

Санкт-Петербургский Государственный Университет

---

на правах рукописи

**Петров Михаил Павлович**

**ИЗУЧЕНИЕ РАССЕЯНИЯ СВЕТА  
ДИСПЕРСНЫМИ СИСТЕМАМИ  
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 01.04.07 - ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель  
проф., доктор ф.-м. наук  
В.В. Войтылов

Санкт-Петербург

2014

# Оглавление

<b>Оглавление</b>	<b>3</b>
<b>Введение</b>	<b>4</b>
<b>1 Типы оптической анизотропии дисперсных систем в электрическом поле</b>	<b>10</b>
1.1 Рассеяние света оптическими неоднородностями . . . . .	10
1.2 Электрооптические эффекты в оптически неоднородных средах . . . . .	39
1.3 Выводы . . . . .	49
<b>2 Влияние электрического поля на характеристики рассеянного дисперсными системами света</b>	<b>51</b>
2.1 Введение . . . . .	51
2.2 Методика и техника эксперимента . . . . .	54
2.3 Изучение рассеяния в коллоидах алмаза и графита . . . . .	61
2.4 Рассеяния света взвесью нанотрубок гидросиликата никеля и коллоидом гетита	70
2.5 Выводы . . . . .	78
<b>3 Изучение электрической поляризуемости и размеров частиц в полидисперсных системах методом светорассеяния в электрическом поле</b>	<b>80</b>
3.1 Введение . . . . .	80
3.2 Стационарные эффекты и их релаксация . . . . .	81
3.3 Водный коллоид алмаза . . . . .	86
3.4 Водный коллоид графита . . . . .	95
3.5 Взвесь нанотрубок гидросиликата никеля в воде . . . . .	99

3.6	Водный коллоид гетита . . . . .	107
3.7	Выводы . . . . .	110
<b>4</b>	<b>Изучение полидисперсности в системах с высокой электропроводностью и низкой агрегативной устойчивостью</b>	<b>112</b>
4.1	Введение . . . . .	112
4.2	Влияние частоты внешнего электрического поля на рассеяние света дисперсными системами . . . . .	113
4.3	Техника для изучения светорассеяния в полях переменной частоты . . . . .	114
4.4	Экспериментальные результаты . . . . .	120
4.5	Выводы . . . . .	123
	<b>Заключение</b>	<b>124</b>
	<b>Литература</b>	<b>127</b>

# Введение

Изучение рассеяния света внесло значительный вклад в представления о конденсированном состоянии вещества. Исследования индикатрис, интенсивности, поляризации и деполяризации рассеянного света были незаменимы при определении строения молекул и структуры газообразной, жидкой и твердой фаз вещества. В исследованиях конформации и жесткости макромолекул светорассеяние растворов полимеров - это незаменимый метод. При изучении дисперсных систем метод светорассеяния также информативен, однако, в применении к таким системам метод развит существенно слабее. Это связано со сложностью описания рассеяния света системой частиц, соизмеримых с длиной световой волны и различающихся в большинстве случаев по размерам и форме. Решение задачи, позволяющей связать характеристики рассеянного светом системы с характеристиками ее частиц можно упростить, если при исследовании создавать ориентационную упорядоченность частиц внешними электрическими полями и исследовать электрооптические свойства систем, обусловленные светорассеянием.

Электрооптические исследования начались с изучения двойного лучепреломления, и именно благодаря им были получены современные знания о поляризуемостях и дипольных моментах большинства молекул и макромолекул в растворах. Методы электрооптики, связанные с измерением оптической анизотропии молекулярных сред - мощный аппарат современной молекулярной оптики. Наряду с изменением показателя преломления конденсированных сред в электрическом поле может меняться и становиться зависимым от поляризации света их коэффициент поглощения и экстинкции проходящего света, а также энергия рассеянного света. Последняя особенность конденсированных сред наиболее ярко проявляется в жидких дисперсных системах, содержащих частицы нано и микрометровых размеров, так как такие частицы, взвешенные в жидкости, рассеивают свет существенно интенсивнее, чем макромолекулы или малые молекулы. Следует отметить, что ориентация частиц такой величины мо-

жет меняться в широких пределах электрическими полями не превышающими 1 – 2 кВ/см. Количественные измерения характеристик прошедшего и рассеянного света во времени и от характеристик поля могут быть широко использованы при электрооптическом определении геометрических, структурных и электрических параметров нано и микроразмерных частиц и структур. Еще одна область использования электрооптических методов связана с диагностикой межфазных границ, а именно их адсорбционных и электрических свойств.

### **Актуальность темы исследования**

Для определения размеров частиц и распределения по ним, необходимых при развитии современных нанотехнологий, используются методы малоуглового и динамического рассеяния света. Использование электрических полей позволило определить электрические характеристики частиц и их поверхности. Электрооптический подход, связанный с измерением относительных изменений интенсивности рассеяния под действием поля был использован для определения размеров и анизотропии поляризуемости малых (менее микрона) объектов, и исследования процессов их изменения при различных воздействиях на них. Однако, в электрооптике остается много нерешенных вопросов. К примеру, молекулы и макромолекулы могут образовывать полужесткие сильно рассеивающие свет структуры, что связано с переходом исследуемых систем из состояния истинного раствора в систему коллоидного типа. Изучение физических свойств таких нанодисперсных систем требует комплексного подхода, а описание процессов перехода от молекулярных систем к коллоидным на сегодняшний день не завершено. По этой причине дальнейшее изучение оптических свойств систем, содержащих малые частицы при различной степени их ориентационной упорядоченности, является актуальной задачей, от решения которой зависит развитие новых методов анализа и контроля жидких и газообразных нанодисперсных систем.

### **Цель работы**

Разработка комплексного подхода изучения рассеяния света и наведенных электрическим полем его изменений в системах, содержащих оптические неоднородности, соизмеримые с длиной световой волны, позволяющего определять геометрические и электрические параметры

этих неоднородностей.

## **Основные задачи, решаемые в работе**

- 1 Определение степени применимости основных характеристик, таких как индикатрисы, степень деполяризации, интенсивность поляризованной и деполяризованной компонент рассеянного света к изучению реальных полидисперсным системам, и входящих в них частиц и агрегатов из них. Выявление общих закономерностей изменений этих характеристик под воздействием внешнего электрического поля.
- 2 Разработка единого комплекса электрооптических методов, включая рассеяние света в электрическом поле, позволяющих изучать полидисперсность систем, поляризуемость и электрические характеристики поверхности частиц.
- 3 Использование этого комплекса методов для исследования нескольких жидких дисперсных систем, частицы которых существенно различаются по оптическим и геометрическим свойствам.
- 4 Определение характеристик рассеяния, которые могут быть эффективно использованы при изучении процессов агрегации частиц, как в электрическом поле, так и без него.

## **Практическая значимость работы**

Практическая значимость работы состоит в разработке экспериментальных методов и аппаратуры, связанных с измерением рассеяния, позволяющих проводить диагностику и сертификацию дисперсных систем, используемых в нанотехнологиях и представляющих интерес для науки, промышленности и медицины.

## **Положения, выносимые на защиту**

- 1 Разработана методика комплексных электрооптических исследований светорассеяния в дисперсных системах, основанная на определении изменений компонент рассеянного света, поляризованных и деполяризованных, зависимостей степеней его деполяризации

от угла рассеяния, напряженности и частоты электрического поля и временных изменений этих компонент при снятии внешнего воздействия. Показано, что данная методика пригодна для исследования электрических и геометрических характеристик частиц в полидисперсных системах.

- 2 Разработана и создана экспериментальная аппаратура, позволяющая проводить исследования жидких дисперсных систем по данной методике в автоматическом режиме.
- 3 Определены и проанализированы зависимости от угла рассеяния и напряженности поля указанных в п.1 характеристик светорассеяния для водных дисперсных систем алмаза, графита, гетита и нанотрубок гидросиликата никеля, содержащих рассеивающие свет частицы, существенно различающихся по формам, оптическим и электрическим свойствам.
- 4 Получены основные уравнения, численное решение которых позволяет определять функции распределения частиц по размерам и значениям анизотропии их поляризуемости, используя экспериментальные зависимости относительных изменений интенсивности рассеянного света от величины поля и времени.
- 5 Для указанных в п.3 дисперсных систем определены функции распределения частиц и нанотрубок по размерам и значениям анизотропии их поляризуемости, по сопоставлению которых установлена применимость к исследованным системам модели поляризуемости коллоидной частицы, обладающей двойным электрическим слоем.

## **Апробация работы**

Результаты работы были доложены на:

- 1 IV International Conference on colloid chemistry and Physicichemical mechanics. June 30 - July 5, 2013. Moscow (Russia). / М. Р. Petrov, А. А. Trusov, А. V. Voitylov, V. V. Vojtylov Electro-optical properties of liquid nanodisperse systems. Moscow university: Book of abstracts. p.52.

- 2 13th International symposium on colloidal and molecular electro-optics. 3-5th September, 2012. Gent (Belgium) / S.A. Klemeshev, M.P. Petrov Particle shape influence on light scattering in colloids. Gent university: Book of abstracts. p.97.
- 3 12th International Symposium on Colloidal and Molecular Electrooptics. 14-17th March, 2010. Mainz (Germany) / S.A. Klemeshev, M.P. Petrov, A.A. Trusov, V.V. Vojtylov Light scattering of diamond and graphite particles in water subjected to electric fields. Book of abstracts. p.103.

## Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей ([37, 115, 116, 124, 134, 138, 140] согласно списку литературы диссертации), 7 из которых в рецензированных научных журналах:

- 1 Войтылов В.В., Клемешев С.А., Петров М. П., Трусов А.А. Рассеяние света нанодисперсными системами алмаза и графита при ориентационной упорядоченности частиц в электрическом поле// Оптика и Спектроскопи. - 2013. - т.114, №3. - с.474.  
Vojtylov V.V., Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A. Light scattering by diamond and graphite nanodisperse systems with their particles orientationally ordered in an electric field// Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya). - 2013. - v.114, №3. - p.432.
- 2 Войтылов В.В., Петров М.П., Спартаков А.А., Трусов А.А. Влияние размеров частиц на оптические и электрооптические свойства коллоидов// Оптика и Спектроскопия. - 2013. - т.114, №4. - с.687.  
Vojtylov V. V., Petrov M. P., Spartakov A.A., Trusov A. A. The effect of the size of particles on optical and electrooptical properties of colloids// Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya). - 2013. - v.114, №4. - p.630.
- 3 Войтылов А.В., Войтылов В.В., Долгов И.С., Клемешев С.А., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Петров М.П., Пивоварова Л.Н. Электрооптические свойства водных суспензий нанотрубок гидросиликата никеля// Оптика и Спектроскопия. - 2012. - т.112, №1. - с.67.



- Voitylov A.V., Vojtylov V.V., Dolgov I.S., Klemeshev S.A., Korytkova E.N., Maslennikova M.P., Petrov M.P., Pivovarova L.N. Electrooptical Properties of Aqueous Suspensions of Nickel Hydrosilicate Nanotubes// Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya). - 2012. - v.112, №1. - p.64.
- 4 Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A., Vojtylov V.V. Light Scattering in Colloids of Diamond and Graphite// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2012. - v.400. - p.52.
- 5 Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A., Vojtylov V.V. Electric field light scattering in aqueous suspensions of diamond and graphite// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2012. - v.414. - p.339.
- 6 Петров М.П., Войтылов В.В., Клемешев С.А., Трусов А.А. Влияние электрического поля на рассеяние света водными коллоидами алмаза и графита// Оптика и Спектроскопия. - 2011. - т.111. №5. - с.871.
- Petrov M.P., Voitylov V.V., Klemeshev S.A., Trusov A.A. Effect of electric field on light scattering by aqueous colloids of diamond and graphite// Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya). - 2011. - v.111, №5. - p.832.
- 7 Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A., Voitylov A.V. Electrooptical effects in colloid systems subjected to short pulses of strong electric field// Journal of Physics: Condensed Matter. - 2010. - v.22, №49. - p. 494106 1-10

## **Структура работы**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Диссертация содержит 139 страниц, список литературы содержит 141 наименование.

# Глава 1

## Типы оптической анизотропии дисперсных систем в электрическом поле

### 1.1 Рассеяние света оптическими неоднородностями

Рассеяние световой волны всегда происходит на неоднородностях среды. В идеально однородной среде не должно быть рассеяния электромагнитных волн, как это следует из решения уравнений Максвелла для такой среды. Доля энергии волны, рассеянной неоднородностями, существенно зависит от их размеров. Если они малы по сравнению с длиной волны  $\lambda$ , то и рассеяние ими мало. При хаотическом их расположении, общая рассеянная ими волновая энергия пропорциональна их числу. Примером может служить рассеяние света молекулами в вакууме. Доля энергии, рассеянной ими в малом телесном угле в направлении распространения волны, вообще пренебрежимо мала. Если же число "молекулярных неоднородностей" настолько велико, что расстояние между ними пренебрежимо мало по сравнению с длиной волны  $\lambda$ , и распределены они равномерно, то среду можно считать оптически однородной, а характер рассеяния меняется на обратный. Рассеянная в стороны энергия будет равна нулю, а рассеянная вперед энергия равна энергии падающей волны, разумеется, если часть ее не поглощена атомами и молекулами. Это объясняется принципом Френеля-Гюйгенса: когерентные волны, рассеянные в стороны и назад атомами и молекулами, имеют разные фазы и, интерферируя, гасят друг друга до нуля; когерентные волны, рассеянные вперед, имеют одинаковые фазы и, интерферируя, создают волну равную падающей волне. Такая среда названа "оптически

пустой". Только оптические неоднородности создают рассеяние в стороны световой энергии и, как следствие, уменьшение энергии переносимой вперед падающей волной. Оптическими неоднородностями могут быть: флуктуации плотности и температуры среды [1, 2]; локальные пустоты между молекулами [3, 4] или области отличной от среды трансляционной и ориентационной упорядоченности атомов и молекул [5]; флуктуации концентрации растворенного вещества в растворах [6, 7], надмолекулярные частицы [8]. Характеристики рассеянных световых волн зависят не только от размеров оптических неоднородностей, но и от их формы, особенностей их поляризации световой волной, трансляционной и ориентационной упорядоченности. Если трансляционная упорядоченность неоднородностей отсутствует, то общая интенсивность рассеяния под произвольным углом равна сумме интенсивностей их рассеяния под этим углом [9].

Для описания электромагнитного поля рассеянной волны рассмотрим оптическую неоднородность, в которой движение элементарных зарядов под действием электрического поля падающей на нее волны приведет к электрическим токам, отличным от токов в области однородности среды. В центре такой неоднородности поместим декартову систему координат  $x, y, z$ , а в удаленной от флуктуации точке  $P$  будем анализировать поле рассеянной волны. Расположение  $(\cdot)P$  определим радиус-вектором  $\vec{R}_0$ , а движущегося со скоростью  $\vec{V}_i$  заряда  $e_i$  определим радиус-вектором  $\vec{r}_i$ , как показано на Рис.1.1.

Расстояние  $\vec{R}_i$  от точки наблюдения до заряда  $e_i$  можно определить через  $\vec{R}_0$ ,  $\vec{r}_i$  и единичный вектор  $\vec{k}_i$ , направленный от  $e_i$  к  $(\cdot)P$ . А именно,

$$R_i = |\vec{R}_0 - \vec{r}_i| = R_0 - (\vec{k}_i, \vec{r}_i),$$

где  $\vec{k}_i = \vec{R}_i/R_i$ .

Если расстояние  $R_0 \gg r_i$ , то время распространения поля от всех зарядов полости до  $(\cdot)P$  практически одинаково  $t \approx R_0/c'$ . Здесь  $c' = c/n_0$ ,  $n_0$  - показатель преломления однородной изотропной среды. Запаздывающий векторный потенциал  $\vec{A}$  системы таких зарядов характеризует электромагнитное поле рассеянной световой волны. Полагая, что расстояние от неоднородности до  $(\cdot)P$  существенно превышает размеры неоднородности, вектор  $\vec{A}$  можно представить соотношением [10].

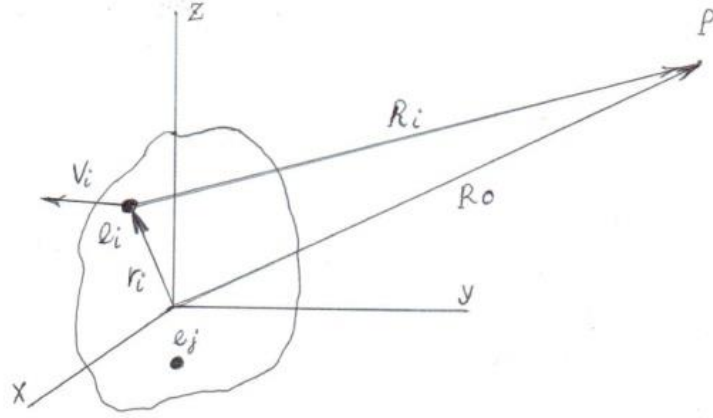


Рис. 1.1: Рассеяние света оптической неоднородностью

$$\vec{A} = \frac{1}{cR_0} \int_V \vec{j}(t - \frac{R_0}{c} + \frac{\vec{k}\vec{r}_i}{c}) dV. \quad (1.1)$$

Здесь плотность тока  $\vec{j}$ , избыточного по отношению к току, возбужденному волной в однородной среде, проинтегрированная по объему полости  $V$ , может быть представлена через сумму избыточных диполей  $\vec{p}_i$  соотношением

$$\int_V \vec{j} dV = \sum_i e_i \vec{V}_i = \frac{d}{dt} \sum_i \vec{p}_i. \quad (1.2)$$

Входящая в (1.2) сумма  $\vec{p}_i$  зависит от направлений, фаз и амплитуд колебаний элементарных зарядов, а значит от анизотропии неоднородности, ее размеров, формы и ориентации по отношению к направлениям распространения и поляризации падающей волны. Она рассчитана только в некоторых предельных случаях, а определение ее в общем случае крайне сложно.

#### *Малые неоднородности*

Если  $a$  - размер неоднородности, то будем полагать, что  $a \ll \lambda$ . Экспериментальная проверка показала, что основные формулы, выведенные для малых неоднородностей, применимы при  $a \leq \lambda/20$ . Наиболее простыми примерами такой неоднородности может служить молеку-

ла в вакууме или отдельная молекула растворенного вещества в растворе. На больших расстояниях от рассеивающей свет системы волну можно считать плоской. Для этого должно быть расстояние  $R_0 \gg \lambda$ . В этом случае в выражении (1.1) можно пренебречь слагаемым  $\frac{\vec{k}_i \vec{r}_i}{c'}$ , так как,

$$\frac{\vec{k}_i \vec{r}_i}{c'} \approx \frac{a}{c'} \ll \frac{R_0}{c'}$$

За время равное полупериоду  $T/2$  колебания полей в волне заряды, создающие диполи  $\vec{p}_i$ , проходят расстояние равное амплитуде их колебания, которая не превышает  $a$ . Скорость движения этих зарядов существенно меньше скорости распространения волны, так как за период колебания  $T$  волна проходит расстояние  $\lambda$ , а заряды менее чем  $2a$ , и за время прохождения волной падающей волной неоднородности  $\Delta t = na/c$  не успевают поменяться расположение зарядов. Набег по фазе  $\phi$  волн, рассеянных разными точками неоднородности и связанный с различием  $\vec{R}_0$  и  $\vec{R}_i$  пренебрежимо мал ( $\phi < 2\pi a/\lambda$ ). Принимая это во внимание, можно записать

$$\vec{A} = \frac{1}{cR_0} \frac{d}{dt} \sum_i \vec{p}_i$$

и, полагая, что все составляющие общего дипольного момента

$$\vec{p} = \sum_i \vec{p}_i$$

колеблются в одной фазе. В результате

$$\vec{A} = \frac{1}{cR_0} \frac{d}{dt} \vec{p} \quad (1.3)$$

и вектор  $\vec{k} \approx \vec{k}_i$  определяет направление от центра диполя до  $(\cdot)P$ . Электрические и магнитные поля излучения диполя можно выразить через одно направление  $\vec{k}$  и векторный потенциал  $\vec{A}$  формулами [10]

$$\vec{H}_S = \frac{1}{c} \cdot \frac{d\vec{A}}{dt} \times \vec{k}, \text{ и } \vec{E}_S = \frac{1}{c} \cdot \frac{d\vec{A}}{dt} \times \vec{k} \times \vec{k}.$$

Подставим в них вместо  $\vec{A}$  правую часть формулы (1.3), тогда, учитывая что  $\vec{k} = \vec{R}_0/R_0$

$$\vec{H}_S = \frac{1}{c^2 R_0^2} \cdot \frac{d^2 \vec{p}}{dt^2} \times \vec{R}$$

$$\vec{E}_S = \frac{1}{c^3 R_0^3} \cdot \frac{d^2 \vec{p}}{dt^2} \times \vec{R}_0 \times \vec{R}_0 \quad (1.4)$$

Если дипольный момент малой оптической неоднородности параллелен электрическому полю  $\vec{E}_I$  падающей волны с амплитудой  $E_0$  и частотой  $\omega$

$$\vec{E}_I = \vec{E}_0 \exp i\omega(t - \frac{R_0}{c}),$$

то его можно выразить через избыточную поляризуемость неоднородности соотношением

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_I, \quad (1.5)$$

тогда

$$\frac{d^2 \vec{p}}{dt^2} \times \vec{R}_0 \times \vec{R}_0 = -\omega^2 \vec{p} \times \vec{R}_0 \times \vec{R}_0 = \omega^2 \alpha \vec{E}_I R_0^2 \sin \Phi,$$

где угол  $\Phi$  образован векторами  $\vec{p}$  и  $\vec{R}_0$ . Электрическое поле рассеянной волны вместо (1.4) можно представить соотношением

$$\vec{E}_S = \frac{\omega^2}{c^2 R_0} \alpha \vec{E}_I \sin \Phi.$$

Как видно из (1.5) рассеянный свет поляризован так же, как и падающий, если поляризуемость является скаляром.

Энергия излучения неоднородности в малом телесном угле  $d\Omega$  в единицу времени в направлении  $\vec{k}$  зависит от среднего по времени значения вектора Пойтинга  $\vec{S}$  рассеянной волны

$$dW = \langle \vec{S} \rangle \cdot \vec{N} R_0^2 d\Omega,$$

а освещенность фотоприемника в  $(\cdot)P$ , созданная отдельной неоднородностью равна

$$\Delta I = \frac{1}{R_0^2} \frac{dW}{d\Omega},$$

где

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \vec{E}_S \times \vec{H}_S = c \frac{\varepsilon E_S^2 + H_S^2}{8\pi} \vec{N}.$$

Если интенсивность падающей волны  $I_0$ , то

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{\langle E_S^2 \rangle}{\langle E_I^2 \rangle}$$

и, учитывая (1.5) и  $\omega/c = 2\pi/\lambda$ , можем записать

$$\Delta I = \frac{\omega^4}{c^4 R_0^2} \alpha^2 I_0 \sin^2 \Phi = \frac{16\pi^4}{\lambda^4 R_0^2} \alpha^2 I_0 \sin^2 \Phi. \quad (1.6)$$

Положим, что в рассеивающем объеме находится  $N$  оптических неоднородностей, которые расположены неупорядоченно и фазы рассеянных ими электромагнитных полей не связаны. Если неоднородности одинаковы, то освещенность, созданная рассеянным светом, определится произведением  $I = N\Delta I$ . Число неоднородностей можно выразить через их счетную концентрацию  $N_0$  и рассеивающий объем  $V$ . Расположив фотоприемник на большом расстоянии  $r$  от рассеивающего объема, тогда можно полагать, что для всех неоднородностей  $R_0 = r$  и угол  $\Phi$  одинаков. Учитывая это, а также (1.6), освещенность  $I$  рассеивающим объемом  $V$  может быть представлена соотношением

$$I = I_0 \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} \alpha^2 N_0 V \sin^2 \Phi. \quad (1.7)$$

Эта формула была получена Релеем для описания молекулярного рассеяния света в газах [11], но она оказалась теоретически оправданной для рассеяния света как одинаковыми оптическими неоднородностями, так и флуктуациями среды.

Если неоднородности различаются, то различаются их избыточные поляризуемости  $\alpha$  и формула Релея требует обобщения. Полагая распределение неоднородностей по значениям их поляризуемости непрерывным, введем функцию распределения неоднородностей по поляризуемостям  $\varphi(\alpha)$ . Тогда, вместо (1.7) можно записать

$$I = I_0 \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} \langle \alpha^2 \rangle N_0 V \sin^2 \Phi, \quad (1.8)$$

где

$$\langle \alpha^2 \rangle = \int_{\alpha_{min}}^{\alpha_{max}} \alpha^2 \varphi(\alpha) d\alpha. \quad (1.9)$$

Избыточная поляризуемость неоднородности меняется пропорционально ее объему, а значит  $\alpha^2$  крайне критично к изменения ее размера  $a$ , а именно,  $\alpha^2 \sim a^6$  и, в соответствии с (1.6),  $\Delta I \sim a^6$ . Так увеличение  $a$  от размеров молекулы (0,15 – 0,2)нм, до размеров малой наночастицы (1,5 – 2)нм увеличивает  $\Delta I$  в миллион раз. При исследовании сред, содержащих неоднородности разных типов и размеров, часто вместо (1.9) можно полагать

$$\langle \alpha^2 \rangle \approx \alpha_{max}^2$$

и интенсивность светорассеяния практически полностью определяется самыми крупными неоднородностями.

Сильная зависимость  $\Delta I$  от размера неоднородности делает сложными исследования светорассеяния в низкомолекулярных средах и смесях, и она требует высокой чувствительности фотоприемника и высокой степени очистки исследуемого образца. Должна быть использована кювета высокого качества, исключающая световые блики. Напротив, эксперименты по определению характеристик надмолекулярных, но малых частиц в нанозолях, мало чувствительны к рассеянию света молекулярной среды, окружающей частицы, они зависят только от показателя преломления среды, поляризуемости и концентрации частиц. К качеству кюветы также предъявляются меньшие требования. Помехой в таких исследованиях являются только более крупные и не интересующие исследователя образования. Избавиться от их влияния на рассеяние возможно изучая динамику рассеяния, обусловленную поступательным и вращательным движением неоднородностей, как при броуновском движении, так и во внешних электрических и магнитных полях. Однако, в молекулярных системах экспериментальная реализация всех этих особенностей сложна и главным образом связана с изучением уширения спектральной линии рассеяния.

Несмотря на экспериментальные сложности, метод молекулярного рассеяния широко используется при изучении молекулярных структур и взаимодействия между молекулами. Формула Релея (1.7) была получена для газа, который не должен рассеивать свет при равномерном распределении в нем молекул, но она остается строго применимой к рассеянию на флуктуациях плотности газа, так как избыточная поляризуемость флуктуации равна произведению  $\alpha\sqrt{N_0}$  (поляризуемости молекулы на квадратный корень из средней счетной концентрации молекул). В жидкостях, теория рассеяния света на флуктуациях отличается от теории рассеяния света в газах и формула (1.7) требует серьезной корректировки [12], связанной с описанием поляризуемости флуктуаций с помощью термодинамической теории. Формула (1.8) соответствует линейно поляризованному падающему свету, когда наведенные в диполи, согласно (1.5), колеблются вдоль электрического вектора падающего светового луча. Если падающий свет не поляризован, то электрический вектор лежит в плоскости перпендикулярной направлению луча и все его направления в этой плоскости равновероятны. Для получения интенсивности рассеяния в случае неполяризованного падающего света достаточно определить



интенсивности рассеяния, определяемого при использовании (1.8) для двух лучей, линейно поляризованных ортогонально один другому и имеющих одинаковые интенсивности, равные половине интенсивности падающего света.

Как показано на Рис.1.2, в лабораторной системе координат  $xyz$ , падающий свет направлен вдоль оси  $x$ .

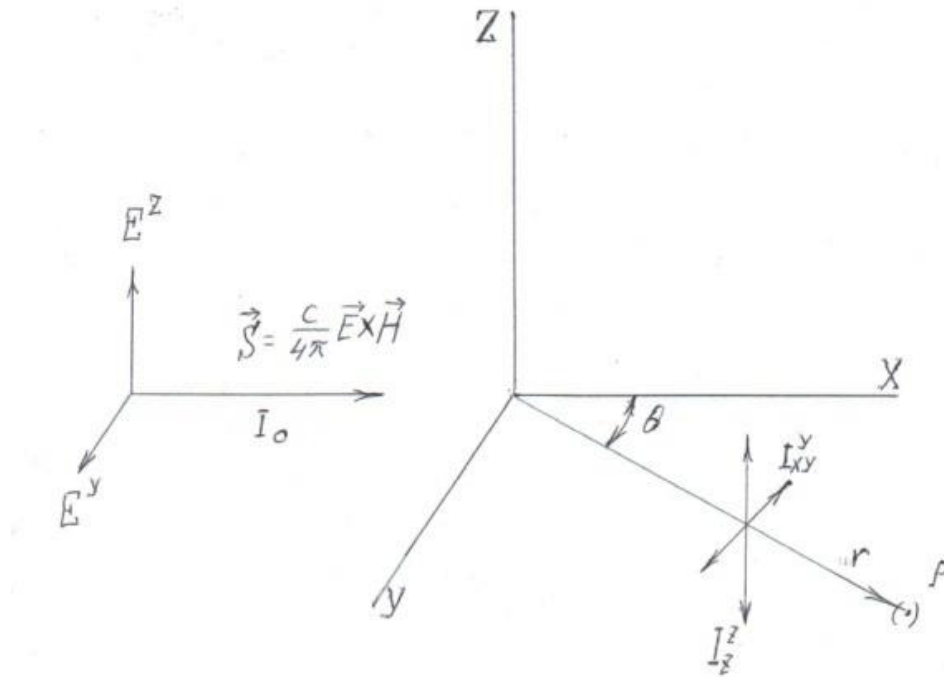


Рис. 1.2: Рассеяние неполяризованного света.

Радиус-вектор  $\vec{r}$  лежит в плоскости рассеяния  $xy$ . Угол рассеяния  $\theta$  — это угол между направлениями оси  $x$  и вектора  $\vec{r}$ . Будем отмечать надстрочными индексами интенсивности  $I$  и напряженности  $E$  направление колебаний электрического вектора падающей волны, а подстрочными — направление колебаний электрического вектора рассеянной волны. Так,  $I_z^z$  — интенсивность рассеянного света, поляризованного вдоль оси  $z$ , когда падающий свет поляризован вдоль оси  $z$ , а  $I_{xy}^y$  — интенсивность рассеянного света, поляризованного в плоскости  $xy$ , когда падающий свет поляризован вдоль оси  $y$ . Величины  $I_0$  и  $E_0$  — интенсивность и амплитуда падающей волны. Если  $\vec{r}$  и  $\vec{E}$  параллельны, то  $I_{xy}^z = 0$  и  $I_z^z = 0$ . Пусть падающий свет поляризован вдоль оси  $z$ , тогда рассеянный свет поляризован в том же направлении, если  $\vec{r}$  и  $\vec{E}$

падающей волны параллельны. В этом случае  $I^z = I_0$ ,  $I^y = 0$ , угол  $\Phi = \pi/2$  и  $\sin^2 \Phi = 1$ . Интенсивность рассеянного света не меняется при изменении угла рассеяния, и, в соответствии с (1.9), можно написать

$$I_z^z = I_0 \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} \langle \alpha^2 \rangle N_0 V. \quad (1.10)$$

Если падающий свет поляризован вдоль оси  $y$ ,

$$I^z = I_0, I^y = 0,$$

то рассеянный свет поляризован в плоскости  $xy$  и  $I_z^y = 0$ .

В этом случае углы  $\Phi$  и  $\theta$  связаны соотношением  $\Phi = \pi/2 \pm \theta$  и  $\sin^2 \Phi = \cos^2 \theta$ . Учитывая это в (1.9) можно написать

$$I_{xy}^y = I_0 \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} \langle \alpha^2 \rangle N_0 V \cos^2 \theta. \quad (1.11)$$

Интенсивность рассеяния  $I_{xy}^y$  при такой поляризации света максимальна при рассеянии назад и вперед и равна нулю при рассеянии под прямым углом к падающему свету.

Интенсивность рассеянного неполяризованного света определяется сложением (1.10) и (1.11), если учесть что  $I_0^z = I_0^y = I_0/2$ . В результате

$$I = I_0 \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} \langle \alpha^2 \rangle N_0 V (1 + \cos^2 \theta). \quad (1.12)$$

Интенсивность компонент рассеянного света, поляризованного вдоль и перпендикулярно плоскости рассеяния различна и рассеяние неполяризованного падающего света приведет к его частичной поляризации. Поляризацию света характеризуют коэффициентом деполяризации, который можно определить отношением  $\Delta_\theta \equiv I_{xy}^y/I_z^z$  интенсивностей рассеянного света, линейно поляризованного в плоскости рассеяния  $I_{xy}^y$  и перпендикулярно ей  $I_z^z$ . Этот коэффициент  $\Delta_\theta$  зависит от угла рассеяния и, согласно (1.10) и (1.11), определяется формулой

$$\Delta_\theta = \cos^2 \theta.$$

Для рассеяния под прямым углом  $\Delta \equiv \Delta_{\pi/2} = 0$  и рассеянный свет будет линейно поляризован перпендикулярно плоскости поляризации. Однако, такое утверждение выполняется только при рассеянии света малыми неоднородностями, для которых наведенный световой волной дипольный момент колеблется вдоль и в одной фазе с электрическим вектором падающей волны. Если оптическая неоднородность в разных направлениях имеет разную поляризуемость,

то поляризуемость следует представить не скаляром, а тензором  $\hat{\alpha}$  со значениями  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  вдоль главных осей 1, 2 и 3 тензора. В этом случае формулы (1.7) - (1.12) отражают только часть энергии рассеянной световой волной.

Для определения неучтенной части энергии полагаем, как и ранее, что оси  $x$  и  $y$  образуют плоскость рассеяния  $xy$ . При рассеянии света анизотропными молекулами векторы  $\vec{r}$  и  $\vec{E}$  не параллельны и, если падающий свет поляризован вдоль оси  $z$  и  $I_0 = I_0^z$ , то  $I_{xy}^z$ , а если падающий свет поляризован вдоль оси  $y$  и  $I_0 = I_0^y$ , то  $I_z^y \neq 0$ .

Для анализа поляризации рассеянного света воспользуемся анализатором  $A$ , поворачивая который вокруг оси наблюдения можно выделить волну, поляризованную в заданном направлении. Направление распространения рассеянного света определяется радиус-вектором  $\vec{r}$ , а выделенная анализатором поляризация вектором  $\vec{q}$ , единичной длины, как показано на Рис.1.3.

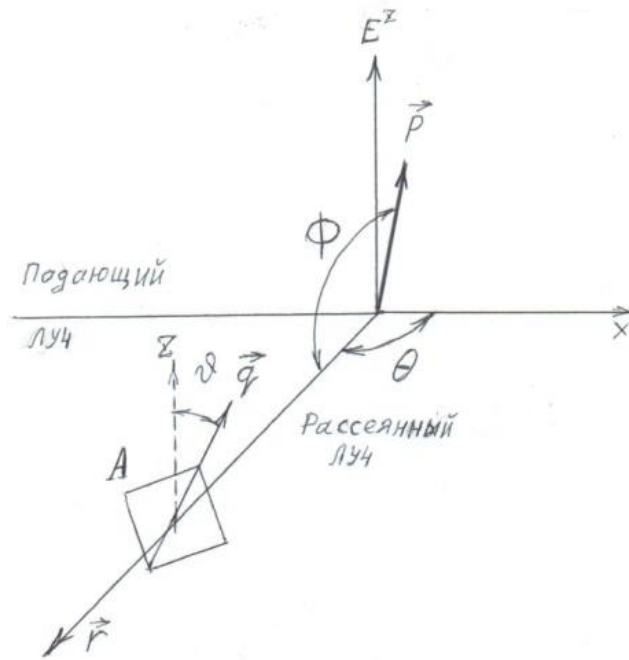


Рис. 1.3: Схема выделения рассеянной волны заданной поляризации.

Если  $e_p$  электрическое поле дипольного момента  $\vec{p} = \hat{\alpha} \vec{E}$  рассеянной в направлении  $\vec{r}$  ( $\vec{r} \perp \vec{e}_p$ ), то поле прошедшей сквозь поляризатор волны направлено вдоль  $\vec{q}$  ( $\vec{r} \perp \vec{q}$ ) и имеет вели-

чину  $e_p$ , определяемую соотношением

$$e_p = (\vec{e}_p, \vec{q}) = \frac{\omega^2}{c^2 r} (\vec{p}, \vec{q}).$$

Если угол между  $\vec{q}$  и плоскостью, образованной векторами  $\vec{p}$  и  $\vec{r}$ , обозначить  $\psi$ , а  $\Phi$  - угол между  $\vec{p}$  и  $\vec{r}$ , то зависимость  $(\vec{p}, \vec{q})$  от ориентации дипольного момента можно представить в виде

$$(\vec{p}, \vec{q}) = p \sin \Phi \cos \psi.$$

Интенсивность  $I_q$  излучения, поляризованного вдоль  $\vec{q}$ , всего объема  $V$  определяется соотношением

$$I_q = \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 V \langle (\vec{p}, \vec{q})^2 \rangle. \quad (1.13)$$

Величина  $\langle (\vec{p}, \vec{q})^2 \rangle$  зависит от направления  $\vec{E}_0$  и ориентации главных осей тензора  $\hat{\alpha}$  в лабораторной системе координат  $(x, y, z)$ . Если падающий свет поляризован вдоль оси  $z$ , то при хаотической ориентации главных осей  $\hat{\alpha}$  справедливо равенство [5]

$$\langle (\vec{p}, \vec{q})^2 \rangle = E^2 \left( \alpha^2 \cos^2 \vartheta + \frac{3 + \cos^2 \vartheta}{45} \gamma^2 \right), \quad (1.14)$$

где среднее значение поляризуемости

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3},$$

её анизотропия

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{2} ((\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2)},$$

$\vartheta$  - угол между осью  $z$  и вектором  $\vec{q}$ .

Как видно из (1.13) и (1.14) интенсивность  $I_q$  можно представить суммой двух слагаемых.

$$I_q = I_{is} + I_{an}.$$

Первое из них зависит от среднего значения поляризуемости и характеризует интенсивность изотропного рассеяния

$$I_{is} = I_0^z \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 V \alpha^2 \cos^2 \vartheta, \quad (1.15)$$

а второе зависит от анизотропии поляризуемости и характеризует интенсивность анизотропного рассеяния

$$I_{an} = I_0^z \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 V \frac{3 + \cos^2 \vartheta}{45} \gamma^2. \quad (1.16)$$

Как видно из (1.15) и (1.16), интенсивность  $I_q$  не зависит от угла рассеяния  $\theta$ , если падающий свет поляризован перпендикулярно плоскости рассеяния, а неоднородности малые.

Если анализатор отсутствует, то интенсивность  $I$ , света рассеянного анизотропными неоднородностями можно представить двумя составляющими, поляризованными ортогонально и вдоль плоскости поляризации, а именно  $I_z^z$  и  $I_{xy}^z$ . Для первой из них  $\vartheta = 0$ , а для второй  $\vartheta = \pi/2$ . После подстановки этих значений в (1.15) и (1.16) и суммирования имеем

$$I_z^z = I_0^z \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 V \left( \alpha^2 + \frac{4}{45} \gamma^2 \right), \quad (1.17)$$

$$I_{xy}^z = I_0^z \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 V \frac{3}{45} \gamma^2. \quad (1.18)$$

Если падающий свет поляризован вдоль оси  $y$ , то компоненты интенсивности света поляризованного вдоль и перпендикулярно плоскости рассеяния будут иметь обозначение  $I_{xy}^y$  и  $I_z^y$ , соответственно. В соответствии с принципом обратимости Релея  $I_z^y = I_{xy}^z$  при хаотической ориентации неоднородностей. Составляющая  $I_{xy}^y$  зависит от угла рассеяния. В этом случае  $\vartheta = \theta$  и  $I_{xy}^y$  определяется суммой правых частей (1.15) и (1.16). В результате, после  $\vartheta$  замены на  $\theta$  приходим, к соотношениям

$$I_z^y = I_0^y \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 V \frac{3}{45} \gamma^2, \quad (1.19)$$

$$I_{xy}^y = I_0^y \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 V \left( \alpha^2 \cos^2 \theta + \frac{3 + \cos^2 \theta}{45} \gamma^2 \right). \quad (1.20)$$

Общие интенсивности рассеянного света определяются сложением (1.17) и (1.18) при  $I_0^z = I_0$

$$I^z = I_0^z \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 V \left( \alpha^2 + \frac{7}{45} \gamma^2 \right),$$

и сложением (1.19) и (1.20) при  $I_0^y = I_0$

$$I^y = I_0^y \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 V \left( \alpha^2 \cos^2 \theta + \frac{6 + \cos^2 \theta}{45} \gamma^2 \right).$$

Соотношения (1.17) - (1.19) справедливы для газа, оптические свойства молекул которого характеризуются двумя константами  $\alpha^2$  и  $\gamma^2$ . Если рассеивающая среда содержит неоднородности разного типа, например надмолекулярные частицы, то в (1.17) - (1.19) вместо  $\alpha^2$  и  $\gamma^2$

необходимо использовать усредненные характеристики  $\langle \alpha^2 \rangle$  и  $\langle \gamma^2 \rangle$ , соответственно. Если ориентация оптических неоднородностей не хаотическая, а упорядоченная электрическим или магнитным полем, то она также скажется на интенсивностях  $I_z^z$ ,  $I_{xy}^y$ ,  $I_z^y$  и  $I_{xy}^z$ . Наиболее существенно она повлияет на значения  $I_z^y$  и  $I_{xy}^z$ . Коэффициент деполаризации рассеянного света определяется отношением  $\Delta^z = I_{xy}^z/I_z^z$  для падающего света, поляризованного вдоль оси  $z$ , и отношением  $\Delta^y = I_z^y/I_{xy}^y$ , для падающего света, поляризованного вдоль оси  $y$ . Если анализировать рассеяние под прямым углом ( $\theta = \pi/2$ ), то

$$\Delta^z = \frac{\frac{3}{45} \langle \gamma^2 \rangle}{\langle \alpha^2 \rangle + \frac{4}{45} \langle \gamma^2 \rangle}, \quad \Delta^y = 1. \quad (1.21)$$

Следует заметить, что  $\Delta^y = 1$  только при хаотической ориентации оптических неоднородностей. Зависимости  $\alpha^2$  и  $\gamma^2$  от размеров  $a$  оптических неоднородностей близки ( $\alpha^2 \sim a^6$  и  $\gamma^2 \sim a^6$ ) по этой причине, если  $\gamma/\alpha$  слабо меняется, то и  $\Delta^z$  слабо меняется при увеличении размеров  $a$ , в отличие от интенсивностей  $I_z^z$ ,  $I_{xy}^y$ ,  $I_z^y$  и  $I_{xy}^z$ . Изменение формы и структуры оптических неоднородностей существенно повлияет на коэффициент деполаризации  $\Delta^z$ .

В случае неполяризованного света  $I_0^z = I_0^y = I_0/2$  и общая интенсивность света  $I_\theta$ , рассеянного под углом  $\theta$  определяется соотношением [13]

$$I_\theta = \frac{I_0}{2} \frac{16\pi^2}{\lambda^4 r^2} N_0 V \left( \langle \alpha^2 \rangle (1 + \cos^2 \theta) + \frac{13 + \cos^2 \theta}{45} \langle \gamma^2 \rangle \right). \quad (1.22)$$

Коэффициент деполаризации неполяризованного падающего света, как и в случае изотропных неоднородностей определяется отношением интенсивностей света поляризованного параллельно и перпендикулярно плоскости рассеяния  $\Delta_\theta = (I_{xy}^z + I_{xy}^y)/(I_z^z + I_z^y)$  и определится формулой

$$\Delta_\theta = \frac{45 \langle \alpha^2 \rangle \cos^2 \theta + (6 + \cos^2 \theta) \langle \gamma^2 \rangle}{45 \langle \alpha^2 \rangle + 7 \langle \gamma^2 \rangle}. \quad (1.23)$$

Для рассеивающей среды также используется отношение Релея  $R_\theta$ . Оно зависит от отношения освещенности  $I_0$ , создаваемой падающим светом в рассеивающем объеме  $V$ , к освещенности  $I$ , которая создана рассеянным светом на расстоянии  $r$  от объема  $V$ , и определяется отношением

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0 V}.$$

Другие названия — это коэффициент рассеяния или приведенная интенсивность. Часто определяется константа Релея  $R$ , коэффициент рассеяния под прямым углом неполяризованного

падающего света,

$$R = R_{\pi/2}.$$

Чувствительный метод экспериментального определения константы Релея был предложен Дором П. [14] и независимо от него Эвингом С. [15], он связан со сравнением яркостей падающего и рассеянного лучей. Этим методом было уточнено число Авагадро при изучении рассеяния паром. Константу  $R$  можно выразить через средние значения поляризуемости и ее анизотропии, используя соотношение (1.22) при  $\theta = \pi/2$  и, учитывая (1.24), приходим к соотношению

$$R = \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 \left( \langle \alpha^2 \rangle + \frac{13}{45} \langle \gamma^2 \rangle \right). \quad (1.24)$$

Другой метод изучения рассеяния связан с экспериментальным определением ослабления интенсивности света, прошедшего сквозь рассеивающую среду. Впервые на такое ослабление света разбавленными молекулярными растворами указывал Планк М. [16]. Им введено понятие "консервативное поглощение" для ослабления проходящего света при его рассеянии на оптических неоднородностях, которыми являются молекулы растворенного вещества. Ослабление освещенности проходящего света слоем  $l$  толщиной определяется законом

$$I = I_0 \exp(-\tau l). \quad (1.25)$$

При хаотической ориентации неоднородностей входящая в (1.25) освещенность не зависит от поляризации падающего света. Если ослабление прошедшего света обусловлено только рассеянием, то разность  $\Delta I = I_0 - I$  равна световому потоку рассеянных световых волн, исходящему от среды, освещенной световым пучком, длины  $l$  и единичной площади поперечного сечения. В этом случае константа ослабления света называется мутностью. Она связана с константой Релея [5, 13]

$$\tau = \frac{16\pi}{3} R \frac{1 + \Delta/2}{1 + \Delta}$$

и может быть выражена через поляризуемость и анизотропию оптических неоднородностей соотношением

$$\tau = \frac{8\pi}{3} \frac{\omega^4}{c^4} N_0 (\langle \alpha^2 \rangle + \frac{2}{9} \langle \gamma^2 \rangle). \quad (1.26)$$

Соотношения (1.24) и (1.26) справедливы при хаотической ориентации неоднородностей. Если создать ориентацию неоднородностей по отношению к осям  $(x, y, z)$  лабораторной системы

координат, то оптическая анизотропия  $\langle \gamma^2 \rangle$  будет зависеть от направления поляризации падающего света по отношению к осям  $x, y, z$ . Консервативное поглощение, характеризуемое произведением  $\tau l$ , будет разным при разных направлениях электрического вектора  $\vec{E}_0$  падающей световой волны. Явление, связанное с зависимостью  $\tau$  и  $I$  от направления поляризации  $\vec{E}_0$  получило название "консервативный дихроизм". В жидких средах он наводится электрическими и магнитными полями и градиентами потока жидкостей. В молекулярных растворах консервативный дихроизм пренебрежимо мал. Увеличение размеров оптических неоднородностей приводит к быстрому возрастанию  $\langle \gamma^2 \rangle$ , а значит и консервативного дихроизма. Впервые о существовании консервативного дихроизма в коллоидах указывал Хеллер У. [17, 18, 19], а Толстой Н.А. и Феофилов П.П. отмечали, что это главное электрооптическое явление в коллоидах [20].

### *Макромолекулы в растворах*

Теория светорассеяния макромолекулами в растворах является обобщением и расширением теории рассеяния света малыми неоднородностями. Ее развитие привело к созданию наиболее широко используемых методов изучения структуры и свойств макромолекул. Абсолютные методы наиболее часто используются при определении молекулярных масс в интервале от  $10^4$  до  $10^8$  а.е.м., размеров и концентрации макромолекул в растворах. Относительные методы дополняют и уточняют их, позволяя изучать форму, анизотропию и структуру макромолекул. Термодинамический подход связан с представлением макромолекул, взвешенных в растворителе истинным раствором у которого малые молекулы растворенного вещества соединены в макромолекулы. У растворов, в отличие от чистых жидкостей, появляется новый тип флуктуаций, это флуктуации концентрации. Они создают дополнительный вклад в рассеяние  $I_C$  и общая интенсивность рассеянного света содержит не два, как у чистых жидкостей, а три слагаемых

$$I = I_{iz} + I_{an} + I_C.$$

В случае двухкомпонентного раствора с молярной долей  $x$  растворенного вещества, для флуктуаций концентрации  $\Delta x$  вклад в рассеяние  $I_C$  можно представить соотношением [5]

$$I_C = I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)^2 \langle \Delta x^2 \rangle \nu V \sin^2 \Phi, \quad (1.27)$$

если падающий свет наводит обусловленные изменением концентрации диполи под углом  $\Phi$



к направлению наблюдения. Здесь  $\partial\varepsilon/\partial x$  выражает зависимость диэлектрической проницаемости раствора от молярной доли при постоянных давлении и температуре, а приходящийся на одну молекулу растворенного вещества объем  $\nu = 1/N_0$  связан со счетной концентрацией  $N_0$  растворенных молекул. Вклад растворенного вещества в константу Релея, определяемый по зависимости (1.27), для неполяризованного падающего света определяется соотношением [13]

$$R_C = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left( \frac{\partial\varepsilon}{\partial x} \right)_{P,T}^2 < (\Delta x^2) > \nu. \quad (1.28)$$

Одна из отличительных особенностей макромолекулярных растворов в том, что величины  $I_C$  и  $R_C$  вносят основной вклад в рассеяние, так как макромолекулы существенно превышают по размерам флуктуаций растворителя. Будем называть  $I_C$  и  $R_C$  избыточными, полагая  $I \approx I_C$  и  $R \approx R_C$ . Другая особенность состоит в том, что размеры макромолекул могут быть сравнимы с длиной волны падающего света и зависимости  $I_z^z$ ,  $I_{xy}^z$ ,  $I_{xy}^y$  и  $I_{xy}^x$  от угла рассеяния у низкомолекулярных и высокомолекулярных систем различны. Эти различия определяются особенностями внутримолекулярной интерференцией света, так как парциальные волны света, рассеянного от разных частей макромолекулы когерентны, но имеют разные фазы. При рассеянии вперед под малыми углами эти различия фаз пренебрежимо малы, а при рассеянии назад они максимально велики. Формально внутримолекулярная интерференция оптических неоднородностей характеризуется молекулярным фактором рассеяния  $P(\theta)$ , который равен отношению

$$P(\theta) = I(\theta)/I(0).$$

На вид зависимости  $P(\theta)$  влияет направление поляризации падающего и рассеянного света, величина поляризуемости, ее анизотропия и размеры неоднородности. Если в растворе имеется ориентационная упорядоченность рассеивающих свет частиц и структур, то она также повлияет на вид зависимости  $P(\theta)$ . Будем полагать, что ориентация макромолекул хаотическая. В общем случае рассчитать молекулярный фактор рассеяния практически невозможно. При определении  $P(\theta)$  для макромолекулярных растворов сегменты можно рассматривать, как рассеивающие свет диполи. Задача светорассеяния сегментами макромолекулы аналогична задаче, рассмотренной Дебаем [21], рассеяния рентгеновского излучения атомами в веществе. Для падающего света, поляризованного перпендикулярно плоскости рассеяния, и

неупорядоченной ориентации макромолекул  $P^z(\theta)$  определяется соотношением [22]

$$P^z(\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\sin \mu r_{ij}}{\mu r_{ij}}, \quad (1.29)$$

где  $N$  - число сегментов в макромолекуле,  $r_{ij}$  - расстояние между центрами  $i$ -го и  $j$ -го сегментов,

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (1.30)$$

Соотношение (1.29) справедливо при произвольной конформации макромолекул. Наиболее просто оно рассчитывается для тонких палочек [23]

$$P^z(\theta) = \frac{1}{y} \text{Si}(2y) - \left( \frac{\sin y}{y} \right)^2,$$

где  $y = \mu L/2$ ,  $L$  - длина палочки,

$$\text{Si}(2y) = \int_0^{2y} \frac{\sin \zeta}{\zeta} d\zeta = 2y + \frac{8y^2}{3 \cdot 3!} + \frac{32y^2}{5 \cdot 5!} - \dots$$

Более громоздкие соотношения, применимые к  $P_z^z(\theta)$ ,  $P_{xy}^z(\theta)$  и  $P_{xy}^y(\theta)$ , получены в работе [24]. Дебаев функция  $P^z(\theta)$  получена для гауссова клубка [25, 26]. Она имеет вид

$$P^z(\theta) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} + x - 1), \quad (1.31)$$

где  $x = \mu^2 \langle R^2 \rangle$ ,  $\langle R^2 \rangle$  - средний квадрат радиуса инерции макромолекулы, который связан с длиной  $A$  и числом  $N$  сегментов Куна в молекулярной цепи,  $\langle R^2 \rangle = A^2 N/6$ . Зависимости  $P_z^z(\theta)$ ,  $P_{xy}^z(\theta)$  и  $P_{xy}^y(\theta)$  для гауссовой цепи получены Петрлином А. и Стюартом Х. [27]. Функция  $P_z^z(\theta)$  практически не отличается от  $P^z(\theta)$ . Набухший макромолекулярный клубок можно считать сплошной частицей показатель преломления которой  $n_1$  близок к показателю преломления растворителя  $n_0$ , так как растворенное вещество в нем составляет малую долю. Как правило,  $n_1/n_0 < 1,1$ . Как показано в работах [28, 29], результаты расчета рассеяния с помощью дипольной теории Дебая (см. (1.30)) и для сплошной частицы размера  $d$  близки, если выполняется предположение

$$4\pi(n_1 - n_0)d < \lambda.$$

Для сплошной сферической частицы диаметром  $d$  при условии (1.31) функция  $P^z(\theta)$  была определена Релеем [30, 31]

$$P^z(\theta) = \frac{9}{w^6} \left( \sin w - \frac{w^4}{3} \cos w \right)^2,$$

где  $w = \mu d/2$ . При определении  $P^y(\theta)$  для произвольных по размеру и форме, но изотропных частиц можно воспользоваться соотношением [23]

$$P^y(\theta) = P^z(\theta) \cos \theta,$$

которое позволяет определить  $P(\theta)$  для неполяризованного падающего света

$$P(\theta) = \frac{P^y(\theta) + P^z(\theta)}{2}.$$

При определении коэффициента деполяризации соотношения (1.21) и (1.23) не применимы, если макромолекулы достаточно крупные, а индикатрисы светорассеяния не симметричны относительно перпендикуляра к падающему лучу. В этом случае

$$\Delta^z = \frac{I_{xy}^z}{I_z^z} = \frac{P_{xy}^z}{P_z^z}$$

$$\Delta_\theta = \frac{P_{xy}^y(\theta) + P_{xy}^z(\theta)}{P_z^z(\theta) + P_z^y(\theta)}$$

Для палочек также рассчитаны и компоненты  $P_z^z$ ,  $P_{xy}^z$ ,  $P_{xy}^y$  и  $P_z^y$  [24]. Если положить, что  $\delta = \gamma/\alpha$ , то они имеют вид [22]

$$P_z^z = \left(1 - \frac{\delta}{\sqrt{2}}\right)^2 \left[ \frac{1}{y} \text{Si}(2y) - \left(\frac{\sin y}{y}\right)^2 + \frac{3\delta}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\delta}{\sqrt{2}}\right) \right] \times$$

$$\left[ \frac{\cos 2y}{2y^2} + \frac{\sin 2y}{4y^3} + \frac{1}{y^2} + \frac{1}{y} \text{Si}(2y) \right] +$$

$$\frac{27\delta^2}{16} \left[ \frac{\sin 2y}{8y^5} - \frac{\cos 2y}{4y^4} + \frac{\sin 2y}{4y^3} + \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{4}{3y^2} + \frac{1}{y} \text{Si}(2y) \right]$$

$$P_{xy}^z = \frac{8\delta^2}{9} \left[ \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{\sin 2y}{4y^3} + \frac{1}{y^2} + \frac{1}{y} \text{Si}(2y) \right] -$$

$$\frac{24\delta^2}{36} \left[ \frac{\sin 2y}{8y^5} - \frac{\cos 2y}{4y^4} + \frac{\sin 2y}{4y^3} + \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{4}{3y^2} + \frac{1}{y} \text{Si}(2y) \right] +$$

$$\frac{8\delta^2 \cos \theta}{36} \left[ \frac{5 \sin 2y}{8y^5} - \frac{5 \cos 2y}{4y^4} + \frac{\sin 2y}{4y^3} + \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{8}{3y^2} + \frac{1}{y} \text{Si}(2y) \right]$$

$$P_{xy}^y = \left[ \frac{(\delta + 2\sqrt{2})^2}{8} \cos^2 \theta + \frac{9}{16} \delta^2 \right] \cdot \left[ \frac{\text{Si}(2y)}{y} - \frac{\sin^2 y}{y^2} \right] -$$

$$\left[ \frac{9}{16} \delta^2 + \frac{3(\delta^2 + 2\sqrt{2}\delta)}{8} \cos^2 \theta \right] \cdot \left[ \frac{\cos 2y}{2y^2} + \frac{\sin 2y}{4y^3} - \frac{1}{y^2} + \frac{\text{Si}(2y)}{y} \right] +$$

$$\frac{27\delta^2}{128} (2 \cos^2 \theta + 1) \cdot \left[ \frac{\sin 2y}{8y^5} - \frac{\cos 2y}{4y^4} + \frac{\sin 2y}{4y^3} + \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{4}{3y^2} + \frac{\text{Si}(2y)}{y} \right] +$$

$$\frac{9}{32} \delta^2 \cos \theta \left[ \frac{5 \sin 2y}{8y^5} - \frac{5 \cos 2y}{4y^4} + \frac{\sin 2y}{4y^3} + \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{8}{3y^2} + \frac{\text{Si}(2y)}{y} \right] -$$

$$\frac{3(\delta^2 + 2\sqrt{2}\delta)}{8} \cos \theta \left[ \frac{3 \sin 2y}{4y^3} - \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{2}{y^2} + \frac{\text{Si}(2y)}{y} \right] +$$

$$\frac{27\delta^2}{128} \left[ \frac{35 \sin 2y}{24y^5} - \frac{35 \cos 2y}{12y^4} - \frac{5 \sin 2y}{12y^3} - \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{32}{9y^2} + \frac{\text{Si}(2y)}{y} \right]$$

$$P_z^y = P_{xy}^z$$

Для гауссовой цепи определены только значения  $P_z^z$  и  $P_z^y$  [27, 32]

$$P_z^z(\theta) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} + x - 1) + \frac{2 \delta_0^2}{5 N},$$

$$P_z^y(\theta) = \frac{3 \delta_0^2}{10 N},$$

где  $P_z^z$  - число сегментов в цепи, а  $\delta_0^2$  отвечает значению  $\delta^2$  одного сегмента.

Важная задача, которая решается при изучении рассеяния света макромолекулами в растворах связана с определением их молекулярной массы  $M$ . Один из способов связан с измерением интенсивности рассеяния света под прямым углом и использованием формулы (1.28), вдали от линий поглощения света с концентрацией растворенного вещества  $c$  и средним квадратом ее флуктуации  $\langle \Delta c^2 \rangle$ :

$$\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{P,T}^2 \cdot \langle (\Delta x^2) \rangle = \left( \frac{\partial n^2}{\partial c} \right)_{P,T}^2 \cdot \langle (\Delta c^2) \rangle = \left( \frac{\partial n^2}{\partial c} \right)_{P,T}^2 N_0 k T c \left( \frac{\partial c}{\partial \Pi} \right)_{P,T}.$$

Зависимость парциального давления раствора  $\Pi$  от концентрации представима степенным рядом [21]

$$\Pi = N_A kT \sum_{i=1}^{\infty} A_i c^i,$$

в котором  $A_1 = 1/M$ , остальные коэффициенты, названные вириальными, зависят от взаимодействия молекул растворителя и макромолекулы, они обращаются в ноль для идеального растворителя, в котором межмолекулярные взаимодействия скомпенсированы. Учитывая, что  $R = R_C$ , для определения молекулярной массы можно использовать соотношение [22]

$$\frac{cH}{2R} = \frac{1}{M} + \sum_{i=2}^{\infty} i A_i c^{i-1}, \quad (1.35)$$

где

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2. \quad (1.36)$$

Как видно из (1.35) и (1.36), для определения  $M$  необходимо измерить показатель преломления растворителя  $n_0$ , а также константу Релея и показатель преломления раствора  $n$  при нескольких концентрациях. После этого следует определить молекулярную массу после экстраполяции отношения  $cH/2R$  к точке нулевой концентрации. В этом случае

$$\left[ \frac{cH}{2R} \right] = \frac{1}{M}. \quad (1.37)$$

Здесь квадратные скобки обозначают характеристическую величину, а именно

$$\left[ \frac{cH}{2R} \right] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{cH}{2R}.$$

Измерение константы Релея можно заменить измерением мутности. В этом случае

$$\left[ \frac{4\pi cQH}{3\tau} \right] = \frac{1}{M}, \quad (1.38)$$

где

$$Q = \frac{3}{8} \int_0^{\pi} P^z(\theta) (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta.$$

Для разбавленных растворов изменение интенсивности прошедшего света при изменении концентрации раствора могут быть менее 0,1% и точность определения  $M$  при использовании формулы (1.37) более высокая, чем при использовании формулы (1.38). Однако соотношение (1.37) применимо лишь к макромолекулам малой величины, когда не нужно учитывать

внутримолекулярную интерференцию. Если макромолекулы обладают достаточно большими размерами, то (1.37) позволяет определить кажущуюся молекулярную массу  $M_K$ , которая связана с истинной молекулярной массой  $M$  соотношением

$$M_K = MP(90^\circ).$$

Для определения вида зависимости  $P(\theta)$  необходима предварительная оценка размеров и формы макромолекул. Она проводится при определении асимметрии индикатрисы избыточного рассеяния

$$z = \frac{I(\pi/4)}{I(3\pi/4)} = \frac{P(\pi/4)}{P(3\pi/4)}. \quad (1.39)$$

Зимм Б.Г. показал, что интерференция рассеянного света сближающимися молекулами может повлиять на отношение (1.39). В случае малых концентраций, когда нужно учитывать только одиночные контакты сегментов макромолекул, отношение  $z$  связано с его характеристическим значением  $[z]$  соотношением [33]

$$\frac{1}{z-1} = \frac{1}{[z]-1}(1 + 2A_2MP(\pi/4)c).$$

Величина  $[z]$  определяется отношением размеров оптической неоднородности к длине волны  $D/\lambda$ , а также формой неоднородности, так как только эти характеристики определяют фазовые сдвиги отдельных парциальных волн рассеянного света. Для сфер, гауссовых клубков и палочек при разных значениях отношения  $D/\lambda$  они были рассчитаны [34, 35] и представлены на Рис.1.4, где  $D$  диаметр сферы,  $\sqrt{h^2}$  - персистентная длина клубка и  $L$  - длина палочки.

Использование метода асимметрии предполагает знание о форме макромолекулы или иной оптической неоднородности. Если в системе имеется распределение по размерам рассеивающих свет неоднородностей, то оно может существенно повлиять на значения  $[z]$ , а значит, и на определяемые молекулярную массу и размеру макромолекул.

Другой метод их определения связан с двойной экстраполяцией. Одна экстраполяция измеряемых интенсивностей рассеяния к нулевой концентрации макромолекул, а другая к нулевому углу рассеяния. В этом методе нет необходимости заранее оценивать форму и размеры макромолекул. При малых углах рассеяния величина  $\mu$  мала, как следует из (1.30), и зависи-

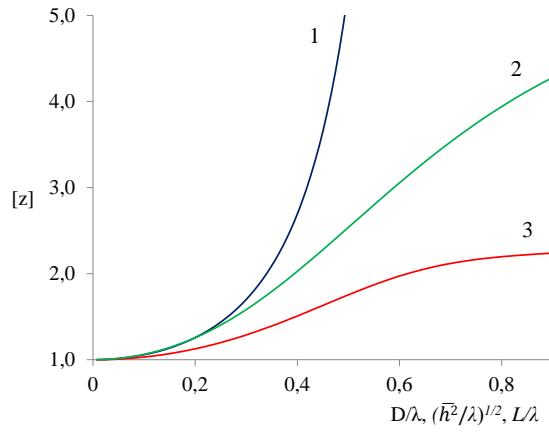


Рис. 1.4: Асимметрия индикатрисы рассеяния для сфер (1), гауссовых клубков (2) и палочек (3) разных размеров.

мость  $P^z(\theta)$  может быть представлена степенным рядом

$$P^z(\theta) = P^z(0) - a_1\mu^2 + a_2\mu^4 + \dots,$$

в котором  $P^z(0) = 1$ , и коэффициент  $a_1$  характеризует размеры макромолекулы вне зависимости от ее особенностей [26]. Разлагая (1.29) в ряд и учитывая, что квадрат радиуса инерции гауссовой цепи определяется соотношением  $\langle R^2 \rangle = NA^2$  можно записать [22],

$$P^z(\theta) \approx 1 - \frac{1}{3}\mu^2 \langle R^2 \rangle, \quad (1.40)$$

$$\frac{1}{P^z(\theta)} \approx 1 + \frac{1}{3}\mu^2 \langle R^2 \rangle. \quad (1.41)$$

Для любых осесимметричных структур формулы (1.40) и (1.41) также справедливы [22].

Учитывая эти особенности  $P^z(\theta)$ , Зимм Б.Г. предложил графический метод определения молекулярной массы и радиуса инерции оптических неоднородностей [33]. Согласно методу, после определения отношения  $cH/R_\theta^z$  при разных малых углах  $\theta$  и концентрациях  $c$ , строится зависимость этого отношения от аргумента  $\zeta = \sin^2(\theta/2) + r_c$ .

Коэффициент  $k$  выбирается исходя из максимальной концентрации, при которой проведены измерения  $k \approx 1/c_{max}$ . Затем отношение  $cH/R_\theta^z$  экстраполируется к  $c = 0$  при нескольких заданных  $\theta$  и  $\theta = 0$  при нескольких заданных  $c$ . Пересечение зависимости  $(cH/R_\theta^z)_{\theta=0}$  от  $\theta$  и зависимости  $(cH/R_\theta^z)_{\theta=0}$  от  $k$ , полученных экстраполяцией, позволяет определить молеку-

лярную массу  $M$ .

$$M = \left( \frac{R_\theta^z}{cH} \right)_{\theta=0}.$$

Квадрат радиуса инерции  $\langle R^2 \rangle$  макромолекул можно определить из наклона зависимости  $(cH/R_\theta^z)_{c=0}$  от  $\theta$ . При малых углах  $\theta$  справедлива формула

$$\left( \frac{cH}{R_\theta^z} \right) = S_0 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (1.42)$$

тогда [22]

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = \frac{\sqrt{3}\lambda}{4\pi} \sqrt{S_0 M}.$$

Возможность определять радиус инерции без дополнительных сведений является важным преимуществом метода двойной экстраполяции. При определении размеров очень больших макромолекул соотношение (1.42) может выполняться только при очень малых углах рассеяния, когда измерения рассеяния проводить трудно. В этом случае используются методы совмещения теоретически рассчитанных и экспериментальных зависимостей  $P^z(\theta)$  [36].

#### *Частицы надмолекулярных размеров*

Рассмотренные выше методы молекулярного рассеяния света, применяемые к жидкостям, газам, макромолекулярным растворам и системам, содержащим иные малые оптические неоднородности, существенно отличаются от методов изучения рассеяния плотными частицами, соизмеримыми с длиной световой волны. Практически во всех задачах классической молекулярной оптики полагается, что в сфере радиусом равным длине волны света содержит большое количество рассеивающих свет диполей, поля которых близки по фазе и полю падающей световой волны. Эти диполи расположены достаточно плотно, их колебания существенно меняют показатель преломления макроскопической системы. Теория рассеяния света надмолекулярными плотными частицами полагает, что расстояния между частицами велики как по сравнению с их размерами, так и длиной волны падающего и рассеянного света. Плотная упаковка частиц исключена, рассеяние света системой определяется рассеянием света входящих в нее независимых частиц, которые крайне слабо влияют как на показатель преломления системы, так и на рассеяние света другими частицами. Нами были проведены исследования влияния концентрации частиц, соизмеримых с длиной световой волны и сильно рассеивающих свет, на показатель преломления дисперсных систем. Было установлено, что показатель



преломления системы неотличим от показателя преломления дисперсионной среды вплоть до шести значащих цифр, даже при столь высоких концентрациях частиц, когда слой системы толщиной 5 см ослабляет интенсивность проходящего луча в более, чем несколько десятков раз [37].

Интенсивность рассеянной частицей волны характеризуется безразмерной функцией направления, которая связана с интенсивностью падающей волны  $I_0$ , волновым числом  $k = 2\pi/\lambda$ , и расстоянием  $r$  от частицы до фотоприемника следующим соотношением [8]

$$I = \frac{I_0}{k^2 r^2} F(\theta, \varphi), \quad (1.43)$$

где  $\theta$  и  $\varphi$  характеризуют направление рассеяния. Функция направления зависит также от ориентации частицы по отношению к направлениям падающего и рассеянного лучей и поляризации света. При помощи этой функции определяется сечение рассеяния частицы  $C_{scat}$  интегрированием функции направления по всем направлениям

$$C_{scat} = \frac{1}{k^2} \int \int F(\theta, \varphi) d\varphi \sin \theta d\theta.$$

Это сечение имеет размерность площади и может быть связано с геометрическим сечением  $G$  частицы плоскостью перпендикулярной направлению падающего луча и фактором эффективности рассеяния  $Q_{scat}$  соотношением

$$C_{scat} = G Q_{scat}.$$

Фактор  $Q_{scat}$  можно определить как отношение потоков энергии рассеянной к падающей на частицу. Если частица не поглощает энергии, то  $Q_{scat} > 1$  [38]. Если частицы поглощают энергию, то вводится также сечение поглощения  $C_{abs}$  как отношение поглощенной ею энергии к интенсивности падающего на нее светового пучка. Тогда способность частицы изымать энергию из падающего светового пучка определится сечением экстинкции [8, 39]

$$C_{ext} = C_{scat} + C_{abs}.$$

Падающая волна на большом от точки возбуждения расстоянии практически сферическая и

поле такой волны можно представить соотношением

$$u = S(\theta, \varphi) \frac{1}{ikr} \exp(-ikr + i\omega t).$$

Это соотношение определяет амплитудную функцию  $S(\theta, \varphi)$  рассеивающей свет частицы, которая является комплексной и зависит от амплитуды  $S$  и фазы колебаний  $\sigma$  поля, которые, в свою очередь зависят от углов  $\theta$  и  $\varphi$

$$S(\theta, \varphi) = S e^{i\sigma}.$$

Эта функция определяет зависимость интенсивности от направления рассеяния и сечение экстинкции при рассеянии вперед

$$I = \frac{S^2(\theta, \varphi)}{k^2 r^2} I_0$$

Для описания рассеяния света в любом направлении необходимы четыре амплитудные функции  $S_1(\theta, \varphi)$ ,  $S_2(\theta, \varphi)$ ,  $S_3(\theta, \varphi)$  и  $S_4(\theta, \varphi)$ , которые образуют матрицу рассеяния  $\hat{S}$ . Электрический вектор падающей и рассеянной волн в пространстве задается проекциями  $E_l$  и  $E_p$  на два направления, перпендикулярные между собой и направлению распространения света. Обычно, ось  $p$  перпендикулярна плоскости рассеяния (совпадает с осью  $z$ , см. Рис.1.2), а ось  $l$  лежит в плоскости рассеяния (совпадает с осью  $x$  для падающего и вектором  $\vec{r}$  для рассеянного света). В этом случае меняется только направление оси  $l$  при изменении угла рассеяния. Падающую и рассеянную волны можно связать уравнением [8]

$$\begin{pmatrix} i \\ j \\ k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \cdot \frac{\exp(-ikr + ikx)}{ikr} \begin{pmatrix} E_l^0 \\ E_p^0 \end{pmatrix}.$$

В этом уравнении у элементов матрицы  $\hat{S}$  опущены аргументы. Если частицы сферические, то  $S_3 = S_4 = 0$ . Для света, прошедшего расстояние  $\Delta x$  в среде одинаковых частиц при их счетной концентрации  $N$  можно написать

$$\begin{pmatrix} E_l \\ E_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-qS_2(0) & S_3(0) \\ S_4(0) & 1-qS_1(0) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_l^0 \\ E_p^0 \end{pmatrix},$$

где  $q = 2\pi N \Delta x / k^2$ . При рассеянии света системой, содержащей много частиц, учитывая то, что рассеянный свет некогерентный, энергетические характеристики системы определяются суммами энергетических характеристик отдельных частиц, которые могут различаться

$$F(\theta, \varphi) = \sum_i F_i(\theta, \varphi), \dots I(\theta, \varphi) = \sum_i I_i(\theta, \varphi), \cdot C_{ext} = \sum_i C_{iext}.$$

При рассеянии вперед не наблюдается фазовых сдвигов рассеянного света, согласно суперпозиции полей можно написать

$$S(0) = \sum_i S_i(0).$$

Комплексный показатель преломления системы определится формулой [8]

$$m = n - in' = 1 - i \frac{2\pi}{k^3} \sum_{i=1}^N S_i(0),$$

где  $N$  - среднее число частиц в единице объема. Вещественная часть  $n$  определяет запаздывание волны и определяется формулой

$$n = 1 + i \frac{2\pi}{k^3} \sum_{i=1}^N \text{Im}(S_i(0)), \quad (1.44)$$

а мнимая часть определяет ее поглощение

$$n' = \frac{2\pi}{k^3} \sum_{i=1}^N \text{Re}(S_i(0)).$$

Константа ослабления света равна

$$\tau = 2kn' = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^N \text{Re}(S_i(0)). \quad (1.45)$$

Формулы (1.44) и (1.45) не могут быть сведены к формулам применимым к описанию молекулярных систем, так как получены при условии расстояния между частицами много большими длины световой волны.

Часто, рассеивающая свет система рассматривается как некоторое устройство, которое преобразует падающий свет в прошедший или рассеянный. Для преобразующих свет устройств плоская световая волна характеризуется вектором Стокса с элементами размерности квадрата напряженности и использующего комплексные проекции  $E_l$  и  $E_p$ . Четырехмерный вектор  $\vec{S}$  характеризуется четырьмя параметрами Стокса [40] - [42]

$$I = E_l E_l^* + E_p E_p^*, Q = E_l E_l^* - E_p E_p^*, U = E_l E_p^* + E_p E_l^*, V = i(E_l E_p^* - E_p E_l^*), \quad (1.46)$$

где звездочка означает комплексно сопряженную величину. Если не учитывать общий размерный множитель, то в (1.46):  $I$  - полная интенсивность светового пучка;  $Q$  - разность интенсивностей света, линейно поляризованного вдоль осей  $l$  и  $p$ ;  $U$  - разность интенсивностей

света, линейно поляризованного под углом  $\pi/4$  к осям  $l$  и  $p$ , соответственно;  $V$  – разность интенсивностей света, поляризованного по правому и левому кругу. Для монохроматического, полностью поляризованного света

$$I^2 = Q^2 + U^2 + V^2.$$

В случае частично поляризованного света

$$I^2 \neq Q^2 + U^2 + V^2,$$

а в случае неполяризованного света

$$Q^2 = U^2 = V^2 = 0.$$

Полное описание перехода от вектора Стокса  $\vec{S}^0$  падающего света с параметрами  $(I^0, Q^0, U^0, V^0)$  к вектору  $\vec{S}$  с параметрами Стокса рассеянного света  $(I, Q, U, V)$  определяется матричным уравнением

$$\vec{S} = \frac{1}{k^2 r^2} \hat{F} \cdot \vec{S}^0. \quad (1.47)$$

Матрица  $\hat{F}$  содержит 16 элементов, каждый из которых зависит от направлений падающего, рассеянного света и ориентации частицы. Первое из уравнений (1.47) имеет вид

$$I = \frac{I_0}{k^2 r^2} \left( F_{11} + F_{12} \frac{Q_0}{I_0} + F_{13} \frac{U_0}{I_0} + F_{14} \frac{V_0}{I_0} \right). \quad (1.48)$$

Соотношение (1.48) аналогично соотношению (1.43). Если падающий свет не поляризован, то

$$F(\theta, \varphi) = F_{11}.$$

Матричный подход применим к любым линейным оптическим системам, меняющим падающий на них свет [43] – [48]. Матрица, характеризующая оптическую систему, получила название матрицы Мюллера. В этом случае вместо (1.47) используется соотношение

$$\vec{S} = \hat{F} \cdot \vec{S}^0.$$

Если свет последовательно преобразуется двумя устройствами, характеризуемыми матрицами Мюллера  $F_1$  и  $F_2$ , то для описания прошедшего сквозь них света матрицы Мюллера перемножаются и используется уравнение вида

$$\vec{S} = \hat{F}_2 \hat{F}_1 \cdot \vec{S}^0.$$

Количество независимых элементов матрицы Мюллера зависит от симметрии преобразующего свет устройства, обычно оно меньше 16.

Если матрица  $\hat{S}$ , описывающая рассеяние, известна для некоторого угла рассеяния частицы, то известна и матрица для ее зеркального отражения и других симметричных положений [8]. Решение задачи рассеяния света мутной средой связано с решением задачи дифракции световой волны отдельными частицами. Наиболее простой моделью рассеивающей частицы, существенно превышающей по размерам молекулы являются однородный шар. Впервые способ решения задачи о дифракции световой волны на шаре был предложен Г. Ми [8, 49]. В настоящее время решается задача дифракции и на телах несферической формы [50] - [56]. Обобщение задачи рассеяния света сферами связано с рассмотрением дифракции электромагнитных волн на сфероидах [57] - [59], как упорядоченно, так хаотически ориентированных [60, 61]. Модель сфероида имеет существенно большее применение, так как появляется дополнительный параметр равный отношению полуосей сфероида. Варьируя этот параметр в широких пределах, можно изучать дифракцию электромагнитных волн на телах разной формы, от игл до тонких дисков [62, 63]. Следующая модель для которой может быть решена задача дифракции - это аксиально симметричные геометрические тела [64] - [67]. Такая модель наиболее подходит при описании дифракции электромагнитных волн палочками, цилиндрами, нанотрубками. Некоторые методы позволяют решать задачу рассеяния для полидисперсных систем [68, 69].

Все предложенные методы рассеяния на частицах, сравнимых по размерам с длиной волны света и превышающим ее, когда вещество частиц имеет показатель преломления существенно отличающийся от показателя преломления окружающей их молекулярной среды, требуют сложных расчетов. Ряд современных методов расчета рассеяния электромагнитного излучения несферическими телами конечных размеров формально являются универсальными, т.е. могут быть применены к рассеивающим свет оптическим неоднородностям произвольной формы. К ним относятся методы: разделения переменных, метод Т-матриц (или расширенных граничных условий), различные варианты метода интегральных уравнений, метод диаграммных уравнений, аппроксимация дискретными диполями и метод вспомогательных источников, метод возмущений. Все они имеют свои достоинства и недостатки, сравнительные характеристики этих методов приведены в работе [70].

В настоящее время наиболее часто используются при расчетах дифракции: метод Т-матрицы [71] - [76], метод нулевого поля [77, 78], различные варианты метода интегральных уравнений [79, 80], метод дискретных диполей [81] - [83]. Чаще всего они применяются при изучении рассеяния света осесимметричными частицами (сфероиды, чебышевские частицы, конечные круговые цилиндры и т.д.). Как продолжение метода Т-матриц был разработан метод диаграммных уравнений [84] - [86].

Сравнение методов Т-матриц и диаграммных уравнений; показало, что в методе диаграммных уравнений, как и в методе Т-матриц можно выполнять усреднение по ориентациям частиц аналитически, однако метод диаграммных уравнений применим к решению задач дифракции для значительно более широкого класса геометрий частиц и обеспечивает более высокую точность вычислений, чем метод Т-матриц. Важной особенностью последних двух методов является то, что область применимости метода Т-матриц слабо зависит от диэлектрической проницаемости рассеивающей частицы и ее ориентации.

Методы статического рассеяния связаны с измерением абсолютных интенсивностей рассеянного света, степени его деполяризации и индикатрис рассеяния чувствительны к изменению размеров и ориентации частиц по отношению к направлению и поляризации падающего света. Большинство реальных нанодисперсных систем коллоидного типа содержат частицы разных размеров и форм и часть частиц входит в агрегаты на которых дифракция световых волн существенно отличается от дифракции света на отдельных частицах. Это существенно осложняет решение обратных задач статического рассеяния, связанных с определением размеров частиц и структуры агрегатов из них. При изучении полидисперсных систем перспективно использовать метод динамического светорассеяния [87], экспериментально определяя автокорреляционные функции интенсивности рассеяния. Они зависят от констант поступательной и вращательной диффузии. Если размер частиц соизмерим с длиной световой волны (составляет 100 – 300 нм.), то влияние поступательной и вращательной диффузии на автокорреляционные функции приходится на одни и те же интервалы времени. Более того, изменение поляризации анализируемого светового излучения может изменить скорость изменения автокорреляционной функции на десятичный порядок и более [88], что осложняет анализ полидисперсных систем в этой области размеров частиц. Как показала практика экспериментальных исследований, более простыми и надежными методами исследования размеров частиц и их

поляризуемостей, в полидисперсных коллоидах являются электрооптические методы, которые связаны с определением влияния ориентации частиц под действием поля на рассеяние света коллоидами [89].

## 1.2 Электрооптические эффекты в оптически неоднородных средах

Основу электрооптики составляет группа оптических явлений, которые связаны с изменением характеристик света, рассеянного и прошедшего сквозь вещество, при воздействии на него электрическим полем. Первые опыты в области электрооптики, проводимые Фарадеем, были связаны с поиском оптической активности конденсированных сред наведенной электрическим полем [90]. Поворота плоскости поляризации прошедшего света под действием поля обнаружено не было, однако, было найдено изменение типа поляризации прошедшего сквозь среду света и изменение интенсивности прошедшего и рассеянного света [12]. Впервые появление анизотропии показателя преломления изотропных сред в электрическом поле обнаружил Джон Керр в 1875 году. В своих электрооптических исследованиях Керр анализировал поляризацию света проходящего между плоскопараллельными электродами, образующими конденсатор, между которыми зажимались стеклянные пластинки. Также опыты проводились на жидкостях, коллоидах, газах. В случае жидких и газообразных систем электроды помещались в прозрачную ячейку, в дальнейшем получившую название ячейки Керра. В опытах Керра электрическое поле прикладывалось к веществу перпендикулярно поляризованному световому лучу, изменения которого наблюдались, однако, в случае сонаправленности светового луча и электрического поля подобного явления не наблюдается. Суть явления состоит в том, что линейно поляризованная световая волна, не меняя направления распространения, превращается в эллиптически поляризованную при прохождении сквозь прозрачное изотропное вещество, когда к нему приложено внешнее электрическое поле. Такое изменение поляризации наблюдается при прохождении поляризованного света сквозь одноосный кристалл, который обладает двойным лучепреломлением, перпендикулярно его оптической оси [91]. Двойное лучепреломление в электрическом поле позднее получило название электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ). При наиболее простом способе наблюдения явления открыто-

го Керром, луч монохроматического света проходит сквозь поляризатор, ячейку Керра, анализатор (второй поляризатор), скрещенный с поляризатором, и попадает на фотоприемник. Поляризатором перед ячейкой задается угол между электрическими полями световой волны и поля в конденсаторе ячейки. Обычно, этот угол равен  $\pi/4$ , что позволяет разбить падающую волну на две волны, одинаковые по интенсивности, но одна волна поляризована вдоль поля в ячейке, а другая перпендикулярно ему. Ячейка заполнена исследуемой изотропной системой, без приложения напряжения к электродам она не меняет поляризации проходящей через нее световой волны и свет не проходит сквозь анализатор, так как он скрещен с поляризатором. При создании поля между обкладками конденсатора ячейки  $K$  свет, падающий на ячейку, проходит сквозь анализатор и попадает на фотоприемник. Если система в ячейке абсолютно прозрачна, то это свидетельствует о фазовом сдвиге волн, поляризованных вдоль и перпендикулярно полю в ячейке и появлении в ней ЭДЛ. При интерференции этих волн, линейно поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях, имеющих сдвиг фазы и распространяющихся в одном направлении, наблюдается вращение электрического вектора световой волны на оптической частоте, которое приводит к превращению линейно поляризованного падающего света в эллиптически поляризованный прошедший ячейку свет. Оси эллипса поляризации света расположены под углом  $\pi/4$  к полю в ячейке. При малых фазовых сдвигах чем больше отношение интенсивностей прошедшего анализатор света к падающему, тем больше его эллиптичность. Если среда частично поглощает или рассеивает свет, то электрическое поле может влиять на интенсивность прошедшего света. В таких средах электрические векторы ортогонально поляризованных прошедших волн могут уменьшиться в разное число раз, что приводит к появлению электрического дихроизма (ЭД). Даже если нет сдвига фаз этих волн, то прошедший ячейку свет будет линейно поляризован под некоторым углом к падающему и пройдет через анализатор, скрещенный с поляризатором  $P$ . Проведенные нами исследования подтверждает это [37].

Если проходящий свет хаотически меняет направление своей поляризации в некотором интервале углов, что характеризует его деполяризацию, то свет так же проходит через анализатор. В этих случаях, для того, чтобы установить фазовый сдвиг, необходима фазовая пластинка  $\lambda/4$  (компенсатор), ее вращение на некоторый угол может скомпенсировать фазовые различия ортогонально поляризованных волн [45]. Как следствие, эллиптически поляризо-



ванный свет можно снова превратить в линейно поляризованный, который не пройдет сквозь анализатор, поляризующий свет в направлении перпендикулярном направлению поляризации света после фазовой пластинки. Оптическая схема экспериментальной установки для исследований эффекта Керра с помощью фазовой пластинки изображена на Рис.1.5 [5].

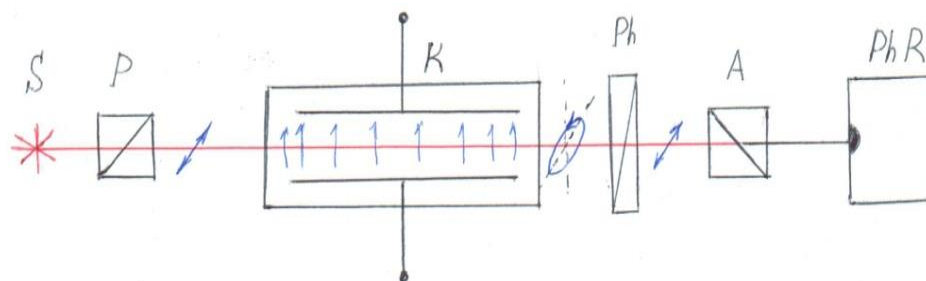


Рис. 1.5: Схема исследования ЭДЛ с помощью фазовой пластинки.  $S$  - источник монохроматического света,  $P$  - поляризатор,  $K$  - ячейка Керра,  $Ph$  - фазовая пластинка,  $A$  - анализатор,  $PhR$  - фотоприемник.

Она отличается от предыдущей схемы наличием компенсатора  $Ph$  между ячейкой Керра  $K$  и анализатором  $A$ . Недостатком такой схемы измерений является то, что она пригодна только для изучения стационарных эффектов. Так, фазовой пластинкой невозможно скомпенсировать фазовый сдвиг за время изменения показателя преломления системы. При исследовании ЭД достаточно в приведенной на Рис.1.5 схеме убрать фазовую пластинку  $Ph$  и анализатор  $A$ , а поляризатор  $P$  поворачивать так, что падающий свет поляризован параллельно или перпендикулярно внешнему полю в ячейке  $K$ .

#### *Двулучепреломление в электрическом поле*

По аналогии с одноосным кристаллом, луч, поляризованный параллельно полю в ячейке, будем называть необыкновенным лучом, его показатель преломления  $n_p$ , а луч, поляризованный перпендикулярно полю в ячейке, будем называть обыкновенным, его показатель преломления  $n_s$ . Разность этих показателей преломления  $\Delta n$  характеризует величину ЭДЛ. Она определяется законом Керра [5, 12, 90]

$$\Delta n = n_p - n_s = \kappa E_0^2, \quad (1.49)$$

если созданный внешним полем ориентационный порядок молекул или частиц, влияющих на показатель преломления, мал, а ориентация близка к хаотической. Здесь коэффициент  $\kappa$ -константа Керра, которая характеризует вещество между электродами ячейки. Фазовый сдвиг  $\delta$  необыкновенного и обыкновенного лучей, который создает ячейка с длиной  $l$  конденсатора определяется соотношением  $\delta = 2\pi\Delta n l/\lambda$ . Если в отсутствие поля показатель преломления исследуемой системы  $n$ , то справедливо равенство [91]

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2. \quad (1.50)$$

При произвольной ориентации частиц и молекул, величина  $\Delta n$  определяется функцией ориентационного порядка  $\Phi$  и значением  $\Delta n_0$ , отвечающим полной ориентацией молекул или частиц под действием поля [12].

$$\Delta n = \Delta n_0 \Phi, \quad (1.51)$$

Величина  $\Delta n_0$  может быть рассчитана, если известен тензор показателя преломления и счетная концентрация молекул или частиц [89, 91]. Функция  $\Phi$  определяется соотношением

$$\Phi = \int_{-1}^1 \frac{3\xi^2 - 1}{2} W(\xi) d\xi. \quad (1.52)$$

где  $\xi$  - косинус угла между ориентирующим полем и осью ориентации (осью, которой частицы или молекулы выстраиваются вдоль поля при их полной ориентации полем),  $W(\xi)$  - функция их углового распределения. При релаксации ориентационного порядка после выключения ориентирующего поля [92]

$$\Phi = \Phi_{rel} = \Phi_0 \exp(-6Dt), \quad (1.53)$$

где  $D$  - константа вращательной диффузии частицы. При стационарной ориентации, когда ось большей поляризуемости и постоянный дипольный момент  $\mu$  направлены вдоль оси ориентации частиц и молекул, создающих ЭДЛ, функция ориентационного порядка в действующем поле  $F$  создающем вращательный момент частиц или молекул определяется соотношением [89]

$$\Phi = \Phi_{st} = \frac{3}{2} \int_{-1}^1 \xi^2 \exp(\Lambda\xi^2 + Q\xi) d\xi / \int_{-1}^1 \exp(\Lambda\xi^2 + Q\xi) d\xi - \frac{1}{2}, \quad (1.54)$$

где

$$\Lambda = \frac{\gamma F^2}{2kT} \text{ и } Q = \frac{\mu F}{kT}.$$

Для молекулярных и макромолекулярных растворов  $F$  - это поле Лоренца или Онзагера, а для коллоидных частиц  $F$  - это поле, созданное между электродами ячейки Керра. Во всех случаях поле  $F$  - меняется пропорционально полю  $E$ , а коэффициент пропорциональности больше либо равен единице. Функция ориентационного порядка во внешнем гармоническом поле  $E(t) = E_0 \sin \omega t$ , создавшем слабую периодически меняющуюся ориентацию можно представить в виде [93]

$$\Phi = \Phi_{\sim} = \Phi_{-} + \Phi_{alt} \sin(2\omega t - \delta), \quad (1.55)$$

где

$$\Phi_{-} = \frac{\Phi_0}{R+1} \left( 1 + \frac{R}{1 + (\omega/2D)^2} \right),$$

$\Phi_0 = \Phi_{st}$  при  $E = E_0$  и определяется соотношением (1.54),

$$\Phi_{alt} = \sqrt{\Phi_1^2 + \Phi_2^2},$$

$$\Phi_1 = \Phi_0 \frac{R}{R+1} \left( \frac{1 - \omega^2/6D^2}{(1 + (\omega/2D)^2)(1 + (\omega/3D)^2)} + \frac{1}{1 + (\omega/3D)^2} \frac{1}{R} \right),$$

$$\Phi_2 = \Phi_0 \frac{R}{R+1} \left( \frac{\omega/2D + \omega/3D}{(1 + (\omega/2D)^2)(1 + (\omega/3D)^2)} + \frac{\omega/3D}{1 + (\omega/3D)^2} \frac{1}{R} \right),$$

где  $R = Q/\Lambda$  и  $\tan \delta = \Phi_1/\Phi_2$ .

Анализ (1.54) показывает, что при возрастании частоты степень ориентационного порядка соответствует случаю, при котором ориентация частиц определяется только анизотропией их поляризуемости в поле эффективной величины  $E_{eff} = E_0/\sqrt{2}$ . При понижении частоты возрастает амплитуда колебаний и среднее значение  $\langle \Phi_{\sim} \rangle = \Phi_{-}$  возрастает, если  $R > 0$ , и убывает, если  $R < 0$ . Фазовое отставание  $\delta$  мало при  $\omega/D \ll 1$  и  $\delta \rightarrow \pi/2$  при  $\omega/D \rightarrow \infty$ . Следует учитывать, что для частиц коллоидного размера наблюдается дисперсия поляризуемости [89] в области изменений зависимости  $\Phi_{\sim}$ . Особенности дисперсии поляризуемости частиц могут существенно влиять на вид зависимости  $\Phi_{\sim}$  от частоты  $\omega$  внешнего поля. Чтобы исключить это влияние, и полагать при расчетах  $\Phi_{\sim}(\omega)$  анизотропию поляризуемости частиц  $\gamma$  постоянной величиной, целесообразно проводить исследования в поле электрических биеений, когда частота поля высока и не меняется, а меняется амплитуда поля по гармоническому закону в области существенно более низких варьируемых частот.

*Дихроизм в электрическом поле*

Для света, частоты которого близки к резонансным частотам поглощения наблюдается зависимость коэффициента поглощения системы от поляризации падающего света, если оптически анизотропные химические связи молекул приобретают упорядоченную ориентацию в электрическом поле [94]. Такой дихроизм получил название "консумптивный" дихроизм, или истинный. Для систем, содержащих надмолекулярные оптические неоднородности, наблюдается рассеяние, которое по интенсивности на несколько десятичных порядков превосходит молекулярное рассеяние, если концентрация неоднородностей не слишком мала. Создание ориентационной упорядоченности этих неоднородностей в системе внешним электрическим полем меняет интенсивность прошедшего света и делает ее зависимой от поляризации прошедшего поля. В таких системах изменение константы экстинкции происходит главным образом за счет изменения светорассеяния, а дихроизм, связанный с зависимостью константы экстинкции от направления линии поляризации падающего света получил название "консервативный дихроизм или дихроизм светорассеяния [19, 20, 95, 96]. Консумптивным дихроизмом, главным образом, обладают чисто молекулярные системы и растворы, он связан с особенностями мнимой части показателя преломления среды. Консервативным дихроизмом, главным образом, обладают системы коллоидного типа, он связан с особенностями сечения рассеяния коллоидных частиц. Определяя интенсивность и поляризацию прошедшего света консервативный и консумптивный виды дихроизма различить невозможно. Чтобы различить их нужны дополнительные исследования по рассеянию света системой как под действием электрического поля, так и без него. Количественное определение дихроизма связано с измерением интенсивностей прошедшего через систему света  $J_{\parallel}$  и  $J_{\perp}$ , линейно поляризованного вдоль и перпендикулярно полю. В наиболее общем виде его величину  $A$  можно выразить через разность натуральных показателей ослабления света  $K_{\parallel}$  и  $K_{\perp}$ , которые меняются пропорционально длине пути светового луча в системе и равны

$$K_{\parallel} = -\ln \frac{J_{\parallel}}{J_0}, K_{\perp} = -\ln \frac{J_{\perp}}{J_0}.$$

Здесь  $J_0$  - интенсивность падающего луча поляризованного вдоль или ортогонально полю. Тогда

$$A = K_{\parallel} - K_{\perp} = \Delta K = \ln \frac{J_{\perp}}{J_{\parallel}}.$$

Для систем, обладающих консумптивным дихроизмом, справедливо отношение аналогичное (1.50), а именно [94]

$$\frac{K_{\parallel} - K}{K_{\perp} - K} = -2, \quad (1.56)$$

где  $K_{\parallel} = -\frac{J}{J_0}$ ,  $J$  - интенсивность прошедшего луча в отсутствие поля. Для коллоидных систем, обладающих консервативным дихроизмом, отношение (1.56) обычно не выполняется [95, 97]. Оно остается справедливым только если размеры частиц малы и рассеивают свет как колеблющиеся диполи, или если частицы можно полагать тонкими длинными и невзаимодействующими между собой цилиндрами (например, раствор нанотрубок углерода в толуоле) [98]. Величина дихроизма пропорциональна функции ориентационного порядка [94, 97]

$$A = \Delta K \Phi. \quad (1.57)$$

Эта формула может быть строго доказано для консумптивного дихроизма и экспериментально обосновано в случае консервативного дихроизма. Дихроический вес соответствует дихроизму при максимально высокой ориентации частиц или молекул в поле. В случае дихроизма, обусловленного поглощением молекул [91, 94]

$$\Delta K = \Delta K_{max} \frac{3(K_{\parallel}^{max} - K)}{4} (3 \cos^2 \psi - 1),$$

где  $K_{\parallel}^{max}$  - натуральный показатель ослабления света, когда создающие дихроизм молекулы ориентированы осями наибольшего поглощения вдоль линии поляризации падающего света.

#### *Анизотропия светорассеяния в электрическом поле*

Анизотропии светорассеяния в электрическом поле определяется экспериментально измеряемой величиной [99]

$$a = \frac{J_E - J}{J},$$

где  $J_E$  и  $J$  интенсивности рассеянного под заданным углом света, когда поле  $E$  ориентирует оптические неоднородности и когда их ориентация хаотическая, соответственно. При ориентации электрическим полем в ряде случаев применимо соотношение [89, 99]

$$a = a_0 \Phi, \quad (1.58)$$

где  $f_0$  - значение анизотропии светорассеяния при максимально упорядоченной полем ориентации, для которой можно полагать, что  $\Phi = 1$ . Соотношение (1.58) выполнено, если длина волны, угол рассеяния и размер частиц удовлетворяют неравенству [5, 12, 22, 100]

$$q \equiv \frac{2\pi r}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \ll 1. \quad (1.59)$$

Если размеры частиц велики, то (1.59) выполнено только при малых углах рассеяния. В этом случае  $a_0$  меняется пропорционально  $q^2$ . Аналитические выражения для  $a_0$  получены в случае систем, содержащих малые частицы с заданным тензором оптической поляризуемости, а также для систем с длинными тонкими палочками, таких как взвеси нанотрубок или вирусов.

Соотношение (1.58) используется при определении размеров коллоидных частиц и изучении их поляризуемости и постоянного дипольного момента. Как правило, при таких исследованиях измерения проводятся при рассеянии неполяризованного света под прямым углом, что соответствует большим значениям  $q$ . В этом случае соотношение (1.59) можно использовать только при слабой степени ориентации частиц. В этой области значений параметра  $q$  анизотропия существенно меняется при его изменении. Значения  $q$  для коллоидов рассчитываются с помощью функций Бесселя, которые начинают быстро осциллировать при изменении  $q$  [8, 38]. В реальных коллоидах размеры частиц варьируются и  $a_0$  обычно определяется экспериментально. Хотя применимость соотношения (1.58) теоретически обоснована только для слабой ориентации частиц, его использование при существенной ориентации, когда функция  $\Phi$  близка к единице, не приводит к существенным ошибкам при исследовании коллоидных частиц [89].

#### *Функция ориентационного порядка $\Phi$*

Функция  $\Phi$ , как видно из соотношений (1.51), (1.57) и (1.58) широко используется при описании нарастания со временем, стационарных значений и релаксации практически всех электрооптических эффектов. Ее вычисление, как следует из (1.52) связано с определением функции углового распределения  $W$ , которая в случае молекул и жестких частиц определяется углами Эйлера и удовлетворяет уравнению вращательной диффузии с силовом поле [12, 89]

$$\Delta W - \frac{1}{kT} \text{div}(W \cdot \vec{M}) = \frac{1}{D} \frac{\partial W}{\partial t}$$

Здесь  $\vec{M}$  - момент силы, выстраивающей частицы и молекулы вдоль поля, которая зависит от

тензора их поляризуемости  $\hat{\alpha}$  и постоянного дипольного момента  $\vec{\mu}$

$$\vec{M} = (\hat{\alpha}\vec{M} + \vec{\mu}) \times \vec{E}.$$

В случае равновесной ориентации молекул и макромолекул в неэлектропроводной жидкости, функцию  $W$  можно определить согласно закону Больцмана, и их потенциальная энергия взаимосвязи с полем много меньше тепловой единицы  $kT$  [91]. В этом случае в (1.54)  $\Lambda \ll 1$  и  $Q \ll 1$ , а функция ориентационного порядка может быть представлена соотношением

$$\Phi = \frac{2}{15}\Lambda + \frac{1}{15}Q^2, \quad (1.60)$$

которое показывает, что (1.51) согласуется с законом Керра (1.49). В случае ориентации жестких надмолекулярных образований часто  $\Lambda$  и  $Q$  соизмеримы с единицей или превышают ее, и наблюдается сублинейная зависимость функции  $\Phi$  от  $E_0^2$ . В случае крупных коллоидных частиц и молекул жидких кристаллов в сильном поле  $\Lambda \gg 1$  и  $Q \gg 1$ , а расчет  $\Phi$  по формуле (1.51) приводит к неопределенности  $\infty/\infty$ . Для случая  $\Lambda \gg 1$  и  $Q = 0$  была получена приближенная формула [101]

$$\Phi = 1 + \frac{3}{2\Lambda - 1}, \quad (1.61)$$

Однако в настоящее время разработаны алгоритмы быстрого и точного расчета правой части (1.54) для произвольного поля. Функция  $\Phi(\Lambda, Q)$  - монотонная гладкая функция, которая меняется в пределах от нуля до единицы. В общем случае, она является точным решением обыкновенного дифференциального уравнения [102]

$$\frac{d\Phi}{d\Lambda} = -\frac{2}{3}\Phi^2 + \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\Lambda} + V_1 + 2V_2\right) + \frac{1}{3} - \frac{1}{\Lambda} + \frac{3}{4}\frac{\Lambda - Q^2}{\Lambda^3} + V_1 + 3V_2\left(1 - \frac{2}{\Lambda} + V_1\right), \quad (1.62)$$

где

$$V_1 \equiv \frac{e^{+Q} - e^{-Q}}{2(\Lambda - Q)e^{+Q}2(\Lambda + Q)e^{-Q}}, \quad V_2 \equiv \frac{1}{4\Lambda}\left(\frac{Q^2}{2\Lambda} - 1\right).$$

Уравнение имеет особенность, правая его часть может быть рассчитана при  $\Lambda \neq 0$ . По этой причине при малых но отличных от нуля значениях  $\Lambda_0$  и  $Q_0$ , следует определить согласно (1.60) краевое условие уравнения (1.62)

$$\Phi_0 = \frac{2}{15}\Lambda_0 + \frac{1}{15}Q_0^2.$$

В случае электропроводных жидкостей ориентация коллоидных частиц определяется также гидродинамическими силами, момент которых пропорционален  $E^2$ . В этом случае обычно используется обобщенная анизотропия поляризуемости, которая определяется как коэффициент пропорциональности, определяющий момент вращающих частицу сил

$$M = \gamma E^2 \sin \vartheta,$$

где  $\vartheta$  - угол между вектором поля и линией, которой частица стремится выстроиться вдоль поля. В вязкой среде частица вращается с угловой скоростью  $\Omega$  зависящей от момента силы и коэффициента вращательного трения. Она определяется соотношением

$$M = \frac{kT}{D} \Omega,$$

а функция распределения по углам  $\vartheta$  соответствует формуле [89]

$$W(\vartheta) = \exp\left(\frac{1}{D} \int_0^{\vartheta} \Omega(\vartheta) d\vartheta\right) / \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{1}{D} \int_0^{\vartheta} \Omega(\vartheta) d\vartheta\right) d\vartheta.$$

Необходимо учитывать, что анизотропия поляризуемости  $\gamma$  коллоидных частиц существенно зависит от поляризации двойного электрического слоя и существенно меняется при изменении частоты ориентирующего поля в радио диапазоне. Если к системе приложено синусоидальное поле достаточно высокой частоты

$$E = E_0 \sin \omega t,$$

то ориентация частиц определяется только анизотропией поляризуемости частиц  $\gamma$  на частоте  $\omega$ . В этом случае, при изучении стационарных электрооптических эффектов, в (1.53) можно положить  $Q = 0$  и  $F = E_0/\sqrt{2}$ .

При изучении дисперсионных зависимостей электрооптических эффектов в (1.55) нужно учитывать зависимость  $\gamma(\omega)$ , которая существенно повлияет на вид зависимости  $\Phi_{\sim} = \Phi(\omega)$ , сделав изучение поляризуемости и размеров частиц сложным. Чтобы уточнить и упростить такие исследования целесообразно использовать ориентацию частиц в слабом поле электрических биений

$$E = E_0 \sin \Omega t \cdot \sin \omega t.$$



При исследовании дисперсии электрооптических эффектов частота поля  $\Omega$  фиксирована, а частота  $\omega$  варьируется. Поляризация частиц в таком поле происходит на частотах  $\Omega + \omega$  и  $\Omega - \omega$  и если  $\Omega \gg \omega$ , то дисперсией поляризуемости можно пренебречь, полагая  $\gamma(\Omega) = \gamma(\Omega + \omega) = \gamma(\Omega - \omega)$ . Если частота

$$\Omega \gg \frac{\mu E_0^2 D}{4\sqrt{2}} \bigg/ \sqrt[4]{1 + (3D/\omega)^2},$$

а поле слабое  $\gamma E_0^2 < kT$ , то при установившихся колебаниях ориентации частиц функция ориентационного порядка можно представить соотношением [103]

$$\Phi = \frac{\gamma(\Omega) E_0^2}{60kT} \left( 1 + \frac{\omega/3D}{\sqrt{1 + (\omega/3D)^2}} \sin 2\omega t + \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega/3D)^2}} \cos 2\omega t \right).$$

Соотношение показывает, что электрооптический эффект содержит постоянную составляющую и колеблется на частоте  $2\omega$ . При увеличении частоты синусная составляющая этих колебаний проходит через максимум при частоте  $\omega = 3D$ , а косинусная составляющая монотонно убывает имея максимальную скорость спада при  $\omega = 3D$ . Также электрооптические исследования эффективны при изучении полидисперсных коллоидов содержащих малые частицы, для которых удастся создать только слабую ориентацию частиц в поле.

### 1.3 Выводы

Проведенный анализ научной литературы по рассеянию и поглощению света жидкими системами позволяет сделать следующие выводы:

- 1 В системах, не содержащих надмолекулярных структур, изучение интенсивности и деполяризации рассеянного света позволяют делать важные заключения о структуре и электрических свойствах молекул. Исследование рассеяния проводят при хаотической ориентации молекул, создание экспериментально изучаемой анизотропии потребовало бы физических полей большой величины, способных изменить свойства системы. В таких системах возможно исследование только анизотропии рефракции и поглощения наведенных электрическими и магнитными полями.

- 2 В полифазных системах, содержащих малые надмолекулярные структуры и частицы, оптические свойства систем существенно зависят от особенностей рассеяния света этими оптическими неоднородностями. Интенсивность рассеяния света надмолекулярными образованиями существенно выше интенсивности молекулярного рассеяния, и оптические свойства таких систем главным образом определяются надмолекулярным рассеянием света. Экспериментальное изучение надмолекулярного рассеяния существенно проще молекулярного, однако его теоретическая интерпретация сложна, и однозначное определение параметров рассеивающих свет структур требует дополнительной оптической информации о таких системах. Один из способов получения этой информации связан с изучением электрооптических эффектов, так как надмолекулярные структуры приобретают ориентационную упорядоченность существенно проще молекулярных.
- 3 Изучение электрического рассеяния в нанодисперсных системах широко используется при определении размеров частиц и их электрических поляризуемостей. Исследования, как правило, связаны с определением относительных изменений интенсивности рассеянного света под прямым углом при неполяризованном падающем свете. Описание детальных исследований влияния ориентации частиц на деполяризацию рассеянного излучения и вид индикатрис рассеяния ранее не проводилось.

## Глава 2

# Влияние электрического поля на характеристики рассеянного дисперсными системами света

### 2.1 Введение

В данной главе будут рассмотрены экспериментальные исследования некоторых особенностей рассеяния света лиофобными полидисперсными коллоидами, содержащими частицы разных типов при их низкой концентрации.

Оптические методы изучения рассеяния света надмолекулярными структурами, взвешенными в жидкостях или газах, относятся к информативным методам и практически не изменяющим исследуемую систему. Они позволяют получать важную информацию о нанодисперсных системах [38], к которым относятся коллоиды. На оптические свойства коллоидов существенно влияют особенности рассеяния света частицами, соизмеримыми с длиной световой волны и различающимися по форме. Решение общей теоретической задачи рассеяния света коллоидными частицами крайне сложно, так как характеристики светорассеяния, а именно, амплитуда фаза и поляризация рассеянной волны, могут существенно меняться даже при небольших изменениях размеров и форм частиц, а также показателей преломления их вещества. В этом случае, как правило, не удастся выделить одинаковые частицы с некоторыми усредненными размерами и формами, такими, что рассеяние света ансамблем таких частиц было бы эквива-

лентно рассеянию света реальным коллоидом.

Один из подходов изучения нанодисперсных систем и определения геометрических характеристик частиц, входящих в системы, связан с использованием трансляционных и ориентационных флуктуаций рассеянных световых волн. Он сводится к определению автокорреляционных функций флуктуаций величины поля или интенсивности рассеяния и реализован в методе динамического светорассеяния [87]. Метод хорошо себя зарекомендовал при изучении макромолекул и частиц, малых по сравнению с длиной световой волны. В общем случае форма определяемых экспериментально автокорреляционных функции рассеяния зависит от констант поступательной и вращательной диффузии частиц или функций распределения по ним, если система полидисперсная. Однако, характерные времена, определяющие изменение автокорреляционных функций за счет констант поступательной и вращательной диффузии частиц, приходится на близкие или перекрывающиеся интервалы времени, если свет рассеивается частицами коллоидного размера (от 100 до 1000 нм). Это осложняет задачу определения размеров частиц и распределения по ним в полидисперсных коллоидах методом динамического светорассеяния. Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света поляризованного параллельно и перпендикулярно падающему свету могут существенно различаться [88]. Для эффективного использования метода динамического светорассеяния в широком интервале размеров частиц необходимо предварительно решить задачу статического рассеяния света на коллоидных частицах разных размеров и форм. Такая задача может быть решена, если частицы имеют сферическую, цилиндрическую или эллипсоидальную форму [8, 104], но в большинстве случаев ее решение можно получить только частично.

Другой подход связан с изучением изменения характеристик рассеянного света при создании упорядоченной ориентации частиц в жидкости или газе внешними силами, например, поместив исследуемую систему в электрическое поле. Электрические и геометрические константы частиц, а также распределение по ним можно получить, изучая изменения рассеяния света коллоидом в зависимости от частоты и величины поля и изучении переходных процессов при приложении и снятии внешнего поля. Эти изменения не зависят от перемещения частиц, а определяются только вращательной динамикой и ориентационной упорядоченностью частиц, что делает возможным расчет констант вращательной диффузии и значений анизотропии поляризуемости частиц даже в тех случаях, когда задача рассеяния света на отдельных части-

цах решена частично. Изменения светорассеяния в электрическом поле определяют природу большинства электрооптических эффектов в коллоидах. Так, Диссельхорст и Фрейндлих, изучая эффект Керра в коллоидах в начале прошлого века, указывали на то, что изменение светорассеяния, а не только фазовый сдвиг между обыкновенным и необыкновенным лучами, определяет интенсивность света, проходящего сквозь скрещенные поляризаторы, между которыми помещена ячейка Керра с коллоидом [105, 106]. Изменения рассеянного света коллоидами, вызванные ориентацией частиц как в электрическом и магнитном полях так и в потоке жидкости приводит и к другим электрооптическим эффектам, например, дитиндализму и консервативному дихроизму, рассмотренным Хеллером [19]. Использование электрического светорассеяния коллоидов при их исследовании, как отмечалось в главе I, были начаты болгарскими [107, 108] и английскими [109, 110, 111] исследователями и связаны с изучением временных и полевых зависимостей относительных изменений рассеянного света, без анализа его поляризации. Как показывают экспериментальные исследования, эти изменения зависят от поляризации падающего и рассеянного света. Наблюдаются и иные изменения рассеянного света при создании ориентационной упорядоченности частиц, например, изменение степени деполяризации рассеянного света. Именно степень деполяризации рассеянного света наиболее часто используется при исследовании анизотропии поляризуемости молекул [5]. Представляет интерес в какой степени эта характеристика полезна при изучении дисперсных систем, так как ранее она практически не использовалась. Также представляет интерес определить в какой степени на вид полевых и временных зависимостей, наведенных полем изменений характеристик рассеянного света, в реальных полидисперсных системах влияет изменение угла рассеяния.

В данной главе рассмотрено влияние ориентационной упорядоченности, созданной внешним полем на характеристики рассеянного света дисперсными системами, содержащими частицы разных форм и структуры. В качестве измеряемых характеристик выбраны компоненты интенсивности рассеянного света, поляризованного во взаимно ортогональных направлениях, при различных направлениях поляризации падающего света. Такие характеристики ранее использовались Кришнаном [112], так как они достаточно полно отражают оптические особенности систем, рассеивающих свет. Изучены индикатрисы рассеяния для света разных поляризаций и влияние угла рассеяния на степень деполяризации рассеянного света. Эксперименты

проводились как при хаотической ориентации частиц, так и при их полной ориентационной упорядоченности в направлении перпендикулярном плоскости рассеяния. Рассмотрено влияние дипольного и мультипольного рассеяния света частицами на деполяризацию рассеянного света.

Для исследования выбраны водные полидисперсные коллоиды алмаза, графита, нанотрубок гидросиликата никеля и гетита. Частицы в коллоидах существенно различаются по оптическим свойствам и формам, но их размеры лежат в области  $0,1 - 1 \mu\text{м}$ . Для частиц алмаза и графита не удастся теоретически описать рассеяние света на отдельной частице. По этой причине в данной работе была поставлена задача лишь качественно связать экспериментальные результаты рассеяния света коллоидами с характеристиками входящих в них частиц. Частицы гетита и нанотрубки – тонкие длинные цилиндры, рассеяние света которыми можно описать теоретически [2, 113], если они не образуют агрегатов и рассеяние однократное.

## 2.2 Методика и техника эксперимента

### *Измеряемые величины*

Методика проводимого исследования включала в себя измерение интенсивностей рассеянного света разной поляризации. Проводились измерения в коллоидах, как при хаотической, так и их полной ориентации частиц вдоль поля. Ориентация частиц создавалась импульсами синусоидального поля радиочастоты и зависела только от анизотропии поляризуемости коллоидных частиц. Влияние постоянных дипольных моментов частиц на их ориентацию исключалось использованием полей достаточно высокой частоты, что делало механизм ориентации частиц более простым.

Плоскость рассеяния, в которой лежат лучи падающего и рассеянного света, была горизонтальна. При описании интенсивностей различных компонент рассеянного света далее будем использовать более удобные обозначения, ранее введенные Кришнаном [112], отличные от использованных в главе 1, так как необходимо различать интенсивности рассеяния в поле и без него. Интенсивности рассеянного света обозначим  $H$  и  $V$ . Символ  $H$  соответствует линейно поляризованному свету, электрический вектор которого, определяющий линию поляризации, колеблется в плоскости рассеяния (горизонтально). Интенсивность  $V$  соответству-

ет рассеянному свету, поляризованному перпендикулярно плоскости рассеяния (вертикально). Подстрочные индексы  $h$  и  $v$  означают, соответственно, горизонтальную и вертикальную поляризацию падающего, линейно поляризованного, света. Анализировались интенсивности рассеянного луча при разных углах  $\vartheta$  между лучами падающего и рассеянного света ( $\vartheta$  - угол рассеяния). Светорассеяние в коллоидах изучалось, когда электрическое поле ориентировало частицы в вертикальном направлении и при хаотической ориентации частиц. Интенсивности рассеянного света отмечены надстрочным индексом  $E$ , если к коллоиду приложено поле. В результате, при ориентации частиц в поле измерялись интенсивности  $V_v^E$ ,  $H_v^E$ ,  $H_h^E$  и  $V_h^E$ , а без поля, при хаотической ориентации частиц,  $V_v$ ,  $H_v$ ,  $H_h$  и  $V_h$ .

Такие измерения позволили проанализировать анизотропию светорассеяния, наведенную электрическим полем  $E$ , и определить относительные изменения интенсивностей рассеянного света, которые соответствуют различным направлениям поляризации падающего и рассеянного света. Эти изменения можно определить соотношениями:

$$\delta V_v = \frac{V_v^E - V_v}{V_v} \quad (2.1)$$

$$\delta H_v = \frac{H_v^E - H_v}{H_v}$$

$$\delta H_h = \frac{H_h^E - H_h}{H_h} \quad (2.2)$$

$$\delta V_h = \frac{V_h^E - V_h}{V_h}, \quad (2.3)$$

и использовать при описании характеристик электрооптического эффекта, обусловленного изменением рассеяния света коллоидами при приложении поля (электрическим светорассеянием). В большинстве коллоидов частицы не являются изотропными дипольными рассеивателями, для которых рассеивающие свет диполи колеблются вдоль линии ее поляризации. В этом случае рассеянный коллоидами свет частично деполаризован, и его степень деполаризации, как и в случае молекулярного светорассеяния, зависит от угла рассеяния. В качестве характеристик деполаризации падающего светового излучения были использованы отношения:

$$\Delta_V = \frac{H_v}{V_v} * 100\% \quad (2.4)$$

$$\Delta_H = \frac{V_h}{H_h} * 100\%, \quad (2.5)$$

при хаотической ориентации частиц. Для обозначения деполяризации света коллоидами, к которым приложено поле, также использован надстрочный индекс  $E$ . В этом случае степень деполяризации определяется отношениями

$$\Delta_V^E = \frac{H_v^E}{V_v^E} * 100\% \quad (2.6)$$

$$\Delta_H^E = \frac{V_h^E}{H_h^E} * 100\%, \quad (2.7)$$

### *Техника эксперимента*

Для проведения исследований была собрана экспериментальная установка, позволяющая измерять интенсивность рассеянного света, обусловленного избыточным рассеянием на частицах коллоидного типа. Величина этого рассеяния существенно превышала интенсивность молекулярного рассеяния, что позволяло не учитывать последнее в процессе измерений. Данная экспериментальная установка позволяла определять зависимости интенсивностей  $V_v$ ,  $H_v$ ,  $H_h$  и  $V_h$  от угла рассеяния при хаотической и  $V_v^E$ ,  $H_v^E$ ,  $H_h^E$ ,  $V_h^E$  при созданной электрическим полем ориентационной упорядоченности рассеивающих свет частиц. Экспериментальная установка содержит три части:

- 1 Оптическую часть, для создания светового потока, падающего на исследуемую систему, заданной поляризации и выделения компонент света, рассеянного системой под заданным углом и заданной поляризации;
- 2 Электрическую часть, для генерации импульсов электрического поля заданной напряженности, длительности и частоты, приложение которых к исследуемой системе позволяет создать ориентационную упорядоченность ее частиц;
- 3 Регистрирующую часть, для измерения интенсивностей выделенных компонент рассеянного света и их изменений, возникающих при приложении поля, в зависимости от величины прикладываемого поля и угла рассеяния. Следовало учитывать, что интенсивности рассеянного света, поляризованного ортогонально падающему в ряде случаев могут быть крайне малы.



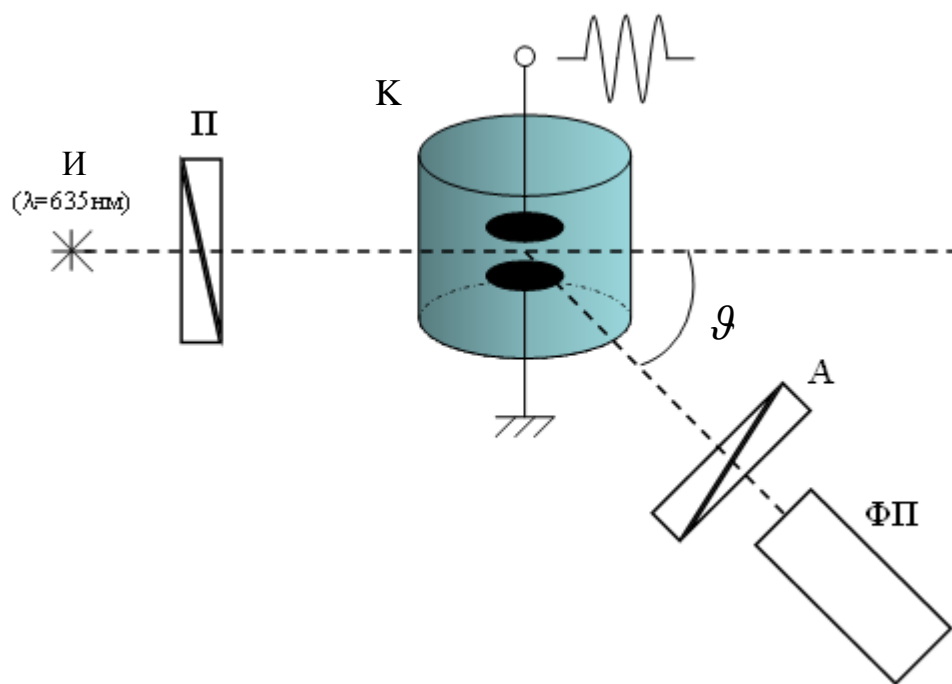


Рис. 2.1: Оптическая схема экспериментальной установки. И - источник света; П - поляризатор; К - кювета с электродами и коллоидом; А - анализатор; ФП - фотоприемник.

Блок-схема оптической части установки изображена на рис.2.1.

Луч, от источника света ( $S$ ) (полупроводниковый лазер с длиной волны 635 нм.), падал на цилиндрическую кювету, заполненную исследуемой системой, частицы которой рассеивают свет. Диаметр кюветы составлял 2,8 см. В кювету были помещены два плоскопараллельных электрода для создания ориентации частиц в системе между ними. Электроды имели форму кругов диаметром 2 см. и расположенных на расстоянии 0,5 см. Центры электродов лежали на оси кюветы. Плоскость, в которой лежали падающий и регистрируемый рассеянный свет, проходила посередине между электродами, параллельна им, и перпендикулярна полю между электродами. Падающий и рассеянный лучи проходили через ось кюветы. С помощью поляризатора (П), расположенного на лимбе можно было менять направление поляризации падающего луча по отношению к полю в кювете. Луч света лазера был поляризован под углом  $\pi/4$  к ориентирующему полю, что позволяло, поворачивая поляризатор (П), создавать равные по интенсивности падающие световые потоки, поляризованные параллельно, и ортогонально

полю в кювете. Рассеиваемый свет, проходя сквозь анализатор (А), так же как и поляризатор (П) расположенный на лимбе, попадал на вход фотоприемника (ФЭУ). Это позволяло выделять компоненты рассеянного света поляризованного как параллельно, так и ортогонально падающему свету. Фотоприемник был расположен неподвижно, а лазер, поляризатор, и кювета с электродами могли поворачиваться относительно оси цилиндрической кюветы, что позволяло менять угол рассеяния. Угол расходимости регистрируемого рассеянного пучка света не превышал  $2^\circ$ , что позволяло устанавливать угол рассеяния с точностью  $5^\circ$ . Данная установка пригодна для надежного измерения интенсивности рассеянного свет в диапазоне углов рассеяния от  $20^\circ$  до  $165^\circ$ . На пути луча, прошедшего сквозь исследуемую систему в кювете был расположен рог Вуда, позволяющий существенно погасить интенсивность прошедшего систему лазерного луча и тем самым снизить попадание на фотоприемник света, отраженного от стенок кюветы и искажающего анализ рассеянного света.

Для создания электрического поля, ориентирующего частицы, были использованы звуковой и импульсный генераторы, собраны электронный блок формирования импульсов, усилитель мощности, и выходной повышающий трансформатор. Блок-схема электрической части установки изображена на Рис.2.2.

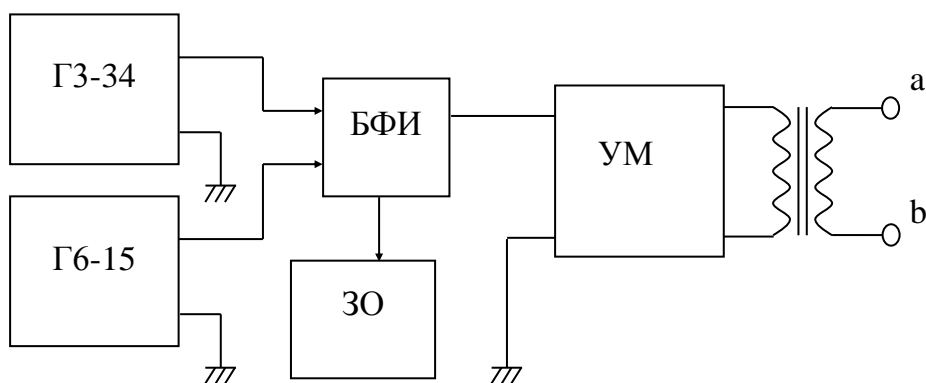


Рис. 2.2: Блок схема электрической части экспериментальной установки. ГЗ – 34 - генератор радиочастоты; Г6 – 15 - генератор импульсов запуска с переменной скважностью; БФИ - электронный блок задания длительности импульсов поля и формирования импульсов начала записи электрооптического сигнала; усилитель мощности поля в кювете; ЗО - запоминающий осциллограф для регистрации временных зависимостей поля в кювете и изменения интенсивности рассеянного света.

Синусоидальное напряжение варьируемой радиочастоты вырабатывалось звуковым генератором ГЗ – 34, проходило через блок формирования импульсов (БФИ), на который подавались импульсы запуска с генератора Г6 – 15, длительность импульсов задавалось с помощью встроенного в БФИ реле-прерывателя. С блока формирования импульсов синусоидальное напряжение подавалось на ламповый усилитель мощности (УМ), имеющий трансформаторный вход и собранный по пушпульной схеме с равноплечим трансформатором в качестве анодной нагрузки, далее оно подавалось на электроды в кюветы с исследуемой системой. Так же с помощью БФИ вырабатывался импульс, обеспечивающий синхронизацию начала записи цифрового осциллографа (ЗО) с началом или концом импульса электрического поля, приложенного к электродам кюветы.

Для измерения интенсивности рассеянного света требуется аппаратура высокой точности, одинаково хорошо работающая в широком интервале интенсивностей световых потоков, так как изменения интенсивности связанные с ориентирующим частицы полем, в ряде случаев крайне незначительны. Для таких измерений использовалась балансная схема в которой напряжение анодной нагрузки фотоэлектронного умножителя компенсировалось источником постоянного напряжения. Балансная схема измерений удовлетворяет изложенным выше требованиям, если источник питания ФЭУ и источник компенсирующего напряжения обладают высокой стабильностью. Наилучшими источниками постоянного напряжения в такой схеме измерений являются сухие батареи высокого напряжения. Также питание источников ФЭУ и компенсирующего напряжения можно дополнительно стабилизировать интегрирующими цепочками, содержащими конденсаторы большой емкости. Балансная схема фотоприемника изображена на Рис.2.3.

В качестве фотоприемника использовался ФЭУ-79, анодная нагрузка которого подсоединена к положительному полюсу источника постоянного напряжения  $\varepsilon$ . Это позволяло, меняя величину напряжения источника  $\varepsilon$  добиваться на аноде ФЭУ нулевого потенциала при прохождении фототока через анодную нагрузку. Анодную нагрузку  $R_{вн}$  при такой схеме измерений можно было увеличивать до большой величины даже при больших световых потоках на входе ФЭУ, что существенно повышало чувствительность измерения изменений интенсивности рассеянного света при стационарных световых потоках. Если в отсутствие поля в кювете, придавать аноду потенциал "земли" и фиксировать при этом напряжение  $V$  вольтметром, под-

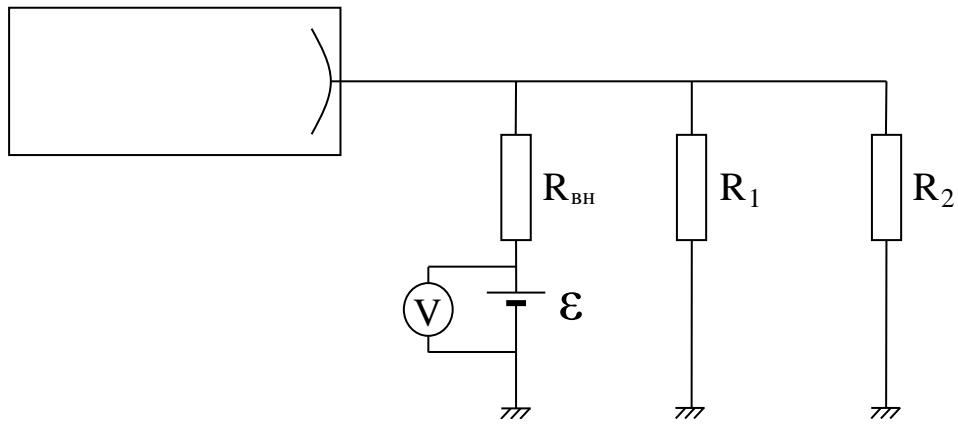


Рис. 2.3: Регистрирующая часть экспериментальной установки ФЭУ - фотоприемник;  $R_{\text{вн}}$  - анодная нагрузка ФЭУ,  $\varepsilon$  - источник напряжения компенсации;  $V$  - вольтметр напряжения компенсации;  $R_1$  и  $R_2$  - входные сопротивления устройств регистрации потенциала анода и его изменений.

ключенным параллельно источнику  $\varepsilon$ , то учитывая, что ФЭУ является источником тока можно полагать, что  $V$  меняется пропорционально интенсивности падающего на ФЭУ светового потока. При такой схеме измерений можно регистрировать малые относительные изменения интенсивности светового потока, достигающие до значений  $10^{-4} - 10^{-5}$ . При быстрых изменениях светового потока добиться компенсации схемы, при которой потенциал анода сохраняет значение равно нулю не удастся. В этом случае регистрируется изменение со временем потенциала анода  $\Delta V$ , вызванное изменением интенсивности компоненты светового потока, выделенной анализатором. Оно связано с напряжением компенсации  $V$  и относительным изменением  $\Delta J/J$  интенсивности этой компоненты соотношением

$$-\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta J}{J} \quad (2.8)$$

Для регистрации равенства нулю потенциала анода при компенсации и его изменений со временем использовались аналоговый осциллограф С1 – 81, цифровой запоминающий осциллограф АСК3116 или цифровой запоминающий осциллограф RigolDS1022С, каждый из которых использовался в зависимости от условий и целей проводимого эксперимента. Через  $R_1$ ,  $R_2$  на рис.4.3 обозначены входные сопротивления этих осциллографов.

Осциллограф RigolDS1022С позволял следить за формой прикладываемого напряжения

и измерять относительные изменения интенсивности рассеянного света, возникающие при приложении импульсов поля и релаксационные зависимости, возникающие после выключения ориентирующего поля, а так же записывать в цифровом формате наблюдаемые на экране кривые. Осциллограф АСКЗ116 имел более широкие возможности. Он позволял производить измерения в режиме накопления сигнала. Последняя особенность важна при наблюдении деполаризованных компонент рассеянного света. Изменения их интенсивностей в ряде случаев были крайне малы по сравнению с шумами, создаваемыми источником и приемником света, которыми являются лазер и ФЭУ, соответственно.

Схема регистрации быстро меняющихся световых потоков применима и при изменении световых потоков, отвечающих стационарным электрооптическим эффектам, однако чувствительность в этом случае на десятичный порядок ниже. Это связано с тем, что в данной схеме измерений не допустимы высокие сопротивления  $R_{вн}$  (более 100 – 200 кОм), так как соотношение (2.8) выполняется, если  $R_{вн}$  и входные сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  осциллографов связаны неравенством  $R_{вн} \ll \frac{R_1 \cdot R_2}{(R_1 + R_2)}$ , а в случае компенсации  $R_{вн}$  может иметь более высокую величину (1МОм и более). Устанавливая линии поляризации поляризатора и анализатора вертикально или горизонтально можно было регистрировать значения интенсивности рассеянного света:  $V_v, V_h, H_h$  и  $H_v$  (четыре компоненты, предложенные Кришнаном [112]) и относительные их изменения  $\delta V_v, \delta V_h, \delta H_h$  и  $\delta H_v$  возникающие при ориентации частиц вертикально направленным полем в кювете.

## 2.3 Изучение рассеяния в коллоидах алмаза и графита

Для водных коллоидов алмаза и графита были проведены комплексные исследования рассеяния, которые включали измерения интенсивностей  $V_v, V_h, H_h$  и  $H_v$  при хаотической ориентации частиц и  $V_v^E, V_h^E, H_h^E$  и  $H_v^E$  при полной ориентации частиц (перпендикулярно плоскости рассеяния). Все измерения проводились в интервале углов рассеяния  $20^\circ < \vartheta < 160^\circ$ . Практически полная ориентация частиц алмаза создавалась синусоидальным полем, эффективная величина которого для частиц алмаза составляла - 550 В/см, а для частиц графита - 300 В/см. С целью упрощения механизма ориентации и исключения поляризации электродов в кювете частота приложенного поля составляла 5 кГц. При этой частоте не наблюдалось модуляции

интенсивностей  $V_v^E$ ,  $V_h^E$ ,  $H_h^E$  и  $H_v^E$  полем для обоих коллоидов, при сильной, так и в слабой напряженности поля. Это свидетельствовало о том, что постоянные дипольные моменты и электрофоретическое движение частиц не влияли на их ориентацию. Поляризация электродов также крайне мала при такой частоте поля.

#### *Характеристика коллоидов и их получение*

Концентрация частиц в коллоидах выбиралась настолько низкой, что интенсивность рассеянного света оставалась пропорциональной концентрации частиц. Это позволило считать рассеяние света частицами однократным. В исследованиях использовались частицы алмаза, которые были получены синтетически. Размеры частиц лежали в интервале  $0,1 - 0,9$  мкм, а их средний размер составлял  $0,45$  мкм. При описании констант диффузии частиц алмаза их можно считать эллипсоидами вращения с соотношением полуосей  $1.25$  [95]. Порошок алмаза весом  $1$  мг взбалтывался в  $10$  мл дистиллированной и очищенной от пыли воды. Полученный таким образом коллоид перед исследованиями подвергался ультразвуковой обработке для исключения возможного образования агрегатов из частиц.

Коллоидные частицы графита были получены из графитового электрода при помощи низковольтной электрической дуги на частоте  $20$  кГц в масле. Отмытый от масла и высушенный порошок графита прокаливался и подвергался ультразвуковой обработке. Полученные таким образом частицы сильно сплюснуты. Их гидродинамические свойства близки к гидродинамическим свойствам шайб, у которых диаметр в  $20 - 25$  раз больше их толщины. Размеры частиц лежат в интервале  $0,1 - 1,4$  мкм, средний диаметр использованных в исследованиях частиц графита близок к  $0,6$  мкм. Приготовление коллоида графита из порошка графита аналогично приготовлению коллоида алмаза.

В полученных таким образом полидисперсных коллоидах константы вращательной диффузии частиц алмаза и графита были близки, что позволяло считать размеры частиц алмаза и графита соизмеримыми. Счетные концентрации частиц в коллоидах были также близкими. Однако форма, оптические и электрические свойства изотропных частиц алмаза и анизотропных частиц графита существенно различались. Сопоставление характеристик рассеяния света водными коллоидами алмаза и графита, позволяет исследовать, сколь существенно особенности частиц влияют на рассеяние и электрооптические свойства полидисперсных коллоидов с близкими степенями дисперсности.

### *Индикатрисы светорассеяния*

Для всех исследованных в работе дисперсных систем угловые зависимости интенсивностей рассеянного света  $V_v, V_h, H_h, H_v$  и  $V_v^E, V_h^E, H_h^E, H_v^E$  имеют формы, типичные для частиц и макромолекул, соизмеримых с длиной волны падающего на них света [8, 22, 38]. Интенсивности  $V_v$  и  $H_v$  света, рассеянного частицами молекулярного размера не зависят от угла рассеяния [5], но увеличение размера рассеивающей частицы приводит к тому, что вторичные волны, рассеянные разными ее участками приобретают фазовое различие. Это различие

$$\delta = 2\pi \frac{X}{\lambda} (1 - \cos\vartheta) \quad (2.9)$$

ничтожно при рассеянии вперед, но при рассеянии вбок оно возрастает при увеличении расстояния  $X$  между центрами испускания вторичных волн, расположенными вдоль направления падающего света, уменьшении длины волны  $\lambda$  в веществе частицы, увеличении угла рассеяния  $\vartheta$ . Эти волны интерферируют, создавая максимальную интенсивность рассеяния вперед, которая меняется при увеличении угла рассеяния. Для таких частиц наблюдается существенная зависимость интенсивностей  $V_v$  и  $H_v$  от угла  $\vartheta$ . Разумеется, (2.9) можно использовать только для качественных оценок, так как оно не учитывает многократное рассеяние внутри частиц. Форма индикатрис  $V_v(\vartheta)$  и  $H_v(\vartheta)$  также должна зависеть от размеров  $d$  частиц в направлении распространения света ( $0 \leq X \leq d$ ). Коэффициент поглощения света и плотность вещества частиц, также как и их размеры в направлении поляризации падающего света, должны, главным образом, определять интенсивности  $V_v$  и  $H_v$ , но слабо влиять на форму индикатрис. В макромолекулярных растворах зависимости  $V_v(\vartheta)$  и  $H_v(\vartheta)$  - это монотонно убывающие функции, а их спадание при увеличении  $\vartheta$  тем более резкое, чем больше молекулярная масса и размеры  $d$  макромолекул в растворе [22]. Увеличение  $d$  до размеров коллоидных частиц приводит к возрастанию фазовых сдвигов  $\delta$  до такой величины, что при больших углах рассеяния часть интерферирующих волн в частице не ослабляют, а усиливают одна другую. В результате зависимости  $V_v(\vartheta)$  и  $H_v(\vartheta)$  проходят через минимум, и чем больше  $d$ , тем меньше угол  $\vartheta$  при котором наблюдается минимум рассеянной энергии. Разумеется, в полидисперсных коллоидах каждому размеру частицы отвечает свой угол минимального рассеяния и минимум зависимостей  $V_v(\vartheta)$  и  $H_v(\vartheta)$  сглажен и выражен слабее, чем в монодисперсных.

Коллоидная частица в основном поляризуется за счет поляризации двойного электриче-

ского слоя, и ее максимальная поляризуемость направлена вдоль большей геометрической оси в электрическом поле частоты менее 100 кГц [114]. Ориентация частиц в поле приводит к их выстраиванию длинными осями вдоль поля и некоторому уменьшению средних размеров частиц  $d$  вдоль направления падающего луча. Это уменьшает область изменения  $\delta$  и, если  $d \leq \lambda$ , интенсивность рассеянной частицей энергии должна возрасти. Экспериментальные исследования индикатрис рассеяния света в обоих коллоидах, выполненные как при хаотической, так и при полной ориентации частиц в поле согласуются с вышеизложенными предположениями о форме индикатрис и влияния на них электрического поля [115, 116].

Зависимости  $V_v(\vartheta)$  и  $V_v^E(\vartheta)$ , измеренные для коллоида алмаза, содержащего изотропные рассеивающие свет частицы, представлены на Рис.2.4а.

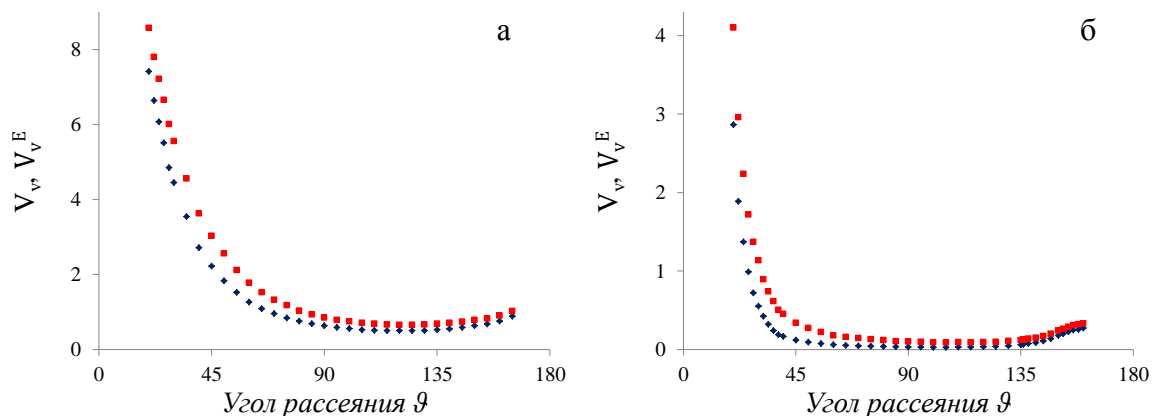


Рис. 2.4: Индикатрисы рассеяния вертикально поляризованного света Коллоиды алмаза (а) и графита (б) при их хаотической (◆) и полной ориентации в поле (■).

Как видно из рисунка, зависимости  $V_v(\vartheta)$  и  $V_v^E(\vartheta)$  убывают в области малых углов и возрастают при углах рассеяния  $\vartheta > 120^\circ$ . Это согласуется с тем, что для частиц алмаза, соизмеримых с длиной волны света фазовые сдвиги  $\delta$  достигают большей величины при больших углах рассеяния, что приводит к некоторому увеличению интенсивности рассеянного назад света коллоидом.

Зависимости  $V_v(\vartheta)$  и  $V_v^E(\vartheta)$  для коллоида графита, содержащего анизотропные поглощающие свет частицы, представлены на Рис.2.4б. Как видно из сопоставления Рис.2.4а и 2.4б, формы представленных на них кривых близки. Минимум зависимостей  $V_v(\vartheta)$  и  $V_v^E(\vartheta)$  для кол-



лоида графита наблюдается при меньших углах, чем для коллоида алмаза, что согласуется с тем, что частицы графита несколько крупнее, чем частицы алмаза. Удаление из коллоида графита крупных частиц при помощи центрифугирования приводит к смещению минимума зависимостей  $V_v(\vartheta)$  и  $V_v^E(\vartheta)$  в область больших углов рассеяния. Для рассеянного света, поляризованного в плоскости рассеяния, характеризующего деполяризованную компоненту рассеяния, интенсивности существенно ниже, но индикатрисы  $H_v(\vartheta)$  и  $H_v^E(\vartheta)$  практически подобны индикатрисам  $V_v(\vartheta)$  и  $V_v^E(\vartheta)$  в случае обоих коллоидов.

Размеры частиц, рассеивающих свет, можно определять, изучая асимметрию индикатрис рассеяния. Этот метод часто используется при исследовании макромолекул в растворах [22]. Для частиц правильной формы отношение интенсивностей света рассеянного под углами  $45^\circ$  и  $135^\circ$  рассчитывается теоретически и характеризует размеры частиц [17]. Можно произвести оценку размеров частиц этим методом, используя из индикатрис светорассеяния параметры асимметрии

$$z = V_v(45^\circ)/V_v(135^\circ) \text{ и } z^E = V_v^E(45^\circ)/V_v^E(135^\circ).$$

Для коллоида алмаза  $z = 4,24$  и  $z^E = 4,42$ , а для коллоида графита  $z = 2,04$  и  $z^E = 2,86$ . Если полагать частицы алмаза сферами, то их диаметр, определенный этим способом, равен  $0,3$  мкм, что несколько меньше среднего размера частиц. Если полагать частицы графита тонкими дисками, то их диаметр равен  $0,25$  мкм, что в 2 раза меньше среднего диаметра частиц. Полученные размеры подтверждают то, что применение к реальным полидисперсным коллоидам теории рассеяния на равновеликих частицах правильной формы соизмеримых с длиной световой волны позволяют получить только грубую, заниженную оценку их размеров. Минимум индикатрис, согласно теории должен лежать между углами рассеяния  $45^\circ$  и  $135^\circ$ . Индикатрисы рассеяния, измеренные экспериментально и отвечающие интенсивностям  $H_h, V_h$  и  $H_h^E, V_h^E$  также не монотонны и проходят через минимум, при углах рассеяния близких к прямым.

При хаотической ориентации частиц, когда рассеивающие свет коллоиды изотропны (обладают сферической симметрией), должна выполняться теорема обратимости лорда Релея, согласно которой  $H_v = V_h$  [112] при любых углах рассеяния. Экспериментальные исследования коллоидов алмаза и графита полностью подтвердили это равенство. Если к коллоиду приложить электрическое поле, то сферическая симметрия коллоида переходит в цилиндрическую симметрию, и, как показывает эксперимент,  $H_v \neq V_h$ .

### *Деполяризация рассеянного света*

Деполяризация рассеянного коллоидами света имеет две основные причины. Первая из них свойственна как чисто молекулярным системам, так и взвесям, содержащим надмолекулярные структуры. Она связана с тем, что рассеивающие свет наведенные диполи не параллельны электрическому вектору падающей световой волны. В этом случае деполяризация света тем больше, чем больше анизотропия поляризуемости рассеивающих частиц [5]. Вторая причина связана с квадрупольным рассеянием. Квадрупольное рассеяние не происходит в направлении, перпендикулярном плоскости квадруполья и максимально, если направление рассеяния лежит в плоскости квадруполья и перпендикулярно волновому вектору падающего света. Интенсивность квадрупольного рассеяния зависит от размеров частиц в сечении параллельном плоскости рассеяния. Ориентация частицы уменьшает угол между направлением наведенного в частице диполя и полем падающей волны, поляризованной вертикально. (Полагаем, что главные оси тензоров поляризуемости частиц на оптической и радио частотах совпадают). Поперечное сечение частиц должно также уменьшиться. В результате, при приложении к коллоиду внешнего поля, должна заметно уменьшиться степень деполяризации рассеянного им излучения. Для расчета степени деполяризации использованы соотношения (2.4) и (2.6), если падающий свет вертикально поляризован, и соотношения (2.5) и (2.7), если падающий свет горизонтально поляризован.

На Рис.2.5 представлены угловые зависимости степени деполяризации света водным коллоидом графита как при хаотической, так и при полной ориентации вдоль поля осей наибольшей поляризуемости частиц [116]. Если падающий свет поляризован перпендикулярно плоскости рассеяния то, как видно из Рис.2.5а, при хаотической ориентации частиц графита в коллоиде степень деполяризации  $\Delta_V$  рассеянного света при изменении углов рассеяния в интервале  $30^\circ - 130^\circ$  слабо меняется и составляет  $7 - 8\%$ , она убывает при малых и больших углах рассеяния. Такое поведение этой зависимости объясняется тем, что интенсивность  $H_v(\vartheta)$  рассеянного света, поляризованного ортогонально падающему, слабо зависит от угла рассеяния, что связано с дипольным рассеянием анизотропных хаотически ориентированных частиц, а интенсивность  $V_v(\vartheta)$ , стоящая в знаменателе отношения  $\Delta_V$ , возрастает при малых и больших углах рассеяния.

Ось большей поляризуемости частицы графита лежит в ее плоскости и при полной ориен-

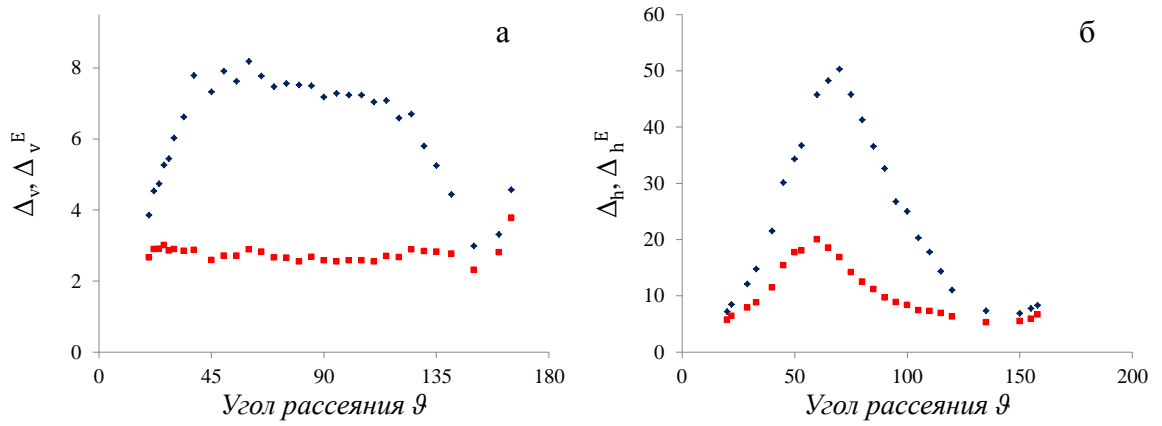


Рис. 2.5: Степени деполяризации света, рассеянного коллоидом графита (◆) - при хаотической и (■) - при упорядоченной ориентации частиц.

таци частицы полем параллельна оси поляризации падающего света. В этом случае должно исчезнуть анизотропное дипольное рассеяние и интенсивность  $H_v^E(\vartheta)$  определяется только квадрупольным рассеянием, которое также существенно ослабится, так как сечение частиц в плоскости рассеяния станет меньше. Угловые зависимости интенсивностей  $H_v^E(\vartheta)$  и  $V_v^E(\vartheta)$  для частиц графита близки по форме, а отношение  $\Delta_v$  практически не зависит от угла рассеяния и мало по величине (2,6 – 2,9%). Если падающий свет поляризован параллельно плоскости рассеяния, то при малых и больших углах рассеяния  $\Delta_h$  и  $\Delta_v$  должны быть близки. При рассеянии вбок деполяризация света должна быть существенно выше, а зависимость  $\Delta_h(\vartheta)$  должна иметь узкий максимум, так как интенсивности дипольного рассеяния меняются пропорционально  $\sin^2(\vartheta)$ . Как видно из Рис.2.5б, эксперимент подтверждает эти предположения. Если бы рассеяние было чисто дипольным, то деполяризация света при  $\vartheta = 90^\circ$  достигала бы 100% при хаотической ориентации частиц. Для частиц графита величина  $\Delta_h$  достигает 50% при  $\vartheta = 75^\circ$ . Так как при ориентации частиц в поле дипольное рассеяние должно существенно уменьшаться и достигать нулевого значения при  $\vartheta = 90^\circ$ , то степень деполяризации  $\Delta_h^E$  должна быть меньше  $\Delta_h$ . Как изображено на Рис.2.5б,  $\Delta_h^E < \Delta_h(\vartheta)$ , а положение максимума зависимости  $\Delta_v^E(\vartheta)$  наблюдается при меньших углах рассеяния, чем положение максимума зависимости  $\Delta_v(\vartheta)$ . Представленные на Рис.2.5 зависимости  $\Delta_h(\vartheta)$  и  $\Delta_v(\vartheta)$  согласуются с аналогичными зависимостями для частиц графита, исследованными ранее [112]. Зависимости

$\Delta_v^E(\vartheta)$  и  $\Delta_h^E(\vartheta)$  ранее не исследовались.

Угловые зависимости степени деполяризации рассеянного света водным коллоидом алмаза представлены на Рис.2.6. Поскольку частицы алмаза не являются существенно сплюснутыми или вытянутыми, и не обладают внутренней анизотропией, то углы между наведенными в частице диполями и электрическим вектором падающей волны малы, а деполяризация рассеянного частицами алмаза света должна определяться квадрупольным рассеянием в большей степени, чем частицами графита.

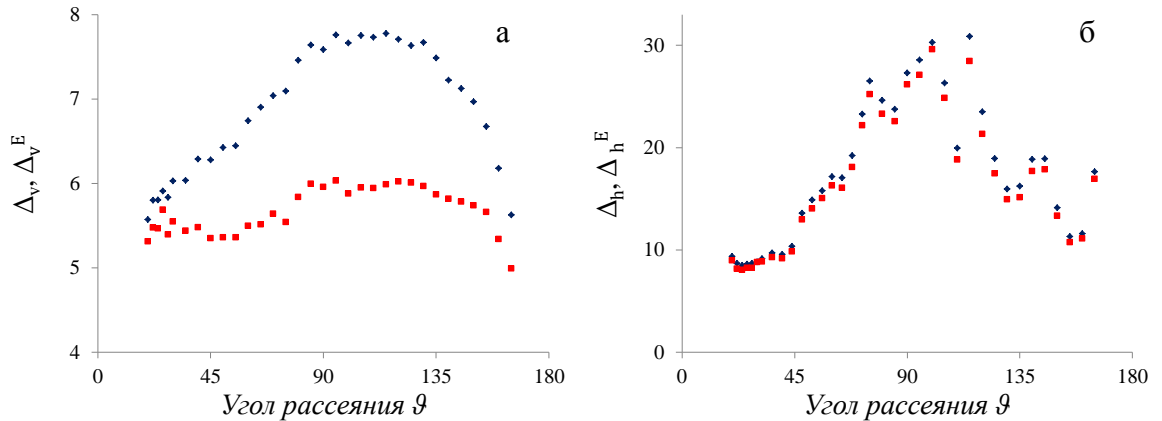


Рис. 2.6: Степени деполяризации света, рассеянного коллоидом алмаза (♦) – при хаотической и (■) – при упорядоченной ориентации частиц.

Как видно из сопоставления Рис.2.5 и Рис.2.6, угловые зависимости степени деполяризации для коллоидов графита и алмаза имеют отличия. Максимальные значения деполяризации для частиц алмаза и графита близки, но наблюдаются при разных углах  $\vartheta_{max}$ .

Различие углов  $\vartheta_{max}$  связано с тем, что частицы алмаза имеют несколько меньшие размеры и для них интенсивность  $H_v$ , входящая в числитель  $\Delta_v$ , имеет минимум в области больших углов рассеяния, чем в случае частиц графита. Для частиц алмаза представленные на Рис.2.6а зависимости  $\Delta_v(\vartheta)$  и  $\Delta_v^E(\vartheta)$  отличаются меньше, чем для частиц графита. То, что зависимости  $\Delta_v(\vartheta)$  и  $\Delta_v^E(\vartheta)$  существенно зависят от угла рассеяния, подтверждает влияние на их вид квадрупольного рассеяния частиц. На Рис.2.6б представлены зависимости  $\Delta_h(\vartheta)$  и  $\Delta_h^E(\vartheta)$  для частиц алмаза. Деполяризация света частицами алмаза в этом случае аналогична деполяризации света частицами графита, однако, ориентация частиц алмаза слабо меняет их дипольное

рассеяния света и сечение в плоскости рассеяния, влияющее на квадрупольное рассеяние. Это приводит к тому, что зависимости  $\Delta_h(\vartheta)$  и  $\Delta_h^E(\vartheta)$  близки.

В работе [112] изучалось рассеяние света водным коллоидом трисульфида мышьяка. Оптические характеристики дисперсной фазы этого коллоида (показатель преломления, размеры и форма частиц, структура кристаллической решетки) близки к оптическим характеристикам дисперсной фазы алмаза. Исследования показали, что зависимости  $\Delta_v(\vartheta)$  и  $\Delta_h(\vartheta)$  для водных коллоидов алмаза и трисульфида мышьяка близки.

#### *Относительные изменения интенсивностей рассеяния света*

Изменение деполяризации света при ориентации частиц в электрическом поле может быть использовано в качестве меры электрооптического эффекта. Однако, при электрооптических исследованиях, обусловленных светорассеянием неполяризованного света, обычно измеряют относительные изменения рассеянного света, которые теоретически связываются с ориентацией частиц. Для того чтобы охарактеризовать электрооптический эффект в данной работе использованы соотношения (2.1) – (2.3) и при разных углах рассеяния определялись значения относительных изменения интенсивностей света  $\delta V_v$ ,  $\delta H_h$ ,  $\delta H_v$  и  $\delta V_h$ . Независимость этих характеристик от концентрации частиц в области низких концентраций позволяла считать, что рассеяние света однократное. Угловые зависимости  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$ , измеренные для коллоидов алмаза и графита при полной ориентации частиц, представлены на Рис.2.7.

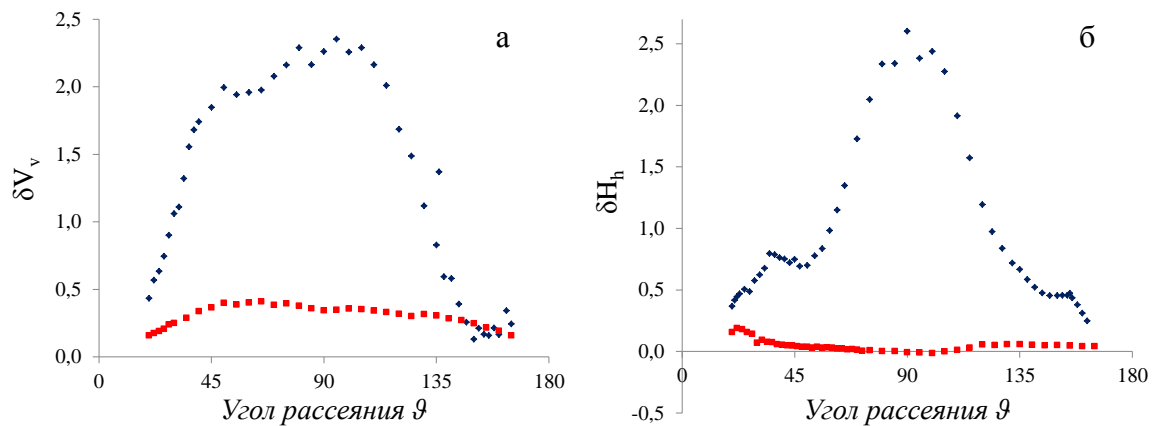


Рис. 2.7: Зависимости от угла рассеяния относительных изменений интенсивности рассеяния света Зависимости  $\delta V_v(\vartheta)$  (а) и  $\delta H_h(\vartheta)$  (б) при полной ориентации частиц в коллоидах графита (■) и алмаза (◆).

Для частиц графита, как видно из Рис.2.7а, значения  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  существенно зависели от угла рассеяния и достигали максимальных значений 2 и 2,5, соответственно, при наблюдении рассеяния под прямым углом.

Для частиц алмаза, которые рассеивают всю падающую на них световую энергию, как видно на Рис.2.7б, величина электрооптического эффекта была меньше, а определяемые величины  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  достигали максимальных значений 0,4 и 0,2, соответственно, при рассеянии вперед. Сопоставление Рис.2.7а и Рис.2.7б позволяет заключить, что при ориентации анизотропных и поглощающих свет частиц графита в коллоиде появляются электрооптические эффекты, обусловленные светорассеянием, в несколько раз большие по величине, чем при ориентации изотропных и рассеивающих свет частиц алмаза. Представленные на Рис.2.7 зависимости отражают максимальные значения эффектов, которые достигаются увеличением приложенного к коллоиду поля, приводящего к насыщенной ориентации частиц. В полях меньшей величины значения  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  определяются степенью ориентационного порядка частиц.

Относительные изменения интенсивности  $\delta H_v$  и  $\delta V_h$  можно определять, используя представленные на Рис.2.5 - 2.7 зависимости. Их можно рассчитать

$$\delta V_h = \frac{\Delta_h^E}{\Delta_h} (\delta H_h + 1) - 1 \quad (2.10)$$

$$\delta H_v = \frac{\Delta_v^E}{\Delta_v} (\delta V_v + 1) - 1 \quad (2.11)$$

или измерить экспериментально. Следует заметить, что формулы (2.10) и (2.11) также справедливы при не полной ориентации частиц.

## 2.4 Рассеяния света взвесью нанотрубок гидросиликата никеля и коллоидом гетита

В разделе 2.3 сравнивались результаты исследования характеристик рассеяния двух нанодисперсных систем, содержащих частицы, которые существенно отличались как по форме, так и по внутренней структуре. Однако представляет интерес сколь сильно влияет изменение внутренней структуры частиц на изменение характеристик рассеянного света. Подобрать

несферические частицы одинаковые по форме, но имеющие разную внутреннюю структуру практически невозможно. По этой причине сравнивались характеристики рассеяния сильно вытянутыми частицами, когда их наибольший размер был сравним с длиной световой волны, а размер в направлении, перпендикулярном длинной оси частицы, был надмолекулярным, но много меньшим длины световой волны. Исследования рассеяния проводились как при полной, так и при хаотической ориентации частиц. Одна система содержала взвешенные в воде нанотрубки гидросиликата никеля, а другая - частицы гетита. Нанотрубки и частицы близки по форме к цилиндрам. Одна из главных осей поляризуемости нанотрубок и частиц направлена вдоль оси цилиндра, а тензор поляризуемости имеет два разные главные значения  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$ , которые характеризуют поляризуемость частицы, вдоль и перпендикулярно оси цилиндра, соответственно.

Можно полагать, что дипольные моменты, наводимые падающей световой волной параллельны электрическому вектору волны, если длинные оси нанотрубок и частиц параллельны или перпендикулярны электрическому вектору падающей волны. Деполяризации рассеянного света в этих случаях происходить не должно. При полной ориентации палочек вдоль поля для относительных изменений рассеянного света, определенных соотношениями (2.1) и (2.2), должно выполняться равенство [20, 21]

$$\delta H_v = \delta V_h = -1 \quad (2.12)$$

Степень деполяризации рассеянного в сильном поле света, если падающий свет линейно поляризован, должна равняться нулю ( $\Delta_v^E = \Delta_h^E = 0$ ). Соотношение (2.12) должно выполняться как для монодисперсных, так и для полидисперсных систем. Значения  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  зависят от длин палочек  $L$ , их оптической анизотропией, волнового числа  $2\pi/\lambda$  и угла  $\vartheta$  между падающим и рассеянным светом. Если длины палочек одинаковы, и их оси параллельны внешнему полю, то [89]

$$\delta V_v = \frac{1 + 2(\Delta\alpha)^2}{V_v(K)/I_0} - 1$$

$$\delta H_h = \frac{1 - (\Delta\alpha)^2}{H_h(K)/I_0} \cos^2 \vartheta - 1$$

где  $K = \frac{2\pi L}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$ ,  $\Delta\alpha = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) / (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$ ,  $I_0$  - интенсивность линейно поляризованного падающего света.

Отношения  $V_v(K)/I_0$  и  $H_h(K)/I_0$  - это факторы рассеяния, которые могут быть рассчитаны для палочек при помощи формул (1.46) и (1.48) [22]. Они плавно меняются при изменении угла рассеяния  $\vartheta$ , имеют параболическую зависимость от оптической анизотропии  $\Delta\alpha$  нанотрубок или частиц. Для расчета  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  полидисперсных систем требуется функция распределения частиц или нанотрубок по длинам  $\phi(L)$ .

#### *Характеристика взвесей и их получение*

Способ получения взвеси нанотрубок гидросиликата никеля в воде аналогичен способу получения лиофобных коллоидов. Он включает в себя: добавление сухих нанотрубок в воду, взбалтывание, обработку ультразвуком в течение 1 – 2 минут, отстаивание и избавление от крупных агрегатов, вторичное взбалтывание и обработка ультразвуком перед исследованием. Многослойные нанотрубки гидросиликата никеля имели состав  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  и были получены гидротермальным способом, аналогичным способу получению нанотрубок двух- и трехвалентных металлов ( $Fe, Mg, Co, Ni$ ) состава  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  [117] - [123]. Взвеси нанотрубок состава  $Me_3Si_2O_5(OH)_4$  сложны для проведения электрооптических исследований по причине низкой агрегативной устойчивости и склонности к электрокоагуляции. Как показали предварительные исследования, ни угол полного внутреннего отражения, ни скорость распространения света во взвесах, измеренная при помощи двулучевого интерферометра, практически не меняются при изменении концентрации нанотрубок в широких пределах, аналогично коллоидам [124]. Однако, интенсивности прошедшего и рассеянного света существенно зависят от концентрации нанотрубок во взвесах, и как следствие этого дихроизм и анизотропия светорассеяния, наведенные электрическим полем ярко выражены. Это позволило проводить электрооптические исследования при низких концентрациях нанотрубок, исключив при этом многократное рассеяние и существенно снизив скорость роста агрегатов и электрокоагуляцию. Взвеси нанотрубок, содержащих никель, существенно более устойчивы, чем взвеси нанотрубок, содержащих железо магний или кобальт. По этой причине, для исследования электрического светорассеяния, были выбраны нанотрубки состава  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ . Нанотрубки содержали 6 – 8 слоев, их диаметры были близки к 20 нм, а длины лежали в интервале от 0,2 до 1 мкм.



Способ приготовления для исследования водного коллоида гетита состоял в разведении водой до нужной концентрации ранее приготовленного концентрированного коллоида, встряхиванием его и обработкой ультразвуком. Минерал гетита имеет состав  $\alpha - FeOOH$ , и состоит из сросшихся иглообразных кристалликов. Методом физической диспергации, отмыванием и высушиванием из него получается дисперсная фаза, состоящая из вытянутых коллоидных частиц, по форме близких к цилиндрам. В наших исследованиях частицы имели длины в интервале от 0,5 до 2 мкм, а их диаметры были в 20 и более раз меньше и не превосходили 100 нм. Взвешенные частицы в таком коллоиде, а также агрегаты из них можно было наблюдать в оптический микроскоп с несколько уширенными диаметрами по причине дифракции на них света.

#### *Интенсивность светорассеяния и влияние на нее электрического поля*

Взвеси никельсодержащих нанотрубок достаточно устойчивы к воздействию электрических полей, чтобы проводить электрооптические исследования. Вызванные короткими импульсами поля изменения интенсивностей прошедшего и рассеянного света хорошо воспроизводимы, что допускало накопление и усреднение сигнала, существенно повысив при этом точность измеряемых зависимостей. При изучении светорассеяния в электрическом поле напряженность поля в кювете менялась в области 0 – 0,9 кВ/см. Как показали исследования, таких напряженностей было достаточно, чтобы обеспечить практически полную ориентацию нанотрубок в кювете. Для использованной в исследованиях кюветы величина рассеянной в заданном телесном угле световой энергии меняется пропорционально концентрации нанотрубок, если последняя не превышает 0,2 мг/см<sup>3</sup>. При частоте ориентирующего поля, находящейся в пределах от 2 до 50 кГц, интенсивность рассеянного света, после ориентации частиц полем, оставалась неизменной. Если ориентация нанотрубок не насыщенная, а приложенное к системе поле не менялось по амплитуде, то начиная с частоты 50 кГц относительные изменения интенсивности рассеянного света  $\delta V_v$ ,  $\delta H_h$ ,  $\delta V_h$  и  $\delta H_v$  снижались при повышении частоты. Это свидетельствует о том, что механизм поляризации нанотрубок такой же, как и у коллоидных частиц и анизотропия их поляризуемости в значительной мере определяется поляризацией диффузной части их двойного электрического слоя, которая имеет дисперсию в данной частотной области [89, 113].

Водный коллоид гетита также устойчив к воздействию импульсов электрических полей,

способных менять ориентацию частиц от хаотической до полной вдоль поля. Длины частиц гетита и нанотрубок гидросиликата никеля соизмеримы, но электрооптические эффекты в коллоиде гетита наблюдаются при более низких полях. Практически полная ориентация частиц в синусоидальном поле достигалась уже при эффективной напряженности 500 В/см. Частотный диапазон, в котором можно полагать, что ориентация частиц определяется только анизотропией их поляризуемости такой же, как и в случае нанотрубок. Рассеяние можно было считать однократным, если концентрация частиц не превышает 0,5 мг/см<sup>3</sup>. Для обеих систем были измерены индикатрисы рассеяния  $V_v(\vartheta)$  и  $H_v(\vartheta)$ , которые представляют собой плавные кривые проходящие через минимум и вполне согласуются с аналогичными теоретическими угловыми зависимостями, соответствующими хаотической ориентации тонких цилиндров с размерами, близкими к средним размерам частиц и нанотрубок. При полной ориентации нанотрубок и частиц экспериментально определены относительные изменения интенсивностей рассеяния  $\delta V_v(\vartheta)$ ,  $\delta H_v(\vartheta)$ ,  $\delta V_h(\vartheta)$  и  $\delta H_h(\vartheta)$  в области углов  $20^\circ < \vartheta < 165^\circ$ . Зависимости относительных изменений интенсивности рассеяния при вертикальной поляризации падающего света  $\delta V_v(\vartheta)$  и  $\delta H_v(\vartheta)$ , для нанотрубок и частиц гетита представлены на Рис.2.8.

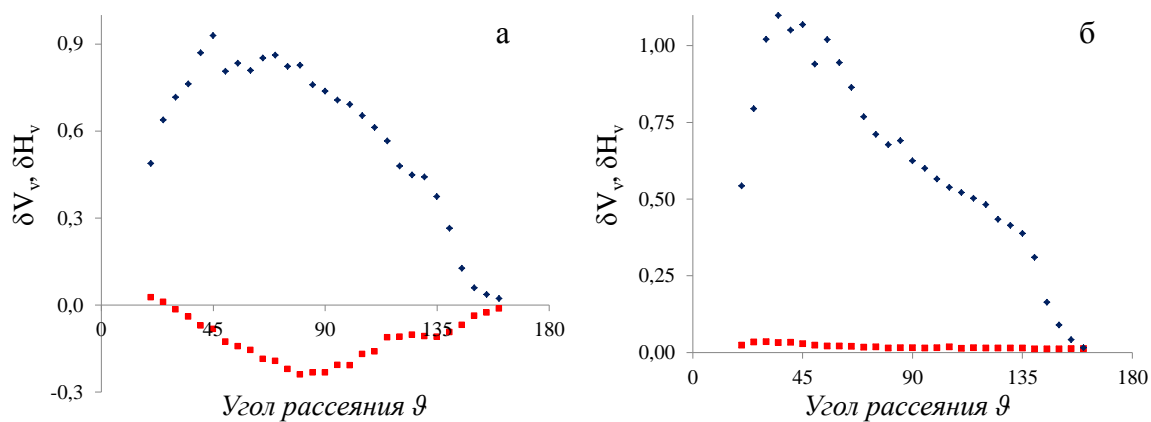


Рис. 2.8: Влияние ориентации нанотрубок гидросиликата никеля (а) и частиц гетита (б) на интенсивность рассеяния вертикально поляризованного падающего света. (♦) -  $\delta V_v$ ; (■) -  $\delta H_v$ .

Для горизонтальной поляризации падающего света аналогичные относительные изменения  $\Delta H_h(\vartheta)$  и  $\Delta V_h$  представлены на Рис.2.9.

Относительные изменения  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  наиболее легко определяемы, так как связаны с из-

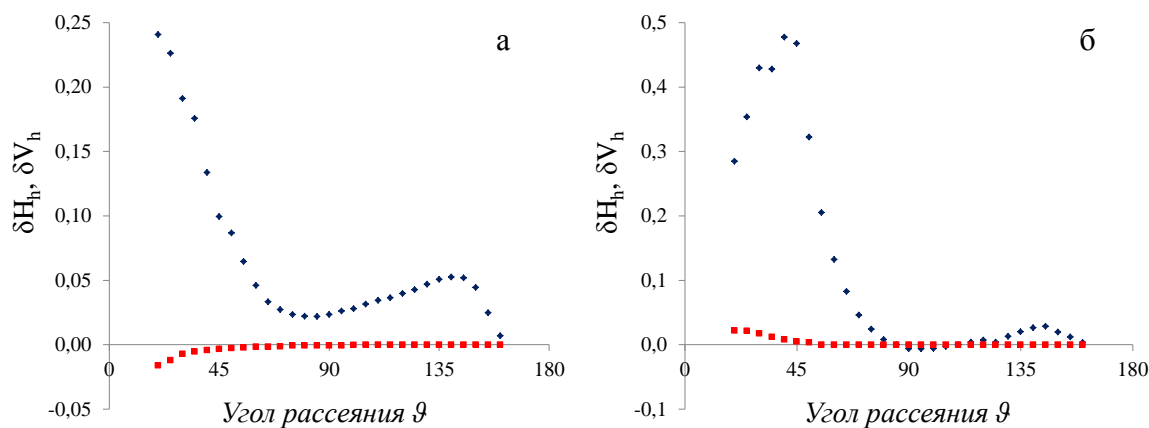


Рис. 2.9: Влияние ориентации нанотрубок гидросиликата никеля (а) и частиц гетита (б) на интенсивность рассеяния горизонтально поляризованного падающего света. ( $\blacklozenge$ ) -  $\delta H_h$ , ( $\blacksquare$ ) -  $\delta V_h$ .

мерением наибольших интенсивностей световых потоков рассеянного света, а также достаточно велики в широкой области изменения углов рассеяния. Это делает удобным их использование в качестве измеряемой величины при изучении динамики электрооптического эффекта, а также при электрооптических исследованиях систем с низкими концентрациями частиц. Угловые зависимости  $\delta V_v(\vartheta)$  и  $\delta H_h(\vartheta)$ , также как в случае частиц алмаза и графита, стремятся к нулю при малых и больших углах рассеяния и проходят через максимум. Однако, положению максимума отвечают меньшие углы  $\vartheta$ , чем в случае частиц алмаза и графита. Зависимости  $\delta V_v(\vartheta)$  для нанотрубок и частиц гетита схожи между собой. Как видно из Рис.2.8, для обеих систем максимальные значения примерно одинаковы ( $\delta V_v \approx 1$ ), которые наблюдаются при близких углах рассеяния ( $\vartheta = 45^\circ$ ). Еще большее сходство наблюдается между зависимостями  $\delta H_h(\vartheta)$ . Они существенно различаются только в области малых углов рассеяния, при которых наибольший вклад в интенсивность рассеяния вносят крупные оптические неоднородности. Так, для частиц гетита зависимость  $\delta H_h(\vartheta)$  в области малых углов  $\vartheta$  аналогична зависимости  $\delta V_v(\vartheta)$ , она возрастает при уменьшении угла рассеяния, проходит через максимум при  $\vartheta = 45^\circ$  и резко падает при стремлении  $\vartheta$  к нулю. В случае же нанотрубок гидросиликата никеля, зависимость  $\delta H_h(\vartheta)$  продолжает расти при  $\vartheta < 45^\circ$ .

Наиболее различаются зависимости  $\delta H_h(\vartheta)$  для исследованных систем, как видно из Рис.2.8. Для нанотрубок эта зависимость по форме напоминает зависимость  $\delta H_v(\vartheta)$  для коллоида ал-

маза, она проходит через максимум при рассеянии света перпендикулярно падающему лучу и убывает при малых больших углах рассеяния. Максимумы зависимостей  $\delta V_v(\vartheta)$  и  $\delta H_h(\vartheta)$  и зависимости  $\delta H_v(\vartheta)$  наблюдаются при разных углах рассеяния. Согласно теории рассеяния света тонкими длинными частицами [22] величины  $\delta H_v$  и  $\delta V_v$  не должны зависеть от  $\vartheta$  и, их значения определяются соотношением (2.12). Справедливость (2.12) основывается на том, что при полной ориентации нанотрубок и частиц гетита вдоль поля интенсивности деполяризованных компонент  $H_v^E$  и  $V_h^E$  должны равняться нулю. Исследования показывают, что они заметно меньше компонент  $H_h^E$  и  $V_v^E$ , но надежно измеряемы. Сопоставление интенсивностей рассеяния в поле и без поля показали, что различия между  $H_v$  и  $H_v^E$ , а также между  $V_h$  и  $V_h^E$  находились в пределах экспериментальной ошибки, которая не превышала 1–2% при определении этих интенсивностей. Исключение составляли различия между  $V_h$  и  $V_h^E$  для взвеси нанотрубок, которые при рассеянии под прямым углом доходили до 20%, как видно из Рис.2.8а. Такое несоответствие экспериментально определенных зависимостей  $\delta V_h(\vartheta)$  и  $\delta H_v(\vartheta)$  теоретически ожидаемым может быть связано с тем, что основной вклад интенсивностей деполяризованных компонент  $V_h$ ,  $V_h^E$ ,  $H_v$  и  $H_v^E$  определялся не рассеянием отдельными палочкообразными частицами, а рыхлыми агрегатами из них, обладающими большими размерами и низкой анизотропией. Микроскопические исследования коллоида гетита позволили обнаружить такие агрегаты, взвешенные в коллоиде. При образовании таких агрегатов интенсивность рассеянного ими деполяризованного света резко возрастает. Существование изотропных агрегатов во взвеси нанотрубок также вполне вероятно, так как исследованные системы не обладали высокой агрегативной устойчивостью. Обнаружить их микроскопически крайне сложно по причине малых диаметров нанотрубок, а электронно-микроскопические исследования нанотрубок разрушают такие агрегаты при препарировании образцов. Через несколько суток менялись оптические свойства исследованных систем, образовывался осадок на дне кюветы и на электродах и были видны агрегаты с помощью лупы. Однако, интенсивное встряхивание систем и ультразвуковая обработка разбивали их приводили систему в состояние, в котором рассеяние восстановленных и свежеприготовленных систем слабо отличались.

Относительные изменения интенсивностей рассеянного света при ориентации частиц, определенные для взвеси нанотрубок и коллоида гетита, близки для разных поляризаций света и углов рассеяния, несмотря на то, что нанотрубки - свернутые в многослойные цилиндры

чешуйки, толщиной несколько выше молекулярного размера, а частицы гетита – иглообразные поликристаллические диэлектрические структуры окислов железа. Близость этих относительных изменений показывает, что слоистость структуры нанотрубок мало влияет на оптические свойства их взвесей. Также сравнивались значения  $\delta V_v$ ,  $\delta H_h$ ,  $\delta V_h$  и  $\delta H_v$  для водных взвесей нанотрубок гидросиликата никеля и углерода. Угловые зависимости относительных изменений интенсивности степени деполяризации света растворов нанотрубок гидросиликата никеля существенно отличаются от аналогичных зависимостей, ранее измеренных для водного раствора нанотрубок углерода, которые обладают меньшей жесткостью и сильно изогнуты, в отличие от нанотрубок гидросиликата никеля, а также анизотропно поглощают свет.

### Деполяризация рассеянного света

Зависимость степеней деполяризации  $\Delta_v$ ,  $\Delta_v^E$ ,  $\Delta_h$  и  $\Delta_h^E$  от угла рассеяния  $\vartheta$  для взвеси нанотрубок гидросиликата никеля в воде представлена на Рис.2.10.

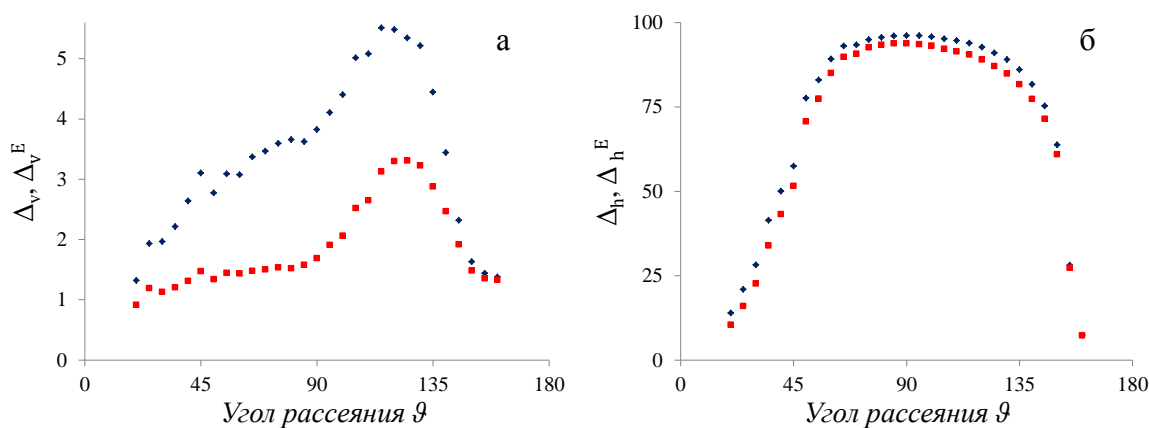


Рис. 2.10: Степени деполяризации света, рассеянного взвесью нанотрубок гидросиликата никеля (◆) – при хаотической и (■) – при упорядоченной ориентации нанотрубок.

При хаотической ориентации нанотрубок степень деполяризации света  $\Delta_v$ , рассеянного исследуемой суспензией имеет максимум равный 5% при  $\vartheta = 120^\circ$  и близка к нулю при малых и больших углах рассеяния. При полной ориентации нанотрубок в поле она уменьшается в 2 раза, а кривые  $\Delta_v^E(\vartheta)$  и  $\Delta_v(\vartheta)$  близки по форме во всей области изменения  $\vartheta$ . Зависимости  $\Delta_h^E(\vartheta)$  и  $\Delta_h(\vartheta)$  совпадают, а рассеянный свет в области углов  $60^\circ < \vartheta < 120^\circ$  слабо поляризован. При рассеянии вперед и назад деполяризации рассеянного света практически не происходит как видно из Рис.2.10. Большая величина степени деполяризации рассеянного

света и независимость ее от приложенного поля при горизонтальной поляризации падающего света наблюдалось и в коллоиде алмаза, содержащего частицы с низкой асимметрией, как следует из Рис.2.5б. Это также указывает на существование изотропных структур во взвеси нанотрубок. Различие формы зависимостей  $\Delta_h(\vartheta)$  для коллоида алмаза и взвеси нанотрубок и значений  $\Delta_h$  в максимуме может быть связано с различием размеров и оптической плотности у частиц алмаза и агрегатов нанотрубок. На Рис.2.11 представлена зависимость степеней поляризации  $\Delta_v$ ,  $\Delta_v^E$ ,  $\Delta_h$  и  $\Delta_h^E$  от угла рассеяния  $\vartheta$  для водного коллоида гетита.

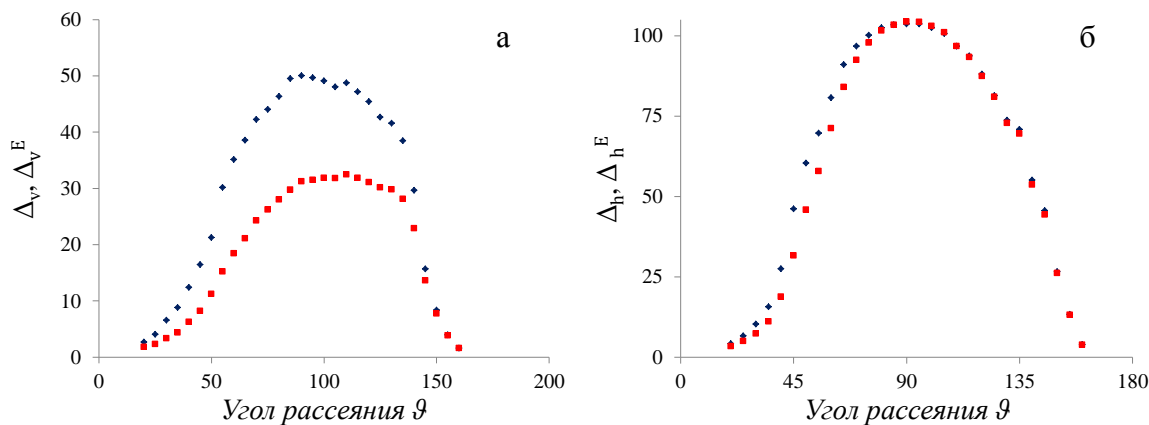


Рис. 2.11: Степени деполаризации света, рассеянного коллоидом гетита (♦) - при хаотической и (■) - при упорядоченной ориентации частиц.

Кривые  $\Delta_h(\vartheta)$  и  $\Delta_h^E(\vartheta)$  изображенные на Рис.2.11б, практически совпадают и близки к кривым, изображенным на Рис.2.10б. Кривые  $\Delta_v(\vartheta)$  и  $\Delta_v^E(\vartheta)$  для гетита, изображенные на Рис.2.11а, практически подобны приложению поля к коллоиду понижает степень деполаризации почти в 2 раза, аналогично взвеси нанотрубок.

Близость зависимостей, представленных на Рис.2.10 к соответствующим им зависимостям представленным на Рис.2.11, еще раз подтверждает близость характера рассеяния как отдельными нанотрубками и частицами, так и агрегатами из них.

## 2.5 Выводы

- 1 Проведенные экспериментальные исследования позволяют расширить класс характеристик электрооптических эффектов в коллоидах и других нанодисперсных системах,

дополнив его следующими величинами:  $\delta V_v$ ,  $\delta H_h$ ,  $\delta V_h$ ,  $\delta H_v$ ,  $\Delta_v^E$  и  $\Delta_h^E$ . Зависимости этих величин от напряженности приложенного к нанодисперсной системе поля при установлении ориентационной упорядоченности частиц, и времени при ее релаксации, так же как и в случае иных электрооптических эффектов в коллоидах, таких как электрические двулучепреломление и дихроизм, могут быть использованы при определении электрических и геометрических характеристик частиц нанодисперсной фазы вещества.

- 2 Зависимости  $\delta V_v$ ,  $\delta H_h$ ,  $\delta V_h$ ,  $\delta H_v$ ,  $\Delta_v^E$  и  $\Delta_h^E$  от угла рассеяния у взвеси нанотрубок и коллоида гетита близки и заметно отличаются от аналогичных зависимостей коллоидов алмаза и графита. Это позволяет заключить, что особенности рассеяния света вытянутыми оптическими неоднородностями главным образом определяется их формой и размерами, а не внутренней структурой.
- 3 Образование крупных изотропных агрегатов в жидких нанодисперсных системах существенно повышает деполаризацию рассеянного ими света, которая слабо меняется при воздействии на систему электрических полей, ориентирующих наночастицы и создающих в системах электрооптические эффекты.

## Глава 3

# Изучение электрической поляризуемости и размеров частиц в полидисперсных системах методом светорассеяния в электрическом поле

### 3.1 Введение

В предыдущей главе было показано, что деполяризация и интенсивность рассеянного света могут существенно меняться при замене хаотической ориентации частиц на упорядоченную. Представляет интерес изучение влияния степени ориентационной упорядоченности частиц в электрическом поле на эти изменения. Такие исследования позволяют определять размеры частиц и анизотропию их электрической поляризуемости, а в полидисперсных системах находить распределения по этим характеристикам. В данной главе рассмотрены электрооптические исследования, связанные с измерением относительных изменений интенсивности света, рассеянного нанодисперсными системами с установившейся ориентацией частиц при воздействии на них электрического поля разной напряженности и релаксации этих изменений при переходе частиц от упорядоченной ориентации к хаотической. Частота внешнего поля, как и в представленных в главе 2 результатах исследований, отвечала радиодиапазону. Измерения проводились при разных углах рассеяния. Другой, используемой здесь, мерой наведенной



полем оптической анизотропии является дихроизм, который в коллоидах, главным образом, связан с особенностями рассеяния света коллоидом. Дихроизм, обусловленный анизотропией светорассеяния, как отмечалось в главе 1 был назван консервативным дихроизмом [19]. Сопоставление данных исследования дихроизма и изменений рассеяния, наведенных электрическим полем в нанодисперсных системах, позволит судить в какой мере основные формулы, описывающие зависимости электрооптического эффекта от времени и напряженности внешнего поля, хорошо себя оправдавшие при исследовании консервативного дихроизма в коллоидах разного типа [95, 125], применимы к исследованию светорассеяния под углом.

Исследования проводились для систем, рассмотренных в прежней главе. Концентрации частиц соответствовали однократному рассеянию.

## 3.2 Стационарные эффекты и их релаксация

Будем, как и ранее, обозначать прописными буквами  $V$  и  $H$  интенсивности рассеянного света, поляризованного вертикально и горизонтально, соответственно, а подстрочными индексами  $v$  и  $h$  вертикальную и горизонтальную поляризацию падающего на рассеивающую систему света. В проведенных исследованиях электрическое поле ориентирует частицы вертикально, а плоскость рассеяния расположена горизонтально, как изображено на Рис.2.1. Интенсивности рассеянного света  $V_v$  и  $H_h$ , поляризованного параллельно падающему, существенно больше, чем интенсивности  $V_h$  и  $H_v$  деполяризованного рассеянного света, поляризованного ортогонально падающему. Здесь мы рассмотрим относительные изменения интенсивностей  $V_v$  и  $H_h$ , возникающие при ориентации частиц. Они обозначены как  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$ .

Относительные изменения интенсивностей деполяризованного света  $\delta V_h$  и  $\delta H_v$  можно рассчитывать при произвольной степени ориентации, если наряду с  $\delta V_v$ ,  $\delta H_h$ , определить и степень деполяризации рассеянного света. Соотношения (2.9) и (2.10) связывают все эти характеристики. По этой причине рассмотрим только полевые и временные зависимости  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$ , так как интенсивности  $V_v$  и  $H_h$  существенно выше интенсивностей  $V_h$  и  $H_v$  и легче определяются экспериментально.

Если ориентация частиц определяется функцией распределения  $\omega(\theta)$  частиц по углам  $\theta$ , определенным как углы между осями ориентации частиц и напряженностью  $E$  приложенного

поля, то

$$\delta V_v = \int_0^{\pi} \delta V_v^0(\vartheta) P(\theta) \omega(\theta) \sin \theta d\theta \quad (3.1)$$

$$\delta H_h = \int_0^{\pi} \delta H_h^0(\vartheta) P(\theta) \omega(\theta) \sin \theta d\theta \quad (3.2)$$

Значения  $\delta V_v^0(\vartheta)$  и  $\delta H_h^0(\vartheta)$  - относительные изменения  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$ , соответствующие полной ориентации частиц вдоль поля при угле рассеяния  $\vartheta$ . Зависимость  $P(\theta)$  должна быть непрерывной функцией с непрерывной производной, однако, строгое ее описание требует создание полной теории рассеяния на тех оптических неоднородностях, к которым она применяется. При стационарной ориентации частиц в синусоидальном поле радиочастоты функция углового распределения  $\omega(\theta)$ , как в диэлектрических, так и электропроводных средах представим соотношением [97, 126]:

$$\omega(\theta) = \exp(-u(\theta)/kT) / \int_0^{\pi} \exp(-u(\theta)/kT) \sin \theta d\theta \quad (3.3)$$

где  $u(\theta) = -\gamma E^2 \cos^2 \theta / 2$ , а ось ориентации частицы совпадает с осью ее наибольшей поляризуемости. В процессе релаксации, связанной с разрушением ориентации, функция  $\omega(\theta)$  меняется со временем  $t$  согласно соотношению [127]:

$$\omega(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n P_n(\cos \theta) \exp(-n(n+1)Dt), \quad (3.4)$$

где  $D$  - константа вращательной диффузии частиц,  $C_n$  - коэффициенты разложения по присоединенным полиномам Лежандра  $P_n(\cos \theta)$  функции распределения  $\omega(\theta)$ , соответствующей началу релаксации. Функция  $P(\theta)$ , входящая в (3.1) и (3.2), совпадает со вторым полиномом Лежандра в случае дипольного рассеяния [24, 128]

$$P(\theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}. \quad (3.5)$$

Исследованные коллоидные частицы крупные, а рассеяние ими света не дипольное. Когерентное рассеяние разными частями отдельной крупной частицы приводит к осцилляциям

интенсивности рассеянной ею световой волны. Описание зависимости интенсивности рассеяния от угла ориентации только вторым полиномом Лежандра невозможно, а разложением по полиномам Лежандра  $P_n(\cos \theta)$  приводит к слабо сходящимся рядам, коэффициенты которых меняются при изменении формы частицы. Частицам с одинаковыми константами  $\gamma$  отвечают разные формы и разное расположение геометрических осей частиц по отношению к оси их наибольшей поляризуемости. Это сглаживает осцилляции когерентного рассеяния разных частиц и индикатрисы рассеяния коллоида  $V_v(\vartheta)$  и  $H_h(\vartheta)$  - это гладкие функции с одним минимумом в области  $0 < \vartheta < \pi$ , что подтверждается экспериментально. Воздействие электрического поля не приводит к большим изменениям  $V_v$  и  $H_h$ . Это позволяет предположить, что для описания относительного изменения интенсивностей рассеяния  $V_v$  и  $H_h$  света коллоидами приближенно применимо соотношение (3.5). Как показали ранее проведенные экспериментальные исследования коллоидов алмаза и графита, консервативный дихроизм, наведенный полями разной напряженности [88], вполне согласуется с расчетами зависимости его величины от напряженности ориентирующего частицы поля, связанными с использованием (3.5). Консервативный дихроизм, обусловлен интегральным рассеянием [97]. Учитывая, что среднее значение квадрата косинуса угла ориентации частиц практически не зависит от угла рассеяния, можно полагать, что (3.5) вполне применимо и к описанию интенсивности рассеянного под углом света.

В полидисперсных коллоидах распределение частиц по размерам связано с распределениями частиц по  $\gamma$  и  $D$ , так как эти характеристики связаны с размерами. Если ввести функции распределения частиц по значениям их анизотропии поляризуемости и констант вращательной диффузии  $\varphi(\gamma)$  и  $\varphi(D)$ , соответственно, то соотношения (3.1) и (3.2) можно обобщить. Зависимости  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  от поля при стационарной ориентации частиц в коллоиде можно представить интегральными соотношениями

$$\delta V_v(E^2) = \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \Phi_{st}(\gamma E^2) f_V(\gamma) d\gamma, \quad (3.6)$$

$$\delta H_h(E^2) = \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \Phi_{st}(\gamma E^2) f_H(\gamma) d\gamma, \quad (3.7)$$

Фактор ориентационного порядка  $\Phi_{st}$ , при учете (3.3) и (3.5), представим в виде

$$\Phi_{st}(\gamma E^2) = \frac{3}{2} \cdot \int_0^1 x^2 \exp\left(\frac{\gamma E^2 x^2}{2kT}\right) dx \Big/ \int_0^1 \exp\left(\frac{\gamma E^2 x^2}{2kT}\right) dx - \frac{1}{2}, \quad (3.8)$$

где  $x = \cos \theta$ . Зависимость  $\Phi_{st}(\gamma E^2)$ , представленная формулой (3.8) согласуется с (1.78) она монотонно возрастает от 0 до 1 при возрастании аргумента  $E^2$ . Функции распределения с весом  $f_V(\gamma)$  и  $f_H(\gamma)$  связаны с  $\varphi(\gamma)$  соотношениями:

$$f_V(\gamma) = \delta V_v^0(\vartheta) \varphi(\gamma), \quad f_H(\gamma) = \delta H_h^0(\vartheta) \varphi(\gamma) \quad (3.9)$$

а функция  $\varphi(\gamma)$  связана со счетной концентрацией частиц  $C_n$  соотношением

$$\varphi(\gamma) = \frac{1}{C_n} \frac{dC_n}{d\gamma}.$$

Функции  $f_V(\gamma)$  и  $f_H(\gamma)$ , зависят от угла рассеяния  $\vartheta$  в отличие от  $\varphi(\gamma)$ . Для их приближенного расчета можно использовать интегральные уравнения (3.6) или (3.7), если экспериментально определены зависимости  $\delta V_v(E^2)$  и  $\delta H_h(E^2)$ . Для определения релаксационных зависимостей  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  достаточно в (3.1) и (3.2) подставить (3.4) и (3.5) и использовать функцию распределения частиц по константам вращательной диффузии  $\varphi(D)$ . Она определяется аналогично. В этом случае

$$\delta V_v(t) = \int_{D1}^{D2} \Phi_{rel}(Dt) f_V(D) dD, \quad (3.10)$$

$$\delta H_h(t) = \int_{D1}^{D2} \Phi_{rel}(Dt) f_H(D) dD, \quad (3.11)$$

Фактор ориентационного порядка  $\Phi_{rel}$ , при выполнении (3.5) имеет вид аналогичный (1.52), а именно

$$\Phi_{rel} = \Phi_{st} \cdot \exp(-6Dt), \quad (3.12)$$

(3.13) а функции  $f_V(D)$  и  $f_H(D)$  определяются аналогично функциям  $f_V(\gamma)$  и  $f_H(\gamma)$ :

$$f_V(D) = \delta V_v^0(\vartheta) \varphi(D), \quad f_H(D) = \delta H_h^0(\vartheta) \varphi(D), \quad \varphi(D) = \frac{1}{c_n} \frac{dc_n}{dD}.$$

Если релаксация происходит из состояния близкого к насыщенной ориентации частиц, то в (3.12) можно полагать, что  $\Phi_{st}(\gamma) \approx 1$ . Соотношения (3.10) и (3.11) можно рассматривать, как интегральные уравнения Фредгольма первого рода для определения функций  $f_V(D)$  и  $f_H(D)$ . Зависимости величины  $f_V$  от  $\gamma$  и  $D^{-1}$  должны быть близки по форме (так же как и зависимости величины  $f_H$ ). Это связано с тем, что зависимости  $\gamma$  и  $D^{-1}$  от размеров частиц почти подобны в широкой области изменения параметров формы частиц [129, 130]. Уравнения (3.6), (3.7), (3.10) и (3.11) можно решать методом регуляризации, как это делалось при определении полидисперсности по кривым релаксации консервативного дихроизма и автокорреляционным функциям динамического светорассеяния [131, 132], однако лучше использовать метод штрафных функций [133]. Последний метод более точен и допускает комплексное решение задачи, связанное с одновременным решением уравнений (3.6), (3.7), (3.10) и (3.11) и использованием взаимосвязи между функциями  $f_V(\gamma)$ ,  $f_H(\gamma)$ ,  $f_V(D)$  и  $f_H(D)$ . Входящие в эти функции зависимости насыщенных эффектов от угла рассеяния  $\delta H_h^0(\vartheta)$  и  $\delta V_v^0(\vartheta)$  и должны различаться, для частиц разного размера. Это делает формы кривых  $f_V(\gamma)$ ,  $f_H(\gamma)$ ,  $f_V(D)$  и  $f_H(D)$  различными при разных углах рассеяния  $\vartheta$ . Так как эти функции входят в соотношения (3.6), (3.7), (3.10) и (3.11), то при изменении  $\vartheta$  должны меняться и экспериментально определяемые зависимости  $\delta V_v(E^2)$ ,  $\delta H_h(E^2)$ ,  $\delta V_v(t)$  и  $\delta H_h(t)$ . Исследуя влияние угла рассеяния в полидисперсных коллоидах на форму этих кривых можно охарактеризовать влияние размеров частиц на вид зависимостей  $\delta H_h^0(\vartheta)$ ,  $\delta V_v^0(\vartheta)$ . Следует также учитывать нормировку функций распределения с весом. Она зависит от угла рассеяния, а именно:

$$\int_{\gamma_1}^{\gamma_2} f_V(\gamma) d\gamma = \int_{D_1}^{D_2} f_V(D) dD = \delta V_v^{sat} \vartheta,$$

$$\int_{\gamma_1}^{\gamma_2} f_H(\gamma) d\gamma = \int_{D_1}^{D_2} f_H(D) dD = \delta H_h^{sat} \vartheta,$$

Значения  $\delta V_v^{sat}(\vartheta)$  и  $\delta H_h^{sat}(\vartheta)$  равны, соответственно, значениям  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  при угле рассеяния  $\vartheta$  и полной ориентации частиц полидисперсного коллоида в поле. Они отличаются от  $\delta V_v^0(\vartheta)$  и  $\delta H_h^0(\vartheta)$  монодисперсного коллоида, частицы которого имеют заданные  $D$  и  $\gamma$ .

Дихроизм зависит от различия натуральных показателей ослабления света  $K_{\parallel} = \ln(J_0/J_{\parallel})$  и  $K_{\perp} = \ln(J_0/J_{\perp})$ . Здесь  $J_0$  — интенсивность падающего света, а  $J_{\parallel}$  и  $J_{\perp}$  — интенсивности

прошедшего света, который поляризован вдоль и ортогонально полю, соответственно. Для большинства коллоидов значения  $K_{\parallel}$  и  $K_{\perp}$  главным образом связаны с относительным изменением энергии, рассеянной частицами во всех направлениях и возникающим при ориентации частиц. Величина  $N$  дихроизма равна разности  $K_{\parallel}$  и  $K_{\perp}$ , а именно,  $N = K_{\parallel} - K_{\perp} = \ln(J_{\parallel}/J_{\perp})$ . Зависимости  $N$  от величины поля, при стационарной ориентации частиц и времени, при релаксации, определяются соотношениями [125, 131, 95]:

$$N(E^2) = \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \Phi_{st}(\gamma E^2) \Delta K \varphi(\gamma) d\gamma, \quad (3.13)$$

$$N(t) = \int_{D_1}^{D_2} \Phi_{rel}(DE^2) \Delta K \varphi(D) dD. \quad (3.14)$$

Здесь  $\Delta K$  – дихроический вес, он равен величине дихроизма при насыщенной ориентации частиц в монодисперсном коллоиде с частицами, обладающими заданными  $D$  и  $\gamma$  при их счетной концентрации, равной концентрации полидисперсного коллоида. Обычно, при определении  $D$  и  $\gamma$  и распределений по ним левые части (3.13) и (3.14) нормируются, а именно, вместо зависимостей  $N(E^2)$  и  $N(t)$  используются зависимости  $N(E^2)/N^{sat}$  и  $N(t)/N^{sat}$ , где  $N^{sat}$  – величина дихроизма при насыщенной ориентации всех частиц коллоида. Такая нормировка позволяет упростить алгоритм определения  $D$  и  $\gamma$ , исключив из рассмотрения концентрацию частиц [95]. Аналогичную нормировку следует поводить при определении  $D$  и  $\gamma$ , анализируя временные и полевых зависимости интенсивности рассеянного под углом света.

### 3.3 Водный коллоид алмаза

Для водного коллоида алмаза были определены зависимости относительных изменений интенсивности рассеянного света  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$ , а также дихроизма  $N$  от квадрата напряженности ориентирующего частицы поля  $E^2$  и от времени после выключения поля  $t$  [134]. Эти зависимости анализировались в интервале углов рассеяния  $20^\circ < \vartheta < 165^\circ$ . Представленные на рисунках зависимости отвечают углам рассеяния  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $135^\circ$ .

#### *Релаксационные зависимости*

Релаксационные зависимости наблюдались из состояния насыщенной ориентации полидисперсного коллоида. Импульсами электрического поля создавалась насыщенная ориента-

ция частиц в коллоидах. В этом случае нормированные на единицу релаксационные зависимости, согласно (3.10) - (3.12) и (3.14) можно представить в виде

$$\delta V_v(t) = \int_{D1}^{D2} \delta V_v^0(\vartheta) \exp(-6Dt) \varphi(D) dD / \delta V_v^{sat} \vartheta,$$

$$\delta H_h(t) = \int_{D1}^{D2} \delta H_h^0(\vartheta) \exp(-6Dt) \varphi(D) dD / \delta H_h^{sat} \vartheta,$$

$$N(t) = \int_{D1}^{D2} \Delta K \exp(-6Dt) \varphi(D) dD / N^{sat} \vartheta.$$

Такие зависимости  $\delta V_v(t)$ ,  $\delta H_h(t)$  и  $N(t)$  представлены на Рис.3.1.

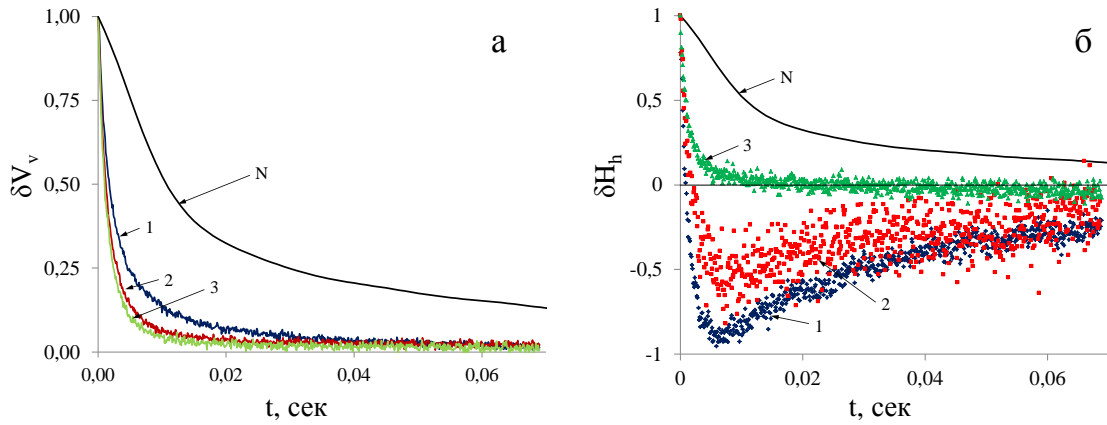


Рис. 3.1: Коллоид алмаза. Релаксационные зависимости:  $\delta V_v(t)$  и  $N$  – (а);  $\delta H_h(t)$  и  $N$  – (б) при углах рассеяния  $45^\circ$  (1),  $90^\circ$  (2) и  $135^\circ$  (3), дихроизм  $N$  (4).

Как показали исследования, интенсивность рассеянного света, поляризованного вертикально, при вертикальной поляризации падающего света, существенно зависит от угла рассеяния, однако нормированные кривые релаксации  $\delta V_v(t)$  заметно различаются только в области малых углов рассеяния. Как можно видеть из Рис. 3.1а, времена релаксации относительных изменений интенсивности  $\delta V_v$  начинает заметно увеличиваться при уменьшении углов рассеяния только в области углов  $\pi/4 > \vartheta > 0$ , а при больших углах рассеяния кривые релаксации  $\delta V_v(t)$  практически совпадают. В случае рассеяния под малыми углами, также как и в случае дихроизма, времена релаксации существенно больше. Характерное время релаксации  $\delta V_v$  при больших углах составляет  $\tau \approx (3 - 4)$ мс, а дихроизма  $N$  составляет

$\tau_N \approx 22$ мс. Это означает, что зависимость  $\delta V_v^0(\vartheta)$ , входящая в  $f_V(r)$ , практически не зависит от  $\vartheta$  при  $\vartheta > \pi/4$ , а величина  $\delta V_v$  при больших углах рассеяния, определяется более мелкими частицами, чем величина консервативного дихроизма  $N$ . Отношение размеров частиц определяющих  $N$  к размерам, определяющим  $\delta V_v$ , можно оценить из отношения времен релаксации, в данном случае оно равно  $\sqrt[3]{\tau_N/\tau_V} \approx 1,8$ . В случае поляризации падающего света горизонтально, интенсивность рассеянного света достаточно велика и значения  $H_h$  и  $V_v$  соизмеримы в широкой области углов рассеяния в то время как  $\delta V_v^{sat} \gg \delta H_h^{sat}$ . Это связано с тем что значения  $\delta H_h^0$  имеют разный знак для частиц алмаза разного размера. Для мелких частиц в коллоиде,  $\delta H_h^0$  положительно и близко к  $\delta V_v^0$ . Из этого следует, что мелкие частицы практически не вносят вклад в консервативный дихроизм, что согласуется с тем, что  $\tau_N > \tau_V$ , как видно из Рис.3.1а. Для крупных частиц  $\delta H_h^0$  имеет несколько меньшую величину чем для мелких и отрицательный знак. Эту особенность частиц алмаза подтверждают релаксационные зависимости  $\delta H_h(t)$ , представленные на Рис.3.1б и соответствующие углам рассеяния  $90^\circ$  и  $135^\circ$ . Как видно из рисунка, немонотонные полиэкспоненциальные зависимости  $\delta H_h(t)$ , отвечающие этим углам рассеяния составлены из экспонент с амплитудами разных знаков. Область быстрой релаксации определяется частицами с большими константами вращательной диффузии и меньшими размерами, а область медленной релаксации определяется более крупными частицами с меньшими константами вращательной диффузии. Как можно видеть из Рис.3.1б, кривая релаксации, наблюдаемая при времени  $t > 25$ мс практически подобна кривой релаксации дихроизма  $N(t)$ . Это, также указывает на то, что наведенный электрическим полем дихроизм коллоида алмаза определяется только крупными частицами, которые вносят основной вклад в  $\delta V_v$  при рассеянии под малыми углами.

#### *Зависимости стационарных эффектов от величины поля*

Нормированные зависимости  $\delta V_v$ ,  $\delta H_h$  и  $N$  от квадрата напряженности поля определяются из (3.6), (3.7) и (3.13) аналогично релаксационным зависимостям

$$\delta V_v(E^2) = \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \Phi_{st}(\gamma E^2) f_V(\gamma) d\gamma / \delta V_v^{sat}, \quad \delta H_h(E^2) = \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \Phi_{st}(\gamma E^2) f_H(\gamma) d\gamma / \delta H_h^{sat}$$

$$N(E^2) = \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \Phi_{st}(\gamma E^2) f(\gamma) d\gamma / N^{sat}, \quad f(\gamma) = \delta V_v^0(\gamma) \varphi(\gamma).$$



На Рис.3.2 представлены нормированные на единицу по амплитуде экспериментальные зависимости  $\delta V_v(E^2)$  и  $\delta H_h(E^2)$  для углов  $\vartheta$  равных  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $135^\circ$ .

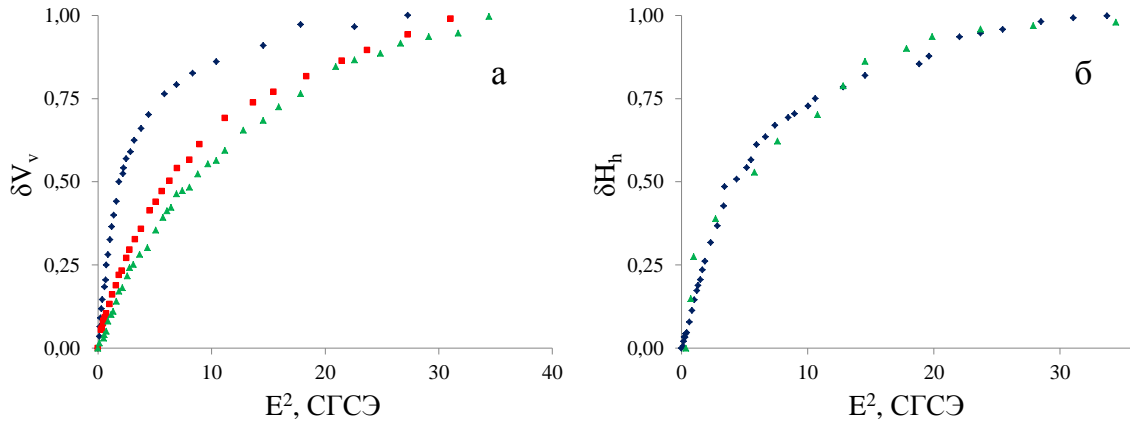


Рис. 3.2: Коллоид алмаза. Зависимости:  $\delta V_v$  – (а) и  $\delta H_h(t)$  – (б) от квадрата напряженности синусоидального поля  $E^2$  при углах рассеяния  $45^\circ$  – (◆),  $90^\circ$  – (■) и  $135^\circ$  – (▲).

Как видно из Рис.3.2а, форма кривых  $\delta V_v(E^2)$  различна для разных углов рассеяния. По результатам проведенных исследований коллоида алмаза можно заключить, что нормированные значения  $\delta V_v$  при увеличении поля возрастают тем быстрее, чем меньше угол рассеяния. Это согласуется с тем, что при малых углах рассеяния величина  $\delta V_v$  главным образом определяется крупными частицами. На Рис.2б представлены зависимости  $\delta H_h(E^2)$ . Интенсивности рассеяния  $H_h$  в области углов рассеяния  $90^\circ < \vartheta < 140^\circ$  были крайне низки, так как частицы изотропны, что осложняло исследование зависимости  $\delta H_h(E^2)$  при  $\vartheta = 135^\circ$  и не позволило провести ее определение при  $\vartheta = 90^\circ$ .

Для проверки применимости соотношений (3.6) и (3.7) для описания зависимостей стационарных эффектов от поля  $\delta V_v(E^2)$  и  $\delta H_h(E^2)$  в полидисперсных системах необходима модель поляризуемости коллоидной частицы. Для частиц алмаза применима модель поляризуемости диэлектрического эллипсоида вращения, обладающего поверхностной проводимостью, обусловленной двойным электрическим слоем. Для вытянутого эллипсоида вращения поляризуемости  $\gamma_{\parallel}$  и  $\gamma_{\perp}$  вдоль его большей  $a$  и меньшей  $b$  полуосей, соответственно, определяются соотношениями [135, 136]

$$\gamma_{\parallel} = \frac{\varepsilon ab^2}{3} \left( \frac{3I_{\parallel}Z}{2b} - 1 \right) / \left( 1 + A_{\parallel} \left( \frac{3I_{\parallel}Z}{2b} - 1 \right) \right), \quad (3.15)$$

$$\gamma_{\perp} = \frac{\varepsilon ab^2}{3} \left( \frac{3I_{\perp} Z}{2b} - 1 \right) / \left( 1 + \frac{1 - A_{\parallel}}{2} \left( \frac{3I_{\perp} Z}{2b} - 1 \right) \right), \quad (3.16)$$

где отношение полуосей эллипсоида  $p \neq a/b > 1$ , определяет коэффициенты

$$\begin{aligned} I_{\parallel} &= c(2 - c^2) \arcsin\left(\frac{1}{c}\right) + \frac{c^2}{p}, \\ I_{\perp} &= \frac{p^2 + 1}{p} \frac{c^2}{2p} p c^2 + \frac{c^3}{2} \arcsin\left(\frac{1}{c}\right), \\ A_{\parallel} &= \frac{c^3}{2p} \ln\left(\frac{c+1}{c-1}\right) - \frac{c^2}{2}, \quad c = \frac{p}{\sqrt{p^2 - 1}}. \end{aligned}$$

Входящий в (3.15) и (3.16) параметр  $Z$  не зависит от размеров и формы частиц а определяется отношением удельных поверхностной проводимости  $\kappa^{\sigma}$  к объемной проводимости электролита, окружающего частицу,  $Z = \kappa^{\sigma}/\kappa$ ,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды. Анизотропия поляризуемости, входящая в  $\Phi_{st}(\gamma E^2)$ , определяется как разность  $\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ . Константу вращательной диффузии, определяющую релаксационные зависимости, также можно выразить через размеры и форму эллипсоида вращения и вязкость среды  $\eta$  [23]:

$$D = \frac{3kT}{16\pi\eta ab^2} \left( \frac{c(c^2 - 1)}{2(p^2 + 1)} \cdot \ln\left(\frac{c+1}{c-1}\right) - \frac{c^2}{p^2 + 1} \right), \quad (3.17)$$

Вместо входящего в (3.15) - (3.17) произведения  $ab^2$  можно использовать  $r^3$ , полагая

$$ab^2 = r^3 \frac{9}{8} \left( \frac{c(c^2 - 1)}{2(p^2 + 1)} \cdot \ln\left(\frac{c+1}{c-1}\right) - \frac{c^2}{p^2 + 1} \right),$$

где  $r$  - гидродинамический радиус частицы. При совместном анализе стационарных эффектов и их релаксации в полидисперсном коллоиде целесообразно использовать функции распределения

$$f_V(r) = \delta V_v^0(\vartheta) \varphi(r), \quad f_H(r) = \delta H_h^0(\vartheta) \varphi(r), \quad \varphi(r) = \frac{1}{C_n} \frac{dC_n}{dr}$$

Рассмотрим зависимости  $\delta V_v(t)$  и  $\delta V_v(E^2)$ . В этом случае вместо (3.10) и (3.6) следует записать

$$\delta V_v(t) = \int_{r_1}^{r_2} \Phi_{rel} \left( D(r, p, \eta) \cdot t \right) f_V(r) dr \quad (3.18)$$

$$\delta V_v(E^2) = \int_{r_1}^{r_2} \Phi_{st} \left( \gamma(r, p, \eta) \cdot E_3 \right) f_V(r) dr \quad (3.19)$$

Если  $\delta V_v(t)$  и  $\delta V_v(E_2)$  нормированы на единицу, то нормировка  $f_V(r)$  такова, что

$$\int_{r_1}^{r_2} f_V(r) dr = 1$$

Задав параметры  $p$  и  $\eta$  можно определить  $f_V(r)$ , решив уравнение (3.18). После этого нормированная зависимость  $\delta V_v(E^2)$  может быть рассчитана при различных значениях параметра  $Z$ . Сопоставление измеренной и рассчитанной зависимостей позволяет определить истинное  $Z$ , характеризующее поверхностную проводимость частиц, если известна электропроводность  $\kappa$ . Однако, следует учитывать, что увеличение поля  $E$  приводит к увеличению дипольных моментов частиц и, как следствие, к возрастанию энергии диполь-дипольного взаимодействия пропорционально  $E^2$ . При больших значениях поля это взаимодействие может влиять на ориентацию частиц и величину  $\delta V_v$ . По этой причине при определении  $Z$ , целесообразно использовать экспериментальные кривые  $\delta V_v(E^2)$  в области малых полей. Если это взаимодействие не велико, то после выключения поля оно быстро (за время  $10^{-5} - 10^{-6}$  с) прекратится и кривые релаксации соответствуют свободному вращению частиц.

В области малых полей, для которых  $\gamma E^2 \ll kT$ , зависимость  $\Phi_{st}(\gamma E^2)$  можно разложить в степенной ряд по  $\gamma E^2/kT$  и ограничиться первым членом разложения. Подставим такую зависимость  $\Phi_{st}(\gamma E^2)$  в (3.19), тангенс угла наклона нормированной зависимости  $\delta V_v(E^2)$  в области полей близких к нулю принимают вид

$$\beta \equiv \frac{\delta V_v(E^2)}{E^2} = \frac{\langle \gamma \rangle}{15kT}, \quad (3.20)$$

где

$$\langle \gamma \rangle = \int_{r_1}^{r_2} \gamma(r, p, Z) f_V(r) dr. \quad (3.21)$$

При исследованиях коллоида алмаза, на основании электронно-микроскопических измерений было установлено, что  $p \approx 1, 2$ . Это позволило по зависимостям представленным на Рис.3.1а определить функции  $f_V(r)$  распределения частиц по размерам с весом  $\delta V_v^0(\vartheta)$  для углов рассеяния  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $135^\circ$ . Эти функции распределения представлены на Рис.3.3а, 3.4а и 3.5а. Для определения функций, являющихся решением уравнения (3.18) были использованы методы штрафных функций [133] и регуляризации [137]. Полученные решения практически совпадают, что связано с тем, что зависимости  $f_V(r)$  для исследованного коллоида просты

$\vartheta$	$\beta$	$\langle \gamma \rangle \times 10^{13}$ см <sup>3</sup>	$Z \times 10^5$ см	$\langle v \rangle \times 10^{13}$ см <sup>3</sup>	$r \times 10^4$ см
45°	0,32	1,9	0,76	1,53	0,22
90°	0,17	1,0	0,70	0,82	0,19
135°	0,11	0,7	0,61	0,54	0,18

Таблица 3.1: Расчеты для коллоида алмаза при  $p = 1,25$

по форме, как видно из Рис.3.3а, 3.4а и 3.5а. Используя зависимости  $\delta V_v(E^2)$  в области малых полей были определены при помощи соотношения (3.20) значения  $\beta$  и вычислены средние значения анизотропии поляризуемости, которые позволили рассчитать значения  $Z$  при помощи соотношений (3.21), (3.15) и (3.16). Необходимые для расчетов функций  $f_V(r)$  определены из кривых релаксации функций  $f_V(r)$ . Результаты расчетов  $Z$  представлены в таблице для углов рассеяния 45°, 90° и 135°. Функции  $f_V(r)$  также использованы для определения  $r_{max}$ , характеризующих радиус частиц, вносящих максимальный вклад в  $\delta V_v$  (максимум  $f_V(r)$ ), и средний объем  $\langle v \rangle$  частиц, определяющих  $\delta V_v$ . Как видно из таблицы, значения  $r_{max}$  и  $\langle v \rangle$  возрастают при уменьшении угла рассеяния. Значения  $Z$  должны быть одинаковы для всех углов рассеяния, так как определяются только электрическими свойствами поверхности частиц и дисперсионной среды. Наблюдаемый в таблице разброс  $Z$  определяется неточностью определения  $f_V(r)$  и  $\beta$ .

Значения средней анизотропии поляризуемости частиц  $\langle \gamma \rangle$ , представленные в таблице, несколько превышают их средние объемы  $\langle v \rangle$ . Однако, представленные значения  $\langle \gamma \rangle$  отвечают разности наибольшей и наименьшей поляризуемостей слабо вытянутых изотропных частиц. Для частиц алмаза поляризуемости  $\gamma_{||}$  и  $\gamma_{\perp}$  превышают объемы  $v$  в 5 – 6 раз.

Для расчета зависимостей  $\delta V_v(E^2)$  было выбрано среднее значение  $Z = 0,7 \times 10^{-5}$  для всех трех углов рассеяния. Зависимости  $\delta V_v(E^2)$  по формуле (3.19) представлены на Рис.3.3б, 3.4б и 3.5б сплошными кривыми. Экспериментально определенные зависимости  $\delta V_v(E^2)$  представлены на этих же рисунках кружками. Как видно из рисунков теоретические и экспериментальные зависимости хорошо согласуются в области полей  $E^2 < 15$  СГСЕ ( $E < 1.1$ кВ/см). При более высоких полях диполь-дипольная корреляция ориентации частиц и их взаимодей-

ствие создает агрегаты, рассеяние света которыми увеличивается, что приводит к дополнительному увеличению  $\delta V_v$ . Это увеличение хорошо заметно на Рис.3.4б и 3.5б.

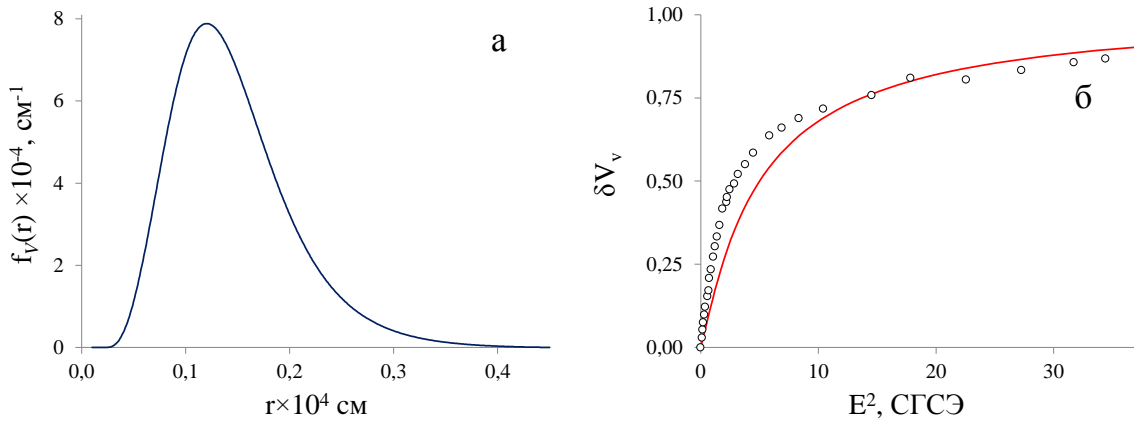


Рис. 3.3: Коллоид алмаза.  $\vartheta = 45^\circ$ . Функция распределения  $f_V(r)$  - а. Зависимости  $\delta V_v(E^2)$  - б.

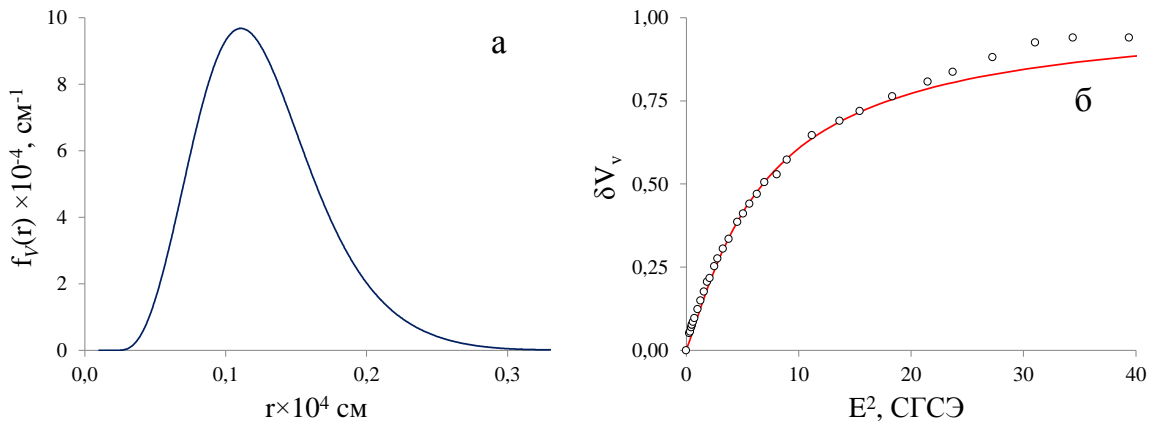


Рис. 3.4: Коллоид алмаза.  $\vartheta = 90^\circ$ . Функция распределения  $f_V(r)$  - а. Зависимости  $\delta V_v(E^2)$  - б.

На наблюдение дихроизма  $N$  это взаимодействие частиц должно сказываться в существенно меньшей степени, как правило, оно не наблюдается, если концентрация частиц достаточно высока. Это связано с тем, что при однократном рассеянии света дисперсной системой дихроизм крупных частиц, превышающих 1 – 2 мкм, мал и наблюдается только при длинах волн отвечающих красной и инфракрасной части спектра. Аналогично, мелкие частицы, вносят вклад в консервативный дихроизм только в фиолетовой и ультрафиолетовой части

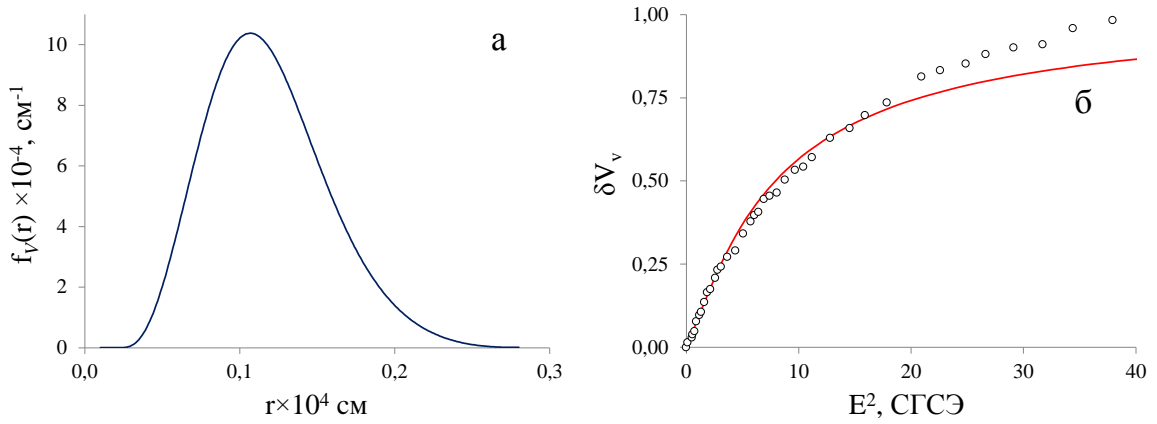


Рис. 3.5: Коллоид алмаза.  $\vartheta = 135^\circ$ . Функция распределения  $f_V(r)$  - а. Зависимости  $\delta V_v(E^2)$  - б.

спектра. Частицы, близкие по размерам к длине световой волны, образуя парные агрегаты слабо меняют свой вклад в  $N$  при стационарной их ориентации в поле, если она близка к насыщенной. Для данной системы были экспериментально определены зависимости  $N(E^2)$  и  $N(t)$  при длине волны 635 нм, для которой наблюдались данные, представленные на Рис.3.3-3.5. Используя соотношения (3.13) и (3.14), были рассчитаны зависимости  $f(r)$  и  $N(E^2)$  при  $Z = 0,7 \cdot 10^{-5}$ . Они представлены на Рис.3.6 сплошными линиями. Результаты экспериментального определения  $N(E^2)$  - это кружки на Рис.3.6б. Как видно из рисунка, экспериментальная и рассчитанная зависимости  $N(E^2)$  хорошо согласуются во всей области изменения

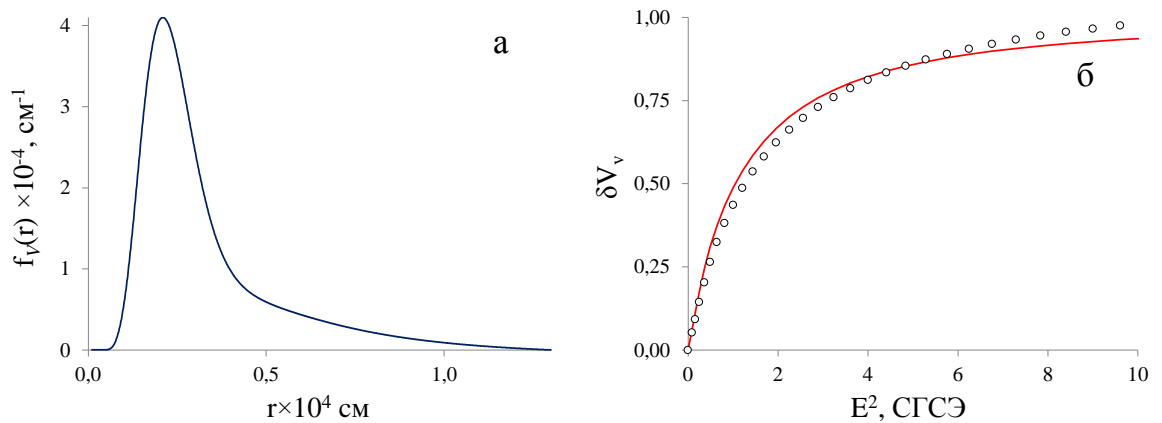


Рис. 3.6: Коллоид алмаза. Дихроизм коллоида алмаза. Функция распределения  $f_V(r)$  - а. Зависимости  $N(E^2)$  - б.

поля и влияния взаимодействия частиц в поле на значения экспериментально измеренной зависимости  $N(E^2)$  не наблюдается.

### 3.4 Водный коллоид графита

Для водного коллоида графита были экспериментально определены и проанализированы зависимости  $\delta V_v(E^2)$ ,  $\delta H_h(E^2)$ ,  $\delta V_v(t)$  и  $\delta H_h(t)$  при разных углах рассеяния [138]. В широкой области углов, значения  $\delta V_v^{sat}$  и  $\delta H_h^{sat}$ , отвечающие насыщенной ориентации частиц в поле, соизмеримы.

#### *Зависимости стационарных эффектов от величины поля*

Исследованные зависимости  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  от  $E^2$  для коллоида графита, содержащего поглощающие свет анизотропные частицы, были определены нормированные экспериментальные зависимости  $\delta V_v(E^2)$  и  $\delta H_h(E^2)$ , которые оставались неизменными в широкой области изменения угла рассеяния  $\vartheta$ . При изменении угла рассеяния менялись только значения  $\delta V_v^{sat}$  и  $\delta H_h^{sat}$ , отвечающие насыщенной ориентации всех частиц в полидисперсном коллоиде, исследованные ранее [115, 116] и представленные на Рис.3.7.

На Рис.3.7 представлены нормированные на единицу по амплитуде экспериментальные зависимости  $\delta V_v(E^2)$  и  $\delta H_h(E^2)$  для углов рассеяния  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $135^\circ$ , которые подтверждают это.

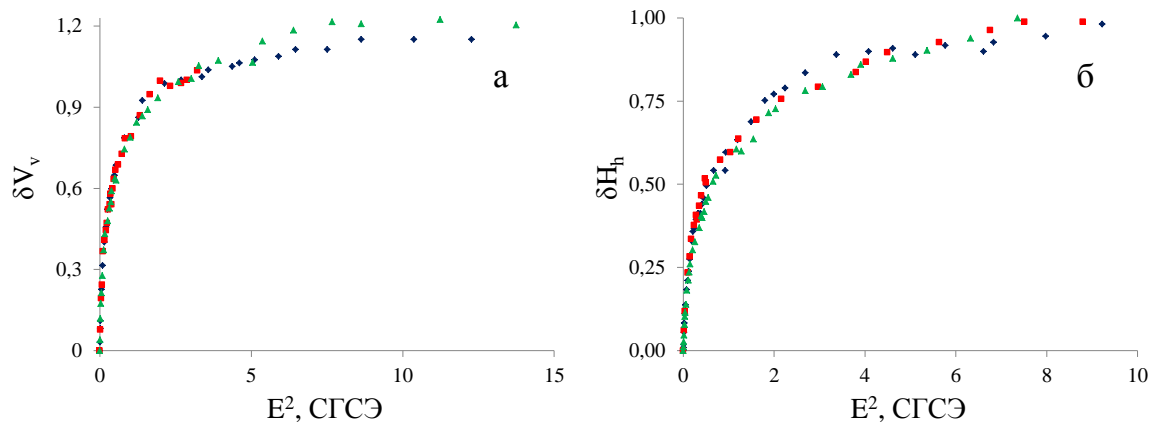


Рис. 3.7: Коллоид графита. Зависимости  $\delta V_v$  - (а) и  $\delta H_h$  - (б) от квадрата эффективной напряженности синусоидального поля  $E^2$  при углах рассеяния  $45^\circ$  - ( $\blacklozenge$ ),  $90^\circ$  - ( $\blacksquare$ ) и  $135^\circ$  - ( $\blacktriangle$ ).

Неизменность нормированных зависимостей  $\delta V_v(E^2)$  и  $\delta H_h(E^2)$  при изменении угла рассеяния означает, что влияние угла рассеяния  $\vartheta$  и размеров частиц графита на вид этих экспериментальных кривых независимы. Учитывая (3.6), (3.7) и (3.9) можно полагать, что

$$\delta V_v^0(\vartheta) = \Theta_v(\vartheta) \cdot \Gamma_v(\gamma), \quad \delta H_h^0(\vartheta) = \Theta_h(\vartheta) \cdot \Gamma_h(\gamma). \quad (3.22)$$

После подстановки (3.22) в (3.6) и (3.7) нормированные зависимости  $\delta V_v(E^2)$  и  $\delta H_h(E^2)$  принимают вид

$$\delta V_v(E^2) = \Theta_v(\vartheta) \cdot \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \Phi_{st}(\gamma E^2) \Gamma_v(\gamma) \varphi(\gamma) d\gamma / \delta V_v^{sat}(\vartheta),$$

$$\delta H_h(E^2) = \Theta_h(\vartheta) \cdot \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \Phi_{st}(\gamma E^2) \Gamma_h(\gamma) \varphi(\gamma) d\gamma / \delta H_h^{sat}(\vartheta),$$

Сопоставление зависимостей  $\delta V_v(E^2)$  и  $H_h(E^2)$ , представленных на Рис.3.7а и 3.7б, позволяет заключить, что нормированные зависимости  $\delta V_v(E^2)$  и  $\delta H_h(E^2)$  практически совпадают. В этом случае можно написать равенство

$$\Gamma_v(\gamma) = \Gamma_h(\gamma).$$

### *Релаксационные зависимости*

Исследованные зависимости  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  от времени  $t$  после выключения поля для коллоида графита показали, что нормированные релаксационные зависимости  $\delta V_v(t)$  и  $\delta H_h(t)$  не зависят от угла рассеяния при  $\vartheta > 60^\circ$ , что согласуется с результатами исследования стационарных эффектов, представленных на Рис.3.7. Однако, при малых углах рассеяния релаксационные процессы замедляются. На Рис.3.8 представлены релаксационные зависимости, измеренные при рассеянии вперед, назад и ортогонально направлению падающего света.

Зависимости, определенные при  $\vartheta = 45^\circ$ , не согласуются с гипотезой о независимом влиянии угла рассеяния и размеров частиц на величины  $\delta V_v^0$  и  $\delta H_h^0$  невзаимодействующих частиц графита. Однако возможно, что небольшая часть частиц в коллоиде образует агрегаты слабо связанных частиц. Взаимодействием между частицами в агрегате является молекулярным, а не диполь-дипольным и, по причине низкой энергии связи, практически не влияет на их ориентационный порядок при воздействии на коллоид поля. После выключения поля распад ориентационного порядка частиц в агрегате замедляется по причине их слабого взаимодействия.



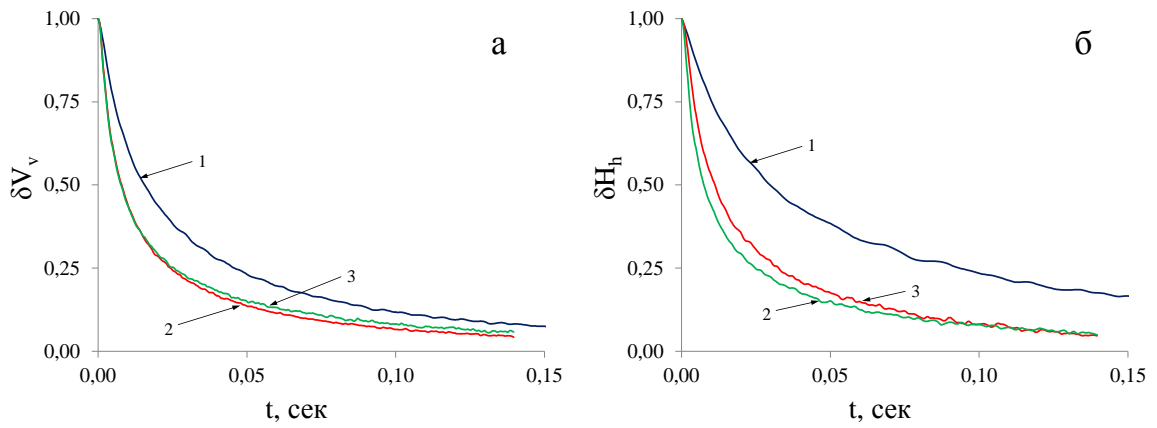


Рис. 3.8: Коллоид графита. Релаксационные зависимости  $\delta V_v(t)$  - (а) и  $\delta H_h(t)$  - (б) при углах рассеяния  $45^\circ$  - (1),  $90^\circ$  - (2) и  $135^\circ$  - (3).

Так как взаимное расположение частиц в агрегате упорядочено силами взаимодействия между частицами, расстояние между частицами близко к их размерам, а значит и длине волны падающего света, то когерентное рассеяние света агрегатами из частиц направлено вперед. Его вклад в релаксацию электрооптических эффектов, обусловленных светорассеянием, наблюдается только при малых углах рассеяния.

#### *Анизотропия поляризуемости*

Для того чтобы рассчитать зависимость  $\delta V_v(E^2)$  можно использовать соотношения (3.18) и (3.19). При расчете зависимости  $\delta H_h(E^2)$  достаточно в (3.18) и (3.19) заменить  $\delta V_v$  на  $\delta H_h$ , а  $f_V(r)$  на  $f_H(r)$ . Здесь мы используем экспериментальные зависимости  $\delta V_v(t)$  и  $\delta V_v(E^2)$ , измеренные при угле рассеяния  $\vartheta = 45^\circ$ . При определении размеров частиц графита, используя константу вращательной диффузии можно полагать их сильно сплюснутыми эллипсоидами вращения с отношением полуосей  $p = a/b = 0,04 \div 0,05$ . Для сплюснутых эллипсоидов вращения следует использовать вместо (3.17) соотношение [23]:

$$D = \frac{3kT}{16\pi\eta ab^2} \left( \frac{c^2}{p^2 + 1} + \frac{c^3(1 - p^2)}{p^2(p^2 + 1)} \cdot \arctan\left(\frac{1}{c}\right) \right). \quad (3.23)$$

Наряду с радиусом  $r$  можно использовать  $r_\partial$ - радиус сферы, константа вращательной диффузии которой совпадает с константой вращательной диффузии частицы. В этом случае

$$D = \frac{kT}{8\pi\eta r_\partial^3}.$$

Радиусы  $r$  и  $r_0$  пропорциональны друг другу, а коэффициент пропорциональности зависит от  $p$ .

Частицы графита обладают большой внутренней анизотропией. Для описания их поляризуемости, в отличие от частиц алмаза, вряд ли можно использовать модель поляризуемости диэлектрического изотропного эллипсоида с электропроводной поверхностью. Будем полагать, что анизотропия поляризуемости частицы меняется пропорционально ее объему  $v$ . В этом случае

$$\gamma = kv, \quad (3.24)$$

где безразмерный коэффициент  $k$  не зависит от размеров частиц. На Рис.3.9а представлена функция распределения  $f_V(r)$ , рассчитанная при решении уравнения (3.18). Рассчитанная при использовании соотношений (3.19) и (3.24) зависимость  $\delta V_v(E^2)$  представлена на Рис.3.9б. Рассчитанной зависимости  $\delta V_v(E^2)$  соответствует коэффициент  $k = 11,9$ . Как видно из рисунка, рассчитанная и измеренная зависимости хорошо согласуются, что оправдывает сделанное предположение (2.27). Отношение  $\gamma/v$  для частиц графита существенно выше, чем для частиц алмаза, что связано с большей внутренней анизотропией частиц графита и анизотропией их формы.

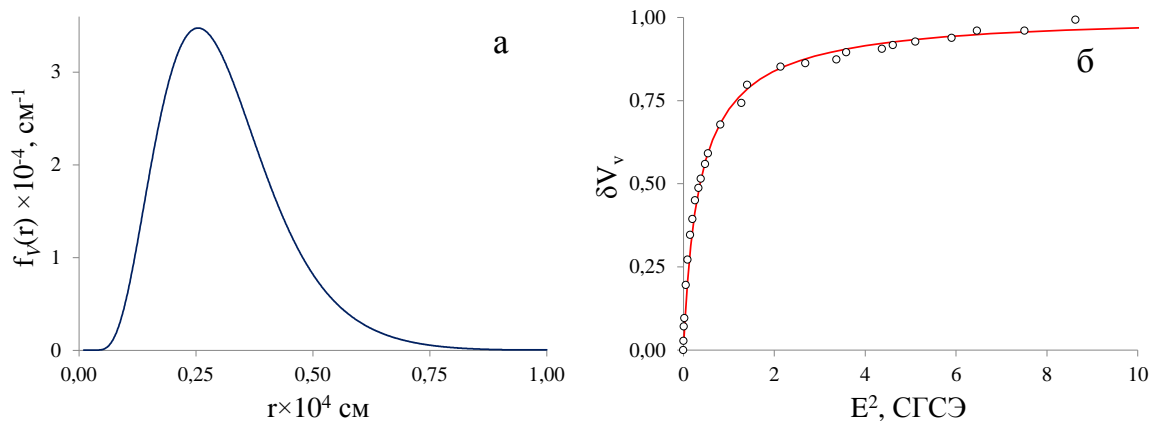


Рис. 3.9: Коллоид графита. а - Функция распределения  $f_V(r)$ . б - зависимость  $\delta V_v(E^2)$  экспериментальная - ( $\circ$ ) и рассчитанная по  $f_V(r)$ .

По экспериментально определенной зависимости  $\delta V_v(E^2)$  можно рассчитать функцию распределения частиц по значениям их анизотропии поляризуемости с учетом оптического веса,  $f_V(\gamma) = \delta V_v^0 \varphi(\gamma)$ . Такая функция может быть определена при решении интегрального урав-

нения (3.6). Для частиц графита она представлена на Рис.3.10. Эта функция определена без каких-либо предположений об анизотропии поляризуемости частиц  $\gamma$ .

Функция распределения  $f_V(\gamma)$  также может быть определена, если известна функция распределения  $f_V(r)$  и взаимно-однозначная непрерывная зависимость  $\gamma = \gamma(r)$ . В этом случае

$$f_V(\gamma) = A f_V(r(\gamma)) \cdot \frac{\partial r}{\partial \gamma}.$$

Нормировочный множитель определяется из соотношения

$$A \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} f_V(r(\gamma)) \cdot \frac{\partial r}{\partial \gamma} d\gamma = 1.$$

Функция распределения  $f_V(\gamma)$  рассчитанная по  $f_V(r)$  в предположении (3.24) также пред-

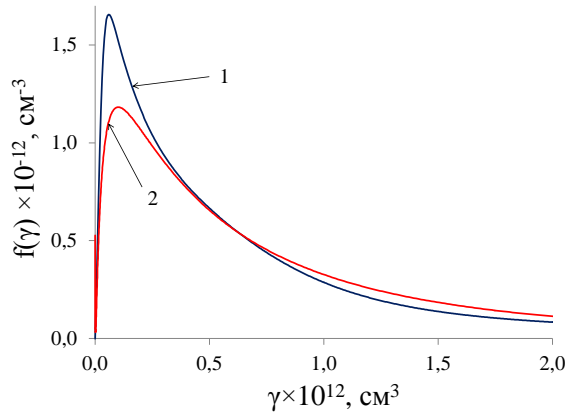


Рис. 3.10: Коллоид графита. Функции распределения  $f_V(\gamma)$ , рассчитанная по  $\delta V_v(E^2)$  - (1) и рассчитанная по  $f_V(r)$  - (2).

ставлена на Рис.3.10. Как видно из рисунка, функции  $f_V(\gamma)$ , определенные различными способами близки, что также оправдывает сделанное предположение (3.24) и правильность коэффициента, определенного при совмещении рассчитанной и измеренной зависимостей  $\delta V_v(E^2)$  для водного коллоида графита.

### 3.5 Взвесь нанотрубок гидросиликата никеля в воде

Согласно данным электронной микроскопии (Рис.3.11) длины основной части нанотрубок состава  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  лежат в интервале от 100 до 1000 и более, а их диаметры не зависят от

длин и близки 20 нм.

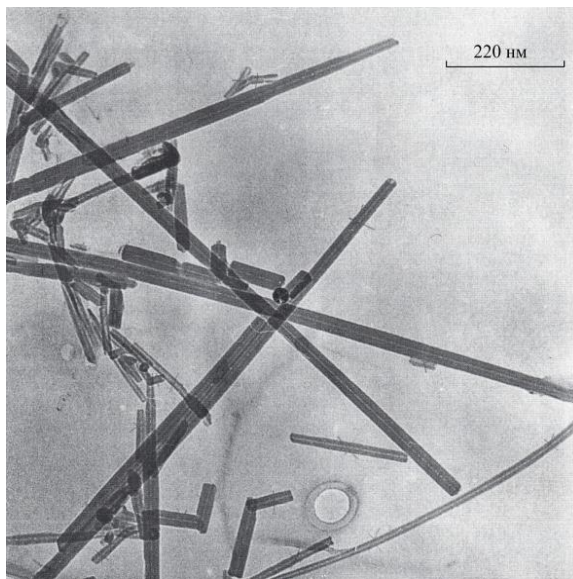


Рис. 3.11: Электронно-микроскопический снимок нанотрубок состава  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ .

Интенсивность света, рассеянного столь тонкими нанотрубками низка. Однако, взвеси никельсодержащих нанотрубок устойчивы к воздействию электрических полей, а вызванные полем изменения интенсивностей прошедшего и рассеянного света хорошо воспроизводимы, что позволило проводить усреднения измеряемых зависимостей, уменьшая тем самым случайную ошибку измерений. Величина наведенного полем дихроизма  $N$  меняется пропорционально концентрации нанотрубок в интервале от 0 до 0,1 мг/см<sup>3</sup> и более. Экспериментальные зависимости  $N(t)$ ,  $\delta V_v(t)$  и  $\delta H_h(t)$ , отвечающие свободной релаксации, позволили заключить, что исследованные нанотрубки не образуют крупных агрегатов с размерами существенно превышающими их длины. Константы вращательной диффузии длинных осей нанотрубок связаны с их длинами  $L$  и диаметрами  $d$  формулой [23]

$$D(L) = \frac{3kT}{\pi\eta L^3} \left( \ln \left( \frac{2L}{d} - \frac{1}{2} \right) \right). \quad (3.25)$$

Дисперсионные зависимости наблюдаемых электрооптических эффектов нанотрубок в воде типичны для коллоидов с частицами, обладающими двойным электрическим слоем (ДЭС), как это отмечено в главе 2. Значения  $\delta H_h$ ,  $\delta V_v$  и  $N$ , отвечающие установившейся в синусоидальных полях разной величины, но неменяющейся при изменении частоты амплитудой, практически

не зависят от частоты поля, если она меняется от 2 до 50 кГц. При частотах более 50 кГц значения  $\delta H_h$ ,  $\delta V_v$  и  $N$  снижаются при повышении частоты поля. Такая зависимость поляризуемости от частоты поля типична для лиофобных коллоидных частиц, обладающих тонким ДЭС. В результате можно предположить, что при частотах менее 50 кГц поляризуемость нанотрубки и ее анизотропия  $\gamma$  определяются главным образом не поляризацией электронных оболочек молекул тонких слоев, ее составляющих, а диффузной частью двойного электрического слоя нанотрубок. В этой области частот поляризуемость нанотрубок определяется их геометрическими размерами и параметром  $Z$ . Анизотропию  $\gamma$  цилиндра с ДЭС можно представить соотношением [89]:

$$\gamma = \frac{\varepsilon d^2 L}{8} \left( \frac{\pi \mu Z}{4d} + \frac{4Z}{4Z + d} - \frac{7}{6} \right). \quad (3.26)$$

где  $\mu = 0,81$ . (Это значение получено экстраполяцией зависимости  $\mu(2Z/d)$  [89])

Зависимости величин  $\delta V_v$ ,  $\delta H_h$  взвесей нанотрубок от напряженности внешнего поля, как будет показано ниже, во многом схожи с аналогичными зависимостями для водного коллоида гетита, частицы которого представляют собой иглообразные поликристаллические диэлектрические структуры окислов железа и имеют длины, близкие к длинам нанотрубок. Близость угловых зависимостей  $\delta V_v(\vartheta)$ ,  $\delta H_h(\vartheta)$ ,  $\delta V_h(\vartheta)$  и  $\delta H_v(\vartheta)$  для нанотрубок и частиц гетита показывает, что слоистая структура нанотрубок мало влияет на интенсивность рассеянного ими света.

Экспериментальные зависимости  $N(E^2)$  и  $N(t)$ , и рассчитанные по ним функции распределения по размерам и величинам анизотропии поляризуемости, для системы нанотрубок гидросиликата ранее были представлены в работе [124]. Исследования дихроизма проводились в белом свете. Для сравнения с  $\delta V_v(E^2)$  и  $\delta V_v(t)$  эти зависимости и определенные по ним функции распределения представлены на Рис.3.12

Эти зависимости, являясь левыми частями уравнений (3.13) и (3.14) позволяют рассчитать функции распределения с дихроическим весом  $f(r) = \Delta K \varphi(r)$  и  $f(\gamma) = \Delta K \varphi(\gamma)$ . Учитывая, что  $L/d \gg 1$  из (3.25) следует, что  $r \sim L$ , также из (3.26), а из следует, что  $r \sim L$ . Для тонких длинных палочек можно считать, что следует, что  $\Delta K \sim L$ . В результате по зависимостям  $f(r)$  и  $f(\gamma)$  можно определить  $\varphi(\gamma)$  и  $\varphi(L)$ . Рассчитанные функции распределения  $\varphi(\gamma)$  и  $\varphi(L)$  приведены на Рис.3.12б. Полагая, что  $\gamma = \kappa_l L$  и совместив максимумы функций распределения  $\varphi(\gamma)$  и  $\varphi(L)$  можно оценить  $\kappa_l$ . Для исследованной взвеси максимумы  $\varphi(\gamma)$  и  $\varphi(L)$

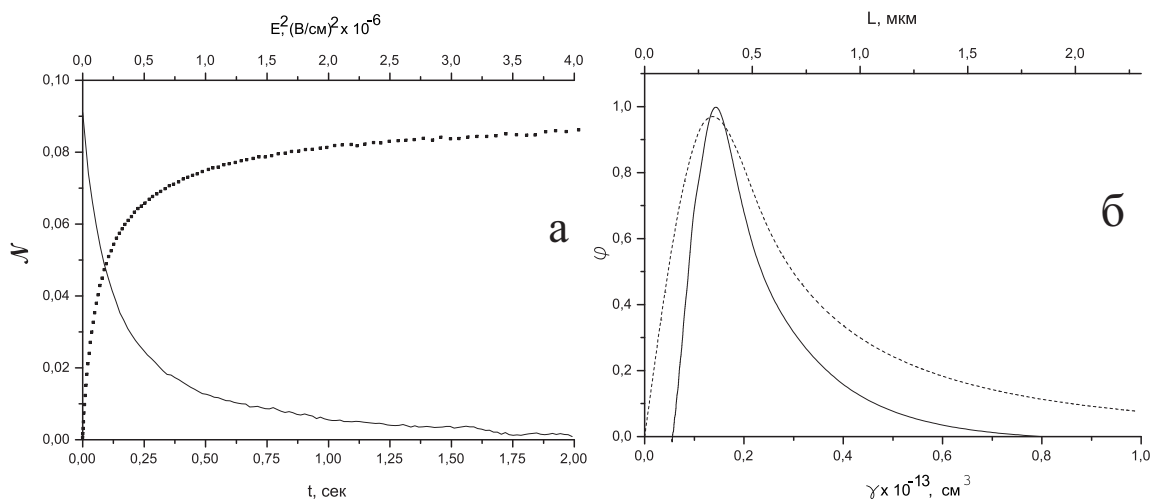


Рис. 3.12: Взвесь нанотрубок. Результаты исследования дихроизма а:  $N(E^2)$  - точки;  $N(t)$  - сплошная линия. б: функции распределения  $\varphi(\gamma)$  - сплошная линия;  $\varphi(L)$  - пунктир.

совпадают, если  $\kappa_l = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2$ . Как видно из Рис.3.12б, зависимости  $\varphi(\gamma)$  и  $\varphi(L)$  не подобны. Одна из возможных причин этого связана с тем, что при воздействии электрического поля наведенные диполи нанотрубок взаимодействуют, образуя во время действия поля непрочные агрегаты, что облегчает их ориентацию в электрическом поле и расширяет область изменения  $\gamma$  оптических неоднородностей вносящих вклад в дихроизм  $N$ . Короткие нанотрубки, обладая большей подвижностью и меньшей энергией взаимодействия с полем, должны быстрее образовывать агрегаты между собой и присоединяться к более длинным за время действия поля, чем длинные. Это приведет к тому, что зависимость  $N(E^2)$  достигнет экстремального значения при более низких полях, чем в случае ориентации невзаимодействующих нанотрубок. Функция  $\varphi(\gamma)$ , определенная при использовании такой зависимости  $N(E^2)$ , созданных нанотрубками и их агрегатами в поле, становится более узкой и отлична от нуля при более высоких значениях  $\gamma$ , чем истинная функция распределения нанотрубок по значениям анизотропии их поляризуемости. После выключения электрического поля диполь-дипольное взаимодействие нанотрубок прекращается и не влияет на вид релаксационной зависимости  $N(t)$ . В результате определенная по экспериментальной зависимости функция распределения  $\varphi(L)$  будет шире чем зависимость  $\varphi(L)$ . Сопоставление  $\varphi(\gamma)$  и  $\varphi(L)$ , представленное на Рис.3.12б подтверждает это. Влияние агрегации такого типа на анизотропию электропроводности ранее наблюдалась при изучении водного коллоида сильно вытянутых частиц палыгорскита [24, 139].

При исследовании рассеяния света нанотрубками использовались поля от того же источника, что и при изучении дихроизма. Если в случае дихроизма ориентирующие поля менялись в области  $1 - 2$  кВ/см, то при изучении светорассеяния они менялись в более узкой области  $0,8 - 1,2$  кВ/см. Как показали исследования, таких напряженностей было достаточно, чтобы обеспечить практически полную ориентацию нанотрубок в кювете. Частоты и длительности приложения поля были такими же, как и при исследовании дихроизма. Если в главе 2 представлены результаты исследования индикатрис, относительных изменений  $\delta V_v(\vartheta)$ ,  $\delta H_v(\vartheta)$ ,  $\delta V_h(\vartheta)$  и  $\delta H_h(\vartheta)$  и степени деполяризации  $\Delta_v(\vartheta)$ ,  $\Delta_v^E(\vartheta)$ ,  $\Delta_h(\vartheta)$ ,  $\Delta_h^E(\vartheta)$  в области  $20^\circ < \vartheta < 165^\circ$  при насыщенной и хаотической ориентации нанотрубок, то здесь рассмотрены только значения  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  при меняющейся степени их ориентации.

Полагая нанотрубки одной длины и исключая из рассмотрения образование агрегатов, зависимости  $\delta V_v(\vartheta)$ ,  $\delta H_v(\vartheta)$  можно описать теоретически [24]. В этом случае значения  $\delta V_v$  и  $\delta H_v$  определяются длинами нанотрубок  $L$ , значениями их оптической анизотропии  $\Delta\alpha = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})/(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$ , волновым числом  $2\pi/\lambda$  и углом  $\vartheta$ . Здесь, как и в главе 1,  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  - это значения поляризуемости на оптической частоте нанотрубки вдоль и перпендикулярно ее длинной оси. Если оси параллельны внешнему полю, то

$$\begin{aligned}\delta V_v^0 &= \frac{1 + 2(\Delta\alpha)^2}{I_v(K)} - 1, \\ \delta H_h^0 &= \frac{1 - (\Delta\alpha)^2}{I_h(K)} \cos^2 \vartheta - 1,\end{aligned}\tag{3.27}$$

где

$$K = \frac{2\pi L}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

Параметры  $I_v(K)$  и  $I_h(K)$  могут быть рассчитаны. Они плавно меняются при изменении угла рассеяния  $\vartheta$ , имеют параболическую зависимость от оптической анизотропии  $\Delta\alpha$  нанотрубок, но аналитические выражения для них достаточно громоздки [24]. Зависимость  $\delta V_v^0(\vartheta)$  более слабая, чем зависимость  $\delta H_h^0(\vartheta)$ . Для строгого расчета  $\delta V_v$  и  $\delta H_h$  полидисперсных систем требуется функция распределения  $\varphi(L)$ . При реально наблюдаемом разбросе длин нанотрубок зависимость  $\delta V_v$  от угла рассеяния  $\vartheta$  должна быть крайне слабой. Как видно из Рис.3.11, нанотрубки, расположенные на достаточно большом расстоянии одна от другой и рассеивают свет как диполи и зависимости  $\delta V_v(\vartheta)$  для них должны быть слабыми. Агрегаты

нанотрубок при низкой их концентрации могут оказывать существенное влияние на дихроизм  $N$  и вид зависимостей  $\delta V_v(\vartheta)$  только при малых углах рассеяния. На Рис.3.13 представлены нормированные по амплитуде на единицу зависимости  $\delta V_v(E^2)$  измеренные при углах рассеяния равных  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  и рассчитанные по ним функции  $f_V(\gamma)$  при решении уравнения (3.6).

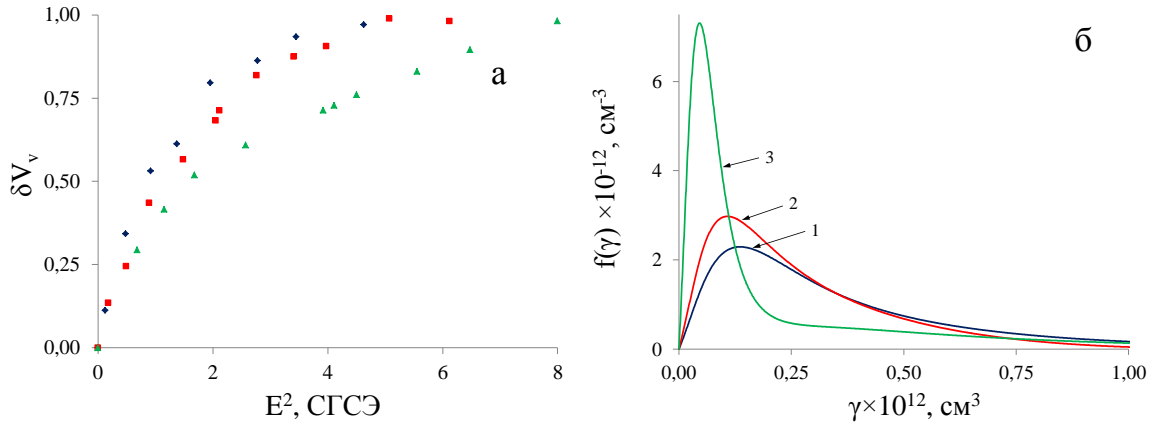


Рис. 3.13: Взвесь нанотрубок. Зависимости  $\delta V_v(E^2)$  - (а) при углах рассеяния  $45^\circ$  ( $\blacklozenge$ ),  $90^\circ$  ( $\blacksquare$ ) и  $135^\circ$  ( $\blacktriangle$ ). Функции распределения  $f_V(\gamma)$  - (б) при углах рассеяния  $45^\circ$  (1),  $90^\circ$  (2) и  $135^\circ$  (3).

Как видно из Рис.3.13б, Нормированные на единицу по площади зависимости  $f_V(\gamma)$  и определенные при  $\vartheta$  равных  $90^\circ$  и  $135^\circ$  различаются. Кривые распределения  $f_V(\gamma)$ , соответствующие  $\vartheta = 45^\circ$  и  $90^\circ$  существенно отличаются от кривой  $f_V(\gamma)$ , соответствующей  $\vartheta = 135^\circ$ . На Рис.3.14а представлены нормированные релаксационные зависимости  $\delta V_v(t)$  измеренные при углах рассеяния  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $135^\circ$ .

Как видно из рисунка, при углах рассеяния  $90^\circ$  и  $135^\circ$  зависимости  $\delta V_v(t)$  практически не различимы, что соответствует применимости (3.27) к их описанию. Оптические неоднородности больших размеров вносят вклад в зависимость  $\delta V_v(t)$  при  $\vartheta = 45^\circ$ , которая занимает промежуточное положение между  $\delta V_v(t)$ , измеренные при больших углах рассеяния, и  $N(t)$ . Рассчитанные по зависимостям  $\delta V_v(t)$  функции распределения  $f_V(L)$  представлены на Рис.3.14б. Для их определения использованы уравнение (3.10) и соотношение (3.25). Из Рис. (3.13)б и (3.14)б можно заметить, что зависимости  $f_V(L)$  и  $f_V(\gamma)$  практически подобны, для углов рассеяния  $90^\circ$  и  $135^\circ$ . Это связано с тем, что для нанотрубок  $L \sim \gamma$ , как следует из (3.25) и (3.26).

Зависимости, представленные на Рис.3.13а, различаются в большей степени, чем зависи-



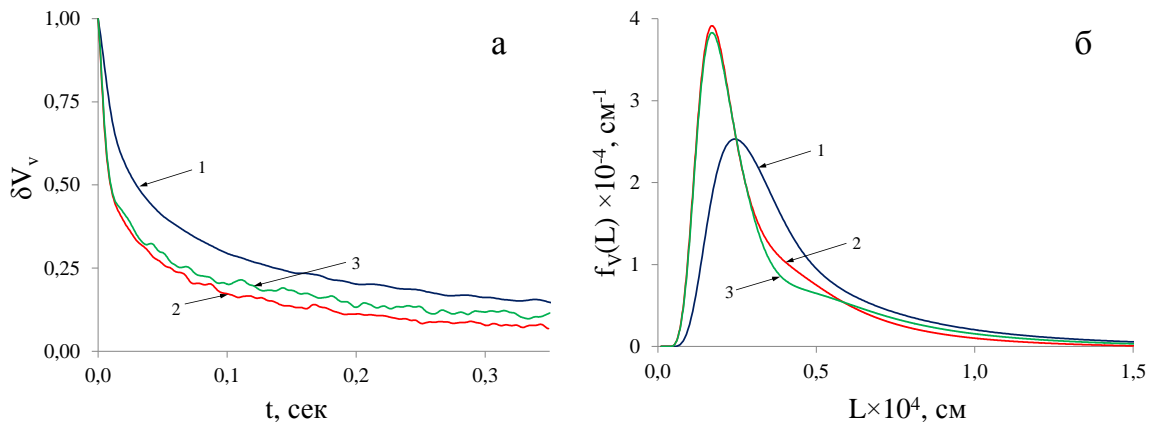


Рис. 3.14: Взвесь нанотрубок. Влияние угла рассеяния на вид релаксационных зависимостей  $\delta V_v$  (а).  $\delta V_v(t)$  при углах рассеяния  $45^\circ$  (1),  $90^\circ$  (2) и  $135^\circ$  (3). Функции распределения  $f_V(L)$  - (б) при углах рассеяния  $45^\circ$  (1),  $90^\circ$  (2) и  $135^\circ$  (3).

мости, представленные на Рис.3.14а. Это согласуется с тем, что под действием поля исследуемая система частично агрегирует, и это влияет на вид зависимостей  $\delta V_v(E^2)$ . Как следует из Рис.3.12а и Рис.3.13а, зависимости  $N(E^2)$  и  $\delta V_v(E^2)$  близки, но зависимость  $N(E^2)$  достигает насыщения при несколько меньших полях, чем зависимости  $\delta V_v(E^2)$ . Как отмечено выше, представленная на Рис.3.12а зависимость  $N(t)$  близка к зависимости  $\delta V_v(t)$  при  $\vartheta = 45^\circ$ , представленной на Рис.3.14а, но меняется несколько медленнее. Наблюдаемые различия связаны также и с тем, что дихроизм определяется общим рассеянием и наиболее длинные нанотрубки рассеивают основную долю энергии под малыми углами. В результате, их вклад в дихроизм больше, чем относительное изменение интенсивности рассеяния вбок, наведенное полем.

Зависимость  $\delta V_v(E^2)$  для нанотрубок можно рассчитать, используя соотношение (3.19), если известна модель поляризуемости нанотрубки. Нанотрубка может проводить ионный электрический ток, как по поверхности, так и между слоями. Представляет интерес в какой мере модель поляризуемости вытянутой коллоидной частицы, обладающей тонким двойным электрическим слоем применима к исследуемым нанотрубкам в водном электролите. Были проведены расчеты по проверке применимости соотношения (3.26) к нанотрубкам. Эта формула была использована для расчета зависимостей  $\delta V_v(E^2)$ . Варьируя параметр  $Z$ , входящий в (3.26), удалось совместить экспериментальные и рассчитанные зависимости  $\delta V_v(E^2)$ . Эти за-

висимости представлены на Рис.3.15.

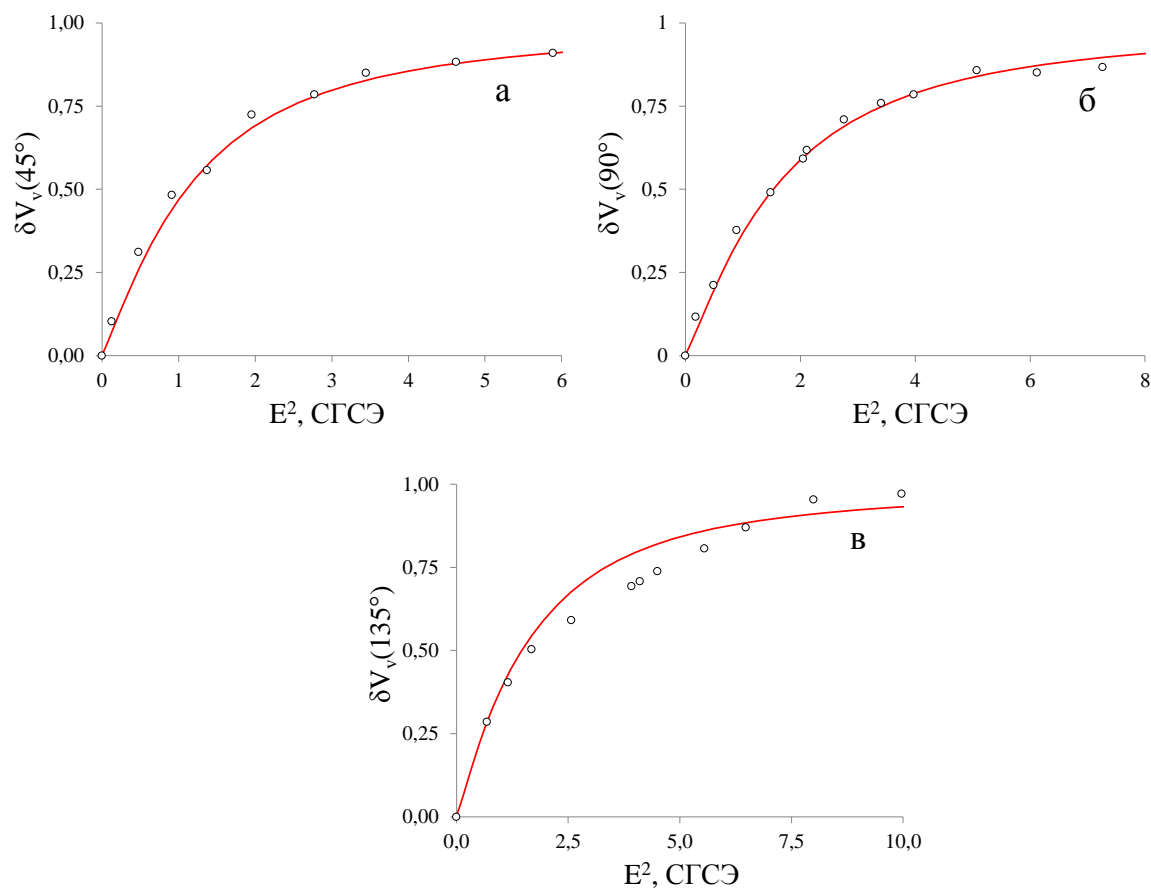


Рис. 3.15: Взвесь нанотрубок. Зависимости  $\delta V_v(E^2)$ , определенные экспериментально (кружки) и рассчитанные (сплошная линия) при углах рассеяния  $45^\circ$  (а),  $90^\circ$  (б) и  $135^\circ$  (в).

Наилучшее согласие между экспериментальными и рассчитанными зависимостями наблюдается при  $Z = 1,0 \cdot 10^{-4}$  см. Это значение существенно выше, чем  $Z$  диэлектрических коллоидных частиц в водной среде, что связано с тем нанотрубки поляризуются лучше, чем диэлектрические коллоидные частицы. Наблюдаемые на Рис.3.15с отклонения экспериментальной зависимости от теоретической, повидимому, связаны с частичным взаимодействием нанотрубок в сильном электрическом поле.

### 3.6 Водный коллоид гетита

Коллоидные частицы гетита также можно считать тонкими палочками, но их ширина заметно больше диаметра нанотрубок. Это предоставляет возможность рассматривать их движение в капле воды, как под действием поля так и без него, при помощи поляризационного микроскопа используя иммерсионную жидкость между каплей и объективом. Снимок частиц, взвешенных в капле, был выполнен в темном поле микроскопа и представлен на Рис.3.16. Диаметры изображенных на снимке частиц уширены по причине дифракции света на частицах, а длины близки к истинным. Размытость концов изображений свидетельствует о том, что частицы не лежат в фокальной плоскости объектива микроскопа, а расположены к ней под разными углами.

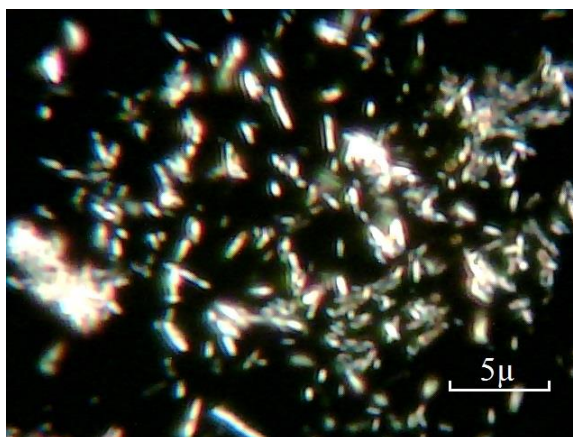


Рис. 3.16: Микроскопический снимок частиц гетита в коллоиде.

Как можно видеть из рисунка, часть частиц образует агрегаты. Расстояние между частицами в агрегате соизмеримо с их размерами, что делает возможным под действием внешнего электрического поля их вращение и диполь-дипольную ориентацию.

Как показали электронно-микроскопические исследования частицы гетита более схожи с сильно вытянутыми эллипсоидами вращения, отношение полуосей которых  $p = 3$ , чем цилиндрами постоянного диаметра. Однако, при описании констант вращательной диффузии  $D$  и значений анизотропии поляризуемости  $\gamma$  использование модели эллипсоида (формулы (3.15) - (3.17)) и модели цилиндра (формулы (3.25) и (3.26) ) при описании электрооптических эффектов практически равнозначно.

Экспериментально измеренные зависимости  $\delta V_v(E^2)$  для коллоида гетита и определенные по ним функции распределения  $f_V(\gamma)$  представлены на Рис.3.17.

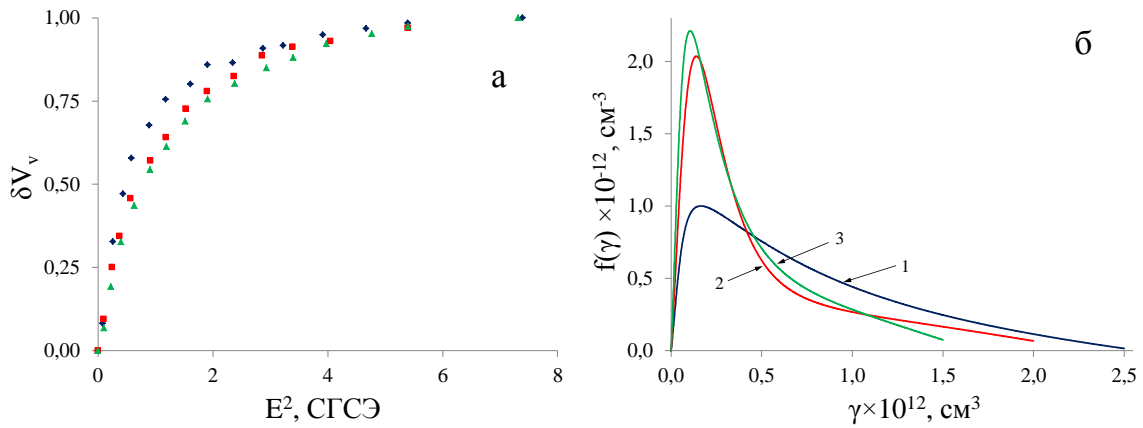


Рис. 3.17: Коллоид гетита. Зависимости  $\delta V_v(E^2)$  - (а) при углах рассеяния 45°(♦), 90°(■) и 135°(▲). Функции распределения  $f(\gamma)$  - (б) при углах рассеяния 45°(1), 90°(2) и 135°(3).

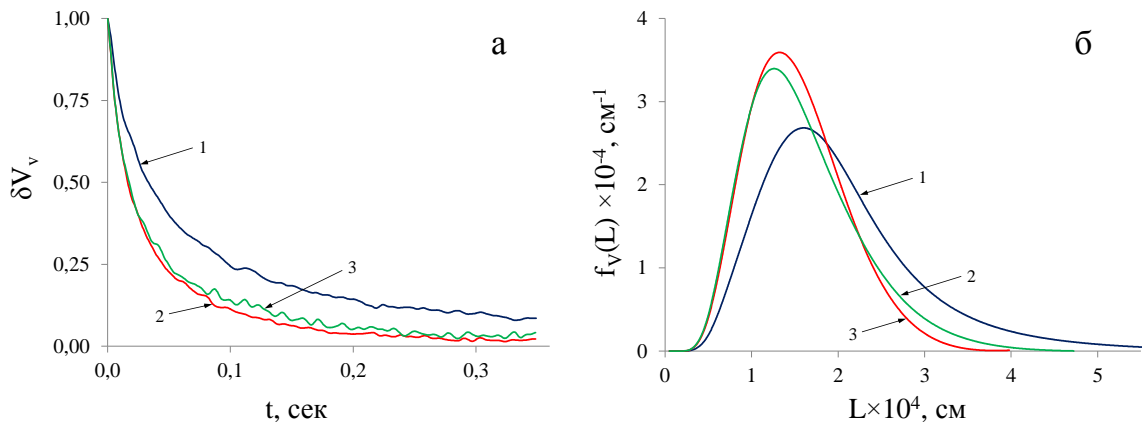


Рис. 3.18: Коллоид гетита. Зависимости  $\delta V_v(E^2)$  - (а) при углах рассеяния 45° (точки), 90° (пунктир) и 135° (штрих-пунктир). Функции распределения  $f_V(L)$  - (б) при углах рассеяния 45°(1), 90°(2) и 135°(3) (1), (2) и (3).

Зависимости представленные на Рис.3.17а были использованы для расчетов коэффициентов  $\beta$  и  $\langle \gamma \rangle$  по формуле (3.20). Далее, использование функций распределения  $f_V(L)$ , изображенных на Рис.3.18б, и соотношений (3.21), (3.25) и (3.26) позволило рассчитать параметр  $Z$  частиц, их средний объем  $\langle \gamma \rangle$  и длину  $L_{max}$ , отвечающую максимуму функции распределения  $f_V(L)$ . Все эти значения, определенные при углах рассеяния 45°, 90° и 135°

$\vartheta$	$\beta$	$\langle \gamma \rangle \times 10^{13}$ см <sup>3</sup>	$Z \times 10^5$ см	$\langle v \rangle \times 10^{13}$ см <sup>3</sup>	$r \times 10^4$ см
45°	1,4	8,4	0,4	11,7	1,3
90°	0,92	5,5	0,6	5,27	1,0
135°	0,85	5,1	0,4	5,95	1,0

Таблица 3.2: Расчет для коллоида гетита при  $p = 3$  и  $d = L/p$

представлены в таблице 3.2.

Как видно из таблицы, средний объем оптических неоднородностей, вносящих вклад в  $\delta V_v$  при угле рассеяния 45° заметно больше, чем при углах 90° и 135°, что объясняется тем, что агрегаты частиц гетита, в отличие от отдельных частиц, рассеивают свет преимущественно вперед.

Была проведена проверка, в какой степени модель поляризуемости длинного цилиндра, обладающего поверхностной проводимостью, применима для описания поверхностной проводимости частиц гетита. В этом случае была использована формула (3.26) для описания  $\gamma$ , а необходимый для расчетов параметр  $Z$  определялся как средний из таблицы  $Z = 0,45 \cdot 10^{-5}$  см. Для расчетов зависимости  $\delta V_v(E^2)$  использовано соотношение (3.19). Переход от функций  $f_V(L)$  к функциям  $f_V(r)$  производился по формуле:

$$\frac{4\pi d^2 L f_0(p)}{6} = \frac{4\pi r^3}{3}.$$

где  $f_0(p)$  - коэффициент асимметрии [23]. Результаты сравнения экспериментально измеренных и рассчитанных зависимостей  $\delta V_v(E^2)$  для углов рассеяния 45°, 90° и 135° представлены на Рис.3.19.

Хорошее согласие теоретических и экспериментальных зависимостей  $\delta V_v(E^2)$  свидетельствует о правильности представленных на Рис.3.18б функций распределения  $f_V(L)$  и применимости соотношения (3.25) для описания анизотропии поляризуемости частиц гетита в области радиочастот.

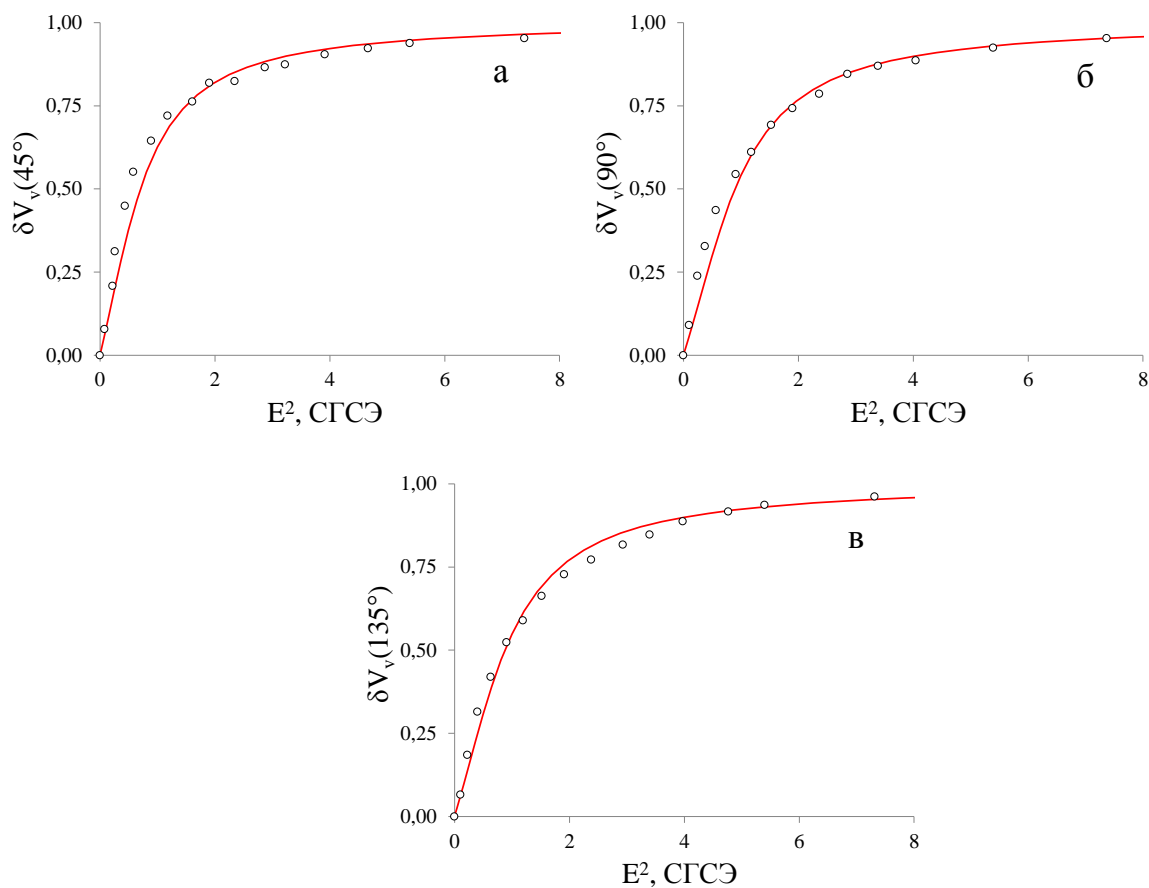


Рис. 3.19: Коллоид гетита. Зависимости  $\delta V_v(E^2)$ , определенные экспериментально (кружки) и рассчитанные (сплошная линия) при углах рассеяния  $45^\circ$ (а),  $90^\circ$ (б) и  $135^\circ$ (в).

### 3.7 Выводы

1 Показано, что относительные изменения интенсивности рассеянного света, взвешены наноразмерных частиц в электрических полях радиочастоты могут быть использованы для определения характеристик поляризуемости и размеров частиц, а также распределения по этим характеристикам. В случае полидисперсных систем зависимости относительных изменений интенсивности света от величины поля (полевые зависимости) позволяют определять функции распределения частиц по значениям анизотропии их поляризуемости, а зависимости относительных изменений интенсивности света от времени в процессе релаксации ориентационной упорядоченности частиц (временные зависимости) позволяют определять функции распределения частиц по размерам.

- 2 Сопоставление полевых и временных зависимостей изменений интенсивностей света, рассеянного под разными углами, и аналогичных зависимостей консервативного дихроизма позволяет изучать агрегирование частиц, возникающее как под действием поля, так и без него. Образующиеся и разрушающиеся под действием поля агрегаты из частиц вносят основной вклад в изменения интенсивности рассеяния под малыми углами и в дихроизм.
- 3 Исследования водного коллоида алмаза показали, что диполь-дипольное взаимодействие частиц алмаза в сильном внешнем поле сказывается на интенсивности рассеянного коллоидом света. Это подтверждается дополнительным немонотонным усилением рассеяния в области больших полей.
- 4 Исследования водного коллоида графита показали, что слабое не дипольное взаимодействие частиц графита разрывается внешним полем и восстанавливается после выключения его. Это подтверждается отсутствием влияния угла рассеяния на полевые зависимости интенсивности рассеяния и влиянием угла рассеяния на релаксационные зависимости интенсивности рассеяния.
- 5 Сравнительный анализ рассеяния света в электрическом поле взвесью нанотрубок гидросиликата никеля в воде и водным коллоидом гетита показал, что поляризуемость нанотрубок согласуется с теорией, применимой к вытянутым частицам гетита и определяется поляризацией их двойного электрического слоя.

## Глава 4

# Изучение полидисперсности в системах с высокой электропроводностью и низкой агрегативной устойчивостью

### 4.1 Введение

В предыдущей главе было показано, что изучение нелинейных изменений интенсивности рассеянного света от квадрата напряженности внешнего поля может быть использовано при определении функций распределения частиц по значениям анизотропии их поляризуемости в полидисперсных системах. Эти функции позволяют получать функций распределения частиц по размерам, если использовать взаимосвязь поляризуемости и размера частицы. Функции распределения частиц по размерам также можно получить изучая релаксацию относительных изменений интенсивности рассеянного системой света, если в начале релаксации частицы были полностью ориентированы вдоль поля. Измерения как нелинейных полевых, так и релаксационных зависимостей интенсивности рассеяния требуют приложения к исследуемым системам электрических полей высокой напряженности. Если дисперсная система высокоэлектропроводна и заметно нагревается при воздействии поля, то длительное воздействие сильного поля на нее часто невозможно, так как изменяет термодинамическое состояние системы. Как было показано при изучении дихроизма, релаксационные изменения его величины после воздействия на систему длинных и коротких импульсов сильного поля подобны. Это



позволяет определять функции распределения частиц по размерам, практически не повышая температуру исследуемых систем [140]. Сильное электрическое поле также может менять агрегатное состояний дисперсных систем. Как показали исследования рассеяния коллоидами алмаза и графита и взвесью нанотрубок в воде, сильное электрическое поле может приводить к взаимодействию частиц и разрушать его. По этой причине целесообразно разработать методы, обусловленные светорассеянием и позволяющие определять функции распределения, использованные в предыдущей главе, которые не используют внешних полей большой величины. Один из методов изучения полидисперсности связан с анализом зависимостей электрооптических эффектов от частоты внешнего электрического поля малой величины [103]. Однако такой анализ сложен, если частицы обладают постоянными дипольными моментами или нелинейной поляризацией в области низких частот. Как было ранее показано при изучении консервативного дихроизма [95], исследования можно существенно упростить, если при исследованиях использовать не гармонические поля переменной частоты, а электрические биеения, меняя частоту модуляции амплитуды гармонического поля. Рассеяние света дисперсными системами в такого типа поле рассмотрены в данной главе.

## 4.2 Влияние частоты внешнего электрического поля на рассеяние света дисперсными системами

При описании дисперсионных зависимостей относительных изменений интенсивности рассеянного света могут быть использованы соотношения (3.1), (3.2) и (3.5). Если использовать для ориентации частиц поле

$$E = E_0 \sin \omega t \cdot \sin \Omega t,$$

где  $\Omega \gg \omega$ ,  $\gamma \approx \gamma(\Omega)$ , амплитуда  $E_0$  настолько низка, что функция углового распределения частиц пропорциональна  $E_0^2$ , то функция ориентационного порядка может быть представлена соотношением (1.61). В качестве электрооптического эффекта ограничимся только величиной  $\delta V_v$ . Для монодисперсной системы зависимость  $\delta V_v$  можно представить соотношением:

$$\delta V_v(\omega) = \delta V_v^0 \cdot \frac{\gamma E_0^3}{60kT} \left( 1 + \frac{\omega/3D}{1 + (\omega/3D)^2} \sin 2\omega t + \frac{1}{1 + (\omega/3D)^2} \cos 2\omega t \right). \quad (4.1)$$

В полидисперсной системе, необходимо учитывать функцию распределения частиц по константам вращательной диффузии  $\phi(D)$ , и зависимость  $\gamma(D)$ . В этом случае вместо (4.1) можно записать

$$\delta V_v = A_0 + A_S(\omega) \sin 2\omega t + A_C(\omega) \cos 2\omega t,$$

где

$$A_0 = \frac{E_0^2}{60kT} \int_{D_1}^{D_2} \gamma(D) f_V(D) dD,$$

$$A_S(\omega) = \frac{E_0^2}{60kT} \int_{D_1}^{D_2} \frac{\gamma(D) \cdot \omega/3D}{1 + (\omega/3D)^2} f_V(D) dD, \quad (4.2)$$

$$A_C(\omega) = \frac{E_0^2}{60kT} \int_{D_1}^{D_2} \frac{\gamma(D)}{1 + (\omega/3D)^2} f_V(D) dD, \quad (4.3)$$

Для определения зависимости  $\gamma$  могут быть использованы соотношения (3.15) - (3.17), если заданы параметры  $p$  и  $Z$ . Для вытянутых частиц также можно использовать соотношения (3.25) и (3.26).

### 4.3 Техника для изучения светорассеяния в полях переменной частоты

Для измерения зависимостей величины электрооптического эффекта, наблюдаемого в рассеянном свете, при малой напряженности переменного электрического поля с модулированной амплитудой, необходимо производить одновременное наблюдение за изменением светового потока, рассеянного на системе, и внешнего электрического поля, ориентирующего ее. Так же рассеянный свет мал по интенсивности и необходимо иметь возможность регистрировать не только малые световые потоки, но и малые его изменения при определении  $A_S(\omega)$  и  $A_C(\omega)$ . Для решения этих задач установка по наблюдению рассеянного света была оснащена автоматизированным комплексом управления эксперимента и сбора данных [141], которая была

модифицирована под особенности измерений проводимых при исследовании рассеянного нанодисперсными системами света. Автоматизированный комплекс управления экспериментом и сбора данных (автоматизированный программно-аппаратный комплекс) построен на базе ПЭВМ, оснащенной специализированной платой сбора данных L-791 фирмы L-Card. В состав комплекса также входят блок фотоприемного устройства (ФПУ) со вспомогательной электроникой и широкополосный усилитель мощности. Программное обеспечение комплекса обеспечивает управление экспериментом, сбор, обработку, сохранение результатов измерений и их визуализацию. Так же с помощью комплекса, в случае, когда детектируемый сигнал не обладает необходимым соотношением "сигнал/шум" можно производить накопление сигнала. Оптическая часть использованной установки такая же, как и в случае и измерений стационарных и релаксационных эффектов, она описана в главе 2.1. Ниже рассмотрены силовая (формирование и контроль ориентирующего поля) и приемная часть установки, использованные для определения частотных зависимостей относительных изменений интенсивности рассеянного света.

#### *Блок-схема силовой части*

При исследованиях электрооптических явлений (дихроизма или рассеяние света в электрическом поле), необходимо изменять ориентационную упорядоченность частиц в системе в широких пределах. Она задается электрическими полями, необходимой напряженности и мощности. Частицы в исследуемых системах ориентировались электрическим полем, создаваемым между плоскопараллельными электродами. Схема подачи напряжения на электроды, для образования электрического поля между ними, представлена на рис.4.1.

Для исключения влияния постоянного дипольного момента частиц, их ориентация в исследованиях рассеянного света проводилась в знакопеременном гармонически-изменяющемся поле высокой частоты (10кГц). Электрические колебания такой частоты задавались на синтезаторе. Частотой и амплитудой этих колебаний на выходе синтезатор можно управлять с помощью ЭВМ через МК по интерфейсу RS-232. Так же с помощью ЭВМ на выходе цифрово-аналоговым преобразователем (ЦАП) платы L-Card можно задать необходимую последовательность изменения напряжения (например, прямоугольный импульс или радиоимпульс с необходимыми скважностью и частотой). Оба сигнала, с синтезатора и ЦАП L-Card, подаются на перемножитель, образуя импульс с необходимыми характеристиками для ориента-

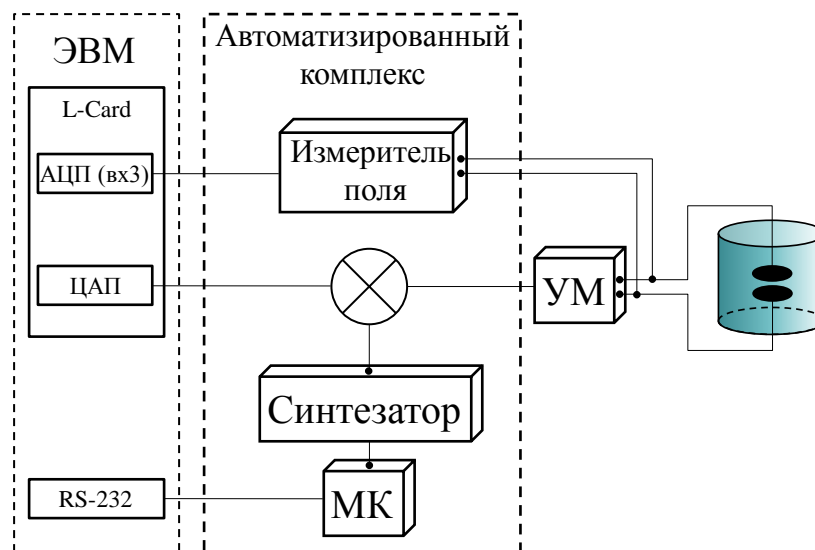


Рис. 4.1: Блок схема силовой части установки по наблюдению светорассеяния.

ции частиц в исследуемой системе. Сигнал с перемножителя подается на усилитель мощности (УМ) со встроенным выходным повышающим трансформатором. Напряжение с выхода УМ подается на электроды кюветы. Однако, исследуемые системы обладают различной электропроводностью и могут ее менять в течение эксперимента, что так же влияет и на сопротивление электрооптической ячейки. Оно может становиться сравнимо по величине с выходным импедансом УМ, который обладает ограниченной мощностью, что приведет к различию между задаваемой с ЭВМ разностью потенциалов и той, которая будет возникать на электродах. Для того чтобы знать точное значение напряжения на электродах при проведении эксперимента надо дополнительно его измерять. Определение величины подаваемого на кювету напряжения производилось аналогово-цифровым преобразователем (АЦП) платы L-Card, через измеритель поля (ИП). Измеритель поля представляет собой дифференциальный преобразователь переменного/постоянного напряжения в пропорциональное среднеквадратичное значение постоянного напряжения. Принципиальная схема измерителя поля представлена на Рис.4.2.

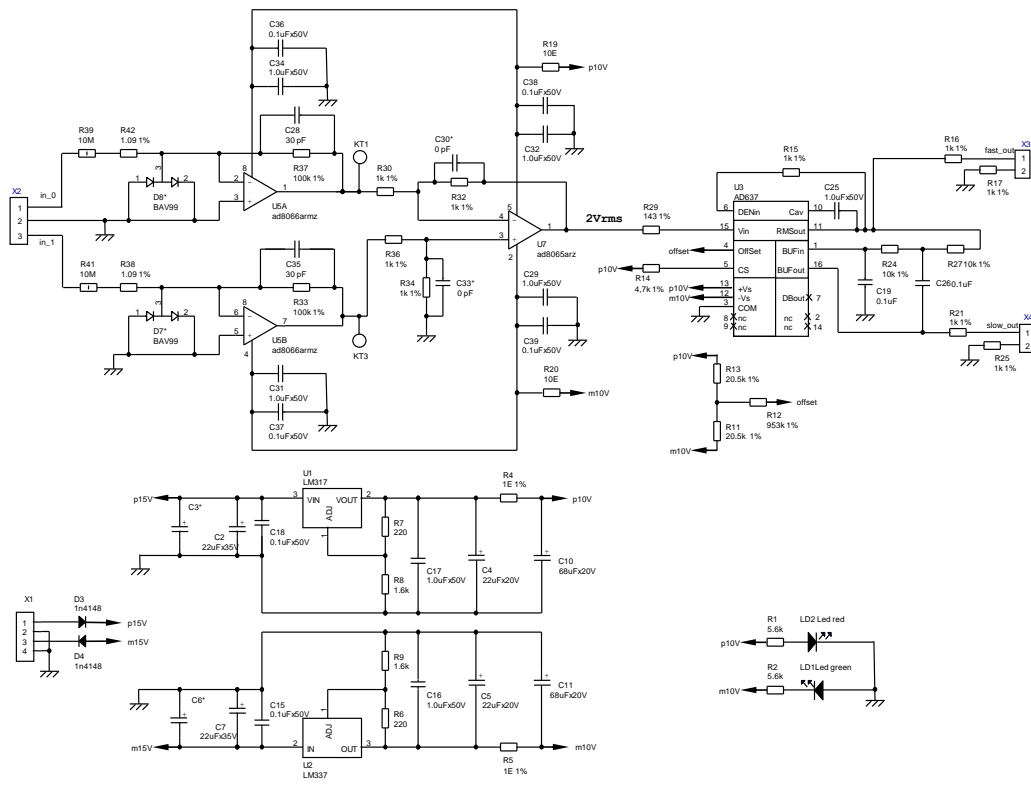


Рис. 4.2: Принципиальная схема измерителя поля (ИП).

Измеритель конструктивно представляет собой самостоятельный блок. Функционально состоит из двух преобразователей напряжение-ток (резисторы  $R38$ ,  $R39$ ,  $R41$ ,  $R42$ ), двух преобразователей ток-напряжение (операционный усилитель (ОУ)  $U5A$  и  $U5B$ ), дифференциального усилителя (ОУ  $U7$ ), среднеквадратичного преобразователя (интегральная схема (ИС)  $U3$ ) и схемы двухполярного стабилизатора напряжения (ИС  $U1$ ,  $U2$ ) с индикацией наличия питающих напряжений ( $LD1$ ,  $LD2$ ). Входная часть схемы является инвертирующим усилителем, построенным на ОУ, с коэффициентом передачи, меньшим 1. Это решение позволяет разделить задачу создания делителя входного сигнала с частотной компенсацией и задачу достижения максимального коэффициента подавления синфазного сигнала (с помощью дифференциального усилителя). Диоды  $D7$  и  $D8$  - защита входов, применяются только во время настройки. Диоды  $D3$  и  $D4$  - защита от подключения напряжений питания обратной полярности. Выходными являются сигналы с ИС среднеквадратичного преобразователя

с двумя различными постоянными времени интегрирования. Соответственно устройство имеет два выходных канала с разной скоростью реакции. Выходные сигналы предназначены для передачи по кабелю на дифференциальный вход АЦП платы L-Card. Питание блока осуществляется от двухполярного источника стабилизированного напряжения величиной от 13В до 15В. Потребление составляет не более 20мА по каждому плечу.

### *Приемная часть*

Исследования электрооптических величин при наблюдении рассеянного дисперсными системами света технически отличны от исследований дихроизма только величиной регистрируемого сигнала и отношением величин световых потоков прошедших или рассеянных без воздействия ориентирующего внешнего электрического поля и с ним. Блока-схема системы регистрации представлена на рис.4.3.

В процессе исследований происходят непрерывная регистрация интенсивности рассеянного света с помощью фотоприемного устройства передающего сигнал на АЦП платы L-Card, встроенной в ЭВМ, элементов усиления (ДУ) получаемого сигнала и управления (МК) сбором данных. Форма кривых изменения получаемого сигнала эквивалентна форме кривых сигнала, полученных в исследованиях электрооптического эффекта, и состоит из постоянной и переменной составляющих. Для наблюдения изменений переменной составляющей, постоянная составляющая автоматически компенсируется. Принимаемый ФПУ сигнал подается на инвертирующий вход инструментального усилителя ИУ, включенного, а так же регистрируется платой сбора данных L-Card через вход ВХ-1 встроенным АЦП. В интервалы времени, когда влияние ориентирующего поля исключено и система хаотически ориентирована, величина измеряемого на ВХ-1 сигнала, соответствующего величине светового потока при заданном угле наблюдения и поляризациях падающего и рассеянного лучей, усредняется и записывается в память ЭВМ. Эта величина является постоянной составляющей электрооптического эффекта. Последовательностью управляющих команд записанное значение в виде цифрового кода передается с ЭВМ на микроконтроллер (МК) по интерфейсу RS-232. А МК передает цифровой код на ЦАП, на выходе которого создается напряжение, соответствующее значению интенсивности рассеянного света, и подается на неинвертирующий вход инструментального усилителя (ИУ). Выходной сигнал с ИУ регистрируется через вход ВХ-2 АЦП платы L-Card. Коэффициент усиления (К) ИУ устанавливается подачей необходимых команд с ЭВМ

посредством МК и выходной сигнал с ИУ, при необходимости, усиливается до необходимой величины.

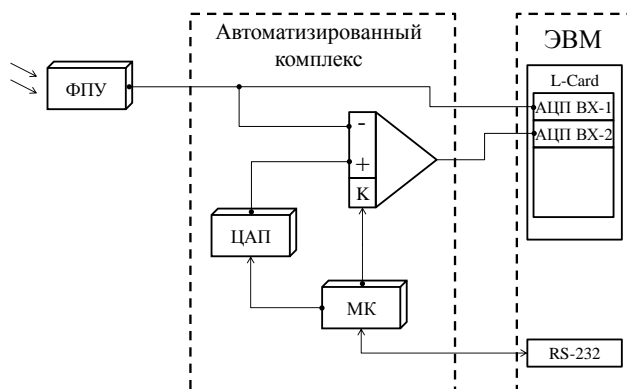


Рис. 4.3: Блок схема приемной части установки по наблюдению светорассеяния.

При ориентации частиц интенсивность принимаемого света изменяется, но сигнал с ВХ-1 АЦП не регистрируется, а регистрируется разностный сигнал с ИУ, с необходимым усилением, на ВХ-2 АЦП. Величина сигнала на ВХ-2 изменяется во времени и является переменной составляющей электрооптического эффекта, зависящей от степени ориентированности частиц в системе в заданный момент времени. Отношение переменной составляющей к постоянной показано формулой (1.8) для вычисления электрооптического эффекта.

Интенсивность света, рассеянного дисперсной системой, изменялась в широких пределах, и при определенных углах и поляризациях падающего и рассеянного света принимала малые, близкие к нулю, значения. Для повышения чувствительности регистрации световых потоков в исследованиях рассеянного света вместо фотодиода, выступавшего в исследованиях дихроизма в качестве фотоприемника, был применен фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79. Принципиальная схема модифицированного ФПУ приемной системы для проведения измерений с помощью ФЭУ приведена на рис.4.3.

В качестве преобразователя тока с ФЭУ в напряжение выступает резистор  $R1$ . Так же  $R1$  и конденсатор 1 образуют пассивный фильтр низких частот первого порядка, рассчитанный на полосу пропускания до 10кГц. Далее сигнал идет на активный фильтр низких частот

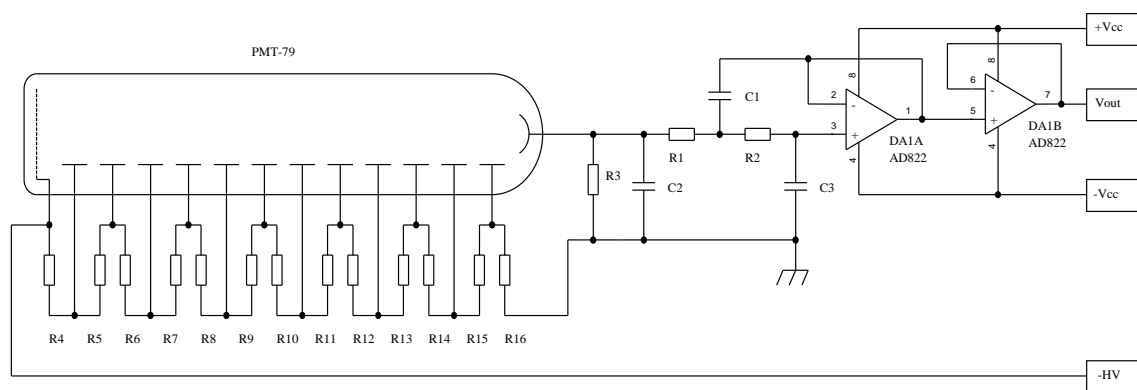


Рис. 4.4: Принципиальная схема ФПУ.

второго порядка собранный по схеме Sallen-Key, также рассчитанный на полосу пропускания до 10кГц. В качестве активного элемента выступает операционный усилитель (ОУ) микросхемы *AD822*. После прохождения фильтров, измеряемый сигнал регистрируется на ВХ-1 АЦП платы L-Card и через повторитель, собранный на основе второго ОУ микросхемы *AD822*, направляется на инвертирующий вход ДУ, после которого происходит регистрация полученного сигнала по вышеизложенной схеме.

## 4.4 Экспериментальные результаты

С помощью описанной в части 4.3 установки были проведены исследования модуляции интенсивности рассеянного света водными дисперсными системами графита и нанотрубок при воздействии на системы знакопеременных полей модулированных по амплитуде и создающих слабую ориентацию частиц. Результаты этих исследований изложены в этой главе.

### *Коллоид графита*

При вращательных колебаниях частиц под действием поля их константы вращательной диффузии рассчитывались по формуле (3.23) применимой к сплюснутому эллипсоиду вращения с отношением толщины частицы к ее диаметру  $p = h/d_b \approx 20$ . Для расчета тензора поляризуемости полагалось, что главные оси поляризуемости графита были параллельны полуосям эллипсоидов. В этом случае для описания поляризуемости эллипсоидов и их анизотропии применимы формулы Максвелла, представленные в работе [89]. Для сплюснутых ча-



стиц, также как и для вытянутых произведение  $\gamma \cdot D$  практически не меняется при изменении размеров частиц [139] и слабо зависит от отношения полуосей  $p$ . Используя вместо функции распределения  $f_V(D)$ , функцию  $f_V(d_b)$  распределения частиц графита по их диаметрам  $d_b$  и полагая  $1/3D = k_D d_b^2$ , вместо уравнений (4.2) и (4.3) можно записать

$$A_S = \frac{E_0^2 \gamma D k_b^2}{20kT} \int_{d_1}^{d_2} \frac{d_b^4 \omega}{1 + (k_b d_b^2 \omega)^2} f_V(d_b) d(d_b), \quad (4.4)$$

$$A_C = \frac{E_0^2 \gamma D k_b}{20kT} \int_{d_1}^{d_2} \frac{d_b^2}{1 + (k_b d_b^2 \omega)^2} f_V(d_b) d(d_b), \quad (4.5)$$

Здесь  $k_D$  определяется соотношением (3.23)

$$k_D = \frac{4\pi\eta h}{9kT} \left( \frac{c^2}{p^2 + 1} + \frac{c^3(-p^2)}{p^2(p^2 + 1)} \cdot \arctan\left(\frac{1}{c}\right) \right)^{-1}.$$

Были экспериментально определены зависимости  $A_S(\omega)$  и  $A_C(\omega)$  для частиц графита при угле рассеяния  $\vartheta = 90^\circ$ . Исследования проводились при  $E = 35\text{В/см}$ , что соответствовало линейной области зависимости  $\delta V_v(E^2)$ . Высокая частота  $\Omega = 1 \cdot 10^4$  Гц, а низкая частота  $\omega$  варьировалась в пределах от 0,5 до 1500 Гц. Зависимости  $A_S(\omega)$  и  $A_C(\omega)$  представлены на Рис.4.5а и были использованы в качестве левых частей интегральных уравнения (4.4) и (4.5). Функции распределения  $f_V(d_b)$ , определенные как решения этих уравнений представлены на Рис.4.5б.

Функции распределения  $f_V(d_b)$  определены при решении разных уравнений, но близки между собой и близки к функции  $f_V(d_b)$  - решению уравнения (3.18), левой частью которого является кривая релаксации  $\delta V_v(t)$ , представленная на Рис.3.8.

#### *Исследование взвеси нанотрубок*

Для определения зависимости  $\gamma(D)$  нанотрубок могут быть использованы соотношения (3.25) и (3.26), применимые к палочкообразным частицам, если заданы диаметр нанотрубок  $d$  и отношение  $Z$  их поверхностной проводимости к объемной электропроводности окружающей их воды. В случае палочкообразных частиц вместо  $f_V(D)$  можно использовать  $f_V(L)$ , полагая

$$1/3D = k_D L^3 \text{ и } \gamma = k_\gamma L.$$

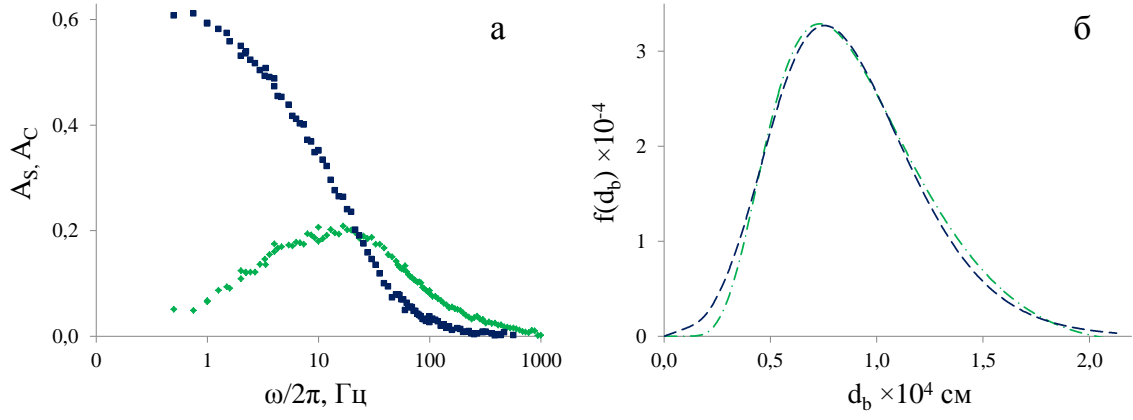


Рис. 4.5: Коллоид графита а: Частотные зависимости  $A_S(\omega)$  - (◆) и  $A_C(\omega)$  - (■). б: Функции распределения  $f_V(d_b)$ , определенные по  $A_S(\omega)$  - (штрих-пунктир) и  $A_C(\omega)$  - (штрих).

Учитывая (3.25) и (3.26), значения  $k_D$  и  $k_\gamma$  можно определить соотношениями

$$k_d = \frac{\pi\eta}{9kT} \frac{1}{\ln(2L/d)1/2}, \quad (4.6)$$

$$k_\gamma = \frac{\varepsilon d^2}{8} \left( \frac{\pi\mu Z}{8d} + \frac{2Z}{2Z+d} - \frac{7}{6} \right), \quad (4.7)$$

При  $L/d \gg 1$  величины  $k_D$  и  $k_\gamma$  практически не меняются при изменении  $L$ . Вместо (4.2) и (4.3) можно записать

$$A_S(\omega) = \frac{k_\gamma E_0^2}{60kT} \cdot \int_{L_1}^{L_2} \frac{k_D \omega L^4}{1 + (k_D \omega L^3)^2} f_V(L) dL, \quad (4.8)$$

$$A_C(\omega) = \frac{k_\gamma E_0^2}{60kT} \cdot \int_{L_1}^{L_2} \frac{L}{1 + (k_D \omega L^3)^2} f_V(L) dL. \quad (4.9)$$

Если коэффициент  $Z$ , входящий в (4.6) и (4.7) неизвестен, то его можно включить в нормировку функции распределения  $f_V(L)$ .

Были экспериментально определены зависимости  $A_S(\omega)$  и  $A_C(\omega)$  для нанотрубок гидросиликата никеля при угле рассеяния  $\vartheta = 90^\circ$ . Исследования проводились при  $E_0 = 100\text{В/см}$ , что соответствовало линейной области зависимости  $V_v(E^2)$ . Высокая частота  $\Omega = 1 \cdot 10^4\text{Гц}$ , а низкая частота  $\omega$  варьировалась в пределах от 0,5 до 1500 Гц. Зависимости  $A_S(\omega)$  и  $A_C(\omega)$

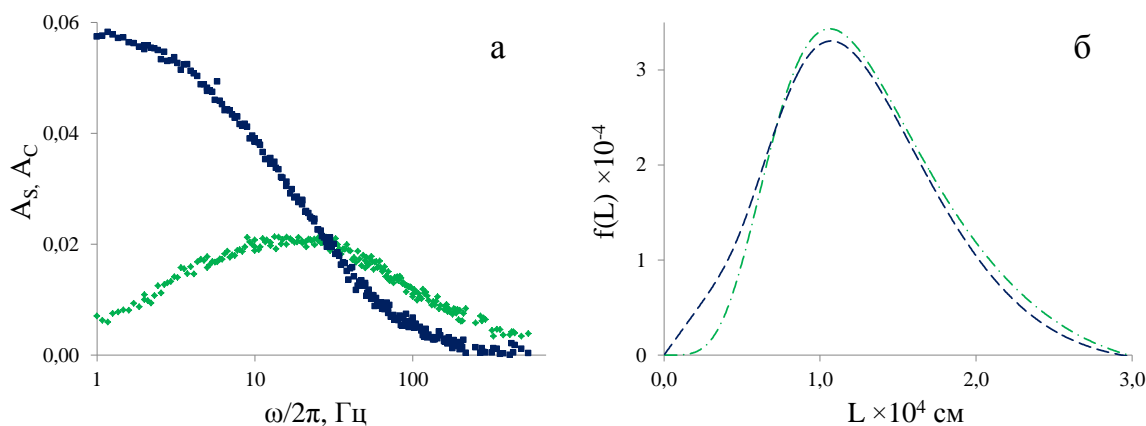


Рис. 4.6: Взвесь нанотрубок. а: Частотные зависимости  $A_S(\omega)$  - (◆) и  $A_C(\omega)$  - (■). б: Функции распределения  $f_V(L)$ , определенные по  $A_S(\omega)$  - (штрих-пунктир) и  $A_C(\omega)$  - (штрих).

представлены на Рис.4.6а и были использованы в качестве левых частей интегральных уравнения (4.8) и (4.9). Функции распределения  $f_V(L)$ , определенные как решения этих уравнений представлены на Рис.4.6б.

Как видно из рисунка, зависимости  $f_V(r)$  определенные при решении разных уравнений близки между собой и к функции  $f_V(L)$  определенной по кривой релаксации  $V_v(t)$  и представленной на Рис.3.14.

## 4.5 Выводы

- 1 Рассмотренная в главе методика изучения полидисперсности методом светорассеяния в амплитудно-модулированных переменных полях низкой напряженности и разработанная для реализации методики техника вполне успешно может быть использована при изучении систем, которые не допускают приложения к ним полей большой напряженности.
- 2 Проведенные по этой методике исследования полидисперсности коллоида графита и взвеси нанотрубок гидросиликата никеля показали, что определенные для этих систем функции распределения частиц по размерам в слабом поле вполне согласуются с аналогичными функциями распределения, определенными по кривым релаксации интенсивности светорассеяния системами после воздействия на них сильного поля.

# Заключение

Данная диссертационная работа была направлена на дальнейшее развитие оптической и электрооптической методик и техники, применимых к исследованию жидких дисперсных систем, частицы которых различаются по своим свойствам и могут использоваться в современных нанотехнологиях, биологии и медицине. В процессе выполнения работы было проанализировано в какой степени основные характеристики молекулярного светорассеяния применимы к дисперсным системам и могут служить мерой электрооптического эффекта, используемого для изучения надмолекулярных частиц. Были проведены исследования электрооптических свойств, обусловленных светорассеянием, водных коллоидных суспензий, содержащих частицы графита, гетита, алмаза и жестких нанотрубок гидросиликата никеля.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- 1 Проведенные экспериментальные исследования позволяют расширить класс характеристик электрооптических эффектов в коллоидах и других нанодисперсных системах, дополнив его относительными изменениями рассеянного света, поляризованного параллельно и ортогонально падающему линейно поляризованному свету и степенью деполяризации рассеянного света, при линейной поляризации падающего света вдоль и ортогонально плоскости рассеяния. Зависимости этих величин от напряженности приложенного к нанодисперсной системе поля, при установившейся в поле ориентационной упорядоченности частиц, и времени, при ее релаксации, могут быть использованы при определении электрических и геометрических характеристик частиц дисперсной фазы вещества.
- 2 Зависимости от угла рассеяния указанных в п.1 характеристик рассеяния взвесью нанотрубок и близки к аналогичным зависимостям коллоида гетита и заметно отличаются

от зависимостей коллоидов алмаза и графита. Это позволяет заключить, что особенности рассеяния света вытянутых частиц главным образом определяется их формой и размерами, а не внутренней структурой.

- 3 Образование крупных изотропных агрегатов в жидких нанодисперсных системах существенно повышает степень деполяризации рассеянного ими света и делает ее слабо зависимой от приложенных к системам электрических полей, создающих электрооптические эффекты в системах с невзаимодействующими частицами.
- 4 Показано, что зависимости относительных изменений интенсивности света, рассеянного частицами коллоидов и суспензий от напряженности внешнего электрического поля радиочастоты позволяют определять в полидисперсных системах функции распределения частиц по значениям анизотропии их поляризуемости, а зависимости этих относительных изменений от времени, после выключения поля, или от частоты поля, позволяют определять функции распределения частиц по размерам. Сопоставление этих функций распределения позволяет проверять применимость к изучаемым системам существующих моделей поляризуемости коллоидной частицы и определять электрические характеристики ее поверхности.
- 5 Сравнительный анализ рассеяния света в электрическом поле взвесью нанотрубок гидросиликата никеля в воде и водным коллоидом гетита показал, что поляризуемость нанотрубок согласуется с теорией поляризуемости, применимой к вытянутым частицам гетита и определяется поляризацией их двойного электрического слоя.
- 6 Исследования дихроизма и светорассеяния под разными углами в электрическом поле водных коллоидов алмаза и графита показали, что частицы алмаза в сильном поле образуют агрегаты за счет их диполь-дипольного взаимодействия, напротив, агрегаты частиц графита, образованные слабым не дипольным взаимодействием, распадаются под действием поля.
- 7 Проведены исследования, подтверждающие возможность использования методики, связанной с наблюдением рассеянного света на дисперсных системах, ориентируемой амплитудно-модулированными полями низкой напряженности и переменной частоты, которая может

быть использована при изучении высокопроводящих дисперсных систем. По этой методике были исследованы дисперсные системы графита и нанотрубок гидросиликата никеля.

# Литература

- [1] Smoluchowsky M. Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen in kritischen Zustände; sowie einiger Verwendter Erscheinungen// Ann. Phys. - 1908. - v.25. - s.205.
- [2] Einstein A. Theorie der Opaleszens von homogenen Flussigkeiten und Flussigkeitsgemischen in der Nahe des kritischen Zustandes// Ann.Physik. - 1910. - v.33. - s.1275.
- [3] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - М.-Л., 1945. - 424с.
- [4] Theimer O., White K.O. Hole Theory of light scattering by liquids// J. Opt. Soc. Amer. - 1969. - v.59. - №2. - p.181.
- [5] Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах жидкостях и растворах. - Изд-во Ленинградский университет. Л., 1977. - 320с.
- [6] Kirkwood J.G., Goldberg R.J. Light scattering arising from composition fluctuation in multi-component systems. J. Chem. Phys. - 1950. - v.18, №1. - p.54.
- [7] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая Физика. Часть 1. - М. "Наука 1976. - 584с.
- [8] H.C. van de Hulst. Light Scattering by Small Particles. - N.Y.: John Wiley & Sons, 1957. - 470p.
- [9] Newton P.G. Scattering theory of wave sand particles. - N.Y., 1966. - 699p.
- [10] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. - М. "Наука 1973. - 504с.

- [11] Lord Rayleigh. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension and on the origin of the blue of the sky.// *Phil. Mag.*, - 1899. - v.47. - p.375.
- [12] Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. - М.-Л., 1951. - 760с.
- [13] Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. - М. Наука, 1965. - 512с.
- [14] Daure P. Determination du nombre d'Avogadro au moyen de la lumiere diffusee par le chlorure d'ethyle.// *C.R. Acad. Sci. Paris.* - 1925. - v.180. - p.2032.
- [15] Ewing S. Measurement on light scattering coefficient of some saturated vapors.// *J. Opt. Soc. Amer.* - 1926. - v.12, №1. - p.15.
- [16] Plank M. The extinction of light in an optical homogenous media from normal dispersion.// *Sitzungsberichte der koniglich preussischen akademie der wissenschaften.* - 1904. - p.740.
- [17] Heller W., Quimfe G. On the validity of the Langevin theory of orientation and the possibility of distinguishing between inherent and photoelastic anisotropy.// *Phys. Rev.* - 1942. - v.61. - p.382.
- [18] Heller W. The origin and the complication of electric double refraction and electric dichroism in dilute dispersed systems.// *Rew Mod. Phys.* - 1942. - v.14. - p.380.
- [19] Heller W. Anisotropic light scattering of streaming suspensions and solutions.// *Rew Mod. Phys.* - 1959. - v.31, №4. - p.1072.
- [20] Толстой Н.А., Феофилов П.П. О некоторых электрооптических явлениях в коллоидах.// *Докл. АН СССР.* - 1949. - т.66 - с.617.
- [21] Debye P. J. Zerstreuung von Rontgenstrahlen// *Ann. Phys.* - 1915. - v.351, №6. - p.809.
- [22] Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. - М. "Наука 1973. - 352с.
- [23] Цветков В.Н., Эскин В.Я., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. - М. "Наука"1964, - 720с.



- [24] Horn P., Benoit G., Oster G., J. Light scattered by very dilute solutions of optically anisotropic rods.// Chem. Phys. - 1951. - v.48. - p.530.
- [25] Debye P. J. Light Scattering in Solutions// Appl. Phys. - 1944. - v.15. - p.338.
- [26] Debye P. J. Molecular-weight determination by light scattering// Phys. Coll. Chem. - 1947. - v.51. - p.18.
- [27] Stuart H., Peterlin A. Optischeanisotropie und form von fadenmolekullen. I. Depolarisationsgrad der lichtzerstreuung von losungen mit fadenmolekullen// J. Polym. Sci. - 1950. - v.5. - p.543.
- [28] Heller W. Range of practical validity of the Debye and the Rayleigh equations for determining molecular weights from light scattering and methods allowing a limited extension of this range// J. Polym. Sci. - 1965. - v.3 - p.3313.
- [29] Jennings B.R., Jerrard H.G. Rayleigh-Gans-Debye and Mie theories in detemination of spherical particle size// J. Colloid. Int. Sci. - 1965. - v.20. - p.448.
- [30] Lord Rayleigh, The Incidence of Light upon a Transparent Sphere of Dimensions// Proc. Roy. Soc. - 1910. - v.84. - p.25.
- [31] Lord Rayleigh, On the Diffraction of Light by Spheres of Small Relative Index// Proc. Roy. Soc. - 1914. - v.90. - p.219.
- [32] Kuhn H. Gestalt und Grosse geloster Fadenmolekel aus Streulicht depolarisations messungen. (Vorlaufige Mitteilung)// Helv.Chim.Acta - 1946. - v.29. p.432.
- [33] Zimm B.H. The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions// J. Chem. Phys. - 1948. - v.16. - p.1093.
- [34] Doty P., Steiner R.F. Light Scattering and Spectrophotometry of Colloidal Solutions// J. Chem. Phys. - 1950. - v.18. - p.1211.
- [35] Beattie W.H., Booth C. Table of Dissymetries and Correction Factors for Factors for use in Light Scattering// J. Phys. Chem. - 1960. - v.64. - p.696.

- [36] Debye P. J., Anacker E.W. *Micelle Shape from Dissymmetry Measurements*// *Phys. Coll. Chem.* - 1951. - v.55. - p.644.
- [37] Войтылов В.В., Петров М.П., А.А. Спартаков А.А., Трусов А.А. Влияние размеров частиц на оптические и электрооптические свойства коллоидов// *Оптика и Спектр.* - 2013. - т.114, №4. - с.687.
- [38] Шифрин К.С. *Рассеяние света в мутной среде.* - М. "Гослитиздат 1951. - 228с.
- [39] Шифрин К.С. *Введение в оптику океана.* - М. "Гидрометеоиздат 1983. - 280с.
- [40] Stokes G.C. *On the composition and resolution of streams of polarized light from different sources*// *Trans. Camb. Phil. Soc.* - 1852. - v.9. - p.399
- [41] Collett E., *Field Guide to Polarization.* - SPIE, 2005. - 148p.
- [42] Hecht E. *Optics, 2nd ed.* - Addison-Wesley, 1987. - 676p.
- [43] Джеррард А., Берч Дж. М. *Введение в матричную оптику.* - М.: Мир, 1978. - 341с.
- [44] Аззам Р., Башара Н. *Эллипсометрия и поляризованный свет.* - М.: Мир, 1981. - 584с.
- [45] Шерклиф У. *Поляризованный свет.* - М.: "Мир 1965. - 264 с.
- [46] Коротаяев В.В. *Поляризационные приборы.* - С-Пб, 2012. - 94с.
- [47] Фирсова Н.М., Скоморовский В.И., Поляков В.И., Кушталь Г.И. *Исследование инструментальной поляризации большого солнечного вакуумного телескопа*// *Солнечно-земная физика.* - 2010. - Вып.16. - с.26.
- [48] Первушин Р.В. *Модернизированный поляризационный измеритель*// *Методы и устройства передачи и обработки информации.* - 2011. - Вып.13. - С.77.
- [49] Mie G. *Beitrage zur Optik truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen.* - *Ann. Phys.* - 1908. - B.330. - S.377.
- [50] Mishchenko M., Hovenier J., Travis L. *Light scattering by non-spherical particles (special issue); ed Lumme K.* - *J. Quant. Spectrosc. Radiat.Transfer,* 1998. - v.60. - p.301.

- [51] Macke A., Mishchenko M.I., Muinonen K., Carlson B.E. Scattering of light by large nonspherical particles: ray-tracing approximation versus T-matrix method// Opt. Lett. - 1995. - v.20. - p.1934.
- [52] Mishchenko M.I., Hovenier J.W., Travis L.D. Light Scattering by Nonspherical particles// San Diego: Academic Press. - 2000. - 690p.
- [53] Wang D.S., Barber P.W. Scattering by inhomogeneous nonspherical objects. // Appl. Opt. - 1979. - v.18. - p.1190.
- [54] До Дык Тханг, Кюркчан А.Г. Эффективный метод решения задач дифракции волн на рассеивателях, имеющих изломы границы// Акустический журнал. - 2003. - т.49. - № 1. - с.51.
- [55] Mishchenko M.I., Travis L.D., Hovenier J.W. editor. Preface: Light scattering by nonspherical particles.// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. - 1999. - v.63. - p.127.
- [56] Mishchenko M.I., Travis L.D., Lacis A.A. Scattering, absorption and emission of light by small particles. - Cambridge: Cambridge University Press, 2006. - 478p.
- [57] Вошинников Н.В., Фарафонов В. Г. Рассеяние света диэлектрическими сфероидами// Опт. и спектр. - 1985. - т.58. - №1. - с.135.
- [58] Вошинников Н.В., Фарафонов В.Г. Характеристики излучения, рассеянного вытянутыми и сплюснутыми абсолютно проводящими сфероидомии// Радиотехника и электроника. - 1988. - т.33, №7. - с.1364.
- [59] Voshchinnikov N.V., Il'in V.B., Henning Th., Michel B., Farafonov V.G. Extinction and polarization of radiation by absorbing spheroids: shape/size effects and benchmark results// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. - 2000. - v.65, №5. - p.877.
- [60] Фарафонов В.Г. Характеристики электромагнитного излучения, рассеянного отдельными и хаотически ориентированными тонкими абсолютно проводящими иглами// Радиотехника и электроника. - 1992. - т.37, №2. - с.193.

- [61] Asano S., Sato M. Light scattering by randomly oriented spheroidal particles// Appl. Opt. - 1975. - v.19. - p.962.
- [62] Zakharova N.T., Mishchenko M.I. Scattering properties of needlelike and platelike ice spheroids with moderate size parameters// Appl. Opt. - 2000. - v.39, №27. - p.5052.
- [63] Weil H., Chu C.M. Scattering and absorption of electromagnetic radiation by dielectric disks// Appl. Opt. - 1976. - v.15. - p.1832.
- [64] Фарафонов В. Г. Дифракция электромагнитных волн на диэлектрическом сфероиде в осесимметричном случае// Дифференц. уравн. - 1982. - т.18, №9. - с.1599.
- [65] Farafonov V.G., Il'in V.B., Henning T. A new solution of the scattering problem for axisymmetric particles// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. - 1999. - v.63, №2-6. - p. 205.
- [66] Захаров Е.В., Еремин Ю.А. О методе решения осесимметричных задач дифракции электромагнитных волн на телах вращения// Ж. выч. математики и мат. физики. - 1979. - т.19, №5. - с.1344.
- [67] Hovenier J.W., Lumme K., Mishchenko M.I., Voshchinnikov N.V., Mackowski D.W., Rahola J. Computations of scattering matrices of four types of non-spherical particles using diverse methods// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. - 1996. - v.55, №6. - p.695.
- [68] Ивлев Л.С., Довгальюк Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. - СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. - 194с.
- [69] Wang D.S., Chen C.H., Barber P.W., Wyatt P.J. Light scattering by poly disperse suspensions of inhomogeneous nonspherical particles// Appl. Opt. - 1979. - v.18. - p.2672.
- [70] Лоскутов А.А. Модификация и исследование метода Т-матриц в задачах рассеяния электромагнитного излучения телами вращения. Диссертация к.т.н. С-Петербург. 2003. 120с.
- [71] Waterman P.C. Matrix methods in potential theory and electromagnetic scattering// J. Appl. Phys. - 1979. - v.50. - p.4550.

- [72] Wielaard D.J., Mishchenko M.I., Macke A., Carlson B.E. Improved T-matrix computations for large, nonabsorbing and weakly absorbing nonspherical particles and comparison with geometrical-optics approximation// *Appl. Opt.* - 1997. - v.36, №18. p.4305.
- [73] Waterman P.C. Numerical solution of electromagnetic scattering problems// *Computer Techniques for Electromagnetics*. Oxford: Pergamon. - 1973. - v.7. - p.97.
- [74] Waterman P.C. Matrix formulation of electromagnetic scattering// *Proc. IEEE.* - 1965. - v.53. - P.805.
- [75] Waterman P.C. New formulation of acoustic scattering// *J. Acoust.Soc. Amer.* - 1969. - v.45. - p.1417.
- [76] Mishchenko M.I., Videen G., Babenko V.A., Khlebtsov N.G., T. Wriedt. T-matrix theory of electro magnetics scattering by particles and its applications// *J. Quant. Spect. & Rad. Transfer.* - 2004. - v.88. - p.357.
- [77] Кюркчан А.Г., Смирнова Н.И. Учет особенностей аналитического продолжения волнового поля при использовании методов нулевого поля и Т-матриц// *Электромагнитные волны и электронные системы.* - 2008. - т.13, №8. - с.78.
- [78] Кюркчан А.Г., Смирнова Н.И. О решении задач дифракции волн методами нулевого поля и Т-матриц// *Ежегодник РАО. Акустика неоднородных сред.* - 2008. - Вып.9. - с.176.
- [79] Колтон Д., Кресс Р. Методы интегральных уравнений в теории рассеяния. - М.: Мир. - 1987. - 312с.
- [80] Кюркчан А.Г. Об одном новом интегральном уравнении в теории дифракции// *ДАН.* - 1992. - т.325, №2. - с.273.
- [81] Еремин Ю.А. Свешников А.Г. Метод дискретных источников в задачах электромагнитной дифракции. - М.: Изд-во МГУ, 1992. - 183с.

- [82] Кюркчан А.Г., Минаев С.А., Соловейчик А.Л. Модификация метода дискретных источников на основе априорной информации об особенностях дифракционного поля // РЭ. - 2001. - т.46, №6. - с.666.
- [83] Кюркчан А.Г., Клеев А.И. Использование априорной информации об аналитических свойствах решения в задачах электродинамики и акустики// РЭ. - 1996. - т.41. - №2. - с.162.
- [84] Кюркчан А.Г., Смирнова Н.И. Методы Т-матриц и диаграммных уравнений решения задач дифракции// Электромагнитные волны и электронные системы. - 2010. - т.15, №8. - с.27.
- [85] Кюркчан А.Г., Смирнова Н.И. Решение задач дифракции волн методом продолженных граничных условий// Акустический журнал. - 2007. т.53, №4. - с.490.
- [86] Кюркчан А.Г. Решение векторных задач рассеяния методом диаграммных уравнений// Радиотехн. и электрон. - 2000. - т.45, №9. - с.1078.
- [87] Berne B. J., Pecora R. Dynamic light scattering: with applications to Chemistry, Biology and Physics. - Dover Publications Inc. 2000. - 376p.
- [88] Melnikov A, Spartakov A, Trusov A, Vojtylov V. Complex electrooptic research of nanoparticle parameters in colloids// Colloids Surf B Biointerfaces. - 2007. - v.56 - p.65.
- [89] Стоилов С., Шилов В.Н., Духин С.С., Сокеров С., Петканчин. В. Электрооптика коллоидов. - Киев.: "Наукова Думка". - 1977. - 200с.
- [90] Борн М. В. Оптика. Харьков-Киев.: Гостехиздат. 1937. 794 с.
- [91] Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. - Л.: Изд-во Ленинградский университет, 1984. - 336с.
- [92] Леонтович А.М. Введение в термодинамику. Статистическая физика. - М.: Наука, 1983. - 416с.

- [93] Peterlin A., Stuart H. Doppelbrechung: insbesondere Kunstliche Doppelbrechung. - Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik / Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig, 1949. - B.8. - S.115.
- [94] Fredericq E., Houssier C. Electric Dichroism and electric birefringence. - Oxford: Clarendon Press, 1973. - 219p.
- [95] Spartakov A.A., Trusov A.V., Voitylov A.V., Vojtylov V.V. Chap.7. Molecular and Colloid Electro-Optics, ed. By Stoylov S. and Stoimenova M. - London,N.Y.: CRC Press, 2006. - p.193.
- [96] Rudd P.J., Morris V.J., Jennings B.R. Electric conservative dichroism in bacterial suspensions// J. Phys. D: Applied Physics. - 1975. - v.8. - p.170.
- [97] Trusov A.A., Vojtylov V.V. Electrooptics and conductometry of polydisperse systems. - CRC Press, Boca RatonAnn Arbor LondonTokyo, 1993. - p.145.
- [98] Войтылов В.В., Иващенко П.И., Трусов А.А., Алтухов И.В. Особенности электрооптического эффекта и светорассеяния водной дисперсной системы нанотрубок углерода.// Опт. Спектр. - 2009. - т.107, №5 с.795.
- [99] Stoylov S.P. Colloid electro-optics, electrically induced optical phenomena in disperse systems.// Adv. Colloid Interface Sci. - 1971. - v.3. - p.45.
- [100] Kerker M. The scattering of light and other electromagnetic radiation. - N.Y.: CRC Press. - 1969. -660p.
- [101] O'Konski C., Yoshioka K., Ortung W. Electric properties of macromolecules . 4. Determination of electric and optic parameters from saturation of electric birefringence in solutions// J. Phys. Chem. - 1959. - v.63. - p.1558.
- [102] Войтылов. В.В., Трусов А.А. Теория метода изучения стационарных электрооптических явлений в дисперсных системах в однородных электрических полях// Коллоидн. Журн. - 1977. - т.39, №1, - с.258.

- [103] Войтылов В.В., ТрусоеА.А., Зернова Т.Ю. Электрооптические и кондуктометрические эффекты в коллоидах и суспензиях в синусоидально модулированных электрических полях// Коллоид. Жур. - 1994. - т.56, №4. - с.481.
- [104] Mishchenko M. I., Travis L. D. Gustav Mie and the evolving discipline of electromagnetic scattering by particles// Bull. Amer. Meteor. Soc. - 2008. - v.89, - p.1853.
- [105] Diesselhorst H., Freundlich H. Uber die Doppelbrechung von Vanadin-pentoxyd-Sols// Physik Z. - 1915. - b.16. - s.419.
- [106] Diesselhorst H., Freundlich H. Uber schlierenbildung in kolloiden losungen und ein verfahren die gestalt von kolloidteilchen festzustellen// Physik Zeitschr. - 1916. - b.17. - s.117.
- [107] Стоилов Ст., Шелудко Ал., Чернев Р. Експериментално изследване на изменението в интензитета на разсеяната светлина от колоидни разтвори, намиращи се под действието на електрично поле// Annuaire de l'Universite de Sofia "St.Kliment Ohridski"Faculte de Chimie. - 1965. - v.58. - p.113.
- [108] Scheludko A., Stoylov S., Variation in the intensity of scattered light by solutions of DNA subjected to an electric field// Biopolymers. - 1967. - v.5 - p.723.
- [109] Jennings B., Jerrard H. J. Light-Scattering Study of Bentonite Solutions when Subjected to Electric Fields// J. of Chem. Phys. - 1965. - v.42 - p.511.
- [110] Jennings B., Jerrard H.B. Light scattering of tobacco mosaic virus solutions when subjected to an electric field// J. Chem. Phys. - 1966. - v.44 - p.1291.
- [111] Morris V., Brownsey G., Jennings B. J. Scattering from polydisperse suspensions. Evaluation of two-parameter size distributions using photon correlation data// J. of Chem. Soc. - 1979. - v.75 - p.141.
- [112] Krishnan R. S. The Reciprocity theorem in colloid optics and its generalization// Proc Indian Acad Sci. - 1938. - v.7. - p.21



- [113] Sokerov S., Stoimenova M. Transient electric light scattering by large strongly elongated particles// J. Colloid and Int. Sci. - 1974. - v.46. - p.94.
- [114] Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. - Киев: "НауковаДумка 1975. - 236с.
- [115] Петров М.П., Войтылов В.В., Клемешев С.А., Трусов А.А. Влияние электрического поля на рассеяние света водными коллоидами алмаза и графита// Опт. и Спектр. - 2011. - т.111, №5. - с.871.
- [116] Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A., Vojtylov V.V. Light Scattering in Colloids of Diamond and Graphite// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2012. - v.400. - p.52.
- [117] Покропивный В.В. Неуглеродные нанотрубки. III. Свойства и применения. Наноструктурные материалы// Порошковая металлургия. - 2002. - №3-4. - с.13.
- [118] Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. - М: Техносфера. - 2003. - 336с.
- [119] Ajayan P. M. Nanotubes from Carbon// Chemical Reviews. - 1999. - v.99 №7. - p.1787.
- [120] Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Добродумов А.В., Сапурина И.Ю., Гусаров В.В. Взаимодействие нанотрубок синтетического хризотила с органическими соединениями// Тез. докл. V Междунар. научн. конф. "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". Кисловодск-Ставрополь: Изд. Сев. Каз. ГТУ. - 2005. - с.22.
- [121] Yudin V.E., Otaigbe J.U., Gladchenko S., Olson B.G., Nazarenko S., Korytkova E.N., Gusarov V.V. New polyimide nanocomposites based on silicate type nanotubes: Dispersion, processing and properties // Polymer. - 2007. - v.48, №5. - p.1306.
- [122] Gofman I.V., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Dobrodumov A.V., Didenko A.L., Abalov I.V., Korytkova E.N., Egorov A.I., Gusarov V.V. Modification of Films of Heat-Resistant Polyimides by Adding Hydrosilicate and Carbon Nanoparticles of Various Geometries// Russian Journal of General Chemistry. - 2007. - v.77. - №7. - p.1158.

- [123] Кононовой С.В., Корытковой Э.Н., Ромашковой К.А., Кузнецова Ю.П., Гофмана И.В., Светличного В.М. и Гусарова В.В. Наноккомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии// Журнале прикладной химии. - 2007. - т.80, №12. - с.2064.
- [124] Войтылов А.В., Войтылов В.В., Долгов И.С., Клемешев С.А., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Петров М.П., Пивоварова Л.Н. Электрооптические свойства водных суспензий нанотрубок гидросиликата никеля// Опт. и Спектр. - 2012. - т.112, №1. - с.67.
- [125] Voitylov, V. V.; Trusov, A. A. Dichroism of colloidal systems in homogeneous electric fields// Opt. and Spectr. - 1978. - v.44, №2. - p.237.
- [126] Stoylov S.P. Colloid ElectroOptics. Theory, Techniques, Applications. - Academic Press, London, 1991. - 304p.
- [127] Berg H.C. Random Walks in Biology. - Princeton University Press, 1993. - 152p.
- [128] Zimm B.H. Molecular Theory of the Scattering of Light in Fluids// J. Chem. Phys. - 1945. - v.13, №4. - p.141.
- [129] Perrin F. Mouvement brownien d'un ellipsoide I. Dispersion dielectrique pour des molecules ellipsoidales// J. Phys. Radium. - 1934. - v.5. - p.497.
- [130] Shilov V.N., Borkovskaja Yu.B. , Budankova S.N. Chap. 2. Molecular and Colloidal Electro-Optics. Ed. by S.P. Stoylov and M.V. Stoimenova. - CRC.Taylor & Francis, 2006. - p.39.
- [131] Voitylov, V. V.; Spartakov, A. A.; Trusov, A. A. Electro-optical method for determining the size distribution function of dichroic colloidal particles with their light attenuation coefficient taken into account// Optics and Spectroscopy. - 1978. - v.44, №3. - p.351.
- [132] Pencer J. Hallett F.R. Effects of Vesicle Size and Shape on Static and Dynamic Light Scattering Measurements// Langmuir. - 2003. - V.19. - p.7488.

- [133] Babadzanjanz L., Voitylov A. Numerical methods for inverse problems in electro-optics of polydisperse colloids// Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. - 2007. - v.56. - p.121.
- [134] Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A., Voitylov V.V. Electric field light scattering in aqueous suspensions of diamond and graphite// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2012. - v.414. - p.339.
- [135] Еремова Ю.Я., Шилов В.Н. Продольная поляризация непроводящих частиц в однородном постоянном электрическом поле// Колл. Жур. - 1975. - т.37, №4. - с.635.
- [136] Еремова Ю.Я., Шилов В.Н. Поперечная поляризация непроводящих частиц в постоянном электрическом поле// Колл. Жур. - 1975. - т.37, № 6. - с.1090.
- [137] Сизиков В.С. Математические методы обработки результатов измерений. - СПб: Изд-во Политехника, 2001. - 240с.
- [138] Войтылов В.В., Клемешев С.А., Петров М.П., Трусов А.А. Рассеяние света нанодисперсными системами алмаза и графита при ориентационной упорядоченности частиц в электрическом поле// Опт. и Спектр. - 2013. - т.114, №3. - с.474.
- [139] Войтылов В.В., Кокорин С.А., Трусов А.А. Исследование электрокоагуляции частиц палыгарскита в воде по анизотропии электропроводности дисперсий, наводимой электрическим полем// Колл. Жур. - 1988. - т.50, №6. - с.1070.
- [140] Klemeshev S.A., Petrov M.P., Trusov A.A. and Voitylov A.V. Electrooptical effects in colloid systems subjected to short pulses of strong electric field.// J. Phys. Cond. Mat. - 2010. - v.22, №49. - p.4941061-10
- [141] Войтылов А.В., Электрооптические и магнитооптические исследования распределений электрических, магнитных и геометрических параметров частиц в дисперсных системах. Диссертация к.ф.-м.н. Санкт-Петербург. 2008. 167 с.