ВЕСЦІ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСКАЙ ССР № 4 1973
СЕРЫЯ ФІЗІКА-МАТЭМАТЫЧНЫХ НАВУК

УДК 533.723

В. С. ВИХРЕНКО, М. И. КУЛАК

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕСФЕРИЧЕСКОЙ БРОУНОВСКОЙ ЧАСТИЦЫ. ВЗАИМОСВЯЗЬ ОРИЕНТАЦИОННЫХ И ТРАНСЛЯЦИОННЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

Взаимосвязь вращательных и поступательных степеней свободы частиц, из которых состоит среда, оказывает существенное влияние на ее физические свойства. Так, правильное описание диэлектрических свойств дипольных систем [1] и рассеяния света растворами несферических макромолекул [2] требует учета этой взаимосвязи. Особенно отчетливо взаимное влияние трансляционных и ориентационных степеней свободы проявляется при исследовании броуновского движения несферических частиц.

I. Система уравнений Ланжевена, описывающая движение несферической броуновской частицы в марковском приближении, на основании общих результатов [3] может быть записана в форме *)

$$d\mathbf{p}_0/dt = -(\hat{\zeta}_{qq}\cdot \mathbf{I}_{qq}^{-1} + \hat{\zeta}_{q\varphi}\cdot \mathbf{I}_{\varphi q}^{-1})\cdot \mathbf{p}_0 - (\hat{\zeta}_{qq}\cdot \mathbf{I}_{q\varphi}^{-1} + \hat{\zeta}_{q\varphi}\cdot \mathbf{I}_{\varphi\varphi}^{-1})\cdot \mathbf{l}_0 + \vec{\mathfrak{E}}(t), \qquad (1а)$$

$$d\mathbf{l}_0/dt = -(\hat{\zeta}_{\varphi q}\cdot \mathbf{I}_{qq}^{-1} + \hat{\zeta}_{\varphi\varphi}\cdot \mathbf{I}_{\varphi q}^{-1})\cdot \mathbf{p}_0 - (\hat{\zeta}_{\varphi q}\cdot \mathbf{I}_{q\varphi}^{-1} + \hat{\zeta}_{\varphi\varphi}\cdot \mathbf{I}_{\varphi\varphi}^{-1})\cdot \mathbf{l}_0 + \vec{\mathfrak{M}}(t). \qquad (1б)$$

Здесь $\mathbf{p}_0$ и $\mathbf{l}_0$ — импульсы, сопряженные в гамильтоновом смысле соответственно радиус-вектору некоторой произвольной точки (полюса) O частицы, определяющему ее положение в физическом трехмерном пространстве, и набору угловых переменных, задающих ориентацию частицы. $\mathbf{I}^{-1}$ — обратный тензор коэффициентов инерции, смысл которого следует из выражения для кинетической энергии частицы

$$K = 1/2\,[\mathbf{p}_0\cdot \mathbf{I}_{qq}^{-1}\cdot \mathbf{p}_0 + \mathbf{p}_0\cdot \mathbf{I}_{q\varphi}^{-1}\cdot \mathbf{l}_0 + \mathbf{l}_0\cdot \mathbf{I}_{\varphi q}^{-1}\cdot \mathbf{p}_0 + \mathbf{l}_0\cdot \mathbf{I}_{\varphi\varphi}^{-1}\cdot \mathbf{l}_0] =$$
$$= 1/2\,[\mathbf{v}_0\cdot \mathbf{I}_{qq}\cdot \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0\cdot \mathbf{I}_{q\varphi}\cdot \vec{\omega} + \vec{\omega}\cdot \mathbf{I}_{\varphi q}\cdot \mathbf{v}_0 + \vec{\omega}\cdot \mathbf{I}_{\varphi\varphi}\cdot \vec{\omega}], \qquad (2)$$

$\mathbf{v}_0$ и $\vec{\omega}$ — скорость точки O и угловая скорость частицы. Естественно, $(\mathbf{I}_{qq})_{ik} = m\delta_{ik}$ (m — масса частицы, δ_{ik} — символ Кронекера), а $\mathbf{I}_{\varphi\varphi} = \mathbf{I}^{(0)}$ — тензор моментов инерции частицы относительно точки O. $\mathbf{I}_{q\varphi} = \mathbf{I}_{\varphi q}^{T}$ — антисимметричные псевдотензоры (верхний индекс T обозначает операцию транспонирования).

Тензоры коэффициентов трения определяются интегралами по времени от корреляционных функций сил $\mathbf{F}$ и моментов сил $\mathbf{M}_0$, действующих на частицу:

$$\hat{\zeta}_{qq} = \frac{1}{k_B T}\int\limits_0^\infty < \mathbf{F}(0)\,\mathbf{F}(t) >_{(1)} dt, \qquad (3а)$$

*) Знаком ^ в формулах отмечены тензоры.

$$\hat{\zeta}_{\varphi\varphi} = \frac{1}{k_B T} \int\limits_0^\infty < \mathbf{M}_0(0)\, \mathbf{M}_0(t) >_{(1)} dt, \tag{3б}$$

$$\hat{\zeta}_{q\varphi} = \hat{\zeta}^T_{\varphi q} = \frac{1}{k_B T} \int\limits_0^\infty < \mathbf{F}(0)\, \mathbf{M}_0(t) >_{(1)} dt, \tag{3в}$$

где T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Угловые скобки $< \dots >_{(1)}$ означают усреднение по равновесному распределению динамических переменных всех частиц системы, за исключением рассматриваемой броуновской частицы.

Из инвариантности микроскопических уравнений движения по отношению к обращению времени следует симметричность тензоров коэффициентов трения при поступательном $\hat{\zeta}_{qq}$ и вращательном $\zeta_{\varphi\varphi}$ движениях частицы, а также соотношение (3в) между тензорами $\hat{\zeta}_{q\varphi}$ и $\zeta_{\varphi q}$, описывающими перекрестные влияния поступательного и вращательного движений.

Предположим, что быстроосциллирующие случайные силы $\vec{\mathfrak{F}}(t)$ и моменты сил $\vec{\mathfrak{M}}\ (t)$, как обычно, удовлетворяют требованиям марковских гауссовых процессов [4].

Уравнение (1) удобно представить в матричной форме

$$d\mathbf{y}/dt = -\hat{\hat{\zeta}}\cdot\mathbf{y} + \vec{\mathbf{Y}}(t),\ \ \mathbf{y}^T = (\mathbf{v}_0,\ \vec{\omega}); \tag{4}$$

$$\hat{\hat{\zeta}} = \mathbf{I}^{-1}\cdot\hat{\zeta} = \begin{pmatrix} \mathbf{I}^{-1}_{qq} & \mathbf{I}^{-1}_{q\varphi} \\ \mathbf{I}^{-1}_{\varphi q} & \mathbf{I}^{-1}_{\varphi\varphi} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{\zeta}_{qq} & \hat{\zeta}_{q\varphi} \\ \hat{\zeta}_{\varphi q} & \hat{\zeta}_{\varphi\varphi} \end{pmatrix}.$$

Корреляционная матрица стационарного марковского гауссового процесса

$$\mathbf{R}(\tau) = < \mathbf{y}(t)\, \mathbf{y}(t+\tau) > \tag{5}$$

в соответствии с теоремой Дуба (см. [4]) может быть представлена в виде

$$\mathbf{R}(\tau) = k_B T\, (\exp\{-\hat{\hat{\zeta}}\tau\})\cdot\mathbf{I}^{-1}. \tag{6}$$

Таким образом, матрица $\hat{\hat{\zeta}}$ определяет набор релаксационных параметров, а соответствующие времена релаксации являются характерными временами установления максвелловского распределения по обобщенным скоростям системы невзаимодействующих несферических броуновских частиц.

II. Уже при рассмотрении диффузии в конфигурационном пространстве частиц, имеющих группу симметрии трехосного эллипсоида ($\zeta_{q\varphi} = 0$), обнаруживается связь между трансляционным и ориентационным движениями, так как в лабораторной системе отсчета тензор $\hat{\zeta}_{qq}$ является функцией угловых переменных, определяющих ориентацию частицы [5] (см. также [2]). Однако еще более четко эта связь проявляется, когда $\zeta_{q\varphi} \neq 0$ [6].

Новые особенности обнаруживаются при рассмотрении движения броуновской частицы в ее полном μ-пространстве. Эти особенности могут быть проанализированы на основе уравнения Фоккера — Планка [3] или системы уравнений Ланжевена (1). Остановимся более подробно на свойствах тензоров коэффициентов трения, входящих в (1).

Тензор ζ_{qq} инвариантен относительно выбора полюса O, тогда как тензоры $\zeta_{q\varphi}^{(0)}$ и $\zeta_{\varphi\varphi}^{(0)}$ изменяются при переходе к некоторому другому полюсу P:

$$\xi_{ij}^{(P)} = \xi_{ij}^{(0)} - \lambda_{ik}\varepsilon_{kjl}r_l, \tag{7а}$$

$$\chi_{ij}^{(P)} = \chi_{ij}^{(0)} + \varepsilon_{ikl}r_l\xi_{kj}^{(0)} + \varepsilon_{jkl}r_l\xi_{ki}^{(0)} + \varepsilon_{ikl}\varepsilon_{jnt}r_l r_t\lambda_{kn}. \tag{7б}$$

Здесь для удобства введены обозначения $\hat{\xi} = \hat{\zeta}_{q\varphi}$, $\hat{\chi} = \hat{\zeta}_{\varphi\varphi}$, $\hat{\lambda} = \hat{\zeta}_{qq}$. ε_{ijk} — тензор Леви — Чивита, $\mathbf{r} = \mathbf{OP}$.

Уравнение (7а) может быть разрешено относительно антисимметричной части тензора $\xi^{(P)}$. Тогда система трех линейных уравнений $\varepsilon_{nik}\xi_{ik}^{(P)} = 0$ единственным образом определяет точку P, при выборе которой в качестве полюса тензор $\xi_{ik}^{(P)}$ становится симметричным. Такую точку в дальнейшем будем называть центром взаимодействия, обобщив определение, введенное ранее в [3]. Координаты центра взаимодействия в системе, связанной с частицей и с началом в произвольной точке 0, определяются выражениями

$$r_k = (\lambda_{kj} - \lambda_{ll}\delta_{kj})^{-1}\varepsilon_{jil}\xi_{il}^{(0)}, \tag{8}$$

причем операция $(\ldots)^{-1}$ означает обращение тензора.

Диффузия несферической броуновской частицы в конфигурационном пространстве на протяжении времени, значительно большего характерных времен выражения (6), определяется только видом тензоров коэффициентов трения λ, ξ и χ, но не распределением масс внутри частицы [5, 6]. Поэтому удобно положение частицы определять ее центром взаимодействия (его положение совпадает с введенным в [6] центром диффузии частицы). При обращении в нуль тензора $\xi^{(P)}$ движение точки P и вращение броуновской частицы оказываются взаимосвязанными только в смысле [5].

В противоположность этому при исследовании броуновского движения на достаточно малых интервалах (в пределах времени установления равновесного распределения скоростей) существенную роль, как это следует из вида системы уравнений Ланжевена (1) (а также из вида уравнения Фоккера — Планка [3]), играет распределение масс внутри частицы, характеризуемое тензором $\mathbf{I}$.

Релаксационные свойства определяются корреляционной матрицей (6), вид которой находится в прямой зависимости от матрицы $\tilde{\zeta} = \mathbf{I}^{-1}\cdot\zeta$. Очевидно, что перекрестные корреляции $\mathbf{v}_P$ и ω обращаются в нуль только в том случае, когда центр взаимодействия частицы совпадает с центром масс и, кроме того, $\xi^{(P)} = 0$.

Две симметричные и положительно определенные матрицы $\mathbf{I}$ и ζ могут быть одновременно приведены к диагональному виду, так что собственные значения матрицы $\tilde{\zeta}$ действительны и положительны и определяют набор времен релаксации. Однако при диагонализации $\tilde{\zeta}$ необходимо использовать ортогональное и масштабное преобразования в шестимерном пространстве, так что физический смысл параметров, релаксирующих независимо друг от друга, в общем случае не просматривается (см. также [3]).

Вид матрицы $\tilde{\zeta}$ существенно зависит от выбора полюса O. Для определения этой зависимости заметим, что при изменении положения начала системы отсчета на вектор $\mathbf{r} = \mathbf{OO'}$ тензоры $\mathbf{I}$ и ζ преобразуются одинаковым образом:

$$\mathbf{I}^{(O')} = \hat{\beta}\cdot\mathbf{I}^{(O)}\cdot\hat{\alpha}, \quad \hat{\zeta}^{(O')} = \hat{\beta}\cdot\hat{\zeta}^{(O)}\cdot\hat{\alpha}, \tag{9}$$

$$\hat{\alpha} = \hat{\beta}^T = \begin{pmatrix} \delta_{ij} & -\varepsilon_{ijl}r_l \\ 0 & \delta_{ij} \end{pmatrix}, \quad \hat{\alpha}^{-1} = \begin{pmatrix} \delta_{ij} & \varepsilon_{ijl}r_l \\ 0 & \delta_{ij} \end{pmatrix}, \quad i,\ j,\ l = 1,\ 2,\ 3.$$

Вследствие (9) матрица $\hat{\zeta}$ удовлетворяет преобразованию подобия

$$\hat{\zeta}^{(O')} = \hat{\alpha}^{-1}\cdot \mathbf{I}^{(O)-1}\cdot \zeta^{(O)}\cdot\hat{\alpha} = \hat{\alpha}^{-1}\cdot\hat{\zeta}^{(O)}\cdot\hat{\alpha}. \qquad (10)$$

Поэтому набор времен релаксации не зависит от выбора полюса O, что, впрочем, ясно из физических соображений.

III. При конкретном вычислении релаксационных характеристик удобно вместо диагонализации матрицы $\hat{\zeta}$ воспользоваться уравнением (4), переписанным в форме

$$I_{ij}^{(P)}\cdot\dot{y}_j + \zeta_{ij}^{(P)}\cdot y_j = Y_i(t);\ \mathbf{Y}^T = (\vec{\mathfrak{E}},\ \vec{\mathfrak{M}}). \qquad (11)$$

Система уравнений (11) позволяет просто использовать свойства симметрии и, исходя из вида тензоров $I_{ij}^{(P)}$ и $\zeta_{ij}^{(P)}$, выделить группы взаимосвязанно релаксирующих параметров и определить соответствующие времена релаксации.

Ниже приведены результаты вычислений для всех групп точечной симметрии (используется номенклатура Шенфлиса). Разумеется, группа симметрии уравнения (11) является пересечением групп симметрии распределения масс внутри частицы, ее силового поля и среды, в которой находится частица. Компоненты всех тензоров определены в системе координат, связанной с частицей. Ось x_3 направляется вдоль главной или зеркальной оси симметрии. Ось x_2 лежит либо в плоскости симметрии, содержащей x_3, либо направляется вдоль одной из осей симметрии, перпендикулярных x_3. Если остается произвол в выборе каких-либо осей (например, оси x_1 и x_2 для группы симметрии S_1), система координат выбирается так, чтобы тензор $\xi^{(P)}$ (или λ, если $\xi^{(P)}=0$) имел простейшую форму.

Центр системы координат всегда выбирается в центре взаимодействия, который совпадает с особой точкой броуновской частицы. При отсутствии особой точки центр взаимодействия лежит либо на особой оси, либо в особой плоскости и определяется переходом из произвольной (но выбранной соответственно на оси или в плоскости симметрии) точки O согласно (8).

Результаты приведены в следующем порядке. Сперва указываются отличные от нуля компоненты симметричных истинного тензора λ_{ij} (а следовательно, $\chi_{ij}^{(P)}$ и $I_{ij}^{(P)}$) и псевдотензора $\xi_{ij}^{(P)}$. Далее следуют выражения для времен релаксации скоростей, причем индексы 1, 2, 3 относятся к трансляционной, а 4, 5, 6 — к угловой. Если при вычислении времен релаксации необходимо решать систему трех и более линейных уравнений, результаты не приводятся, а система взаимозависимых величин указывается набором соответствующих времен релаксации, заключенным в скобки. В формулах фигурируют координаты вектора $\mathbf{PC}=\mathbf{r}$ (x_1, x_2, x_3). C — центр масс.

1. Отсутствие элементов симметрии (C_1)

$$\lambda_{ij};\quad \xi_{ij};\quad \{\tau_1,\ \ldots,\ \tau_6\}.$$

2. Плоскость симметрии (C_{1h})

$$\lambda_{11},\ \lambda_{22},\ \lambda_{33},\ \lambda_{12};\ \xi_{13}=\xi_{23};\quad \{\tau_1,\ \tau_2,\ \tau_6\},\ \{\tau_3,\ \tau_4,\ \tau_5\}.$$

3. Центр симметрии (S_2)

$$\lambda_{ij};\ \xi_{ij}=0;\ \tau_\alpha = m/\lambda_{\alpha\alpha}\ (\alpha=1,\ 2,\ 3),\ \{\tau_4,\ \tau_5,\ \tau_6\}.$$

4. Ось второго порядка (C_2)

$$\lambda_{11},\ \lambda_{22},\ \lambda_{33},\ \lambda_{12};\quad \xi_{11},\ \xi_{22},\ \xi_{33};\quad \{\tau_1,\ \tau_2,\ \tau_4,\ \tau_5\},$$

$$\tau_{3,6}=\frac{2mI_{33}}{(m\chi_{33}+\lambda_{33}I_{33})\pm\sqrt{(m\chi_{33}-\lambda_{33}I_{33})^2+4mI_{33}\xi_{33}^2}}.$$

5. Ось третьего порядка и выше (C_n, $n\geqslant 3$)

$$\lambda_{11}=\lambda_{22},\ \lambda_{33};\quad \xi_{11}=\xi_{22},\ \xi_{33};\quad \{\tau_1,\ \tau_2,\ \tau_4,\ \tau_5\},$$

$\tau_{3,6}$ такие же, как в п. 4.

6. Ось второго порядка в плоскости симметрии (C_{2v})

$$\lambda_{11},\ \lambda_{22},\ \lambda_{33};\quad \xi_{12};\quad \tau_3=m/\lambda_{33},\quad \tau_6=I_{33}/\chi_{33},$$

$$\tau_{1,5}=2m(I_{22}-mx_3^2)/[A_6\pm\sqrt{A_6^2-4m(I_{22}-mx_3^2)(\lambda_{11}\chi_{22}-\xi_{12}^2)}],$$

$$\tau_{2,4}=2m(I_{11}-mx_3^2)/[B_6\pm\sqrt{B_6^2-4m(I_{11}-mx_3^2)(\lambda_{22}\chi_{11}-\xi_{12}^2)}],$$

$$A_6=m\chi_{22}-2mx_3\xi_{12}+\lambda_{11}I_{22},\quad B_6=m\chi_{11}+2mx_3\xi_{12}+\lambda_{22}I_{11}.$$

7. Ось третьего порядка и выше в плоскости симметрии (C_{nv}, $n\geqslant 3$)

$$\lambda_{11}=\lambda_{22},\ \lambda_{33};\ \xi_{ij}=0;\ \tau_3=m/\lambda_{33},\ \tau_6=I_{33}/\chi_{33},$$

$$\tau_{1,4}=\tau_{2,5}=\frac{2m(I_{11}-mx_3^2)}{(m\chi_{11}+\lambda_{11}I_{11})\pm\sqrt{(m\chi_{11}-\lambda_{11}I_{11})^2+4\lambda_{11}\chi_{11}m^2x_3^2}}.$$

8. Ось второго порядка, перпендикулярная плоскости симметрии (C_{2h}):

$$\lambda_{11},\ \lambda_{22},\ \lambda_{33}(\lambda_{12}=0,\ \text{но}\ I_{12}\neq 0\ \text{и}\ \chi_{12}\neq 0);\ \xi_{ij}=0;$$

$$\tau_\alpha=m/\lambda_{\alpha\alpha}(\alpha=1,\ 2,\ 3),\quad \tau_6=I_{33}/\chi_{33},$$

$$\tau_{4,5}=2(I_{11}I_{22}-I_{12}^2)/[A_8\pm\sqrt{A_8^2-4(I_{11}I_{22}-I_{12}^2)(\chi_{11}\chi_{22}-\chi_{12}^2)}],$$

$$A_8=I_{11}\chi_{22}+I_{22}\chi_{11}-2I_{12}\chi_{12}.$$

9. Классы C_{nh}, D_{nh} и D_{nd}

$$\lambda_{11}=\lambda_{22},\quad \lambda_{33};\quad \xi_{ik}=0;\quad \tau_\alpha=m/\lambda_{\alpha\alpha},\ \tau_{\beta+3}=I_{\beta\beta}/\chi_{\beta\beta}(\alpha,\beta=1,2,3).$$

10. Класс D_2

$$\lambda_{11},\ \lambda_{22},\ \lambda_{33};\quad \xi_{11},\ \xi_{22},\ \xi_{33};$$

$$\tau_{\alpha,\alpha+3}=\frac{2mI_{\alpha\alpha}}{(\chi_{\alpha\alpha}m+\lambda_{\alpha\alpha}I_{\alpha\alpha})\pm\sqrt{(\chi_{\alpha\alpha}m-\lambda_{\alpha\alpha}I_{\alpha\alpha})^2+4mI_{\alpha\alpha}\xi_{\alpha\alpha}^2}}.$$

11. Класс D_n ($n\geqslant 3$)

$$\lambda_{11}=\lambda_{22},\ \lambda_{33};\quad \xi_{11}=\xi_{22},\ \xi_{33};$$

$\tau_{\alpha,\alpha+3}$ такие же, как в п. 10.

12. Класс D_{2h}

$$\lambda_{11},\ \lambda_{22},\ \lambda_{33};\quad \xi_{ij}=0;\quad \tau_\alpha=m/\lambda_{\alpha\alpha},\quad \tau_{\beta+3}=I_{\beta\beta}/\chi_{\beta\beta}(\alpha,\ \beta=1,\ 2,\ 3).$$

13. Класс D_{2d}

$$\lambda_{11}=\lambda_{22},\quad \lambda_{33};\quad \xi_{12};\quad \tau_3=m/\lambda_{33},\quad \tau_6=I_{33}/\chi_{33},$$

$$\tau_{1,5}=\tau_{2,4}=\frac{2mI_{11}}{(m\chi_{11}+\lambda_{11}I_{11})\pm\sqrt{(m\chi_{11}-\lambda_{11}I_{11})^2+4mI_{11}\xi_{12}^2}}.$$

14. Зеркальная ось четвертого порядка (S_4)

$$\lambda_{11}=\lambda_{22},\ \lambda_{33};\quad \xi_{11}=-\xi_{22},\ \xi_{12};\quad \{\tau_1,\ \tau_2,\ \tau_4,\ \tau_5\},\quad \tau_3=m/\lambda_{33},\quad \tau_6=I_{33}/\chi_{33}.$$

15. Классы T_h, T_d, O_h и $D(3)$

$$\lambda_{11} = \lambda_{22} = \lambda_{33} = \lambda; \quad \xi_{ij} = 0; \quad \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = m/\lambda, \quad \tau_4 = \tau_5 = \tau_6 = I/\chi.$$

16. Классы T, 0 и полная группа вращений

$$\lambda_{11} = \lambda_{22} = \lambda_{33} = \lambda; \quad \xi_{11} = \xi_{22} = \xi_{33} = \xi;$$

$$\tau_{1,4} = \tau_{2,5} = \tau_{3,6} = \frac{2mI}{(I\lambda + m\chi) \pm \sqrt{(I\lambda - m\chi)^2 + 4mI\xi^2}}.$$

На примере эллипсоида вращения можно исследовать перераспределение времен релаксации, обусловленное несовпадением центра масс с центром взаимодействия. Последний, будем полагать, находится в центре эллипсоида.

Воспользовавшись выражениями п. 7 при $x_3 = 0$, находим $\tau_1 = \tau_2 = m/\lambda_{11}$, $\tau_4 = \tau_5 = I_{11}/\chi_{11}$, тогда как при максимально возможном смещении центра масс $x_3^2 = I_{11}/m$ $\tau_4' = \tau_5' \to 0$ и $\tau_1' = \tau_2' \to \tau_1 + \tau_4$.

Следовательно, при удалении центра масс от центра взаимодействия различие между двумя группами времен релаксации сильно возрастает. Именно связь между трансляционным и ориентационным движениями, как было отмечено ранее [3], приводит к коэффициенту термодиффузии изотопозамещенных молекул, не соответствующему различию их масс. Поведение коэффициента термодиффузии в значительной степени зависит от смещения центра масс изотопозамещенных молекул [7].

В заключение отметим, что высказанное в [8] утверждение об отсутствии связи между трансляционным и ориентационным движениями броуновской частицы основывается на недоразумении. В [8] анализируются лишь свойства симметрии среды. Однако, как показано выше, необходимо учитывать также и свойства симметрии силового поля и распределение масс самой броуновской частицы.

Авторы выражают глубокую благодарность Л. А. Ротту за обсуждение работы.

Замечание при корректуре. В недавней работе [9] получено уравнение Фоккера-Планка для несферической броуновской частицы и обсуждено влияние связи между вращательным и трансляционным движением. Поскольку использована частная форма записи кинетической энергии, теория справедлива, когда в качестве полюса выбирается центр масс частицы, что в значительной мере ограничивает возможности теории.

Литература

1. Брук-Левинсон Э. Т., Немцов В. Б., Ротт Л. А. ЖФХ, **45**, 12, 1971.
2. Maeda N., Saito N. J. Phys. Soc. Jap., **27**, 984, 1969; Fujima S. J. Phys. Soc. Jap., **29**, 416, 1970.
3. Вихренко В. С. ДАН БССР, **14**, 606, 1970.
4. Wang M. C. and Uhlenbeck G. E. Rev. Mod. Phys., **17**, 323, 1945.
5. Perrin F. J. Phys. Rad., **5**, 497, 1934; **7**, 1, 1936.
6. Brenner H. J. Colloid Sci., **20**, 104, 1965; **23**, 407, 1967.
7. Monchick L., Sandler S. J. J. Chem. Phys., **49**, 1178, 1968; Raman S. et al. J. Chem. Phys., **49**, 4877, 1968.
8. Ailawadi N., Forster D. and Berne B. J. J. Chem. Phys., **52**, 5193, 1970.
9. Chow T. S. Phys. Fluids, **16**, 31, 1973.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию 22.IX 1972