DOI https://doi.org/10.30525/978-9934-26-043-8-14

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОВИХ ФЛУКТУАЦІЙ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ У НЕОДНОРІДНИХ УМОВАХ

Тарасевич Д. В.
кандидат фізико-математичних наук,
доцент кафедри фізики
Одеська державна академія будівництва та архітектури

Богдан О. В.
асистент кафедри фізики
Одеська державна академія будівництва та архітектури
м. Одеса, Україна

Дослідження теплових флуктуацій дисперсних систем у неоднорідних умовах є актуальними тому, що такі системи широко використовуються як на практиці так і в лабораторних умовах. Прикладом неоднорідності є наявність зовнішніх електричних, магнітних, гідродинамічних або гравітаційних полів.

Для того, щоб описати результати спектроскопічних досліджень необхідно знати часові кореляційні функції одиничних ортів, які визначають орієнтацію макромолекул у розчині. Якщо відсутня взаємодія між частинками та відсутні зовнішні поля, то орієнтаційний рух більш докладніше досліджено на прикладі броунівського блукання кінця одиничного орта на сфері. При наявності зовнішнього поля орієнтаційний рух частинки суттєво ускладнюється. Розглянемо кореляційні функції системи не взаємодіючих домішкових частинок у рідині з наведеним дипольним моментом у зовнішньому електричному полі.

Тепловий рух частинок у рідині описати дуже складно. Він складається із комбінації обертального, коливального та трансляційного рухів. Обертальний броунівський рух та його кореляційні функції можна описати за допомогою двох альтернативних підходів: рівняння Ланжевена та рівняння Фоккера-Планка обертальної дифузії. Для підрахунку кореляційних функцій можна використати функцію щільності ймовірності, яка є розв’язком рівняння Фоккера-Планка.

Макромолекули, які помістили у просту рідину, можна моделювати жорсткими еліпсоїдами обертання. У результаті, нас будуть цікавити динамічні властивості суспензії жорстких еліпсоїдів обертання у постійному електричному полі.

Будемо вважати, що частинки мають анізотропні електричні характеристики та не мають постійного дипольного моменту. Тому у зовнішньому електричному полі вони будуть набувати наведений дипольний момент. Якщо припустити, що між частинками у суспензії нема прямої взаємодії, тобто будемо розглядати слабкий розчин. Внаслідок цього обертальний броунівський рух частинок будемо розглядати незалежно від їх поступального броунівського руху, так як рухливість невзаємодіючих частинок не залежить від їх положення у просторі.

Вивчення орієнтації еліпсоїду тісно пов'язане з його обертанням, тобто з вектором кутової швидкості Вектор кутової швидкості обертання еліпсоїдальної частинки можна представити із двох вкладів: випадкової складової кутової швидкості $\vec{\Omega}^r(t)$ та регулярної складової $\vec{\Omega}^0(t)$. Випадкова складова кутової швидкості $\vec{\Omega}^r(t)$, виникає за рахунок зіткнення еліпсоїду з молекулами рідини, тобто за рахунок випадкового дезорієнтуючого броунівського руху. Регулярна складова $\vec{\Omega}^0(t)$ виникає внаслідок того, що вся система знаходиться у зовнішньому електричному полі. Для того, щоб описати орієнтацію частинки, яка має вісь обертання, необхідний один одиничний вектор $\vec{n}$, який направлений вздовж осі симетрії. Запишемо рівняння Ейлера:

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = \left[\vec{n} \times \vec{\Omega}^0\right] + \left[\vec{n} \times \vec{\Omega}^r\right], \quad (1)$$

яке описує динаміку руху вектора орієнтації еліпсоїду в молекулярній системі координат, яка жорстко пов'язана з тілом. Регулярна складова кутової швидкості обертання еліпсоїду знайдена шляхом розв'язання граничної задачі електродинаміки [1, с. 396] та має вигляд:

$$\vec{\Omega}^0(t) = -\sigma\left(\vec{n} \cdot \vec{E}\right)\left[\vec{n} \times \vec{E}\right], \quad (2)$$

де коефіцієнт σ визначає геометричні та оптичні властивості частинки. Вектор регулярної складової кутової швидкості обертання еліпсоїду має декартові компоненти:

$$\vec{\Omega}^0 = \left(-\sigma E^2 n_2 n_{3,} \sigma E^2 n_1 n_{3,} 0\right), \quad (3)$$

де $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$ координати кінця одиничного вектора. Випадкова складова кутової швидкості обертання еліпсоїду має нульове середнє значення:

$$\left\langle \Omega_i^r(t) \right\rangle = 0 \qquad (i = 1,2,3), \tag{4}$$

Оскільки, характерний час релаксації кутової швидкості τ_Ω малий, то статистичні властивості випадкової складової кутової швидкості можна наближено вважати дельта-корельованими і записати кореляційну функцію як:

$$\left\langle \Omega_i^r(t)\Omega_i^r(t') \right\rangle \approx D_i \delta(t-t')\delta_{ii'}, \qquad D_i = \frac{kT\tau_\Omega^{(i)}}{I_i}, \tag{5}$$

де D_i - головні значення тензора обертальної дифузії частинки.

У цій роботі ми використали метод побудови ефективних рівнянь руху для одиничного орта шляхом розкладення за малим параметром [2, с. 62], що дорівнює відношенню часу кореляції випадкових взаємодій теплової кутової швидкості $\tau_\Omega \sim \left(\rho R^2\right)/\eta$ до характерного часу кореляції орієнтації $\tau_a \sim \left(\eta R^3\right)/\left(kT\right)$ (R – ефективний розмір частинки, ρ та η – щільність та в'язкість рідини). Припущення малості характерного часу релаксації кутової швидкості у порівнянні з орієнтаційним часом релаксації означає, що теорія може бути застосована лише до щільних середовищ, в яких обертальна релаксація відбувається набагато швидше, ніж орієнтаційна релаксація. У випадку дисперсної системи зважених у рідині частинок, таке припущення добре обґрунтоване. Після процедури часткового усереднення по швидким тепловим флуктуаціям кутової швидкості, отримаємо рівняння, які мають нелінійні вклади $\overline{n_j n_3^2}$. Вважаємо, що усереднені значення мало відрізняються від істинних $n_j = \overline{n_j} + \delta n_j$, отже, головні вклади задовольняють рівнянням:

$$\begin{aligned}
\dot{\bar{n}}_1 &= -\alpha \cdot \bar{n}_1 \bar{n}_3^2 - \bar{n}_1(D_{22} + D_{33}), \\
\dot{\bar{n}}_2 &= -\alpha \cdot \bar{n}_2 \bar{n}_3^2 - \bar{n}_2(D_{11} + D_{33}), \\
\dot{\bar{n}}_3 &= -\alpha \cdot \bar{n}_3 \left(\bar{n}_3^2 - 1\right) - \bar{n}_3(D_{11} + D_{22}),
\end{aligned} \tag{6}$$

де D_{nm} – тензор коефіцієнтів обертальної дифузії еліпсоїда.

На основі розв'язків будуємо часові кореляційні функції направляючих ортів, нормованих на одиницю при $t = 0$,

$$\phi_j(t) = \frac{\langle \bar{n}_j(t) n_j(0) \rangle}{\langle n_j^2(0) \rangle}, \qquad j = 1,2,3 \tag{7}$$

Кутовими дужками позначимо усереднене значення по рівноважній функції розподілу частинок у зовнішньому електричному полі в момент часу $t = 0$:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_0^1 A(n_3^2) exp(\Gamma n_3^2) dn_3}{\int_0^1 exp(\Gamma n_3^2) dn_3}, \quad \Gamma = \frac{\gamma_3 - \gamma_1}{2kT} E^2 \tag{8}$$

де $\gamma_3 - \gamma_1$ - анізотропія поляризованих частинок.

Зауважимо, що середньоквадратичне значення орта n_3 у зовнішньому електричному полі з зростанням поля зростає, але залишається в інтервалі від 1/3 до 1. Тому для спрощення аналізу зробимо заміну середнього значення від функції, функцією від середнього:

$$\left\langle A\left(n_3^2\right)\right\rangle = \left\langle A\left[\left\langle n_3^2\right\rangle + \left(n_3^2 - \left\langle n_3^2\right\rangle\right)\right]\right\rangle \cong A\left(\left\langle n_3^2\right\rangle\right). \tag{9}$$

З урахуванням цього отримаємо явну залежність від часу кореляційної функції $\phi_3(t)$

$$\phi_3(t) = \frac{exp(-\tau)}{\left[(1+a) exp(-2\mu\tau) - a\, exp(-2\tau)\right]^{1/2}}, \tag{10}$$

де $\tau = (D_{11} + D_{22}) \cdot t = D \cdot t$, $\mu = \dfrac{\alpha}{D}$, $a = \dfrac{\mu \cdot \langle n_3^2(0) \rangle}{1-\mu}$.

Звідси випливає, що при $t \to \infty$ поведінка $\phi_3(t)$ суттєво залежить від напруженості зовнішнього електричного поля.

На основі проведеної роботи було побудоване рівняння руху Ланжевена для орієнтаційного руху еліпсоїду обертання з наведеним дипольним моментом у зовнішньому електричному полі. А також проведена процедура усереднення з урахуванням теплових властивостей випадкової кутової швидкості обертального руху броунівської частинки.

Література:

1. Сторонкин Б.А. Ориентационная релаксация при сильном индуцированном дипольном взаимодействии с внешним полем. Теор. Мат. Физика. 1979. Т. 41, В. 3. С. 395-405.
2. Burshtein A.I., Temkin S.I. Spectroscopy of molecular rotation in gases and liquids. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. P. 300.