

Н. А. ТОЛСТОЙ и П. П. ФЕОФИЛОВ

О НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ В КОЛЛОИДАХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 25 III 1949)

1. Исследования электрического двойного лучепреломления и электрического дихроизма коллоидов, производившиеся до сих пор, осуществлялись либо визуальным наблюдением установившихся явлений (см. например, обзор ⁽¹⁾), либо осциллографической регистрацией явлений, наведенных синусоидальным электрическим полем (см., например, ⁽²⁾). Исследование с помощью стационарной методики, очевидно, принципиально оставляет в стороне явления релаксации, усредняя ряд явлений, которые, как известно, могут иметь в коллоидах различную природу ⁽¹⁾ (электрофоретическая ориентация, дипольная ориентация, ориентация вследствие диэлектрической анизотропии и т. д.). Осциллографическое исследование явлений, вызванных переменным электрическим полем, основывалось на использовании весьма сложного фактора воздействия на изучаемую коллоидную систему, а именно поля, меняющегося по синусоидальному закону. Как мы указывали в другом месте ⁽³⁾, возбуждение релаксационных систем наиболее целесообразно производить «прямоугольными импульсами», в данном случае прямоугольными импульсами электрического напряжения. Применяя подобный способ возбуждения для изучения электрооптических явлений в коллоидах, мы натолкнулись на некоторые новые любопытные явления, предварительному описанию которых посвящена эта заметка.

2. Методика. Примененная нами методика состояла из следующих элементов: а) оптической схемы с ячейкой Керра; б) источников напряжения, меняющихся по специальным законам; в) экспоненциальной развертки; г) фотоэлемента, усилителя и катодного осциллографа. Схема установки изображена на рис. 1.

а) Оптическая схема состояла из лампы накаливания с короткой и толстой нитью или ртутной дуги сверхвысокого давления, питавшихся постоянным током, линзы, проектировавшей источник света в середину ячейки Керра, и двух поляризационных призм Франка-Риттера (или поляроидов). Монохроматизация осуществлялась стеклянными светофильтрами. Электроды в ячейке Керра были сделаны из никеля; расстояние между электродами могло меняться от 2 до 15 мм, длина электродов от 30 до 60 мм.

б) Периодические импульсы напряжения специальной формы, подававшиеся на ячейку Керра, формировались вначале как световые импульсы с помощью диска, снабженного соответствующими вырезами, модулирующего свет лампы, падающий на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-13). Получающиеся на выходе умножителя электрические импульсы усиливались и через разделительный конденсатор (бумажный, 100 μ F), обеспечивающий отсутствие постоянной составляющей напряжения, подавались на ячейку Керра (постоянный ток приводит к быстрой порче коллоида). Импульсы, подаваемые на ячейку, могли быть

двух родов: «П-импульсы 1-го рода» (рис. 2, а) и «П-импульсы 2-го рода» (рис. 2, б). П-импульсы 1-го рода представляют собой напряжение, меняющееся только по знаку, но не по величине (при достаточной крутизне фронта импульса), и являются наиболее разумным средством воздействия на ту часть явления ориентации, которая определяется наличием у частицы жесткого дипольного момента. По отношению к той части явления ориентации, которая зависит лишь от величины, но не от направления поля (например, ориентация вследствие анизотропии электрической поляризуемости или вследствие электрофореза), П-импульсы 1-го рода являются как бы постоянным напряжением.

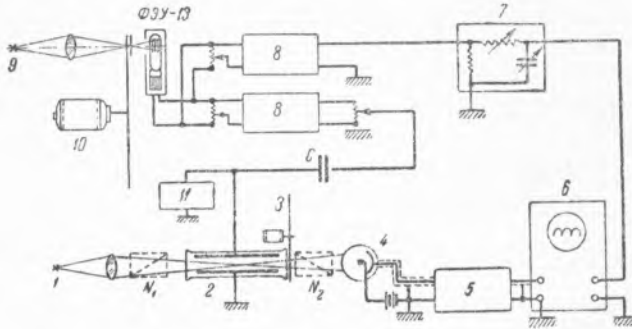


Рис. 1. Схема установки. 1 — лампа, 2 — ячейка Керра, 3 — обтюратор, 4 — фотоэлемент, 5 — усилитель напряжения, 6 — катодный осциллограф, 7 — тауметр, 8 — усилители мощности, 9 — лампа, 10 — мотор, 11 — катодный вольтметр, С — конденсатор 100 μF

П-импульсы 2-го рода, содержащие участки полного отсутствия напряжения, предоставляют частицам возможность релаксации в отсутствие каких-либо внешних воздействий. Симметрия импульсов 2-го рода обеспечивалась возможностью регулировки канала двух ламп, освещающих умножитель, и величиной напряжения, подаваемого на сетку усилителя мощности (усилитель постоянного тока с лампой 6П-3, питаемой стабилизированным выпрямителем). Амплитуда импульсов обоих родов измерялась с помощью катодного вольтметра. Напряженность поля в ячейке могла достигать 100 в/см и регулировалась делителем напряжения на выходе усилителя.

в) Электрические импульсы, получаемые на выходном сопротивлении умножителя, направлялись по второму независимому каналу через усилитель с отдельным питанием в контур, состоящий из переменного сопротивления и переменной емкости и служащий для получения экспоненциальной развертки на катодном осциллографе, согласно разработанному нами методу (3). Эта развертка, помимо возможности измерения времен релаксации, позволяет относить участки изучаемых кривых к соответствующим участкам кривых прикладываемого к ячейке напряжения.

г) Свет, проходящий через оптическую систему, воспринимался фотоэлементом (сурьмяно-цезиевый СЦВ-3), соединенным с предварительным широкополосным усилителем. Полученные сигналы подавались на катодный осциллограф. Поскольку стационарные или очень медленно меняющиеся значения светового потока не могли регистрироваться нашими усилителями, для измерения общего количества света, попадающего на фотоэлемент, световой поток в оптической схеме прерывался на короткие промежутки времени специальным обтюратором.

3. Наблюдения. Объектами исследования служили водные коллоидные растворы бентонита, бензопурпурина, графита, анизалда-

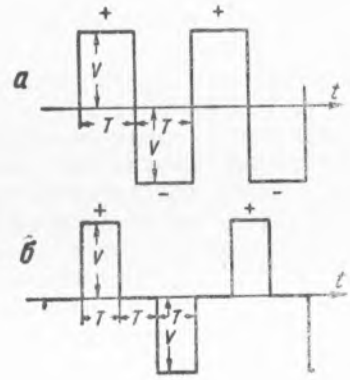


Рис. 2

зина, *n*-азоксианизола и других «жидких кристаллов, исследованию электрического дупреломления которых был посвящен ряд работ. После того как мы получили ожидаемую модуляцию в скрещенных николях, мы обнаружили, что явления модуляции с тем же успехом можно наблюдать и удалив один из николей. Более того, явление наблюдается и вовсе без николей. Сравнительные масштабы явления позволяют сделать заключение о том что электрическая модуляция интенсивности света в этих коллоидах обуславливается в основном их электрическим дихроизмом. Наличие отчетливой спектральной зависимости эффекта в случае бензопурпурина и практическое отсутствие таковой у других коллоидов, повидимому, означает, что в первом случае мы имеем дело с консумптивным, во втором случае — с консервативным дихроизмом (согласно терминологии Планка). То, что явление наблюдается также и без николей, объясняется тем, что при ориентации дихроичных частиц общее количество света, проходящего сквозь среду, вообще говоря изменяется, так как уменьшение прозрачности для светового вектора, параллельного оси наибольшего поглощения, не компенсируется увеличением прозрачности для светового вектора, параллельного оси наименьшего поглощения (следствие закона Бугера). Наблюдения дихроизма, сделанные с одним поляризатором, приводят в случае П-импульсов 1-го рода к кривым модуляции света, изображенным на рис. 3. Эти кривые обладают следующей, на первый взгляд непонятной, особенностью. В течение времени действия одного П-импульса (постоянное поле на пластинках кюветы) количество пропущенного света нарастает (убывает), достигает максимума (минимума) и убывает (нарастает) до прежнего значения. Эта картина для всех коллоидов, кроме графита, соответствует свету, поляризованному вдоль (поперек) поля, для графита — свету, поляризованному поперек (вдоль) поля.



Рис. 3

Мы предлагаем следующее объяснение этому явлению: наряду с ориентацией неполярного характера (анизотропия поляризуемости, анизотропия формы, электрофорез), частица испытывает полярную ориентацию, например, за счет жесткого диполя, расположенного (например, в случае бензопурпурина) поперек ее длинной оси. Равновесная ориентация частицы будет соответствовать компромиссу между полярными и неполярными силами. Если, для упрощения, не говорить о разбрасывающем действии теплового движения, то можно считать, что к концу действия импульса, непосредственно перед моментом смены знака поля оси частиц будут расположены по некоторому конусу с углом раскрытия α , ось которого лежит вдоль поля. Если направление наибольшего поглощения частицы перпендикулярно направлению ее неполярной ориентации*, то общее поглощение света, поляризованного вдоль поля, не будет иметь наибольшего возможного значения, которое соответствовало бы параллельной ориентации направлений поглощения частиц. После перемены знака поля все частицы начнут переходить в новое положение равновесия, в целом тождественное первому, поворачиваясь на угол α (рис. 4). В некоторый промежуточный момент перехода оси частиц будут параллельны полю и направления поглощения будут параллельны между собой. В этот промежуточный момент ориентация частиц будет наиболее совершенной и электрооптические эффекты будут достигать максимума. Это рассуждение выявляет принципиально важное обстоятельство: неравновесная ориентация может быть более совершенной, нежели равновесная.

* Ориентировав частицы бензопурпурина в потоке, мы установили, что ось наибольшего поглощения частиц перпендикулярна их длинной (геометрической) оси.

Симметричный вид кривых на рис. 3, *а* связан с тем, что ориентация частиц не успевает достигнуть за время одного П-импульса равновесного значения. При увеличении длительности П-импульсов кривые, действительно, перестают быть симметричными и максимум достигается относительно ранее (рис. 3, *б*). Наблюдения, сделанные с помощью

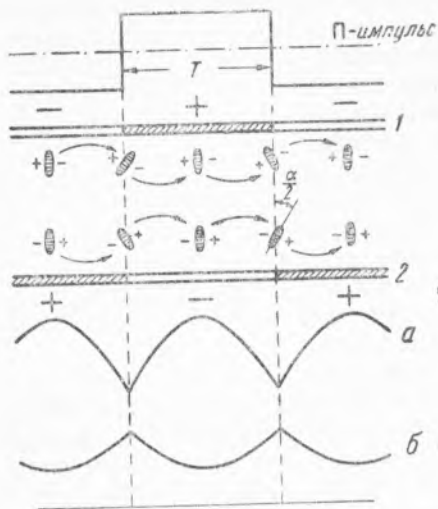


Рис. 4. 1 — первая пластинка ячейки в разные моменты времени, 2 — вторая пластинка ячейки в разные моменты времени; *а* — модуляция света электрическим вектором вдоль поля, *б* — модуляция света электрическим вектором поперек поля

П-импульсов 2-го рода, позволяют проследить процесс релаксации ориентации, протекающий за время «пустого» интервала между импульсами. Так как полная релаксация частиц, с которыми мы имели дело, весьма медленна (несколько секунд), то мы могли проследить лишь начальный ход процесса, который может быть аппроксимирован экспонентой $e^{-t/\tau}$ при τ порядка 10^{-1} — 10^{-2} сек.

Мы обнаружили, что электрооптические явления в центральной плоскости кюветы и вблизи ее электродов резко различны (описанное выше относится к центральной части). Нам удалось наблюдать новый электрооптический эффект, заключающийся в монотонном нарастании и спадении скалярной прозрачности среды. При этом, когда электрод заряжен положительно, наблюдается нарастание прозрачности, когда он отрицателен — убывание (так получается, например, в случае бентонита).

Это явление можно объяснить тем, что положительно заряженные коллоидные частицы мигрируют вследствие электрофореза вдоль поля, то наводняя, то обедняя приэлектродную область, вследствие чего последняя работает как щель переменной толщины. Подавая кратковременно небольшую постоянную составляющую напряжения на электроды, можно «отогнать» или «пригнать» облако частиц к электроду и изменить глубину модуляции света. Модуляция светового потока протекает по законам, близким к экспоненциальным, с $\tau = 10^{-2}$ — 10^{-3} сек.

Если свет проходит через кювету несимметрично относительно ее центральной плоскости, то в результате наложения приэлектродного и центрального эффектов получаются весьма сложные кривые модуляции. Приэлектродный эффект, быть может, окажется новым средством изучения электрофореза.

Авторы сердечно благодарят проф. А. Г. Самарцева за ценные советы и акад. С. И. Вавилова за неизменный интерес к их работе.

Государственный оптический институт

Поступило
22 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Hell'er, Rev. Mod. Phys., 14, 390 (1942). ² Э. В. Шпольский, Усп. физ. наук, 27, 96 (1945). ³ Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ЖЭТФ, 19 № 5 (1949).