

I. BIRREFRINGENCIA ELECTRICA DE SOLUCIONES DE MACROMOLECULAS

I.1. Características generales

Cuando a una sustancia se le aplica un campo eléctrico uniforme generalmente se vuelve birrefringente. El eje óptico del sistema coincide con la dirección del campo eléctrico. Este efecto fué descubierto por Kerr en 1875. En general este fenómeno tiene su origen en la orientación de moléculas intrinsecamente anisotrópicas por la acción del campo. En un experimento de Kerr se coloca la sustancia entre dos electrodos planos paralelos a los que se aplica una diferencia de potencial para crear un campo eléctrico orientador E ; presentando la muestra dos índices de refracción, $n_{//}$ en la dirección del eje óptico y n_{\perp} en la dirección perpendicular al mismo. La birrefringencia se define como la diferencia de índices de refracción $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$. Para medir la birrefringencia se hace incidir un haz de luz monocromático, plano polarizado como se muestra en la Fig. I. 1.

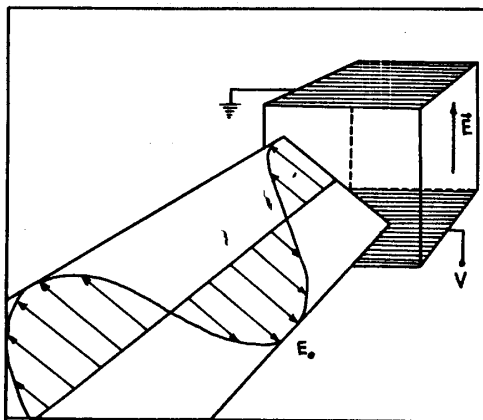


Figura I.1

La dirección del haz es perpendicular al eje óptico mientras que el campo eléctrico de la onda luminosa E_0 , forma 45 grados con el mismo. Dentro del sistema la luz incidente se

descompone en dos ondas plano polarizadas con sus campos eléctricos vibrando en las direcciones paralela y perpendicular al eje óptico (ver Fig.I.2). Estas ondas poseen velocidades diferentes dentro del medio debido a las diferencias de índice de refracción y emergen con una diferencia de fase dada por la expresión:

$$\delta = (2\pi l/\lambda) \cdot (n_{\parallel} - n_{\perp}) \quad (\text{I.1})$$

donde l es el espesor del sistema, λ la longitud de onda de la luz en el vacío y $n_{\parallel} - n_{\perp}$ la birrefringencia.

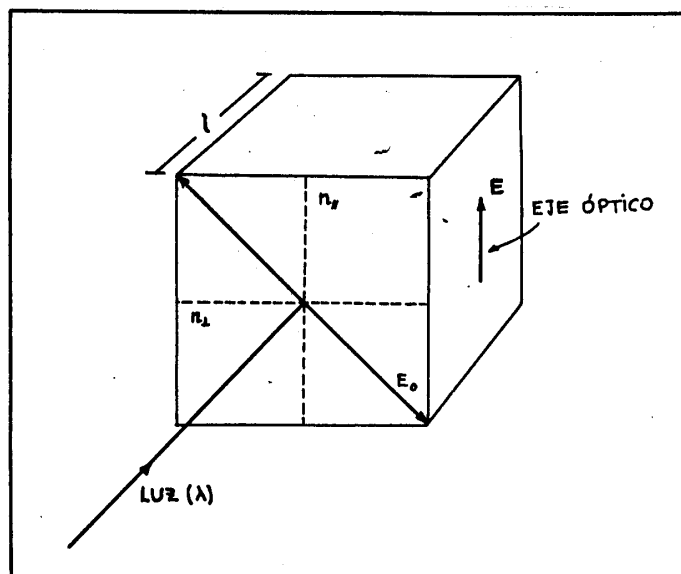


Figura I.2

I.2. Modelo molecular

Nos interesa relacionar la birrefringencia medida, Δn , con las propiedades eléctricas y ópticas de las moléculas que constituyen el sistema. HOLCOMB y TINOCO^(e) desarrollaron una teoría bastante general, para soluciones diluidas, donde la birrefringencia eléctrica se expresa en función de los términos principales de los tensores polari-

zabilidad eléctrica y óptica y del momento dipolar permanente de las moléculas.

Sea $1', 2', 3'$ el sistema cartesiano del laboratorio y $1, 2, 3$ el sistema fijo en la molécula. Se determina la orientación de las moléculas mediante los tres ángulos de Euler ϕ, θ, ψ (10) que se muestra en la Fig. I.3.

Eligiendo adecuadamente al sistema $1, 2, 3$ es siempre posible representar las propiedades eléctricas de cualquier molécula con las tres polarizabilidades eléctricas principa-

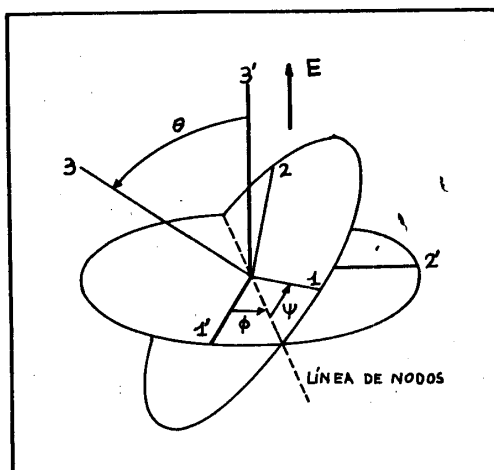


Figura I.3

les y las tres componentes de un momento dipolar eléctrico. Sean entonces $\mu = (\mu_1, \mu_2, \mu_3)^t$ el momento dipolar permanente y

$$\overleftrightarrow{\alpha}^E = \begin{pmatrix} \alpha^{E11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha^{E22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha^{E33} \end{pmatrix} \quad (I.2)$$

el tensor polarizabilidad eléctrica respecto al sistema $1, 2, 3$ de ejes principales.

Suponiendo que los ejes principales de la polarizabilidad eléctrica coincide con los de la polarizabilidad óptica, esta última se expresa de la siguiente manera:

$$\vec{\alpha}^0 = \begin{pmatrix} \alpha^{011} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha^{022} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha^{033} \end{pmatrix} \quad (\text{I.3})$$

En realidad a estas polarizabilidades de las partículas en solución deben considerarselas como incrementos de las polarizabilidades del soluto con respecto a las del solvente ($\alpha_{\text{soluto}} - \alpha_{\text{solvente}}$).

Una molécula con las propiedades eléctricas μ y $\vec{\alpha}^E$ interacciona con el campo eléctrico aplicado. Las energías potenciales de estas interacciones se expresan:

$$W_P = -\mu \cdot E \quad (\text{I.4})$$

$$W_I = -(1/2)E \cdot \vec{\alpha}^E \cdot E \quad (\text{I.5})$$

donde W_P representa la energía potencial de la interacción entre el momento dipolar permanente y el campo eléctrico y W_I es la energía potencial de interacción entre el momento dipolar inducido y el campo eléctrico. Estas fórmulas son válidas solamente para moléculas en el vacío. Para aplicarlas al caso de moléculas en solución hay que considerar a E como un campo eléctrico efectivo, E_{ef} . Otra posibilidad es la de tomar a E como el campo eléctrico aplicado y hablar del momento dipolar aparente, μ_{ap} y polarizabilidad eléctrica aparente, α_{ap}^E .

La matriz de la transformación de las coordenadas de la molécula al sistema de ejes del laboratorio es:

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\psi \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \sin\psi & -\sin\psi \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \cos\psi & \sin\theta \sin\phi \\ \cos\psi \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \sin\psi & -\sin\psi \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \cos\psi & -\sin\theta \cos\phi \\ \sin\theta \sin\psi & \sin\theta \cos\psi & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (\text{I.6})$$

Es decir que el vector momento dipolar permanente de la mo-

lícula referido al sistema de laboratorio $1', 2', 3'$ es $A^{-1}\mu$ y el tensor polarizabilidad eléctrica referido al mismo sistema vale $A^{-1}\overleftrightarrow{\alpha}^E A$. Teniendo en cuenta estas transformaciones se obtienen las siguientes expresiones para las energías de interacción W_P y W_I :

$$W_P = -\mu_1 E \sin\theta \sin\psi - \mu_2 E \sin\theta \cos\psi - \mu_3 E \cos\theta \quad (I.7)$$

$$W_I = -(E^2/2)[\alpha^{E_{11}}(\sin^2\theta \sin^2\psi) + \alpha^{E_{22}}(\sin^2\theta \cos^2\psi) + \alpha^{E_{33}}(\cos^2\theta)] \quad (I.8)$$

Definiendo las magnitudes adimensionales siguientes:

$$\beta_i = \mu_i E / KT \quad \text{con } i=1, 2, 3 \quad (I.9)$$

$$\gamma_{ij} = E^2(\alpha^{E_{11}} - \alpha^{E_{jj}}) / 2KT \quad \text{con } i=1, 2, 3 \text{ y } j=1, 2, 3 \quad (I.10)$$

donde K es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, las expresiones de la energía potencial (I.7) y (I.8) pueden ponerse:

$$W_P / KT = -\beta_1 \sin\theta \sin\psi - \beta_2 \sin\theta \cos\psi - \beta_3 \cos\theta \quad (I.11)$$

$$W_I / KT = \gamma_{21} \sin^2\theta \sin^2\psi - \gamma_{32} \cos^2\theta - \alpha^{E_{22}} E^2 / 2KT \quad (I.12)$$

Cuando el efecto orientador debido al campo eléctrico es exactamente balanceado por el efecto desorientador originado por el movimiento browniano se alcanza un estado estacionario. La función de distribución angular esta dada por la ley de Boltzmann

$$U(\theta, \phi, \psi) = \exp(-W/KT) / \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(-W/KT) \sin\theta d\theta d\psi d\phi \quad (I.13)$$

donde W es la energía potencial total $W_P + W_I$.

I.3. Expresión para la birrefringencia de soluciones moleculares.

Para frecuencias ópticas y en sustancias transparentes es válida la siguiente relación entre la constante dieléctrica y el índice de refracción n :

$$\mathcal{E} = n^2 \quad (\text{I.14})$$

Si el medio es anisotrópico existe una diferencia entre la constante dieléctrica paralela ($\mathcal{E}_{\parallel} = n_{\parallel}^2$) y perpendicular ($\mathcal{E}_{\perp} = n_{\perp}^2$) al eje óptico que se expresa:

$$\mathcal{E}_{\parallel} - \mathcal{E}_{\perp} = n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2 = (n_{\parallel} - n_{\perp})(n_{\parallel} + n_{\perp}) = (n_{\parallel} - n_{\perp}) \cdot 2n \quad (\text{I.15})$$

donde n es el índice de refracción de la solución con las moléculas sin orientación preferencial. Esto es, la birrefringencia eléctrica, Δn vale:

$$\Delta n = \Delta \mathcal{E} / 2n \quad (\text{I.16})$$

La relación entre los tensores constante dieléctrica y el tensor polarizabilidad óptica se obtiene a partir de la expresión del vector polarización P del medio:

$$P = \overleftrightarrow{\chi} E = \overleftrightarrow{\chi}_1 E + c_1 \langle A^{-1} \overleftrightarrow{\alpha} \circ A \rangle E \quad (\text{I.17})$$

donde:

- $\overleftrightarrow{\chi}$: susceptibilidad eléctrica de la solución
- $\overleftrightarrow{\chi}_1$: susceptibilidad eléctrica del solvente
- c_1 : número de moléculas por unidad de volumen
- $\langle A^{-1} \overleftrightarrow{\alpha} \circ A \rangle$: polarizabilidad óptica de una molécula referida al sistema del laboratorio.

Empleando la relación $\overleftrightarrow{\chi} = (\overleftrightarrow{\mathcal{E}} - \overleftrightarrow{I}) / 4\pi$ y la expresión (I.17) el tensor constante dieléctrica se escribe:

$$\overleftrightarrow{\mathcal{E}} = \overleftrightarrow{\mathcal{E}}_1 + 4\pi c_1 \langle A^{-1} \overleftrightarrow{\alpha} \circ A \rangle \quad (\text{cgs}) \quad (\text{I.18})$$

Mientras que para las contribuciones de la constante dieléctrica paralela y perpendicular al eje óptico valen:

$$\epsilon_{\parallel} = k \cdot \vec{\epsilon} \cdot k \quad \text{y} \quad \epsilon_{\perp} = j \cdot \vec{\epsilon} \cdot j \quad (\text{I.19})$$

Mediante las expresiones (I.18) y (I.19) se obtiene finalmente la birrefringencia de la solución:

$$\Delta n = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) / 2n = (2\pi c_1 / n) [k \cdot \langle A^{-1} \vec{\alpha} \circ A \rangle \cdot k - j \cdot \langle A^{-1} \vec{\alpha} \circ A \rangle \cdot j] \quad (\text{I.20})$$

En esta fórmula, los valores medios se calculan para todas las orientaciones posibles de las partículas empleando la función de distribución de la ecuación (I.13).

En este tratamiento se supuso que las moléculas anisotrópicas están sumergidas en un solvente isotrópico.

Realizando las operaciones indicadas en la ecuación (I.20) la birrefringencia eléctrica puede expresarse de la siguiente manera:

$$\Delta n = (2\pi c_1 / n) \{ [\alpha_{33} - (\alpha_{11} + \alpha_{22}) / 2] \phi_1 - (3/4) (\alpha_{22} - \alpha_{11}) \phi_2 \} \quad (\text{I.21})$$

donde ϕ_1 y ϕ_2 se escriben en función de los elementos de la matriz A:

$$\phi_1 = \langle a_{33}^2 - a_{13}^2 \rangle$$

$$\phi_2 = (4/3) \langle a_{31}^2 - a_{11}^2 + (a_{33}^2 - a_{13}^2) / 2 \rangle \quad (\text{I.22})$$

Reemplazando estos elementos por sus expresiones en función de los ángulos de Euler dados en la ecuación (I.6) y calculando los promedios se obtienen las funciones ϕ_1 y ϕ_2 siguientes

$$\phi_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [(3\cos^2\theta - 1) / 2] \cdot U(\theta, \psi) \cdot \sin\theta d\theta d\psi \quad (\text{I.23})$$

y

$$\phi_2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (1 - \cos^2\theta)(2 \cdot \text{sen}^2\Psi - 1) \cdot U(\theta, \Psi) \cdot \text{sen}\theta d\theta d\Psi \quad (\text{I.24})$$

ϕ_1 y ϕ_2 dependen de las propiedades eléctricas $\alpha^{\mathbf{E}_{11}, \mu}$ y del campo eléctrico \mathbf{E} . La función ϕ_1 mide la orientación del eje 3 y ϕ_2 la orientación preferencial alrededor del eje 3. Para el caso de moléculas con simetría cilíndrica $\phi_2=0$. Aún para el caso de partículas asimétricas $\phi_2=0$ si el eje 3 es paralelo al campo eléctrico para $\mathbf{E} \rightarrow \infty$. Si para $\mathbf{E} \rightarrow \infty$, los ejes 1 o 2 son paralelos al campo eléctrico, ϕ_1 tiende a -0,5.

En lugar de la expresión (I.21) para Δn , suele definirse la función $\phi = \Delta n / \Delta n_{\infty}$ donde Δn_{∞} es la birrefringencia eléctrica de saturación para campo eléctrico infinito.

Para el caso particular de orientación débil ($U \ll KT$) es posible integrar directamente ϕ_1 y ϕ_2 . Se obtiene

$$\Delta n = (2\pi c_1/n) (E^2/30KT) \sum_{i,j} (\alpha^{\circ_{11}} - \alpha^{\circ_{33}}) [(\mu_1^2 - \mu_3^2)/KT + (\alpha^{\mathbf{E}_{11}} - \alpha^{\mathbf{E}_{33}})] \quad (\text{I.25})$$

donde i, j toma los valores 1-2, 3-1 y 3-2.

Esta relación lineal entre Δn y E^2 , para campos eléctricos pequeños se denomina ley de Kerr.

I.4. Birrefringencia eléctrica de saturación

El valor de la birrefringencia eléctrica de saturación, Δn_{∞} depende del modelo molecular.

Molécula polar no polarizable: Para un campo eléctrico infinito la molécula se alinea con el momento dipolar paralelo al mismo y puede escribirse

$$\Delta n_{\infty} = (2\pi c_1/n) (\alpha^{\circ_{\mu}} - \alpha^{\circ_{\mathbf{P}}}) \quad (\text{I.26})$$

donde α°_{μ} es la polarizabilidad óptica paralela al momento dipolar y α°_{p} es la polarizabilidad óptica promedio perpendicular al momento dipolar. α°_{μ} vale:

$$\alpha^{\circ}_{\mu} = (\mu \cdot \vec{\alpha}^{\circ} \cdot \mu) / \mu \cdot \mu = (\alpha^{\circ}_{11}\mu_1^2 + \alpha^{\circ}_{22}\mu_2^2 + \alpha^{\circ}_{33}\mu_3^2) / \mu^2 \quad (I.27)$$

donde $\mu^2 = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)$
y α°_{p} se obtiene calculando el promedio de las α°_{ii} como sigue

$$\langle \alpha^{\circ} \rangle = (\alpha^{\circ}_{11} + \alpha^{\circ}_{22} + \alpha^{\circ}_{33}) / 3 = (\alpha^{\circ}_{\mu} + 2\alpha^{\circ}_{p}) / 3 \quad (I.28)$$

En la última igualdad de la ecuación (I.27) se empleó la propiedad del promedio de no depender de la elección de los ejes.

Combinando las relaciones (I.26), (I.27) y (I.28) se llega a la siguiente expresión para la birrefringencia de saturación:

$$\Delta n_s = (\pi c_1 / n \mu^2) \sum_{i,j} (\alpha^{\circ}_{ii} - \alpha^{\circ}_{jj}) \cdot (\mu_i^2 - \mu_j^2) \quad (I.29)$$

donde i, j son los pares 1-2, 3-1, y 3-2.

Molécula polarizable no polar: La birrefringencia de saturación vale

$$\Delta n_s = (2\pi c_1 / n) \cdot [\alpha^{\circ}_{xx} - (\alpha^{\circ}_{yy} + \alpha^{\circ}_{zz}) / 2] \quad (I.30)$$

donde α°_{xx} es la polarizabilidad óptica a lo largo del eje principal con mayor polarizabilidad eléctrica (α°_{yy} y α°_{zz} son las polarizabilidades a lo largo de los ejes perpendiculares).

Molécula polar polarizable: Como la orientación completa se debe solamente al momento inducido, este caso coincide con el anterior.

I.5. Cálculo numérico de la birrefringencia eléctrica

I.5.1. Caso particular

Simetría cilíndrica para las polarizabilidades eléctrica y óptica, y el momento permanente a lo largo del eje 3, es decir

$$\alpha^{\circ 11} = \alpha^{\circ 22} \neq \alpha^{\circ 33} \quad \text{y} \quad \alpha^{\text{E}11} = \alpha^{\text{E}22} \neq \alpha^{\text{E}33}$$

$$\mu = (0, 0, \mu_3) \quad (\text{I.31})$$

La expresión de la birrefringencia eléctrica (I.21) se escribe ahora

$$\Delta n = (2\pi c_1/n) \Delta \alpha^{\circ} \phi_1 \quad (\text{I.32})$$

con $\Delta \alpha^{\circ} = (\alpha^{\circ 33} - \alpha^{\circ 11})$

Se introducen las notaciones

$$u = \cos \theta \quad (\text{I.33})$$

$$\beta = (\mu_3/KT)E = bE \quad (\text{I.34})$$

$$\gamma = [(\alpha^{\text{E}33} - \alpha^{\text{E}11})/2KT]E^2 = cE^2 \quad (\text{I.35})$$

La integral ϕ_1 resulta

$$\phi_1 = \phi = \left\{ 3 \int_{-1}^1 u^2 \exp(\beta u + \gamma u^2) du / 2 \int_{-1}^1 \exp(\beta u + \gamma u^2) du \right\}^{-1/2} \quad (\text{I.36})$$

El cálculo de las integrales de la ecuación (I.36) para intensidad de campo eléctrico arbitraria fué realizado por O' KONSKI, YOSHIOKA y ORTTUNG <11> para $\gamma > 0$ y por SHAH <12> para $\gamma < 0$. En ambos casos $\phi(\beta, \gamma)$ queda en función de integrales del tipo

$$E(x) = \int_0^x \exp(t^2) dt \quad (I.37)$$

MATSUMOTO, WATANABE y YOSHIOKA (13) han publicado tablas de ϕ y $15\phi/(\beta^2 + 2\gamma)$ en función de $\beta^2 + 2\gamma$, para varios valores de $\beta^2/2$.

La Fig. I.4 muestra el comportamiento de ϕ en función de $\beta^2 + 2\gamma$ para diferentes valores de $\beta^2/2$.

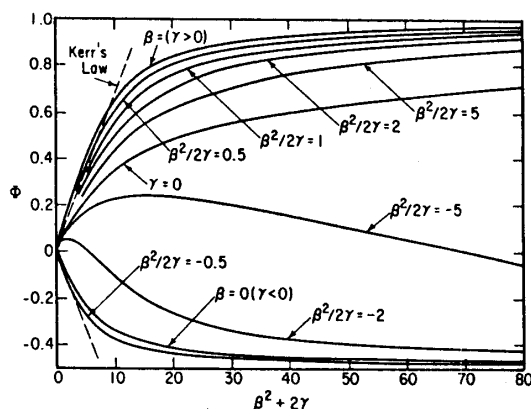


Figura I.4 (de la ref. 30)

1.5.2 Expresión de la función $\phi(\beta, \gamma)$ para algunos casos simples

a) Campos eléctricos pequeños

El límite de la función $\phi(\beta, \gamma)$ para $E \rightarrow 0$ es el siguiente

$$\lim_{E \rightarrow 0} [\phi(\beta, \gamma) / (\beta^2 + 2\gamma)] = 1/15 \quad (I.38)$$

La correspondiente expresión para la birrefringencia eléctrica es

$$(\Delta n/E^2)_{E \rightarrow 0} = (\Delta n_{\infty}/15) [(\beta^2 + 2\gamma)/E^2] \quad (I.39)$$

$$= (\Delta n_{\infty}/15)(b^2 + 2c) \quad (I.40)$$

b) Orientación debida a momento permanente puro ($\beta \gg \gamma$)

$$\phi(\beta) = 1 - 3(\coth\beta - 1/\beta)/\beta \quad (\text{I.41})$$

c) Orientación debida a momento inducido puro ($\gamma \gg \beta$)

Para $\gamma > 0$

$$\phi(\gamma) = (3/4)\{[(\exp\gamma/\gamma^{1/2})/\int_0^{\gamma^{1/2}} \exp(x^2)dx] - 1/\gamma\} - 1/2 \quad (\text{I.42})$$

Para $\gamma < 0$

$$\phi(\gamma) = (3/4)\{1/\gamma - [(\exp(-\gamma)/\gamma^{1/2})/\int_0^{\gamma^{1/2}} \exp(-t^2)dt]\} - 1/2 \quad (\text{I.43})$$

d) Campos eléctricos muy grandes

$$\phi(\beta, \gamma) = 1 - 3/(\beta + 2\gamma) \quad (\gamma > 0) \quad (\text{I.44})$$

I.5.3. Caso general

HOLCOMB y TINOCO⁽⁸⁾ resuelven las integrales ϕ_1 y ϕ_2 expresando el factor $\exp(-W/KT)$ como producto de cinco series de Taylor. Ellos consideran valores de energía de orientación eléctrica ($W=W_p+W_1$) de hasta 30 veces KT .

Aquí encontramos ϕ_1 y ϕ_2 directamente mediante cálculo numérico empleando el método de integración de Gauss que para una función de dos variables se escribe

$$\int_{-1}^1 \int_{-1}^1 F(x,y) dx dy = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m P_i W_j F(x_i, y_j) \quad (\text{I.45})$$

donde x_i y y_j son las raíces de los polinomios de Legendre

$P_n(x)$ y $P_m(y)$ respectivamente y P_i y W_j son los pesos correspondientes (14).

Reemplazando la energía $U(\phi, \Theta, \Psi)$ dada en la ecuación (I.13) en las expresiones de ϕ_1 (I.23) y ϕ_2 (I.24) pueden escribirse las siguientes integrales:

$$E_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [(3\cos^2\theta - 1)/2] \cdot \exp(-W/KT) \cdot \text{sen}\theta d\theta d\Psi \quad (\text{I.46})$$

$$E_2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (1 - \cos^2\theta) \cdot (2\text{sen}^2\Psi - 1) \cdot \exp(-W/KT) \cdot \text{sen}\theta d\theta d\Psi \quad (\text{I.47})$$

$$C = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \exp(-W/KT) \cdot \text{sen}\theta d\theta d\Psi \quad (\text{I.48})$$

de manera que resultan:

$$\phi_1 = E_1/C \quad \text{y} \quad \phi_2 = E_2/C \quad (\text{I.49})$$

Las integrales (I.46), (I.47) y (I.48) se refieren al intervalo $(-1, 1)$ mediante los cambios de variables siguientes:

$$\Theta = (\pi/2) + (\pi/2)x \quad \text{y} \quad \Psi = (\pi) + (\pi)y \quad (\text{I.50})$$

Las expresiones finales para E_1 , E_2 y C se escriben:

$$E_1 = (\pi^2/2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m [(3\cos^2\theta - 1)/2] \cdot \exp(-W/KT) \cdot \text{sen}\theta P_i W_j \quad (\text{I.51})$$

$$E_2 = (\pi^2/2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (1 - \cos^2\theta) (2\text{sen}^2\Psi - 1) \cdot \exp(-W/KT) \cdot \text{sen}\theta P_i W_j \quad (\text{I.52})$$

$$C = (\pi^2/2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \exp(-W/KT) \cdot \text{sen} \Theta P_i W_j \quad (I.53)$$

donde $\Theta = (\pi/2) + (\pi/2)x_1$ y $\Psi = (\pi) + (\pi)y_2$

La Fig.I.5 muestra el diagrama de flujo del programa utilizado para calcular $\phi = \Delta n / \Delta n_s$.

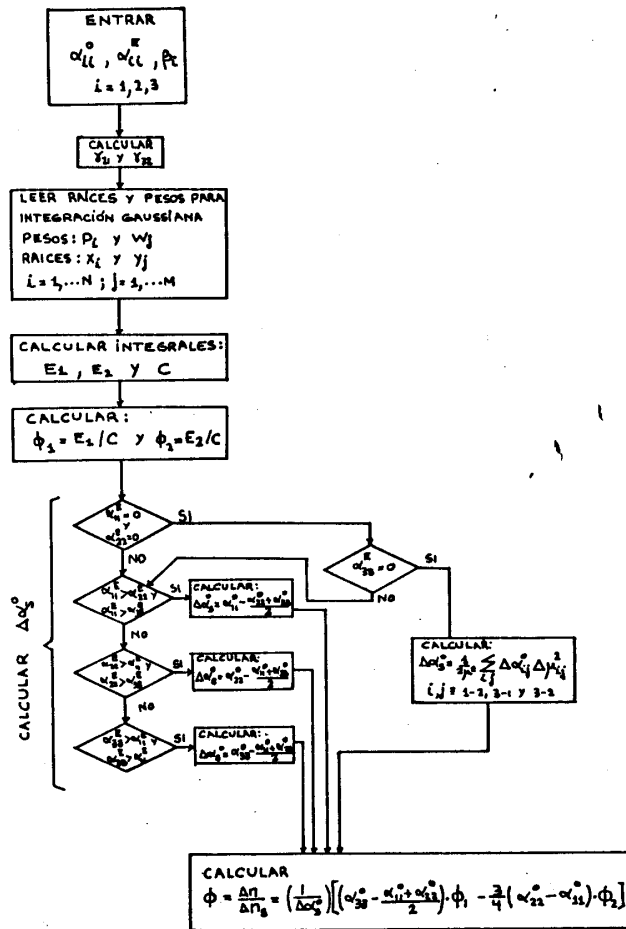


Figura I.5

Los datos de entrada son α^0_{ii} , α^E_{ii} y β_i con $i=1, 2, 3$.

Empleando $n=32$ y $m=64$ el error en el cálculo de las inte-

grales ϕ_1 y ϕ_2 es del orden del 1% en el peor de los casos, para una energía de orientación $W = 30KT$.

I.6. Transitorios de la birrefringencia eléctrica

Cuando se aplica a una solución un pulso rectangular de campo eléctrico se observan dos transitorios de birrefringencia eléctrica:

- 1.-La región de su crecimiento hasta alcanzar el estado estacionario.
- 2.-La región de su decaimiento después de suprimir el campo eléctrico.

Estos fenómenos se muestran en la Fig.I.6.

Si se aplica a la solución un pulso de campo eléctrico rectangular y luego que la birrefringencia eléctrica alcanza el estado estacionario, el campo eléctrico se invierte de sentido rapidamente, aparece un transitorio en la birrefringencia como puede verse en la Fig.I.7.

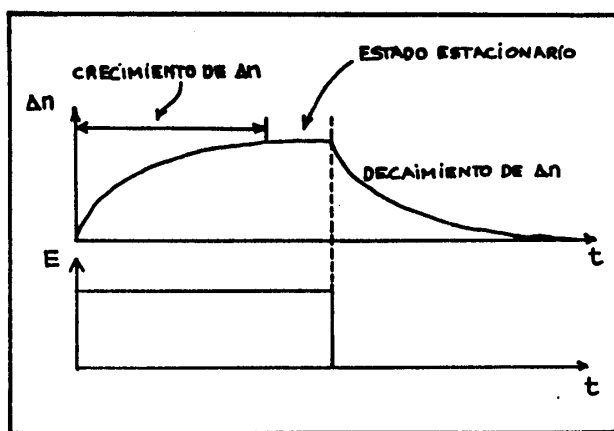


Figura I.6

El análisis cuantitativo de los transitorios de birrefringencia eléctrica indicados arriba, permite determinar ciertas características eléctricas e hidrodinámicas de las moléculas en solución.

I.6.1. Decaimiento de la birrefringencia eléctrica

El decaimiento de la birrefringencia eléctrica de una solución de partículas elipsoidales fué estudiada por DON RIDGEWAY <15>. Su análisis se basa en la teoría del movimiento Browniano de estas partículas realizado por F. PERRIN <16>.

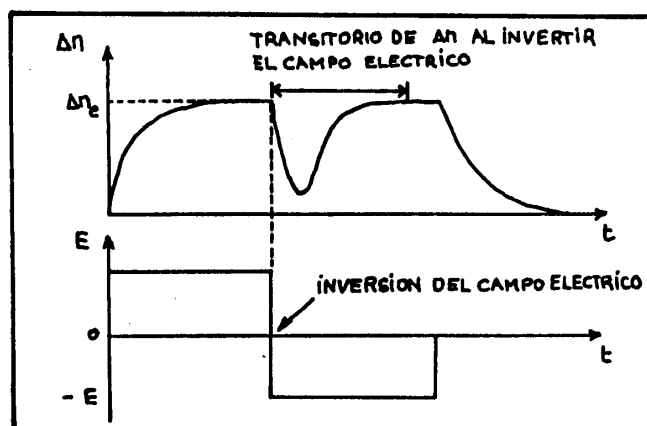


Figura I.7

Las propiedades hidrodinámicas del elipsoide se describen en función de los términos principales del tensor de fricción rotacional. El término C_{11} representa la cupla encontrada la cupla encontrada por la partícula en rotación estacionaria alrededor del eje $2a_1$ con velocidad angular unidad y se expresa de la siguiente manera <17>:

$$C_{11} = (16\pi\eta/3)[(a_j^2 + a_k^2)/(a_j^2\alpha_j + a_k^2\alpha_k)] \quad (\text{I.54})$$

(la terna i, j, k toma los valores 1,2,3; 2,1,3; 3,1,2). donde η es la viscosidad del medio y α_i la siguiente integral:

$$\alpha_i = \int_0^{\infty} \frac{d\lambda}{[(a_i^2 + \lambda)\Delta(\lambda)]} \quad i=1, 2, 3 \quad (\text{I.55})$$

con $\Delta(\lambda) = [(a_1^2 + \lambda)(a_2^2 + \lambda)(a_3^2 + \lambda)]^{1/2}$

Para un esferoide, con su eje de simetría a_3 , las integrales α_i tienen solución analítica⁽¹⁸⁾, resultando:

a) Esferoide prolado con $a_3 > a_2 = a_1$ y excentricidad:
 $e = [1 - (a_2/a_3)^2]^{1/2}$

$$\alpha_3 = [2/(a_1 a_2 a_3)] \cdot [(1 - e^2)/2e^3] \cdot \{\ln[(1+e)/(1-e)] - 2e\}$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = (1/2) [(2/a_1 a_2 a_3) - \alpha_3] \quad (\text{I.56})$$

b) Esferoide oblado con $a_3 < a_2 = a_1$ y excentricidad:
 $e = [(a_1/a_3)^2 - 1]^{1/2}$

$$\alpha_3 = [2/(a_1 a_2 a_3)] \cdot [(1 + e^2)/a^3] \cdot (e - e \operatorname{actg} e)$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = (1/2) \cdot [(2/a_1 a_2 a_3) - \alpha_3] \quad (\text{I.57})$$

PERRIN⁽¹⁸⁾ encuentra la ecuación diferencial de la difusión rotacional de un elipsoide. Procede de una manera similar a la que se describe a continuación.

Se considera al elipsoide fijo en el sistema de coordenadas x, y, z con sus ejes $2a_1, 2a_2, 2a_3$ y en la dirección de los versores i_1, i_2, i_3 . El sistema del laboratorio es el x', y', z' con su origen O' coincidente con el origen O del sistema x, y, z fijo en el elipsoide.

Los ángulos de Euler ϕ, θ, ψ determinan la orientación del elipsoide respecto del sistema del laboratorio.

Si el elipsoide con una orientación ϕ, θ, ψ sufre una rotación infinitesimal, esta puede descomponerse en tres rotaciones $d\alpha, d\beta$ y $d\gamma$ efectuadas alrededor de los ejes x, y, z . Estas rotaciones alrededor de los ejes del cuerpo se relacionan con las rotaciones $d\phi, d\theta$ y $d\psi$ alrededor de los ejes: z' , línea de nodos y z respectivamente, mediante la relación:

$$\begin{pmatrix} d\phi \\ d\theta \\ d\psi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{sen}\psi / \text{sen}\theta & \cos\psi / \text{sen}\theta & 0 \\ \cos\psi & -\text{sen}\psi & 0 \\ -\text{sen}\psi \text{ctg}\theta & -\cos\psi \text{cot}\theta & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\alpha \\ d\beta \\ d\gamma \end{pmatrix} \quad (\text{I.58})$$

Si se denomina q^1, q^2, q^3 a ϕ, θ, ψ respectivamente; x^1, x^2, x^3 a α, β, γ respectivamente y a_i^p a los términos de la matriz de arriba donde p expresa las filas e i las columnas, la expresión (42) resulta:

$$dq^p = \sum_{i=1}^3 a_i^p dx^i \quad (\text{I.59})$$

El vector corriente de difusión relativo al sistema de coordenadas angulares que mide las rotaciones en torno a los ejes del elipsoide se expresa:

$$i = -(\theta_{11}\partial U/\partial\alpha, \theta_{22}\partial U/\partial\beta, \theta_{33}\partial U/\partial\gamma) \quad (\text{I.60})$$

Con la notación ya indicada los términos de este vector se escriben

$$i_B = -\theta_{BB}\partial U/\partial x^B \quad B=1,2,3 \quad (\text{I.61})$$

Aquí θ_{11} representa los términos principales del tensor de difusión rotacional de la partícula que se vinculan a los términos principales del tensor de fricción rotacional mediante la relación de Einstein

$$\theta_{11} = KT/C_{11} \quad (\text{I.62})$$

$U(\alpha, \beta, \gamma)$ es la densidad de probabilidad de presencia del elipsoide en el instante t en un entorno diferencial alrededor de la posición α, β, γ .

Respecto al sistema de coordenadas ϕ, θ, ψ la expresión (I.61) se transforma de la siguiente manera

$$i^{\rho} = \theta^{\rho\sigma} \partial U / \partial q^{\sigma} \quad (\text{I.63})$$

con

$$\theta^{\rho\sigma} = \sum_{B=1}^3 \rho_{AB} \sigma_{AB} \theta_{BB} \quad (\text{I.64})$$

La ecuación de difusión para el movimiento browniano de rotación de un elipsoide se enuncia de la siguiente manera: La derivada con respecto al tiempo de la densidad de probabilidad $U(\phi, \theta, \psi)$ es igual a la divergencia cambiada de signo del vector corriente de difusión.

La divergencia del vector i se expresa

$$\nabla \cdot i = (1/g^{1/2}) (\partial / \partial q^1) [i^1 g^{1/2}] \quad (\text{I.65})$$

donde g es el determinante de la matriz g_{ij} dada por la relación

$$(dx^1)^2 + (dx^2)^2 + (dx^3)^2 = g_{ij} dq^i dq^j \quad (\text{I.66})$$

es decir

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cos\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \cos\theta & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad g = |g_{ij}| = \text{sen}^2\theta \quad (\text{I.67})$$

La ecuación de difusión será pues

$$\partial U / \partial t = (1/\text{sen}\theta) (\partial / \partial q^{\rho}) [\text{sen}\theta \cdot i^{\rho}] \quad (\text{I.68})$$

Reemplazando en ella la expresión (I.63) para i^{ρ} con los $\theta^{\rho\sigma}$ dados en (I.64) y los términos a_{AB} dados en (I.58), resulta la siguiente ecuación diferencial para la difusión rotacional de un elipsoide:

$$\partial U / \partial t = (\theta_{11} \cos 2\psi + \theta_{22} \text{sen} 2\psi) \partial^2 U / \partial \theta^2 + (\theta_{11} \text{sen}^2 + \theta_{22} \cos 2\psi) \dots$$

$$\begin{aligned}
& [\cot\theta \partial U / \partial \theta + (1/\sin^2\theta) \partial^2 U / \partial \phi^2 + \cot^2\theta \partial^2 U / \partial \psi^2 - 2\cot\theta / \sin\theta \partial^2 U / \partial \psi \partial \phi] + \\
& \Theta_{33} \partial^2 U / \partial \psi^2 + 2(\Theta_{11} - \Theta_{33})(\cos\psi \sin\psi / \sin\theta) \{ \partial^2 U / \partial \theta \partial \phi - \cos\theta \partial^2 U / \partial \theta \partial \psi + \\
& + [(1 + \cos^2\theta) / 2 \sin\theta] \partial U / \partial \psi - \cot\theta \partial U / \partial \phi \} \quad (I.69)
\end{aligned}$$

Para el caso particular de simetría alrededor de uno de los ejes del elipsoide (por ejemplo el a_3) $\Theta_{11} = \Theta_{22}$ y U es independiente de ψ porque todas las orientaciones alrededor de a_3 son físicamente equivalentes. Si además se considera que U tiene simetría axial normal a la dirección de medida de la birrefringencia eléctrica, por ejemplo simetría en torno al eje z' del laboratorio, U se hace independiente de ϕ . Esto se cumple cuando se aplica a una solución un campo eléctrico uniforme en la dirección z' . Con estas restricciones la ecuación (I.69) queda de la siguiente manera:

$$\partial U / \partial t = \Theta_{11} (\partial^2 U / \partial \theta^2 + \cot\theta \partial U / \partial \theta) \quad (I.70)$$

Esta ecuación fue obtenida y resuelta por BENOIT ⁽¹⁸⁾.

DON RIDGEWAY ⁽¹⁵⁾ emplea tres sistemas de referencia:

- 1) El sistema del laboratorio ($1', 2', 3'$).
- 2) Un sistema fijo a los ejes geométricos de la partícula en el instante en que se anula el campo eléctrico, ($1, 2, 3$).
- 3) Un nuevo sistema que se mueve con la partícula, con sus ejes paralelos a los de la misma en todo instante, ($1'', 2'', 3''$).

Si x es un vector fijo en la partícula referido al sistema ($1, 2, 3$), x' y x'' el mismo vector pero referido a los sistemas ($1', 2', 3'$) y ($1'', 2'', 3''$) respectivamente, se definen las matrices de transformación A y C tales que verifican las expresiones siguientes:

$$x = Ax' \quad \text{y} \quad x'' = Cx \quad (I.71)$$

Estas definiciones implican que la matriz de transformación

del sistema fijo en la partícula (1,2,3) al sistema del laboratorio es AC.

F. PERRIN ⁽¹⁸⁾ deduce directamente de la ecuación de difusión (I.68) los valores medios (dependientes del tiempo) de los cosenos directores de los ejes del elipsoide (1,2,3) con relación a los ejes del sistema del laboratorio (1',2',3'). Allí emplea la condición inicial, que en promedio los ejes de la partícula coinciden para $t=0$ con los ejes de la celda de Kerr. Esta condición no es satisfecha por la distribución inicial de partículas, esto es $\langle a_{1j} \rangle = \delta_{1j}$, excepto para un campo eléctrico infinito. En cambio los elementos de la matriz C cumplen inicialmente la condición $c_{1j} = \delta_{1j}$. Es así que los resultados de Perrin dan directamente $\langle c_{1j} c_{k1} \rangle$, magnitudes que se emplean en el cálculo siguiente. Este es el motivo de la introducción de la matriz C.

Don Ridgeway encuentra la expresión para el decaimiento de la birrefringencia eléctrica, aplicando la teoría de dispersión de luz de Rayleigh-Gans. Aquí se encuentra el mismo resultado reemplazando en la ecuación (I.20), que da la birrefringencia eléctrica en el estado estacionario según el modelo de HOLCOMB y TINOCO ⁽⁹⁾, a la matriz A por la matriz CA, de lo que resulta:

$$\Delta n = (2\pi c_1/n) \sum_i \sum_j \alpha c_{1i} \langle a_{3j}^2 - a_{1j}^2 \rangle \langle c_{j1}^2 \rangle \quad (I.72)$$

DON RIDGEGAY en la referencia ⁽¹⁵⁾ no calcula los promedios $\langle a_{3j}^2 - a_{1j}^2 \rangle$ para un modelo particular. Aquí los expresamos en términos de las funciones ϕ_1 (I.23) y ϕ_2 (I.24) siguiendo el modelo general de Holcomb y Tinoco.

La ecuación (I.72) se transforma para dar:

$$\Delta n = (2\pi c_1/n) [S_1 \phi_1 - S_2 \phi_2] \quad (I.73)$$

donde S_1 y S_2 son funciones de los términos principales de los tensores de polarizabilidad óptica y de fricción rotacional de la partícula y tienen la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
S_1 = & \exp(-6\theta-t) \left\{ (1/2)[\alpha_{33} - (\alpha_{11} + \alpha_{22})/2] + \right. \\
& (\theta_1/3)[\alpha_{22} - (\alpha_{11} + \alpha_{33})/2] + (\theta_2/3)[\alpha_{11} - (\alpha_{22} + \alpha_{33})/2] + \\
& \left. (\theta_3/3)[\alpha_{33} - (\alpha_{11} + \alpha_{22})/2] \right\} + \exp(-6\theta+t) \cdot \\
& \left\{ (1/2)[\alpha_{33} - (\alpha_{11} + \alpha_{22})/2] - (\theta_1/3)[\alpha_{22} - (\alpha_{11} + \alpha_{33})/2] - \right. \\
& \left. (\theta_2/3)[\alpha_{11} - (\alpha_{22} + \alpha_{33})/2] - (\theta_3/3)[\alpha_{33} - (\alpha_{11} + \alpha_{22})/2] \right\}
\end{aligned} \tag{I.74}$$

$$\begin{aligned}
S_2 = & (3/4)\exp(-6\theta-t) \left\{ (1/2)(\alpha_{22} - \alpha_{11}) + (\theta_1/2)(\alpha_{33} - \alpha_{11}) + \right. \\
& \left. (\theta_2/3)(\alpha_{22} - \alpha_{33}) + (\theta_3/3)(\alpha_{11} - \alpha_{22}) \right\} + (3/4)\exp(-6\theta+t) \cdot \\
& \left\{ (1/2)(\alpha_{22} - \alpha_{11}) - (\theta_1/3)(\alpha_{33} - \alpha_{11}) - (\theta_2/3)(\alpha_{22} - \alpha_{33}) - \right. \\
& \left. (\theta_3/3)(\alpha_{11} - \alpha_{22}) \right\}
\end{aligned} \tag{I.75}$$

Aquí θ_1 , R , P^2 y θ_{\pm} se expresan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
\theta_1 = & [(KT/C_{11}) - R] / [2(R^2 - P^2)^{1/2}] & R = (1/3) \sum_1 KT/C_{11} \\
P^2 = & (1/3) \sum_{i>j} (KT)^2 / (C_{11} \cdot C_{jj}) & \theta_{\pm} = R \pm (R^2 - P^2)^{1/2}
\end{aligned} \tag{I.76}$$

Para partículas esferoidales ($a_1 = a_2 \neq a_3$) $C_{11} = C_{22} \neq C_{33}$ y las definiciones (I.76) implican que

$$\begin{aligned}
\theta_1 = \theta_2 = & 1/2 \quad , \quad \theta_3 = -1 \\
\text{y} \quad \theta_+ = & \theta_{11} \quad , \quad \theta_- = (\theta_{11} + 2\theta_{33})/3
\end{aligned} \tag{I.77}$$

Si además $\alpha_{011} = \alpha_{022} \neq \alpha_{033}$, la birrefringencia de la solución decae en una forma exponencial combinada con los tiempos de relajación siguientes:

$$1/(6\theta_{11}) \quad \text{y} \quad 1/[2(\theta_{11} + 2\theta_{33})] \quad (\text{I.78})$$

pero si la polarizabilidad óptica de las partículas poseen simetría cilíndrica, esto es $\alpha_{011} = \alpha_{022} \neq \alpha_{033}$, las funciones S_1 y S_2 valen

$$S_1 = \exp(-6\theta_{11}t)[\alpha_{033} - \alpha_{011}]$$

$$S_2 = 0 \quad (\text{I.79})$$

y el decaimiento de la birrefringencia eléctrica se expresa

$$\Delta n = (2\pi c_1/n)(\alpha_{033} - \alpha_{011}) \phi_1 \exp(-6\theta_{11}t) \quad (\text{I.80})$$

De las ecuaciones (I.73) a (I.76) conjuntamente con las ecuaciones (I.23) y (I.24) se desprenden las siguientes características del decaimiento de la birrefringencia eléctrica:

1 Ω A través de las funciones ϕ_1 y ϕ_2 depende de las propiedades eléctricas de las moléculas, esto es de $\vec{\alpha}^E$ y μ , y de la intensidad de campo eléctrico.

2 Ω A través de las funciones S_1 y S_2 el decaimiento de la birrefringencia depende de las propiedades ópticas ($\vec{\alpha}^O$) e hidrodinámicas (C_{11}) de las moléculas

Aquí presentamos un ejemplo que muestra como para ciertas características moléculares, no solo aparece una inversión en el signo de la birrefringencia en el estado estacionario al aumentar el campo eléctrico $\langle E \rangle$, sino también en los transitorios de birrefringencia que siguen a la supresión de dicho campo.

Se considera que las moléculas tienen las siguientes características:

Simetría cilíndrica para sus propiedades hidrodinámicas

$$C_{11}=C_{22}=1.449 \times 10^{-17} \text{ gcm}^2\text{s}^{-1}, \quad C_{33}=6.376 \times 10^{-17} \text{ gcm}^2\text{s}^{-1}$$

Simetría cilíndrica para su polarizabilidad eléctrica, es decir $\gamma_{21} = 0$ y $\gamma_{32} = 0$.

El momento dipolar permanente es perpendicular al eje 3, ($\mu = (\mu_1, 0, 0)$).

Se verifica la siguiente relación entre las propiedades eléctricas:

$$\beta_{12}^2 = 25 \gamma_{32}$$

Los términos principales del tensor polarizabilidad óptica se relacionan de la siguiente manera:

$$\alpha^{\circ 22}/\alpha^{\circ 11} = 1,5 \quad \text{y} \quad \alpha^{\circ 33}/\alpha^{\circ 11} = 0,3256$$

Mediante el programa cuyo diagrama de flujo se muestra en la Fig.I.5 se calculó $\Delta n/\Delta n_0$ en función de β_{12}^2 (ver Fig.I.8).

En la Fig.I.9 se exhiben el transitorio ocurrido después de suprimir el campo eléctrico para el caso siguiente:

β_{12}^2	ϕ_1	ϕ_2
50	-.2213	.5829

Sistema polidisperso:

Para una solución conteniendo partículas con un eje de simetría común para sus propiedades eléctricas, ópticas e hidrodinámicas, pero de varias longitudes, el decaimiento de la birrefringencia está dado por la expresión

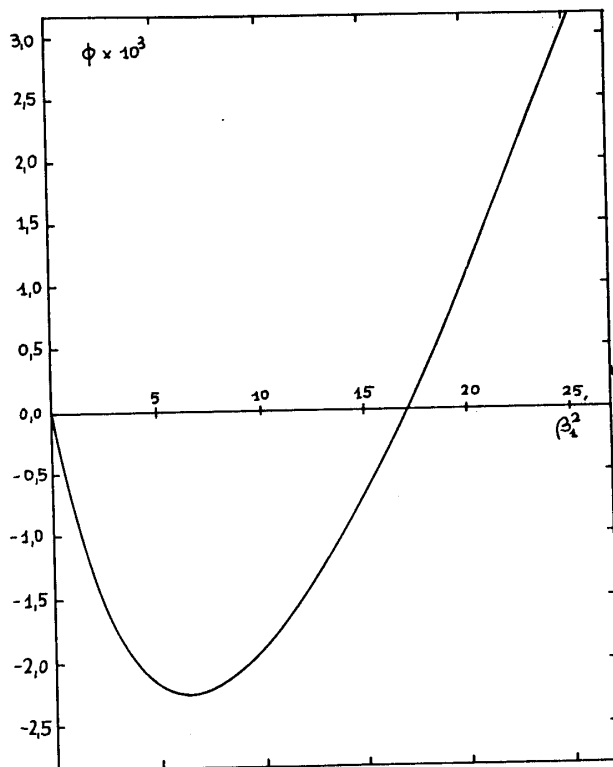


Figura I.8

$$\Delta n = \sum_i n_{e1} \exp(-t/\tau_i) \quad (\text{I.81})$$

donde Δn_{e1} es la contribución de la i -ésima especie a la birrefringencia a $t=0$ y τ_i es el tiempo de relajación de la misma. La expresión (I.81) es válida para soluciones diluidas (18).

YOSHIOKA y WATANABE (20) calculan el siguiente tiempo de relajación promedio

$$\begin{aligned} \langle \tau \rangle &= \left[\sum_i \tau_i \Delta n_{e1} \right] / \left[\sum_i \Delta n_{e1} \right] = \\ &= \int_0^{\infty} (\Delta n / \Delta n_e) dt \end{aligned} \quad (\text{I.82})$$

donde $\Delta n_e = \sum_i \Delta n_{e,i}$ es la birrefringencia de la solución polidispersa en el instante $t=0$.

Esta última expresión surge de integrar la ecuación (I.81) con respecto al tiempo entre los límites cero e infinito. Ella indica que el área total debajo de la curva, $\Delta n / \Delta n_e$ en función del tiempo, es igual a $\langle \tau \rangle$. Si el decaimiento se mide después de aplicar un campo eléctrico muy grande (con Δn próxima a Δn_e) el tipo de promedio es en peso.

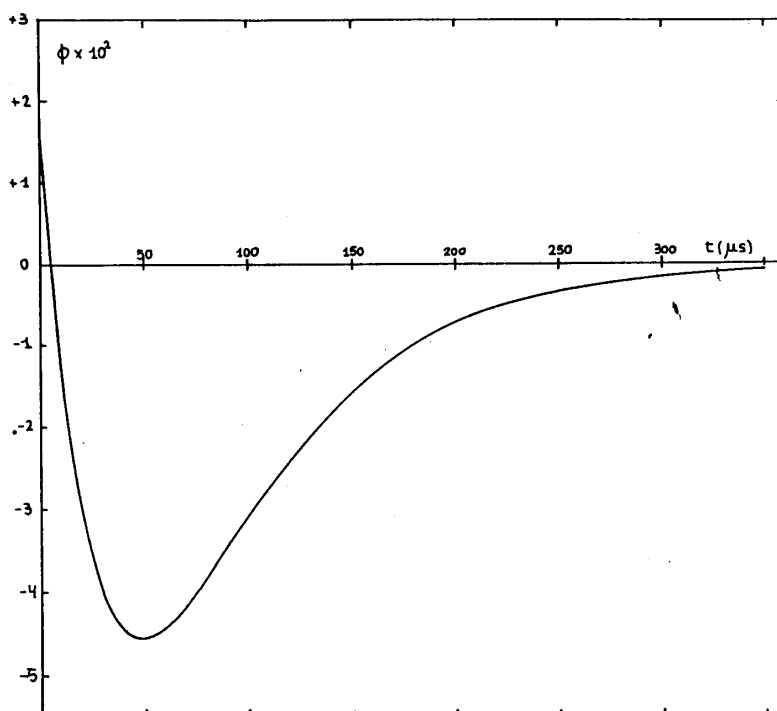


Figura I.9

I.6.2. Crecimiento de la birrefringencia eléctrica

El análisis del crecimiento de la birrefringencia eléctrica requiere el conocimiento de la ecuación de difusión que describe el movimiento browniano de rotación de partículas elipsoidales, en presencia de un campo eléctrico orientador. Esta ecuación fue obtenida por F. PERRIN en la referencia (1^o). El elipsoide tiene, respecto a su sistema

(1,2,3), un momento dipolar $\mu=(\mu_1,\mu_2,\mu_3)^t$ y un tensor polarizabilidad eléctrica con términos principales $\alpha^{E_{11}}$. El campo eléctrico está dirigido según el eje z' del sistema del laboratorio. Referido al sistema del elipsoide este campo vale:

$$A \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{sen}\theta \text{sen}\psi \\ \text{sen}\theta \text{cos}\psi \\ \text{cos}\theta \end{pmatrix} \cdot E \quad (\text{I.83})$$

y la energía de interacción es:

$$W = -\mu \cdot E - (1/2) E \cdot \overleftarrow{\alpha}^E \cdot E = -(\mu_1 \text{sen}\theta \text{sen}\psi + \mu_2 \text{sen}\theta \text{cos}\psi + \mu_3 \text{cos}\theta) E \\ - (1/2) E^2 (\alpha^{E_{11}} \text{sen}^2\theta \text{sen}^2\psi + \alpha^{E_{22}} \text{sen}^2\theta \text{cos}^2\psi + \alpha^{E_{33}} \text{cos}^2\theta) \quad (\text{I.84})$$

El momento del par de fuerzas que actúa sobre la partícula puede escribirse en la forma

$$M_1 = -\partial W / \partial q^{\sigma} \cdot \partial q / \partial x^1 = -a_1^{\sigma} \cdot \partial W / \partial q^{\sigma} \quad (\text{I.85})$$

Si esta cupla se encuentra constantemente en equilibrio con la originada por la fricción debida a la viscosidad, las velocidades angulares alrededor de los ejes del elipsoide resultan

$$\omega_B = dx^B / dt = M_B / C_{BB} \quad B=1,2,3 \quad (\text{I.86})$$

Mientras que en el sistema de ángulos de Euler se escriben

$$\omega^{\rho} = dq^{\rho} / dt = \sum_{i=1}^3 a_i^{\rho} dx^i / dt = \\ \sum_{i=1}^3 a_i^{\rho} (M_i / C_{11}) = - \sum_{i=1}^3 (a_i^{\rho} a_i^{\sigma} / C_{11}) \partial W / \partial q^{\sigma} \quad (\text{I.87})$$

Estas velocidades angulares determinan una "corriente de convección" con componentes, $U\omega^p$, que se suma a la corriente de difusión originada por el movimiento browniano y resulta la ecuación diferencial siguiente

$$\partial U/\partial t = (1/g^{1/2})\partial/\partial q^p [g^{1/2}(\Theta^{\alpha p} \partial U/\partial q^{\alpha} - U\omega^p)] \quad (I.88)$$

Para el caso particular de una molécula con un eje de simetría común para sus propiedades eléctricas, ópticas e hidrodinámicas y con un momento dipolar permanente μ a lo largo de dicho eje, esto es:

$$\Theta_{11} = \Theta_{22} \neq \Theta_{33} ; \alpha_{11}^{\epsilon,0} = \alpha_{22}^{\epsilon,0} \neq \alpha_{33}^{\epsilon,0} \quad \text{y} \quad \mu = (0, 0, \mu_3) \quad (I.89)$$

la ecuación (I.88) se escribe de la siguiente manera

$$\partial U/\partial t = \Theta_{11} \cdot (\partial^2 U/\partial \theta^2 + \cot \theta \partial U/\partial \theta) - \text{div}(UM/C_{11}) \quad (I.90)$$

donde $M = (M_1^2 + M_2^2)^{1/2}$ se expresa

$$M = -\mu_3 E \sin \theta - (\alpha_{33}^{\epsilon,0} - \alpha_{11}^{\epsilon,0}) E^2 \sin \theta \cos \theta \quad (I.91)$$

M. MATSUMOTO y otros ⁽²¹⁾ resuelven la ecuación (I.90) usando el método de perturbación para obtener la función de distribución angular de las partículas y con estas calculan los transitorios de birrefringencia que ocurren al aplicar un pulso de campo eléctrico rectangular y al invertir el sentido del mismo. Los cálculos los realizan hasta la perturbación de cuarto orden en el caso general y hasta la perturbación de sexto orden en el caso de orientación por momento permanente puro.

La condición inicial para el caso de crecimiento de la birrefringencia es

$$U(\cos \theta, t=0) = 1/(4\pi) \quad (\text{orientación al azar}) \quad (I.92)$$

mientras que la función de distribución correspondiente a la inversión del campo eléctrico se encuentra reemplazando en el tratamiento del crecimiento de la birrefringencia a E por $-E$ y aplicando la condición inicial

$$U(\cos\theta, t=0) = \exp(-W/KT) / \int_{\Omega} \exp(-W/KT) d\Omega \quad (I.83)$$

donde W es la energía de interacción entre la la partícula y el campo eléctrico.

Si a las condiciones particulares anteriores dadas por las expresiones (I.89) se cambia el momento dipolar permanentemente por el mas general

$$\mu = (\mu_1, \mu_2, \mu_3)$$

la ecuación diferencial (I.88) resulta

$$\begin{aligned} \partial U / \partial t = & (\theta_{11} / \text{sen}\theta) \partial / \partial \theta (\text{sen}\theta \partial U / \partial \theta) + \\ & (\theta_{11} \text{ctg}^2\theta + \theta_{33}) \partial^2 U / \partial \psi^2 + (1 / \text{sen}\theta) \partial / \partial \theta (\text{sen}\theta \cdot U \partial W / \partial \theta) (1 / C_{11}) + \\ & \partial / \partial \psi \{ U \partial W / \partial \psi [(1 / C_{11}) \text{ctg}^2\theta + (1 / C_{33})] \} \end{aligned} \quad (I.94)$$

Esta ecuación fué resuelta por I. TINOCO (22) usando un método de perturbación. Calcula el crecimiento de la birrefringencia eléctrica considerando solo términos de hasta E^2 en sus desarrollos.

I.6.3. Inversión del campo eléctrico

I. TINOCO y K. YAMAOKA (23), amplian el análisis anterior, agregando el caso del transitorio que ocurre al invertir el campo eléctrico. Consideran además la posibilidad de una polarizabilidad inducida lenta con un tiempo de crecimiento y decaimiento del orden del tiempo de relajación de las partículas debido a la difusión rotacional.

Contrariamente al trabajo de M. MATSUMOTO y otros (21),

éste es válido para de campos eléctricos pequeños ($W \ll KT$).

A continuación presentamos los resultados de la referencia (23).

IA. Crecimiento

(a) $5\theta_{11} \neq \theta_{33}$

$$A = \Delta n / \Delta n_e = 1 - [3p_3 / 2(p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp(-2\theta_{11}t) + \\ + [6\theta_{11} / (5\theta_{11} - \theta_{33})] [p_1 / (p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp[-(\theta_{11} + \theta_{33})t] + \\ + [p_3 / 2 + p_1 - q - 6\theta_{11}p_1 / (5\theta_{11} - \theta_{33})] [1 / (p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp(-6\theta_{11}t) \quad (I.95)$$

(b) $5\theta_{11} = \theta_{33}$

$$B = 1 - [3p_3 / 2(p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp(-2\theta_{11}t) + \\ + [(p_3 / 2 + p_1 - q + 6p_1\theta_{11}t) / (p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp(-6\theta_{11}t) \quad (I.96)$$

II.A Inversión

(a) $5\theta_{11} = \theta_{33}$

$$C = 1 - [3p_3 / (p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp(-2\theta_{11}t) + \\ + [12\theta_{11} / (5\theta_{11} - \theta_{33})] [p_1 / (p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp[-(\theta_{11} + \theta_{33})t] + \\ + [3p_3 - 12p_1\theta_{11} / (5\theta_{11} - \theta_{33})] [1 / (p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp(-6\theta_{11}t) \quad (I.97)$$

(b) $5\theta_{11} = \theta_{33}$

$$D = 1 - [3p_3 / (p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp(-2\theta_{11}t) + \\ + [(3p_3 + 12p_1\theta_{11}t) / (p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp(-6\theta_{11}t) \quad (I.98)$$

Si existe un momento dipolar inducido lento las ecuaciones anteriores se modifican sumando los siguientes términos:

(a) $6\theta_{11}t_3 \neq 1$; $6\theta_{11}t_1 \neq 1$

$$E = -[6\theta_{11}t_3q_3 / (6\theta_{11}t_3 - 1)(p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp(-t/t_3) + \\ + [6\theta_{11}t_1q_1 / (6\theta_{11}t_1 - 1)(p_3 - p_1 + q)] \cdot \exp(-t/t_1) +$$

$$+[6\theta_{11t_3}q_3/(6\theta_{11t_3}-1)-6\theta_{11t_1}q_1/(6\theta_{11t_1}-1)] \cdot [1/(p_3-p_1+q)].\exp(-6\theta_{11t}) \quad (\text{I.99})$$

$$(b) \quad 6\theta_{11t_3} = 1; \quad 6\theta_{11t_1} = 1$$

$$F = -[6\theta_{11t}(q_3-q_1)/(p_3-p_1+q)].\exp(-6\theta_{11t}) \quad (\text{I.100})$$

donde:

Δn_e = birrefringencia eléctrica en el estado estacionario para un campo eléctrico determinado.

$$p_1 = (\mu_1^2 + \mu_2^2) / 2(KT)^2$$

$$p_3 = (\mu_3 / KT)^2$$

K = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

KT para $j = 1$ o 3

La polarizabilidad eléctrica a lo largo de los ejes de simetría ($j=3$) y transversal ($j=1$), se escriben de la siguiente manera:

$$\alpha^{E_{jJ}}(t) = \alpha^{E_{jJ}} + (\alpha_1)^{E_{jJ}} [1 - \exp(-t/t_j)] \quad (\text{I.101})$$

$\alpha^{E_{jJ}}$ representa la componente rápida, con tiempo de relajación mucho menor que los tiempos correspondientes a la difusión rotacional de las moléculas.

$(\alpha_1)^{E_{jJ}}$ simbolizan las contribuciones a la polarizabilidad eléctrica lenta, con tiempo de relajación, t_j , del orden de los tiempos de relajación de la difusión rotacional.

Se definen los parámetros:

$$q = (\alpha^{E_{33}} - \alpha^{E_{11}}) / KT$$

$$q(t) = [\alpha^{E_{33}}(t) - \alpha^{E_{11}}(t)] / KT \quad (\text{I.102})$$

En la Fig. I.10 se muestra el diagrama de flujo del programa escrito para efectuar el cálculo de los transitorios de la birrefringencia eléctrica.

Si existen momentos dipolares inducidos lentos $\Delta n / \Delta n_e$ vale

crecimiento:

$$\begin{aligned} \text{si } \delta_{11}t_3 \neq 1; \delta_{11}t_1 \neq 1 \quad & AL = A + E \quad (5\theta_{11} \neq 33) \\ & BL = B + E \quad (5\theta_{11} = 33) \\ \text{si } \delta_{11}t_3 = 1; \delta_{11}t_1 = 1 \quad & AL = A + F \quad (5\theta_{11} \neq 33) \\ & BL = B + F \quad (5\theta_{11} = 33) \end{aligned}$$

(I.103)

inversión:

$$\begin{aligned} \text{si } \delta_{11}t_3 \neq 1; \delta_{11}t_1 = 1 \quad & CL = C + E \quad (5\theta_{11} \neq 33) \\ & DL = D + E \quad (5\theta_{11} = 33) \\ \text{si } \delta_{11}t_3 = 1; \delta_{11}t_1 = 1 \quad & CL = C + F \quad (5\theta_{11} \neq 33) \\ & DL = D + F \quad (5\theta_{11} = 33) \end{aligned}$$

(I.104)

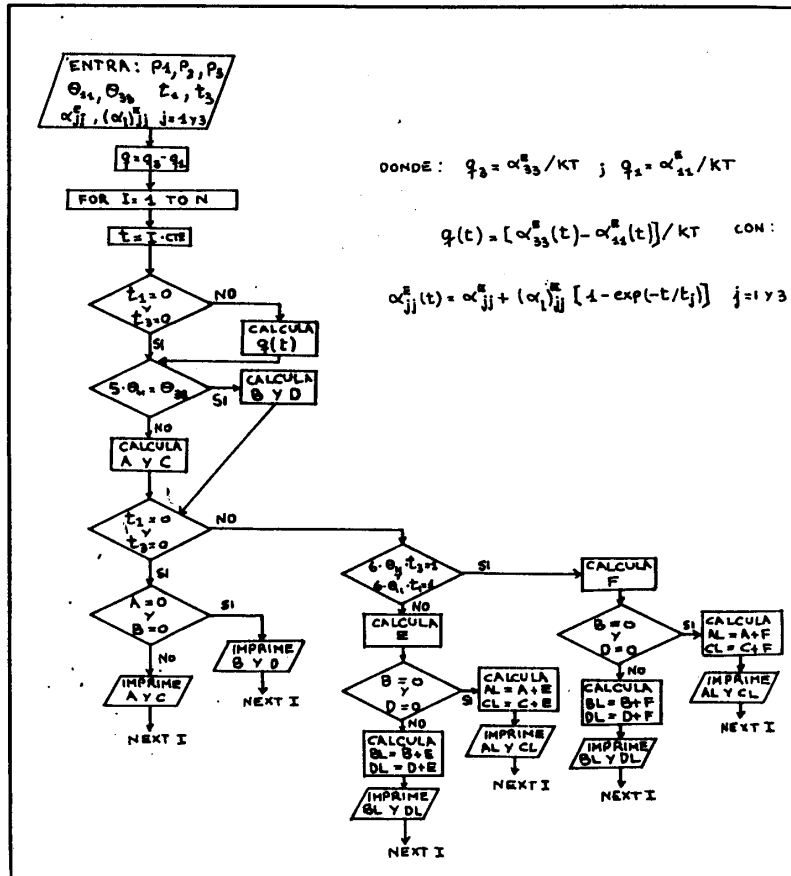


Figura I.10