

Н. А. ТОЛСТОЙ

О ЖЕСТКОМ ДИПОЛЬНОМ МОМЕНТЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В ВОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 18 X 1954)

1. Несколько лет назад автором совместно с П. П. Феофиловым был разработан новый метод изучения электрооптических свойств коллоидов в поле электрических прямоугольных импульсов (¹). При этом были обнаружены весьма своеобразные оптические явления, заключающиеся в особой волнообразной модуляции поляризованного света (см. рис. 1), проходящего через коллоидный раствор в направлении, перпендикулярном направлению электрического поля. В указанной работе было предложено объяснение этих явлений, основанное на предположении о том, что: 1) коллоидная частица не имеет сферической симметрии (по крайней мере в тех растворах, которые были исследованы), и это обуславливает ее ориентацию в электрическом поле; 2) коллоидная частица (в водной среде) имеет жесткий дипольный момент, также обуславливающий ориентацию в поле.

В настоящей статье мы хотим, во-первых, показать, что сам факт модуляции света коллоидным раствором в поле прямоугольных импульсов является непосредственным доказательством наличия жесткого электрического дипольного момента у коллоидной частицы в водном растворе; во-вторых, подтвердить этот вывод результатами опыта, сделанного новым независимым методом (метод вращающегося электрического поля), и, в-третьих, оценить порядок величины жесткого диполя коллоидной частицы.

2. Оптическая анизотропия коллоидного раствора в электрическом поле связана с ориентацией оптически-анизотропных коллоидных частиц. Вращательный момент, испытываемый несферической частицей, будет зависеть: 1) от ее формы, размера и разности диэлектрических проницаемостей частицы $\epsilon_{\text{част}}$ и среды $\epsilon_{\text{ср}}^*$; 2) от диэлектрической анизотропии частицы. Оба этих ориентационных эффекта пропорциональны E^2 (E — напряженность поля), т. е. не зависят от знака поля. Но поле прямоугольных (знакопеременных) электрических импульсов (П-импульсы) есть поле, для которого $E^2 = \text{const.}$ (Время перехода от поля E к полю $-E$, составляющее около 10^{-6} сек., ничтожно мало по сравнению с временами релаксации ориентации частиц.) Поэтому в таком поле может быть получена только стационарная ориентация. Если же, как показывает опыт, в поле П-импульсов наблюдается сильнейшая модуляция света и притом такая, что в момент смены знака поля

* Следует отметить, что в учебной и научной литературе широко распространено ошибочное утверждение, что несферическая изотропная частица будет устанавливаться своей длинной осью вдоль или поперек поля (электрического или магнитного) в зависимости от знака разности проницаемостей (диэлектрических или магнитных) частицы или среды. В действительности в однородном поле частица всегда будет ориентироваться длинной осью вдоль поля (если только разность проницаемостей не равна нулю).

процесс уменьшения прозрачности мгновенно сменяется процессом увеличения прозрачности (или наоборот, в зависимости от направления поляризации света, рис. 1), то это означает, что направление вращения частиц, обуславливающее их ориентацию, меняется на обратное при изменении знака поля. Иначе говоря, знак вращательного момента зависит (при данном положении частицы) от знака поля. Из этого непосредственно следует, что частицы имеют жесткий диполь столь большой величины, что его знакопеременный вращательный момент, пропорциональный E , может по крайней мере конкурировать с знакопостоянным вращательным моментом, обусловленным «мягким», т. е. наводимым самим полем, диполем и пропорциональным E^2 .

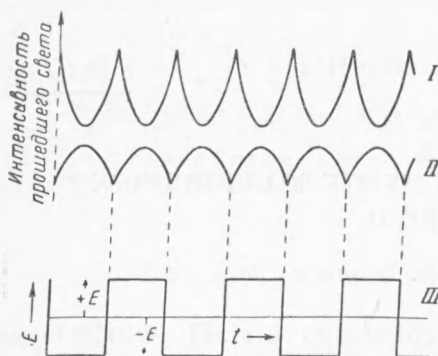


Рис. 1. Модуляция света, поляризованного: I — вдоль (поперек) поля, II — поперек (вдоль) поля; III — П-импульсы напряжения

вращаться вслед за полем, если момент трения не будет превосходить момента вращающей силы. Нетрудно показать, что максимальный угол отставания α оси частицы от вектора поля в случае «мягкого» диполя не может превосходить 45° (при этом вращательный момент, пропорциональный $\sin 2\alpha$, достигает максимума). В случае же существования жесткого диполя α , вообще говоря, может принимать любые значения. Таким образом, существование углов $\alpha > 45^\circ$ может служить независимым доказательством наличия жесткого диполя.

Схема построенной автором установки для измерения α изображена на рис. 2. Здесь И — автомобильная лампа; О — линза; Л — лимб с делениями, поворачивающий поляроид; К — кювета, в которой создается вращающееся поле путем подачи трехфазного напряжения на три электрода; Ф — фотоэлемент; У — усилитель фототока; Г — генератор трехфазных синусоидальных сигналов с частотами от 7 гц до 5 кгц, с междупазным напряжением до 250 в и с мощностью до 250 вт (генерация чисто электронная). При вращении поля с частотой ω свет синусоидально модулируется с частотой в 2ω . Действительно, вращающиеся за полем коллоидные частицы подобны вращающемуся «плохому» полярионду, поляризующему свет лишь частично. Поскольку в схеме имеется второй («настоящий») поляроид П, оба они будут скрещиваться два раза за один период поля. Сигнал с фотоэлемента (синусоида с частотой 2ω) подается на вход У катодного осциллографа К.О., а развертка осуществляется напряжением одной из фаз (например, первой) трехфазного генератора Г. На экране К.О. видна фигура Лиссажу 2-го порядка. Поворачивая поляроид П на лимбе Л, можно видеть фигуру Лиссажу в любой ее фазе. Выбирая для наблю-

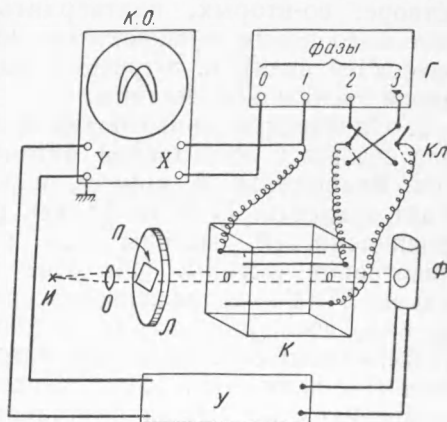


Рис. 2

дения какой-либо характерный вид фигуры и замечая положение Π , изменяем направление вращения поля на обратное при помощи переключателя $K\lambda$, меняющего местами подключение второй и третьей фазы к электродам кюветы. Добиваясь поворотом поляроида на определенный угол ψ появления прежней фигуры Лиссажу, находим угол отставания α , равный $\psi/2$.

Опыты с водными коллоидами графита, бензопурпурина, бентонита, азоксианизола и др. показали, что при определенных частотах и напряжениях можно получать углы отставания α , превосходящие критический угол $\alpha = 45^\circ$ на десятки градусов. Не останавливаясь здесь на деталях этих опытов и методики, укажем лишь, что α связан с параметрами опыта и константами частицы уравнением типа

$$E^2 A \sin 2\alpha + E \mu \sin \alpha = \eta P \omega, \quad (1)$$

где E — напряженность поля; A — величина, связанная с мягким диполем, зависящая от $\epsilon_{\text{част}}$, $\epsilon_{\text{ср}}$, формы и объема частицы; μ — жесткий дипольный момент коллоидной частицы; η — вязкость среды; P — величина, связанная с объемом и формой частицы. Различные взаимные расположения жесткого диполя, мягкого диполя и оптической оси частицы будут отвечать незначительно разнящимся вариантам уравнения (1). Как видно, (1) связывает несколько весьма важных констант, характеризующих коллоидную частицу, часть из которых (геометрические константы) может быть определена иными методами (электронный микроскоп, седиментация). Это позволяет рассчитывать на определение методом вращающегося поля наиболее интересных — электрических — констант частицы.

4. Дадим грубую оценку порядка величины жесткого дипольного момента коллоидной частицы в водном растворе. Полагая, что величины вращательных моментов, связанных с жестким и мягким диполем, сравнимы, мы пренебрежем мягким моментом. Положим также $\sin \alpha = 1$ (погрешность, вносимая первым допущением, вычитается из погрешности, вносимой вторым). Тогда

$$\mu \approx \frac{\eta P \omega}{E}.$$

Подставляя $\eta = 0,01$ пуаз, $E = 1$ CGSE, $\omega = 200$ рад/сек (частота $\nu = 30$ гц) и принимая момент вращательного трения равным $8\pi r^3 \eta$ (т. е. приближенно пользуясь представлением о сферической частице с радиусом r), имеем, полагая $r = 0,5$ микрона, $\mu \approx 6 \cdot 10^{-12}$ CGSE. Поскольку молекулярные дипольные моменты имеют порядок 10^{-18} CGSE, мы видим, что коллоидные частицы обладают дипольными моментами, в миллионы раз превышающими моменты молекул.

Мы выставляем предположение, что природа этого жесткого дипольного момента коллоидных частиц заключается в спонтанной (в среднем униполярной) ориентации дипольных молекул воды*, адсорбированных на поверхности частицы, и сложении их моментов в результирующий момент. Величина последнего должна быть, разумеется, меньше арифметической суммы диполей воды. С этой точки зрения пленка воды на поверхности частицы может быть уподоблена двухмерному сегнетоэлектрику**. Нетрудно подсчитать, что на поверхности

* Или, быть может гидроксильных ионов OH^- .

** Существенно, что те же коллоидные частицы (например, графит) в неполярной среде (например, в четыреххлористом углероде) не дают в поле прямоугольных импульсов эффекта модуляции света, т. е. не обладают жестким дипольным моментом.

частицы с $r = 0,5$ микрон может уместиться $\approx 3 \cdot 10^7$ молекул воды. Арифметическая сумма их моментов равна $6 \cdot 10^{-11}$ CGSE. Считая, что их геометрическая сумма (за счет «фактора укладки») на порядок меньше, получаем как раз оцененную из опыта величину μ .

Существенно, что этот громадный дипольный момент должен приводить к наличию сильного поля вокруг частиц. Оценка показывает, что поле, способное сильно ориентировать окружающие частицы, будет иметь радиус действия в несколько микрон. Возможно, что указанные обстоятельства могут пролить свет на некоторые проблемы застудневания сравнительно разведенных коллоидных систем.

Поступило
11 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, ДАН, 66, 617 (1949).