

УДК 548.0; 532.783

В.Б. Немцов, профессор; А.В. Кондратенко, ассистент

СТАТИСТИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТРАНСЛЯЦИОННОГО И ВРАЩАТЕЛЬНОГО ТРЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ В РАСТВОРИТЕЛЕ

The statistical mechanical calculation of the translational and rotational friction coefficients of a molecule in the solvent in terms of friction coefficients of atoms constructing this molecule is presented.

Широкое применение представления о броуновском движении во многих задачах физики, физической и коллоидной химии определяет актуальность исследований в этой области. Одной из важных проблем является вычисление коэффициентов трения броуновской частицы в конденсированной среде. Отметим, что по коэффициентам трения с помощью соотношения Эйнштейна определяются соответствующие коэффициенты трансляционной и вращательной диффузии [1, 2].

Коэффициенты трения частицы при ее поступательном и вращательном движении характеризуют в усредненном виде взаимодействие частицы с окружающей средой.

Во многих работах коэффициенты трения отдельной частицы выражены через временные корреляционные функции (ВКФ) случайных сил и моментов пар сил, приложенных к изучаемой частице со стороны молекул растворителя [1, 2]. Определение коэффициентов трения сводится тогда к вычислению соответствующих ВКФ.

Представим, что известен тензор ζ коэффициентов трансляционного трения отдельного атома. Он может быть рассчитан указанным выше способом через ВКФ, в частности, с помощью атом-атомных структурных факторов [3]. Другая возможность основана на использовании гидродинамического подхода [4].

Поставим задачу расчета тензоров трансляционного и вращательного трения молекулы по известным тензорам коэффициентов трения ее атомов. Решение этой задачи и является целью работы.

Среднюю силу, действующую на атом с номером α (α -атом) со стороны окружающей среды, запишем как

$$\mathbf{F}^\alpha = \zeta^\alpha \cdot \mathbf{v}^\alpha, \quad (1)$$

где $\mathbf{v}^\alpha$ — скорость α -атома, ζ^α — тензор коэффициентов трансляционного трения α -атома.

Скорость $\mathbf{v}^\alpha$ можно выразить в виде суммы скорости центра масс молекулы $\mathbf{v}_C$ и скорости, обусловленной ее вращением вокруг центра масс,

$$\mathbf{v}^\alpha = \mathbf{v}_C + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}^\alpha, \quad (2)$$

причем $\mathbf{r}^\alpha$ — радиус-вектор α -атома, исходящий из центра масс молекулы, $\boldsymbol{\omega}$ — ее угловая скорость. Предполагается, что молекула моделируется в виде абсолютно твердого тела. В случае деформируемой молекулы можно воспользоваться обобщением формулы (2) (см. [5]).

Вычислим главный вектор $\mathbf{F}$ и главный момент сил трения $\mathbf{M}$, приложенных к молекуле, по очевидным формулам:

$$\mathbf{F} = \sum_{\alpha=1}^n \mathbf{F}^\alpha, \quad \mathbf{M} = \sum_{\alpha=1}^n \mathbf{r}^\alpha \times \mathbf{F}^\alpha, \quad (3)$$

где n — число атомов (или некоторых других структурных единиц) в молекуле.

Принимая во внимание зависимости (1) и (2), установим, что

$$\mathbf{F} = \left(\sum_{\alpha=1}^n \zeta^{\alpha} \right) \cdot \mathbf{v}_c + \sum_{\alpha=1}^n \zeta^{\alpha} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}^{\alpha}), \quad (4)$$

$$\mathbf{M} = \sum_{\alpha=1}^n (\mathbf{r}^{\alpha} \times \zeta^{\alpha}) \cdot \mathbf{v}_c + \sum_{\alpha=1}^n (\mathbf{r}^{\alpha} \times \zeta^{\alpha}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}^{\alpha}). \quad (5)$$

Формулы (4) и (5) определяют главный вектор и главный момент сил трения при некоторой фиксированной ориентации молекулы. Из них следует, что в общем случае трансляционное и вращательное движения молекулы вносят вклад как в главный вектор, так и в главный момент сил трения.

Если все атомы в молекуле одинаковы и коэффициенты трения также одинаковы для всех атомов ($\zeta^{\alpha} = \zeta$), то формулы (4) и (5) приобретут более простой вид:

$$\mathbf{F} = n\zeta \cdot \mathbf{v}_c, \quad (6)$$

$$\mathbf{M} = \sum_{\alpha=1}^n (\mathbf{r}^{\alpha} \times \zeta^{\alpha}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}^{\alpha}). \quad (7)$$

Здесь учтено, что радиусы-векторы отсчитываются от центров масс молекулы, и благодаря одинаковости масс ее атомов $\sum_{\alpha=1}^n \mathbf{r}^{\alpha} = 0$.

Таким образом, в рассматриваемом случае имеет место разделение вкладов трансляционного и вращательного движения молекулы, состоящей из одинаковых атомов, в характеристики ее трения, то есть трансляционное движение молекулы определяет суммарную силу трения, а вращательное движение — главный момент сил трения.

Отметим, что разделение вкладов трансляционного и вращательного движения в характеристики трения молекулы, образованной даже одинаковыми атомами, является приближенным, так как коэффициенты трения одинаковых атомов в общем случае различны. Однако указанное различие незначительно, так как временные корреляционные функции сил взаимодействия атомов молекулы со средой слабо изменяются при переходе от одного атома к другому.

Проведем расчет главного момента сил трения. Для этого перейдем в формуле (7) к индексной форме записи, полагая, что $\zeta = \zeta_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j$ ($\mathbf{e}_i$ — единичные векторы декартовой лабораторной системы координат). Тогда $\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}^{\alpha} = e_{pst} \omega_s x_t^{\alpha} \mathbf{e}_p$, $\mathbf{r}^{\alpha} \times \zeta = e_{mik} x_i^{\alpha} \zeta_{kp} \mathbf{e}_m \mathbf{e}_p$, поэтому

$$M_m = e_{mik} e_{lst} \zeta_{kl} I_{it} \omega_s = \zeta_{ms}^{\text{rot}} \omega_s, \quad (8)$$

где

$$I_{it} = \sum_{\alpha=1}^n x_i^{\alpha} x_t^{\alpha} - \quad (9)$$

геометрический тензор инерции молекулы, а

$$\zeta_{ms}^{\text{rot}} = e_{mik} e_{lst} \zeta_{kl} I_{it} - \quad (10)$$

тензор коэффициентов вращательного трения молекулы при фиксированной ориентации последней.

Рассмотрим интересный частный случай, когда растворитель представляет собой анизотропную среду, обладающую одноосной симметрией. Ось симметрии будем задавать единичным вектором (директором) n . Тогда тензор коэффициентов трения атома имеет следующую структуру:

$$\zeta_{k\ell} = \zeta_{\perp}(\delta_{k\ell} - n_k n_{\ell}) + \zeta_{\parallel} n_k n_{\ell}, \quad (11)$$

где $\zeta_{\perp}$ и $\zeta_{\parallel}$ – коэффициенты трения в поперечном и продольном по отношению к оси симметрии направлениях соответственно.

В этом случае тензор коэффициентов вращательного трения растворенной молекулы в соответствии с (10) записывается как

$$\zeta_{ms}^{\text{rot}} = (\zeta_{\perp} - \zeta_{\parallel})(I_{\ell\ell}\delta_{ms} + I_{k\ell}n_k n_{\ell}\delta_{ms} - I_{s\ell}n_m n_{\ell} - I_{\ell m}n_{\ell} n_s) + \zeta_{\parallel}(I_{\ell\ell}\delta_{ms} - I_{ms}), \quad (12)$$

причем $I_{\ell\ell} = I_{11} + I_{22} + I_{33}$ – сумма диагональных элементов тензора инерции молекулы. При этом структура рассматриваемого тензора зависит, как показывает формула (12), от формы молекулы, задаваемой ее тензором инерции I_{ms} .

В связи с этим приведем выражения для тензора коэффициентов вращательного трения для модели молекулы в форме эллипсоида вращения. В этом случае ее геометрический тензор инерции принимает вид

$$I_{ms} = I(\delta_{ms} - \chi c_m c_s), \quad (13)$$

где c – единичный вектор, направленный вдоль длинной оси молекулы;

$$\chi = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \quad (14)$$

параметр, характеризующий форму эллипсоида, причем a и b – длины малой и большой полуосей эллипсоида вращения соответственно; $I = a^2/5$ – геометрический момент инерции молекулы относительно ее малой оси.

Тогда тензор коэффициентов вращательного трения молекулы (12) приводится к следующему виду:

$$\begin{aligned} \zeta_{ms}^{\text{rot}} = I\{ & [\zeta_{\perp}(2 - \chi) - (\zeta_{\perp} - \zeta_{\parallel})(1 - \chi + \chi(c_{\ell} n_{\ell})^2)]\delta_{ms} + \zeta_{\parallel}\chi c_m c_s + \\ & + (\zeta_{\perp} - \zeta_{\parallel})\chi c_{\ell} n_{\ell}(c_m n_s + c_s n_m) + (\zeta_{\perp} - \zeta_{\parallel})(1 - \chi)n_m n_s\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Полагая в (15) параметр $\chi = 1$, приходим к выражению для тензора вращательного трения ротатора

$$\begin{aligned} \zeta_{ms}^{\text{rot}} = I\{ & [\zeta_{\perp}(1 - \chi(c_{\ell} n_{\ell})^2) + \zeta_{\parallel}\chi(c_{\ell} n_{\ell})^2]\delta_{ms} + \zeta_{\parallel}c_m c_s + \\ & + (\zeta_{\perp} - \zeta_{\parallel})c_{\ell} n_{\ell}(c_m n_s + c_s n_m)\}, \end{aligned} \quad (16)$$

а при $\chi = 0$ — для тензора вращательного трения сферически симметричной молекулы

$$\zeta_{ms}^{\text{rot}} = I\{(\zeta_{\perp} + \zeta_{\parallel})\delta_{ms} + (\zeta_{\perp} - \zeta_{\parallel})n_m n_s\}. \quad (17)$$

Полученные соотношения для тензора вращательного трения молекулы (12) и (15) – (17) приобретают еще более простую форму, если растворитель представляет собой изотропную среду, что приводит к изотропности тензора коэффициентов трения атома: $\zeta_{k\ell} = \zeta \delta_{k\ell}$. Такую структуру указанного тензора можно получить, полагая в (11) $\zeta_{\parallel} = \zeta_{\perp} = \zeta$. Тогда в соответствии с (12) тензор вращательного трения молекулы

$$\zeta_{ms}^{\text{rot}} = \zeta(I_{\ell\ell}\delta_{ms} - I_{ms}). \quad (18)$$

Аналогичным образом с помощью (15) – (17) получаются соотношения для рассматриваемого тензора в случае моделирования растворенной молекулы в виде эллипсоида вращения:

$$\zeta_{ms}^{\text{rot}} = I\zeta\{(2 - \chi)\delta_{ms} + \chi c_m c_s\}, \quad (19)$$

ротатора:

$$\zeta_{ms}^{\text{rot}} = I\zeta(\delta_{ms} + c_m c_s) \quad (20)$$

и сферически симметричного тела:

$$\zeta_{ms}^{\text{rot}} = 2I\zeta\delta_{ms}. \quad (21)$$

В заключение укажем, что если использовать для коэффициента трения ζ формулу Стокса $\zeta = 6\pi r_0 \eta$, получим из (21) выражение

$$\zeta^{\text{rot}} = \frac{12}{5} \pi r_0 a^2 \eta,$$

где η — коэффициент сдвиговой вязкости, r_0 — радиус атома.

Полученная формула близка по своей структуре к гидродинамической формуле для коэффициента вращательного трения [6], которая, как известно, приводит к хорошему приближению при расчете коэффициента вращательной диффузии $D^{\text{rot}} = kT/\zeta^{\text{rot}}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. – 416 с.
2. Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М.: Мир, 1980. – 424 с.
3. V.B. Nemtsov, I.I. Fedchenia, A.V. Kondratenko and J. Schroeder. Density dependence of vibrational energy relaxation rates in supercritical solution: A hydrodynamic model // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 60. – P. 3814–3822.
4. Zwanzig R., Bixon M. Hydrodynamic theory of the velocity correlation function // Phys. Rev. A. 1970. V.2. – P. 2005-2012.
5. Немцов В.Б. Неравновесная статистическая механика систем с ориентационным порядком. Мн.: Тэхналогія, 1997. – 278 с.
6. Покровский В.Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978. – 136 с.