УДК 535.515.(206.2)

О КИНЕТИКЕ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ

Л. Д. Эскин

1. Рассматривается индуцированное постоянным электрическим полем **E** двойное лучепреломление (эффект Керра) в сильно разбавленном растворе полярных симметричных макромолекул с собственным дипольным моментом d, направленным вдоль оси симметрии молекулы. В этом случае справедлива формула Петерлина—Стюарта [1]

$$\Delta n(t) = \frac{4\pi^2 cg}{n\rho} \int_0^\pi P_2(\cos\theta) f(\theta, t) \sin\theta \, d\theta, \tag{1}$$

где $\Delta n = n_e - n_0$, $g = g_1 - g_2$ — фактор оптической анизотропии, c — концентрация, ρ — плотность, n — показатель преломления раствора в отсутствие поля, θ — угол между осью молекулы и направлением поля, $P_l(\cos\theta_l)$ — полином Лежандра, $f(\theta, t)$ — угловая функция распределения для молекул, удовлетворяющая уравнению вращательной диффузии [2]

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \left(\frac{\partial f}{\partial\theta} - \frac{Mf}{kT} \right), \tag{2}$$

$\tau = Dt$, D — коэффициент вращательной диффузии, M — действующий на молекулу в поле **E** момент сил, обусловленный взаимодействием с полем момента **d** и дипольного момента $\mathbf{d}_1$, индуцированного полем. Ниже мы пренебрегаем влиянием момента $\mathbf{d}_1$ на ориентацию молекул (случай твердой молекулы), так что $M = -dE \sin\theta$, d — эффективный дипольный момент молекулы. В эксперименте осуществимы два типа условий для $f(\theta, t)$ [2].

1. На раствор, находящийся в равновесии в отсутствие поля, действуют прямоугольным импульсом **E**. В этом случае, очевидно,

$$f(\theta, 0) = \frac{1}{4\pi}, \quad f(\theta, \infty) = \frac{\mu \exp(\mu\cos\theta)}{4\pi \operatorname{sh}\mu} =$$

$$= \frac{1}{4\pi I_{1/2}(\mu)} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) I_{l+1/2}(\mu) P_l(\cos\theta), \tag{3}$$

$\mu = dE/kT$, $I_{l+1/2}(\mu)$ — бесселевы функции мнимого аргумента.

2. На раствор, находящийся в равновесном состоянии в поле **E**, действуют импульсом — **E** (реверсный импульс). В этом случае для функции распределения выполняются условия

$$\left.\begin{aligned} f(\theta, 0) &= \frac{1}{4\pi I_{1/2}(\mu)} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) I_{l+1/2}(\mu) P_l(\cos\theta), \\ f(\theta, \infty) &= \frac{1}{4\pi I_{1/2}(\mu)} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l (2l+1) I_{l+1/2}(\mu) P_l(\cos\theta). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Возможность использования кинетики эффекта Керра [т. е. формулы (1)] для изучения структуры молекул связана с необходимостью решения уравнения (2) при условиях (3) или (4). Ряд авторов (см. [2] и имеющуюся там библиографию) изучали кривую $\Delta n = \Delta n(t)$, решая уравнение (2) с помощью теории возмущений по параметру μ. Наиболее полные результаты в этом направлении получены в [2], где $f(\theta, t)$ в случае $d_1 = 0$ вычислена с точностью до $O(\mu^6)$. В этой работе делается вывод, что выкладки по теории возмущений с точностью до $O(\mu^2)$ приводят к удовлетворительным результатам лишь в случае $\mu^2 < 0.4$, а с точностью до $O(\mu^4)$ — лишь в случае $\mu^2 < 2$. Таким образом, рассмотрение кинетики эффекта Керра до сих пор приводило лишь к приближенным соотношениям между наблюдаемыми в эксперименте величинами и структурными постоянными молекул, пригодным лишь при определенных ограничениях на величину параметра μ. Однако, как будет показано ниже, можно, оставаясь по-прежнему в рамках модели вращательной диффузии твердых молекул, описываемой уравнением (2), получить как в случае 1, так и в случае 2 точные соотношения для $\Delta n(t)$, пригодные для любых значений параметра μ, а именно удается получить замкнутые формулы для площади, ограниченной кривой $\Delta n = \Delta n(t)$ и прямой $\Delta n = \Delta n(\infty) = \lim_{t\to\infty} \Delta n(t)$.

Эти соотношения имеют следующий вид:

$$\int_0^\infty (\Delta n(\infty) - \Delta n(t))\, dt = \frac{6\pi cg}{Dn\rho\mu}\left(\frac{\operatorname{cth}\mu}{2} - \frac{3}{2\mu} - \frac{2}{\operatorname{sh}^2\mu}\int_0^1 \ln x \operatorname{sh} 2\mu x\, dx\right) \tag{5}$$

в случае 1, а в случае 2

$$\int_0^\infty (\Delta n(t) - \Delta n(\infty))\, dt = \frac{6\pi cg}{Dn\rho\mu}\left(\operatorname{cth}\mu - \frac{1}{\mu} - \right.$$

$$\left. - \frac{2}{\operatorname{sh}^2\mu}\int_0^1 \ln x\, [\operatorname{sh} 2\mu x - \operatorname{sh}(2\mu - 2\mu x) + \operatorname{sh}(2\mu - 4\mu x)]\, dx\right), \tag{6}$$

причем из (1), (3) и (4) следует, что как в случае 1, так и в случае 2

$$\Delta n(\infty) = \frac{2\pi cg I_{5/2}(\mu)}{n\rho I_{1/2}(\mu)}. \tag{7}$$

Соотношения (5), (6) — основной результат настоящей работы. Они связывают величины, измеряемые в эксперименте (левые части формул), с величинами, характеризующими раствор и макромолекулы. В таблице сопоставляются результаты вычисления значений зависящей лишь от μ функции $\psi(\mu) = D\int_0^\infty [1 - (\Delta n(t)/\Delta n(\infty))]\, dt$ по формулам (5), (7) настоящей работы и по приближенной формуле (36) работы [2].

	μ	Расчет по формулам (5), (7)	Расчет по приближенной формуле (36) работы [2]	Относительная погрешность, %
$\psi(\mu) = D\int_0^\infty \left(1 - \frac{\Delta n(t)}{\Delta n(\infty)}\right) dt$	0	0.667	0.667	0
	1	0.619	0.620	0.16
	2	0.518	0.511	1.4
	2.3	0.487	0.471	3.3
	2.7	0.446	0.412	7.6
	3	0.419	0.365	13
	4	0.340	0.237	30
	5	0.283	0.166	41

2. Вкратце остановимся на методе, с помощью которого мы получили формулы (5), (6), он основан на результатах нашей работы [3]. Функцию $f(\theta, t)$ ищем в виде

$$f(\theta, t) = \frac{1}{4\pi}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\, c_l(\tau)\, P_l(\cos\theta). \tag{8}$$

Экспоненциально убывающие при $\tau \to \infty$ коэффициенты Фурье $b_l(\tau) = c_l(\tau) - c_l(\infty)$ функции $f(\theta, t) - f(\theta, \infty)$ удовлетворяют системе [3]

$$\frac{db_l}{d\tau} = \frac{\mu l(l+1)}{2l+1}(b_{l-1} - b_{l+1}) - l(l+1)\, b_l, \quad l = \overline{1, \infty}, \tag{9}$$

где $b_0 \equiv 0$. Интегрируя в (9) по τ, получим бесконечную алгебраическую систему уравнений для величин $f_l(\mu) = \int_0^\infty b_l(\tau)\, d\tau$

$$\frac{(2l+1)(c_l(\infty) - c_l(0))}{l(l+1)} = \mu(f_{l-1} - f_{l+1}) - (2l+1) f_l, \quad l = \overline{1, \infty}. \tag{10}$$

Система (10) имеет бесконечно много решений, но интересующее нас решение $\{f_l\}$ однозначно определяется условием голоморфности при $\mu = 0$ [3]. Чтобы получить это решение, рассмотрим систему

$$-\frac{\delta_{lr}}{r(r+1)} = \mu(v_{l-1r} - v_{l+1r}) - (2l+1)\, v_{lr}, \quad l = \overline{1, \infty}, \tag{11}$$

$v_{0r}=0$, $r \geqslant 1$ — фиксировано, δ_{lr} — символ Кронекера. Система (11) имеет решение

$$v_{lr}=\frac{(-1)^{r-1}D_{l-1}(\mu)\,I_{r+1/2}(\mu)}{r(r+1)\,\mu^l I_{1/2}(\mu)},\quad l=\overline{1,\ r-1}\qquad v_{lr}=\frac{(-1)^{r-1}D_{r-1}(\mu)\,I_{l+1/2}(\mu)}{r(r+1)\,\mu^r I_{1/2}(\mu)},\quad l=\overline{r,\ \infty},\tag{12}$$

В (12) $D_k(\mu)$ — многочлены, определяемые рекуррентными соотношениями $D_k=\mu^2 D_{k-2}-(2k+1)\,D_{k-1}$, $D_0=1$, $D_1=-3$. Имея решение (12) системы (11), нетрудно получить требуемое решение $\{f_l\}$ системы (10)

$$f_l=\sum_{r=1}^{\infty}(2r+1)\,(c_r(0)-c_r(\infty))\,v_{lr},\quad l=\overline{1,\ \infty}.\tag{13}$$

Подставляя далее (8) в (1), найдем $\Delta n(t)=2\pi cgc_2(\tau)/n\rho$, откуда

$$\int_0^\infty(\Delta n(t)-\Delta n(\infty))\,dt=\frac{2\pi cg}{Dn\rho}f_2,$$

или с учетом (12) и (13) при $l=2$

$$\int_0^\infty(\Delta n(t)-\Delta n(\infty))\,dt=\frac{6\pi cg}{Dn\rho\mu I_{1/2}(\mu)}\left(\frac{c_1(0)-c_1(\infty)}{2}I_{5/2}(\mu)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\mu}\sum_{r=2}^{\infty}\frac{(-1)^r(2r+1)\,(c_r(0)-c_r(\infty))}{r(r+1)}I_{r+1/2}(\mu)\right).\tag{14}$$

В случае 1 из (3) следует $c_r(0)=0$, $c_r(\infty)=I^{-1}_{1/2}I_{r+1/2}$, а в случае 2 из (4) находим $c_r(0)=I^{-1}_{1/2}I_{r+1/2}$, $c_r(\infty)=(-1)^r\,I^{-1}_{1/2}I_{r+1/2}$. Подставляя эти значения $c_r(0)$, $c_r(\infty)$ в (14), получаем ряды по квадратам бесселевых функций, суммируя которые и приходим к формулам (5), (6).

3. С помощью (5), (6) нетрудно рассмотреть предельные случаи $\mu \ll 1$, $\mu \gg 1$. Остановимся лишь на последнем. Ограничиваясь только старшими членами асимптотики (хотя нетрудно написать полные асимптотические разложения), получаем

$$\int_0^\infty(\Delta n(\infty)-\Delta n(t))\,dt=\frac{3\pi cg}{Dn\rho\mu}\left(1+O\left(\frac{1}{\mu}\right)\right)\quad\text{случай 1},$$

$$\int_0^\infty(\Delta n(t)-\Delta n(\infty))\,dt=\frac{6\pi cg}{Dn\rho\mu}\left(1-\frac{\ln\mu}{\mu}+O\left(\frac{1}{\mu}\right)\right)\quad\text{случай 2}.$$

Формулы (5)—(7) дают три уравнения для определения d, g, D. К сожалению, мы не располагаем экспериментальными данными по измерению площадей в левых частях (5), (6). Было бы интересно выполнить такие измерения, например, для дихлорэтанового раствора поли-γ-бензил-l-глютамата (PBLG), согласно [4], в этом случае можно пренебречь индуцированным моментом d_1, а ввиду большого собственного дипольного момента молекулы PBLG ($d \sim 4\cdot 10^3 D$) было бы особенно эффективно применение формул (5)—(7).

Автор благодарит К. А. Валиева, привлекшего его внимание к проблемам вращательной диффузии, и Б. З. Малкина за полезные обсуждения.

Литература

[1] A. Peterlin, H. A. Stuart. Z. Phys., *112*, 129, 1939.
[2] M. Matsumoto, H. Watanabe, K. Yoshioka. J. Phys. Chem., *74*, 2182, 1970.
[3] Л. Д. Эскин. Изв. вузов, математика, № 9, 131, 1977.
[4] C. T. O'Konski, K. Yoshioka, W. H. Orttung. J. Phys. Chem., *63*, 1558, 1959.

Поступило в Редакцию 7 февраля 1978 г.