

01;02;03

## Пространственная ориентация молекул потоком тепла

© А.Е. Бакарев, А.И. Пархоменко

Институт автоматики и электрометрии СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

(Поступило в Редакцию 5 августа 1996 г.)

Предсказан эффект пространственной ориентации молекул, обусловленный потоком тепла. В типичных экспериментальных условиях величина постоянного электрического поля, возникающего из-за статической поляризации газа ориентированных молекул, может достигать значений  $\sim 10^{-4}$  В/см.

### Введение

Известно [1,2], что полярные (не обладающие центром симметрии) молекулы при их дрейфе (или диффузии) относительно буферного газа ориентируются вдоль направления дрейфа. Так как полярные молекулы обладают дипольным моментом, то при их ориентации возникает статическая поляризация газа и, следовательно, постоянное электрическое поле. Описанное в [1,2] явление физически аналогично ориентации флюгера ветром. Роль "флюгера" в данном случае играют полярные молекулы, а "ветром" является буферный газ, относительно которого дрейфуют молекулы.

В настоящей работе мы хотим обратить внимание на новый механизм пространственной ориентации молекул, находящихся в буферной среде. Для этого механизма не требуется дрейф или диффузия частиц. Он обусловлен переносом тепла и зависимостью сечения столкновительной релаксации ориентации молекул от относительной скорости налетающих на нее буферных частиц. Молекулы ориентируются вдоль градиента температуры.

### Общие выражения

Рассмотрим примесные молекулы, находящиеся в атмосфере буферного газа. Столкновениями между молекулами пренебрежем, полагая концентрацию буферного газа  $N$  много большей концентрации молекул  $\rho$  ( $N \gg \rho$ ). Как известно, вращательное движение молекул в газе практически всегда классично. Поэтому ограничимся классическим описанием ориентационных степеней свободы молекул. Для простоты полагаем молекулы линейными, так что пространственная ориентация молекулы характеризуется единичным вектором  $\mathbf{n}$ , параллельным оси молекулы. Распределение молекул по ориентациям будем описывать следующим уравнением:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{n}) = S(\mathbf{n}) + R(\mathbf{n}). \quad (1)$$

Здесь  $S(\mathbf{n})$  — интеграл столкновений, функция  $R(\mathbf{n})$  учитывает влияние свободного вращения молекул на распределение  $\rho(\mathbf{n})$ . Для интеграла столкновения будем использовать модель изотропного по ориентациям

$\mathbf{n}$  "прихода"

$$S(\mathbf{n}) = -\nu(\mathbf{n})\rho(\mathbf{n}) + S_2, \quad (2)$$

где член  $S_2$  описывает изотропный по  $\mathbf{n}$  "приход".

Частота столкновений  $\nu(\mathbf{n})$  характеризует столкновения молекул с буферными частицами, устанавливающие равновесие по  $\mathbf{n}$ .

Установим характер поведения и зададим конкретный вид функции  $R(\mathbf{n})$ . Для этого рассмотрим группу молекул с ориентацией  $\mathbf{n}_0$  в начальный момент времени. Эти молекулы распределены по вращательным уровням  $J$  и молекулы с различными  $J$  имеют различное значение угловой скорости вращения  $\omega_J$ . Значения  $\omega_J$  распределены по некоторому закону с характерной шириной распределения  $\Delta\omega$ . Поэтому молекулы, имевшие в начальный момент одинаковую ориентацию  $\mathbf{n}_0$ , очень быстро (за время  $1/\Delta\omega$ ) "размешиваются" по направлениям ориентации. В соответствии со сказанным влиянием свободного вращения молекул на распределение  $\rho(\mathbf{n})$  будем моделировать функцией

$$R(\mathbf{n}) = -\Delta\omega\rho(\mathbf{n}) + \Delta\omega\frac{\rho}{4\pi}, \quad \rho = \int \rho(\mathbf{n})d\mathbf{n}. \quad (3)$$

Первый (отрицательный) член "ухода" описывает потерю ориентации молекул из-за их свободного вращения. Вторым (положительный) член в  $R(\mathbf{n})$  описывает вращательный "приход" молекул в область ориентаций  $\mathbf{n}$ . Функция  $R(\mathbf{n})$  обладает очевидным свойством  $\int R(\mathbf{n})d\mathbf{n} = 0$ , означающим, что само по себе свободное вращение молекул не изменяет их числа.

Принимая во внимание, что обычно  $\Delta\omega \gg \nu(\mathbf{n})$ , в стационарных условиях из (1)–(3) находим

$$\rho(\mathbf{n}) = \frac{\rho}{4\pi} \left[ 1 - \frac{\nu(\mathbf{n})}{\Delta\omega} \right]. \quad (4)$$

Вектор пространственной ориентации  $\mathbf{q}$  газа молекул определяется соотношением

$$\mathbf{q} = \int \mathbf{n} \frac{\rho(\mathbf{n})}{\rho} d\mathbf{n}. \quad (5)$$

Пусть в направлении, параллельном оси  $z$ , существуют градиенты параметров (температуры, концентрации) газовой среды. Вектор ориентации  $\mathbf{q}$  может быть направлен

только вдоль этого выделенного направления. Принимая это во внимание, из (4) и (5) находим

$$\mathbf{q} = \mathbf{l}q, \quad q = -\frac{1}{4\pi\Delta\omega} \int \mathbf{n}l\nu(\mathbf{n})d\mathbf{n}, \quad (6)$$

где  $\mathbf{l}$  — единичный вектор вдоль оси  $z$ , которую будем полагать направленной по градиенту температуры.

## Пространственная ориентация

Задача нахождения вектора ориентации  $\mathbf{q}$  свелась к вычислению частоты столкновительной релаксации ориентации молекул  $\nu(\mathbf{n})$ . Для вычисления  $\nu(\mathbf{n})$  будем рассматривать наиболее простой случай, когда масса молекул  $M$  велика по сравнению с массой буферных частиц  $m$  ( $M \gg m$ ), так что молекулы можно считать неподвижными на фоне "быстрых" буферных частиц.

Столкновительную релаксацию ориентации молекул  $\mathbf{n}$  будем характеризовать сечением  $\sigma(v, \mathbf{n}\mathbf{k})$ , зависящим от величины скорости  $v = |\mathbf{v}|$  налетающих на молекулу буферных частиц (в общем случае от относительной скорости) и конфигурации столкновения, задаваемой произведением  $\mathbf{n}\mathbf{k}$ , где  $\mathbf{k}$  — единичный вектор в направлении скорости  $\mathbf{v}$  буферных частиц. Для вычисления частоты  $\nu(\mathbf{n})$  воспользуемся формулой<sup>1</sup>

$$\nu(\mathbf{n}) = \int j(\mathbf{v})\sigma(v, \mathbf{n}\mathbf{k})d\mathbf{v}, \quad (7)$$

где  $j(\mathbf{v}) = |\mathbf{j}(\mathbf{v})|$ ,  $\mathbf{j}(\mathbf{v})$  — плотность потока буферных частиц с заданным значением и направлением скорости, падающих на пробную молекулу, находящуюся в точке  $\mathbf{r}$

$$\mathbf{j}(\mathbf{v}) = N(\mathbf{r} - \lambda\mathbf{k})\mathbf{v}W(v, \mathbf{r} - \lambda\mathbf{k}),$$

$$W(v, \mathbf{r} - \lambda\mathbf{k}) = (\sqrt{\pi}\bar{v})^{-3} \exp\left(-\frac{v^2}{\bar{v}^2}\right), \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (8)$$

Здесь  $N(\mathbf{r} - \lambda\mathbf{k})$  и  $T \equiv T(\mathbf{r} - \lambda\mathbf{k})$  — концентрация и температура буферных частиц в месте последнего столкновения, т.е. в точке  $\mathbf{r} - \lambda\mathbf{k}$ , из которой они стартуют на молекулу;  $\lambda \equiv \lambda(v)$  — длина свободного пробега от точки последнего столкновения до пробной молекулы;  $k_B$  — постоянная Больцмана. В (8) полагается, что распределение частиц по скоростям определяется местом последнего столкновения. Полагая, что в (8) фактор  $NW$  мало изменяется на длине  $\lambda$ , из (7) можно найти

$$\nu(\mathbf{n}) = \bar{\nu} + \Delta\nu(\mathbf{n}), \quad (9)$$

где  $\bar{\nu}$  не зависит от  $\mathbf{n}$ , а член  $\Delta\nu(\mathbf{n})$  дается формулой

$$\Delta\nu(\mathbf{n}) = -\int \mathbf{k}l d\mathbf{k} \int_0^\infty v^3 \lambda(v) \sigma(v, \mathbf{n}\mathbf{k}) \frac{\partial(NW(v))}{\partial z} dv. \quad (10)$$

<sup>1</sup> В выражении (7) неявно содержится предположение о неизменности взаимной ориентации молекулы и буферной частицы в процессе столкновения. Это хорошо известное приближение Мейсона–Мончика [3], широко используемое и с успехом зарекомендовавшее себя при расчете транспортных характеристик молекул в газовых смесях.

Подставляя (9), (10) в (6), для проекции  $q$  вектора ориентации  $\mathbf{q}$  на ось  $z$  находим

$$q = \frac{4\pi}{\Delta\omega} \int_0^\infty v^3 \lambda(v) \bar{\sigma}(v) \frac{\partial(NW(v))}{\partial z} dv, \quad (11)$$

где

$$\bar{\sigma}(v) = \int (\mathbf{n}\mathbf{l})(\mathbf{k}\mathbf{l}) \sigma(v, \mathbf{n}\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{n}}{4\pi} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi}. \quad (12)$$

Формула (11) описывает пространственную ориентацию молекул в результате различных процессов переноса (диффузии, термодиффузии, переноса энергии и тепла). Если линейная молекула неполярна, то вследствие симметрии  $\sigma(v, \mathbf{n}\mathbf{k}) = \sigma(v, -\mathbf{n}\mathbf{k})$  и из (12) следует  $\bar{\sigma}(v) = 0$ , т.е. вектор ориентации  $\mathbf{q} = 0$ , как и должно быть в этом случае. Следует ожидать, что чем больше дипольный момент молекулы, т.е. чем более асимметрична молекула, тем, вообще говоря, больше различие между  $\sigma(v, \mathbf{n}\mathbf{k})$  и  $\sigma(v, -\mathbf{n}\mathbf{k})$  и тем больше значение  $\bar{\sigma}(v)$  и вектора ориентации  $\mathbf{q}$ .

В случае независимости сечения столкновительной релаксации ориентации молекулы  $\sigma(v, \mathbf{n}\mathbf{k})$  от скорости ( $\bar{\sigma}(v) = \bar{\sigma} = \text{const}$ ) выражение (11) преобразуется к виду

$$q = -\frac{3}{\Delta\omega} j_z \bar{\sigma}, \quad (13)$$

где  $j_z$  — интегральная плотность потока буферных частиц вдоль оси  $z$ ,

$$j_z \equiv \int \mathbf{l}\mathbf{j}(\mathbf{v})d\mathbf{v} = -\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty v^3 \lambda(v) \frac{\partial(NW(v))}{\partial z} dv. \quad (14)$$

Формула (13) описывает обнаруженный ранее в [1,2] эффект "флюгера" — возникновение пространственной ориентации молекул при диффузии относительно них буферного газа.

В действительности же сечение столкновительной релаксации ориентации молекулы, вообще говоря, всегда зависит от скорости ( $\bar{\sigma}(v) \neq \text{const}$ ). Именно это обстоятельство, как следует из (11) и (14), обеспечивает пространственную ориентацию молекул и в отсутствие потока частиц (при  $j_z = 0$ ), если только существует градиент температуры в газовой среде.

Для длины свободного пробега приближенно можно положить

$$\lambda(v) \approx \frac{v}{\nu_b}, \quad (15)$$

где  $\nu_b = \text{const}$  — средняя частота столкновений буферных частиц друг с другом.

При такой зависимости  $\lambda(v)$  проекция вектора ориентации  $q$  (11) очень просто связана с плотностью потока частиц  $j_z$  (14) и с плотностью потока тепла  $Q_z$  вдоль оси  $z$

$$Q_z = \frac{m}{2} \int \mathbf{l}(\mathbf{v} - \mathbf{u})^3 N(\mathbf{r} - \lambda\mathbf{k}) W(v, \mathbf{r} - \lambda\mathbf{k}) d\mathbf{v}, \quad (16)$$

где  $\mathbf{u} = \mathbf{1}j_z/N$  — направленная скорость

$$q = q_j + q_T, \quad q_j = -\frac{3}{\Delta\omega} j_z \sigma(T),$$

$$q_T = -\frac{6}{5\Delta\omega} \frac{Q_z}{k_B} \frac{d\sigma(T)}{dT},$$

$$j_z = -\frac{d}{dz}(DN), \quad Q_z = -\frac{5}{2} DN k_B \frac{dT}{dz}, \quad (17)$$

где  $D = \bar{v}^2/2\nu_b$  — коэффициент диффузии;  $\sigma(T)$  — эффективное сечение столкновительной ориентации, определяемое выражением

$$\sigma(T) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{\bar{v}^5} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{v^2}{\bar{v}^2}\right) \bar{\sigma}(v) dv. \quad (18)$$

В формуле (17) для  $q$  первый член  $q_j$  описывает ориентацию молекул потоком частиц (эффект "флюгера" [1,2]), а второй (неизвестный ранее) член  $q_T$  отвечает ориентации молекул потоком тепла.

### Численные оценки

Оценим соотношение величин  $q_j$  и  $q_T$ . Пусть  $a$  — характерный масштаб изменения как температуры  $T$ , так и концентрации  $N$ . Тогда при  $d\sigma(T)/dT \sim \sigma(T)/T$  имеем

$$|q_j| \sim |q_T| \sim \frac{3DN|\sigma(T)|}{a\Delta\omega}. \quad (19)$$

Таким образом, поток тепла может вызывать такую же величину эффекта пространственной ориентации молекул, как и поток частиц.

Приведем численные оценки величины эффекта по формуле (19). Представим частоту столкновений буферных частиц друг с другом, входящую в коэффициент диффузии  $D$ , в виде  $\nu_b = N\sigma_b\bar{v}$ , где  $\sigma_b$  — соответствующее частоте  $\nu_b$  газокинетическое сечение столкновений. Тогда оценка (19) для доли ориентированных потоком тепла молекул запишется в виде

$$|q_T| \sim \frac{3\bar{v}}{2a\Delta\omega} \frac{|\sigma(T)|}{\sigma_b}. \quad (20)$$

При  $\bar{v} \sim 10^5$  см/с,  $\Delta\omega \sim 10^{11}$  с<sup>-1</sup>,  $a \sim 1$  см,  $|\sigma(T)|/\sigma_b \sim 10^{-2}$  из (20) получаем  $|q_T| \sim 1.5 \cdot 10^{-8}$ . Постоянное электрическое поле, соответствующее такой доле ориентированных молекул, находится по формуле

$$\mathbf{E} = -4\pi\rho d\mathbf{q}_T, \quad (21)$$

где  $d = |\mathbf{d}|$ ,  $\mathbf{d} = d\mathbf{n}$  — дипольный момент молекулы, который полагается направленным вдоль оси молекулы по единичному вектору  $\mathbf{n}$ . При  $d \sim 1D$ ,  $\rho \sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $|\mathbf{q}_T| \sim 1.5 \cdot 10^{-8}$  из (21) находим  $|\mathbf{E}| \sim 5 \cdot 10^{-5}$  В/см.

Авторы признательны Л.В. Ильичеву и А.М. Шалагину за ценные замечания и полезные советы.

Исследования, представленные в этой работе, были проведены частично благодаря гранту RCM300 Международного научного фонда, гранту Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-19556) и поддержке фонда The Netherlands Organization for Scientific Research.

### Список литературы

- [1] *Gel'mukhanov F.Kh., Il'ichov L.V.* // Chem. Phys. Lett. 1983. Vol. 98. N 4. P. 349–353.
- [2] *Гельмуханов Ф.Х., Ильичев Л.В.* // Хим. физика. 1983. № 5. С. 590–595.
- [3] *Monchick L., Mason E.A.* // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 35. N 5. P. 1676–1697.