剛体楕円分子の配向運動による電気複屈折緩和

秋田大・教育　森　田　昭　雄
東大・教養　渡　辺　　啓

剛体楕円分子の回転ブラウン運動に関する次のSmoluchowski 方程式を用いて電気複屈折緩和を調べる：

$$\frac{\partial w}{\partial t}=-\sum_{j=x,y,z} D_j\left[L_j^2 w+\frac{1}{\mathrm{k_B} T}(\mathrm{i} L_j)(N_j w)\right] \tag{1}$$

w：分布関数，t：時間，D_j（$j=x$, y or z：慣性主軸）回転拡散定数，L_j：角運動量演算子，$\mathrm{k_B}$：ボルツマン定数，T：絶対温度，N_j：外部トルク。

オイラー角（$\theta, \phi. \psi$）を用いると L_j は，

$$L_x=\frac{1}{\mathrm{i}}\left(\cos\psi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\sin\psi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}-\cot\theta\sin\psi\frac{\partial}{\partial\psi}\right)$$

$$L_y=\frac{1}{\mathrm{i}}\left(-\sin\psi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\cos\psi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}-\cot\theta\cos\psi\frac{\partial}{\partial\psi}\right)$$

$$L_z=\frac{1}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial\psi}$$

であり，Vをポテンシャルエネルギーとすれば

$$N_j=-\mathrm{i} L_j V \tag{2}$$

の関係がある。主軸方向に永久双極子モーメント μ を射影し，その成分を μ_x, μ_y, μ_z とし，分極率テンソルの成分 α_{ij} として

$$\alpha_{ij}=\alpha_i\delta_{ij}$$

（$i, j=x$, y or z, δ_{ij}：Kronecker のデルタ）とすれば

$$\begin{aligned}V=&-(\mu_x\sin\theta\sin\psi+\mu_y\sin\theta\cos\psi+\mu_z\cos\theta)E\\&-[(\alpha_z-\alpha_+)\cos^2\theta-\alpha_-\sin^2\theta\cos 2\psi]E^2\end{aligned} \tag{3}$$

となる。ここで外部電場Eは空間固定座標系(ξ, η, ς)のς方向より加えると仮定し，

$$\alpha_{\pm}=\frac{\alpha_x \pm \alpha_y}{2}$$

とする。本報告の主な目的は剛体楕円分子の電気複屈折が(3)式のポテンシャルでどのような時間変化をするかを調べることにある。消滅過程(Eを長時間加え，$t=0$で突然切った場合)については以前の研究[1]が存在していたが，今回手始めの報告として取り扱う立ち上り電場については最初のものである。実験で複屈折として観測する屈折率の差$\varDelta n$はEと平行および垂直方向の屈折率をそれぞれ$n_{||}$および$n_{\perp}$とすれば$\varDelta n=n_{||}-n_{\perp}$で

$$(g_z-g_+)\varPhi_1(t)-\frac{1}{2}g_-\varPhi_2(t)$$

に比例することが示される。ここでg_x，g_y，g_zは光学的分極率テンソルの成分でα_iと同様にとり，$g_{\pm}=(g_x \pm g_y)/2$である。そして，陪ルジャンドル関数を$P_n^m(\cos\theta)$で表わすと，$\varPhi_1(t)=\langle P_2(\cos\theta)\rangle$，$\varPhi_2(t)=\langle P_2^2(\cos\theta)\cos 2\psi\rangle$である。(3)式の$V$を(2)式に代入し，$N_j$を計算し，(1)式に代入して，(1)式の$w$を球関数で展開すれば非常に煩雑ではあるが，一階連立微分方程式を得る。その一般的な結果は紙面の関係で他のところへ発表するが，E^2のオーダまでだとパラメータの数が多いので，$\mu_x=\mu_y=0$，$\alpha_x=\alpha_y=\alpha_z=0$の簡単な系については次の式になる：

$$\frac{d\varPhi_0(t)}{dt}=-2D_+\varPhi_0(t)+\frac{1}{3}e_z\left[2D_+(1-\varPhi_1(t))+\frac{D_-}{2}\varPhi_2(t)\right] \tag{4A}$$

$$\frac{d\varPhi_1(t)}{dt}=-6D_+\varPhi_1(t)+\frac{D_-}{2}\varPhi_2(t)+\frac{6}{5}D_+e_z\varPhi_0(t) \tag{4B}$$

$$\frac{d\varPhi_2(t)}{dt}=-(2D_+ +4D_z)\varPhi_2(t)+12D_-\varPhi_1(t)-\frac{12}{5}D_-e_z\varPhi_0(t) \tag{4C}$$

ここで，$\varPhi_0(t)=\langle P_1(\cos\theta)\rangle$，$D_{\pm}=(D_x \pm D_y)/2$及び$e_z=\mu_z E/k_B T$である。(4)式で$e_z=0$と置くと過去に得られた消滅過程を記述する連立微分方程式[1]に一致する。またD_zは(4C)式にだけ表われ，剛体対称コマ分子($D_x=D_y=D$，$\alpha_x=\alpha_y$，$g_x=g_y$)の$\varDelta n$を決める$\varPhi_1(t)$には寄与しないことが解る。即ち対称コマ分子の電気複屈折緩和には対称軸の囲りのSpinning rotationの寄与はない。(4)式はまた以前の我々の剛体対称コマ分子の結果[2]にも帰属できる。

文　献

1) D. Ridgeway, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1104 (1966).

2) H. Watanabe and A. Morita, Adv. Chem. Phys., **56** (1984) in press.