|m|)!}{(q+|m|)!(l-q)!} \times \\ \times \left(\frac{r_j'}{R}\right)^{t+q} J_{nlkqt}^{lm, s} \quad (\text{П.2})$$

где

$$J_{nlkqt}^{lm, s} = \int_{-1}^1 C_t^{\frac{n+s+l}{2}}(x) P_k^{lm}(x) P_q^{lm}(x) dx. \quad (\text{П.3})$$

Для вычисления (П. 3) воспользуемся формулой разложения для функций $P_n^m(x)$ (см. [10]):

$$N_{k0}^{-1} N_{q0}^{-1} N_{km} N_{qm} P_k^m(x) P_q^m(x) = \\ = \sum_{v=|k-q|}^{k+q} N_{v0}^{-1} N_{v2m}(kqmm | v2m) \cdot (kq00 | v0) P_v^{2m}(x), \quad (\text{П.4})$$

где $(kqmm | v2m)$ — коэффициент Клебша—Гордана. Используем еще явное выражение для полиномов $C_t^{\lambda}(x)$ [13]:

$$\Gamma(\lambda) C_t^{\lambda}(x) = \sum_{p=0}^{[t/2]} (-1)^p \frac{\Gamma(\lambda+t-p)}{p!(t-2p)!} (2x)^{t-2p}, \quad \lambda > -\frac{1}{2}, \quad \lambda \neq 0. \quad (\text{П.5})$$

Здесь Γ — гамма-функция, $[t/2]$ — наибольшая целая часть числа $t/2$.

Подставляя (П.4), (П.5) в (П.3) (при $\lambda = (n+l+s)/2$), получаем

$$J_{nlkqt}^{lm, s} = N_{k0} N_{q0} N_{km}^{-1} N_{qm}^{-1} \sum_{p,v} \frac{(-1)^p 2^{t-2p} \Gamma(\lambda+t-p)}{p!(t-2p)! \Gamma(\lambda)} \times \\ \times N_{v2m} N_{v0}^{-1} (kq|m||m||v2|m) (kq00|v0) \int_{-1}^1 x^{t-2p} P_v^{2|m|}(x) dx. \quad (\text{П.6})$$

Выражение интеграла в (П. 6) приведено в [14].

Коэффициенты A_{kl}^s (см. формулу (4)) можно получить из (П.3), (П. 6), если положить $n = l = q = m = 0$:

$$A_{kl}^s = 2\pi N_{k0}^2 J_{00k0l}^{0, s} = 2\pi N_{k0}^2 \sum_{p=0}^{[t/2]} \frac{(-1)^p 2^{t-2p} \Gamma\left(\frac{s}{2} + t - p\right)}{p!(t-2p)! \Gamma\left(\frac{s}{2}\right)} \int_{-1}^1 x^{t-2p} P_k(x) dx. \quad (\text{П.7})$$

1. Гирифельдер Дж., Кертис И., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей, Изд. ИЛ, М., 1961.
2. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы, Изд. Наука, М., 1971, стр. 160.
3. Бадалян Д. А. Тезисы докладов четвертой Международной конференции социалистических стран по жидким кристаллам, Тбилиси, 1981, т. 1, стр. 158.
4. Badalyan D. H., Khachatryan A. G. J. Phys. and Chem. Sol., 39, 711 (1978).
5. Бадалян Д. А. Кристаллография, 27, 24 (1982).
6. Buehler R. J., Hirshfelder J. O. Phys. Rev., 83, 628 (1951).
7. Yasuda H., Yamamoto T. Prog. Theor. Phys., 45, 1458 (1971).
8. Никифоров А. Ф., Уваров В. Б. Специальные функции математической физики, Изд. Наука, М., 1978.
9. Уиттекер Э. Т., Ватсон Дж. Н. Курс современного анализа, Физматгиз, М., 1968, ч. II, стр. 119.
10. Давыдов А. С. Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.
11. Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы, Изд. Наука, М., 1966, стр. 8.
12. Гобсон Е. В. Теория сферических и эллипсоидальных функций, Изд. ИЛ, М., 1952, стр. 136.
13. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям, Изд. Наука, М., 1979, стр. 581.
14. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений Физматгиз, М., 1963, стр. 809.

ԵՐԿԿԵՆՏՐՈՆԱՅԻՆ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Դ. Հ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Ատոմ-ատոմ պոտենցիալների մոտավորությամբ ստացված է միջմոլեկուլային փոխադրեցության պոտենցիալ էներգիայի արտահայտության անալիտիկ կախումը մոլեկուլների հարաբերական կողմնորոշումից (էլիբի անկյուններից): Այդ կախման պարզաբանումը զգալիորեն հեշտացնում է ազատ կամ արգելակված պոտուներ կատարող մոլեկուլների պոտենցիալ էներգիայի հաշվարկը: Հաշվարկման մեթոդը կապված է r_{ij}^{-s} ($s \geq 1$, r_{ij} -ն տարբեր մոլեկուլներին պատկանող i և j ատոմների հեռավորությունն է) տիպի պոտենցիալները մոլեկուլների կենտրոնների հետ կապված զնդային ֆունկցիաներով վերլուծելու հետ: Բերված են միջմոլեկուլային պոտենցիալների տեսական հաշվարկները երկատոմային և բազմատոմային մոլեկուլների համար:

BIPOLAR EXPANSION FOR POTENTIALS OF INTERMOLECULAR INTERACTION

D. H. BADALYAN

The energy of intermolecular pairwise interaction is expressed in terms of relative molecular orientation (Euler angles) in the atomic potential approximation. The use of this dependence greatly simplifies the calculations of the potential energy of systems with free or hindered rotations of molecules. The method of calculations is based on the expansion in spherical functions of Lennard-Johnes type potentials in coordinate systems, the origins of which coincide with centres of inertia of molecules. As model cases the pairwise interactions of diatomic and quasi-cylindrical molecules were considered.