

Н. А. Толстой
А. А. Спартаков

**ЭЛЕКТРООПТИКА
И МАГНИТООПТИКА
ДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО
С.-ПЕТЕРБУРГСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

С.-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н. А. ТОЛСТОЙ, А. А. СПАРТАКОВ

ЭЛЕКТРООПТИКА И МАГНИТООПТИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
ИЗДАТЕЛЬСТВО С.-ПЕТЕРБУРГСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
1996

УД 35.215.9+541.18.537+538.61:548.0
54

Редактор Т. В. Мызникова

Рецензенты: д-р физ.-мат. н. проф. С. Я. Френкель (Ин-т высокомолекулярных соединений РАН)
чл.-корр. РАН А. М. Бонч-Бруевич (НИИ физич. оптики лазеров информ.-оптич. систем им. С. И. Вавилова)

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского университета*

Толстой Н. А., Спартаков А. А.

Т. 54 Электрооптика и магнитооптика дисперсных систем. —
СПб: Издательство С.-Петербургского университета,
1996. 244 с. ISBN 5-288-01528-7

Монография содержит описание разработанных и внедренных авторами новых методов исследования электрических и магнитных свойств коллоидных частиц. В ней приводятся независимые доказательства существования громадного постоянного электрического дипольного момента коллоидных частиц, его универсальности, а также способы определения его величины и направления. Открытый и описанный авторами новый вид магнетизма — аромагнетизм — явление, отличающееся не только научной новизной, но и неожиданностью результатов, а также нетривиальностью теоретической интерпретации.

Книга рассчитана на специалистов в области коллоидной физико-химии, биофизики, биохимии.

Т $\frac{1708000000 - 163}{076(02) - 96}$ 114 — 96

ISBN 5-288-01528-7

© Н. А. Толстой, А. А. Спартаков, 1996
© Издательство С.-Петербургского университета, 1996

Магнитооптика и электрооптика коллоидов — область науки, в которой очень легко вызвать наблюдаемые эффекты и еще легче ничего в них не понять. Это и происходило в первой половине нашего века, когда коллоидной оптикой занимались преимущественно химики, использовавшие довольно бедные физические методы исследования и довольно шаткие методы интерпретации наблюдений. В качестве примера укажем, что в коллоидных суспензиях полвека изучали и измеряли двойное лучепреломление в электрическом и магнитном полях, так и не заметив, что основным, доминирующим видом наведенной оптической анизотропии в коллоидных суспензиях является дихроизм. Другой пример: электрические поля, прикладывавшиеся к суспензиям в плоском конденсаторе были синусоидальными — хорошо еще, если с варьируемой частотой, а то и просто с промышленной частотой 50 или 60 периодов в секунду. Расшифровка электрооптического ответа была сплошным произволом (не забудем, что суспензии всегда полидисперсны).

Обзорные работы к середине века (см., например, [142]) создавали впечатление совершенной запутанности физической картины: каждый коллоид был индивидуальным случаем, с химической спецификой. Из коллоидной химии не выкристаллизовывалась физика коллоидов.

Решившись посвятить себя исследованиям электро- и магнитооптики коллоидов с целью наведения ясности в этой области и, в меру возможности и удачи, установления хотя бы некоторых новых фундаментальных электрических, магнитных и оптических свойств коллоидных частиц, мы сформулировали следующую стратегию исследования: не жалеть никаких усилий для разработки и создания сколь угодно трудоемкой и сложной методики, если она способна обеспечить максимально простые и

ясные физические условия опытов и позволить интерпретировать экспериментальные результаты однозначно, количественно и совершенно достоверно; придумать и реализовать для этого специальные виды полей; стремиться к тому, чтобы найти в коллоидных системах свойства и явления, лишь в относительно малой степени зависящие от химизма системы, иными словами — развить коллоидную электро- и магнитооптику как главу коллоидной физики, а не коллоидной химии. Мы понимали, что выполнение этой программы решающим образом зависит от конкретных деталей и тонкостей методики. Поэтому не надо удивляться тому, что в монографии этим вопросам мы уделили необычно большое внимание.

Мы полагаем, что такой подход оправдал себя и “окупился” тем, что были открыты и достоверно исследованы два новых фундаментальных явления коллоидной физики: гигантский электрический диполь любых частиц в полярной среде и новый вид бесспинового постоянного магнетизма — аромагнетизм у частиц целого ряда ароматических веществ.

Этим двум явлениям (их можно назвать еще короче: поверхностный электрический домен и объемный аромагнитный домен) и посвящена данная монография.

ЭЛЕКТРООПТИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Раздел 1. ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛЯ

Глава 1. ДИСПЕРСИИ — ОБЪЕКТЫ, ИССЛЕДУЕМЫЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРО- И МАГНИТООПТИКИ

В макроскопическом представлении всякая жидкость есть изотропное тело (речь идет об объемных свойствах). Как только мы переходим к микроскопическому, т.е. молекулярному рассмотрению, мы сталкиваемся с анизотропным характером частиц, образующих жидкость: в громадном большинстве случаев молекулы не обладают сферической симметрией своих физико-химических (геометрических, электрических, оптических, структурно-химических и т.д.) свойств. Макроскопическая изотропность жидкости является следствием беспорядочной ориентации ее анизотропных элементов, т.е. такого, вызванного тепловым движением статистического усреднения, которое "смазывает" все элементарные анизотропные свойства.

Поскольку микроскопические молекулярные характеристики вещества имеют фундаментальный интерес, исследователями был разработан ряд методов их изучения, основанных на следующей идее: жидкость подвергается внешнему воздействию, в какой-то мере упорядочивающему ориентацию частиц, в результате чего жидкость как целое приобретает анизотропию. Эта макроанизотропия позволяет в той или иной мере судить об анизотропии самих молекул, что и является целью исследо-

вания. Среди этих методов можно выделить электро- и магнитооптические. Условием их применимости является, во-первых, наличие оптической (соответственно, электрической и магнитной) анизотропии, необходимой для того, чтобы *вызвать* ориентацию, во-вторых, наличие оптической анизотропии, необходимой для того, чтобы эту ориентацию можно было *наблюдать* по оптическим эффектам.

Возникновение оптической анизотропии в жидкости под действием электрического поля было впервые обнаружено Керром; теория этого явления была развита сначала П. Ланжевром (см. [154]) для неполярных веществ, затем М. Борном (см. [8]) для полярных. Согласно этой теории возникновение двойного лучепреломления (ДЛП) в электрическом поле обязано ориентации анизотропных молекул, т.е. основным условием существования явления Керра в том или ином веществе является анизотропия электрических и оптических свойств молекул.

Ориентация *дипольных* молекул полярной жидкости в электрическом поле приводит к макроскопической оптической анизотропии среды (ДЛП) в том случае, если сами молекулы оптически анизотропны. В случае *неполярных* молекул ориентация происходит вследствие анизотропии электрической поляризуемости: ось наибольшей электрической поляризуемости стремится стать параллельно вектору напряженности поля. Поскольку оси электрической и оптической поляризуемости, как правило, параллельны, возникает макроскопическая оптическая анизотропия, т.е. ДЛП.

Явление Коттона — Мутона аналогично явлению Керра (см. [127, 128]). Под действием магнитного поля молекулы ориентируются либо благодаря наличию парамагнитного момента (аналог электрического дипольного момента), либо благодаря анизотропии магнитной восприимчивости (аналог электрической поляризуемости). Магнитной анизотропии, как правило, сопутствуют оптическая анизотропия. Поэтому под действием магнитного поля так же, как и электрического, среда становится оптически анизотропной и возникает ДЛП. Теория и методика исследования явления Коттона — Мутона во всем аналогична теории явления Керра (см. [141, 152]). В теоретических работах оба эти явления часто рассматривают вместе, подставляя в формулы электрические либо соответствующие магнитные величины. Теория Ланжевена — Борна справедлива для эффекта

Коттона — Мутона (см. [155]) так же, как для эффекта Керра.

Таким образом, теории указанных явлений применительно к молекулярным ("чистым") жидкостям более или менее (а для газов полностью) разработаны. Главная задача таких теорий, как уже сказано, — связать наблюдаемую макроскопическую величину (величину двойного лучепреломления) с молекулярными константами вещества. Если с количественной стороны согласие теории с опытом оставляет желать много лучшего, то сам основной механизм явлений ориентации во внешних полях может считаться вполне выясненным. Причины количественного расхождения теории с опытом связаны прежде всего с трудностью учета межмолекулярного взаимодействия. В тех случаях, когда удавалось произвести опыты в газовой фазе (работы школы Стюарта по явлению Керра в газах), согласие теории с опытом оказывалось превосходным.

Изучение этих явлений, наблюдавшихся в молекулярных жидкостях, было затем перенесено на дисперсии, т.е. на коллоидные системы (золи, суспензии); этим объектам и посвящена настоящая монография. Для них предлагались аналогичные теории (см., например, [146]), связывающие свойства наведенной анизотропии коллоидного раствора как целого с физико-химическими свойствами дисперсионной среды и природой дисперсной фазы. Будучи построены, по существу, на основе тех же представлений, что и теории наведенной анизотропии молекулярных жидкостей, "коллоидные" теории имеют некоторые особенности, делающие их в одних отношениях более простыми, а в других, более сложными, чем "молекулярные" теории.

§ 1. Роль броуновского движения. Появление оптической анизотропии у коллоидного раствора в поле обусловлено ориентацией оптически анизотропных частичек. Тепловое движение (вращательное броуновское движение) стремится нарушить эту ориентацию. В отличие от молекулярных жидкостей, для которых энергия теплового движения много больше энергии, приобретаемой молекулой в электрическом и магнитном полях, в коллоидных жидкостях эти энергии могут быть по крайней мере сравнимы; более того, уже при умеренных полях и не слишком малых частицах энергия частицы в поле может значительно превосходить ее kT . Это приводит к двум следствиям: 1) ориентация частиц может приближаться к состоянию насыщения, т.е. может быть почти полной (заметим, что для молекулярных жид-

костей, таких резко полярных, как, например, нитробензол, предельная степень ориентированности, которая может быть получена в электрических полях на границе значений, отвечающих пробой жидкости, составляет примерно 1%); 2) при исследовании кинетики ориентации (т.е. при изучении процессов установления ориентации в переменном электрическом или магнитном полях) мы вправе рассматривать движение коллоидной частицы в значительной степени как *механическое*, т.е. пользоваться уравнениями движения макроскопического тела в вязкой среде. Напротив, вызванное включением электрического и магнитного полей поведение молекулы в молекулярной жидкости такими уравнениями не описывается: можно назвать такое движение чисто статистическим. Заметим попутно, что при изучении поведения частиц коллоидного размера можем пренебречь явлениями механической инерции вследствие малости момента инерции частицы. Физически это означает, что движение будет носить всегда релаксационный, а не колебательный характер, математически, — что движение будет описываться дифференциальными уравнениями не второго, а первого порядка.

§ 2. Роль взаимодействий. Рассматривая коллоидную частицу как малое, но макроскопическое тело в среде, которой приписываются свойства континуума (жидкость, газ), мы получаем возможность трактовать поведение коллоидных частиц в поле как поведение независимых тел (при достаточном разбавлении коллоидного раствора; вопрос о том, где находится граница такого разбавления не может быть решен заранее). Влияние среды при этом учитывается через макроскопические параметры (вязкость, показатель преломления и т.д.). Таким образом, с этой точки зрения коллоидные теории имеют "квазигазовый" характер.

§ 3. Количественные факторы. Не менее важны отличия наведенной анизотропии в коллоидных системах по сравнению с молекулярными в отношении самих величин эффектов анизотропии и длительностей времен релаксации. То, что величина анизотропии в коллоидном растворе может, при той же напряженности поля, на много порядков превышать анизотропию молекулярной жидкости, разумеется, объясняется уменьшением дезориентирующей роли броуновского движения при переходе к более крупным частицам. Практически это означает возможность изучать электро- и магнитооптические явления в типич-

ных коллоидах при сравнительно слабых полях ($10^1 \div 10^3$ В/см для электрических и $10^2 \div 10^3$ Э — для магнитных полей). Не менее существенным является резкое увеличение времен релаксации (дезориентации) наведенной анизотропии: в случае коллоидов они попадают в интервал порядка $10 \div 10^{-5}$ с, что делает задачу измерения времени релаксации достаточно простой.

§ 4. Побочные явления. При наложении на коллоидный раствор электрического поля могут, вообще говоря, иметь место различные осложнения. Так, например, электрофоретические и электроосмотические движения могли бы сами быть дополнительными факторами ориентации, находящимися в кооперации или конкуренции с непосредственным, ориентирующим частицу, действием поля [142]. Явления поляризации электродов, создающих в жидкости поле, могут вносить количественные и временные (при переменных полях) искажения поля. Наконец, коагулирующее действие тока, проходящего через коллоидный раствор (являющегося всегда в какой-то степени электролитом), может вызвать необратимые изменения изучаемой системы.

Если говорить о магнитооптическом явлении в коллоиде, то здесь ситуация в целом более проста. Сколько-нибудь сильное постоянное электрическое поле прикладывать к коллоидному раствору нельзя, а магнитное — можно. В магнитном поле не существует ни одного из явлений, аналогичных вышеупомянутым. Следует отметить, что наблюдаемые магнитооптические эффекты могут значительно превосходить по отношению сигнал/шум электрооптические эффекты, вопреки ошибочному утверждению, высказанному В. Хеллером (см. [142]).

§ 5. Полидисперсность и полиморфность. В подавляющем большинстве случаев коллоидные частицы данного раствора имеют различные размеры (полидисперсность). Для несферических частиц сюда прибавляются вариации форм (полиморфность). Если получение достаточно монодисперсных сферических частиц в принципе возможно (например, [198]) путем многократного фракционного центрифугирования, то выделение мономорфных частиц практически невозможно. Полидисперсность и полиморфность должны чрезвычайно затруднять количественное сопоставление теории с опытом. Затруднения возникают по двум линиям: 1) геометрические вариации частиц означают вариации моментов сил, действующих на частицы со стороны поля, дело осложняется еще и тем, что эти силы могут быть свя-

заны как с объемными, так и с поверхностными свойствами частицы; при вариации размеров частицы, даже при сохранении формы, относительная роль объемных и поверхностных сил изменяется; 2) из того, что нам известно об оптических свойствах сферических частиц с размерами, сравнимыми с λ (теория Ми и эксперименты с монодисперсными золями), вытекает, что даже самые незначительные вариации размеров частиц могут резко сказываться на оптических свойствах этих систем.

Таким образом, даже если бы мы располагали полной теорией электро- и магнитооптической анизотропии, с одной стороны, и необходимыми данными опыта, с другой, нам бы пришлось для сопоставления теории и опыта проделать обширную и весьма деликатную работу по оценке того, какие выводы теории удерживаются после небрежных усреднений и "размытия" и какие должны быть отброшены. Такие же оценки должны быть сделаны и по отношению к опыту, чтобы понять, какая его часть связана со специфическими влияниями полидисперсности и полиморфности: мы имеем в виду, например, возможность существования в реальном коллоидном растворе нескольких преимущественных групп размеров и форм; такой случай вносит специфику, которая, разумеется, должна быть учтена при сопоставлении опыта и теории. Современные машинные способы расчетов и обработки результатов эксперимента позволяют в определенной степени продвинуться в решении ряда вопросов, связанных с преодолением названных трудностей. Здесь следует отметить, в первую очередь, теоретические и экспериментальные результаты, полученные в работах [15–17, 21, 102, 106].

§ 6. Оптические явления. Оптическая анизотропия коллоидных дисперсий, возникающая при наложении на них электрического или магнитного поля, всегда связана с образованием некоторой упорядоченности в расположении осей дисперсных частиц. Оптические явления зависят от направления поляризации падающего света относительно направления упорядоченности в данной системе. Электро- и магнитооптические явления, наведенные в дисперсных системах, могут характеризоваться анизотропией поглощения, рассеяния и коэффициента преломления света, известных соответственно как консумптивный и консервативный дихроизм (дитиндализм) и двулучевое преломление.

Оптическая гетерогенность коллоидного раствора создает специфические и порой весьма существенные трудности для ин-

терпретации электро- и магнитооптических явлений. Действительно, молекулярная жидкость оптически гомогенна, ибо средний период ее структуры много меньше длины волны света. Методы оптики гомогенных сред сравнительно хорошо разработаны. Другая крайность — макроскопические (гладкие) тела, по отношению к которым можно говорить о "гомогенности" структуры света (λ много меньше размеров тела), и которая описывается методами лучевой оптики. Частицы золь и суспензий лежат как раз вокруг пограничной области — их размеры сравнимы с λ . К этому надо прибавить, что электро- и магнитооптическая анизотропия могут наблюдаться в принципе только у несферических ("анизодимENSIONАЛЬНЫХ") частиц. Несмотря на ряд достижений в оптике "малых" тел (работы Д. Рэлея, Г. Ми, П. Дебая, Р. Ганса, В. В. Шулейкина, К. С. Шифрина и др.), мы не располагаем ясными данными об оптических, в частности поляризационных, свойствах несферических частиц с размерами порядка λ .^{*} Следовательно, мы не можем заранее ответить на вопрос, в чем, собственно, заключается анизотропия, введенная в коллоидном растворе полем. Ответ может дать только опыт.

§ 7. Основной электрооптический опыт. Впервые об изучении электрооптического явления в коллоидах сообщено в 1915 г. в работах Х. Диссельхорста, Х. Фрейндлиха и В. Леонхарта (см. [134]). Затем последовали работы Х. Круита (см. [153]) и К. Бергхольма (см. [123]). Однако систематические исследования электрооптических явлений в коллоидах начались только в конце 40-х годов после опубликования работ Н. А. Толстого и П. П. Феофилова (см. [89]) в 1949 г., в которых описывались опыты, приведшие к довольно неожиданным результатам,

^{*}Теория Д. Рэлея (см. [181,182]) относится к сферическим частицам с размерами, много меньшими, чем λ . Теория А. Лява (см. [157]) и Г. Ми (см. [163]) относится к сферическим частицам любых размеров. Ряд исследователей дали приближенные теории для больших сферических частиц (Д. Стреттон и Х. Хаутон (см. [197]), Х. Блюмер (см. [124]), Г. Иобст (см. [150]), В. В. Шулейкин (см. [115]), К. С. Шифрин (см. [113])). Для эллипсоидов любого размера имеются формулы Ф. Меглиха (см. [158]). Теория Р. Ганса (см. [140]) относится к двойному лучепреломлению эллипсоидов, очень малых по сравнению с λ . Теория К. С. Шифрина относится к рассеянию света столь же малыми эллипсоидами. Эллипсоиды с размерами $\approx \lambda$ рассматривал А. В. Шатилов (см. [110,111]), а тела произвольной формы — Л. С. Ивлев, О. М. Коростина и В. П. Романов (см. [42], а также [12,41]).

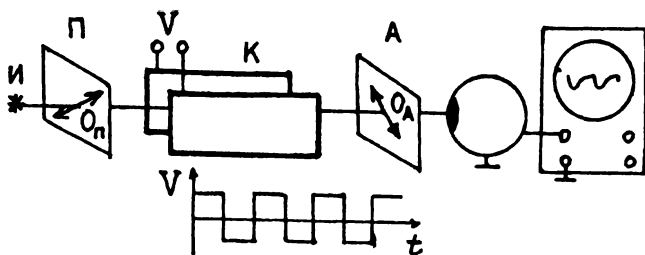


Рис. 1.

послужившим толчком для заметного обострения интереса исследователей как в нашей стране, так и за рубежом к электрооптическим (а впоследствии и к магнитооптическим) явлениям в дисперсных системах.

Основная схема опыта ясна из рис.1. Луч света от источника (И) поляризуется поляризатором (П) и проходит через кювету с плоским конденсатором (К), наполненную коллоидным раствором. Далее свет проходит через анализатор (А) и попадает на фотоэлемент, сигналы которого регистрируются на экране осциллографа. Регистрирующая часть установки отмечает только изменения количества света, проходящего сквозь раствор.

Если поляризатор и анализатор скрещены (будем называть их поляроидами) и их оптические оси O_p и O_a образуют углы в 45° с направлением вектора напряженности электрического поля в конденсаторе, то такая схема предназначена для регистрации двойного лучепреломления, экспериментально проявляющегося в том, что свет проходит через скрещенные поляроиды. Этот вид оптической анизотропии, как известно, означает, что световое колебание, поляризованное вдоль вектора поля, распространяется с иной скоростью, чем колебание, поляризованное поперек вектора поля. В подавляющем большинстве описанных ранее опытов по электрооптическим явлениям в коллоидах измерялось именно ДЛП, т.е. использовались два поляроида: П и А. Если коллоидный раствор в поле обладает, кроме ДЛП, еще и дихроизмом (т.е. световое колебание, поляризованное вдоль вектора поля, поглощается или ослабляется иначе, чем световое колебание, поляризованное перпендикулярно век-

тору поля), то непосредственные измерения ДЛП могут быть чрезвычайно сильно искажены, так как дихроизм экспериментально также проявляется в том, что свет проходит сквозь скрещенные поляроиды П и А даже при отсутствии всякого ДЛП. Это обстоятельство, к сожалению, во многих работах не учитывалось и считалось самоочевидным, что измеряемый эффект есть чистое ДЛП. Поэтому результаты приводимых опытов лишены, вообще говоря, смысла (см., например, [142]).

Наши опыты (см. [91]) приводят к совершенно иному выводу: основным, наиболее резко выраженным видом электрооптической анизотропии во всех исследованных дисперсиях является дихроизм. (Все сказанное здесь в такой же степени справедливо и для магнитооптических явлений в дисперсиях.) Дело в том, что изменения светового потока, попадающего на фотоэлемент, наиболее эффективно регистрируются при *удалении* второго поляроида (например, А). Разумеется, никакое ДЛП при этом уже не может повлиять на изменение светового потока. Поэтому наблюдаемое изменение светового потока, возникающее при любом изменении электрического поля, *в опыте с одним поляроидом* связано исключительно с дихроизмом.

Поскольку из общих соображений симметрии главная ось электрооптической анизотропии должна быть параллельна вектору поля, регистрация дихроизма должна быть наиболее эффективна при ориентации оси поляризатора параллельно или перпендикулярно вектору поля (а не под углом в 45° к нему). Опыт в точности подтверждает это.

Итак, в качестве основного электрооптического явления в коллоидах целесообразно изучать анизотропию экстинкции проходящего света, т.е. дихроизм.

Двойное лучепреломление, изучавшееся большинством исследователей, есть, в общем, слабое побочное явление. Сказанное, во всяком случае, справедливо для коллоидов с частицами, не слишком мелкими по сравнению с λ .

Эффект двойного лучепреломления наблюдался исследователями в разнообразных суспензиях анизометричных коллоидных частиц при наложении на коллоид как синусоидального электрического поля (Х. Мюллер (см. [156]) наблюдал его в растворе вируса табачной мозаики (ВТМ), Х. Мюллер (см. [165]), Ф. Нортон (см. [169]) и Э. В. Шпольский (см. [114]) — в водных растворах бентонита), так и переменного импульсного (напри-

мер, К. О'Конски и Б. Зимм (см. [173]), а также Р. Петкович (см. [174]) — в растворах ВТМ, Г. А. Дворкин и Е. Л. Голуб (см. [31, 32]) — в растворах ДНК, Х. Бенуа (см. [122]) — в растворах тимонуклеиновой кислоты). Во многих из опытов основным эффектом, несомненно, был дихроизм, а не ДЛП, как полагали авторы этих и ряда других работ (см., например, также публикации [51, 64, 119–121, 125, 131, 141, 143, 170–172, 185–187]).

В работах [107, 108] В. Н. Цветков и М. А. Сосинский изучали магнитооптическое явление ряда коллоидных систем, сочетая ДЛП и дихроизм в постоянном магнитном поле (см. также [199, 200]) и метод вращающегося магнитного поля с ДЛП в потоке. Для достаточно монодисперсных систем им удалось получить хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных (магнитные и ориентационные параметры частиц). Результаты, полученные двумя различными методами (магнито- и динамооптическим), оказались хорошо совпадающими. В то же время для менее однородных по размерам и массам дисперсных систем экспериментальные параметры вели себя иначе, чем теоретически предсказуемые. Авторы объяснили это полидисперсностью исследуемых систем. (То, что указанное, по существу, решающее обстоятельство, т.е. доминирующий дихроизм, ускользнуло от внимания предшествующих исследователей, связано, по-видимому, с тем, что большинство старых работ по электрооптике делалось визуальным методом. Схема с одним поляроидом в этом случае не применима, так как изменения светового потока происходят на фоне сильного неизменяющегося светового потока, ослепляющего глаз. В случае же применения объективной методики (с фотоэлементом) сигнал от светового фона легко устраняется простейшими приемами.)

Перейдем к описанию дальнейших результатов основного опыта. При наложении на конденсатор поля электрических прямоугольных импульсов Π_1 средняя величина светового потока изменяется, т.е. раствор становится менее или более прозрачным и наблюдается модуляция света с периодом, равным половине периода поля Π_1 . Оба эти эффекта, стационарный и модуляционный, почти всегда существенно зависят от ориентации поляроида, т.е. от того, поляризован ли луч света вдоль или поперек вектора поля. На рис. 2 изображены кривые модуляции света при сравнительно высоких (а) и сравнительно низких (б) частотах поля.

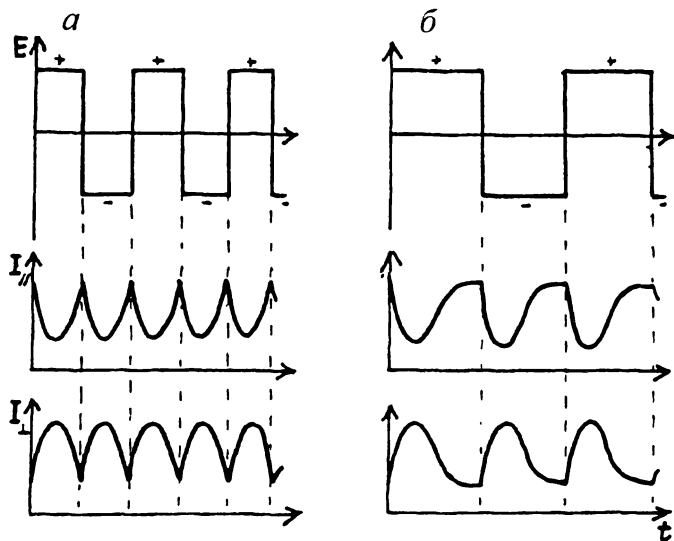


Рис. 2.

Как видно из рисунка, кривая модуляции света в моменты смены знака поля не только испытывает резкий излом, но самый процесс нарастания прозрачности (или непрозрачности) раствора немедленно сменяется процессом ее спадания. Если кривая модуляции каким-то образом отражает процесс изменения ориентации коллоидных частиц, то мы должны заключить, что после каждой смены знака поля ориентация начинает изменять свое направление. Другими словами, если данная коллоидная частица вращалась под действием поля в каком-то направлении, то после мгновенной смены знака поля она мгновенно изменяет направление своего вращения на обратное. Из этого непосредственно вытекает важнейшее заключение (см. [98]) об электрической структуре коллоидной частицы: коллоидная частица в воде обладает жестким (перманентным) дипольным моментом значительной величины. Приведем доказательство от противного.

Действительно, пусть мы имеем несферическую коллоидную частицу, не имеющую постоянного дипольного момента (в слу-

чае сферических изотропных частиц мы бы в принципе не могли наблюдать никакой наведенной оптической анизотропии).

1. Вращательный момент, испытываемый несферической частицей в электрическом поле, зависит от ее формы, размера и разности диэлектрических постоянных частицы и среды.

Частицы всегда, вне зависимости от знака разности диэлектрических постоянных частицы и среды, будут стремиться стать своей наиболее длинной осью вдоль вектора поля [197]. Вращательный момент пропорционален квадрату напряженности поля E^2 и, следовательно, при смене знака поля направление вращательного момента не изменится.

2. Вращательный момент может быть обусловлен анизотропией электрической поляризуемости коллоидной частицы (например, если частица является электрически анизотропным кристалликом). В этом случае вращательный момент также пропорционален E^2 и не меняет знака при смене знака поля. Частица стремится стать осью своей наибольшей поляризуемости вдоль вектора поля.

3. Вращательный момент может также быть вызван анизотропной поляризуемостью электрического двойного слоя, окружающего частицу. К этому случаю снова относится все вышесказанное.

Во всех трех случаях частица приобретает в электрическом поле наведенный дипольный момент. При смене знака поля этот наведенный диполь также изменяет знак (практически безынерционно), и направление механического вращательного момента остается поэтому неизменным. Приведенные рассуждения сохраняют силу и при совместном существовании всех рассмотренных причин неполярной ориентации.

Таким образом, в электрическом поле Π_1 все факторы *неполярной* ориентации могут вызвать только стационарную ориентацию и *не могут* обусловить модуляции света, связанной с изменением ориентации. Следовательно, единственным фактором, обуславливающим переориентацию частицы при смене знака поля, может быть постоянный дипольный момент коллоидной частицы. В этом случае знак вращательного момента изменяется вместе со знаком поля.

Итак, мы видим, что самый факт модуляции света коллоидным раствором в поле Π_1 служит однозначным прямым доказательством наличия у частиц постоянного диполя (см. также

гл.2). Отсюда понятны громадные преимущества использования поля специального вида вместо обычных синусоидальных полей, использовавшихся ранее. Модуляция света в синусоидальном поле ничего бы не доказывала, она всегда могла бы быть приписана тепловой дезориентации частиц в периоды ослабления поля.

§ 8. Постоянный электрический дипольный момент — фундаментальное свойство диспергированных частиц. Идея о существовании постоянного электрического дипольного момента коллоидных частиц в воде была высказана впервые Н. А. Толстым и П. П. Феофиловым в 1949 году (см. [89]), а несколько лет спустя Н. А. Толстой выдвинул гипотезу о физической природе такого диполя, согласно которой он обусловлен униполярной ориентацией дипольных молекул дисперсионной среды в поверхностном мономолекулярном слое под некоторым углом к поверхности частицы (см. [98]). Неожиданно громадной оказалась величина этого диполя; по грубым оценкам, сделанным Толстым для коллоидной частицы микронного размера, она равняется миллионам дебаев, т.е. в миллионы раз превышает дипольные моменты молекул воды.

Обнаружение постоянного дипольного момента дисперсных частиц имеет фундаментальное значение для коллоидной науки. Однако безупречное доказательство существования постоянного диполя частиц оказалось методически очень сложной задачей. Она окончательно решена в результате систематических исследований авторов и их сотрудников в течение более чем тридцати лет. Достоверность существования постоянного электрического диполя дисперсных частиц в полярной среде, его физическая природа, механизм его формирования и необходимые условия его возникновения не вызывают сомнений. За последние 15 лет многие наши и зарубежные исследователи на частных примерах подтвердили как универсальные результаты, ранее сформулированные авторами публикации [91]. Интересно отметить, что только четверть века спустя после того, как Н. А. Толстым была сформулирована гипотеза образования постоянного диполя у частиц, появляются теоретические работы, развивающие ту же самую концепцию. Так, в работе Ж. Парсона [176] показано статистическим методом, что на свободной поверхности жидкости нарушается не только трансляционная, но и ориентационная симметрия, в част-

ности палочкообразные молекулы ориентируются в плоскости поверхности. Теоретическое обоснование возникновения постоянного диполя дано в работах Б. В. Дерягина, Ю. В. Шулепова, И. Р. Юхновского (см. [33, 116, 206]). Авторы построили теорию спонтанной поверхностной поляризации (образование постоянного электрического дипольного момента) при адсорбции полярных молекул на поверхности частицы. Согласно этой теории при достаточно большой плотности адсорбированных молекул поверхность может приобретать тангенциальную составляющую вектора поляризации (постоянный продольный дипольный момент), которая возрастает при увеличении концентрации и величины дипольного момента адсорбированных молекул и убывает с увеличением энергии, зависящей от угла наклона адсорбированных молекул к поверхности. Эта теория подтверждает гипотезу о природе электрического постоянного дипольного момента как результата униполярной ориентации полярных молекул дисперсионной среды, прилегающих к поверхности дисперсных частиц.

Следует, однако, заметить, что этим теоретическим работам предшествовали численные машинные расчеты по методу Монте-Карло, выполненные нашей группой (см. [88,106]) на модели с дипольными "палочками". Расчеты подтвердили возникновение спонтанной односторонней ориентации дипольных молекул на поверхности частицы.

Значительная часть экспериментальных работ по электрооптике коллоидов выполнена давно сложившимися научными школами или отдельными научными лабораториями в Болгарии, Англии, США, Франции, Германии. Ряд исследовательских работ в этом направлении выполнен в нашей стране. Если иметь в виду (как один из исследовательских аспектов этих работ) постоянный диполь дисперсных частиц, то его существование является твердо установленным. При этом в качестве объектов исследования брались дисперсные частицы различного происхождения, размера и формы. Величины удельных дипольных моментов, рассчитанных на единицу поверхности (по результатам, приводимым в публикациях), согласуются с оценками, полученными ранее Н. А. Толстым с сотрудниками. В качестве примера приведем некоторые из них. Х. Коес (см. [151]), изучая водные суспензии Al_2O_3 ($r \simeq 0,062$ мкм) и каолина ($r \simeq 0,068$ мкм), нашел для этих частиц значения постоянных

дипольных моментов, равные соответственно $(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-15}$ и $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$ ед. СГСЭ. Серия работ выполнена Б. Дженнингсом (см. [146–149]) с соавторами, постоянный диполь у исследуемых частиц предполагается самоочевидным, в тех же случаях, когда он измерялся, его значение (например, в публикации [148]) соответствовало общепринятому. Е. Фредерикс и К. Хоуссер (см. [139]), отмечая решающую роль советских достижений в области электрооптики коллоидов, приводят значения постоянных диполей для целого ряда частиц биологического происхождения, таких, как вирус табачной мозаики ($10^4 \div 10^5$ Д), бактериофаг Т-2 (57200 Д для частицы размером 200 нм и 64400 Д — для 348 нм), коллаген ($1,5 \cdot 10^4$ Д), F-актин (11000 Д), амилозидные комплексы ($12000 \div 15000$ Д) и т. д. Ж. Бернего, Б. Роукс и Д. Хербэг (см. [138]) определили постоянный диполь как у мономера, так и у агрегатов коллагена (10^4 Д). В различных монографиях, обзорах и статьях (см., например, [74–79, 81, 82, 192–196]), ведущий болгарский электрооптик С. П. Стоилов, касаясь тематики электрооптических исследований коллоидов, отмечает приоритет нашей группы не только в открытии постоянного диполя дисперсных частиц, но и в доказательстве универсальности механизма формирования диполя в полярных средах. М. Р. Волярович и Е. И. Гуткин (см. [24]) обнаружили постоянный диполь у частиц гуминовых зольей, Б. Д. Бабенков (см. [2]) рассматривает технологические процессы фильтрования с учетом определяющего влияния постоянного дипольного момента дисперсных частиц, С. С. Духин (см. [34, 35, 135]), отмечая интерес к природе постоянного диполя, высказывает соображения о влиянии двойного слоя на постоянный диполь. Затронутым здесь вопросам посвящен также и ряд других теоретических и экспериментальных работ — см. публикации [126, 129, 130, 136, 137, 160, 164, 207].

Тематика вопросов, с которой имеет дело коллоидная электро- и магнитооптика, достаточно широка и разнообразна. Она касается размеров и формы частиц (геометрических характеристик); анизотропии экстинкции частиц (оптических характеристик); энергетики образования постоянного электрического диполя частиц (электрических характеристик); наконец, магнитных свойств частиц (их магнитных характеристик).

Решение поставленных вопросов потребовало разработки и создания целого ряда нестационарных методов исследования

дисперсных систем с использованием разнообразных специфических электрических и магнитных полей как факторов, создающих наведенную анизотропию в исследуемых дисперсиях.

Разработанные методы и сконструированные и построенные для их реализации оригинальные приборы и установки, с помощью которых были получены все экспериментальные результаты, подробно описываются в настоящей монографии. Рассмотрение начнем с изложения электрооптических методов исследования дисперсных систем.

Глава 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В КОЛЛОИДАХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ИМПУЛЬСОВ ПЕРВОГО РОДА И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ МОДУЛЯЦИОННЫХ КРИВЫХ

Эта глава посвящена описанию средств исследования коллоидов в поле прямоугольных импульсов первого рода Π_1 [91]. Здесь же даны обзор и первоначальная классификация основных типов эффекта модуляции света, наблюдавшихся в ряде коллоидных суспензий. Перечень коллоидных растворов, в которых наблюдались электрооптические явления, дает представление о распространенности и универсальности этих явлений.

Поскольку методические детали играют в описываемых исследованиях существенную, а нередко и решающую роль, они будут изложены с некоторыми подробностями, облегчающими воспроизведение экспериментов в этой области.

§ 1. Общая схема установки. На рис. 3 изображена блок-схема установки для исследования электрооптических явлений в полях Π_1 и Π_2 [91, 93]. Источник света (И) — лампа накаливания с концентрированным светящимся телом или в ряде случаев циркониевая лампа ДАЦ-50. Применение ртутной лампы сверхвысокого давления возможно только с электронным стабилизатором светового потока [87]. Лампы питаются постоянным током от динамомашины с буферным стабилизирующим аккумулятором. Свет от лампы собирается длиннофокусной ахроматической линзой в середину кюветы с исследуемым раствором, предварительно проходя через поляризатор (П) (поляроид, установленный на лимбе) и светофильтр (СФ) (или иное монохроматизирующее устройство). Плоскопараллельные электроды (К) создают в растворе необходимое электрическое поле. Далее свет поступает на фотоэлемент ФЭ-1 (сменный, с сурьмяно-цезиевым и с оксидно-цезиевым фотокатодом), сигналы с которого усиливаются предварительным усилителем (У), питаемым (для устранения 50-периодной наводки на сигнал) сухой анодной батареей (АБ) и аккумулятором накала (АК). Усиленные сигналы могут быть ослаблены ступенчатым калиброванным делителем (Д) и попадают на вертикальный вход осциллографа.

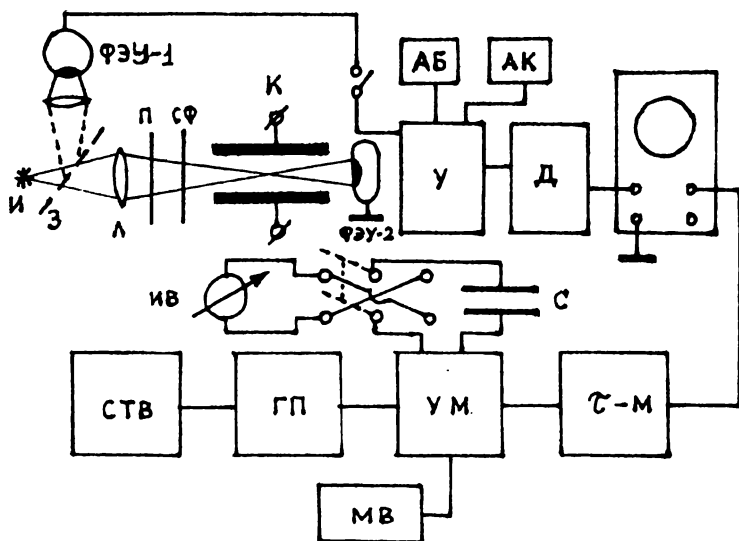


Рис. 3.

Генератор прямоугольных импульсов (ГП) питается выпрямителем с электронной стабилизацией (СТВ) и дает импульсы P_1 и P_2 , которые усиливаются усилителем мощности (УМ), питаемым мощным газотронным выпрямителем (МВ). Усиленные импульсы поступают через разделительную емкость (С) (блок бумагомасляных конденсаторов в 700 мкФ) и переключатель полярности на электроды. Катодный вольтметр (КВ) измеряет на них напряжение. С другой стороны, П-импульсы направляются через интегрирующую RC -цепь (τ -метр) и, превратившись в экспоненциальные импульсы с определенной, регулируемой постоянной времени $\tau = RC$, поступают на горизонтальный вход осциллографа, где они осуществляют развертку изучаемых кривых модуляции (вправо/влево) по экспоненциальному (в частности, при больших τ — по линейному) закону. В ряде случаев также используется внутренняя (линейная) собственная развертка осциллографа (в одну сторону).

Полупрозрачное зеркало (З) отводит часть рабочего пучка света на второй фотоэлемент ФЭ-2, который может быть исполь-

зован для стабилизации источника света (электронный стабилизатор с обратной связью по свету [87] или для работы совместно с ФЭ-1 по дифференциальной схеме при изучении стационарных изменений прозрачности. В последнем случае рабочий пучок дополнительно модулируется обтюратором или питанием источника света переменным током.

§ 2. Кювета с электродами. Кювета представляет собой открытый прямоугольный сосуд, стеклянный или плексигласовый, размером $60 \times 25 \times 20$ мм. В торцах кюветы сделаны круглые отверстия диаметром 8 мм, заклеенные стеклянными окошками, лишенными натяжений сверху. Электроды из массивного никеля или платины сделаны в виде отдельного блока и вводятся в кювету сверху. Электроды и кювета крепятся на столике, который может плавно перемещаться. Зазор между электродами может плавно изменяться с помощью дифференциального винта в пределах от 0 до 12 мм; симметричность электродов относительно светового пучка при этом не нарушается.

§ 3. Приемная часть. Использование фотоэлемента с предварительным усилителем (а не фотоумножителя) для регистрации кривых модуляции света оказалось почти во всех случаях целесообразным ввиду наличия, как правило, большой постоянной составляющей света, особенно в малоконцентрированных растворах (последняя вызывает резкие искажения формы сигналов вследствие нелинейности люксамперной характеристики фотоумножителей при сколько-нибудь интенсивном световом потоке; линейность фотоэлемента при уменьшении сопротивления цепи, в которую он включен, безгранична).

Поскольку форма кривых модуляции света является основным предметом изучения в описываемых опытах, к переходной характеристике предварительного усилителя (рис. 4, а) предъявляются высокие требования, особенно в области низких частот (хорошая передача "столиков" прямоугольных импульсов низкой частоты). Усилитель имеет значительную отрицательную обратную связь и глубокую низкочастотную коррекцию. Его коэффициент усиления составлял 100, что совместно с осциллографом давало общий коэффициент усиления, равный $2 \cdot 10^5$; частотная характеристика усилителя горизонтальна от ~ 2 Гц до 1 МГц.

В работе использовался также, отдельно или в сочетании с описанным, усилитель со сходными параметрами, схема кото-

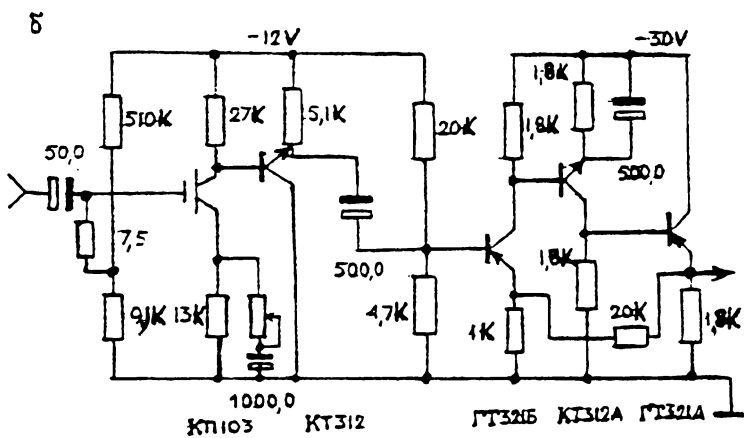
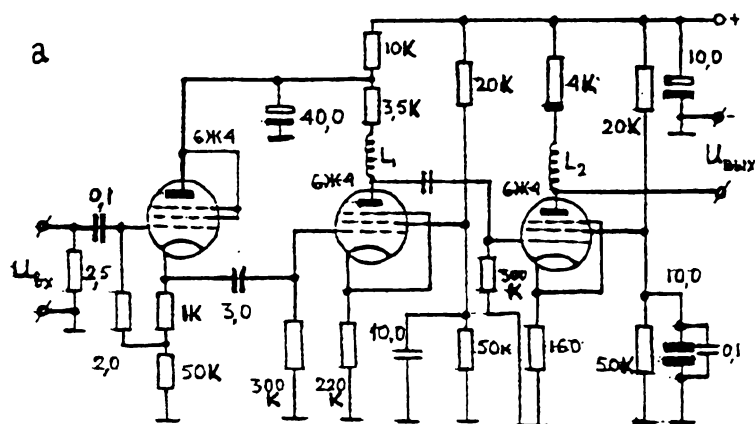


Рис. 4.

рого приведена на рис. 4, б, а также промышленные усилители постоянного тока с предварительно встроенными в них специальными схемами для компенсации большой постоянной составляющей исследуемого сигнала.

Для изменения спектрального состава света, проходящего сквозь коллоид, использовались, в частности, ртутные лампы

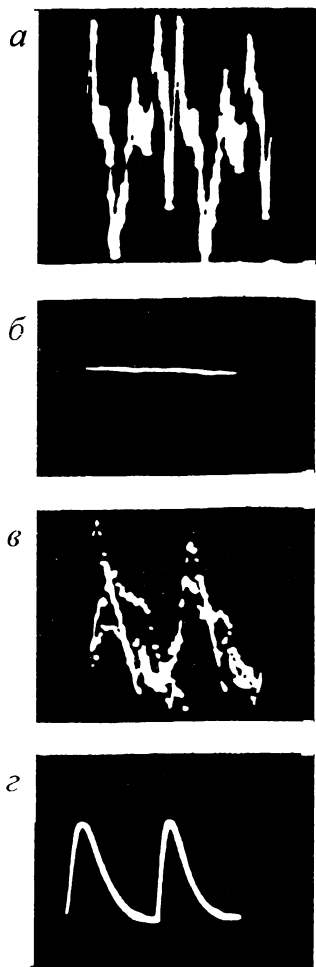
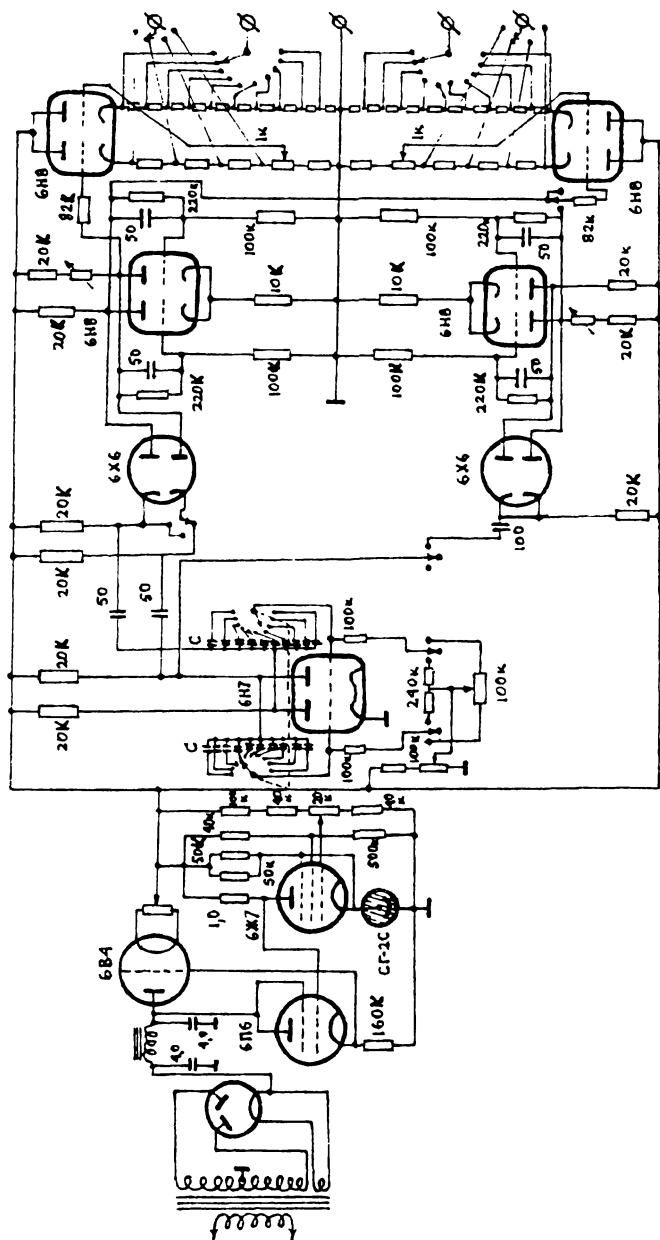


Рис. 6.

сверхвысокого давления. Хорошо известно, что такие лампы имеют весьма высокий уровень шумов, который вместе с шумами электронных усилителей может в значительной степени маскировать исследуемый сигнал. Для подавления шумов лампы был разработан электронный стабилизатор светового потока [87] (рис. 5).

Эффективность работы такого стабилизатора иллюстрируют осциллограммы светового потока лампы при ее работе без стабилизатора (рис. 6, а) и со стабилизатором (рис. 6, б), а также исследуемый электрооптический эффект без стабилизатора (рис. 6, в) и тот же эффект при работе со стабилизатором (рис. 6, г).

Для выделения полезного сигнала из шумов можно использовать также современные способы накопления сигнала с электронной автоматикой [16, 17, 106], однако коллоидные растворы могут обладать заметной электропроводностью (особенно сильно проявляющейся при выяснении влияния различных химических добавок на электрооптические свойства коллоидов), и неизбежное при использовании накопления сигнала



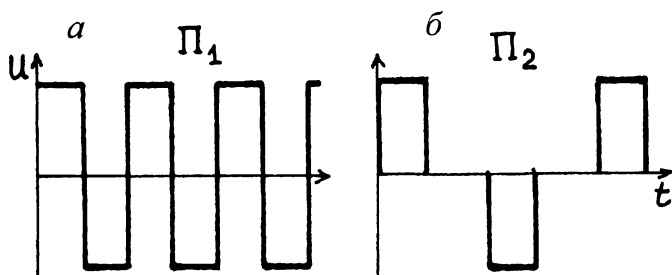


Рис. 8.

многократное или длительное воздействие электрического поля в этом случае недопустимо; в то же время отчетливая регистрация "чистой" модуляционной кривой получается уже при кратковременном и однократном воздействии поля на коллоид без его разрушения, если использовать стабилизатор светового потока.

§ 4. Генератор импульсов. В основу методики получения электрических прямоугольных импульсов напряжения положена схема генератора, предложенная А. М. Бонч-Бруевичем (см. [9]) — рис. 7. В зависимости от характера исследования построенный генератор может работать в разных режимах, позволяя получать как симметричные П-импульсы первого рода со скважностью, равной 0,5, так и несимметричные со скважностью, варьируемой по желанию в пределах от 0,01 до 0,5. Кроме того, схема генератора позволяет формировать П-импульсы второго рода также с переменной скважностью, необходимые при некоторых исследованиях. Форма импульсов Π_1 и Π_2 показана на рис. 8.

Амплитуда импульсов, даваемых генератором, достигает 120 В (при двухтактном включении только первых повторителей) или 240 В (двухтактное включение после вторых повторителей). Внутреннее сопротивление генератора во втором случае — 300 Ом, в первом случае — значительно больше. Амплитуда импульсов и их частота могут воспроизводимо варьироваться с помощью мелкоступенчатых переключателей. Частота импульсов меняется от малых долей герца до 10 кГц. Существен-

но, что благодаря триггерной схеме, амплитуда П-импульсов не зависит от частоты. Поэтому ее измерение можно производить стрелочным прибором при достаточно высоких частотах и пользоваться этими данными при переходе к очень низким частотам, когда дрожание стрелки прибора не позволяет сделать отсчет.

§ 5. Нагревание исследуемых растворов. Очевидно, что изучение электрооптического эффекта должно, как правило, проводиться при постоянной температуре. При этом проводимость исследуемого раствора должна быть достаточно малой, чтобы, по возможности, избежать выделения джоулевой теплоты. Это, вообще говоря, накладывает ограничения на количество электролитических добавок, растворенных в изучаемой системе. Описанная методика позволяет производить наблюдения модуляционных кривых за весьма короткое время (порядка одной секунды); в случае необходимости кривые легко фотографировать с экрана осциллографа. Почти во всех случаях отношение сигнала к шуму оказывается превосходным, как видно, например, из осциллограмм рис.9. В итоге оказывается, что в действительности количество электролитических добавок и, следовательно, проводимость раствора, при которых еще возможно ведение опытов, могут быть достаточно большими и, в сущности, лимитируются мощностью источника П-импульсов, создающего электрическое поле в растворе.

§ 6. Независимость формы кривой модуляции света от поверхности электродов. Прежде чем перейти к рассмотрению экспериментальных кривых модуляции света в поле прямоугольных П-импульсов, целесообразно выяснить: не являются ли электрооптические эффекты (под электрооптическими эффектами мы подразумеваем факт модуляции света, вызванный анизотропией экстинкции коллоидной системы в поле электрических прямоугольных импульсов) проявлением поляризации электродов, при наложении на них электрических импульсов? В самом деле, может быть возникающая при наложении на электроды электрического поля поляризационная ЭДС является причиной сложного периодического изменения поля в растворе, вызывающего изменение ориентации, а тем самым модуляцию света? Поэтому понятно, что прежде всего следовало поставить контрольный опыт, в котором поляризация электродов заведомо была бы ничтожной. Поляризационная ЭДС тем меньше, чем меньше плотность электрического тока на электродах. Очевид-

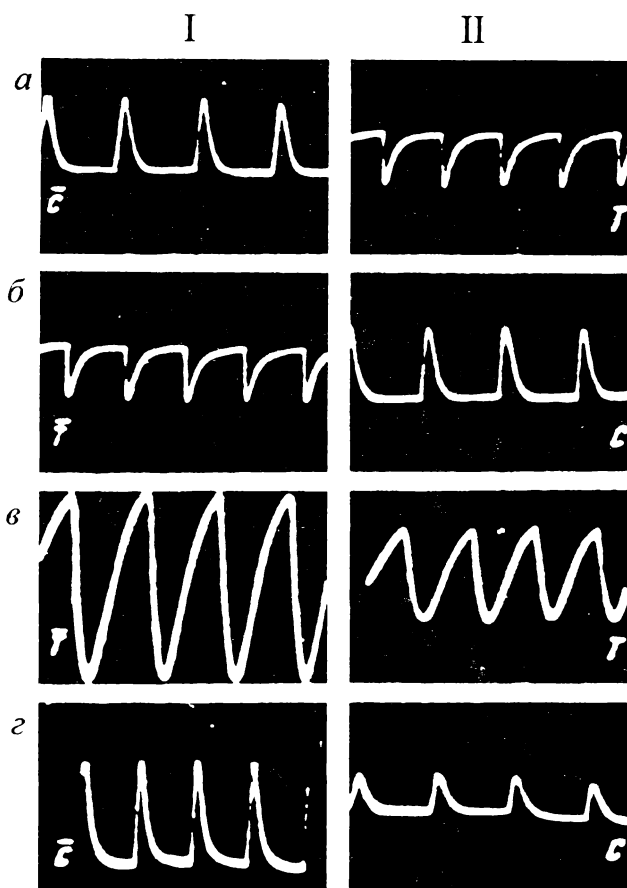


Рис. 9.

но, что увеличив рабочую поверхность электродов в десятки и сотни тысяч раз, можно добиться практически отсутствия поляризации. Нами были поставлены контрольные опыты, в которых использовались никелевые электроды, покрытые губчатым металлическим палладием. Палладий покрывает поверхность никелевого электрода в виде очень рыхлой пористой массы. Грубые подсчеты показывают, что поверхность нашего палладированного электрода была равна приблизительно десяти квадратным метрам, в то время как поверхность того же никелевого (непалладированного) электрода была равна всего нескольким квадратным сантиметрам. Как видно, плотность электрического тока должна уменьшаться (в опытах с палладированными электродами), по крайней мере на четыре порядка. Кривая модуляции света в опыте, в котором использовались непалладированные электроды, ничем не отличается от модуляционной кривой в опыте с палладированными электродами [91]. Следовательно, поляризация электродов, которая в принципе несомненно имеет место, практически не оказывает никакого влияния на форму кривой модуляции света коллоидным раствором. Такие же результаты получаются и в опытах с платиновыми электродами. (Сказанное в полной мере относится не только к опытам в П-полях, но также и к опытам в В-полях, см. далее.)

§ 7. Распространенность электрооптического эффекта. Являются ли оптические эффекты, ранее полученные и описанные при исследовании нескольких коллоидов, их частной особенностью или они присущи всем подобным системам? Чтобы получить ответ на этот вопрос, были исследованы свыше 100 коллоидов с различными дисперсными фазами и дисперсионными средами. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2. Коллоиды изготовляли следующими способами: замещением растворителя (как правило, спирта) на воду (например, в случае ароматических соединений); растворением в воде (например, бензопурпурина, ряда красителей и других коллоидных электролитов); механическим образованием суспензии в воде или других дисперсионных средах (спирты, бензол и т. п.).

Во всех случаях, когда дисперсионной средой служили вода, спирты или другие *полярные* среды, наблюдались кривые модуляции. Если дисперсионная среда была *неполярной* (например, C_6H_6 , CCl_4), то кривые модуляции в поле П-импульсов первого рода отсутствовали. Иными словами, жесткий дипольный мо-

Таблица 1
Типы оптического эффекта для различных коллоидных растворов

Вещества, используемые для приготовления коллоидов	Тип оптического эффекта	Вещества, используемые для приготовления коллоидов	Тип оптического эффекта
Вода, замещение растворителя (спирты, ацетон):		Вода, замещение растворителя (спирты, ацетон):	
Азоксианизол	СТ	Азулен	ТС
Анизалдазин	СТ	Антрацен	ТТ
Анизилиденбензидин	ТС	Дифенил	СТ
Азоксифенетол	СТ	Хризен	СС
Аценафтен	СТ	Фенантрен	ТТ
Бензилиденбензидин	СС	Трифенилен	ТС
p-Ацетоксибензальдегид	СС	Пирен	ТС
Дифениламин	СС	Нафтацен	ТС
Ди-p-толуол-сульфоксид	СТ	Перилен	ТТ
Ди-p-толуол-ди-сульфоксид	ТТ	Пицен	ТС
Карбазол	СС	1,2,3,4-Дибензпирен	ТТ
Куркумин	ТТ	1,2,3,4,5,8,9-Трибензпирен	ТТ
Пальмитиновая к-та	ТС	1,2-Бензантрацен	ТТ
Стильбен	ТТ	Тетрабензпирен	ТС
Теофалин	ТТ	Бенз (ghi) перилен	ТТ
Флуорен	ТТ	Коронен	ТТ
Флуоренон	СС	p-Терфенил	СС
Хинин сернокислый	СС	Растворение или механическое диспергирование в воде:	
Цетиловый спирт	ТТ	Белтонит онглаулинский	СС
7-Аминонафтол	ТС	Кварц	СС
Канифоль	ТТ	Ферритовый порошок	ТТ
Феноксасилин	СТ		

Продолжение табл. 1

Растворение или механическое диспергирование в воде:	Растворение или механическое диспергирование в воде:	Растворение или механическое диспергирование в воде:	
Акридиноранж	СС	Бактерии Coli	ТТ
Бензопурпурин	СТ	Fluorescens	ТТ
Конгорот	СС	Prodigiosum	ТТ
Пиронин	СС	Аэрозоль	
Родулиноранж	СС	(увлажненный табачный дым)	
Эритрозин	ТТ	Иодистое серебро	СТ
Хризоидин	ТС	Алмаз АСМ-0.5/0.1	СС
Краситель сине-зеленый	СТ	АСМ-1/0.5	ТТ
прямой желтый	СС	АСМ-1/0	ТТ
прямой синий	СТ	АСМ-1	ТТ
прямой алый	ТС	АСМ-2	ТТ
прямой коричневый	ТС	АСМ-2/1	ТТ
прямой черный	ТС	АСМ-3/1	ТТ
бензофиолетовый	ТС	Кварц	СС
с хромотороновой кислотой	СТ	Бентонит онглалинский	СТ
индатрен желтый	ТТ	Каолин глуховецкий	СТ
индатрен синий	ТТ	невьянский	СТ
индиго	ТТ	Глина кыштинская	СТ
Пятиокись ванадия	ТТ	лайнская	СТ
YbAlO ₃	ТТ	Шалыгорскит	СТ
Н ₂ O ₃ Al ₅ O ₁₂	ТТ	Ферритовый порошок	ТТ
Бактериофаг Т-2	СТ	ZnS·Mn	ТТ
		ErAlO ₃	ТТ

Суспензия алмаза АСМ-0.5/0.1
в спиртах и других полярных растворителях
(электрооптический эффект типа *CC*)

Метилловый	Циклогексанон
Этиловый	Метилэтилкетон
n-Пропиловый	4-Метил-изобутил-кетон
n-Бутиловый	Нитробензол
Изобутиловый	Нитрометан
Бутиловый вторичный	Акрилонитрил
третичный	Ацетонитрил
n-Амиловый	Диметилформамид
n-Диоксан	Диметилсульфоксид
Хлорбензол	Циклогексан
Бромбензол	Толуол
Метилацетат	m-Ксилол
Этилацетат	o-Ксилол
Пропилацетат	Ацетон

мент коллоидной частицы возникает только в том случае, когда поверхность коллоидной частицы покрыта такими молекулами дисперсионной среды, которые сами обладают жестким дипольным моментом. Это сразу заставляет сделать важнейшее заключение о **поверхностной природе жесткого дипольного момента самой коллоидной частицы**: мы считаем его вызванным спонтанной униполярной ориентацией полярных молекул среды (например, воды, спирта и т.п.), находящихся на поверхности коллоидной частицы. При этом, естественно, необходимо считать, что молекулы (или полярные ионы, например OH^-) располагаются на поверхности частицы таким образом, что их жесткий дипольный момент имеет составляющую, тангенциальную к поверхности частицы. Спонтанный наклон молекулярных диполей *в одну сторону* связан, по-видимому, с тем, что молекулярные диполи взаимодействуют не только с поверхностью частицы, но и (что самое главное) друг с другом. Совокупность согласованно ориентированных дипольных молекул можно уподобить некоему поверхностному сегнетоэлектрическому домену. Проверкой и подтверждением этих представлений могут служить следующие опыты:

А. Отсутствие кривых модуляции в поле импульсов Π_1 у суспензий в *неполярной* среде. Это, вообще говоря, могло бы быть объяснено неустойчивостью суспензии или неудачей в приготовлении препарата. Однако такое объяснение отпадает вследствие того, что подобные суспензии *модулируют свет в поле импульсов* Π_2 , т.е. в условиях, когда модуляция света может быть обусловлена ориентацией (во время импульса) и дезориентацией (во время перерыва между импульсами) частиц, обладающих лишь *наведенным* (под действием поля) дипольным моментом.

Б. Добавление в неполярную дисперсионную среду (например, в бензол) резко *полярных* молекул (например, нитробензола) вызывает *появление* ранее отсутствовавших кривых модуляции в поле импульсов Π_1 , т.е. в условиях, когда модуляция может быть обусловлена лишь переориентацией частиц (в нашем примере — пятиокись ванадия, бентонит, алмаз), обладающих жестким дипольным моментом. Ясно, что эти полярные молекулы располагаются на поверхности частицы, образуя электрический домен.

Данные таблиц и изложенные представления приводят к важнейшему выводу о том, что *наличие жесткого дипольного момента частиц и модуляции света в поле импульсов Π_1 являются не специфическими свойствами каких-то специальных "удачных" коллоидных частиц, а универсальными свойствами всех коллоидных частиц (по крайней мере, несферических), если они находятся в полярной дисперсионной среде.*

Не исключена возможность того, что существуют критические размеры частиц (верхние или нижние), при которых полярные молекулы уже не образуют на частице единого результирующего спонтанного поверхностного ориентационного домена. Впрочем, опыт показывает, что размеры коллоидных частиц, несущих как целое жесткий диполь описанного типа, могут варьировать от десятка микрон до сотен ангстрем (бактериофаг).

§ 8. Основные типы кривых модуляции света. Неспецифичность самого эффекта модуляции света по отношению к веществу частицы, однако, отнюдь не означает одинаковости кривых модуляции. Опыт показывает, что каждый коллоидный раствор имеет характерные кривые модуляции света, по видимому, отражающие электрические, оптические и геометрические свойства коллоидных частиц. Эти кривые модуляции могут быть в целом разбиты на четыре основных качественных ти-

па кривых модуляции $\bar{C}T$; $\bar{T}C$; $\bar{T}T$; $\bar{C}C$, показанных на рис. 9. Это деление — чисто феноменологическое, кроме того, оно отражает лишь четыре *простейших* вида кривых; в действительности кривые могут иметь ряд деталей, о которых пойдет речь далее.

Установление на опыте типа кривой модуляции не представляет никакого труда. Например, поставив лимб с поляризатором так, чтобы световой вектор был направлен вдоль электрического поля (в описанной установке — горизонтально), убеждаемся в том, что на кривой модуляции "горбы" направлены вверх, а "пики" между "горбами", отвечающие моментам смены знака поля в импульсах Π_1 , направлены соответственно вниз. Если при этом пластины осциллографа включены так, что увеличение интенсивности проходящего света отклоняет луч осциллографа вверх, то мы видим, что "горбы", направленные вверх, означают максимумы света. Следовательно, мы имеем кривую модуляции типа \bar{C} . Если после поворота поляроида на 90° кривая модуляции "переворачивается", т.е. "горбы" оказываются направленными вниз (обозначая максимумы темноты), то данный коллоид в целом характеризуется кривой модуляции типа $\bar{C}T$; если бы переворачивания не было, мы бы имели модуляцию типа $\bar{C}C$.

Как показывают табл. 1 и 2, все четыре типа кривых модуляции находят своих представителей среди обследованных нами коллоидов. Существование четырех основных типов кривых модуляции закладывает основу возможности развития важного и интересного направления исследования электрооптического явления в коллоидах, а именно: установления связи между видом модуляционных кривых, с одной стороны, и размером, формой, электрическими и оптическими свойствами коллоидных частиц, с другой. Связь между типами модуляционных кривых и химической индивидуальностью коллоидной частицы, как видно из таблиц, отнюдь не всегда однозначна. Коллоид одной и той же химической природы может в ряде случаев показывать модуляционные кривые различных типов. Условия приготовления коллоидного раствора могут играть решающую роль. Здесь совершенно очевидным образом проявляется, при прочих равных условиях, влияние формы и размеров получающихся коллоидных частиц.

Если сравнивать (см. рис.9) кривые модуляции (например, $\bar{C}T$ и $\bar{T}T$, полученные для разных веществ), то бросается в гла-

за различие не только в форме кривой, но и в положении максимума или минимума (съемка сделана при одинаковых частотах П-импульсов, полях и т.п.).

Объяснение указанных особенностей модуляционной кривой света можно видеть в следующем.

Скорость поворота частицы в поле электрических прямоугольных импульсов определяется величиной ее постоянного дипольного момента, который, как будет показано в гл.3, пропорционален *площади* поверхности коллоидной частицы, и коэффициентом вращательного трения, пропорциональным ее *объему*. При уменьшении линейных размеров частицы вынуждающая сила будет падать пропорционально квадрату линейного размера, а сила трения — пропорционально кубу последнего, т.е. быстрее. Тогда становится понятным тот факт, что мелкие коллоидные частицы будут поворачиваться в поле П-импульсов быстрее, а крупные, наоборот, медленнее при равенстве всех прочих условий опыта: напряженности электрического поля, частоты повторения П-импульсов, длины волны света и т.д. Поэтому **объяснение различия форм модуляционных кривых, изображенных на рис. 9, следует искать в различии размеров коллоидных частиц.** Очевидно, что кривые модуляции света, показанные на этом рисунке в верхнем ряду, соответствуют коллоидному раствору с мелкими частичками, а кривые во втором ряду снизу — частицам более крупным.

Таким образом, переход от кривых одного вида к кривым другого вида соответствует переходу от коллоидных частиц одного размера и формы к частицам другого размера (или формы) при равенстве, подчеркиваем, всех прочих условий опыта.

В этой главе будут приведены разнообразные экспериментальные подтверждения отмеченному различию кривых модуляции света. Забегая вперед отметим, что в магнитооптике коллоидов постоянный момент (“аромагнитный момент”) пропорционален *объему* частицы, как и момент трения. Поэтому различная кинетика частиц в магнитном поле связана только с различием формы, а не размера частицы.

§ 9. Сложные модуляционные кривые. Кроме указанных простейших модуляционных кривых света, удается наблюдать ряд сложных модуляционных кривых, одна из которых показана на рис. 10. Как видно из этого рисунка, в течении одного полупериода П-импульсов имеет место пик уменьшения (увеличения)

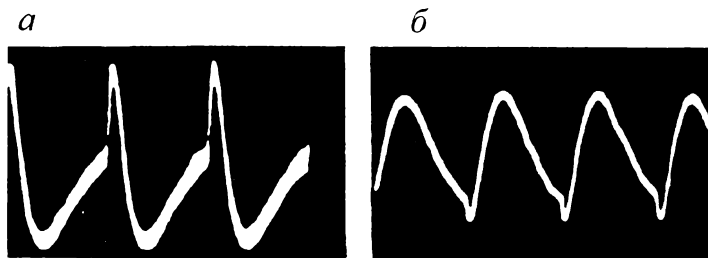


Рис. 10.

и пик увеличения (уменьшения) прозрачности коллоидного раствора, в то время как в случае простейших эффектов мы наблюдали только пик увеличения (уменьшения) или пик уменьшения (увеличения) прозрачности (ср. с рис. 9).

Причиной сложного характера модуляционной кривой является полидисперсность коллоидного раствора. Сложный вид модуляционной кривой света мы объясняем наложением электрооптических эффектов от двух групп коллоидных частиц, причем одна группа частиц под действием поля увеличивает прозрачность коллоида, другая — уменьшает (или наоборот). Очевидно, что группа, составленная из более мелких частичек, должна дать модуляционную кривую света, максимум (минимум) которой во времени наступит раньше, чем минимум (максимум) модуляционной кривой, характеризующей поведение группы, составленной из более крупных частиц. Далее будет приведено обоснование данного объяснения явления.

Коллоидные растворы могут давать самые разнообразные сложные модуляционные кривые света. Поэтому прежде чем переходить к их описанию, распространим классификацию простейших типов электрооптических эффектов на более сложные эффекты.

В отличие от классификации модуляционных кривых простейшего вида, когда один символ C или T был достаточным для характеристики типа эффекта в любом векторе поляризации света (вдоль или поперек вектора напряженности поля), классификация сложных модуляционных кривых включает комбинацию из двух (и даже более) символов C или T . Как было по-

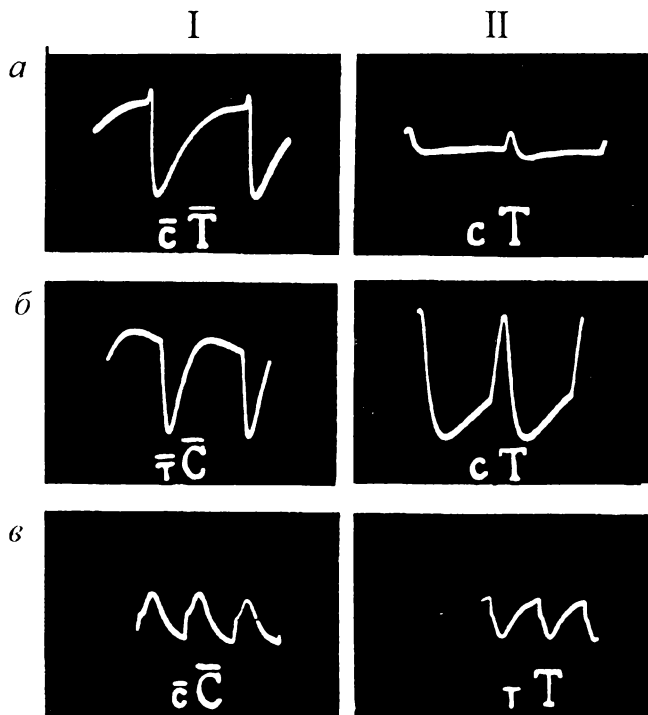


Рис. 11.

казано, максимум или минимум кривой модуляции света, соответствующий более мелким коллоидным частицам, наступает во времени раньше, чем для больших частиц. Поэтому максимум или минимум, отвечающий самым мелким коллоидным частицам, будем обозначать соответственно маленькими буквами c или t , в отличие от больших C и T (для крупных частиц). Например, эффект типа $\bar{c}\bar{T}$, tC означает, что мы имеем дело со сложной кривой модуляции света коллоидным раствором под действием поля, причем в горизонтальном световом векторе группа мелких частиц просветляет коллоид (\bar{c}), а группа больших, наоборот, затемняет (\bar{T}); в вертикальном световом векторе группа мелких коллоидных частиц затемняет (t) коллоид, а группа больших частиц его просветляет (C). Подобное рассмотрение

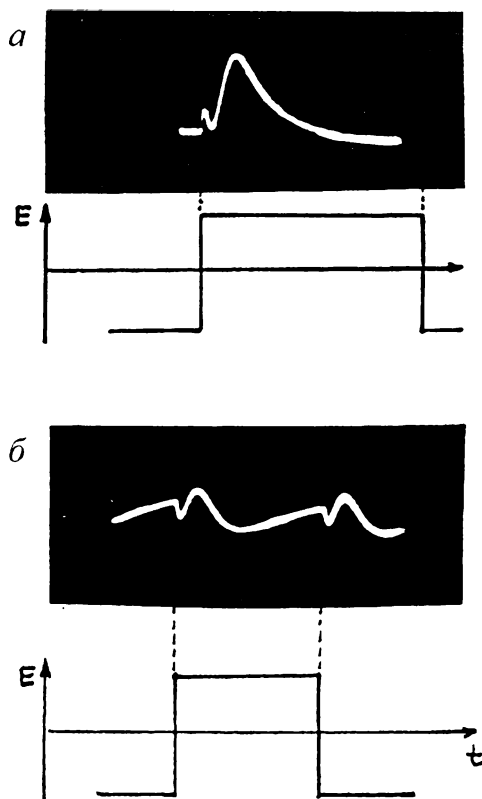


Рис. 12.

можно было бы сделать для любой комбинации c, t, C, T . Очевидно, что число таких комбинаций будет равно шестнадцати; из них нам удалось наблюдать одиннадцать.

В качестве иллюстрации на рис. 11 показаны осциллограммы нескольких типов сложных электрооптических эффектов.

Электрооптические эффекты не исчерпываются, однако, подобными типами. Удалось наблюдать модуляционные кривые более сложного вида, состоящие из комбинации трех и даже четырех минимумов и максимумов света, соответствующих уменьшению или увеличению прозрачности коллоидного раствора (рис.12). Такие комбинации соответствовали каждому полупе-

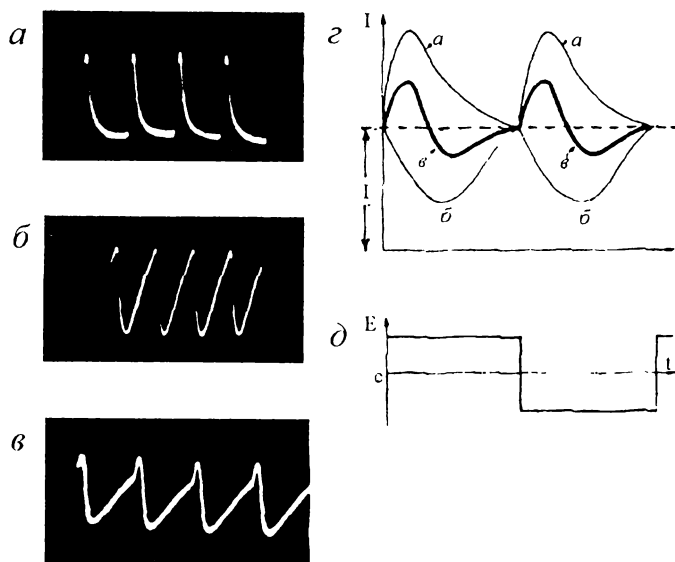


Рис. 13.

риоду П-импульсов. Можно предположить, что такие "сверх-сложные" эффекты связаны с одновременным участием в процессе модуляции трех или четырех оптически различных групп частиц.

Имитировать сложный эффект достаточно просто, если вместо одной кюветы с коллоидом, дающим, например, простой эффект типа $\bar{C}T$, взять еще одну, с другим коллоидом, расположенную вдоль того же луча света, что и первая, но дающим простой эффект типа $\bar{T}C$. Если теперь подать П-импульсы одновременно на обе пары электродов в обеих кюветах, то на экране осциллографа можно наблюдать сложную модуляционную кривую, являющуюся суперпозицией двух простых кривых. Существенно, чтобы максимум и минимум простых эффектов достигались за разные времена. В противном случае мы получили бы лишь вычитание модуляционных кривых и результирующая кривая оказалась бы просто уменьшенной по амплитуде копи-

ей доминирующей кривой. Такой опыт, конечно, не претендует на выяснение подлинного механизма образования сложных эффектов, позволяя лишь качественно интерпретировать сложный эффект как наложение простейших электрооптических эффектов, однако, оказывается, что подобное воспроизведение сложного электрооптического эффекта возможно также и непосредственным перемешиванием двух коллоидных систем, характеризующихся, например, противоположными типами эффектов. На рис.13 приведены такие осциллограммы двух простых эффектов разных знаков, даваемых анизалдазином (*а*) и анизилиденбензином (*б*) в воде, а также сложного эффекта (*в*), полученного перемешиванием этих коллоидов. Качественно этот результат иллюстрирует рис.13,г (I_0 —интенсивность света, проходящего через коллоид в отсутствие электрического поля). Очевидно, что подобное воспроизведение сложного эффекта возможно тогда, когда оно практически не связано с явлениями взаимодействия коллоидных частиц. Разумеется также, что концентрации частиц в растворах должны быть достаточно малы, чтобы обеспечить аддитивность анизотропии экстинкции проходящего света.

§ 10. Влияние частоты П-импульсов на форму модуляционной кривой. Напомним, что скорость поворота коллоидной частицы в электрическом поле определяется величиной жесткого дипольного момента частицы, пропорционального ее поверхности, и коэффициентом вращательного трения, пропорциональным ее объему. При равенстве всех прочих условий, мелкие частицы двигаются быстрее, а крупные, наоборот, медленнее. Очевидно, что выбрав частоту повторения П-импульсов достаточно большой, можно привести коллоидную систему к такому состоянию, когда все крупные частицы будут уже неподвижно ориентированы длинными осями вдоль вектора электрического поля [67], а модуляция света будет обусловлена только движением мелких коллоидных частиц.

Таким образом, если мы имеем дело со сложной модуляционной кривой света, которая, как мы объяснили, характеризует движение двух групп частиц, отличающихся размерами, то постепенное увеличение частоты П-импульсов должно перераспределять электрооптические эффекты в сторону относительного увеличения эффекта мелких частиц (вернее, группы частиц) и относительного уменьшения электрооптического эффекта крупных частиц (группы).

Экспериментальные данные находятся в полном согласии с указанными соображениями. В качестве примера на рис. 14 приведены осциллограммы, на которых показано изменение суммарного эффекта (для двух групп частиц) при постепенном увеличении частоты П-импульсов от одного герца до трехсот. Отчетливо видно перераспределение максимума и минимума модуляционной кривой при повышении частоты ($a \rightarrow b \rightarrow в \rightarrow г$); причем, в создании модуляции света, запечатленной на последней осциллограмме $г$, принимают участие, по-видимому, только мелкие коллоидные частицы, а более крупные (дававшие эффект, противоположный тому, который дают мелкие частицы) стационарно ориентированы и не вызывают модуляции света.

Таким образом, если коллоидный раствор дает сложный электрооптический эффект, то варьируя частоту П-импульсов, можно исключить эффект от более крупных частиц, сведя тем самым *сложный* электрооптический эффект к *простейшему*.

§ 11. Влияние длины волны света на форму модуляционной кривой. Влияние размера частиц на количественные и качественные особенности модуляционной кривой особенно наглядно проявляется в тех случаях, когда данная кривая имеет сложный характер. Проследить это можно не только в описан-

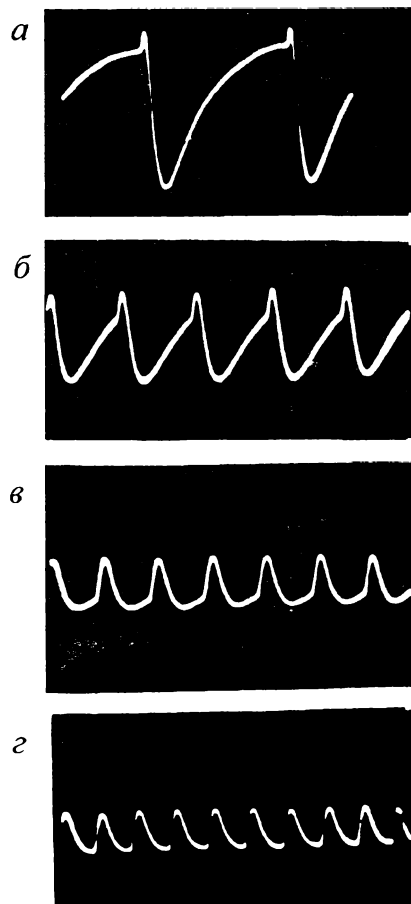


Рис. 14.

ных ранее опытах с вариацией частоты электрических импульсов, но и в опытах, в которых варьируется спектральный состав плоскополяризованного света, проходящего сквозь коллоид.

Рассмотрение результатов опытов с вариацией длины волны света λ показывает, что во всех исследованных нами случаях укорочение λ приводит к относительному возрастанию *начальных* максимумов или минимумов кривой модуляции, т.е. к относительному увеличению влияния мелких частиц на модуляцию света. Напротив, рост λ приводит к уменьшению влияния малых частиц и к относительному увеличению влияния крупных. Так, на рис. 15 приведены осциллограммы, подтверждающие влияние изменения спектрального состава света на форму модуляционной кривой света в электрооптическом эффекте для водных дисперсий анизалдазина ($a-\theta$) и анизилиденбензидина ($z-e$) при использовании разных светофильтров (a, z — "желтого" ЖС-11, b, d — "красного" КС-13 и e, e — "синего" СЗС-10). При этом осциллограммы ряда I получены для света, поляризованного вдоль вектора напряженности электрического поля, а ряда II — перпендикулярно ему. Эти опыты хорошо удаются уже при сравнительно грубой монохроматизации света (использование стеклянных светофильтров) и являются прямым доказательством различия оптических свойств частиц разных размеров. При этом можно предположить, что частицы разных размеров обладают, в частности, противоположными свойствами: например, частицы одного размера поглощают свет, поляризованный вдоль их длинной оси, больше, чем свет, поляризованный вдоль короткой оси; частицы другого размера обладают противоположными свойствами. Электрические свойства частицы и, следовательно, их кинетика при этом объяснении предполагаются сходными (частицы совершают аналогичные движения, отличающиеся скоростями и амплитудами углового размаха). Такая зависимость оптических свойств частиц от их размеров может быть понятна только в том случае, если исходить из представления о том, что самый механизм оптической анизотропии системы ориентированных частиц связан с различием в *дифракционном* рассеянии света, поляризованного вдоль или поперек направления ориентации частиц. Но дифракционные явления на телах разных размеров должны существенно зависеть от их радиуса. При этом физически существенным является отношение линейных размеров этих тел к длине волны света. Весьма прав-

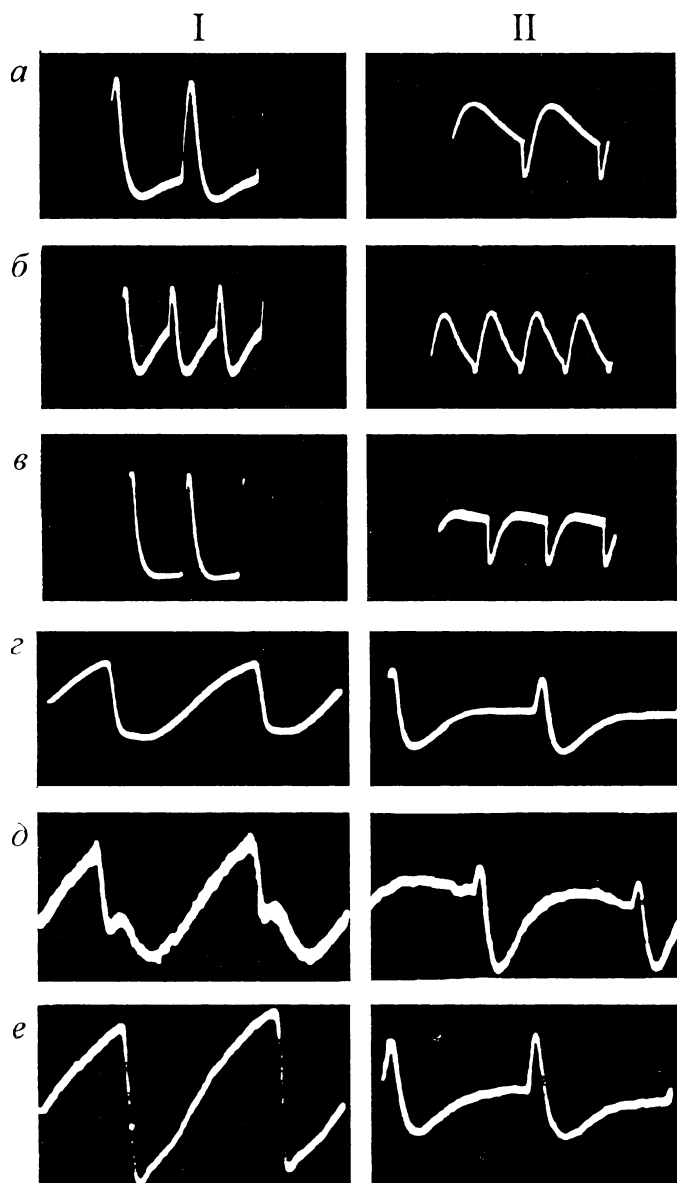


Рис. 15.

доподобно, что результаты дифракции будут особенно сложно и *нemoнoтoннo* зависеть от величины этого отношения, когда оно варьирует в области сравнимости размеров тела и длины волны. (То, что это справедливо для сферических частиц, известно давно.) Заметим, что размеры коллоидных частиц в тех растворах, с которыми проводились опыты, как раз сравнимы с λ .

В подтверждение вышеуказанного взгляда можно привести и другие соображения:

1. Опыт с исследованием стационарного дихроизма частиц коллоидных растворов, ориентированных ламинарным потоком, показывает, что поглощение света для одной группы частиц коллоидных растворов является наибольшим в том случае, когда световой вектор ориентирован вдоль линии тока жидкости, т.е. вдоль длинных осей частиц; для другой группы коллоидных растворов имеет место обратное, т.е. длинные оси частиц являются осями наименьшего поглощения света. Поскольку коллоидные системы, относящиеся к этим двум противоположным группам не имеют никакого специального признака, позволяющего разбить их по этим двум группам, остается сделать вполне правдоподобное заключение, что указанные различия связаны только с размером частиц.

2. В работе Ж. Хаутона и Х. Стреттона (см. [197]), посвященной теоретическому и экспериментальному изучению дифракции шариков с комплексным показателем преломления m и радиусом r , сравнимым с λ , показано, что общее рассеяние света от этих частиц *нemoнoтoннo* зависит от отношения r/λ . Кривая коэффициента рассеяния для капель воды, взвешенных в воздухе (рис. 16), показывает существование максимумов и минимумов в зависимости рассеяния света от отношения r/λ . Ясно, что аналогичная (но только обратная) зависимость должна иметь место и для количества света, прошедшего *сквозь* коллоид, т.е. для прозрачности коллоида.

Несферическая коллоидная частица, ориентированная своей осью относительно вектора поляризации света (перпендикулярно или параллельно), может быть сопоставлена по общему количеству рассеиваемого света с какой-то эквивалентной сферической частицей. В качестве грубого приближения можно предположить, что при повороте несферической частицы она становится эквивалентной сферической частице с другим (большим или меньшим) радиусом. Тогда в зависимости от того, в каких пре-

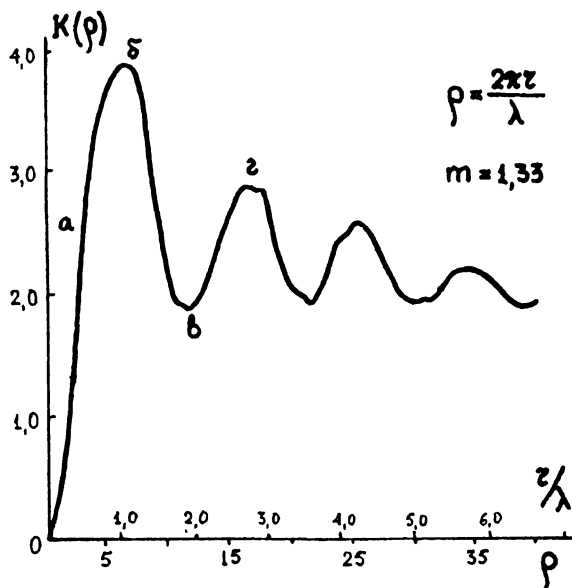


Рис. 16.

делах при этом повороте варьирует эффективный радиус несферической частицы, изменение прозрачности раствора, обусловленное ее поворотом, будет соответствовать какой-либо части кривой на рис. 16.

Так, например, увеличение эффективного размера частиц, при вариации на участке ab (рис. 16) должно приводить к затемнению коллоидного раствора; на участке $6в$ — к просветлению, и т.д. Ясно также, что изменение λ , приводящее к тому, что данная группа частиц попадает на участки экстремумов кривой (6 , $в$ и т.д.) выключает эту группу частиц из игры: изменение их эффективных радиусов, соответствующее повороту частиц практически не изменяет величины коэффициента рассеяния $K(\rho)$.

Эти качественные соображения не претендуют на количественное объяснение механизма модуляции света частицами разных размеров, а скорее указывает путь, на котором можно рассчитывать найти искомое объяснение, исходя из приведенной аналогии. Укажем, что в пользу высказанной точки зре-

ния говорит также и то обстоятельство, что растворы с очень крупными частицами и с очень мелкими никогда не дают, по нашим наблюдениям, сложных кривых модуляции. Здесь можно сослаться, например, на кривые модуляции света, наблюдаемые для аэрозоля (увлажненный табачный дым), частицы которого составляют малые доли микрона (участок *a б* на рис. 16); кривые модуляции света для него никогда не бывают сложными (см. далее рис. 19).

Возвращаясь к рис. 16, отметим в заключение, что в результате изменения λ удастся осуществить как бы переход некоторого количества частиц из группы с одними оптическими свойствами в группу с другими оптическими свойствами. В итоге это приводит к перераспределению максимумов и минимумов сложной модуляционной кривой.

§ 12. Влияние других факторов на кривую модуляции света. В опытах с вариацией частоты электрического поля или длины волны света, описанных ранее, коллоидные системы проявляли себя как совокупность независимых частиц, что могло быть легко установлено экспериментально. Например, многократное разбавление коллоидов оставляло неизменным *форму* модуляционной кривой света; величина электрооптического эффекта при этом прогрессивно уменьшалась, что, разумеется, отвечает простому уменьшению количества модулирующих свет частиц в единице объема коллоида.

Низкоконцентрированные коллоиды практически исключают возможность возникновения в них явлений, связанных с взаимодействием частиц. Однако метод прямоугольных электрических импульсов позволяет, по крайней мере качественно, не только установить сам факт взаимодействия коллоидных частиц между собой при достижении некоторой критической концентрации, но и дать грубую оценку этой концентрации частиц, которая уже не позволяет считать коллоидные частицы независимыми.

Иллюстрацией сказанному служат две осциллограммы, приведенные на рис. 17. Первая из них (*a*) отвечает исходному достаточно концентрированному коллоиду (частички анизалдазина в воде), вторая (*б*) — тому же коллоиду, но разбавленному до такой концентрации, ниже которой форма модуляционной кривой практически перестает изменяться. Изменение формы кривой модуляции света при изменении концентрации коллоидных

частиц в растворе можно трактовать как результат изменения электрического взаимодействия между коллоидными частицами, следствием чего может быть исключение группы коллоидных частиц из самостоятельного участия в электрооптическом эффекте (кривая "а") или, наоборот, ее проявления как "самостоятельной" группы частиц (кривая "б") при разбавлении коллоида.

Следует заметить, что уже грубая оценка этой концентрации показывает, что в среднем расстояние между частицами оказывается равным нескольким линейным размерам самих частиц. Соображения относительно поверхностной природы постоянного электрического диполя коллоидной частицы, а также грубая оценка величины диполя, сделанная для микронной частицы в воде, приводят к величине $\mu = 6 \cdot 10^{-12}$ ед. (Г·См), что в миллионы раз превышает молекулярные дипольные моменты [98]. Очевидно, что такой гигантский дипольный момент должен приводить к появлению сильного поля вокруг коллоидной частицы. Оценка показывает, что поле, способное достаточно сильно воздействовать на окружающие частицы будет иметь радиус действия в несколько микрон, т.е. несколько линейных размеров таких частиц.

Разумеется, наряду с взаимодействием частиц, обусловленным их громадным дипольным моментом, должны иметь место и другие механизмы взаимодействия, известные из коллоидной физико-химии. Можно уверенно утверждать, что силы, связанные с гигантскими дипольными моментами — самые дальнотьющие (после кулоновских, $\sim r^{-2}$). Поэтому при увеличении концентрации коллоидного раствора, начиная от сильно разбавленного состояния, дипольные силы вступают в игру и обусло-

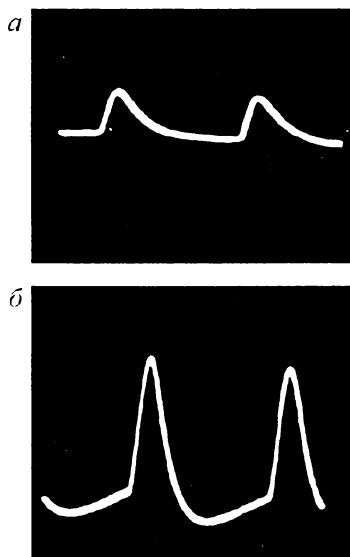


Рис. 17.

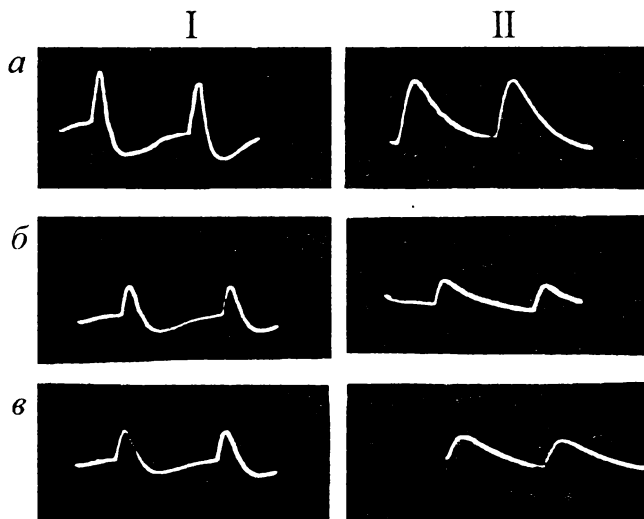


Рис. 18.

влять взаимодействия между частицами с гигантскими диполями.

Представляется интересным также проследить действие различных химических добавок в коллоидном растворе на форму кривой модуляции, особенно в тех случаях, когда она отражает сложный электрооптический эффект. Опыт показывает, что введение, например, в водный коллоидный раствор, дающий сложный эффект, поливалентных ионов тория или алюминия или сильных дегидрататоров, таких, как спирт или ацетон, уже в очень малых концентрациях приводит практически всегда к уменьшению в электрооптическом эффекте относительной роли крупных частиц или даже к полному исчезновению эффекта от них. Так, осциллограммы рис. 18 иллюстрируют влияние химических добавок (*а* — ацетона, *б* — ионов Th^{4+} , *в* — этанола) на форму сложного электрооптического эффекта в исходных (I) дисперсиях бензопурпурина. Как видим, всюду сложный эффект переходит в простой после введения указанных добавок (II). (Эти опыты следует вести в слабых полях, поскольку введение химических добавок, как правило, увеличивает электропроводность коллоидов.)

Переход сложного электрооптического эффекта в простейший можно объяснить увеличением относительной роли постоянного дипольного момента по сравнению с индуцированным диполем. Это увеличение справедливо как для мелких частиц, так и для больших. И если взаимодействие постоянного дипольного момента мелких частиц с полем при малых значениях напряженности поля еще способно вызвать модуляцию света, то этого нельзя сказать о частицах более крупных, так как отношение величины постоянного диполя к наведенному, а следовательно, и отношение обусловленных ими моментов вращения в случае мелких частиц, будет всегда больше подобного отношения для крупных коллоидных частиц.

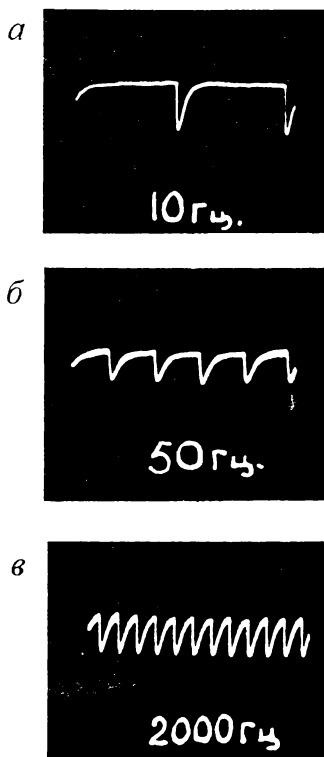


Рис. 19.

§ 13. Модуляция света частицами аэрозоля. Коллоидные системы, представленные в табл. 1 и 2, так или иначе связаны с жидкой дисперсионной средой, окружающей коллоидные частицы. Нами был проделан опыт, позволивший наблюдать электрооптический эффект в аэрозоле, в качестве которого был взят табачный дым [68]. В поле электрических прямоугольных импульсов кривая модуляции света наблюдается только в том случае, если частицы дыма были предварительно увлажнены, например при пропускании его сквозь пары воды (рис. 19).^{*} Таким обра-

^{*} Любопытно отметить, что папиросный дым, выпущенный из рта имеет постоянный дипольный момент, а вытянутый резиновой грушей из папиросы — не имеет его. Насыщенная влажность в полости рта достаточна для покрытия угольных частичек дыма монослоем (?) воды.

зом, электрооптические свойства дыма могут быть совершенно аналогичны свойствам гидрофобных коллоидов. Отметим, что в случае дыма модуляция света сохраняется при значительно более высоких частотах, чем в случае, например, водного коллоида. Это, разумеется, связано с различием в вязкости воздуха и воды. Возникновение модуляции света в увлажненном дыме и ее отсутствие в сухом аэрозоле несомненно связано с ориентированной адсорбцией полярных молекул воды на поверхности частичек дыма, приводящей к возникновению постоянного электрического момента у частиц.

§ 14. Приготовление коллоидов. Как видно из табл. 1 и 2, все исследованные коллоиды по способу их приготовления можно разбить на три группы — коллоидные растворы, полученные а) методом замены растворителя, б) растворением в воде, в) механическим диспергированием в жидкой среде. Каждая из этих групп представлена значительным количеством разнообразных по своим физико-химическим свойствам веществ.

В первой группе, в большинстве своем, исходными для получения водных коллоидных растворов являлись органические вещества, непосредственно не растворимые в воде. Эти вещества сначала растворялись либо в ацетоне, либо в спирте (как правило, этиловом, холодном или нагретом до кипения), несколько капель которого затем вливались в большой объем дистиллированной воды (метод замены растворителя). Полученные коллоиды имели характерный оттенок, зависящий от концентрации коллоидных растворов и от способа их приготовления; отчетливо был видим конус Тиндаля. При необходимости раствор фильтровался.

Вторую группу коллоидов представляют, в основном, красители (в том числе и коллоидные электролиты, как, например, бензопурпурин), которые растворялись непосредственно в дистиллированной воде.

Третья группа коллоидов была получена механическим диспергированием в воде или других полярных средах. В одних случаях тонкодисперсный порошок исследуемого вещества образовывал весьма устойчивую суспензию, которую можно было изучать в течение продолжительного времени (например, суспензии алмаза, палыгорскита). В других случаях образование устойчивой тонкодисперсной системы могло быть получено в процессе обработки коллоидов мощным ультразвуком или по-

сле нее (особенно в тех случаях, когда речь шла о приготовлении суспензии в слабо полярной или неполярной дисперсионной среде). При этом кювета с исследуемым коллоидом устанавливалась на активной площадке магнитострикционного вибратора. Передача энергии колебаний вибратора осуществлялась либо через тонкую металлическую фольгу, либо через стеклянную или кварцевую пластины, являвшиеся одновременно дном кюветы с коллоидом. Подводимая к вибратору мощность на резонансной частоте 29,5 кГц составляла 100 Вт. В ряде опытов получение устойчивой суспензии могло быть достигнуто только при использовании магнитострикционного вибратора. Возбуждение его колебаний осуществлялось от генератора ГЗ-34 с помощью мощного двухкаскадного усилителя (рис. 20). Суспензии алмаза в различных полярных (неводных) и слабополярных средах представлены в табл. 2; как правило, они готовились с использованием магнитострикционного вибратора. Количественные оценки, в частности, величины электрических дипольных моментов частиц в этих средах [54, 103, 104] требовали безусловно высокой степени чистоты последних. Спирты, в которых создавались суспензии алмаза подвергались тщательной очистке, обезвоживанию и перегонке [11, 57].

Бактерии. Количественные оценки электрических характеристик коллоидных частиц и прежде всего их постоянного электрического дипольного момента оказываются значительно упрощенными в случае изодименсиональных и изоморфных частиц. В этой связи выбор частиц бактериального происхождения как частиц достаточно однородных по размеру и форме не был случаен, а доказательство существования электрического диполя у бактерий в воде было тотчас получено методом прямоугольных электрических импульсов первого рода. Осциллограммы модуляции света, полученные в опытах с бактериальными суспензиями приведены на рис. 21 ($E = 300$ В/см, частота П-импульсов — 10 Гц, свет поляризован перпендикулярно вектору электрического поля в кювете (I) и параллельно ему (II)). Культуры бактерий (a — *Pseudomonas fluorescens*; b — *Bacterium prodigiosum*; c — *Acetobacter melanogenum*; z — *Bacterium Coli*; d — *Cluonobacter suboxydans* As.) выращивались в течении 36 ч на плотных питательных средах [101]. Часть бактериальной массы, выросшей на поверхности указанных сред в пробирках, вносились бактериальной петлей в дистиллированную воду. Кон-

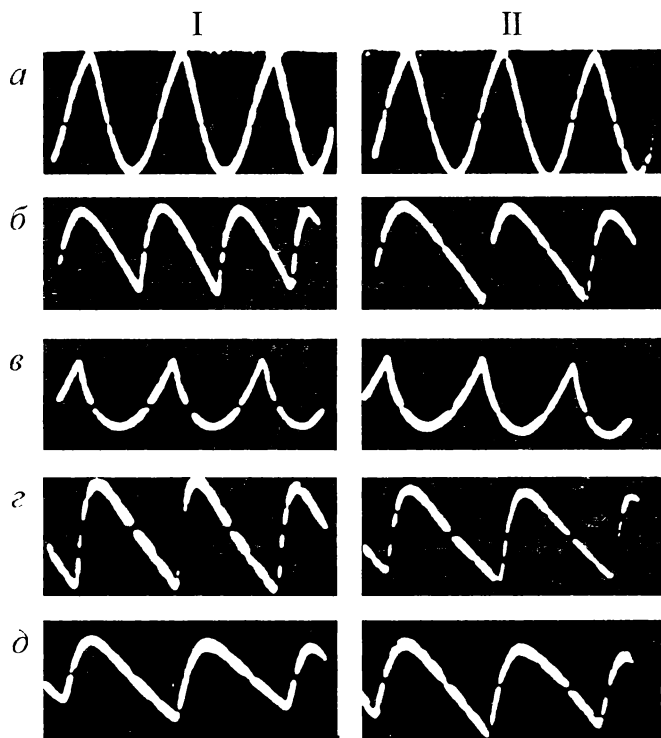


Рис. 21.

центрация клеток в суспензии имела порядок 10^8 см^{-3} (определялась методом прямого счета), pH суспензии равнялся шести. Электропроводность не превышала $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Размеры и форма бактерий определялись под микроскопом до и после опыта. Они не изменялись после пребывания бактерий в электрическом поле в течение времени опыта (несколько секунд). Эти данные были использованы в дальнейшем для оценки величины постоянного электрического дипольного момента исследуемых частиц и приведены во втором разделе монографии.

Глава 3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ
ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В КОЛЛОИДАХ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ
ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ИМПУЛЬСОВ ВТОРОГО РОДА

Использование метода P_2 -поля для изучения электрооптических свойств частиц в сочетании с другими методами позволяет дать ответ на некоторые принципиально важные вопросы, связанные с электрооптическими свойствами коллоидных частиц. Как показывает опыт, основная трудность заключается в оценке размеров и формы частиц в полидисперсной суспензии. К этому также добавляются осложнения, связанные с явлениями старения коллоида. В силу указанных обстоятельств электронно-микроскопический контроль размеров частиц далеко не всегда является надежным; следует, скорее, рассчитывать на определение реальных размеров частиц в рабочем растворе. Поэтому был предложен метод оценки размеров частиц по их коэффициентам диффузии (D). Последние определялись по временам (τ) дезориентации частиц после скачкообразного выключения ориентирующего поля. (Методика измерения была основана на сочетании метода P_2 -поля с методом тауметра [90–92].) При этом τ связано с D соотношением

$$\tau = \frac{1}{6D} = \frac{[p] V \eta}{6kT}, \quad (1)$$

где $[p]$ — фактор формы частицы, нормированный к шести для сферы; V — объем частицы; η — вязкость среды.

Таким образом, целью нашего метода является определение времени дезориентации частиц.

§ 1. Схема установки. для исследований электрооптических явлений (в частности, кривой релаксации) в P_2 -поле показана в упрощенном виде на рис. 22. Если подать на электроды кюветы с коллоидом прямоугольные электрические импульсы второго рода, показанные на рис. 23, *a*, то возникает модуляция плоскополяризованного света (рис. 23, *б*), проходящего вдоль пластин плоского конденсатора (К). В момент t_+ или t_- возникает ориентация частиц, в перерыве между импульсами ориентация релаксирует (E — напряженность поля, I — интенсивность прошедшего сквозь коллоид света). Основные методические детали установки в целом были описаны в предыдущей главе (см. § 1), поэтому здесь они опущены. Отметим лишь один характерный

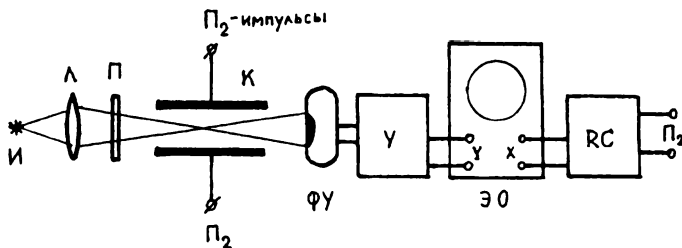


Рис. 22.

момент (решающий в этом методе): исследуемый сигнал изучается не в линейной, а в экспоненциальной развертке, для чего Π_2 -импульсы, подаваемые на кювету, одновременно поступают и на горизонтальный вход осциллографа, пройдя предварительно через интегрирующую цепочку RC . Здесь использована идея тауметра [90].

§ 2. **Определение времени дезориентации дисперсных частиц методом Π_2 -поля.** Как видно из рис.23, во время действия импульса (t_+ или t_-) частицы ориентируются полем, в течение перерыва между импульсами (t_0) ориентация релаксирует. Интенсивность I поляризованного света в период t_0 либо спадает, либо возрастает по законам соответственно

$$J = J_0 e^{-t/\tau} \quad \text{или} \quad J = J_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2)$$

в зависимости от знака электрооптического эффекта в данном коллоиде. (В ряде случаев знак меняется при повороте направления поляризации света на 90° .) Формула (2) строго справедлива для монодисперсного и мономорфного коллоидов с единым коэффициентом вращательной диффузии и, следовательно, с единым τ . Назовем соответствующую релаксацию *моноэкспоненциальной*. Реальные растворы, вообще говоря, дают полиэкспоненциальную релаксацию, однако степень отклонения от моноэкспоненциальности и, следовательно, степень неопределенности, вносимая этим обстоятельством в интерпретацию, могут быть оценены только из опыта. Поэтому особое значение приобретает быстрая и надежная методика изучения кривых релаксации реальных растворов.

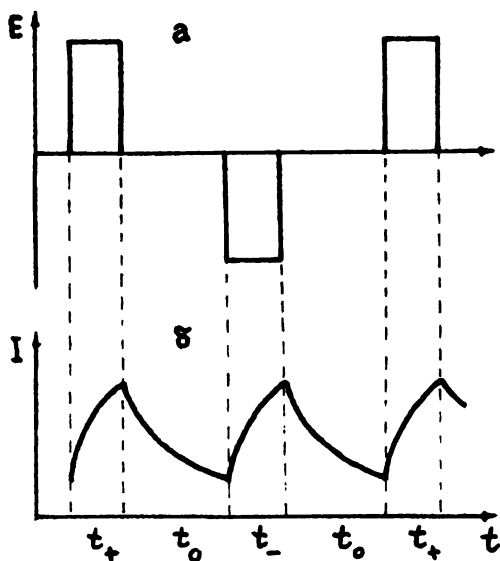


Рис. 23.

Как уже говорилось, для указанной цели был использован метод тауметра, адаптированный применительно к электрооптическим явлениям. Кривые модуляции света наблюдаются на экране осциллографа в экспоненциальной развертке, запускаемой самими импульсами Π_2 -поля, прошедшими через интегрирующую RC -цепь. Когда подбираемое значение RC становится равным τ моноэкспоненциальной релаксации коллоида, на экране появляется прямая линия. Невозможность спрямления кривой релаксации сразу устанавливает факт полиэкспоненциальности. Существенно, что если подавляющее или хотя бы значительное число частиц релаксирует по моноэкспоненциальному закону, то это проявляется в возможности спрямить (подбором RC) релаксационную кривую на значительном ее участке. Рис. 24 иллюстрирует методику электрооптического тауметра для дисперсии анизалдазина в воде (a — кривая модуляции света в линейной развертке; $б-д$ — кривые модуляции в экспоненциальной развертке для $\tau = RC = 5 \cdot 10^{-4}$ ($б$), $5 \cdot 10^{-3}$ ($в$), $5,2 \cdot 10^{-3}$ ($г$), $7 \cdot 10^{-3}$ с ($д$)). Из рис. 24, $в$ видно, например, что около 90% кривой

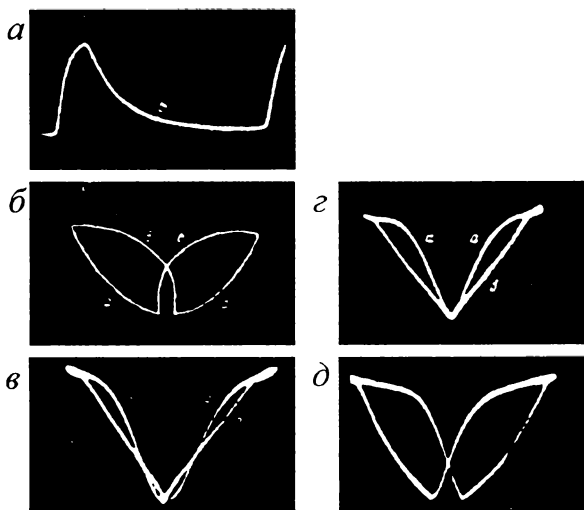


Рис. 24.

релаксации спрямляется хорошо. Это значит, что 90% наблюдаемого эффекта релаксации может быть описано моноэкспоненциальным законом. Таким образом, описываемый метод позволяет непосредственно оценивать меру моноэкспоненциальности. Рис. 24, в, г позволяет составить представление о чувствительности метода спрямления: так, например, изменение RC от 5,0 до 5,2 мс, т. е. на 4%, приводит к заметному нарушению спрямления.

Заметим, что степень моноэкспоненциальности релаксации коллоида практически зависит от препаративной процедуры его изготовления. В частности, одной из них может быть многократное центрифугирование. В качестве примера на рис. 25 приведены осциллограммы кривых релаксации, полученных для нецентрифугированного (а, $\tau = 3,3 \cdot 10^{-3}$ с) и центрифугированного в течение 1 ч (б, $\tau = 0,9 \cdot 10^{-3}$ с, $n = 6000$ об/мин) коллоидного раствора графита в воде. Отчетливо видно, что для второго раствора удается получить хорошее спрямление участка кривой, отвечающей релаксацию дезориентации частиц графита.

Мы отбирали для исследования лишь те коллоиды, которые показывали моноэкспоненциальную или близкую к ней релакса-

цию. Значения τ , изменявшиеся описанным методом, практически не зависели от амплитуды ориентирующих P_2 -импульсов ($E = 50 \div 200$ В/см) и от соотношений t_+/t_- при условии достаточной длительности t_0 ($t_0 \gg \tau$).

Для гарантированного устранения амплитудных искажений мы использовали в обоих каналах усилители постоянного тока. В большинстве случаев, однако, усилители переменного тока с хорошей низкочастотной коррекцией работают столь же хорошо.

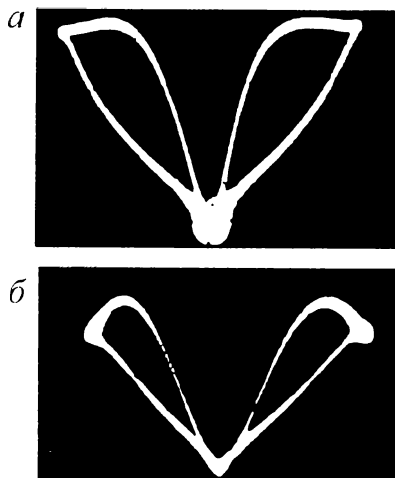


Рис. 25.

§ 3. Роль фактора формы при определении времени дезориентации частиц. Соотношение (1) позволяет вычислить величину $V[p]$ по экспериментально найденным значениям τ . Это открывает возможность найти средние размеры частиц, если известен их фактор формы $[p]$. Следует, однако, заметить, что фактор формы $[p]$ — сложная функция от формы частицы, аппроксимируемой эллипсоидом вращения с отношением полуосей $p = a/b$. Вид этой функции был рассмотрен Р. Гансом, В. Н. Цветковым и другими исследователями [109, 140, 154].

Для вытянутых эллипсоидов ($p > 1$, палочки) при их вращении вокруг короткой оси

$$[p] = \frac{4(p^4 - 1)}{p^2} \left(\frac{2p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} \right)^{-1}, \quad (3)$$

а для сплюснутых эллипсоидов ($p < 1$, диски)

$$[p] = \frac{4(1 - p^4)}{p^2} \left(1 + \frac{1 - 2p^2}{p\sqrt{1 - p^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1 - p^2}}{p} \right)^{-1} \quad (4)$$

Коэффициент вращательного трения (W) частицы связан с коэффициентом ее вращательной диффузии (D) выражением Эйн-

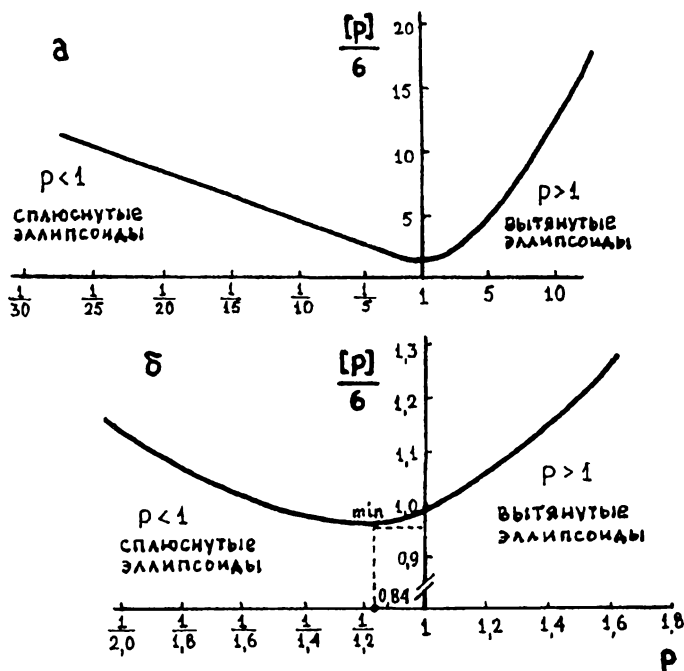


Рис. 26.

штейна — Дебая:

$$D = kT/W,$$

и для жесткой частицы W зависит, помимо вязкости растворителя, от объема и асимметрии частицы:

$$W = \eta V [p]. \quad (5)$$

В частности, для шарообразной частицы ($p = 1$) согласно Стоксу

$$W_{\text{ш}} = 6V\eta, \text{ т.е. } [p] = 6. \quad (6)$$

Сопоставление формул (3), (4), (5) и (6) показывает, что $[p]/6$ есть отношение коэффициентов вращательного трения (в одном и том же растворителе) эллипсоидальной ($W_{\text{э}}$) и сферической ($W_{\text{ш}}$) частиц *одинакового объема*:

$$\frac{[p]}{6} = \frac{W_0}{W_{ш}}. \quad (7)$$

Значения $[p]/6$ как функции p приведены в публикациях [109, 154]. Примечательно, что эта зависимость имеет минимум не при $p=1$, а при $p = 0,84$ (детальные вычисления, заново выполненные нами на ЭВМ приведены на рис.26). Это значит, что наименьшим врашательным трением обладают чуть сплюснутые сфероиды.

Зависимость $[p]/6$ от p в области $p \simeq 1$, как видно из рис. 26,6, весьма слаба, поэтому сфероиды с $p \simeq 1$ можно без большой ошибки считать чистыми сферами. Сказанное можно на практике отнести, например, к частицам алмаза в воде. Электронно-микроскопическая фотография частиц алмаза, использованного в наших опытах, показывает отсутствие сколько-нибудь заметно удлиненных или плоских частиц, стало быть, можно считать p близким к единице. Достаточно хорошее спрямление кривой релаксации при определении τ свидетельствует о незначительном разбросе по размерам и позволяет использовать тонкодисперсную фракцию синтетического алмаза АСМ 0,5/01 в качестве тождественной дисперсной фазы во многих полярных растворителях для выяснения роли среды в образовании постоянного электрического дипольного момента частиц [103].

В тех случаях, когда p существенно больше или меньше 1, зависимость $[p]/6$ от p становится весьма крутой и нахождение *размеров* частиц оказывается задачей весьма сложной и требующей знания *формы* частиц. (В дальнейшем (см. часть II, гл. 2, § 6) будет указан простой способ, позволяющий устанавливать в среднем форму коллоидных частиц, т.е. p для кристалликов ароматических веществ, обладающих ярко выраженной диамагнитной анизотропией.) Вполне очевидно, что в тех случаях, когда препаративная процедура позволяет выделить из коллоида частицы без существенных искажений для электронномикроскопического исследования, последнее сразу позволяет иметь информацию о размерах частиц и их форме. Однако явления старения (срачивания частиц), свойственные многим дисперсным системам, часто не позволяют рассчитывать на достоверность информации при электронномикроскопическом анализе. В этих случаях результаты измерений, получаемые в течение нескольких секунд непосредственно в рабочем растворе, могут быть значительно надежнее.

Если иметь в виду измерение постоянного дипольного момента коллоидных частиц, то знание размера и формы частицы порознь отпадает, поскольку измерение диполя связано с определением в опыте времени релаксации τ (см. раздел 2, гл. 1). Последнее, в свою очередь, не требует отдельного измерения объема частицы V и ее фактора формы $[p]$, поскольку τ зависит от их произведения. Как уже было указано, метод P_2 -поля в сочетании с тауметром позволяет измерять τ непосредственно в рабочем растворе всего лишь за несколько секунд, что делает измерение электрического диполя вполне корректным.

Процесс дезориентации коллоидных частиц после снятия поля может быть изучен также с помощью модифицированного анализатора импульсов [17, 106]. Такой способ, основанный на идее накопления сигналов, в принципе точнее и информативнее метода электрооптического тауметра, но время измерения оказывается гораздо более долгим, не говоря уже о трудоемкости математической обработки результатов; кроме того, коллоид дольше подвергается действию поля. В процессе экспериментирования (особенно, предварительного) с какой-либо коллоидной системой, скажем при изучении влияния на нее различных факторов и воздействий, метод P_2 -поля с τ -метром гораздо оперативнее и удобнее.

В этой главе предлагается новый вид электрического поля, позволивший наблюдать и исследовать как переменный, так и стационарный электрооптический эффект — *скрещенное поле*. Проанализируем реализацию эффекта в скрещенном поле и исследовательские возможности, даваемые интерпретацией этого эффекта.

§ 1. Сущность метода скрещенных полей. Ориентация частиц в электрическом поле вызывается либо наличием у них анизотропии электрической поляризуемости ($\Delta\chi$), либо их постоянным дипольным моментом (μ), либо одновременно двумя этими факторами. Полезно располагать *методами*, позволяющими отделять эти два вида электрической анизотропии один от другого хотя бы для того, чтобы при регистрации оптического эффекта определять $\Delta\chi$ и μ по-отдельности.

В линейном поле с постоянной напряженностью E действуют оба фактора ориентации: μ и $\Delta\chi$. Их, вообще говоря, можно отделить (в случае газов и, в известной мере, в случае молекулярных жидкостей), пользуясь различием температурной зависимости их вкладов. В переменном поле $E = E_0 \sin \omega t$ можно заставить работать только фактор $\Delta\chi$, если частота колебаний столь велика, что $1/\omega \ll \tau$ (τ — время, требуемое для переориентации дипольных молекул или частиц). Такое поле "не замечает" дипольного момента.

При реализации линейного поля знакопеременных электрических прямоугольных импульсов первого рода (Π_1 -поле) [91] электрооптический эффект (модуляция света) возникает только при наличии постоянного дипольного момента, и поэтому сама возможность использования этого *метода может служить доказательством существования такого момента*. Заметим, однако, что кинетика переориентации коллоидных частиц зависит от наличия у них анизотропии электрической поляризуемости.

Опишем новый электрооптический метод, чувствительный *только* к постоянному дипольному моменту. Назовем его методом *скрещенных полей* (МСП). Идея метода состоит в том, что на исследуемую среду воздействуют двумя взаимно перпендикулярными полями: $E_1 = E_{01} \sin \omega t$ и $E_2 = \text{const}$. Поляризованный свет проходит перпендикулярно векторам полей E_1 и E_2 .

Тогда вращающий момент ($M_{\text{вп}}$), действующий на частицу или молекулу:

$$M_{\text{вп}} = \frac{1}{2} E_2^2 \Delta\chi \sin 2\alpha - \frac{1}{2} (E_{01}^2 \sin^2 \omega t) \Delta\chi \sin 2 \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) + E_2 \mu \sin \beta, \quad (8)$$

где α — угол между осью наибольшей поляризуемости и вектором напряженности поля \mathbf{E}_2 , β — угол между векторами постоянного дипольного момента μ и того же поля \mathbf{E}_2 . Предполагается, что частица или молекула расположена так, что оси ее наибольшей и средней поляризуемости и вектор момента μ лежат в плоскости ($\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$). Усредняя (8) по времени за период $T = 2\pi/\omega$ видим, что

$$\frac{1}{2T} \Delta\chi \sin 2\alpha \left(E_{01}^2 \int_0^T \sin^2 \omega t dt - E_2^2 T \right) = 0 \quad (9)$$

при $E_{01} = E_2 \sqrt{2}$. Иначе говоря, первые два слагаемых в уравнении (8), содержащие $\Delta\chi$, исчезают, если эффективная напряженность переменного поля E_1 равна напряженности постоянного поля E_2 . Частица (или молекула) стремится ориентироваться вдоль вектора поля \mathbf{E}_2 только при существовании у нее *дипольного момента, а если его нет, то нет ни ориентации, ни оптического эффекта.*

Сказанное предполагает, что частота колебаний вектора напряженности поля \mathbf{E}_1 ω настолько высока, что частицы или молекулы не успевают следовать за размахами угловых колебаний (рис. 27), совершаемых результирующим вектором скрещенных полей $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$ вокруг вектора поля \mathbf{E}_2 (сплошные стрелки на рисунке — один полупериод колебаний, пунктирные — следующий). Для коллоидных частиц минимальная частота таких колебаний достаточно низка ($\omega = 10^2 \div 10^4$ Гц), т. е. лежит в удобном "электротехническом" диапазоне. Для обычных молекул она находится в области очень высоких частот и здесь можно воспользоваться в качестве $E_1 = E_{01} \sin \omega t$ полем достаточно сильного лазерного пучка. Получение значений $E_{01} \simeq 10^2$ В/см в постоянном параллельном пучке ныне не представляет технической проблемы. Установки, в которых керр-эффект обусловлен ориентацией молекул в поле световой волны уже создавались (см., например, публикации [28, 159, 175]). Укажем, что высказанные соображения относительно принципиаль-

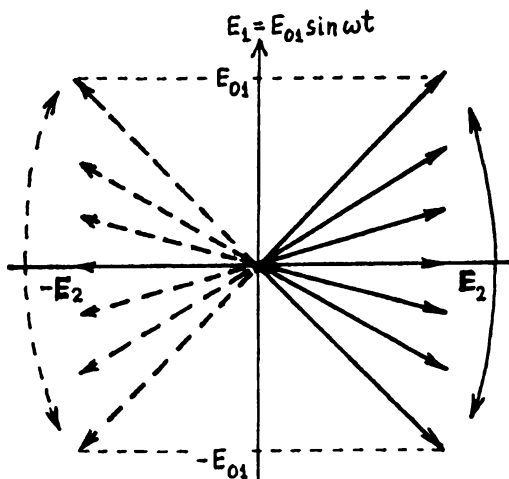


Рис. 27.

ной особенности метода скрещенных полей позволяют предложить изящный опыт с чистым отделением $\Delta\chi$ от μ , например в молекулярной жидкости: при включении поля E_1 (ориентирующего свет лазера) наблюдаем керр-эффект, вызванный только анизотропией электрической поляризуемости молекул, при добавлении перпендикулярного постоянного поля $E_2 = E_{01}/\sqrt{2}$ наблюдаем керр-эффект, вызванный только наличием постоянного дипольного момента. Отметим, что использование параллельных лазерных пучков позволяет сделать ячейку Керра очень длинной, что может в значительной степени скомпенсировать недостаточно большие значения напряженности поля E_1 в световой волне.

Здесь мы ограничимся только *изложением возможности и принципиальной осуществимости такого опыта с молекулярными жидкостями*, так как монография посвящена только коллоидным системам.

§ 2. Экспериментальная реализация метода скрещенных полей для коллоидов. Тонкий диафрагмированный луч поляризованного света пропускается вдоль центральной оси кюветы (3) с исследуемой суспензией (рис. 28). В кювету помещают

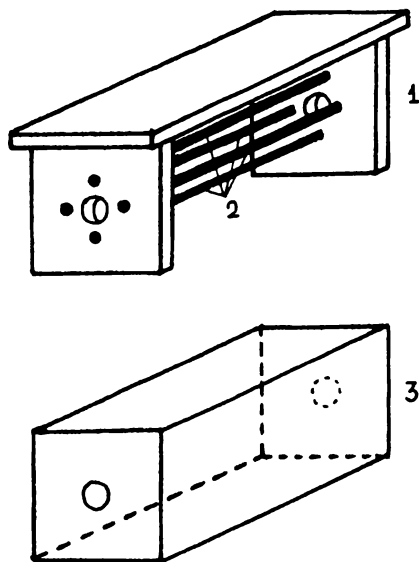


Рис. 28.

ся стойка (1) с двумя парами электродов (2) (никелевые цилиндрические стержни или пластины). К одной паре противоположных электродов прикладывается переменное напряжение, создающее на центральной оси поле $E_1 = E_{01} \sin \omega t$, $\omega \simeq 10^3 \div 10^4$ Гц, к другой — напряжение, создающее поле E_2 , постоянное по величине, но мгновенно изменяющее знак несколько раз или десятки раз в секунду (Π_1 -импульсы). Столько же раз в секунду частицы получают возможность переориентироваться, и притом только благодаря существующему у них дипольному моменту. В таком электрооптическом опыте наблюдались характерные волны модуляции прошедшего света, причем они обусловлены только μ , без влияния $\Delta\chi$ на кинетику вращательного движения частиц и, следовательно, на форму кривых модуляции. При выключении поля E_1 получаются кривые модуляции в чистом поле прямоугольных импульсов E_2 , которые были подробно рассмотрены в гл. 1.

Переориентация частиц при использовании МСП осуществляется в виде плоского движения (рис. 29,б): μ частиц пово-

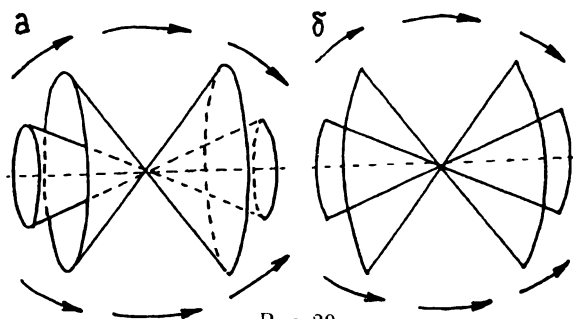


Рис. 29.

рачивается, оставаясь в плоскости, в которой лежат векторы полей \mathbf{E}_1 и \mathbf{E}_2 , т.е. в плоскости, перпендикулярной лучу проходящего поляризованного света. Такое движение было бы проще для интерпретации, чем пространственное движение в чистом Π_1 -поле (рис. 29, а), где диполи и оси частиц в каждый момент расположены по образующим конуса, который раскрывается и сжимается вокруг вектора поля \mathbf{E}_2 .

Напомним: выражение (8) предполагало, что оси наибольшей и средней поляризуемости частицы (χ_1 и χ_2) лежат в плоскости векторов ($\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$). Нетрудно понять, что при установившемся после включения полей явлении это условие реализуется автоматически: энергетически выгодно, чтобы ось наименьшей поляризуемости χ_3 оставалась перпендикулярной плоскости ($\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$).

На рис. 30, а изображена блок-схема установки для исследования электрооптических явлений в скрещенных полях. Свет от лампы накаливания (И) с помощью ахроматической линзы (Л) и диафрагмы (Д) собирается в узкий ахроматический пучок, который проходит сквозь поляроид (П) и кювету (К), заполненную исследуемым коллоидным раствором. Лампа накаливания питается от стабилизированного источника постоянного тока Б5-21 или от батареи аккумуляторов. Свет, прошедший сквозь кювету, регистрируется фотоэлементом (ФЭ), сигнал с которого усиливается предварительным усилителем (У) и попадает на вертикальный вход осциллографа С1-30.

Прямоугольные импульсы Π_1 , вырабатываемые генератором

прямоугольных импульсов (ГП), предварительно усиливаются в усилителе мощности (УМ) и поступают затем на горизонтальную пару электродов. Для получения скрещенного поля на вторую вертикальную пару подаются относительно высокочастотные синусоидальные напряжения (427 Гц), вырабатываемые электрическим агрегатом серии АЛА или синусоидальные напряжения частотой до 20 кГц, предварительно усиленные мощным усилителем, схема которого приведена на рис. 30,б. Подаваемые на электроды напряжения измеряются цифровым вольтметром ВК7-10А; переключатель (Пк) позволяет измерять эти напряжения одним и тем же прибором.

Следует отметить, что достаточно большой объем жидкости в кювете ($60 \times 25 \times 20$) мм³ позволяет производить кратковременные измерения при напряженностях полей порядка 10^3 В/см без заметного нагревания коллоидного раствора. (Зазор между парами электродов составляет 10 мм.)

§ 3. Модуляционные эффекты. Экспериментальные результаты по получению модуляционных эффектов для разных коллоидных растворов отражены в табл. 3. Для модуляционных эффектов обозначения C и T имеют тот же смысл, что и в гл.1, а именно: если периодический процесс переориентации частиц (в случае, когда направление поляризации света совпадает с вектором напряженности Π_1 -поля) приводит к периодическому *увеличению* интенсивности проходящего света через коллоидную систему, то кривая модуляции обозначается через \bar{C} ("свет"), а если к периодическому уменьшению прозрачности, то через \bar{T} ("темнота"). В случае же, когда направление поляризации света и вектор напряженности поля перпендикулярны друг другу, кривые модуляции обозначаются через C и T (без черточек). Тем самым могут существовать четыре типа модуляционных эффектов: "однозначные" эффекты $\bar{C}C$ или $\bar{T}T$ и равнозначные эффекты $\bar{C}T$ или $\bar{T}C$. Как видно из табл. 3, все четыре типа модуляционных эффектов имеют место среди обследованных нами коллоидов.

Нами не ставится задача интерпретации модуляционных эффектов, ибо это потребовало бы предварительного создания теории движения частиц в переменных линейных и скрещенных полях и связи этих движений с их оптическими проявлениями. Будучи сама по себе априори сложной (даже для плоского движения в скрещенных полях), такая теория дополнительно ослож-

Типы модуляционных эффектов
для различных коллоидных растворов

Вещество в коллоидном растворе	Модуляционный эффект в полях:	
	П ₁ -поле	скрещенных
Онгланлинский бентонит	$\check{C}T$	$\check{C}C$
Глина кыштинская	$\check{C}T$	$\check{C}C$
лайнская	$\check{C}T$	$\check{C}C$
Каолин глуховецкий	$\check{C}T$	$\check{C}C$
невьянский	$\check{C}T$	$\check{C}C$
Палыгорскит	$\check{C}T$	$\check{C}C$
Графит	$\check{C}T$	$\hat{T}T$
Алмаз АСМ-0,5/0,1	$\check{C}C$	$\check{C}C$
1/0,5	$\hat{T}T$	$\hat{T}T$
1,0	$\hat{T}T$	$\hat{T}T$
1/0	$\hat{T}T$	$\hat{T}T$
2,0	$\hat{T}T$	$\hat{T}T$
2/1	$\hat{T}T$	$\hat{T}T$
3/1	$\hat{T}T$	$\hat{T}T$
Анил коричневый	$\check{C}T$	$\check{C}T$
Анизалдазин	$\check{C}T$	$\check{C}T$
Анизилиденбензидин	$\hat{T}C$	$\hat{T}C$
2-Аминоантрацен	$\check{C}T$	$\check{C}C$
Дифенил	$\check{C}T$	$\check{C}C$
Антрацен	$\hat{T}T$	$\hat{T}T$
Хризен	$\check{C}C$	$\hat{T}T$
Фенантрен	$\hat{T}T$	$\hat{T}T$
Пирен	$\hat{T}C$	$\hat{T}C$
Кварц	$\check{C}C$	$\check{C}C$
Феноксасилин	$\check{C}T$	$\check{C}C$

нялась бы неизбежной полидисперсностью и полиморфностью всякого реального набора частиц в коллоидном растворе.

Напомним, что реальные размеры коллоидных частиц в суспензиях, как правило, относятся к области, соизмеримой с длиной волны света, используемого в опытах. Зависимость коэффициента рассеяния света на таких частицах (а следовательно, и экстинкции проходящего света) от их размера достаточно сложна уже для строго сферических частиц, а для частиц, аппроксимируемых эллипсоидами, и тем более для частиц неправильной формы эта зависимость многократно усложняется. (Иллюстрацией может служить, например, суспензия алмаза, более или менее фракционированного по размерам. При переходе от малых размеров частиц (АСМ-0,5/0,1) к большим (АСМ-1,0 и т.д.) меняются знаки эффекта: от $\bar{C}C$ к $\bar{T}T$.) Экстинкция поляризованного света для несферических частиц начинает резко зависеть от положения осей частицы относительно направления луча света и направления его поляризации.

Мы уже сказали, что плоское движение (переориентация) частиц, совершаемое в скрещенных полях априори проще объемного движения частиц в линейном поле Π_1 -импульсов. Поэтому представляется существенным выяснить, отличаются ли модуляционные эффекты в линейном и скрещенном полях. Данные табл. 1 показывают, что примерно у половины исследованных коллоидов такие отличия имеют место и, следовательно, модуляция в скрещенном поле (плоское движение) может в электрооптическом смысле отличаться нетривиальным образом от модуляции в линейном поле (объемное движение). В одних случаях эти отличия имеют лишь количественный характер и не слишком велики; это отвечает незначительной роли $\Delta\chi$ по сравнению с μ в полях порядка $E = 1$ ед. СГСЭ (300 В/см). В других случаях, например для суспензии графита и палыгорскита, отличия носят резкий и качественный характер, сопровождающийся изменением знака электрооптического эффекта (вспышка темноты переходит во вспышку света, или наоборот). Этот результат, как показывают опыты во вращающемся электрическом поле, связан с тем, что у графита и палыгорскита по величине $\Delta\chi$ сопоставимо с μ и устранение влияния этого поля на $\Delta\chi$ в скрещенном поле меняет кинетику движения частиц.

Из сказанного можно заключить, что строить теорию модуляционных кривых следовало бы начинать с теории движения

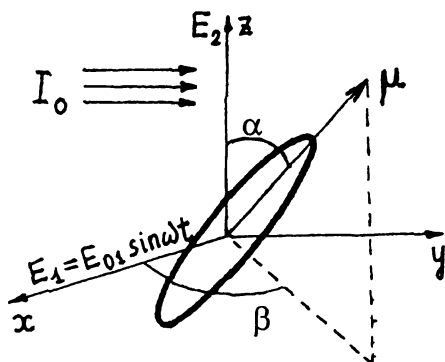


Рис. 31.

частиц не в линейном, а в скрещенном поле. Кроме того, закономерности движения в скрещенном поле было бы гораздо легче сопоставлять с закономерностями движения во вращающемся поле, ибо в последнем случае движение тоже плоское.

§ 4. Определение величины постоянного диполя методом скрещенных электрических полей. * Описанный метод скрещенных электрических полей был использован нами для определения величины постоянного электрического дипольного момента коллоидных частиц разных веществ в водной дисперсионной среде. Прежде чем привести результаты этих исследований, дадим теорию метода, позволяющую по виду модуляционной кривой света, создаваемой коллоидными частицами или большими молекулами при их периодическом движении в скрещенном поле, получить чистое определение величины μ . (Теория движения частиц без учета анизотропии их электрической поляризуемости в поле прямоугольных электрических импульсов была предложена В.В. Войтыловым и А.А. Трусовым).

Рассмотрим систему одинаковых (монодисперсных и мономорфных) коллоидных частиц или больших молекул, помещенных в скрещенное электрическое поле. Будем полагать, что вы-

*Подробнее см. — Войтылов В. В, Спартакос А. А., Толстой Н. А., Трусов А. А., Бойцова Н. Н. Электрооптическое определение величины постоянного электрического диполя дисперсных частиц методом скрещенных электрических полей // Опт. и спектр. 1995. Т. 78, № 4, С. 1.

полнено условие, при котором энергия частицы в поле существенно выше kT и ее движение можно считать плоским и чисто механическим. Полагаем для простоты, что частица является двусосным эллипсоидом и ее постоянный электрический дипольный момент расположен вдоль *длинной оси* частицы (рис.31). При этом вектор низкочастотного знакопеременного поля прямоугольных электрических импульсов с $E_2 = \text{const}$ направлен вдоль оси z , вектор высокочастотного поля $E_1 = E_{01} \sin \omega t$ — вдоль оси x , а направление падающего плоскополяризованного света интенсивностью I_0 — вдоль оси y .

Уравнение движения частицы запишем в этом случае в виде

$$\mu E \sin \alpha = V[p]\eta \frac{d\alpha}{dt} \quad (10)$$

и его решением будет

$$\text{tg} \frac{\alpha(t)}{2} = \text{tg} \frac{\alpha_0}{2} \exp \frac{\mu E}{\lambda} t, \quad (11)$$

где $\lambda \equiv V[p]\eta$; V — объем частицы; $[p]$ — ее форм-фактор; η — вязкость среды; α_0 — угол ориентации частицы (ее μ) в момент $t = 0$.

Для малых концентраций частиц интенсивность плоскополяризованного света $I(t)$, модулируемого оптически анизотропными частицами при их движении в поле, записывается как

$$I(t) = I_0 - I_0(k_1 \cos^2 \alpha + k_2 \sin^2 \alpha \cos^2 \beta + k_3 \sin^2 \alpha \sin^2 \beta)cl, \quad (12)$$

где c — концентрация частиц; l — толщина коллоидного раствора, пройденного светом; k_1 , k_2 и k_3 — коэффициенты ослабления света частицей вдоль ее геометрических осей, считается, что $k_1 \neq k_2 = k_3$. После усреднения по углу β и введения обозначений: $k_1 \equiv k_{\parallel}$, $(k_2 + k_3)/2 = k_{\perp}$ получаем вместо (12)

$$\begin{aligned} I(t) &= I_0 - I_0[k_{\parallel} + (k_{\perp} - k_{\parallel}) \sin^2 \alpha]cl = \\ &= I_0 - I_0 \left\{ k_{\parallel} + (k_{\perp} - k_{\parallel}) \cdot \frac{4 \text{tg}^2 \alpha(t)/2}{(1 + \text{tg}^2 \alpha(t)/2)^2} \right\} cl. \end{aligned} \quad (13)$$

Выражение (13) можно переписать иначе:

$$I(t) = I_0(1 - k_{\parallel}cl) - I_0cl(k_{\perp} - k_{\parallel}) \frac{4m(t)}{(1 + m(t))^2}, \quad (14)$$

где

$$m(t) \equiv \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha(t)}{2} = \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha_0}{2} \exp \frac{2\mu E}{\lambda} t. \quad (14a)$$

Очевидно, что в выражении (14) только второе слагаемое описывает модуляцию света частицами при их периодическом движении в поле знакопеременных электрических прямоугольных импульсов. Обозначим как $\tilde{I}(t)$ величину интенсивности света, зависящую от времени и определяемую этим слагаемым. Тогда

$$|\tilde{I}(t)| = I_0 \operatorname{cl}(k_{\parallel} - k_{\perp}) N(t), \quad (15)$$

где

$$N(t) \equiv 4m(t)/(1+m(t))^2. \quad (16)$$

Здесь $0 < N < 1$. Выражение (15) можно переписать в виде

$$|\tilde{I}(t)| = |\tilde{I}(t)|_{\max} N(t),$$

при этом максимальное значение $\tilde{I}(t)$ достигается при $N = 1$. Из выражений (15) и (16) следует, что двум разным значениям t может отвечать одинаковая величина интенсивности света $|\tilde{I}(t)|$.

Решая квадратное уравнение (16) относительно m , имеем

$$m_{1,2} = \left(\frac{2}{N} - 1 \right) \pm 2\sqrt{\frac{1}{N} \left(\frac{1}{N} - 1 \right)}. \quad (17)$$

Согласно (14a)

$$\begin{aligned} m_1 &= \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha_0}{2} \exp \frac{2\mu E}{\lambda} t, \\ m_1 &= \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha_0}{2} \exp \frac{2\mu E}{\lambda} (t + t_0). \end{aligned} \quad (18)$$

Элементарные преобразования дают

$$m_2 = \exp \frac{\mu E}{\lambda} t_0$$

и, следовательно,

$$\mu = \frac{V[p] \eta \ln \left[(2/N - 1) + 2\sqrt{1/N (1/N - 1)} \right]}{Et_0}, \quad (19)$$

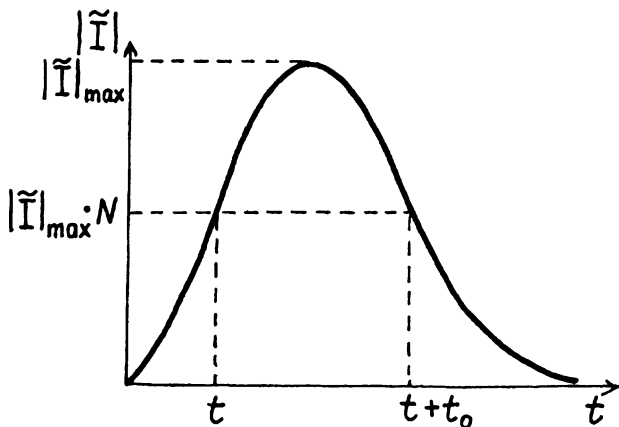


Рис. 32.

Выражение (19) позволяет экспериментально оценить значение величины постоянного электрического дипольного момента частицы.

Вместо выражения $V[p]\eta$ гораздо удобнее использовать $6kT\tau = V[p]\eta$, где τ — время дезориентации частиц при использовании метода Π_2 -поля [94]. Тогда окончательно имеем

$$\mu = \frac{6kT\tau \ln \left[(2/N - 1) + 2\sqrt{1/N(1/N - 1)} \right]}{Et_0}. \quad (19a)$$

На рис. 32 приведена зависимость $|\tilde{I}(t)|$, она отвечает модуляции света коллоидными частицами при их движении в поле Π_1 . Если, например, $N = 1/2$, тогда одинаковые значения интенсивности света $|\tilde{I}(t)|_{\max} N$ достигаются в разные моменты времени: в момент t и в момент $t + t_0$. В опыте интервал времени t_0 может быть легко измерен по экспериментальной кривой модуляции света, что позволяет вычислить μ частицы, используя выражение (19a), и оценить удельный (на 1 см^2) дипольный момент коллоидной частицы μ_1 .

В табл. 4 приведены результаты измерений, выполненных для ряда дисперсных систем. Во всех случаях дисперсионной средой была вода. Как видим, значения удельных поверхност-

Характеристики коллоидных частиц,
полученные методом
скрещенных электрических полей

Дисперсная система (дисперсионная среда — вода)	$\tau \cdot 10^2, \text{с}$	$r \cdot 10^5, \text{см}$	$\mu \cdot 10^{12},$ ед.СГСЭ	$\mu_1 \cdot 10^4,$ ед.СГСЭ
Глуховецкий каолин	3,7	3,3	2,2	1,5
Графит	0,5	1,7	0,5	1,1
Синтетический алмаз АСМ 0,1/0,5	1,4	2,4	1,3	1,8
p-Азоксифенетол	6,1	3,9	2,9	1,5
Карбазол	2,0	2,7	1,2	1,3
Хризен	6,4	4,0	4,1	2,0
Антрон	4,0	3,4	2,0	1,4

ных дипольных моментов (μ_1) имеют одинаковый порядок величины и не очень сильно разнятся между собой. В среднем (по этим измерениям) величина удельного поверхностного диполя равна $\mu_1 = 1,6 \cdot 10^{-1}$ ед.СГСЭ, что весьма хорошо согласуется со значением μ_1 , полученным ранее методом вращающегося электрического поля — см. публикацию [100].

Выводы к разделу 1 "Линейные поля"

1. Опыты показывают, что основным видом электрооптической анизотропии во всех исследованных коллоидных дисперсных системах является дихроизм. Двухлучевое преломление, изучавшееся ранее в таких системах, есть слабое побочное явление, по крайней мере для коллоидов с не слишком малыми по сравнению с λ частицами. Для примера отметим, что частицы бактериофага Т-2 (200 \AA) все еще дихроичны.

2. Модуляционные волны, наблюдаемые в Π_1 -поле, показывают, что знак вращательного момента, испытываемого частицей, изменяется вместе со знаком поля. Начинаясь немедленно

после смены знака поля переориентация частицы может быть обусловлена только существованием у нее постоянного дипольного момента. Модуляция в Π_1 -поле доказывает существование такого момента.

3. В Π_1 -поле исследованы свыше 100 коллоидов с различными дисперсными фазами и дисперсионными средами (в том числе ряд бактерий, бактериофаг и аэрозоль — табачный дым). Во всех случаях, когда среда была *полярна*, наблюдались модуляционные волны, т.е. частицы обладали постоянным дипольным моментом.

4. Установлено, что кривые модуляции в Π_1 -поле отсутствуют, если дисперсионная среда неполярна.

5. Изложенное в п.3 и 4 однозначно связывает электрооптический эффект (модуляцию света) с полярностью дисперсной среды. Тем самым определяющую роль должно играть состояние поверхности частицы, а значит природа постоянного дипольного момента — поверхностная.

6. Полученная нами громадная величина диполя коллоидной частицы по сравнению с величиной молекулярного диполя заставляет сделать неизбежный вывод о том, что диполь частицы есть поверхностный домен из молекулярных диполей молекул воды или другого полярного растворителя.

7. Модуляционные волны могут быть простыми и сложными; простыми — когда в плоскополяризованном свете за один полупериод Π_1 -поля наблюдается один максимум или один минимум, сложными — когда наблюдаются два (в редких случаях три) экстремума.

8. Сложные модуляционные кривые позволяют наиболее информативно и наглядно проследить за влиянием различных факторов (длины волны света, частоты и напряженности Π_1 -поля, концентрации частиц, химических добавок), воздействующих на коллоид и перераспределяющих экстремумы на сложной модуляционной кривой.

9. Поле Π_2 -импульсов в сочетании с методом тауметра позволяет определять средние размеры частиц по их коэффициентам вращательной диффузии. Последние рассчитывались по временам дезориентации частиц после практически мгновенного спада до нуля Π_2 -поля.

10. Измерение τ непосредственно в исследуемом коллоиде занимает несколько секунд, поэтому в ряде случаев этот ме-

тод более оперативен, чем, скажем, электронномикроскопический анализ размеров частиц.

11. Предложен новый электрооптический метод скрещенного поля (МСП), при котором ориентация осуществляется только под воздействием поля на постоянный диполь частицы (или молекул).

12. Показано, что в случае применения МСП к коллоидам (когда роль kT мала) оси наибольшей поляризуемости частиц ориентируются в плоскости вектора напряженности скрещенного поля. Этим скрещенное поле отличается от линейного высокочастотного: скрещенное поле дает ориентацию в одной плоскости, линейное поле — в одном направлении.

13. Если одно из скрещиваемых полей — поле низкочастотных импульсов (а другое — высокочастотное), то переориентация частиц будет происходить только вследствие взаимодействий такого скрещенного поля с постоянным дипольным моментом. В результате получаем модуляционные волны такого же характера, как при наложении одного линейного поля Π_1 -импульсов. Поскольку в последнем случае происходит воздействие как на дипольный момент частиц, так и на их электрическую анизотропию поляризуемости, то отличие или тождественность модуляционных волн позволяют сразу судить о роли фактора $\Delta\chi$ в кинетике переориентации частиц. Заметим, что в опыте были обнаружены частицы того и другого рода: у частиц с малым $\Delta\chi$ модуляционные волны совпадали, у частиц с заметными $\Delta\chi$ — совпадения модуляционных волн не было.

Раздел 2. ВРАЩАЮЩИЕСЯ ПОЛЯ

Глава 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ И ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Обнаружение постоянного дипольного момента дисперсных частиц имеет фундаментальное значение для коллоидной физико-химии. Но неоспоримое доказательство существования постоянного дипольного момента и всестороннее его изучение оказалось методически очень сложной задачей. Решающим обстоятельством явилось создание новых методов и разработка методических приемов, позволивших всесторонне исследовать природу постоянного диполя, его величину, расположение оси диполя относительно частицы, влияние дисперсионной среды на величину диполя. Ответы на эти и ряд других вопросов были получены с помощью последовательно развиваемого метода вращающихся электрических полей, описание которого (вместе с экспериментальными результатами) и составляет содержание глав настоящего раздела.

Несмотря на достаточно сложную техническую реализацию метода, он позволяет создавать максимально простые условия, в которых исследуется коллоидная система. Действительно, в системе координат, вращающейся вместе с вектором напряженности поля, кинетика коллоидных частиц *квазистационарна* — частицы испытывают не зависящий от времени момент вращения (действующий на них со стороны электрического поля) и равный ему, но противоположный по знаку, момент силы трения, также не зависящий от времени. Кинетика такого движения частиц (в лабораторной системе координат) оказывается гораздо

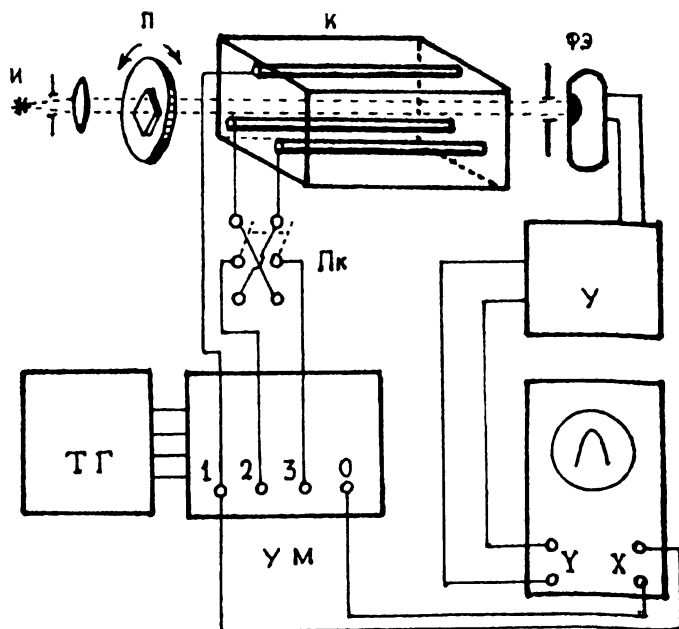


Рис. 33.

более простой, чем в электрическом поле прямоугольных импульсов. Это позволяет надеяться и на простое теоретическое рассмотрение поведения частиц во вращающемся поле.

§ 1. Основы метода и схема установки. Пучок света от источника (И) проходит через поляризатор (П), установленный на лимбе, затем через кювету (К), в которой создается вращающееся электрическое поле (пучок фокусируется в центр кюветы), и, наконец, попадает на фотоэлемент (ФЭ) — см. рис.33. Плоскость, в которой вектор напряженности электрического поля \mathbf{E} (постоянного по величине) вращается с угловой скоростью ω , перпендикулярна оси светового пучка. Поле \mathbf{E} вызывает ориентацию коллоидных частиц. Ориентированные коллоидные частицы вращаются с угловой скоростью ω вслед за полем, отставая на некоторый постоянный во времени угол α . Поскольку система ориентированных коллоидных частиц обладает дихроизмом, исследуемый раствор является своего рода "поляроидом"

(хотя и несовершенным) и, следовательно, служит в этой оптической схеме "анализатором". Вращение "анализатора" с угловой скоростью ω относительно поляризатора вызывает синусоидальную модуляцию света с частотой 2ω . Глубина модуляции зависит от совершенства "анализатора" как второго поляроида. Модулированный свет воспринимается фотэлементом и после предварительного усиления ($У$) подается на вертикальный вход осциллографа. Ясно, что поворот поляризатора изменяет фазу синусоидально модулированного светового сигнала, так как момент "скрещенности" поляризатора и "анализатора" зависит от положения первого. Описанный далее (см. § 5) простой способ измерения этой фазы позволяет легко и точно определять *угол отставания* оси "анализатора" (иначе говоря, оси созданного электрическим полем дихроизма коллоидного раствора) от вектора напряженности электрического поля E . Измерение этого угла, зависящего от электрических, геометрических и оптических свойств коллоидных частиц, и является целью метода.

§ 2. Устройство кюветы. Вращающееся электрическое поле создается в кювете. В ней помещается специальный блок с тремя никелевыми электродами, смонтированными на двух фторопластовых стойках. Electroды представляют собой три стержня диаметром 3 мм и длиной $45 \div 150$ мм. Оси электродов параллельны и в проекции на перпендикулярную им плоскость располагаются в вершинах равностороннего треугольника со стороной 10 мм. После присоединения этих электродов к фазам трехфазного источника синусоидального напряжения с частотой ω (см. далее) на оси, проходящей через центр равностороннего треугольника, возникает электрическое поле с постоянной по величине напряженностью E , но вектор которой вращается с угловой скоростью ω . Для определения величины E при заданной амплитуде фазного синусоидального напряжения U_0 были проделаны опыты с модельной кюветой, геометрически подобной нашей рабочей кювете, но увеличенной примерно в пять раз. Значение E измерялось вблизи оси кюветы зондом, подключенным к осциллографу и ламповому вольтметру. Среда — водопроводная вода. Контрольные опыты были проведены в реальной кювете с маленьким зондом и доказали корректность моделирования. Для рабочей кюветы с электродами, имеющими указанный габарит, напряженность поля связана с U_0 соотношением $E = 1,4 U_0$, В/см.

§ 3. **Генератор трехфазного поля.** На рис.34 приведена схема построенного нами трехфазного *RC*-генератора синусоидальных колебаний. Генератор представляет собой три замкнутых в кольцо усилителя на сопротивлениях. При самовозбуждении такой схемы на анодах каждой из ламп Л1, Л3 и Л5 появляются синусоидальные напряжения, сдвинутые по фазам на 120° относительно друг друга. Чтобы обеспечить независимость режима генератора от нагрузки, после каждого каскада включены катодные повторители Л2, Л4 и Л6, с которых и снимаются необходимые напряжения (1, 5 ÷ 2, 5) В. Диапазон генерируемых частот 1 Гц ÷ 7 кГц. Анодное питание — стабилизированный выпрямитель, питание накалов — от аккумулятора.

§ 4. **Трехфазный усилитель мощности.** Для осуществления метода В-поля необходимо, чтобы трехфазное напряжение было, во-первых, достаточно большим (для создания напряженности поля порядка сотен вольт на сантиметр в не слишком малых зазорах); во-вторых, достаточно мощным (для измерения в средах с заметной проводимостью); в-третьих, достаточно низкочастотным при необходимости (чтобы иметь возможность делать вращение вектора напряженности поля столь медленным, сколь это будет нужно при исследовании крупных частиц). Совокупность этих трех условий предъявляет довольно серьезные требования к трехфазному усилителю напряжения и мощности задающего трехфазного *RC*-генератора. Схема такого усилителя приведена на рис.35. В каждом из трех каналов усилителя имеется три каскада предварительного усиления (два на сопротивлениях, третий — на трансформаторе) и мощный двухтактный оконченный каскад, на выходе которого поставлен трансформатор с большим количеством железа для передачи низких частот (для этой же цели предварительные трансформаторы подстраиваются шунтирующими емкостями). Частотную характеристику всего усилителя существенно улучшает глубокая отрицательная обратная связь, охватывающая все каскады, кроме первых. Выходное напряжение всего усилителя аттенюируется трехфазным десятиступенчатым делителем, включенным звездой. Равенство выходных напряжений в каждой фазе обеспечивается плавными аттенюаторами на входе каждого усилителя и контролируется катодным вольтметром и осциллографом. Весьма плавная и удобная аттенюация достигается также регулировкой отрицательной обратной связи в каждом кас-

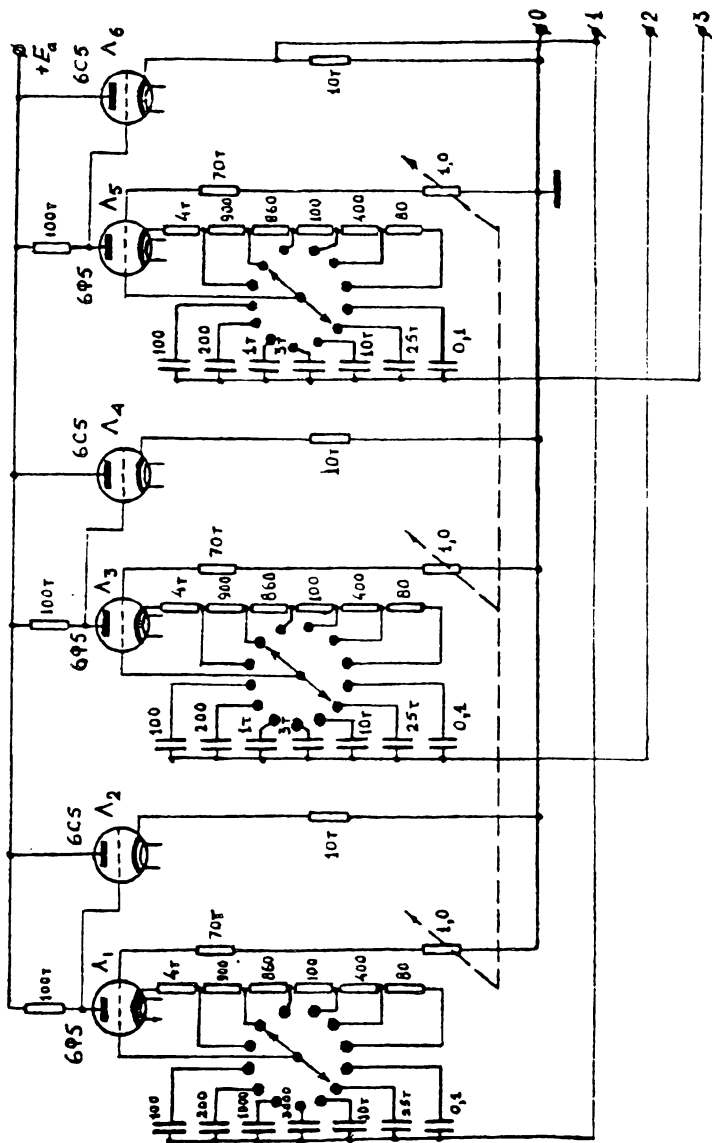
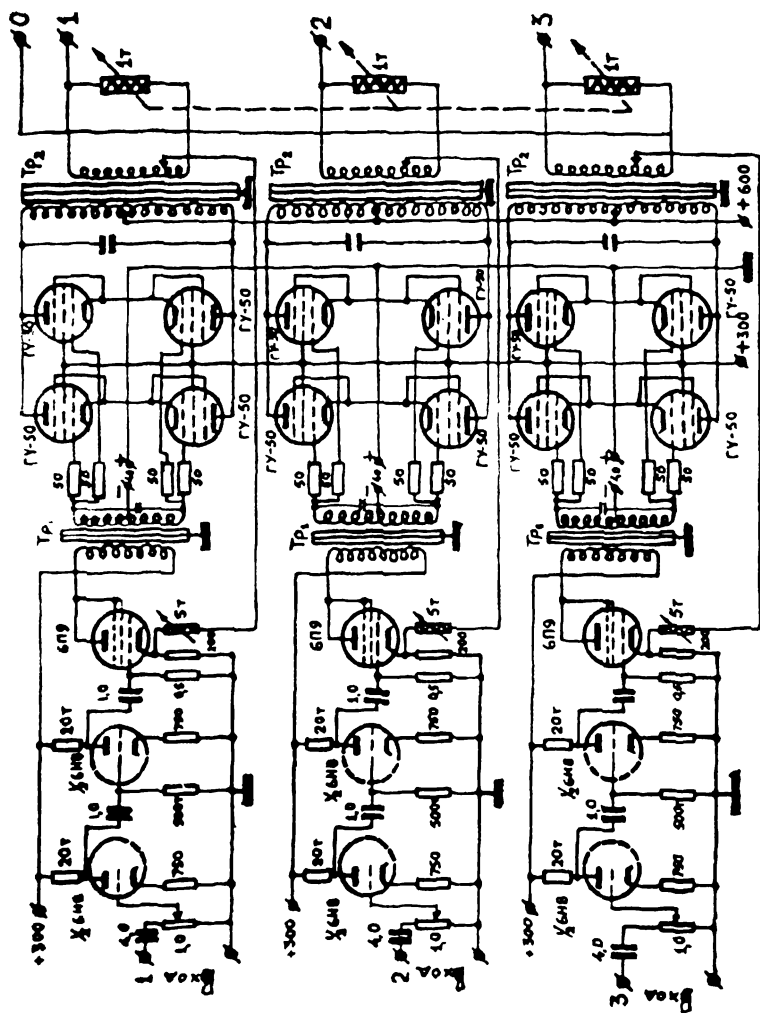


Рис. 3-4.



каде. Форма кривой напряжения проверяется на осциллографе. Полоса частот неискаженного усиления, даваемого таким усилителем, составляет $7 \text{ Гц} \div 2 \text{ кГц}$; неискаженное синусоидальное напряжение между фазой и нулевой точкой на выходе каждого усилителя составляет на самых низких и самых высоких частотах 60 В, а на средних около 180 В. Максимальная общая выходная мощность около 120 Вт. Предварительные каскады питаются от стабилизированного выпрямителя, мощные лампы двухтактных каскадов — от шестифазного газотронного выпрямителя.

§ 5. Метод измерения угла отставания. Подадим на горизонтальный вход осциллографа одну из фаз трехфазного

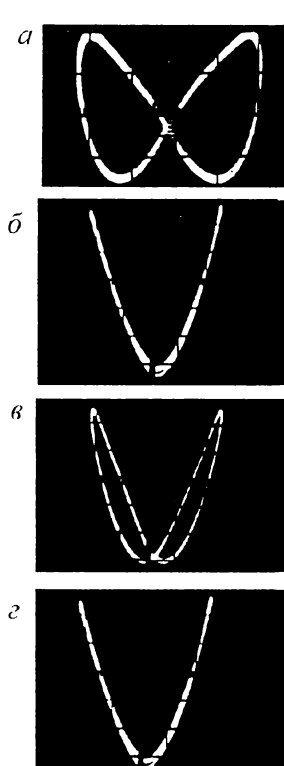


Рис. 36.

напряжения $U = U_0 \sin(\omega t + \varphi)$, питающего кювету, например фазу 1. Тогда оптический синусоидальный сигнал с частотой 2ω будет развертываться синусоидой с частотой ω и на экране осциллографа возникнет фигура Лиссажу второго порядка ("восьмерка") (рис. 36). Вид этой фигуры будет зависеть от положения оси поляроида. Повернем последний так, чтобы фигура Лиссажу приобрела характерный вид "ямки" (см. рис. 36.б). Это значит, что в то мгновение, когда напряжение фазы 1 проходит через нуль (а вектор \mathbf{E} в описанной установке горизонтален), ось наибольшего поглощения нашего анализатора параллельна оси пропускания поляризатора. (Подразумевается, что пластины осциллографа включены так, что свет вызывает отклонение луча осциллографа вверх.) Если бы мы измерили угол, составляемый осью пропускания поляризатора с горизонталью, то мы бы определили этим угол отставания α оси

поглощения нашего анализатора от вектора поля \mathbf{E} , т.е. определили бы, на какой угол отстает ось поглощения коллоидных частиц от вектора поля \mathbf{E} . Практически этот угол измеряется

гораздо проще и точнее: поменяем фазы 2 и 3 местами при помощи переключателя Пк (см. рис. 33). Тогда вектор поля начнет вращаться в обратную сторону и фигура Лиссажу раскомпенсируется (рис. 36, а). Теперь повернем поляризатор на такой угол β , чтобы фигура снова приняла вид "ямки" (см. рис. 36, б). Нетрудно понять, что искомый угол отставания $\alpha = \beta/2$. Поворот поляризатора надо совершать в направлении первоначального вращения вектора поля. Если оказалось, что $\beta > 180^\circ$, то, следовательно, от вектора поля **Е** отстает на угол $\alpha < 90^\circ$ не ось поглощения, а ось пропускания нашего анализатора или наших коллоидных частиц. В этом случае вся описанная процедура должна производиться для фигуры Лиссажу, имеющей вид не "ямки", а "горба".

Итак, изложенный метод позволяет определить, какая из осей дихроизма отстает от вектора поля и на какой угол. Точность определения α в благоприятных случаях достигает $0,5^\circ$.

§ 6. Основы теории явления. Пусть в полидисперсном коллоидном растворе присутствуют n сортов коллоидных частиц. Для каждой группы частиц i -го сорта справедливо следующее уравнение движения в В-поле:

$$\mu_i E \sin \alpha_i + \frac{1}{2} \Delta \chi_i E^2 \sin 2\alpha_i = [p_i] V_i \eta \omega. \quad (1)$$

Левая часть уравнения (1) выражает момент вращающей силы, правая — момент силы вращательного трения. Здесь μ_i — величина постоянного электрического дипольного момента частицы; $\Delta \chi_i$ — анизотропия электрической поляризуемости частицы; $[p_i]$ и V_i — фактор формы и объем частицы; η — вязкость дисперсионной среды; ω — угловая скорость вращения В-поля; α_i — угол отставания частицы при ее регулярном вращении вслед за вектором поля; E — напряженность В-поля.

Приняты следующие допущения: 1) частицы имеют симметрию тел вращения, например одноосных эллипсоидов; 2) направления осей постоянного диполя и осей анизотропии электрической поляризуемости, а также осей оптического дихроизма совпадают с геометрическими осями эллипсоида (справедливость этого будет доказана далее); 3) броуново движение не учитывается, т.е. частицы достаточно крупны или напряженность поля E достаточно велика; 4) концентрация частиц в растворе достаточно мала для того, чтобы частицы не взаимодей-

ствовали друг с другом электрическими силами и не изменяли своим присутствием вязкости раствора.

При заданных параметрах частиц i -го сорта характеристики E и ω В-поля определяют через уравнение (1) угол α_i . Понятно, что выражение (1) имеет физически осмысленные решения только в том случае, если ω не превышает некоторой критической величины $\omega_{\max}^{(i)}$ (ибо $\sin \alpha_i$ и $\sin 2\alpha_i$ не могут превышать 1). Физически это означает, что частицы могут совершать регулярное вращение вслед за вектором поля только в том случае, когда силы вращательного трения, пропорциональные ω , не превышают момента внешней вращающей силы. Величина $\omega_{\max}^{(i)}$ зависит от E и параметров частицы, т.е. от сорта частиц, что и отмечено индексом i . Частицы тех сортов, для которых в условиях опыта $\omega > \omega_{\max}^{(i)}$, в образовании регулярной вращающейся дихроической картины не участвуют. Частицам каждого сорта для которых $\omega < \omega_{\max}^{(i)}$, отвечает свой угол отставания α_i при данных E и ω . Результирующая вращающаяся картина дихроизма будет сложной суперпозицией элементарных дихроических картин, образованных частицами каждого сорта i , и наблюдаемый угол отставания α будет функцией: всех углов (α_i), распределения относительной численности (m_i) частиц по сортам i ($\sum_i^n m_i n_i = n$, где n — общее число всех частиц) и "веса", вносимого индивидуальным дихроизмом частицы i -го сорта в результирующую картину дихроизма. На первый взгляд, расшифровка свойств совокупности полидисперсных и немонотонных частиц по наблюдаемому результирующему углу α представляется мало обнадеживающей. Покажем, однако, что некоторые весьма важные заключения можно сделать и в этом случае.

Допустим, что коллоидные частицы не обладают постоянным электрическим дипольным моментом, $\mu = 0$, или, по крайней мере, он практически столь мал, что в условиях опыта не вносит ощутимого вклада во вращающий момент. Тогда вместо выражения (1) имеем:

$$\sin 2\alpha_i = \frac{\omega}{E^2} \eta \frac{[p_i] V_i}{\Delta \chi_i}. \quad (2)$$

Результирующий угол α , наблюдаемый при определенных E и ω , будет какой-то функцией всех α_i :

$$\begin{aligned}\alpha &= f_1(m_1 \sin 2\alpha_1 \dots m_n \sin 2\alpha_i) = \\ &= f_1\left(\frac{\omega}{E^2} m_1 \frac{[p_1]V_1}{\Delta\chi_1} \eta \dots \frac{\omega}{E^2} m_n \frac{[p_n]V_n}{\Delta\chi_n} \eta\right).\end{aligned}\quad (3)$$

Какова бы ни была функция f_1 , измерения, проведенные при других значениях E и ω , но таких, что отношение ω/E^2 остается прежним, должны дать тот же результирующий угол α . Действительно, при пропорциональном изменении ω и E^2 углы α_i для частиц каждого сорта i не изменяются; следовательно, сохраняется и общая сложная картина распределения частиц по углам, а тем самым остается неизменным и α :

$$\alpha = \alpha(\omega/E^2). \quad (4)$$

Выполнение на опыте условия (4) доказывало бы, что $\mu = 0$ или, по крайней мере, что первый член выражения (1) пренебрежимо мал в условиях опыта.

Допустим теперь обратное: предположим, что коллоидные частицы обладают дипольным моментом и при том столь значительным, что в рабочем интервале вариаций E второй член в выражении (1) пренебрежимо мал. Это значит, что вращающий момент практически весь обусловлен стремлением жесткого диполя повернуться и стать вдоль вектора поля E . Тогда

$$\sin \alpha_i = \frac{\omega}{E} \eta \frac{[p_i]V_i}{\mu_i}. \quad (5)$$

Результирующий угол, наблюдаемый при определенных значениях E и ω , будет

$$\begin{aligned}\alpha &= f_2(m_1 \sin \alpha_1 \dots m_n \sin \alpha_n) = \\ &= f_2\left(\frac{\omega}{E} \eta \frac{[p_1]V_1}{\mu_1} m_1 \dots \frac{\omega}{E} \eta \frac{[p_n]V_n}{\mu_n} m_n\right),\end{aligned}\quad (6)$$

$$\alpha = \alpha(\omega/E). \quad (7)$$

Выполнение на практике условия (7) доказывало бы не только существование, но и доминирующую роль постоянного диполя коллоидных частиц. Закон (7) опять не зависит от полидисперсности коллоидной системы. Если бы в опыте не выполнялось

ни (4), ни (7), т.е. если бы оказалось, что $\alpha = \alpha(\omega/F(E))$, где $F(E)$ — функция, растущая с увеличением E быстрее, чем E , но медленнее, чем E^2 , то это снова доказывало бы существование жесткого диполя, и такой величины, при которой вызываемый им вращательный момент сопоставим по величине с вращательным моментом, обусловленным наведенным диполем. Разумеется, это снова относится к определенному интервалу вариации E . (Из уравнения (1) видно, что с увеличением E будет расти относительная роль анизотропии поляризуемости.)

Как мы увидим далее (см. раздел 2, гл.3), можно создать такие вращающиеся поля, которые позволяют при доказательстве существования μ и при изменении его величины не уповать на благоприятные условия — доминирующую роль μ , а вести доказательство существования и измерения μ и $\Delta\chi$ во всем диапазоне возможных соотношений μ и $\Delta\chi$.

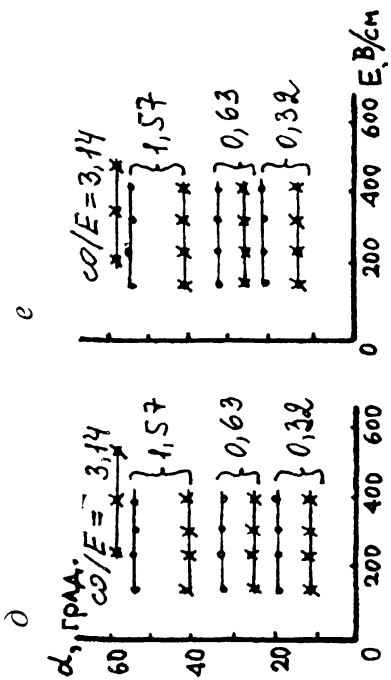
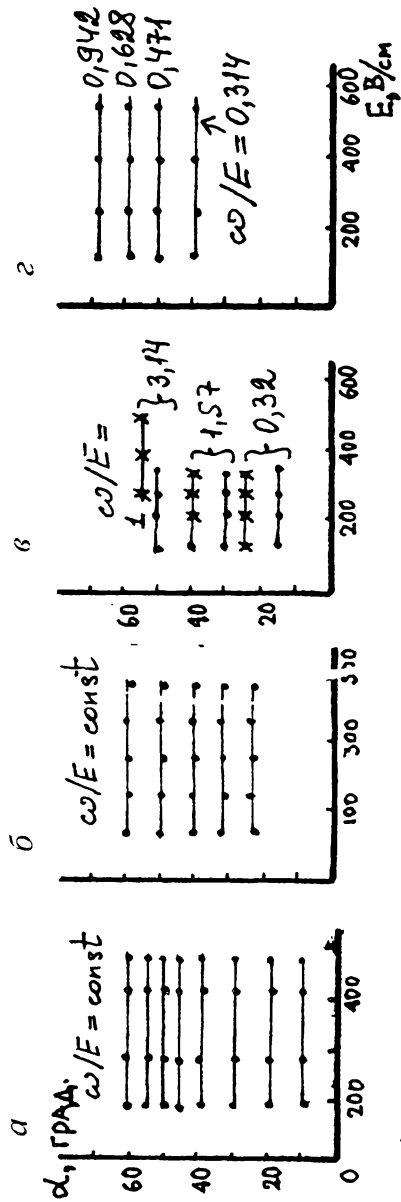
§ 7. Экспериментальное доказательство существования и доминирующей роли постоянного диполя частиц методом В-поля. Электрооптический эффект в В-поле является столь же распространенным, как и эффект в Π_1 -поле [96, 100]. Для иллюстрации нами выбрана группа водных коллоидных суспензий различной природы. Из рис.37 видно, что во всех выбранных коллоидах, при не слишком больших α , одинаковым значениям α отвечают одинаковые величины ω/E , т.е. выполняется условие (7). Таким образом, для всех этих коллоидных частиц, доказывається доминирующая роль жесткого диполя. (Опыт, впрочем, показывает, что это условие может и нарушаться. Среди исследованных нами систем для водных суспензий графита, V_2O_5 и палыгорскита вращательный момент, обусловленный постоянным диполем этих частиц, сравним по величине с вращательным моментом, обусловленным анизотропией их электрической поляризуемости. Заметим, что частицы V_2O_5 и палыгорскита сильно вытянуты, а частицы графита обладают значительной проводимостью.)

Напомним, что при составлении исходного уравнения (1) предполагаемой теории мы исходили из возможности не учитывать броуново движение частиц. В какой мере это оправдывается для частиц выбранных коллоидов? На это можно дать ответ, рассматривая глубину модуляции света (A на рис.37,а) в электрооптическом эффекте, вызванным В-полем. Величина A пропорциональна амплитуде наблюдаемой фигуры Лиссажу.

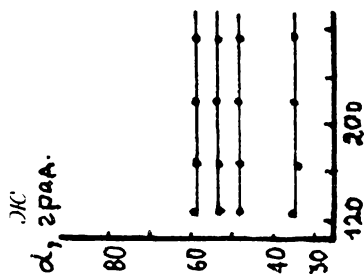
Если броуново движение играет в кинематике вращения заметную роль, то движение осей частиц будет неплоским: флуктуационные толчки будут выбрасывать оси частиц из плоскости вращения ориентирующего частицы вектора \mathbf{E} . Увеличение E будет уменьшать броунов разброс осей, частицы будут приводиться в плоскость поля, ориентация будет более совершенной и глубина модуляции будет возрастать. Если же броуново движение слабо, то оси частиц уже не выходят из плоскости поля, увеличение E не улучшает ориентацию и глубина моделирования света уже не зависит от E . Здесь следует заметить, что глубина модуляции зависит также от разброса осей частиц в самой плоскости вращения \mathbf{E} (полидисперсность частиц предопределяет для каждого их сорта свой угол α_i). Поэтому зависимость A от E надо исследовать при одинаковых значениях отношения ω/E , т.е. когда все α_i остаются неизменными. На рис. 37,а и 38 приведено несколько примеров зависимости A от E при $\omega/E = \text{const}$. Как видим, при малых α амплитуда модуляции прошедшего света не зависит от напряженности поля, и, следовательно, мы можем создавать условия опыта, в которых движение частиц допускает трактовку в рамках чистой механики, не осложненной броуновым движением. Это обстоятельство строго доказывает существование и (в выбранных коллоидах) доминирующую роль жесткого диполя. Впрочем, в случаях, когда броуново движение становится уже ощутимым (например, при больших углах α), описанная трактовка продолжает, как показывает опыт, быть применимой. В самом деле, даже при больших α , когда A уже падает с уменьшением E , закон (7) во многих случаях продолжает выполняться (см. рис. 38,в,г). Зависимость (7), как правило, начинает нарушаться лишь при α , приближающихся к 90° . Это никак не затрагивает смысла выводов, сделанных из опытов в чистых условиях, исключаяющих броуново движение.

Отметим, что в условиях достаточно слабых полей углы α должны быть больше, чем углы, определяемые при этом соотношением (7). Такой вывод следует из строгой статистической теории движения частиц во вращающемся поле Ф. М. Куни и А. А. Сторонкина (см. [49, 50, 84–86]), согласно которой средний угол отставания может быть найден из выражения

$$\langle \alpha \rangle = \alpha + \frac{\text{tg } \alpha}{4U/(kT) \cdot \cos \alpha}, \quad (8)$$



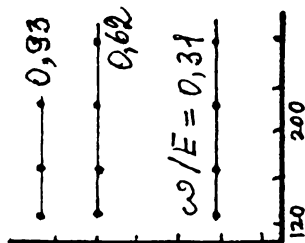
ЖК
 α , град.



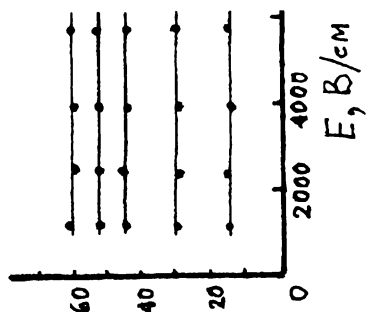
3



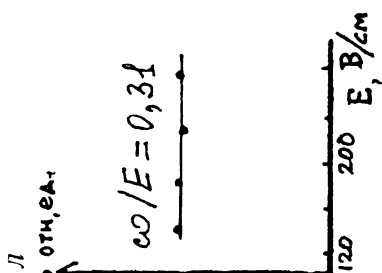
11



K



А, отн. ед.



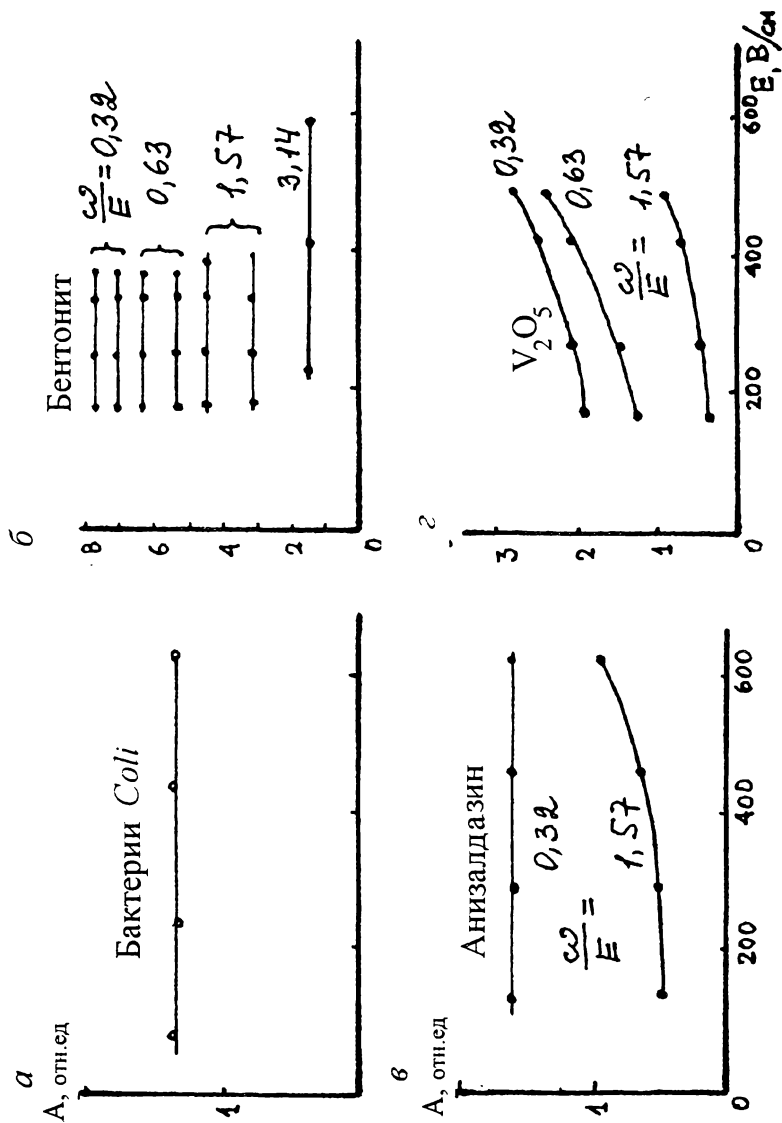


Рис. 38.

где α — угол, определяемый из соотношения (7), а $U = \mu E/2$. Очевидно, что чем меньше напряженность поля E и частота ω , тем значительнее разница $\langle \alpha \rangle - \alpha$. Следовательно, в слабых полях частицы должны выпадать из регулярного движения за полем при напряженностях полей, больших, чем в случае их чисто механического вращения. Поэтому амплитуда электрооптического эффекта во вращающемся электрическом поле будет уменьшаться, несмотря на сохранение постоянным отношения ω/E . Те частицы, которые должны отставать от вектора поля на большие углы при данных в опыте значениях E и ω , выпадают из регулярного вращения за полем и, следовательно, частицы, вращающиеся под малыми углами, вносят большой вклад в измеряемый в опыте угол отставания α . Поправка, даваемая уравнением (8), для таких частиц мала, поэтому уравнение движения (7) остается и в этом случае вполне корректным, а следовательно, выполняется соотношение $\omega/E = \text{const}$. Можно заключить таким образом, что постоянство ω/E продолжает выполняться даже при больших углах α , когда амплитуда электрооптического эффекта во вращающемся поле падает с уменьшением напряженности поля. Рассмотрение вопроса о движении частицы во вращающемся электрическом поле в условиях, когда сравнимы оба фактора ее ориентации (обусловленные как постоянным, так и наведенным дипольными моментами), показывает, что величины энергий взаимодействия частиц с полем намного превышают тепловую энергию частиц [106]. Поэтому второе слагаемое в уравнении (8) пренебрежимо мало по сравнению с α , и, следовательно, движение этих частиц во вращающемся поле также можно рассматривать как чисто механическое.

§ 8. Направление постоянного дипольного момента. Будем полагать для простоты рассуждения, что частицы имеют симметрию удлинненного тела вращения. Введем следующие обозначения направлений, связанных с частицей: L_l — направление длинной геометрической оси частицы; L_{ext} — направление светового вектора, претерпевшего наибольшую экстинкцию на частице; $L_{\Delta\chi}$ — направление оси наибольшей поляризуемости, L_μ — направление оси постоянного диполя.

Установление пространственных соотношений между этими L_i делается с помощью следующих опытов.

1. Направление L_l практически совпадает с линиями тока в ламинарном потоке ("вертушка" Куэтта). Тогда определение с

помощью поляроида оси экстинкции L_{ext} связывает L_l и L_{ext} : либо $L_l \parallel L_{\text{ext}}$, либо $L_l \perp L_{\text{ext}}$.

2. Частицы ориентируются в высокочастотном электрическом поле, $L_{\Delta\chi}$ устанавливается вдоль вектора поля. Действительно, при наложении на коллоидный раствор, например, поля Π_1 и при повышении его частоты амплитуда волн модуляции света, проходящего сквозь коллоид, будет уменьшаться, поскольку будут уменьшаться угловые размахи поворотов, совершаемых частицами при каждой смене знака поля. При достаточно высокой частоте (для коллоидов — от нескольких сотен герц до нескольких килогерц) Π_1 -поля его силовое воздействие на *постоянный* диполь исчезает. Однако воздействие Π_1 -поля на *наведенный* в частице диполь будет по величине и знаку одним и тем же при смене знака поля, и частица будет испытывать постоянный по знаку вращательный момент (зависящий от E^2), монотонно поворачиваясь так, чтобы своей длинной осью стать *вдоль* вектора поля, независимо от знака разности диэлектрических проницаемостей частицы и среды. (Такая ориентация, вызванная анизотропией формы, может, вообще говоря, осложниться ориентацией, обязанной анизотропии диэлектрической проницаемости частицы и, возможно (главным образом), сложными электрическими и гидродинамическими явлениями на поверхности частиц, рассматривавшимися С. С. Духиным, В. Н. Шиловым, Ф. Д. Овчаренко и другими (см. [35, 53, 112]). Как бы то ни было, контрольные опыты, произведенные нами с ламинарным потоком, показали, что частицы всех исследованных коллоидов ориентируются длинной осью вдоль вектора напряженности поля).

Определяем с помощью поляроида L_{ext} относительно $L_{\Delta\chi}$. Тогда, зная из опыта 1, связь L_l с L_{ext} , определяем связь $L_{\Delta\chi}$ и L_l . Во всех известных нам случаях $L_{\Delta\chi} \parallel L_l$. Итак, возможны два случая:

$$L_l \parallel L_{\Delta\chi} \begin{cases} \parallel L_{\text{ext}}, \\ \perp L_{\text{ext}}. \end{cases}$$

3. Частицы помещаются в В-поле достаточно малой частоты. Тогда L_μ является осью, отстающей лишь на небольшой угол от направления вектора вращающего поля (ведущая роль постоянного диполя). Определяем связь L_μ и L_{ext} (см. § 5). Теперь

возможны четыре соотношения между четырьмя L_i :

$$L_l \parallel L_{\Delta\chi} \begin{cases} \parallel L_{\text{ext}} \begin{cases} \parallel L_{\mu}, \\ \perp L_{\mu}, \end{cases} \\ \perp L_{\text{ext}} \begin{cases} \parallel L_{\mu}, \\ \perp L_{\mu}. \end{cases} \end{cases}$$

Прямой опыт показывает, что для всех исследованных нами коллоидных системах имеет место случай, когда $L_l \parallel L_{\Delta\chi} \perp L_{\text{ext}} \perp L_{\mu}$, или, что то же самое, $L_l \parallel L_{\Delta\chi} \parallel L_{\mu}$. Это решает вопрос о направлении постоянного диполя: он направлен вдоль длинной оси частицы.

§ 9. Оценка величины постоянного диполя. В тех случаях, когда можно доказать, что постоянный диполь играет доминирующую роль, открывается путь к определению его величины, которая может быть получена из уравнения движения:

$$\mu = \frac{1}{\sin \alpha} \frac{\omega}{E} [p] V \eta. \quad (9)$$

Для этого надо с достаточной точностью знать размеры и форму частиц. Полидисперсность осложняет определение μ . Сравнительно монодисперсной и мономорфной моделью коллоидной суспензии могут служить частицы бактериального происхождения в воде. Мы исследовали группу таких частиц. Объем (V) и фактор формы ($[p]$) были оценены по микроскопическим измерениям [101]. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Геометрические и электрические параметры
частиц бактериального происхождения

Вид бактерий	$V \cdot 10^{13}, \text{см}^3$	$p = a/b$	$\mu \cdot 10^{12}, \text{ед.СГСЭ}$
Prodigiosum	2,5	$2,2 \pm 0,2$	4,1
Coli	3,1	$2,0 \pm 0,2$	4,5
Fluorescens	3,2	$2,6 \pm 0,2$	5,7

Как видим, дипольные моменты этих, схожих по размеру и форме, частиц имеют одинаковый порядок величины и превышают дипольный момент молекулы воды в $2,5 \div 3$ млн. раз. Эта оценка μ , во-первых, согласуется с ранее данной приближенной

его оценкой для "обычных" коллоидных частиц [98], во-вторых, показывает, что бактерии по своим дипольным свойствам не обладают какой-либо спецификой и действительно могут служить монодисперсной и мономорфной моделью суспензии.

Если выбрать в качестве объектов исследования обычные лиофобные суспензии, получаемые либо методом замены растворителя, либо прямым растворением (например, коллоидные электролиты), то основной экспериментальной трудностью при оценке μ оказывается определение размеров исследуемых частиц. При этом необходимо считаться с их полидисперсностью и полиморфностью. Предложенный нами способ измерения μ позволяет в значительной степени обойти эти затруднения. Приведем уравнение (9) к виду

$$\mu = \frac{1}{\sin \alpha} \frac{\omega}{E} [p] V \eta = g [p] V \eta. \quad (10)$$

Здесь по-прежнему $[p]$ — фактор формы частицы, нормированный к 6 для сферы. Величина g имеет смысл "вращательной подвижности" частицы:

$$g \equiv \frac{1}{\sin \alpha} \frac{\omega}{E}. \quad (11)$$

Поскольку время релаксации частиц (τ) связано с коэффициентом вращательной диффузии (D) соотношением

$$\tau = \frac{1}{6D} = \frac{[p] V \eta}{6kT}, \quad (12)$$

то из (10) и (12) следует

$$\mu = 6kT\tau g. \quad (13)$$

Формула (13) позволяет определять μ , минуя прямые измерения размеров и формы частиц, по двум непосредственно наблюдаемым в электрооптических опытах параметрам: g (метод В-поля) и τ (метод Π_2 -поля в сочетании с тауметром).

В табл. 6 приведены измеренные значения τ и g и вычисленные из них по формуле (13) значения μ . Различие в объемах частиц составляет почти два порядка. Значения μ лежат в интервале $(1,5 \div 43) \cdot 10^5$ Д, что согласуется с первоначальными оценками [98]. Корректность методики в целом иллюстрируется опытом с бактериями *Coli*. Исходя из прямых микроскопических определений их размеров и формы (см. табл. 5) и используя

Таблица 6

Дипольные моменты частиц различных водных растворов

Группа	Название коллоидов	$\tau \cdot 10^3$, с	$\vartheta \cdot 10^{-2}$, ед.СГС	$V \cdot 10^{15}$, см ³	$\mu \cdot 10^{13}$, ед.СГСЭ
I	Анизалдазин	1,0	5,8	4,2	1,5
	Апизилиденбензидин	1,1	5,8	4,6	1,6
	Азоксанизол	45	1,6	190	18
	Бентонит	10	31	42	7,8
II	Анил				
	коричневый	2,5	6,7	10	4,2
	прямой прочнооранжевый	10	4,5	42	11
	Конго красный	15	3,6	63	13
	Примулин	1,6	3,6	67	14
	Бензопурпурин	30	2,7	130	20
III	Бактерии Coli	90	1,9	380	43

Примечание. Горизонтальное деление таблицы соответствует разным способам приготовления образцов.

уравнение (13), мы получили $\mu = 4,5 \cdot 10^{-12}$ ед.СГСЭ. Приводимое новое значение $\mu = 4,3 \cdot 10^{-12}$ ед.СГСЭ, полученное из τ и g , отличается от прежнего меньше, чем на 5%.

Разумеется, описанный способ оценки постоянного диполя частиц остается справедливым и в тех случаях, когда в качестве дисперсионной среды взята любая полярная жидкость, а не только вода. В табл.7 приведены дипольные моменты частиц синтетического алмаза в спиртах и других полярных растворителях. Способ приготовления коллоидов в этих средах описан в первом разделе (см. гл. 2, § 14), там же приведены данные о показателях чистоты растворителей.

Таблица 7

Дипольные моменты частиц алмаза АСМ-0,5/0,1
в полярных средах

Дисперсионная среда	$\tau \cdot 10^2, \text{с}$	$g \cdot 10^{-2},$ ед.СГС	$\mu \cdot 10^{13},$ ед.СГСЭ
Спирт метиловый	0,5	3,9	4,9
этиловый	1,5	1,8	6,6
н-пропиловый	1,6	1,2	4,8
н-бутиловый	2,0	1,0	4,8
изобутиловый	3,0	0,6	4,7
втор-бутиловый	3,5	0,6	4,9
трет-бутиловый	3,5	0,6	5,0
н-амиловый	2,6	0,7	4,8
Ацетон	0,3	9,6	7,2
Метилацетат	0,4	2,0	2,0
Пропилацетат	0,6	0,7	1,0
Этилацетат	0,5	0,6	1,0
Хлорбензол	0,7	0,6	1,0
Бромбензол	1,0	0,4	0,9
Нитробензол	1,8	1,0	4,5
Нитрометан	0,6	5,5	5,2
Ацетонитрил	0,8	9,4	7,2

§ 10. Поверхностная природа постоянного дипольного момента коллоидных частиц. Предположение о поверхностной природе постоянного диполя коллоидных частиц и основанное на идее о спонтанной (в среднем униполярной) ориентации полярных молекул, адсорбированных на поверхности ча-

стицы, получило в дальнейшем как теоретическое обоснование, так и многочисленные разнообразные экспериментальные подтверждения. Рассмотрим здесь некоторые из них.

Если предположить, что пленка полярных молекул, прилегающих к поверхности частицы, представляет собой единый домен, аппроксимируемый вытянутым эллипсоидом вращения с полуосями a и b , то результирующий диполь μ частицы равен

$$\mu = \pi^2 \mu_1 ab \cos \varphi = 3, 8 \mu_1 \sqrt[3]{V^2 p} \cos \varphi, \quad \left(p = \frac{a}{b}\right). \quad (14)$$

Здесь μ_1 — сумма дипольных моментов всех полярных молекул, например молекул воды, способных разместиться в один слой на 1 см^2 ; φ — угол наклона оси диполя каждой молекулы относительно поверхности частицы. Исключая из формул (12), (13) и (14) V и μ , получаем

$$\frac{1}{g} = A \sqrt[3]{\tau}. \quad (15)$$

Зависимость (15) связывает два электрооптических параметра частицы g и τ . Выполнение этой зависимости для частиц разного размера может служить доказательством того, что дипольный момент при прочих равных условиях пропорционален площади частицы S . (Это сразу видно из (14): $\mu \sim V^{2/3} \sim S$.) Если бы μ имел объемную природу, т.е. если бы для частиц одинаковой формы $\mu \sim V$, то g не зависело бы от τ . Забегая вперед отметим, что именно такая ситуация имеет место в магнитооптике коллоидов (см. часть II, раздел 2) в случае аромагнитных частиц.

Коэффициент A рассчитывается по формуле

$$A = 1, 58 \frac{1}{\mu_1 \cos \varphi} \sqrt[3]{kT\eta^2} \Phi \quad (16)$$

или для воды ($\eta = 10^{-2}$ Пз, $\mu_1 = 1, 9 \cdot 10^{-3}$ ед. СГСЭ)

$$A = \frac{1, 34 \cdot 10^{-3}}{\cos \varphi} \Phi, \quad (17)$$

где

$$\Phi = \sqrt[3]{[p]^2/36p} \quad (18)$$

— некая функция формы частицы, нормированная к единице для сферы. Существенно, что Φ довольно слабо зависит от $p = a/b$

(при небольших p) (см. далее), и поэтому, сравнивая g и τ для частиц разных размеров, мы можем пренебречь возможным различием их формы без внесения больших погрешностей:

$p = a/b$	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10
$\Phi(p)$	1	1,01	1,04	1,22	1,41	1,62	1,81	2,22	2,62.

Если зависимость (15) окажется выполненной в условиях эксперимента, то расчет численной величины

$$A = \frac{1}{g} \sqrt[3]{\tau} \quad (19)$$

позволит найти из (15) значение φ как некоторую константу, характеризующую строение дипольной оболочки частиц любого размера:

$$\cos \varphi = \frac{1,58}{\mu_1} \sqrt[3]{kT\eta^2} \cdot g \sqrt[3]{\tau} \cdot \Phi \quad (20)$$

или для воды при 300 К:

$$\cos \varphi = 1,34 \cdot 10^{-3} g \sqrt[3]{\tau} \Phi. \quad (21)$$

Строго говоря, для определения φ необходимо знать форму частицы. Однако, как уже сказано, Φ довольно слабо зависит от p и, оценивая из опыта $\cos \varphi$, мы можем в первом приближении полагать $\Phi = 1$ (аппроксимация частиц сферами). При этом мы будем получать верхний предел возможных значений самого угла φ .

На рис. 39 приведены результаты проверки зависимости (15) для ряда водных коллоидных растворов, в частности на рис. 39,а— для коллоидов с кристаллическими частицами, полученными методом замены растворителя (первые четыре коллоида (группа I) в табл. 6), и на рис. 39,б— для группы красителей, т.е. коллоидных электролитов— следующие пять коллоидов в табл. 6 (группа II) (цифры около точек на графиках соответствуют порядковому расположению коллоидов каждой группы в табл. 6). Поскольку в ряде случаев трудно получить резко различные по размерам коллоидные частички одного и того же вещества, мы изготавливали их из разных веществ. Тем не менее, данные по второй группе, в которой частички отличались по объему в 13 раз, хорошо удовлетворяют линейной зависимости $\sqrt[3]{\tau}$ от g (рис. 39,б). Это свидетельствует одновременно

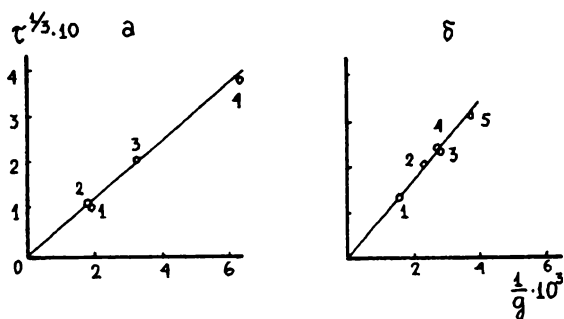


Рис. 39.

как о том, что формы частиц разных красителей различаются достаточно мало, так и о том, что диполь частицы пропорционален ее площади. К таким же результатам приводят данные по первой группе (рис. 39, а). Вместе с тем, значения A в зависимости (15) несколько отличны в обеих группах. Значения углов φ , вычисленные по формуле (20), оказываются равными 85 и 83° для коллоидов групп I и II соответственно в предположении, что частицы сферичны ($p = 1$, $\Phi = 1$). Если даже считать их достаточно вытянутыми (например, $p = 4$, $\Phi = 1,4$), то эти углы изменяются не более, чем на три градуса (такой же порядок углов получается и для бактерий).

Значения φ несколько отличаются для I и II групп коллоидных частиц. Причину этих небольших отличий следует, как нам кажется, видеть не столько в разных значениях p для этих групп (согласно оценкам, сделанным в публикации [108], значения p для анизалдазина равны $1,4 \div 2$, для бензопурпурина $p \simeq 2$), сколько в различном строении поверхности частиц и, вероятно, в разной величине контр-диполя, наводимого внутри и вне частицы соответственно электрическим изображением диполя и поляризацией окружающей частицу среды [96]. Как бы то ни было, обсуждаемые различия углов φ являются второстепенным обстоятельством, не затрагивающим основного результата, установленного в настоящей работе: жесткий дипольный момент пропорционален площади поверхности частицы и, следовательно, имеет поверхностную природу. Вытекающее из опыта обстоятельство, что результирующий дипольный момент,

приходящийся на единицу площади, практически одинаков для частиц самой различной природы, показывает, что в образовании жесткого диполя сама частица играет, в известном смысле, лишь вспомогательную роль: она создает границу, на которой униполярно ориентируются дипольные молекулы воды или иного полярного растворителя.

При изучении разных коллоидных систем нами была найдена чрезвычайно удобная для исследования суспензия тонко измельченного синтетического алмаза, которая была использована в целом ряде опытов в качестве "модельного" коллоида, сохраняющего тождественность дисперсной фазы при различных дисперсионных средах. Это создает чистые условия не только для доказательства поверхностной природы постоянного диполя, но и для установления роли дисперсионной среды в образовании постоянного дипольного момента коллоидных частиц.

Если коллоидная система не вполне монодисперсна и мономорфна, то частицы разных сортов i движутся в В-поле с разными углами отставания при одних и тех же параметрах опыта: напряженности поля E , его частоте ω и вязкости η . Наблюдаемый угол отставания α является неким средним по углам α_i (5). Он зависит не только от E , ω и η , но и от функции распределения частиц по углам $F(\alpha_i)$. Само же различие углов при заданных параметрах E , ω и η связано с тем, что частицы разных сортов i имеют разные объемы V_i и форму $[p_i]$ (что обуславливает разные моменты трения) и разные постоянные дипольные моменты μ_i (а это приводит к разным вращательным моментам).

При изменении параметров E , ω и η меняются не только значения всех углов α_i , но (и в этом вся суть дела) *меняется также и функция их распределения $F(\alpha_i)$* . Стало быть, изменяется и сам закон усреднения, по которому из всех α_i образуется наблюдаемый угол α . Та же ситуация возникает при изменении дипольных моментов всех частиц, например при смене одной дисперсионной среды на другую. Это обстоятельство вносит осложнения в задачу определения жесткого дипольного момента частиц по непосредственному измерению угла отставания методом В-поля. Нами был разработан простой метод определения μ , исключающий эти осложнения.

Пусть частицы алмаза находятся в жидкости А. Тогда угол отставания частицы i -го сорта в В-поле определяется уравнением

$$\sin \alpha_i = \frac{[p_i]V_i}{\mu_{iA}} \frac{\eta_A \omega_A}{E_A}, \quad (22)$$

где η_A — вязкость жидкости А; ω_A и E_A — частота и напряженность поля в опыте с жидкостью А; μ_{iA} — дипольный момент частицы i -го сорта, приобретаемый ею вследствие адсорбции на ее поверхности полярных молекул жидкости А и их одностороннего спонтанного наклона относительно поверхности на угол φ_A . Обозначим через μ_{1A} удельный дипольный момент, т.е. момент, приходящийся на единицу площади поверхности частицы. Очевидно, что полный дипольный момент частицы может быть представлен как

$$\mu_{iA} = \mu_{1A} f_i(S_i), \quad (23)$$

где $f_i(S_i)$ — некая функция от поверхности данной частицы, характеризующая векторную геометрию сложения всех удельных диполей, расположенных на разных участках поверхности частицы. Функция $f_i(S_i)$ может быть представлена как

$$f_i(S_i) = S_i \psi_i, \quad (24)$$

где ψ_i — функция только формы, но не размера частицы. Соотношение (23) означает, что μ_{iA} мономорфных частиц просто пропорционален площади их поверхности S_i .

С другой стороны, удельный дипольный момент μ_{1A} , можно представить в виде

$$\mu_{1A} = \frac{\mu_A^{(0)}}{S_A^0} \cos \varphi_A, \quad (25)$$

где $\mu_A^{(0)}$ — дипольный момент полярной молекулы жидкости А; $S_A^{(0)}$ — площадь, занимаемая ею на поверхности частицы; φ_A — угол, составляемый дипольным моментом молекулы с поверхностью. Тогда вместо (23) имеем

$$\mu_{iA} = \frac{\mu_A^{(0)}}{S_A^0} \cos \varphi_A \cdot S_i \psi_i, \quad (26)$$

а вместо (22)

$$\sin \alpha_i = \frac{S_A^{(0)} \eta_A}{\mu_A^0 \cos \varphi_A} \frac{[p_i]V_i}{S_i \psi_i} \frac{\omega_A}{E_A}. \quad (27)$$

Как видим, α_i , (или $\sin \alpha_i$) разбивается на три множителя: первый состоит из величин, зависящих только от свойств жидкости А, второй зависит только от геометрии частицы, третий — только от задаваемых параметров опыта.

Структура (27) подсказывает идею излагаемого метода. Если та же самая коллоидная частица находится теперь в жидкости В, то всегда можно подобрать такое соотношение $\omega_A \eta_A / E_A \equiv \omega_B \eta_B / E_B$, чтобы снова получить такой же $\sin \alpha_i$. Тогда

$$\frac{\omega_B E_A \eta_B}{\omega_A E_B \eta_A} = \frac{\mu_B^0 S_A^{(0)} \cos \varphi_B}{\mu_A^0 S_B^{(0)} \cos \varphi_A} = \frac{\mu_{1B}}{\mu_{1A}}. \quad (28)$$

Это выражение не содержит индекса i и поэтому справедливо для частиц любого сорта, а тем самым и для совокупности сортов i . Это значит, что если мы, переходя от жидкости А к жидкости В, будем подбирать параметры ω и E так, чтобы наблюдаемый угол отставания общей оси дихроизма α оставался неизменным, то формула (28) будет корректно передавать нам отношение удельных дипольных моментов, создаваемых соответственно жидкостями В и А. Действительно, в этом случае равным α отвечают равные функции распределения частиц по углам $F(\alpha_i)$. Более того, если мы знаем из каких-либо детальных опытов, учитывающих вид $F(\alpha_i)$, абсолютное значение μ_{1A} , то описанный метод "приведения к равному углу отставания" позволяет нам корректно определить абсолютное значение μ_{1B} . Поскольку мы проделали определение абсолютного значения μ_1 для алмаза в воде ($\mu_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ед. СГСЭ) [104], то можно рассчитать значения μ_1 для спиртов и их водных смесей, которые будут иметь не только относительный, но и абсолютный характер.

Пользуясь методом "приведения к равному углу отставания", мы определили значения μ_1 для частиц алмаза в шести спиртах гомологического ряда (табл. 8).

Для всех исследованных спиртов значение μ_1 одно и то же, практически равное $1,1 \cdot 10^{-4}$ ед. СГСЭ. Это значение в полтора раза меньше значения μ_1 для алмаза в воде ($1,7 \cdot 10^{-4}$ ед. СГСЭ). Поскольку вязкости суспензий в разных спиртах изменялись примерно в семь раз, то приведение α к постоянному значению требовало значительных вариаций как E , так и ω . Практическое постоянство μ_1 , реализованное изложенным методом в разных

Значения дипольных моментов μ и μ_1 ,
полученные методом "приведения к равному углу отставания"

Дисперсионная среда	$\eta \cdot 10^2$, (25°C)	$\tau \cdot 10^2$, с	$\mu \cdot 10^{18}$, ед.СГСЭ	$\mu \cdot 10^4$, ед.СГСЭ
Вода	0,9	0,8	1,85	1,7
Метанол	0,55	0,5	1,64	1,1
Этанол	1,1	1,5	1,70	1,1
н-Пропанол	2,0	1,6	1,59	1,1
н-Бутанол	2,5	2,0	1,6	1,1
Изобутанол	3,9	3,0	1,79	1,1
н-Амилловый спирт	3,4	2,6	1,66	1,1

спиртах, свидетельствует в пользу корректности всего метода в целом. В самом деле, постоянства удельного дипольного момента μ_1 в разных спиртовых суспензиях можно было бы ожидать аргументом по следующим соображениям. Во-первых, молекулы различных спиртов имеют практически одинаковые молекулярные дипольные моменты $\mu^{(0)} = (1,7 \div 1,8) \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ; во-вторых, площади, занимаемые молекулами различных спиртов при их адсорбции "концами" на поверхности, одинаковы ($S^{(0)} = 21 \text{ \AA}^2$).

Таким образом, для всех спиртов суммарный (арифметический) дипольный момент, приходящийся на 1 см^2 , одинаков. Одинаковость μ_1 при этом означает одинаковость геометрии и механизма образования спонтанного поверхностного результирующего диполя (одинаковость $\cos \varphi_A$). Линейная зависимость τ от вязкости всех дисперсионных сред, в которых исследовался алмаз, доказывает тождественность дисперсной фазы по распределению частиц по размерам и форме. Спирты, в которых создавались суспензии алмаза, подвергались тщательной очистке, обезвоживанию и перегонке. Угол α , к которому приводились при данной вязкости параметры ω и E , составлял 46° . Специальными опытами было установлено, что при $\omega/E = \text{const}$ сохранялись постоянными углы. Это означало, что вращательный момент в В-поле обусловлен практически только постоянным дипольным моментом частицы.

Адаптация развитых нами электрооптических методов к исследованию поверхностных и адсорбционных свойств коллоид-

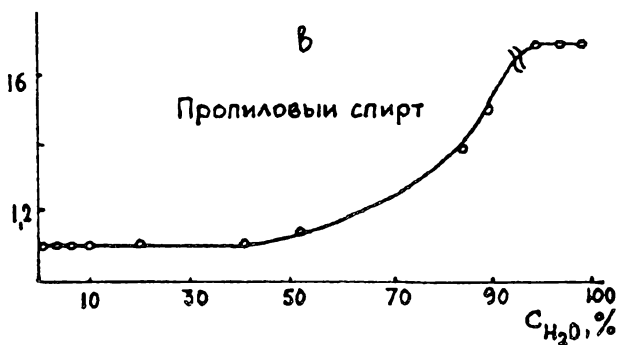
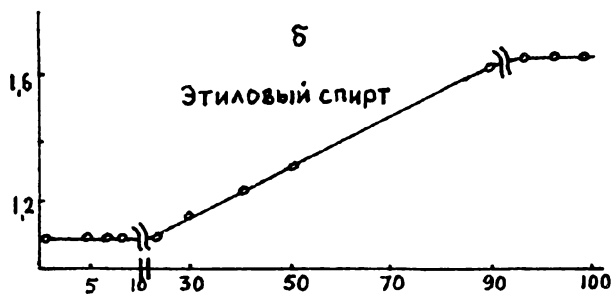
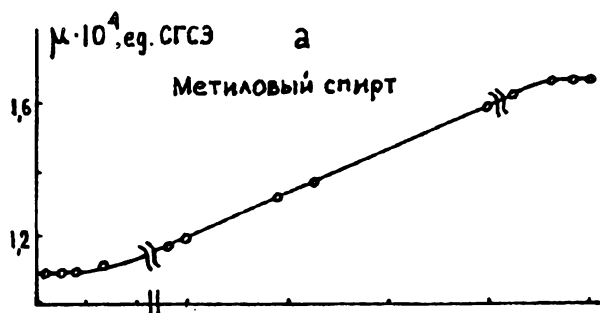


Рис. 40.

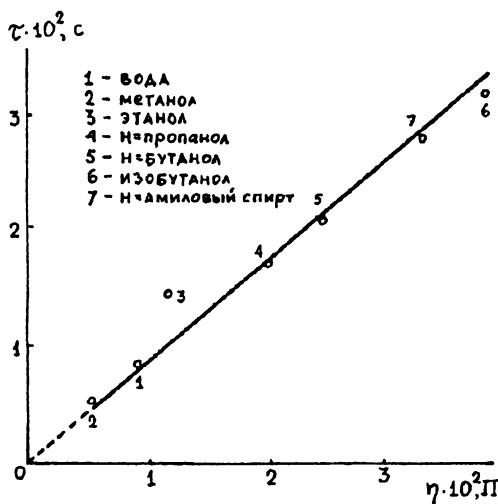


Рис. 41.

ных частиц позволяет изучать влияние "примесных" молекул другой полярной жидкости на величину удельного постоянного дипольного момента частиц. С этой целью было исследовано концентрационное влияние воды на величину удельного дипольного момента в разнообразных спиртовых суспензиях алмаза. Оказалось, что прогрессивное добавление воды в абсолютные спирты сначала не изменяет значения μ_1 , ("нижнее плато") (рис. 40), затем оно возрастает, а при высоком содержании воды μ_1 снова становится постоянным и равным μ_1 для чистой воды ("верхнее плато"). Интересно, что длина "нижнего плато" увеличивается в ряду метанол — этанол — пропанол, простираясь до 3,5 ÷ 12 и 40% воды соответственно. Это означает, что "плато" вырастает в три-четыре раза на каждую новую группу CH_2 . Поскольку длина "плато" характеризует прочность адсорбции данного спирта по отношению к вытесняющей его воде, то связь этого результата с правилом Траубе выглядит вполне очевидной. Найденные "нижние плато" показывают, что в опытах с чисто спиртовыми суспензиями, не следует опасаться присутствия следов воды. Наоборот, некоторое количество воды, не изменяя значений μ_1 , характерных для спирта, делает суспензии менее агрегированными и более устойчивыми.

На рис. 41 показана зависимость времени релаксации наведенной ориентации частиц алмаза от вязкости дисперсионной среды (для воды и ряда спиртов). Величину τ измеряли методом электрооптического тауметра [94]. В согласии с теорией τ линейно зависит от η . Однако для этанола значение τ выпадает из линейного графика. Поведение этаноловой суспензии в В-поле также иное, чем у других суспензий (α при прочих равных условиях больше). Однако вычисление μ_1 приводит к такому же значению, что и в остальных суспензиях. Анализ этого результата позволяет сделать вывод о том, что в этаноловых суспензиях частицы алмаза имеют тенденцию слипаться в прочные пары, имеющие, по-видимому, бóльшие объем, поверхность и постоянный диполь, но тот же удельный диполь, что и одиночные частицы.

Таким образом, наличие постоянного диполя у частиц коллоидных суспензий столь же типично для спиртов, взятых в качестве дисперсионной среды, как и для воды.

Глава 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В МЕДЛЕННО ВРАЩАЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

С экспериментальной точки зрения созданная методика V_1 -поля (для поля первого рода), подробно описанная в предыдущей главе, не допускает понижения частоты V_1 -поля практически ниже $10 \div 7$ Гц из-за наличия в мощных усилителях переходных и выходных трансформаторов. С понижением ω мощность и напряженность создаваемого V_1 -поля падают, его синусоидальные компоненты искажаются и строгая циркулярность вращения нарушается. Однако исследование электрооптических явлений в условиях, когда, например, малы вращательные моменты частиц в электрическом поле, велика вязкость среды или частицы суспензий достаточно грубы, неизбежно связано с необходимостью создания медленно вращающегося электрического поля (вплоть до нулевой частоты вращения), которое является единственной возможностью для полного изучения закономерностей вращения дисперсной системы в В-поле.

При этом по-прежнему остается справедливой зависимость $\alpha = \alpha(\omega/E)$, если в уравнении (1) вращательного движения частицы в В-поле доминирует слагаемое с постоянным диполем; обычно коллоиды при полях с $E = 10^2$ В/см удовлетворяют условию (7), хотя как указывалось, есть и важные исключения. С ростом напряженности слагаемое в (1) с анизотропией поляризуемости растет, разумеется, быстрее, чем дипольное слагаемое, и они могут стать сравнимы. В этом случае оценка постоянного диполя частицы μ (или удельного диполя μ_1) связана с необходимостью нахождения отдельно $\Delta\chi$. (Впрочем, определение на опыте $\Delta\chi$ частицы имеет и самостоятельный интерес.)

Было бы чрезвычайно удобно делать это в едином опыте с вращающимися полями, для чего нужно было бы иметь такое вращающееся поле, которое воздействовало бы только на наведенный дипольный момент. Нетрудно видеть, что этого можно добиться, заставив вектор В-поля, вращаясь, одновременно быстро осциллировать, изменяя свое направление на 180° . Тогда слагаемое с μE исчезает (постоянный диполь не будет поспевать за сменой знака вращающего момента), а слагаемое $\Delta\chi E^2/2$, будучи квадратичным, не будет чувствовать знакопеременной ос-

цилляции. Уравнение (1) снова упростится и будет иметь место зависимость

$$\alpha = \alpha(\omega/E^2),$$

справедливая и для полидисперсного коллоида [96]. *Такое осциллирующее поле будем называть V_2 -полем* (т. е. будем рассматривать поле второго рода). Понятно, что V_2 -поле может быть удобным для исследования анизотропии поляризуемости.

Отметим, что метод V_2 -поля основан на иных физических предпосылках, нежели метод определения анизотропии поляризуемости в неподвижных синусоидальных полях [13,14,18–20,106]. В последнем случае изучается степень ориентации частиц в зависимости отношения их энергии в поле к kT , иначе говоря, применяется статистический подход. В случае же V_2 -поля (как и в случае V_1 -поля) исследование ведется в полях, достаточно сильных для того, чтобы к движению ансамбля частиц как целого вслед за полем можно было применить чисто механический подход.

Заметим, что комбинирование V_1 - и V_2 -полей позволяет предложить простое доказательство существования или отсутствия постоянного дипольного момента у коллоидных частиц: *если зависимости угла отставания $\alpha(\omega)$ в V_1 - и V_2 -полях совпадают, то следовательно постоянный дипольный момент отсутствует*; различие этих зависимостей доказывает наличие постоянного дипольного момента.

§ 1. Схема установки для исследования электрооптических явлений в медленно вращающихся электрических полях первого и второго рода. изображена на рис. 42. Задача создания V_1 - и V_2 -полей малых частот решена нами следующим образом. Построен трехфазный потенциометр, на концы которого подано напряжение от одного источника. Потенциометр представляет собой плоский медный растр из 150 параллельных полосок, присоединенных к мощному омическому делителю. По полосам скользят угольные токосниматели, описывающие окружности. Нетрудно понять, что напряжение на каждом токоснимателе изменяется синусоидально, мелкоступенчатым образом, что не отличимо, как показывает опыт, от плавного изменения напряжения. Если на концы потенциометра подано *постоянное* напряжение (источник УИП-1), то три напряжения, снимаемые с токоснимателей, позволяют создать в кювете V_1 -поле.

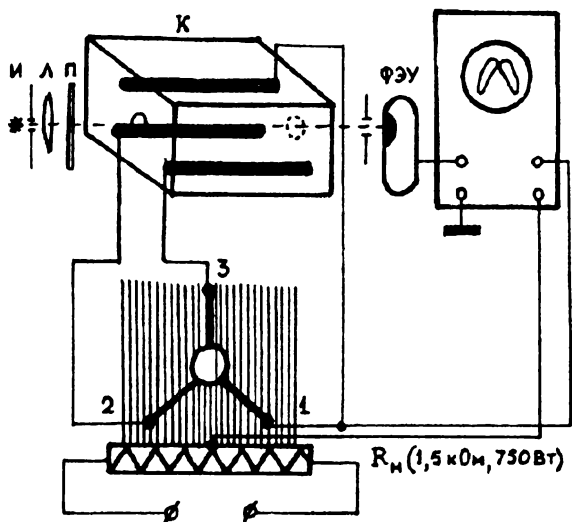


Рис. 42.

Для создания V_2 -поля к концам потенциометра подключается один из источников синусоидального напряжения с частотой, достаточно большой по сравнению с частотой вращения поля ν : либо умформер АЛА-165-МА1 (частота 427 Гц), либо генератор звуковой частоты ЗГ-2А, снабженный мощным выходным усилителем (частота 30 Гц ÷ 20 кГц). Напряженность полей, создаваемых в электрооптической кювете (К), может достигать до 600 В/см. Вращение токосъемников по медному растру с круговой частотой $\nu = \omega/(2\pi)$ в диапазоне от 0 до 18 Гц осуществляется двигателем с регулируемой частотой вращения. Верхний лимит частоты ν всего устройства обусловлен механическими причинами (вибрацией контактов) и в более совершенной конструкции может быть наверняка превзойден.

Для определения напряженности поля в кювете с электродами при заданном напряжении, которое снимается либо с УИП-1, либо с повышающего трансформатора после АЛА-165-МА1, а затем измеряется в соответствующем режиме цифровым вольтметром ВК-10А/1, был построен градуированный график зависимости $E(U)$ (рис.43). Напряженность поля в кювете измеря-

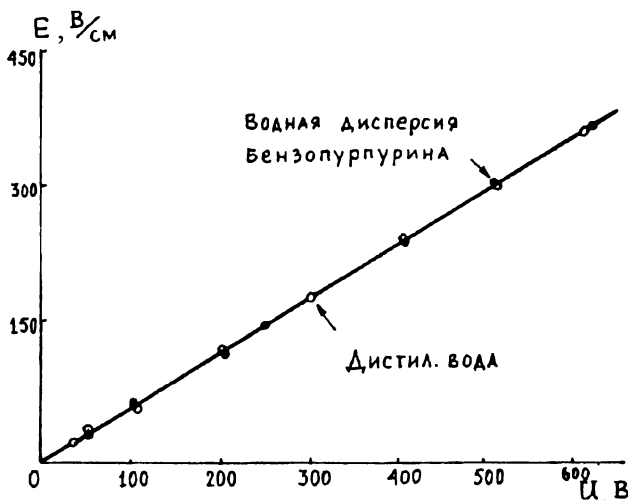


Рис. 43.

лась с помощью двух молибденовых зондов, помещенных в центральной части пространства между основными электродами кюветы. Диаметр каждого зонда равен 0,12 мм. Среднее расстояние между центрами зондов, измеренное по восьми точкам с помощью окулярного микроскопа (цена деления 0,05 мм, увеличение $24\times$), равно 1,05 мм. Разность потенциалов между зондами измерена калибратором С1-19Б. Каждая экспериментальная точка измерялась на шести частотах вращения поля (B_1 -поля) в интервале от 0,7 до 18 Гц. При этом дисперсионной зависимости обнаружено не было. Измерения были выполнены в дистиллированной воде, дисперсиях алмаза и бензопурпурина в воде. Регистрация частоты вращения поля производится либо частотомером Ф599, либо осциллографически.

Оптическая часть установки, включающая источник света (И), длиннофокусную линзу (Л), а также поляризатор (П) описана в гл.1 этого раздела (см. рис. 33).

§ 2. Результаты исследования ряда коллоидных дисперсий в медленно вращающихся B_1 - и B_2 -полях. Оценка величины постоянного дипольного момента. Были исследованы четыре разных водных коллоида: алмаз, анизалдазин, бен-



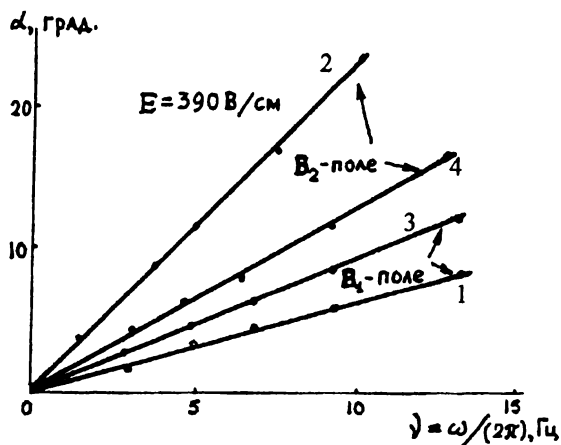


Рис. 45.

зопурпурин и палыгорскит. Везде в B_2 -поле выполняется соотношение $\alpha = \alpha(\omega/E^2) = \text{const}$. В качестве примера на рис. 44, а представлены для алмаза величины α , снятые при разных значениях E , но при сохранении постоянными в B_2 -поле значения ω/E^2 , а в B_1 -поле — значения ω/E . В обоих случаях α остается независимым от E (горизонтальные линии). Для проверки на этом же рисунке представлены значения α , снятые при разных E , но "наоборот": в B_2 -поле — при одинаковых ω/E , а в B_1 -поле — при одинаковых ω/E^2 . Хорошо видно, что теперь линии $\alpha(E)$ отнюдь не горизонтальны. Соотношение $\alpha = \alpha(\omega/E^2) = \text{const}$ также выполняется для анизалдазина, бензопурпурина, но не для палыгорскита. На рис. 44, б представлены для палыгорскита те же зависимости, что и на рис. 44, а. Как видим, в B_2 -поле $\alpha = \text{const}$ при $\omega/E^2 = \text{const}$, но не при $\omega/E = \text{const}$, что естественно; с другой стороны, из рис. 44, в видно, что в B_1 -поле $\alpha \neq \text{const}$ ни при $\omega/E = \text{const}$, ни при $\omega/E^2 = \text{const}$. Это связано с тем, что в случае палыгорскита наведенный момент уже нельзя считать малым по сравнению с постоянным моментом.

На рис. 45 приведены зависимости $\alpha(\omega)$ при $E = \text{const}$ в B_1 - и в B_2 -полях для водных дисперсий анизалдазина (1 — в B_1 -поле и 2 — в B_2 -поле) и палыгорскита (3 — в B_1 -поле и 4 — в B_2 -поле). Во-первых, видно, что для обоих коллоидов угол отставания в

Значения удельного постоянного дипольного момента

Метод	Прибли- жение	Коллоиды			
		Алмаз	Анизал- дазин	Бензопур- пурин	Паль- горскит
Быстрое В ₁ -поле	Полидис- персное	4,5	48	4,5	—
	Монодис- персное	1,8	1,8	1,5	—
Медленное В ₁ -поле	Полидис- персное	4,2	4,2	4,5	—
Медленные В ₁ - и В ₂ -поля	Полидис- персное с учетом $\Delta\chi E^2/2$	3,6	3,6	3,9	4,2

В₁-поле меньше, чем в В₂-поле, что доказывает существование постоянного дипольного момента как у анизалдазина, так и у палыгорскита. Во-вторых, различие кривых $\alpha(\omega)$ в В₁- и В₂-полях у палыгорскита выражено гораздо меньше, чем у анизалдазина; это отвечает значительно большей относительной роли наведенного дипольного момента у палыгорскита.

В табл. 9 приведены значения удельного постоянного дипольного момента $\mu_1 \cdot 10^4$ ед. СГСЭ, полученные нами разными методами в различных приближениях (расчеты μ_1 в полидисперсном приближении выполнены В. В. Войтыловым, Н. А. Толстым и А. А. Трусовым — см. [19]). Как видим, в опытах со сравнительно быстро вращающимися В₁-полями [21] полидисперсное приближение дает заметно большие значения μ_1 , чем более грубое монодисперсное приближение [97] (оба приближения пренебрегают наведенным моментом). В опытах с медленными В₁-полями (полидисперсное приближение) значение μ_1 получается несколько меньшим, чем в быстрых В₁-полях. В опытах с медленными В₁- и В₂-полями (наиболее точное полидисперсное приближение, учитывающее наведенный момент) μ_1 получается еще немного меньшим. Заметим, что и в последнем случае полученные значения μ_1 , по существу, близки друг к другу: можно считать, что для всех этих коллоидов $\mu_1 = (3,9 \pm 0,3) \cdot$

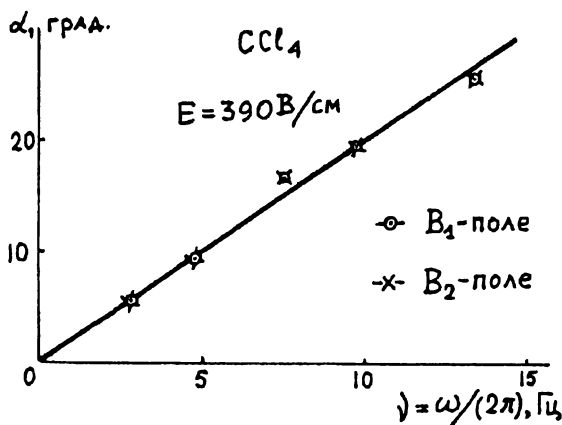


Рис. 46.

10^{-4} ед. СГСЭ. Это примерно на 20 % меньше, чем среднее значение μ_1 , полученное для ряда коллоидов, исследованных авторами публикации [21].

Отметим, что *вариация частоты осцилляции B_2 -поля (от 400 Гц до 20 кГц) не сказывается на значениях α ни в одном из исследованных случаев. Это значит, что дисперсия поляризуемости в этом диапазоне частот практически отсутствует.*

В качестве иллюстрации описанного метода приведем результаты исследования коллоида, представляющего собой суспензию в CCl_4 частиц, содержащихся в отработанном масле двигателя внутреннего сгорания. Значения $\alpha(\omega)$, полученные в B_1 - и B_2 -полях полностью совпадают (рис. 46). Это доказывает отсутствие постоянного дипольного момента у частиц, что вполне согласуется с неполярностью в данном случае дисперсионной среды. Ориентация обусловлена здесь только анизотропией поляризуемости.

§ 3. Определение расположения осей постоянного дипольного момента, анизотропии электрической поляризуемости и оси анизотропии экстинкции относительно длинной геометрической оси коллоидной частицы методами B_1 - и B_2 -полей. Единый электрооптический опыт с B_1 - и B_2 -полями дает еще один независимый способ немедленно и однозначно

установить взаимное расположение оси постоянного дипольного момента и оси анизотропии электрической поляризуемости относительно длинной геометрической оси частицы. Изложим этот способ, сохраняя введенные в гл.1 обозначения направлений, связанных с частицей: L_l — направление длинной геометрической оси частицы, L_{ext} — направление светового вектора, претерпевающего наибольшую экстинкцию на частице, $L_{\Delta\chi}$ — направление оси анизотропии электрической поляризуемости частицы, L_μ — направление оси постоянного дипольного момента коллоидной частицы.

Для исследованных нами дисперсных систем основным фактором, определяющим анизотропию электрической поляризуемости частиц, является анизотропия поляризуемости двойного электрического слоя [35,106]; она всегда приводит к ориентации частицы ее длинной геометрической осью вдоль вектора поля, следовательно:

$$L_l \parallel L_{\Delta\chi}.$$

При движении в V_2 -поле частица отстает от вектора его напряженности \mathbf{E} на угол $\alpha < 45^\circ$ своей длинной геометрической осью L_l . Метод V_2 -поля сразу же однозначно позволяет установить, какая из осей (ось наибольшего поглощения L_{ext} или ей ортогональная) отстает в V_2 -поле на угол $\alpha < 45^\circ$, а значит, установить связь между L_l (или $L_{\Delta\chi}$) с L_{ext} (см. §5 гл.1). Затем та же коллоидная система подвергается действию V_1 -поля при тех же параметрах ω и E , что и при исследовании в V_2 -поле. Если при этом длинная геометрическая ось частицы L_l , совпадающая с L_{ext} (или ортогональная ей), отстает от вектора \mathbf{E} на угол, меньший, чем в V_2 -поле, то можно утверждать, что вращательный момент в V_1 -поле увеличился по сравнению с вращательным моментом в V_2 -поле. Увеличение вращательного момента свидетельствует о том, что дополнительным фактором ориентации в V_1 -поле является постоянный дипольный момент и направлен он так, что либо $L_\mu \parallel L_l \parallel L_{\Delta\chi}$, либо L_μ и $L_{\Delta\chi}$ находятся друг по отношению к другу под малым углом ($\alpha < 45^\circ$). Но из того факта, что в экспериментальных зависимостях $\alpha(\omega)$ при $\omega \rightarrow 0$ всегда $\alpha \rightarrow 0$ следует, что $L_\mu \parallel L_l \parallel L_{\Delta\chi}$.

Для исследованных водных дисперсий алмаза, анисалдазина и палыгорскита мы получили, что $L_l \parallel L_{\Delta\chi} \parallel L_\mu \parallel L_{\text{ext}}$, а для бензопурпурина в воде $L_l \parallel L_{\Delta\chi} \parallel L_\mu \perp L_{\text{ext}}$, т.е. осью наибольшего

поглощения света является короткая ось частиц бензопурпурина. Это вполне согласуется с данными работы [66].

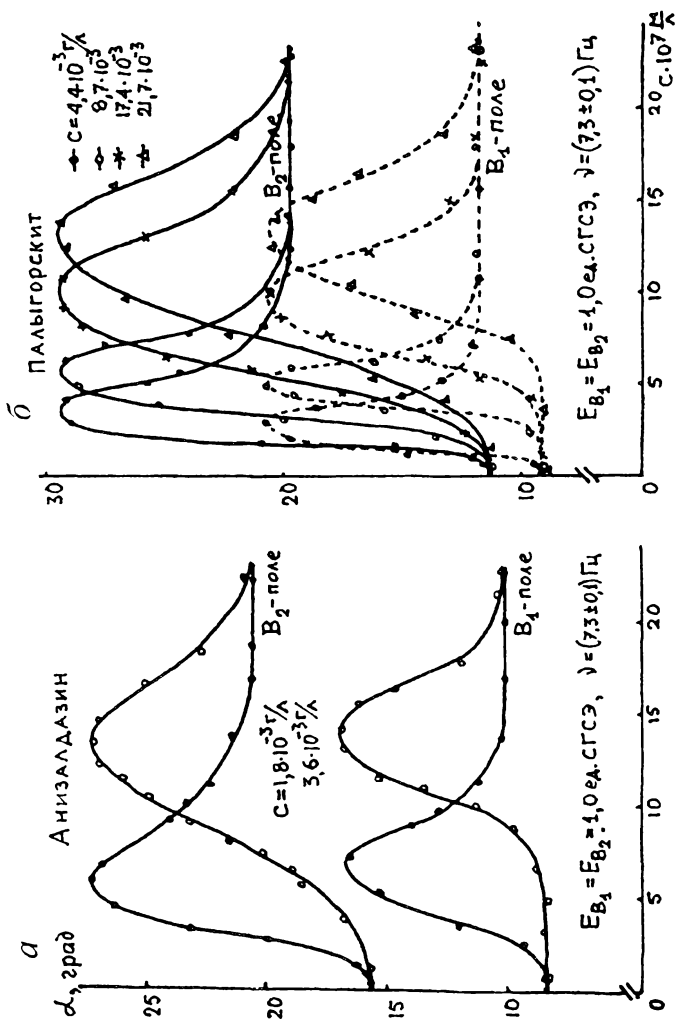
§ 4. Применение методов V_1 - и V_2 -полей для изучения влияния концентрации электролита на электрооптические явления в коллоидах. Изучение электрооптических эффектов в полях прямоугольных электрических импульсов P_1 позволило установить (как было показано в § 12 гл.1) влияние различных факторов на движение коллоидных частиц в электрическом поле, в том числе и влияние различных химических добавок, таких, как, например, поливалентные ионы тория. Их введение приводит к изменению ионного состава дисперсионной среды. Согласно теории поляризуемости (см. [35]) анизотропия электрической поляризуемости коллоидных частиц зависит от ионного состава среды и, следовательно, эффекты, наблюдаемые ранее в P_1 -поле, могут быть изучены теперь не только с качественной, но и с количественной стороны методом V_2 -поля. Поскольку природа постоянного электрического дипольного момента коллоидных частиц обусловлена ориентацией молекул полярной дисперсионной среды на поверхности частиц, то нельзя исключить возможность того, что постоянный диполь тоже будет изменяться при изменении ионного состава дисперсионной среды. Опыты, выполненные в медленно вращающихся электрических полях действительно позволяют (см. далее) не только развить и углубить представления, ранее полученные из опытов в P -полях, но и обнаружить весьма тонкие детали явления, наблюдаемого при изменении ионного состава среды.

В качестве электролитической добавки был выбран нитрат тория. Четырехвалентные ионы тория оказывают сильное воздействие на электрическое состояние поверхности частиц [60] уже при незначительных добавках, не сильно меняя при этом электропроводность раствора. В каждой серии опытов сохранялась неизменной концентрация дисперсной фазы; обработка коллоида ультразвуком непосредственно перед измерением и предельно низкая концентрация дисперсной фазы препятствовали агрегации коллоидных частиц.

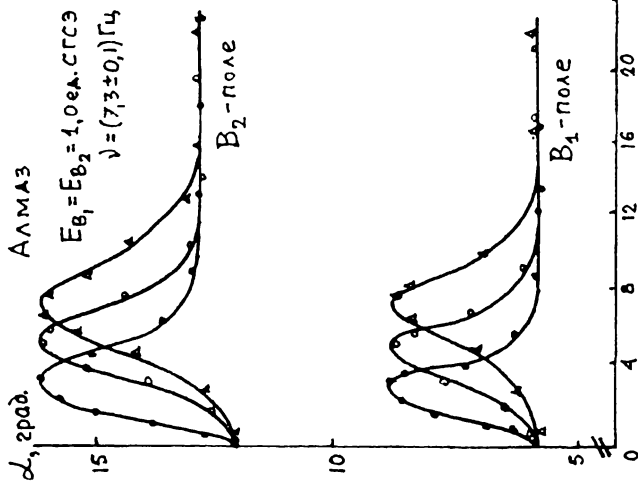
Были исследованы зависимости угла отставания $\alpha(c_{н.т})$ для нескольких коллоидных систем ($c_{н.т}$ — концентрация нитрата тория $Th(NO_3)_4$) при напряженности поля $E = 300$ В/см и частоте вращения $\nu = 7,3$ Гц (рис. 47).

Типичным для каждой зависимости в данной серии опытов является наличие максимума угла отставания и двух плато с разных сторон от максимумов. Положение максимума угла α определяется отношением концентраций электролита и дисперсной фазы. Оно разное для различных коллоидов и определяется не только различием формы и размеров частиц, т.е. в конечном счете величиной их поверхности, но и химической природой дисперсной фазы. Тот факт, что максимум в зависимости $\alpha(c_{н.т.})$ связан только с отношением концентрации коллоида и электролита, а не с абсолютными значениями этих концентраций, свидетельствует о практически насыщенной адсорбции тория на коллоидной частице.

Само возникновение максимума в зависимости $\alpha(c_{н.т.})$ можно объяснить следующим образом. Угол отставания α является параметром, отражающим, при прочих равных условиях, электрические характеристики частиц $\Delta\chi$ и μ . Чем больше α , тем меньше μ или $\Delta\chi$ или обе величины вместе. Поэтому рост угла $\alpha(c_{н.т.})$ в B_2 -поле несомненно отражает уменьшение $\Delta\chi$. При "критическом" отношении концентрации коллоида и ионов тория максимуму α отвечает минимум $\Delta\chi$. Количественное рассмотрение аналогичных зависимостей $\alpha(c_{н.т.})$ в B_1 -поле показывает, что при "критической" концентрации через минимум проходит и μ . Причина этого может заключаться в следующем. Движение частиц в B_1 -поле в значительной степени определяется их постоянным диполем. Последний обусловлен адсорбцией (здесь и дальше под "адсорбцией" будем иметь в виду просто "прилегание") односторонне ориентированных полярных молекул среды на поверхности частицы. Сама частица имеет определенный знак заряда, и поэтому полярная молекула, адсорбированная на поверхности частицы, обращена к ней своим противоположным знаком. При увеличении концентрации нитрата тория и переходе через некое критическое значение, знак заряда коллоидной частицы изменяется на обратный. Естественно полагать, что адсорбированные полярные молекулы среды должны быть снова обращены к частице своим противоположным знаком, будучи упорядоченно ориентированными и образуя снова поверхностный электрический дипольный момент. Нет оснований считать, что он будет существенно иным или вообще иным, чем прежде. Однако в той узкой области относительной концентрации электролита, при которой происхо-



б



в

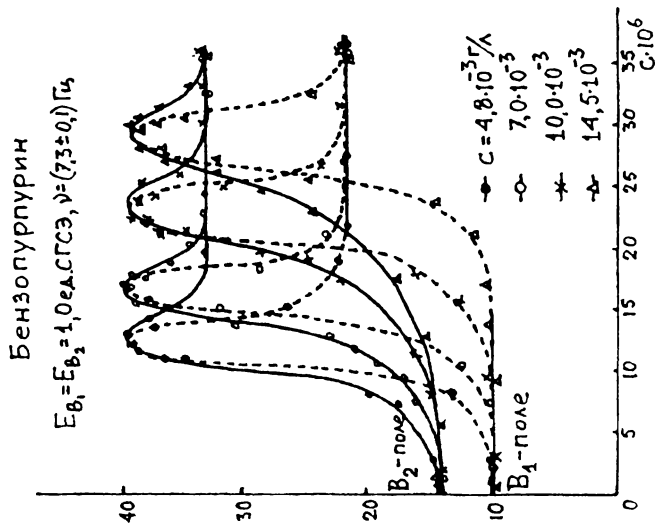


Рис.47.

дит смена заряда самой частицы, адсорбция полярных молекул среды должна стать разупорядоченной и либо постоянного поверхностного диполя не будет совсем, либо будет происходить некое "мозаичное" образование дипольных областей, которые в целом, приведут к сильному уменьшению результирующего дипольного момента поверхности коллоидной частицы. В грубом приближении можно считать, что переориентация адсорбируемых молекул дисперсионной среды своими разными "полярными концами" должна происходить "скачком", т. е. при одной определенной относительной концентрации электролита нитрата тория. В реальных условиях, разумеется, такой скачок "размажется" на некоторую конечную область относительных концентраций электролита; кривая $\alpha(c_{н.т})$ будет иметь плавный, но достаточно узкий максимум (по сравнению с максимумом кривой $\alpha(c_{н.т})$), снятой в B_2 -поле и обусловленной сравнительно плавной зависимостью $\Delta\chi$ от концентрации нитрата тория). Кривая $\alpha(c_{н.т})$ в B_1 -поле зависит не только от хода μ (скачкообразного), но и от хода $\Delta\chi$ (в существенно меньшей степени и плавного), поэтому кривая $\alpha(c_{н.т})$ должна немного размываться и по этой причине.

С другой стороны, следует иметь в виду, что экстремальный ход кривой $\alpha(c_{н.т})$ может быть вызван не уменьшением вращательных моментов M_μ и $M_{\Delta\chi}$ в B_1 - и B_2 -полях, а увеличением момента трения $M_{тр}$, которое, возможно, связано с агрегацией частиц и происходит при определенной концентрации электролита. Не исключено, что оба фактора могут действовать одновременно.

В этом параграфе мы не ставили своей целью детальное описание взаимодействия поливалентных ионов с коллоидными частицами; это отдельная, вероятно, обширная задача. Мы хотели показать две вещи: во-первых, возможности, открываемые электрооптикой В-полей для тонких физико-химических исследований в коллоидах; во-вторых, возможность *изменять* величину удельного жесткого диполя коллоидной частицы, которая в опытах, описанных ранее, оказывалась практически *одинаковой* для всех коллоидов в данной полярной среде (воде).

Глава 3. РАЗДЕЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА
И АНИЗОТРОПИИ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ
КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ
ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ
С ОСЦИЛЛЯЦИЯМИ.
Метод В₃-поля

Общая идея метода вращающегося электрического поля была подробно рассмотрена в предыдущих главах. Напомним лишь, что вращающееся поле постоянной по модулю величины напряженности E (В₁-поле) воздействует как на постоянный диполь частицы, так и на ее наведенный дипольный момент ($\Delta\chi E$). Осциллирующее и вращающееся поле (В₂-поле) меняет свой знак с частотой $\nu \gg \omega$, где ω — угловая скорость вращения вектора поля. Такое поле воздействует только на наведенный момент частицы.

Если сравнить углы отставания частиц α , полученные (при прочих равных условиях) в В₁- и В₂-полях, то можно сделать важные полуколичественные заключения об относительной роли анизотропии электрической поляризуемости $\Delta\chi$ и постоянного диполя частицы μ .

В этой главе рассматривается метод осуществления еще одного осциллирующего В-поля, которое воздействует только на *постоянный диполь* частицы [73]. Здесь мы покажем, как можно в процессе одного эксперимента, манипулируя только переключателями полей, определять и измерять по-отдельности, в чистом виде, эффекты, вызванные постоянным дипольным моментом частицы и анизотропией ее электрической поляризуемости.

§ 1. Метод В₃-поля. Если вектор напряженности вращающегося с частотой ω поля ($E = \text{const}$) заставить очень часто и скачкообразно поворачиваться на 90° взад и вперед по ходу его вращения (рис. 48), то, как нетрудно показать, такой вектор не будет оказывать на частицу вращающего момента, связанного с существованием анизотропии поляризуемости $\Delta\chi$. Такое В-поле назовем В₃-полем.

В самом деле, вращающие моменты $M_{\Delta\chi}$ и M_μ , испытываемые частицей, т.е. соответственно моменты, определяемые $\Delta\chi$

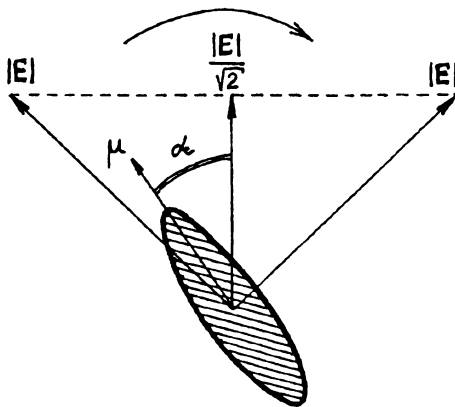


Рис. 48.

и μ , будут выражаться как

$$M_{\Delta\chi} = \frac{1}{2} E^2 \Delta\chi \frac{1}{2} \sin 2 \cdot \left(\frac{\pi}{4} + \alpha \right) - \frac{1}{2} E^2 \Delta\chi \frac{1}{2} \sin 2 \cdot \left(\frac{\pi}{4} - \alpha \right) = 0, \quad (29)$$

$$M_{\mu} = \frac{1}{2} E \mu \sin \left(\frac{\pi}{4} + \alpha \right) - \frac{1}{2} E \mu \sin \left(\frac{\pi}{4} - \alpha \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} E \mu \sin \alpha. \quad (30)$$

Числовые коэффициенты перед членами в правых частях отражают то, что половину времени вектор \mathbf{E} вращается в одном направлении, половину — в перпендикулярном к нему. Физически это означает, что электрическое поле пытается поворачивать частицу то в одну, то в другую сторону с равным моментом силы, связанным с существованием у нее анизотропии поляризуемости $\Delta\chi$, но из-за частой смены знака поля (велика частота ν) этого не происходит. В то же время, такой "скачущий" вектор \mathbf{E} пытается в среднем установить частицу, взаимодействуя с ее постоянным дипольным моментом по биссектрисе прямого угла между крайними положениями размаха вектора \mathbf{E} , т. е. под углом 45° к любому из этих положений. Эта биссектриса сравнительно медленно вращается с частотой ω и увлекает за собой частицу. Таким образом, В_з-поле с эффективной напряженностью $E/\sqrt{2}$ будет воздействовать только на μ .

Заметим, что отделение $\Delta\chi$ от μ , и наоборот: μ от $\Delta\chi$, в опыте с V_2 - и V_3 -полями по существу основано на том, что $\Delta\chi$ — свойство частицы, характеризующее осью симметрии второго порядка, а μ — свойство частицы, характеризующее осью симметрии лишь первого порядка. Это позволяет "вбить между ними клин".

Поворот вектора \mathbf{E} на 90 или на 180° (V_3 - и V_2 -поля) с частотой ν осуществляется управляющими прямоугольными импульсами так, что вектор \mathbf{E} стоит половину периода неподвижно в одном положении, причем $|\mathbf{E}| = \text{const}$, а другую половину периода — в ином.

§ 2. Техническая реализация метода основана на чрезвычайно простой идее. Если к трем параллельным электродам 1, 2 и 3 (стерженькам), расположенным в поперечном сечении по вершинам равностороннего треугольника, приложить трехфазное напряжение, то поле на оси симметрии, вдоль которой проходит узкий пучок света, будет вращающимся, $|\mathbf{E}| = \text{const}$. Это — V_1 -поле, воздействующее как на $\Delta\chi$, так и на μ . Если ввести дополнительные электроды 1', 2' и 3', повернутые как целое на 180° относительно электродов 1, 2 и 3, то, переключая с большой частотой ν подаваемое трехфазное напряжение с 1 на 1', с 2 на 2' и с 3 на 3' и обратно, получим осциллирующее поле V_2 , воздействующее только на $\Delta\chi$. Понятно, что при этом направление вектора поля будет "скакать" в пространстве на 180° с частотой ν , а вся картина поля будет медленно вращаться с частотой $\omega \ll \nu$. Если встроить теперь еще одну тройку электродов: 1'', 2'' и 3'' так, чтобы эта тройка как целое была повернута на 90° относительно электродов 1, 2 и 3, то, совершая быстрые переключения с 1 на 1'', с 2 на 2'' и с 3 на 3'' и обратно, получим V_3 -поле, воздействующее только на μ . Понятно, что направление вектора поля будет при этом "скакать" в пространстве туда и назад на 90°, а вся картина поля будет медленно поворачиваться с частотой $\omega \ll \nu$. Перебросы напряжения $1 \leftrightarrow 1'$, $2 \leftrightarrow 2'$ и $3 \leftrightarrow 3'$ или $1 \leftrightarrow 1''$, $2 \leftrightarrow 2''$ и $3 \leftrightarrow 3''$ осуществляются с помощью двух групп достаточно мощных транзисторов (рис.49); эти группы работают в пушпульном режиме: одна "открыта", другая заперта, затем — наоборот. Каждая группа состоит из трех транзисторных каскадов, к которым подведено трехфазное напряжение, снимаемое с трехфазного растрового потенциометра. Управляет этими каскадами генератор, дающий знакоперемен-

ные прямоугольные импульсы с частотой ν . Поскольку электроды 1, 1', 1'' и т.д. можно встроить в кювету одновременно, то возникает возможность произвести определение μ и $\Delta\chi$ коллоидной частицы по-отдельности в процессе одного опыта, манипулируя лишь переключателями. *Понятно, что это открывает, помимо всего прочего, возможность прямого исследования такого интересного и важного вопроса, как влияние ионных и поверхностно-активных добавок в дисперсионную среду на величину μ и $\Delta\chi$ по-отдельности.*

§ 3. Экспериментальные результаты. Вращающий момент, испытываемый частицей со стороны поля \mathbf{E} в описанном методе В₂-поля, в случае стационарного движения частицы связан с моментом вращательного трения соотношением

$$\frac{1}{2}\Delta\chi E_2^2 \sin 2\alpha = \eta V[p]\omega.$$

Угол $\alpha = \alpha(\omega/E^2)$: при $\omega/E^2 = \text{const}$ (задается экспериментально) должна оставаться постоянной и величина угла α . Следует снова заметить, что сказанное справедливо и для полидисперсного коллоида.

В методе В₃-поля стационарное вращение частицы описывается уже другим уравнением:

$$E_3\mu \sin \alpha = \eta V[p]\omega,$$

и угол $\alpha = \alpha(\omega/E)$ должен теперь всегда сохраняться постоянным при $\omega/E = \text{const}$ (а если $\mu = 0$, то эффекта не должно быть вообще).

Что дает опыт? Были исследованы водные коллоиды разных типов: алмаз (АСМ-0,5), анизалдазин, анизилиденбензидин, графит (АГ-1) и палыгорскит. На рис.50 в качестве примера представлены величины α , снятые при разных значениях E , но при сохранении постоянным отношения ω/E^2 в В₂-поле (а) и при постоянном отношении ω/E в В₃-поле (б) для водных дисперсий анизилиденбензидина (1), анизалдазина (2), алмаза (3), палыгорскита (4) и графита (5). Во всех случаях α остается не зависящим от E (практически горизонтальные линии). Отметим, что α не сохраняется постоянным, если его измерять в В₂-поле при постоянном значении ω/E , а в В₃-поле — при неизменном ω/E^2 , т.е. наоборот.

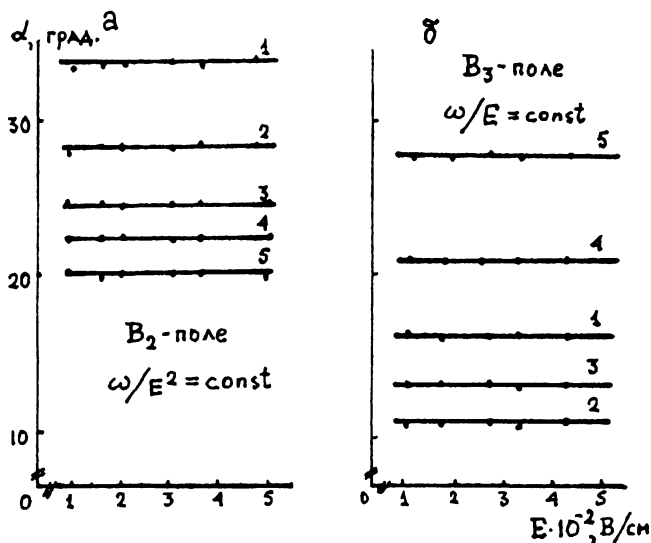


Рис. 50.

На рис. 51,а приведены зависимости $\alpha(\omega)$ при $E = 3,5 \cdot 10^2$ В/см = const для анизалдазина (а) и анизилиденбензидина (б) в воде в V_1 -, V_2 - и V_3 -полях. Углы отставания при одинаковых ν в V_1 -поле меньше, чем в V_2 -поле, что уже доказывает существование постоянного диполя у частиц. Новый метод позволяет, однако, в чистом виде получить зависимость $\alpha(\omega)$ в V_3 -поле для этого диполя. Сравнение кривых $\alpha(\omega)$ в V_2 - и V_3 -полях показывает, что при выбранной напряженности поля относительное влияние постоянного диполя на ориентацию частиц выражено сильнее, чем наведенного диполя (углы α в V_3 -поле меньше, чем в V_2 -поле при одном и том же эффективном значении E). Если бы постоянный диполь отсутствовал совсем, то кривые в V_2 - и V_1 -полях должны были бы слиться, что действительно наблюдается, например, для металлических частиц, содержащихся в отработанном масле двигателя, помещенных в неполярную дисперсионную среду (CCl_4) [22]. Но если в ориентации частицы роль наведенного диполя мала, то вплотную должны сближаться зависимости $\alpha(\omega)$ в V_1 - и V_3 -полях (см. рис. 51,б).

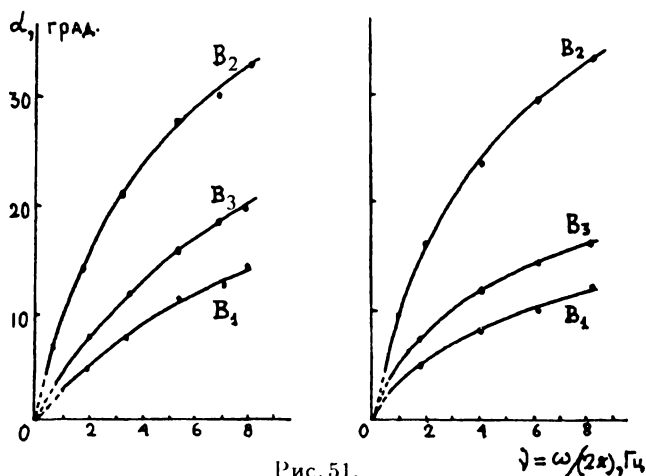


Рис. 51.

Отметим, что единый электрооптический опыт с В-полями позволяет особенно просто устанавливать взаимное расположение оси постоянного диполя и оси наибольшей электрической поляризуемости частицы. Если тип картины Лиссажу (например, "горбом вверх"), полученной в достаточно медленном B_2 -поле [96] не сменяется на обратный ("горбом вниз") при переходе к B_3 -полю или, например, от B_1 - к B_2 -полю), то указанные оси параллельны, если же тип картины меняется на обратный, то эти оси взаимно перпендикулярны. Для всех образцов коллоидов, с которыми были выполнены эксперименты в B_2 - и B_3 -полях, оси постоянного диполя и наибольшей поляризуемости частицы были параллельны.

§ 4. Критика альтернативного объяснения результатов опытов, из которых доказывается существование постоянного диполя коллоидных частиц. При ознакомлении научной общественности с результатами наших опытов, доказывающих существование гигантского постоянного диполя коллоидных частиц, нам случалось несколько раз встретиться с предположительным мнением о том, что результаты опытов (которые, собственно, никогда никем не оспаривались) могли бы иметь альтернативное объяснение, а именно: частицы сами по себе не

имеют *истинного жесткого диполя* (ИЖД), а приобретают его под действием внешнего электрического поля в ходе опыта (т.е. поляризуются); этот наведенный диполь ведет себя в электрооптических опытах как постоянный из-за малой скорости своей релаксации. Возникшее состояние поляризации как бы "замораживается". Такой гипотетический диполь мы обозначим как "*псевдожесткий диполь*" (ПЖД).

Мы можем однозначно показать, что представление о псевдожестком диполе противоречит экспериментальным фактам, устанавливаемым в опытах с В-полями разного типа. Приведем факты и наши аргументы.

Прделаем с какой-либо коллоидной системой электрооптический опыт в В₃-поле, где $\Delta\chi$ не играет роли (можно также проделать опыт в В₁-поле при таких значениях E , при которых $\Delta\chi E \ll \mu$). Установим, как обычно, тот факт, что $\alpha = \text{const}$ при $\omega/E = \text{const}$. Значит, $\mu = \text{const}$, т.е. не зависит от E .

Теперь проделаем с той же системой электрооптический опыт в В₂-поле, где μ не играет роли. Установим, как обычно, тот факт, что $\alpha = \text{const}$ при $\omega/E^2 = \text{const}$. (Напомним, что наглядный физический смысл квадратичности по E в том, что одна степень E идет на поляризацию, вторая — на создание вращательного момента). Выполнение $\alpha = \text{const}$ при $\omega/E^2 = \text{const}$ означает, что наведенная поляризация частицы *не имеет насыщения*. Фундаментально важно, что условие $\alpha = \text{const}$ при $\omega/E^2 = \text{const}$ выполняется в опыте с В₂-полем *даже при больших значениях E* , чем те, для которых $\alpha = \text{const}$ при $\omega/E = \text{const}$ в опыте с В₃- или В₁-полями. Значит, насыщения поляризации частицы нет не только в тех полях, которые показывают $\mu = \text{const}$, но и при существенно больших полях. Значит, гипотеза о псевдожестком диполе должна быть отброшена как опровергаемая прямым опытом. Тем самым опыты, устанавливающие существование μ , доказывают, что это истинный жесткий диполь.

Итак, гипотеза псевдожесткого диполя требует предела поляризации частицы с ростом напряженности поля. Опыты с В₂-полем показывают, что предела нет и поляризация пропорциональна напряженности. Следовательно, имеет место не псевдожесткий, а истинно жесткий диполь.

Выводы к разделу 2 "Вращающиеся поля"

1. Разработан электрооптический метод вращающегося электрического поля (B_1 -поле), поле с $|\vec{E}| = \text{const}$ вращается с угловой частотой ω и вовлекает во вращение частицы, отстающие на угол α . Частицы модулируют свет и фазовая осциллографическая методика определяет α с большой точностью. Построена и описана установка, реализующая этот метод. Следует отметить, что в ходе развития методики был создан новый оригинальный источник мощного трехфазного напряжения сколь угодно низкой частоты, что позволило продвинуть измерения в область малых значений ω ; это оказалось весьма информативным.

2. Разъяснено, что если на опыте $\alpha = \text{const}$ при $\omega/E = \text{const}$, то частицы имеют постоянный электрический диполь μ и он доминирует над $\Delta\chi$; если опыт дает $\alpha(E) = \text{const}$ при $\omega/E^2 = \text{const}$, то $\mu = 0$ или, во всяком случае, $\Delta\chi$ доминирует. Эти заключения не зависят от полидисперсности коллоидной системы.

3. На обширном экспериментальном материале (водные суспензии анизалдазина, анизилиденбензидина, бентонита, бензопурпурина, каолина, алмаза, аэрозоля (табачный дым), ряда бактерий и т.д.) показано, что $\alpha(E) = \text{const}$ при $\omega/E = \text{const}$, что доказывает существование у частиц этих дисперсий постоянного дипольного момента. При этом, в полях порядка 1 ед. СГСЭ он доминирует над наведенным дипольным моментом.

4. Прямой опыт показывает, что для всех исследованных нами коллоидов постоянный диполь направлен вдоль длинной оси частицы.

5. Метод B_1 -поля в сочетании с методом P_2 -поля (с тауметром), описанным в первом разделе, позволяет определять μ по измерениям коэффициентов вращательной диффузии (D) и времени релаксации (τ). Приведены значения удельных дипольных моментов различных частиц в воде и семнадцати других полярных растворителях.

6. Выполнение на опыте зависимости $1/g = A\sqrt[3]{\tau}$ для частиц разного размера служит доказательством поверхностной природы постоянного дипольного момента (в случае объемной природы вращательная подвижность g не зависела бы от τ).

7. Удельный дипольный момент частицы (удельный диполь), практически одинаков в данной дисперсионной среде для ча-

стиц различной природы. Сама частица играет, в известном смысле, лишь вспомогательную роль: она создает границу, на которой униполярно ориентируются дипольные молекулы воды или иного полярного растворителя. Для частиц в воде $\mu_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ед.СГСЭ, для частиц в исследованных спиртах $\mu_1 = 1,1 \cdot 10^{-4}$ ед.СГСЭ. Прогрессивное добавление воды в спиртовые суспензии постепенно и плавно изменяет величину μ_1 от значения $1,1 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-4}$ ед.СГСЭ.

8. Разработан и реализован метод B_2 -поля, в котором вектор E , вращаясь, одновременно быстро осциллирует (меняет свое направление на 180°). Такое поле воздействует только на наведенный диполь, (B_1 -поле воздействует как на наведенный, так и на постоянный диполи).

9. Комбинирование B_1 - и B_2 -полей дает новое простое доказательство существования или отсутствия постоянного диполя: если $\alpha(\omega)$ в B_1 - и в B_2 -полях совпадают — диполь отсутствует; различие этих зависимостей доказывает его наличие.

10. Исследованы в B_2 -поле четыре водных коллоида разных типов: алмаз, анизалдазин, бензопурпурин и палыгорскит. Везде в B_2 -поле выполняется соотношение $\alpha(E) = \text{const}$ при $\omega/E^2 = \text{const}$ (и не выполняется при $\omega/E = \text{const}$).

11. Изучение зависимости $\alpha(\omega)$ для указанных в выводе 10 дисперсий в B_1 - и B_2 -полях (при одинаковой напряженности полей) показало, что углы α в B_1 -поле меньше, чем в B_2 -поле. Это снова подтверждает существование постоянного диполя у частиц.

12. Установлено, что для частиц в неполярной дисперсионной среде (например, в CCl_4) зависимости $\alpha(\omega)$ полностью совпадают в B_1 - и B_2 -полях. Это доказывает, что частицы не имеют диполя в неполярной среде. Ориентация здесь обусловлена только анизотропией поляризуемости.

13. Единый электрооптический опыт с B_1 - и B_2 -полями дает еще один независимый способ однозначно установить взаимное расположение оси L_μ и оси анизотропии электрической поляризуемости $L_{\Delta\chi}$ относительно длинной геометрической оси частицы L_l . Для исследованных дисперсий алмаза, анизалдазина, палыгорскита и бензопурпурина $L_\mu \parallel L_{\Delta\chi} \parallel L_l$.

14. Электрооптика B_1 - и B_2 -полей открывает возможности для тонких физико-химических исследований поверхностных явлений в коллоидах. Это, в частности, показано на примере вод-

ных дисперсий алмаза, анизалдазина, палыгорскита и бензопурпурина при изменении ионного состава среды (малые добавки нитрата тория). Измерение углов α как функции концентрации нитрата тория в V_1 - и V_2 -полях позволяет проследить за изменением постоянного и наведенного диполей частицы в окрестности изоэлектрической точки, где эти величины имеют экстремумы.

15. Разработан и реализован новый метод V_3 -поля, в котором вектор напряженности \mathbf{E} , вращаясь, совершает одновременно быстрые угловые осцилляции (меняя свое направление на 90° туда и обратно). Такое поле воздействует ориентирующим образом только на постоянный диполь и не оказывает никакого влияния на наведенный. В этом смысле оно аналогично скрещенным полям (см. раздел 2, гл.3).

Отметим, что описанные в этой монографии поля, воздействующие только на постоянный диполь, до сих пор не были известны.

16. V_3 -поле дает еще один самый чистый и мощный метод доказательства наличия или отсутствия постоянного дипольного момента: если электрооптический эффект есть, то частица имеет постоянный дипольный момент, если эффекта нет, то и постоянного дипольного момента нет. Метод V_3 -поля — количественный и, разумеется, в этом методе $\alpha(E) = \text{const}$, если $\omega/E = \text{const}$.

17. Опыты с палыгорскитом — коллоидом, у которого в V_1 -поле $\alpha(E) \neq \text{const}$ при $\omega/E = \text{const}$, и при $\omega/E^2 = \text{const}$, — показывают, что в V_3 -поле у палыгорскита совершенно чисто соблюдается $\alpha(E) = \text{const}$ при $\omega/E = \text{const}$, а в V_2 -поле — $\alpha(E) = \text{const}$ при $\omega/E^2 = \text{const}$.

18. Совокупность новых, разработанных нами методов V_2 - и V_3 -полей позволяет в едином электрооптическом опыте полностью решить задачу об определении у частицы постоянного и наведенного диполей по-отдельности. Существенно отметить, что совокупность методов V_2 - и V_3 -полей решает задачу как для частиц коллоидов с любыми соотношениями сравнительных вкладов постоянного и наведенного диполей (при данном значении напряженности), так и при любых напряженностях полей для любого коллоида, в котором сравнительные вклады постоянного и наведенного диполей перераспределяются при существенных изменениях напряженности.

Раздел 3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СПОНТАННОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ И ПОР, ПОКРЫТЫХ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ

Глава 1. ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА МОДЕЛЯХ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ И ПОР, ПОЛУЧЕННЫЕ В ЧИСЛЕННОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

§ 1. Общие соображения о спонтанной поляризации полярных молекул на поверхности частицы. Представление об униполярной (односторонней) ориентации диполей в поверхностной мономолекулярной пленке, лежащее в основе объяснения гигантского электрического диполя коллоидных частиц, (рис. 52, б) нуждается в обосновании. Основным аргументом здесь является то, что подобная ориентация энергетически выгоднее, чем такое расположение адсорбированных молекул, при котором оси их диполей нормальны к поверхности ($\varphi = 90^\circ$) и результирующий диполь отсутствует. На рис. 52 приведена схема коллоидной частицы с мономолекулярной пленкой воды или других полярных молекул, адсорбированных на ее поверхности (чертеж надо мысленно дополнить вращением частицы вокруг оси симметрии AB). Схема рисунка *a* соответствует моменту, когда дипольные молекулы расположены нормально к поверхности и $\mu = 0$.

Мономолекулярная пленка полярных молекул воды, плотно заполняющих поверхность и обращенных к ней одним знаком диполя, представляет собой некий двойной электрический слой

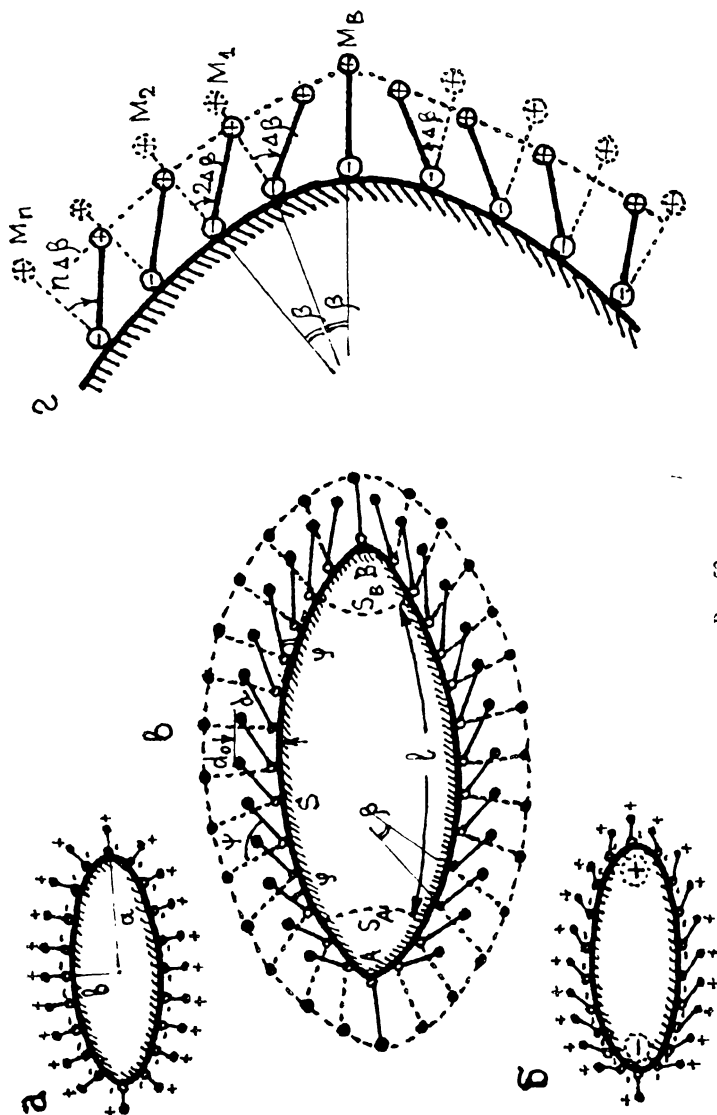


Рис. 52.

(который не следует смешивать с ионным двойным слоем). Его обкладки можно приближенно считать состоящими из непрерывно распределенного заряда с поверхностной плотностью $+\sigma$ и $-\sigma$. Между этими обкладками действуют силы притяжения, стремящиеся сократить толщину двойного слоя. Если оси молекулярных диполей нормальны к поверхности частицы, то сила притяжения везде нормальна к ее поверхности и нейтрализуется упругостью молекул, препятствующей их сжатию вдоль оси диполя. Обкладки двойного слоя в этом случае находятся в равновесии, но это равновесие, вообще говоря, неустойчиво.

Рассмотрим случай наклонного расположения диполей (рис. 52, б). На основной части поверхности S частицы (рис. 52, в) наклон осей диполей ($\varphi < 90^\circ$) приводит к сближению обкладок двойного слоя. Расстояние между последними сокращается от d_0 до $d_0 \sin \varphi$ или, после введения угла $\psi = 90^\circ - \varphi$, до $d = d_0 \cos \psi$. Поскольку электростатическая энергия, приходящаяся на единицу площади двойного слоя, равна $2\sigma^2 d$, то $F = 2\sigma^2 \lg \psi$ или, при малых ψ , $F \simeq 2\sigma^2 \psi$, создает тангенциальную силу, с которой каждый квадратный сантиметр наружной обкладки двойного слоя, сдвинутой из равновесного положения ($\varphi = 90^\circ$ или $\psi = 0^\circ$), стремится уйти еще дальше от области равновесия. Эта сила возрастает по мере удаления от равновесия в направлении отклонения, что отвечает неустойчивости и стремлению к дальнейшему росту спонтанной поляризации двойного слоя.

Чтобы вывод о неустойчивости нормальной ориентации диполей был корректным, надо проанализировать поведение диполей на частях поверхности S_A и S_B (рис. 52, в). Здесь "регулярное" расположение осей диполей ($\varphi = \text{const}$) должно быть нарушено для сохранения самосогласованности расположения диполей на всей замкнутой поверхности в целом.

Обозначим угол *между* векторами двух соседних диполей при нормальном расположении их осей через β . Ясно, что отличие β от 0° обусловлено кривизной поверхности частицы; значение β варьирует с локальной кривизной. (Разумеется, β очень малы вследствие малости площади, занимаемой каждой полярной молекулой на поверхности коллоидной частицы.) При наклонном расположении диполей ($\varphi < 90^\circ$) углы β могут сохранять прежнее значение по всей поверхности S , однако не на "нерегулярных" участках S_A и S_B . На S_A углы β должны увеличиваться. Это отвечает расталкиванию одноименных зарядов

наружной обкладки двойного слоя и ведет к понижению электростатической энергии. Поэтому поведение осей диполей на S_A только способствует неустойчивости нормального расположения осей диполей. Напротив, на S_B (рис.52,г) углы β должны уменьшаться и, может быть, даже стать отрицательными. Это отвечает сближению одноименных зарядов и увеличению электростатической энергии. (На рис.52,д показан фрагмент коллоидной частицы в увеличенном масштабе; детальное строение "нерегулярного" участка S_B .) Какую роль это играет в общей картине?

Рассмотрим полярную молекулу M_B в самом "полюсе" B . Ось ее диполя вследствие симметрии нормальна к поверхности. Пусть угол β между осями диполей молекулы M_B и ближайших ее соседей M_1 уменьшился от β до $\beta - \Delta\beta$. Теперь оси диполей M_1 составляют с поверхностью угол $90^\circ - \Delta\beta$. Если оси диполей в зоне следующих соседей M_2 приблизятся к осям M_1 также на угол $\Delta\beta$, то оси молекул M_2 окажутся наклоненными к осям молекул M_B на $2\Delta\beta$, а к поверхности частицы — на $(90^\circ - 2\Delta\beta)$. Продолжая это рассуждение для дальнейших зон, мы увидим, что оси диполей молекул M_n в n -й зоне будут наклонены к поверхности уже на $90^\circ - n\Delta\beta$. Таким образом, при достаточно большом n (т.е. при достаточно большой площади S_B) наклон осей на границах области S_B всегда может быть согласован с наклоном осей диполей во всей "регулярной" области S , где наружная обкладка сдвинута практически как целое относительно внутренней: $\varphi = 90^\circ - n\Delta\beta$ или $\psi = n\Delta\beta$. Существенно, что это может быть достигнуто при сколь угодно малом $\Delta\beta$, т.е. при помощи сколь угодно малой силы, сдавливающей область S_B . Для этого потребуется лишь соответственно увеличить S_B . Однако сдавливающая сила, действующая на каждую единицу периметра S_B со стороны S , пропорциональна протяженности l области S в направлении оси частицы AB . Таким образом, если коллоидная частица превосходит некоторый критический размер (который не может быть определен из этих полуколичественных рассуждений), то область S_B всегда будет сдавливаться областью S и двойной слой будет спонтанно поляризоваться.

К тем же результатам, разумеется, приводит и рассмотрение энергетического аспекта. Силу, потребную для сближения осей соседних диполей на угол $\Delta\beta$, естественно считать для малых $\Delta\beta$ упругой, поэтому изменение энергии ΔW_{S_B} в области

S_B пропорционально $(\Delta\beta)^2$ и числу сближенных диполей, иначе говоря, площади S_B . Поскольку $\psi = n\Delta\beta$, то $\Delta W_{S_B} = C_{S_B}\psi^2$. Изменение энергии на участке S (ΔW_S) также пропорционально ψ^2 : $\Delta W_S = C_S(l)\psi^2$. Зависимость изменения общей энергии ΔW от ψ имеет, таким образом, следующий вид:

$$\Delta W(\psi) = \Delta W_{S_B}(\psi) - \Delta W_S(\psi) = [C_{S_B} - C_S(l)]\psi^2. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности $C_S(l)$ растет с размером частицы, а C_{S_B} от него не зависит. Отсюда следует, что если частица превзойдет критический размер, то $\Delta W(\psi) < 0$, нормальное расположение диполей неустойчиво и двойной слой спонтанно поляризуется.

В приведенных рассуждениях мы для наглядности резко разграничили области S_B и S . В действительности переход между ними непрерывен, но это ничего не меняет в сути аргументации.

Изложенная точка зрения на возможный механизм спонтанной поляризации слоя полярных молекул, покрывающих поверхность коллоидной частицы, при всем своем правдоподобии все же носит несколько интуитивный характер. Было бы желательно подтвердить ее строгим доказательством. Этому и посвящена настоящая глава.

Для подтверждения гипотезы о неизбежно спонтанной поляризации двумерного слоя полярных молекул на поверхности частицы, т.е. по существу о неизбежности образования двумерного электрического домена, были проделаны расчеты на ЭВМ по методу Монте-Карло [88]. Бралась модели частиц разной формы (как сферической, так и удлиненной), а молекулы моделировались дипольными одномерными палочками. Оказалось, что в процессе минимизации свободной энергии палочки ложатся вдоль поверхности (даже если частица — сфера) и образуется "гигантский" диполь μ , направленный в случае удлиненной частицы вдоль ее длинной оси, что согласуется с опытом.

Несмотря на удовлетворительность такого результата важно было бы убедиться в том, что он не связан с упрощенным моделированием дипольных молекул в виде линейных палочек. Для этого были заново проделаны численные эксперименты, на этот раз на основе "реальной" модели дипольной молекулы воды, а именно: из общепринятой модели Стиллинджера ST2 [188]. Кроме того, были рассмотрены не только модели коллоидных

частиц разной формы, но также произведены методом Монте-Карло расчеты для "обратных" коллоидных частиц, а именно для пор в мембранах; внутренняя поверхность частицы или поры выстилалась монослоем молекул воды. В настоящей главе приводятся и обсуждаются результаты расчета [4]. Впрочем, в качестве предварительной картины, уясняющей некоторые черты возникающих явлений, приведем сначала результаты расчетов, основанных на моделях с палочкообразными диполями μ_0 , имеющими *заданные* односторонние наклоны (здесь еще не используется метод Монте-Карло); в качестве моделей рассмотрим как выпуклые, так и "обратные" частицы, т.е. поры.

§ 2. Модель дипольных палочек с заданными наклонами. Здесь мы рассмотрим ряд следующих задач: дается модельное тело правильной формы и на его поверхности упорядоченно размещаются модельные дипольные палочки, несущие на своих концах точечные разноименные заряды. Концы палочек (скажем, "минусы") фиксированы на поверхности, а самим палочкам задается тот или иной наклон относительно поверхности, что приводит к смещению "плюсов". При нормальном к поверхности расположении палочек суммарный вектор дипольного момента $\mu = 0$, а при одностороннем наклоне палочек μ возрастает. Суммарный дипольный момент частицы, таким образом, *задается* через угол наклона, а предметом вычисления на ЭВМ является общая энергия взаимодействия между всеми зарядами (расталкивание "плюсов" с и притяжение "плюсов" к "минусам"; расталкивание "минусов" не играет роли, поскольку их положение фиксировано). Несмотря на примитивность такого подхода, он дает некоторые важные результаты.*

На рис. 53 изображена предельно простая модель — шар радиусом R с шестью симметричными диполями — палочками длиной D . Четыре диполя, направленные по осям x и y , лежат в плоскости A и могут отклоняться на угол ϑ к нормальям шара (односторонний наклон); пятая и шестая палочки перпендикулярны чертежу; плоскость A переходит в плоскость A' . Диполи по оси z остаются в покое. Казалось бы, что нормальное положение диполей с суммарным диполем $\mu = 0$ отвечает минимальной энергии. Однако результат зависит от отношения D/R . При

*Вычислительная работа, на которой основаны результаты, приведенные в этой главе, была проведена аспирантом С.Н. Байбековым, работавшим под нашим руководством [3,4].

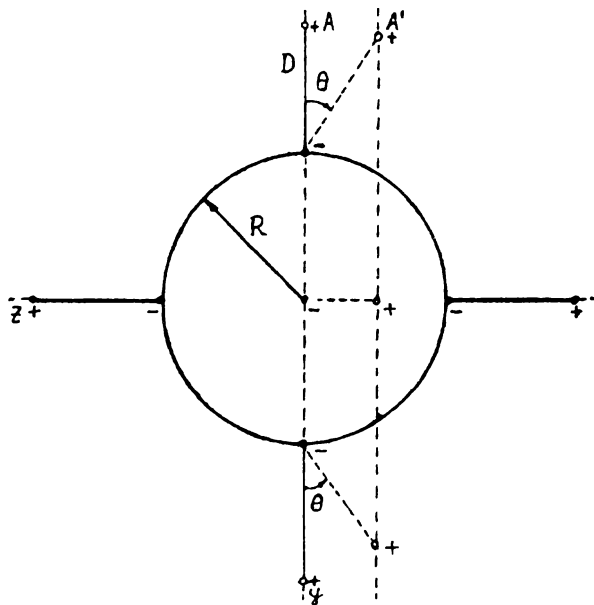


Рис. 53.

$D/R \gg 1$ (длинные диполи на маленьком шаре) энергия U не понижается с ростом ϑ . Поучительно, что при $D/R < 2$ вплоть до наклона на $\vartheta \simeq 30^\circ$ энергия все же остается постоянной до четвертого знака включительно. Поскольку модель на рис. 53 отвечает скорее молекуле с дипольными "рожками", чем коллоидной частице, то можно сказать, что у подобной молекулы нет "упругого сопротивления" на отгибания "рожек" вплоть до значительного угла. Это же означает, что тепловое движение способно интенсивно их раскачивать. При $D/R = 1,5$ с ростом ϑ энергия немного понижается, а затем при очень сильном наклоне возрастает. При $D/R \ll 1,25$ с ростом ϑ уже наступает понижение энергии вплоть до $\vartheta = 90^\circ$.

Эти результаты дают право считать, что спонтанная поляризация коллоидной частицы, покрытой дипольными молекулами, может происходить у чрезвычайно малых частиц, с размерами, характерными больше для молекулярных, чем для типич-

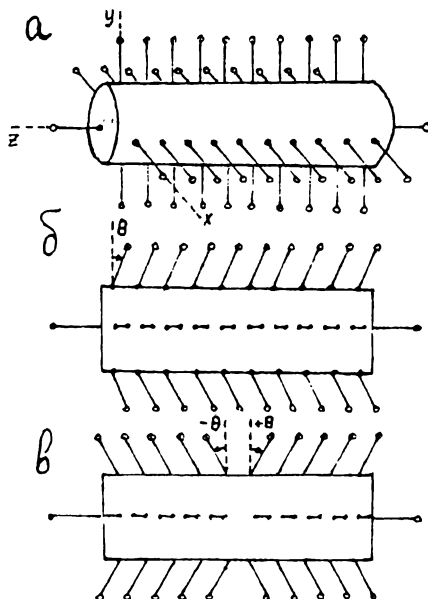


Рис. 54.

ных коллоидов. Кроме того, не обязательно, чтобы частица была покрыта сплошным слоем молекул, они могут "сидеть" и редко. Наконец, спонтанно поляризующаяся частица может быть и сферической.

Теперь перейдем к модели удлиненной частицы (рис. 54, а, б). Палочки снова располагаются симметрично вдоль осей x , y и z . Палочки, лежащие в плоскости (x, y) , отклоняются от нормали совместно на угол ϑ , как на рис. 54, б; при отклонении "плюсы" каждой четырех палочек лежат в одной плоскости, сдвинутой по отношению к первоначальной; торцевые палочки (по оси z) остаются в покое. Число дипольных палочек на боковой поверхности цилиндра равно $4n$. Число палочек, размещенных в несколько рядов (в разных расчетах $n = 2 \div 8$), варьировалось от 10 до 42, длина частицы соответствовала $l = nd_{\min}$, где $d_{\min} = \sqrt{2}R$ — минимальное расстояние между "минусами" соседних диполей, радиус цилиндра — R , l — длина частицы, n — число групп четверок (рядов). В этом случае, как и ранее, "минусы" фиксиро-

ваны на поверхности, а диполи расположены нормально к поверхности, т.е. суммарный дипольный момент равен нулю. Расчет показывает, что это первоначальное расположение не всегда является устойчиво равновесным. При $D/R \gg 1$ (длинные диполи) энергия, вообще говоря, растет с ростом угла наклона, но в широком интервале начальных углов наклона практически остается постоянной. При снижении отношения D/R (уменьшается длина диполя) сначала с ростом ϑ энергия понижается до определенного минимума, в затем при довольно большом наклоне возрастает. Если значение D/R порядка нескольких единиц (оно зависит от количества диполей на частице), то чем больше число диполей, тем выгоднее односторонний наклон, даже с более длинными палочками; во всех случаях с ростом угла ϑ энергия понижается довольно сильно. Таким образом, односторонний наклон диполей энергетически более выгоден, чем нормальное расположение последних к поверхности.

То, что наклон дипольных палочек выгоден в энергетическом аспекте, можно из всего сказанного считать достаточно четко выясненным. Поставим, однако, вопрос: означает ли это автоматически, что наклону дипольных палочек-молекул отвечает возникновение гигантского диполя? Например, если бы на удлинённой частице левая половина палочек повалилась в левую сторону, в правая половина — в правую? (см. рис.54,в). Соображения об энергетической выгоде сохранились бы, а гигантский диполь не возникнул бы. Вычисления на ЭВМ показывают, однако, что такой бездипольный симметричный наклон *неустойчив*. Каждый последовательный переброс четверки палочек (рис.54,в) из левой группы ($-\vartheta$) в правую ($+\vartheta$) уменьшает U (расчет проводился несколько раз для нескольких фиксированных значений угла ϑ последовательного переброса). Значит все палочки должны наклоняться в одну сторону и частица тогда приобретает дипольный момент, отвечающий общему наклону.

Рассмотрим еще одну гипотетическую возможность наклона без образования гигантского диполя: пусть палочки наклоняются не вдоль длины частицы, а по окружности ее поверхности, оставаясь на первоначальной плоскости (x, y) и образуя "дипольные кольца" (рис. 55, ось z совпадает с осью цилиндра частицы и перпендикулярна плоскости рисунка). В этом случае при любом угле наклона палочек суммарный дипольный момент, разумеется, равен нулю, но он также соответствует умень-

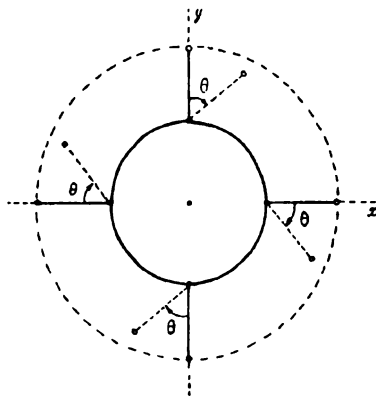


Рис. 55.

шению энергии по сравнению с нормальным расположением палочек. Вычисления проводились для 42 палочек. Однако, сравнение результатов, проведенных при разных значениях ϑ и D/R , показывает, что односторонний наклон диполей вдоль удлиненности частицы (см. рис.54,б) энергетически *более выгоден*, чем кольцеобразующий второй "бездипольный" наклон.

Итак, для удлиненной частицы самым энергетически выгодным является односторонний наклон (рис.54,б). С увеличением числа палочек N на удлиненной частице, т.е. с возрастанием удлинения частицы, понижение энергии, приходящееся на одну палочку, увеличивается. (Напомним, что каждая палочка взаимодействует со всеми остальными). На рис. 56,а показана зависимость $\Delta U/N \equiv (U_{\vartheta} - U_{\vartheta=0^\circ})/N = f(n)$ при $D/R = 1$ и разных значениях ϑ . Расчет проводился для $6 \div 122$ палочек, расположенных на модели удлиненной частицы, показанной на рис. 54,а,б. Как видим, при всех фиксированных углах наклона ϑ энергия, приходящаяся на одну дипольную палочку, монотонно падает, стремясь к постоянному значению с ростом общего количества палочек.

Рис. 56,б показывает, что нормирование к единой кривой всего семейства кривых на рис. 56,а приводит к их практическому совпадению, т.е. ход кривой $(\Delta U/N)(N)$ не зависит от ϑ *при любом угле наклона* (см. рис. 56,б).

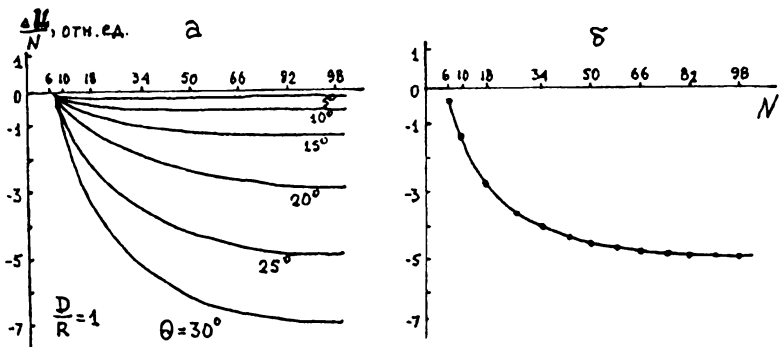


Рис. 56.

Рассмотрение энергетики в целом на изложенных простых моделях с дипольными палочками-молекулами приводит к заключению о том, что энергетически выгодной является *однодоменная* структура, когда *все* молекулярные диполи выстраиваются в одну сторону вдоль (длинной) оси частицы. Было бы, однако, безосновательно переносить этот результат на частицы сколь угодно большого размера, для которых можно ожидать многодоменной (мозаичной) структуры.

Какова верхняя граница размеров частицы, при которой она еще однодоменная? Этого мы сказать пока не можем, но опыт показывает, что все суспензии, с которыми мы имели дело (с частицами вплоть до 10 мкм) однодомены.

§ 3. "Обратные" коллоидные частицы (поры) в модели с палочками заданного наклона. Термином "*обратные*" частицы мы обозначим поры (или пузырьки) в твердом теле, покрытые полярной жидкостью. На рис. 57 схематически показана модель "обратной" коллоидной частицы — цилиндрическая пора в мембране, выстланная дипольными палочками с заданным направлением наклона. Естественно ожидать, что полярные молекулы, прилегающие к внутренним стенкам поры или пузырька, будут также спонтанно поляризоваться и порождать суммарный дипольный момент μ . В узких порах помимо тех же сил, с которыми взаимодействуют полярные молекулы на наружных поверхностях обычных "выпуклых" коллоидных частиц, будут действовать еще и силы отталкивания, возникающие между по-

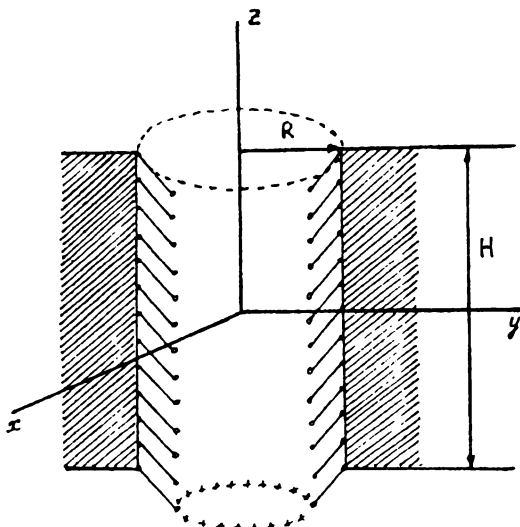


Рис. 57.

движными одноименными зарядами ("плюсами"), лежащими на противоположных концах диаметра поры (см. рис. 57), хотя в порах с диаметром много больше размера полярной молекулы эти силы, конечно, пренебрежимо малы. Вычисление показывает, что односторонний наклон дипольных палочек во всех случаях приводит к понижению энергии их взаимодействия.

Подобно тому, как объемная поляризация приводит к появлению на торцах тела зарядов с *поверхностной* плотностью (σ), равной в простом случае дипольному моменту (p) единицы объема, так и в нашем случае, когда пора (скажем, цилиндрическая) приобретает поверхностную поляризацию, на ободках ее возникают заряды с *линейной* плотностью (λ), равной дипольному моменту единицы площади внутренней поверхности поры (μ_1). Таким образом, картина электрического поля, создаваемого поляризацией цилиндрической поры сведется к полю, создаваемому двумя равными разноименно заряженными коаксиальными кольцами (собственно, окружностями) с зарядами $2\pi R\lambda$ и $-2\pi R\lambda$ (см. рис. 57). (Строго говоря, эти равные по величине заряды равны $2\pi R_1\lambda_1$ и $-2\pi R_2\lambda_2$, но практически мы можем

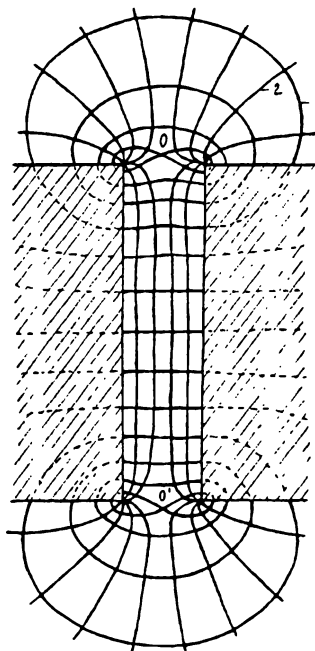


Рис. 58.

считать $R = R_1 = R_2$ и $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2$.) Будем для краткости называть такую систему *кольцевыми диполями*. Построенная на ЭВМ картина поля и потенциала кольцевого диполя, т.е. картина спонтанно поляризованной поры, изображена на рис.58: показано сечение эквипотенциальных поверхностей плоскостью рисунка (1) и расположение силовых линий, лежащих в плоскости рисунка (2); картина симметрична относительно продольной оси цилиндрической поры (ось z). Мы видим следующее:

1. Внутри поры имеется приблизительно продольное поле, которое, конечно, может действовать, как ионный насос по отношению к ионам, находящимся во внешней среде.

2. Над отверстием поры (например, с кольцом $+2\pi R\lambda$) находится "седлообразная" потенциальная область с центром симметрии на оси z . По отношению ко всем радиальным направлениям положительный ион в точке 0 находится в устойчивом рав-

новесии, т.е. попав в эту область, катион центрируется вдоль оси ("нацеливается в дырку"). По отношению к перемещениям по вертикали, т.е. вдоль оси z поры, в точке 0 (и на всей конечной лежащей над дыркой видной по ходу силовых линий поверхности) катион находится в неустойчивом равновесии: он либо затянется "насосом" и пройдет сквозь пору, либо будет отброшен на плоскую поверхность самой мембраны в сторону от поры.

3. Для аниона (над тем же положительным кольцом $+2\pi R\lambda$) ситуация будет совершенно иной: анион будет устойчив вдоль оси z , т.е. не будет ни затягиваться насосом, ни выбрасываться вдоль оси z прочь от поры; он будет неустойчив в радиальном направлении и будет стремиться "налипать" на положительные заряды кольца $+2\pi R\lambda$ (или вблизи от них).

Как будет зависеть поле внутри поры при данной λ (зависящей от угла наклона) от радиуса (R) и высоты поры (H)? Нетрудно показать, что потенциал (φ) на оси поры выражается как

$$\varphi = 2\pi R'\lambda \left(\frac{1}{\sqrt{(z' - 0,5)^2 + R'^2}} - \frac{1}{\sqrt{(z' + 0,5)^2 + R'^2}} \right), \quad (2)$$

где $R' \equiv R/H$, $z' \equiv z/H$ — безразмерные величины (z отсчитывается от центра поры, т.е. от середины ее высоты). Потенциал нормирован к нулю на бесконечности и равен нулю в центре объема поры (при $z' = z = 0$). Как видно из (2), если брать поры *подобной* формы, $R' = \text{const}$, но разного размера (например, длинные и широкие или короткие и узкие), то *разность потенциалов* ($\Delta\varphi$) между подобными точками, например у концов поры между точками 0 и 0' будет одинаковой. Отсюда следует, что *напряженность* поля в подобных по форме порах будет тем большей, чем меньше пора.

Оценим численно $\Delta\varphi$ между центрами колец диполя. На рис.59 изображен ход $\Delta\varphi$ в зависимости от $1/R'$. Как видим, при $R' \rightarrow 0$ (относительно узкие поры) $\Delta\varphi$ максимально, но будет практически таким уже при $R' \leq 0,1$; при $R' = 1$ $\Delta\varphi$ составляет 30% от $\Delta\varphi_{\text{max}}$. В относительно очень широких порах $\Delta\varphi \rightarrow 0$ ($R' \rightarrow \infty$), что физически понятно, ибо положительное и отрицательное кольца кольцевого диполя сливаются. Оценим численное значение $\Delta\varphi/2$ для очень узкой поры, полагая $\lambda = \mu_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ед.СГСЭ; это значение μ_1 установлено

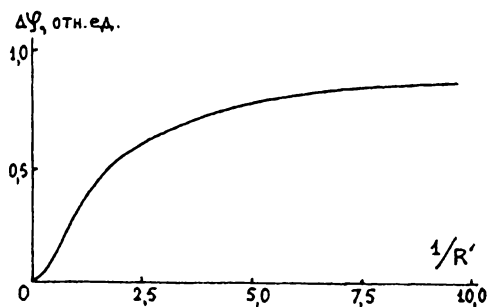


Рис. 59.

из электрооптических опытов с выпуклыми частицами [101, 104, 105]. Хотя по величине спонтанная поляризация у обратных и выпуклых коллоидных частиц может отличаться, т.е. значения μ_1 могут быть разными, для оценок их вполне можно считать одинаковыми. Заметим, что $\Delta\varphi/2$ есть потенциал точки 0 относительно бесконечности или центра объема поры. Итак при $R' \rightarrow 0$ и $z' = 1/2$

$$\Delta\varphi/2 = \varphi = 2\pi\lambda = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ ед.СГСЭ} = 360 \text{ мВ.} \quad (3)$$

Для больших пор это значение надо, конечно, разделить на диэлектрическую постоянную $\epsilon \simeq 80$, что дает $\varphi \simeq 4 \text{ мВ}$. Для крайне малых пор с диаметром порядка нанометра или немного меньше (как у биологических мембран) значение $\epsilon \simeq 80$ несомненно завышено, ибо вблизи точки 0 нет континуума воды. Если согласиться с тем, что эффективное значение ϵ при этом может вырасти в несколько раз по сравнению с единицей или на один порядок, то φ окажется равным нескольким десяткам милливольт, что согласуется с прямыми измерениями потенциала биологических мембран [83].

Оценим величину напряженности поля вдоль оси поры. Ход напряженности вдоль такой оси в зависимости от z' показан на рис. 60,а для пор с разными R' . Для грубой оценки средней напряженности в поре и вблизи нее воспользуемся формулой $\bar{E} \approx \Delta\varphi(R')/H$. Для иллюстрации порядков возникающих при этом величин укажем, что, например, в очень удлиненной поре ($R' \rightarrow 0$, $H = 100 \text{ \AA}$) получается $\bar{E} \simeq 7 \cdot 10^5 \text{ В/см}$ (без учета

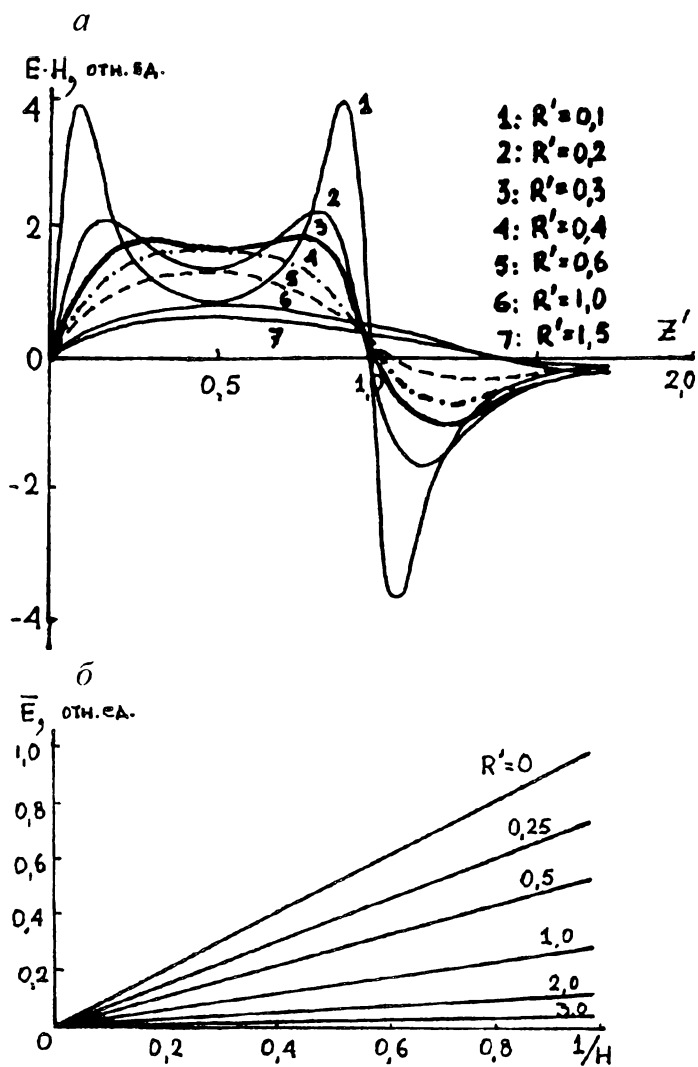


Рис. 60.

ϵ) или $8 \cdot 10^3$ В/см с учетом диэлектрической постоянной воды. При $H = 24 \text{ \AA}$ (реальная толщина биологической мембраны) получим $\bar{E} \approx 3 \cdot 10^6$ В/см. Здесь (при $R' \rightarrow 0$), по-видимому, не надо учитывать ϵ . В менее удлинённых порах с той же высотой значение \bar{E} будет меньше, что следует из рис. 60,б; так, например, для поры с $R' = 1$ \bar{E} будет составлять 30% от приведенной ранее величины (при той же $H = 100 \text{ \AA}$). Подчеркнем, что все эти рассуждения проведены при упрощающем предположении, что в воде нет ионов.

§ 4. Модели частиц, покрытых "реальными" молекулами воды. Перейдем к более реальным картинам. Нами были проведены (см. [4]) вычисления методом Монте-Карло для модельных положительных и "обратных" коллоидных частиц, покрытых с наружной или соответственно внутренней стороны модельными молекулами воды. Метод Монте-Карло подробно описан во многих работах (см., например, [1, 27, 40, 117, 162, 205]). Поэтому ограничимся здесь лишь рассмотрением его применения к решению интересующей нас конкретной задачи.

Во всех проведенных нами численных экспериментах в качестве модели молекулы воды используется хорошо известная модель Стиллинджера (модель ST² — см. [188]), согласно которой молекула представляется в виде пяти силовых центров, помещенных по вершинам и в центре слегка деформированного тетраэдра (рис. 61).

Потенциал взаимодействия между двумя молекулами воды состоит из взаимодействия атомов кислорода, описываемого потенциалом Леннарда — Джонса, и электростатического взаимодействия зарядных центров, описываемого шестнадцатью парами модулированных кулоновских потенциалов (взаимодействия зарядов внутри молекулы не учитываются).

Системы, для которых проводились расчеты, представляют собой следующее: предполагается модельное тело правильной формы и на его поверхности определенным образом "размещаются" N молекул воды. Центры молекул фиксированы на поверхности (поэтому вариации леннард-джонсова потенциала нет), а самим молекулам задаются свободные повороты по трем углам Эйлера: ψ, φ, ϑ вокруг центра молекулы воды. Система в целом считается находящейся в термостате с температурой $T = 300 \text{ K}$.

В память машины вводятся начальные координаты и пара-

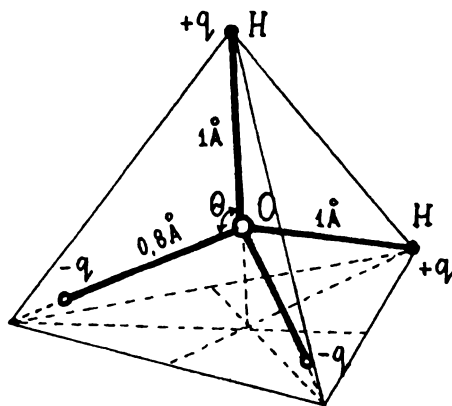


Рис. 61.

метры системы. Исходная конфигурация, характеризуемая этими координатами, вообще говоря, может быть произвольной, в частности достаточно далекой от равновесной. Генерируется цепь Маркова, каждый шаг которой состоит в случайном изменении ориентации одной из молекул по трем углам Эйлера в системе координат, связанной с центром данной молекулы. Эти углы однозначно описывают ориентацию всех зарядных центров в декартовой системе координат, связанной с частицей, поверхность которой покрыта этими молекулами. В процессе генерации цепи вычисляются энергия каждой конфигурации и составляющие дипольного момента системы по осям координат, а также модуль дипольного момента.

Общее число молекул ограничивалось возможным временем счета на находившейся в нашем распоряжении ЭВМ и поэтому натуральные размеры модельных частиц, покрытых молекулами воды, были довольно малы.

В расчетах дипольности сферической частицы по методу Монте-Карло молекулы воды располагались так, чтобы их центры находились в серединах тридцати ребер правильного икосаэдра. Тем самым центры 30 молекул оказались равномерно распределенными по сфере, проходящей через все середины ребер. Ее радиус был равным $5,66\text{ \AA}$. Молекулы воды сначала ориентировались так, чтобы их дипольные моменты (μ_0) лежали

идоль нормали (плюсом наружу); таким образом, начальный результирующий момент $\mu = \sum_i \mu_{0i} = 0$. В центре сферы помещался точечный заряд $+Q$, имитирующий общий заряд коллоидной частицы. Знак зарядов таков, что при попытке отклонения диполей от нормалей взаимодействие диполей с точечным зарядом будет в той или иной мере способствовать их возвращению к исходной нормальной ориентации.

Применение метода Монте-Карло показало, что и для реальных молекул происходит спонтанная поляризация, т.е. образование "гигантского" диполя μ . Это происходит как при $Q = 0$, так и при $Q = 1 \div 10$ положительных электронных зарядов. При $Q \geq 100|e|$ дипольный момент практически не образуется, так как все диполи молекул устанавливаются "торчком". Энергия системы взаимодействующих диполей (U) падает при образовании дипольного момента примерно на 10^{-11} эрг, что превышает $30kT \approx 1,3 \cdot 10^{-12}$ эрг почти на порядок ($T = 300$ К). Направление вектора результирующего момента в случае сферы, разумеется, случайно. Значение полученных μ , т.е. процент поляризации, составляет примерно $(15 \pm 5)\%$ от арифметической суммы дипольных моментов всех 30 молекул, покрывающих модельную сферу.

Таким образом, ни малость частицы, ни малость числа молекул на ней, ни сферичность частицы не препятствуют возникновению на ней спонтанной поверхностной поляризации. В абсолютных значениях "гигантский" дипольный момент сферической частицы с радиусом $5,66 \text{ \AA}$, покрытой монослоем воды, получается равным $(9 \pm 3) \text{ Д}$. Интересно сравнить получаемый при этом удельный дипольный момент, т.е. приходящийся на 1 см^2 , с найденным экспериментально. Из расчетов методом Монте-Карло $\mu_1 = (2,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-4} \text{ ед.СГСЭ}$, а из опыта, как уже говорилось, $\mu_1 = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ ед.СГСЭ}$. Отметим, что расчетное значение получено для очень малой модельной частицы, а экспериментальное — для сравнительно больших реальных частиц. Опыт, впрочем, показывает, что μ_1 практически не зависит от размеров реальных частиц. Наш расчет подтверждает, что эта независимость фактически простирается до очень малых размеров. Это не удивительно, если иметь в виду, что, в сущности, μ_1 зависит от угла одностороннего наклона дипольных молекул на поверхности частицы. Стабильность удельного дипольного момента, таким образом, отражает оптимальность угла накло-

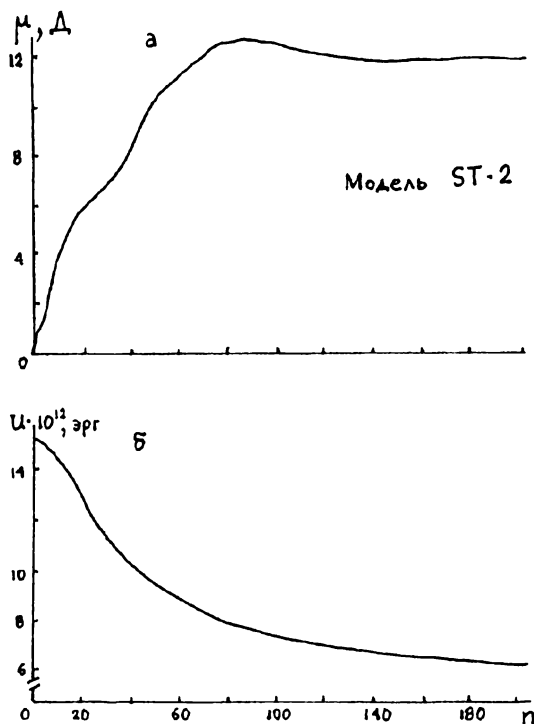


Рис. 62.

на для молекул данного сорта, в нашем случае — воды. Оказалось также, что вариации близости расположения молекул на модельном шаре не слишком сказываются на величине μ_1 , вычисляемой методом Монте-Карло. Расстояния между центрами молекул (d_{\min}) выбирались равными 2; 3,1; 3,5 Å. Значение $\mu_1 = 2,8 \cdot 10^{-4}$ ед. СГСЭ было получено для $d_{\min} = 3,5$ Å. При меньших d_{\min} оно больше.

В качестве примера на рис. 62,а показаны результаты расчета дипольности сферической частицы радиусом 5,66 Å, покрытой 30 молекулами воды с диполями в исходном положении, нормальными к поверхности частицы. Расстояние между соседними молекулами $d_{\min} = 3,5$ Å. Из рисунка видно, что при ге-

нерации марковской цепи (n — количество ее циклов) происходит довольно значительное уменьшение общей энергии: порядка $\Delta U \simeq 10^{-11}$ эрг (см. рис. 62, б). Образуется дипольный момент $\mu \simeq 11,8$ Д. При этом получаем, что $\mu_1 \simeq 2,8 \cdot 10^{-4}$ ед.СГСЭ и поляризация составляет примерно 16% от арифметической суммы дипольных моментов всех молекул.

Расчеты по методу Монте-Карло для удлинённой частицы с формой, близкой к вытянутому эллипсоиду ($a = 7,16 \text{ \AA}$, $b = 5 \text{ \AA}$), с молекулами воды, расположенными на поверхности по случайному закону (в начальный момент диполи молекул нормальны к оси симметрии частицы; число молекул, способных уместиться на поверхности "без перекрытия", оказалось равным 98), приводят к следующему результату: спонтанная поляризация происходит *вдоль длинной оси*: значение $\mu_1 \simeq (4,75 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$ ед.СГСЭ, общий дипольный момент $\mu = 17$ Д; поляризация — примерно $7 \div 8\%$; энергия в поляризованном состоянии падает примерно на $5 \cdot 10^{-11}$ эрг, что более чем на порядок превышает суммарное kT . Заметим, что в рассматриваемом случае молекулы воды располагались намного теснее, чем на сфере (икосаэдре). Как видим, результаты по существу схожи с предыдущими; важно, что расчет, сделанный с "реальными" молекулами воды (т.е. не с палочкообразными диполями, а с моделирующими реальные молекулы системами пространственно-распределенных зарядов) приводит к образованию именно продольного диполя.

Для обобщения этого заключения были проделаны расчеты дипольности частиц разной формы — рис. 63: а) шестигранной дискообразной частицы с отношением толщины к диаметру $H/D = 1 : 3$; б) кубической частицы; в) удлиненно-параллелепипедообразной частицы с отношением размеров $2 : 3 : 7$; г) трехосной плоской частицы с отношением осей $2 : 7 : 11$. Во всех этих расчетах расстояния между соседними молекулами равны $d_{\min} = 2,9 \text{ \AA}$, а в качестве исходной конфигурации бралось нормальное к поверхности S расположение диполей μ_0 ; при этом начальный суммарный дипольный момент системы в силу симметричного расположения молекул на поверхности частицы был равен нулю.

Начальная бездипольная конфигурация оказалась далеко не равновесной, и по мере генерации марковской цепи происходила "релаксация" системы, как это показано на рис. 63. Достаточно

Сопоставление усредненных результатов,
полученных методом Монте-Карло для модельных частиц,
покрытых молекулами воды (ST2),
и результатов электрооптических экспериментов
с реальными коллоидными частицами

Характеристики и параметры частицы	Результаты, полученные	
	методом Монте-Карло	из опыта [94,97,99,103]
μ_1	$(1,7 \div 6,3) \cdot 10^{-4}$ ед. СГСЭ	$(1,7 \div 2,1) \cdot 10^{-4}$ ед. СГСЭ
Направление μ_1	Вдоль длинной оси (удлиненности)	Вдоль длинной оси (удлиненности)
Процент поляризации	$(6 \div 20)\%$	10%
Средний угол на- клона молекул воды	$4 \div 12^\circ$	$7 \div 10^\circ$
$\Delta U/(NkT)$	$10 \div 40$	—

сказать, что уменьшение энергии системы, отнесенное к одной молекуле, во всех случаях превышает энергию kT в десятки раз.

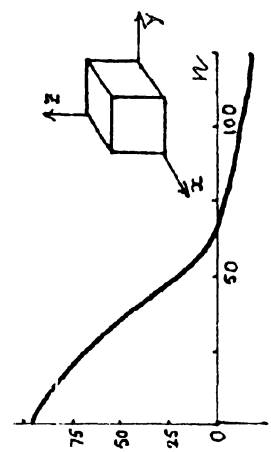
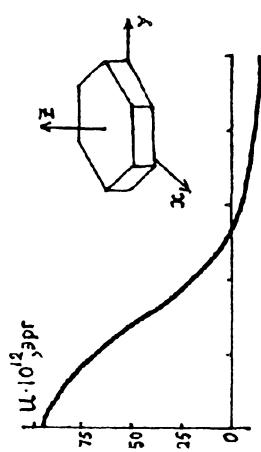
Усредненное значение дипольного момента, приходящегося на единицу площади частицы, составляет $(2,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$ ед. СГСЭ. Процент поляризации принимает значение примерно $(8 \pm 2)\%$ от арифметической суммы дипольных моментов всех N молекул, покрывающих указанную модельную частицу в отдельности.

Из рис. 63 видно, что составляющая дипольного момента вдоль длинной оси частиц существенно превышает по своей величине составляющие, ортогональные к этой оси, что указывает на направленность общего дипольного момента μ вдоль удлиненности частицы.

Другой важный результат заключается в том, что в отличие от старых расчетов методом Монте-Карло, сделанных с палочками, наш расчет с "реальными" молекулами приводит к *ограниченному* значению μ_1 , совпадающему по порядку величины с опытом. Физически это значит, что дипольные моменты молекул не ложатся вдоль поверхности частицы, а отклоняются от ее

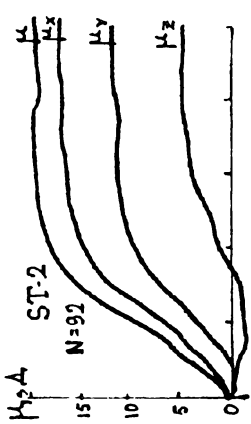
II

$U \cdot 10^{12} \text{ pr}$

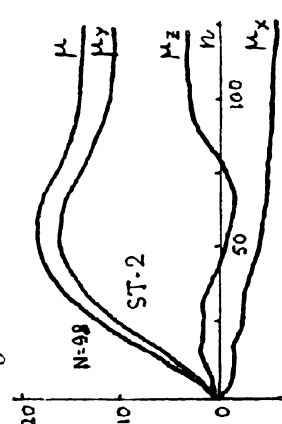


I

$\mu_z A$



$\bar{\sigma}$



нормали на небольшой угол: порядка 10° . В расчетах с палочками это ограничение само по себе не возникает. (Оно может быть получено лишь из дополнительных соображений: если учесть телесность палочек, то при их наклоне толщина слоя палочек должна уменьшаться, а это приведет к появлению сил сопротивления сжатию. Зависимости упругой и электростатической энергии от угла наклона различны и дают минимум, который при введении правдоподобных модулей сжатия приблизительно отвечает отклонению диполей от нормалей на несколько десятков градусов.)

Анализируя вышеприведенные расчеты, сделанные методом Монте-Карло для различных модельных частиц, покрытых молекулами воды модели ST-2, сопоставим обобщенные результаты с результатами, полученными из электрооптических экспериментов с реальными коллоидными частицами — см. табл. 10. Данные таблицы показывают, что расчетные и экспериментальные значения достаточно хорошо согласуются.

§ 5. Модель "обратных" частиц, выставленных "реальными" молекулами воды. Теперь приведем результаты расчетов, сделанных методом Монте-Карло для "обратных" частиц, т. е. пор, выставленных "реальными" молекулами воды. Мы сочли полезным взять в качестве примера модель с размерами биологического натриевого канала [83]: его радиус $R = 3 \text{ \AA}$, высота $H = 24 \text{ \AA}$. Внутренняя стенка канала выстлана стопкой из 12 рядов по 6 молекул воды, всего 72 молекулы; каждые шесть молекул воды расположены по внутренней окружности цилиндра; в середине шестерки по оси цилиндра остается пустой зазор для прохода ионов. Диаметр зазора около 2 \AA . Расчет показывает, что вдоль оси образуется спонтанная поляризация, порождающая "гигантский" диполь: $\mu = 45 \text{ Д}$; значение $\mu_1 \approx 10 \cdot 10^{-4} \text{ ед. СГСЭ}$, что заметно выше, чем то значение μ_1 , с которым мы иллюстрировали картину поля для поры в приближении с заданным наклоном палочек. Это повышенное значение μ_1 следует связывать с тем, что молекулы воды в данном расчете были уложены весьма плотно: расстояние между ними (d_{\min}) было выбрано в 2 \AA . Мы провели также расчеты с более рыхлой и, вероятно, более реальной укладкой молекул: $d_{\min} = 2,85; 2,9; 3,13; 3,3 \text{ \AA}$. Радиус канала соответственно варьировался так, что молекулы во всех случаях были упакованы плотно. При всех значениях d_{\min} мы получали спонтанную поляризацию, которая

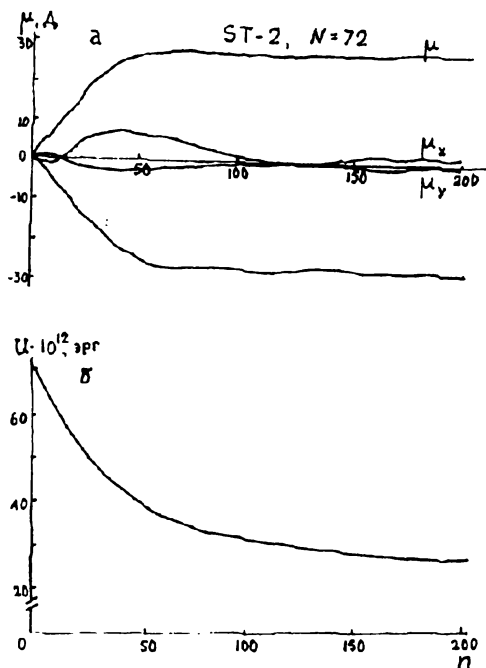


Рис. 64.

варьировала в пределах $\mu = (11,3 \div 28) \text{ Д}$; значение μ_1 изменялось в пределах $(1,5 \div 4,8) \cdot 10^{-4} \text{ ед. СГСЭ}$; $\Delta N/(kT)N = 10 \div 15$ (рис. 64; z — ось поры; n — количество циклов марковской цепи). Систематической зависимости результатов от d_{\min} нам усмотреть не удалось.

На рис. 65 показано, что происходит, если вдоль оси описываемой поры включить однородное поле с напряженностью E , воздействие которого понуждает перевернуться образовавшийся "гигантский" диполь. В поле с $E = 3 \cdot 10^6 \text{ В/см}$ эффекта практически нет. При $E \simeq 10^7 \text{ В/см}$ диполь уменьшается к концу счета (технически вынужденному) в два раза. При $E = 1,5 \cdot 10^7 \text{ В/см}$ диполь уже меняет знак, но за время счета не достигает равновесного значения. При $E = 10^8 \text{ В/см}$ диполь не только переворачивается, но достигает значения, отвечающего полной вынужденной ориентации моментов вдоль оси z . При этом $\mu = 165 \text{ Д}$,

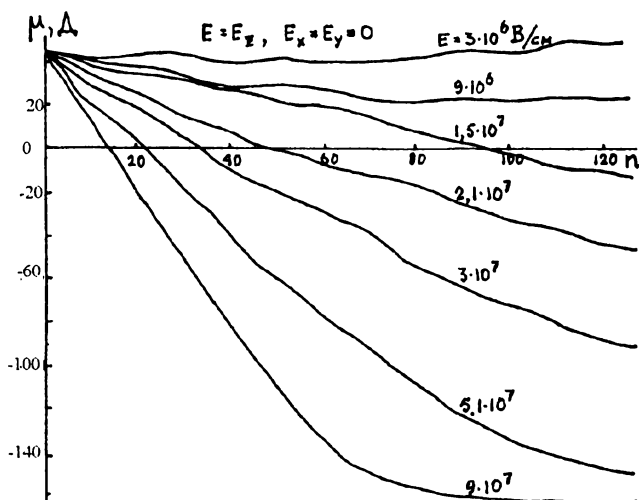


Рис. 65.

что отвечает арифметической сумме дипольных моментов всех 72 молекул воды.

Что будет, если в описанной модели натриевого канала поместить у положительного конца спонтанно поляризовавшейся поры всего лишь *один* положительный одновалентный ион? Расчет методом Монте-Карло показывает, что действие кулоновского поля катиона эквивалентно действию однородного поля с напряженностью 10^7 В/см: за доступное нам время счета "гигантский" диполь также уменьшается в два с половиной раза, но еще не успевает перевернуться. Заметим, что в середине высоты поры ($H/2$) кулоновское поле катиона имеет порядок 10^7 В/см. Заметим, наконец, что среднее поле, создаваемое самой поляризованной порой, т.е. ее "гигантским" диполем, также имеет порядок 10^7 В/см (его вектор напряженности, естественно, направлен против вектора переворачивающего поля).

Таким образом, один катион, попавший в нейтральную область вблизи положительного жерла поры в принципе может, во-первых, быть протянутым через пору; во-вторых, быть выброшенным на мембрану; в-третьих, переполяризовать пору

(если удержится в нейтральной области необходимое время). Ясно, что то же может сделать анион у отрицательного жерла поры.

Каковы шансы для катиона попасть в нейтральную точку около положительного жерла поры? Она находится под положительным потенциалом относительно нуля на бесконечности и, как мы говорили ранее, $\varphi \simeq 10 \div 100$ мВ. Это отвечает энергии $(5 \cdot 10^{-11} \div 5 \cdot 10^{-12})$ эрг, а $3kT/2 = 3 \cdot 10^{-14}$ эрг. Можно думать, что такой процесс будет более вероятным, если катионы мигрируют в пространственной корреляции с анионами, т.е. в обстановке, более приближенной к реальной.

§ 6. Обсуждение результатов, полученных для пор. Из всей изложенной картины поля поры следует, что поведение достаточно большой совокупности анионов и катионов в районе обоих отверстий поры может иметь интересную кинетику, включающую элементы резкой нелинейности. Особенно важным представляется существование областей неустойчивости (радиальной и продольной), различной для ионов разного знака. Если ионы по обе стороны мембраны имеют постоянные источники и стоки, то, как нам кажется, не исключена возможность появления в этой модели пульсирующего режима (нечто вроде релаксационных колебаний), который обусловил бы сепарацию ионов (например, под воздействием *пор разной подвижности и "игры" между временем прохождения иона через поры и периодом пульсации*). Заметим, кстати, что если говорить о подвижности ионов, продвигающихся сквозь пору, то наличие неоднородности напряженности внутри поры (существование радиальной слагающей E) позволяет думать, что ион большого диаметра, будучи более центрированным на оси поры, сможет проходить вдоль нее с большей подвижностью, нежели ион меньшего размера, отбрасываемый на стенку поры. (Здесь, конечно, речь идет о ионах натрия и калия.) Этот вопрос, видимо, должен исследоваться методами молекулярной динамики.

Наконец, если поры расположены на мембране достаточно часто, то не следует исключать возможности взаимодействия (через ионные процессы) соседних пор в ситуациях упомянутых перебросов направления поляризации пор. Очевидно, что такие процессы, основанные, в конечном счете, на свойствах дипольных колец, т.е. на спонтанной поляризации полярных молекул воды или иных полярных молекул в "обратных" коллоидных ча-

стицах (порах), представляли бы интерес для биофизики. Здесь мы прежде всего думаем о распространении возбуждения вдоль нервного волокна. Нет никакого сомнения, что *реальные биофизические процессы осложнены многими факторами и в целом очень сложны, но было бы интересно выяснить, не связаны ли механизмы протекания ионов через биологическую мембрану и "распространения состояния" ионных каналов в первом приближении с рассмотренными свойствами серии дипольных колец в их взаимодействии с ионами.* Разумеется, все сказанное есть лишь приглашение к размышлению.

Выводы к разделу 3

"Применение метода Монте-Карло для изучения спонтанной электрической поляризации коллоидных частиц и пор, покрытых молекулами воды"

1. Вычисление дипольного момента в модели тел простой конфигурации, покрытых дипольными палочками с заданным односторонним наклоном, показывает, что электростатическая энергия системы уменьшается даже при минимальном числе дипольных палочек, что физически отвечает коллоидным частицам чрезвычайно малых размеров, сравнимых с молекулярными.

2. В случае шара с шестью симметрично расположенными дипольными палочками энергия уменьшается, если линейные размеры палочек сравнимы или меньше радиуса шара. Таким образом, спонтанная поляризация может быть уже энергетически выгодной

а) для весьма малой частицы;

б) для сферически симметричной частицы.

3. Для удлиненных частиц односторонний наклон дипольных палочек вдоль оси удлиненности энергетически еще выгоднее, чем для сферических частиц. Односторонний наклон дипольных палочек на удлиненной частице, при котором половина дипольных палочек наклонена в одну сторону от плоскости симметрии, проходящей перпендикулярно через середины оси удлиненности, а вторая половина — в другую сторону (что создает бездипольную картину) энергетически менее выгоден (при прочих равных условиях), чем односторонний наклон всех палочек.

4. При фиксированном одностороннем угле наклона на удлиненной частице уменьшение энергии, приходящееся на одну дипольную палочку, монотонно увеличивается с ростом общего числа палочек, стремясь к постоянному значению при большом количестве последних.

5. Если дипольные палочки наклонены вдоль окружностей цилиндра, образуя "замкнутые" дипольные цепи, то такая, не дающая общего диполя, ориентация, при том же угле наклона к нормалю, энергетически менее выгодна, чем односторонний наклон на тот же угол вдоль оси цилиндра, дающий общий диполь.

6. Когда дипольные палочки односторонне ориентированы на внутренней поверхности модели "обратной" коллоидной частицы, т.е. цилиндрической поры, то это энергетически выгодно. Таким образом, "обратная" коллоидная частица также должна быть спонтанно поляризованной. Рассмотрение структуры электрического поля внутри и вне цилиндрической поры показывает, что вектор поля внутри приблизительно параллелен оси поры; снаружи, вблизи от поры, располагается окружность с "седлообразной" структурой потенциала. Попадая в эту область, свободные ионы, в зависимости от своего знака, будут иметь радиальную устойчивость и продольную неустойчивость, либо наоборот. По отношению к ионам с радиальной устойчивостью пора может действовать как ионный насос.

7. Разность потенциалов ($\Delta\varphi$) между концами пор разной величины, но с одинаковым отношением длины и радиуса (т.е. в порах одинаковой формы), одинакова, $\Delta\varphi = \text{const}$. Порядок $\Delta\varphi$ для полярных молекул воды — десятки или сотни милливольт, что близко к величине $\Delta\varphi$ для биологических пористых мембран.

8. Применение метода Монте-Карло к модельной задаче о возможности существования и возможной величине постоянно-го электрического дипольного момента, спонтанно образуемого монослоем дипольных частиц, расположенных на поверхности твердого тела (т.е. когда наклон не задается, а следует из вычислений) приводит к тем же качественным результатам, когда дипольные молекулы моделируются не дипольными палочками, как это было сделано ранее в публикации [88], но также и в случае, когда дипольные молекулы моделируются "реальными" молекулами воды по модели Стиллинджера ST2.

9. Величина дипольного момента, приходящегося на единицу поверхности монослоя дипольных молекул, достаточно близка к μ_1 , определяемому из опыта (порядка $2 \cdot 10^{-4}$ ед. СГСЭ). В отличие от результатов, получившихся при применении метода Монте-Карло к дипольным палочкам [3,4], когда оптимальный угол наклона оказался равным 90° (палочки ложатся на поверхность), вычисления, произведенные нами с "реальными" моделями молекулы, дали величину примерно 10° .

10. Молекулы воды в модели ST2, расположенные в количестве 30 штук центрами по сфере (в серединах ребер икосаэдра), спонтанно ориентируются. Поскольку расстояния между молекулами воды брались реалистическими, это значит, что даже очень маленькие сферические коллоидные частицы должны быть дипольными. Вариации расстояния между молекулами воды в монослое влияют на образование дипольной картины незначительно.

11. В случае точечного заряда величиной $(1 \div 10)|e|$ (e — заряд электрона), помещенного в центре сферы, на которой расположены 30 молекул воды, и имитирующего общий заряд коллоидной частицы, также происходит спонтанная поляризация монослоя молекул воды. При заряде примерно $100|e|$ спонтанной поляризации уже нет; диполи молекул расположены радиально.

12. Вытянутая одноосная частица приобретает диполь, направленный *вдоль* оси (размещались до 98 молекул). Это согласуется с опытом. Дискообразные частицы (плоский шестигранник) приобретают диполь, ось которого направлена *вдоль* плоскости диска (размещались 92 молекулы), что также согласуется с опытом. Трехосные частицы (параллелипипед) приобретают диполь *вдоль* самой длинной оси (размещались 186 молекул).

13. В случае поры, внутренняя стенка которой выстлана 72 молекулами воды модели ST2 (размеры поры соответствовали размерам "натриевого канала" биологической мембраны), также происходит спонтанная поляризация, порождающая дипольный момент, вектор которого направлен *вдоль* оси поры. Величины μ_1 и $\Delta U/(NkT)$ для поры — такого же порядка, что и для обычных телесных частиц. Вариация расстояния между молекулами воды в случае поры также сказывается незначительно.

14. Среднее поле внутри поры, создаваемое самой ее поляризацией, имеет величину порядка 10^7 В/см. Противополое порядка указанной величины, равно как и одновалентный ион, по-

мещенный (с некоторой вероятностью) вблизи отверстия поры, переключают поляризацию и меняют направление вектора напряженности поля внутри поры на обратное.

15. Приводятся соображения о возможности использования полученной картины для объяснения некоторых черт механизма действия биологической мембраны.

Общие выводы к части I **"Электрооптика дисперсных систем"**

1. Разработан ряд методов электрооптики коллоидов, создан и описан комплекс оригинальной аппаратуры для исследования электрооптических свойств коллоидных частиц.

2. Наряду с методами, чувствительными только к анизотропии поляризуемости частицы, впервые созданы методы, чувствительные только к ее дипольному моменту. В рамках единого опыта можно изучать и измерять $\Delta\chi$ и μ по-отдельности.

Поле, характеризующееся осцилляциями вектора **E** на 180° , не действует на дипольный момент, но действует на анизотропию поляризуемости частицы; поле, характеризующееся осцилляциями вектора **E** на 90° , действует на дипольный момент, но не действует на анизотропию поляризуемости частицы.

3. Дан ряд независимых экспериментальных доказательств существования фундаментального свойства коллоидных частиц; их гигантского постоянного электрического дипольного момента, объясняемого энергетически выгодной односторонней ориентацией полярных молекул на поверхности частицы.

4. Численным экспериментом на ЭВМ (методом Монте-Карло) для ряда моделей частиц, покрытых реалистическими моделями молекул воды (Стилинджер ST2), доказано образование гигантских дипольных моментов, как у выпуклых частиц, так и у пор в мембранах ("обратных" частиц).

5. Электрооптическими методами исследованы коллоидные суспензии свыше 100 различных веществ (в том числе, ряд бактерий, бактериофаг) в более чем 30 дисперсионных средах. Во всех без исключения случаях коллоидная частица в полярной среде приобретает гигантский дипольный момент.

6. Установлена поверхностная природа дипольного момента и его продольность. Показана универсальность его образования и определена удельная величина: $\mu_1 = 1,7 \cdot 10^{14}$ Д/см² для

воды. Доказано, что удельный дипольный момент не зависит от природы частицы, а определяется только природой полярного растворителя. Доказано, что у частиц в неполярной дисперсионной среде дипольный момент отсутствует.

Подытожим арсенал наших доказательств существования гигантского постоянного электрического дипольного момента коллоидных частиц в полярных средах (и его отсутствия в неполярных).

Экспериментальные доказательства существования постоянного диполя:

1. Модуляция света в Π_1 -поле.
2. Модуляция света в скрещенном поле.
3. Метод V_1 -поля ($\alpha(E) = \text{const}$ при $\omega/E = \text{const}$).
4. Метод V_1 -поля; существование $\alpha > 45^\circ$.
5. Выполнение на опыте зависимости $1/g = A\sqrt[3]{\tau}$ (доказывает также поверхностную природу μ).
6. Метод V_2 -поля в комбинации с V_1 -полем (различные значения α : $\alpha_{V_2} > \alpha_{V_1}$).
7. Метод V_3 -поля — наиболее мощное и чистое доказательство (с выходом на количественную оценку): наличие модуляционного эффекта доказывает существование μ .

Экспериментальные доказательства поверхностной природы постоянного диполя:

1. Отсутствие модуляции света в неполярной среде и ее возникновение при полярных добавках.
2. Появление модуляции при увлажнении аэрозоля (табачного дыма) в парах воды.
3. Выполнение на опыте зависимости $1/g = A\sqrt[3]{\tau}$.
4. Постоянство значения удельного дипольного момента ($1/\text{см}^2$) для частиц различных веществ в данной дисперсионной среде.

5. Изменение величины удельного дипольного момента ($1/\text{см}^2$) в водно-спиртовых суспензиях в зависимости от количественного соотношения спирт/вода.
6. Опыты в V_1 - и V_2 -полях с добавками нитрата тория в коллоиды.

Теоретические доказательства:

1. Понижение энергии при заданном одностороннем наклоне дипольных палочек с образованием общего макродиполя.
2. Расчет методом Монте-Карло на моделях частиц, покрытых реалистическими моделями молекул воды ST2.

МАГНИТООПТИКА

Глава 1. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ НАБЛЮДЕНИЕ АРОМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛИКОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Открытие постоянного *электрического* дипольного момента у частиц любого вещества, диспергированных в полярной жидкости (см. Часть I), неизбежно порождает мысль о том, не существуют ли похожие или аналогичные *магнитные* свойства частиц. (При этом, разумеется, следует исключить из рассмотрения частицы ферромагнитных веществ, в которых магнитная дипольность заведомо существует и для наших целей является тривиальным фактом.) Гипотеза о возможном магнетизме неферромагнитных частиц была бы совершенно произвольной, если бы не было нескольких обстоятельств, побуждающих затратить время и усилия для проведения разъясняющих дело экспериментов.

Во-первых, существует множество разнообразных сообщений о влиянии магнитных полей на живые биологические объекты, начиная от ориентации полета птиц и насекомых в магнитном поле Земли и кончая влиянием магнитного поля на физиологические процессы в живом организме. Хотя подавляющее количество информации по этим вопросам имеет ненаучный и даже шарлатанский характер, все же некоторые интересные факты можно считать достоверными.

Во-вторых, как показало наблюдение, сделанное в начале 80-х годов авторами, частицы некоторых простых органических веществ ароматического ряда (например, антрацен), наблюда-

емые в лужице воды под длиннофокусным микроскопом с небольшим увеличением, являются постоянными магнитами: они поворачивались на 180° при смене знака поля \mathbf{H} от подносимой к микроскопу ферритовой шайбы.

Эти соображения побудили нас сконструировать комплекс экспериментальной аппаратуры для магнитных исследований, аналогичной тому комплексу для электрических исследований, который описан в Части I. Хотя, разумеется, конкретное воплощение магнитных методов совершенно отлично от методов электрических, но общая идея одна и та же: иметь возможность получения численных экспериментальных данных почти не требующих математической обработки. Наши магнитные методы, как и электрические, основаны на применении линейных магнитных полей прямоугольных импульсов (поля \mathbf{MP}_1 и \mathbf{MP}_2) и магнитных вращающихся полей (поля \mathbf{MB}_1 и \mathbf{MB}_2). К этому можно добавить прямые микроскопические наблюдения отдельных частиц в изменяемом магнитном поле. Ввиду отсутствия магнитофореза эти опыты проще и корректнее, чем такие же наблюдения в электрическом поле, где электрофорез может помешать чистоте опыта.

Предваряя описываемые в дальнейших главах экспериментальные методики и результаты опытов, произведенных с их помощью, укажем, что в ряде простейших органических веществ ароматического ряда нами был действительно открыт новый, неизвестный ранее вид магнетизма; мы называли его *аромагнетизмом*. Он, как мы полагаем, имеет квантово-электродинамическую природу и на четыре порядка слабее электронно-спинового магнетизма.

Перечислим вещества, в кристалликах которых был обнаружен аромагнетизм: антрацен, нафтацен, пентацен, дифенил, р-терфенил, фенантрен, хризен, трифенилен, пирен, перилен, пичен, бенз (*ghl*) перилен, 1,2,6,7-дибензипрен, коронен, азулен.

Исследованные нами вещества принадлежат к ароматическому типу и содержат бензольные кольца. Являясь исключительно хорошими диэлектриками* и, по общепринятым представлениям, чистыми диамагнетиками [25, 26, 118], молекулы

* Удельное сопротивление ρ (Ом·см) для нафталина составляет 10^{19} [43, 180]; для антрацена — $7 \cdot (10^{15} \div 10^{22})$ [184]; для пирена — 10^{20} [145]; для хризена — $4 \cdot 10^{19}$ [168]; для нафтацена — 10^{15} [168]; для перилена — $4 \cdot 10^{18}$ [43]; для коронена — $1,7 \cdot 10^{17}$ [144].

этих веществ не имеют спина и, следовательно, не могут быть парамагнитными. Тем не менее, кристаллы этих веществ, как было обнаружено, могут быть постоянными магнитами с весьма устойчивым магнетизмом. Величина постоянного магнитного момента, отнесенного к одной молекуле, составляет около $2 \cdot 10^{-4} \text{ МБ}$, что обуславливает постоянный магнитный момент, равный почти 10^6 МБ для кристаллика, имеющего объем, приблизительно в один кубический микрон.

§ 1. Прямое визуальное доказательство ароматизма.

Мы наблюдали под микроскопом (увеличение ~ 100) отдельные кристаллики в водной суспензии, помещенные в магнитное поле. Магнитное поле создавалось в зазоре специального ферритового кольца, в котором алмазным диском была вырезана щель шириной примерно 4,5 мм. На кольцо было намотано 1250 витков провода, диаметром 0,2 мм. При токе в проводе 1,2 А напряженность магнитного поля в зазоре ферритового кольца достигала 950 Э. В щели электромагнита (параллельно вектору поля) была расположена полированная пластинка, на которую наносилась (в виде лужицы) суспензия с исследуемыми ароматическими кристалликами. Наблюдение за ними велось с использованием стереоскопического микроскопа МБС-10 с длиннофокусным объективом.

Сравнительно крупные кристаллики ($5 \div 300 \text{ мкм}$) обладали столь слабым броуновым движением, что за ними можно было уверенно следить визуально и отмечать положение их выделенной, скажем, длинной оси. На суспензию накладывалось поперечное к направлению наблюдения постоянное магнитное поле (до 950 Э). Выбранный кристаллик устанавливается за несколько секунд (или порядка десятка секунд при его большей удлиненности) вдоль вектора поля **H**. Затем поле выключалось. Во время перерыва (Δt) положение кристаллика практически не изменялось. В случае крупных кристалликов Δt доходило до 15 мин. Затем поле **H** вновь включалось, но в *обратном* направлении. Кристаллик переворачивался на 180° . Это доказывает, что он сохранял свой диполь, по крайней мере, в течении времени $\Delta t = 15 \text{ мин}$, что физически "недалеко от бесконечности".

Описанные процессы ориентации и переориентации кристалликов удается сфотографировать через микроскоп. Фотоснимки 66 приведены для кристаллика пирена (палочка длиной около 18 мкм) в воде. В постоянном магнитном поле ($H = 950 \text{ Э}$) кри-

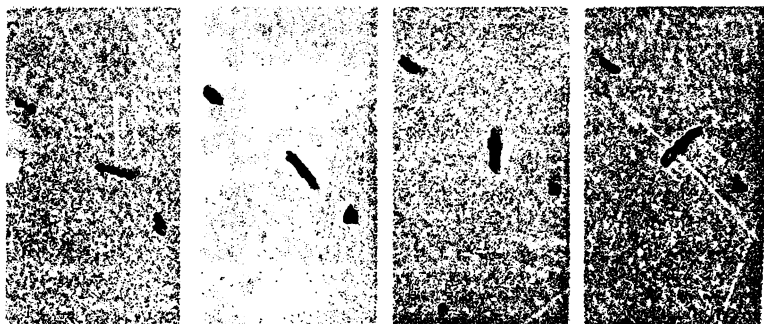


Рис. 66.

сталлик пирена устанавливался своей длинной осью вдоль вектора поля \mathbf{H} (см. рис. 66, а). При практически мгновенной смене направления вектора поля ($\sim 10^{-3}$ с) кристаллик не оставался в прежнем положении, как было бы в случае "чистой" или доминирующей анизотропии диамагнетизма, а, наоборот, поворачивался, последовательно проходя положения, зафиксированные на фотографиях б, в, г рис. 66 (два неподвижных изображения — кристаллики, осевшие и закрепившиеся на дне кюветы). Это доказывает не только существование постоянного магнитного момента у кристаллика пирена, но и его в данных условиях доминирующую над диамагнетизмом роль. Как видим, удалось заснять поворот кристаллика на угол, приблизительно равный $130 \div 140^\circ$.

Мы пытались размагнитить ароматический кристаллик в переменном (50 Гц) магнитном поле с начальной напряженностью 950 Э, постоянно убавляя силу поля, как это делают при размагничивании часов. Размагничивания не происходило. В другом опыте на кристаллик, находящийся в переменном поле (50 Гц, 950 Э) и предварительно ориентированный постоянным полем вдоль вектора этого поля, накладывалось дополнительное постоянное магнитное поле от ферритового магнита, направленное под углом 45° к вектору переменного поля. Кристаллик переворачивался и ориентировался вдоль силовых линий этого постоянного поля, совершая поворот на 45 и 135° , в зависимо-

сти от знака этого поля. Следовательно, *магнитный момент кристаллика сохраняется не только в отсутствие поля, но и в переменном поле*. Таким образом, в указанной альтернативе остается лишь вторая возможность: существование магнитного момента присуще самому кристаллику.

Отнюдь не все крупные кристаллики (а только их движение можно надежно наблюдать под микроскопом) обладают аромагнитным моментом. Процент таких кристалликов зависит от выбора вещества и, вероятно, как-то связан с деталями их формы и строения. Мелкие же кристаллики (примерно 1 мкм) реагируют на смену знака поля в гораздо большем проценте от их количества, в некоторых случаях почти все. Это значит, что появлению аромагнитного момента, вообще говоря, благоприятствуют малые размеры кристалликов.

Если поместить суспензию (или сухой порошок, из которого потом приготовить суспензию) на краткое время в сильное магнитное поле (например, 10^4 Э), то количество крупных кристалликов, обладающих аромагнетизмом сильно возрастет, например может вырасти на два порядка. Эта намагниченность не исчезает, по крайней мере, в течении двух суток. Можно также убедиться, что число аромагнитных кристалликов очень малых размеров (еле наблюдаемых в микроскоп) также возрастает. Подчеркнем, что *величины магнитных моментов не возрастают, просто часть неактивных кристалликов становится аромагнитными и это качество сохраняется*.

§ 2. Оценка величины постоянного аромагнитного момента у различных кристалликов. Микроскопические наблюдения аромагнитных кристалликов антрацена, перилена и азулена при перемене знака постоянного поля $H \simeq 400$ Э позволили сделать некоторые количественные оценки. Кристаллик антрацена имел вид идеальной палочки длиной 308 мкм и толщиной 3 мкм. Измеряя время поворота палочки в некотором интервале углов, можно, учитывая фактор формы и остальные параметры опыта, определить как общий аромагнитный момент кристаллика (μ), так и момент (μ_1), приходящийся на одну молекулу. Они оказались следующими: $\mu = 2 \cdot 10^8 M_B$, $\mu_1 = 1,7 \cdot 10^{-4} M_B$. Эти результаты подтверждают и расширяют вывод о пропорциональности величины аромагнитного момента объему кристаллика [72], поскольку опыты в МВ-поле (см. далее) с очень мелкими кристалликами антрацена ($\sim 0,01 \div 1$ мкм) дали оценку

$\mu_1 = 1,8 \cdot 10^{-4} M_B$. Объемы кристалликов в этих опытах отличались на пять порядков. Для кристаллика перилена (палочка 28×3 мкм) μ_1 получилось несколько бóльшим, но того же порядка ($\mu_1 \simeq 3 \cdot 10^{-4} M_B$). Напомним, что у антрацена три бензольных кольца, у перилена — пять.

Антрацен и перилен принадлежат к ароматическим веществам, состоящим из "чистых" бензольных циклов. Ароматическими свойствами обладают также и другие группы веществ, в частности азулен — бициклическое соединение, состоящее из конденсированных пяти- и семичленных циклов. Он содержит пять сопряженных двойных связей и 10 π -электронов. В соответствии с правилом Хюккеля это соединение проявляет ароматические свойства. Нам удалось наблюдать в микроскоп поворотное движение в магнитном поле кристаллической палочки азулена, длиной около 200 мкм и толщиной около 6 мкм. Величина постоянного магнитного момента, приходящегося на одну молекулу оказалось равной $\mu_1 \approx 2,1 \cdot 10^{-4} M_B$, что мало отличается от значений μ_1 , полученных для антрацена и перилена.

Отметим, что аромагнитный кристаллик размером порядка микрона, взаимодействует с магнитным полем Земли с энергией, уже превышающей энергию броунова движения. Можно предположить поэтому, что если бы такой кристаллик был внедрен в "чувствительную точку" какого-либо биологического объекта, последний, вообще говоря, мог бы реагировать на земной магнетизм.

В настоящей главе приводится описание метода получения прямоугольных магнитных импульсов. Этот метод дает макроскопическое качественное доказательство существования аромagnetизма в суспензии кристалликов. Далее излагаются основные результаты исследований, полученных с помощью этого метода.

Всякий магнитооптический опыт с коллоидной суспензией основан по сути дела на том, что магнитное поле \mathbf{H} ориентирует частицы коллоидной суспензии, а это, если они не сферические, приводит к наведению в коллоидном растворе оптической анизотропии (как правило — к дихроизму, т.е. действует так же, как в случае ориентации, вызванной электрическим полем). Естественно, что магнитная ориентация, требующая поворота (вращения) частиц, возникает лишь при наличии той или иной магнитной анизотропии у самих частиц (кристалликов): либо анизотропии магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$), либо наличия у частиц постоянного момента (μ), либо того и другого вместе. Вращательный момент, испытываемый магнитоанізотропной частицей в магнитном поле при прочих равных условиях пропорционален H^2 — в случае $\Delta\chi$ или H — в случае μ . Следовательно, если \mathbf{H} меняет только знак (мгновенно или достаточно быстро), а не величину, то $H^2 = \text{const}$ и вращательный момент, связанный с $\Delta\chi$, не изменяется. Напротив, при смене знака поля \mathbf{H} вращательный момент, связанный с μ , меняет знак. Следовательно, если суспензию кристалликов поместить в знакопеременное поле магнитных прямоугольных импульсов (П-поле), то в случае чистого $\Delta\chi$ они будут вести себя как в поле $H = \text{const}$, т.е. их ориентация не будет изменяться во времени и модуляции прошедшего (поляризованного) света не будет. Напротив, в случае μ ориентация кристалликов будет изменяться при каждой смене знака поля \mathbf{H} и возникнут "волны" модуляции света. Таким образом, опыт в магнитном П-поле имеет решающее доказательное значение в случае положительного результата: *если наблюдаются волны модуляции света, то имеется магнитный момент*. (Отсутствие модуляции, строго говоря, не является решающим доказательством отсутствия μ , ибо момент может быть слишком мал, частицы могут быть слишком

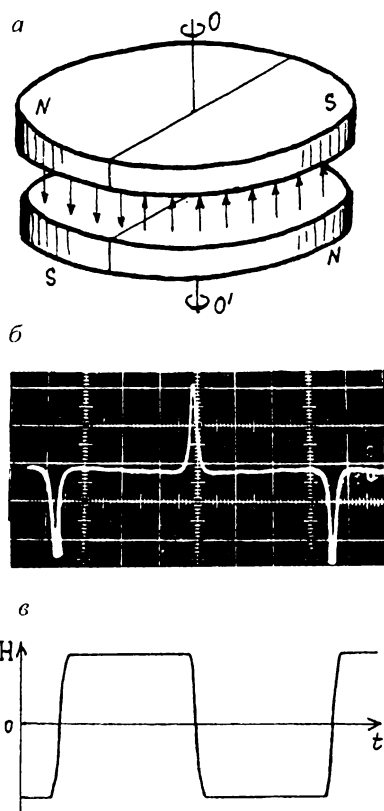


Рис. 67.

малы или $\Delta\chi \cdot H^2$ может быть слишком велико и "забивать" μH). Все сказанное вполне аналогично рассуждениям, относящимся к электрооптике (см. Часть I, раздел 1).

§ 1. Реализация метода магнитных прямоугольных импульсов (П-импульсов первого рода). Разработанная нами методика опыта с магнитными П-импульсами заключается в следующем. Два постоянных дискообразных ферритовых магнита разрезаны, каждый по диаметру, и склеены так, как показано на рис. 67, а. Каждый из двух дисков, составленный из двух половинок, располагается в непосредственной близости с другим таким же диском, поле H нормально к плоскости дисков; при

этом направление вектора магнитного поля в зазоре между ними оказывается различным: в одной половине объема между дисками оно имеет одно направление, в другой — противоположное. Вращение подобной системы дисков как целого вокруг оси $00'$, приводит к возникновению в неподвижной точке пространства между ними чередующихся "знакопеременных" магнитных импульсов, т.е. Π_1 -импульсов, показанных на рис. 67, в. Изменение направления вектора магнитного поля происходит практически скачком в той части пространства между дисками, где их половинки смыкаются друг с другом, формируя тем самым передний и задний фронты магнитного импульса. Скорость вращения дисковой пары могла достигать до 40 об/с; при этом время перехода от $+H$ к $-H$, или наоборот (длительность фронта Π -импульсов), составляло около 10^{-3} с. (Кинетика изменения поля в зазоре исследовалась осциллографически с помощью витка, помещенного на месте кюветы и регистрировавшего ход dH/dt ; величина поля в зазоре исследовалась датчиком Холла и составляла 1210 Э.) Осциллограмма, приведенная на рис. 67, б иллюстрирует ход dH/dt . Отчетливо видно, что в течение продолжительного времени (по сравнению со временем переходного процесса, отвечающего смене "знака" поля) магнитное поле остается постоянным, периодически изменяя, практически скачком, свое направление на обратное. На том же рис. 67, в изображена зависимость $H = H(t)$, приближенно восстановленная по данной осциллограмме.

На рис. 68 приведена схема полной установки для исследования магнитооптических явлений в поле магнитных Π -импульсов. Свет от источника (И) фокусируется длиннофокусной линзой (Л) в центре кюветы (К) с исследуемым образцом, проходя предварительно через стеклянный или интерференционный светофильтр (ИС) и поляризатор (П). Модуляция прошедшего сквозь коллоид поляризованного света, возникающая при вращении дисков с магнитным полем (М), регистрируется фотоумножителем (ФЭУ). Последний подключен к стабилизированному источнику питания ВС-28 и батарее компенсации (БК), позволяющей предохранить фотоумножитель от перегрузки, которую может создавать постоянная составляющая оптического сигнала. Чтобы исключить влияние поля вращающихся магнитов на приемную часть, фотоумножитель удален от магнитов на расстояние примерно 5 м, а исследуемый оптический сигнал передается к

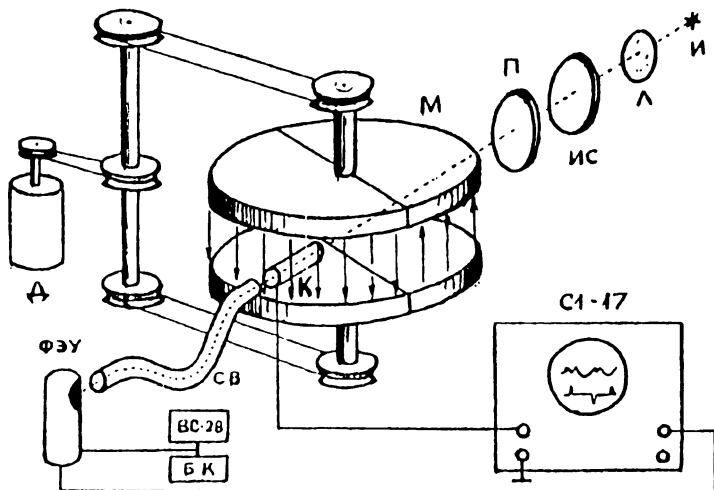
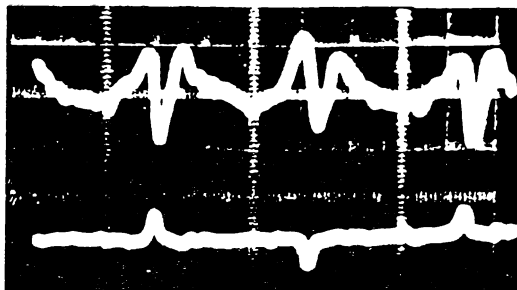


Рис. 68.

нему по световоду (СВ). Модулированный коллоидом свет наблюдается на экране двухлучевого осциллографа, здесь же фиксируется картина периодически меняющегося магнитного поля. Ферритовые диски приводятся в синхронное вращение (с плавно регулируемой частотой) двигателем (Д) посредством специально изготовленной для этого кинематической схемы. Частота вращения (или временные интервалы) регистрируются либо частотометром-хронометром Ф 5080, либо осциллографически.

§ 2. Экспериментальное доказательство существования постоянного магнитного момента у ароматических кристалликов в суспензиях методом МП₁-полей. Магнитооптические эксперименты с МП₁-полями позволили провести разграничение в широком наборе водных коллоидных суспензий: была установлена значительная группа веществ, частички которых создавали модуляционные волны, т.е. обладали постоянным магнитным моментом, и выявлена группа веществ, не дававшая никакого модуляционного эффекта. Все вещества, с которыми проводились исследования, *исключали* заведомо известные ферро- или антиферромагнетики, ввиду тривиальности ожидаемого результата. Но для опробования и калировки методики

а



б

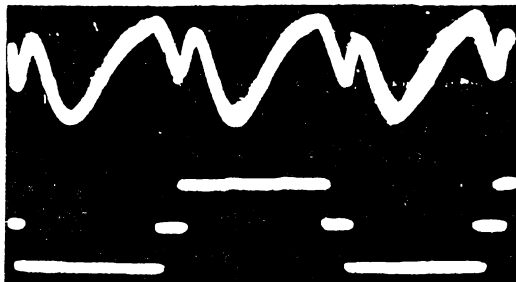


Рис. 69.

были проведены опыты и с ферритовыми суспензиями, получены модуляционные волны и доказана корректность методики.

На рис. 69 приведена одна из осциллограмм кривой модуляции света, полученная в опытах с кристалликами пирена. Магнитооптическая модуляционная волна на рис. 69,а имеет некую особенность: дополнительный пичок в момент смены знака поля. Этот пичок связан с тем, что смена знака поля совершается все же не мгновенно, и за время перемены происходят какие-то диффузионные изменения ориентации наиболее мелких частиц. Чтобы проверить справедливость такого объяснения, мы проделали совершенно аналогичный опыт с электрическим полем. На рис. 69,б показана электрооптическая модуляционная волна, а под ней — электрический П-импульс с небольшим "перерывом" между сменой знака. Во время этого перерыва в модуляцион-

ной волне возникает дополнительный пичок того же типа, что и в магнитной модуляционной волне. "Перерыв" в электрическом П-импульсе можно "сгладить" включением емкости и сделать этот перерыв еще более схожим с магнитным переходным процессом; это ничего не меняет. Такие же модуляционные волны наблюдаются для суспензий антрацена, *p*-терфенила, трифенилена, пичена, перилена, хризена и других ароматических веществ. Более подробный перечень изучавшихся веществ приведен в последующих главах, где описаны магнитооптические опыты, сделанные по более сложному методу (магнитное В-полос, МВ-поле), но дающему количественные результаты.

Вообще говоря, можно было бы поставить вопрос об определении величины постоянного магнитного момента кристалликов из анализа модуляционных кривых в магнитном МП₁-поле с учетом параметров опыта, но для этого надо было бы прежде всего построить теорию движения частиц суспензии (неизбежно полидисперсной) в МП₁-поле, затем определить возникающие при этом оптические эффекты и, наконец, сравнением с опытом найти искомый параметр μ . Мы сочли этот путь не только трудоемким, но и излишним, ибо, как читатель увидит далее, магнитооптический метод вращающегося поля позволяет получить искомые значения более просто и наглядно (это, конечно, связано с тем, что теория движения частиц в В-поле элементарно проста).

В принципе для магнитооптических опытов можно было бы применить метод скрещенных полей (аналогичный тому, который описан и использован в предыдущей части, посвященной электрооптике). Впрочем, реализация магнитных скрещенных полей связана с конструктивными трудностями и мы сочли излишним их преодоление.

Глава 3. МАГНИТООПТИЧЕСКОЕ ЯВЛЕНИЕ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

§ 1. **Магнитное вращающееся поле.** Если поместить суспензию мелкокристаллических несферических частиц, обладающих магнитной анизотропией, во вращающееся с небольшой угловой частотой ω магнитное поле \mathbf{H} [70], то они, стремясь ориентироваться вдоль вектора поля, будут вращаться за ним, отставая от него на постоянный угол отставания α . Речь идет о частицах с линейными размерами порядка $0,1 \div 10$ мкм.

Вращение несферических частиц вызывает синусоидальную, с частотой 2ω модуляцию поляризованного света, пропускаемого в направлении, перпендикулярном плоскости, в которой вращается вектор \mathbf{H} . Модуляция обусловлена тем, что система ориентированных несферических частиц обладает, как уже известно, дихроизмом. Угол α может быть с хорошей точностью измерен по соотношениям между фазой поля \mathbf{H} и фазой модуляции света [96].

Уравнение, связывающее угол α с параметрами опыта и магнитными характеристиками частицы, имеет вид

$$\mu H \cdot \sin \alpha + \frac{1}{2} \Delta \chi H^2 \sin 2\alpha = V[p] \eta \omega. \quad (1)$$

Здесь H — напряженность магнитного поля; ω — угловая частота его вращения; $[p]$ — фактор формы; η — вязкость; V — объем частицы; $\Delta \chi$ — ее магнитная анизотропия; μ — ее постоянный магнитный момент.

Заметим, что (1) молчаливо предполагает, что μ и $\Delta \chi$ частицы — величины, физически не зависящие друг от друга, и что их совместное проявление подчиняется принципу суперпозиции.

Если в образовании вращательного момента, создаваемого магнитным полем, доминирует первый член левой части выражения (1), то

$$\sin \alpha = \frac{V[p] \eta}{\mu} \frac{\omega}{H} = f_1 \left(\frac{\omega}{H} \right) \quad (2)$$

и угол отставания зависит только от отношения ω/H . Выполнение условия (2) служит доказательством существования постоянного магнитного дипольного момента частиц и свидетельствует о его доминирующей роли.

Если доминирует второй член в левой части выражения (1), то

$$\sin 2\alpha = \frac{V[p]\eta}{\Delta\chi/2} \frac{\omega}{H^2} = f_2\left(\frac{\omega}{H^2}\right). \quad (3)$$

Выполнение условия (3) свидетельствует о доминирующей роли анизотропии магнитной восприимчивости, т.е. наведенного магнитного момента.

Поскольку соотношения (2) и (3) верны для частиц любого сорта, сказанное остается справедливым и для полидисперсного набора частиц.

Заметим, что при наличии обоих, постоянного и наведенного, моментов может произойти переход от случая (3) к случаю (2), если уменьшить H ; квадратичный по H член падает быстрее члена, линейного по H .

Все сказанное совершенно аналогично тому, что говорилось в Части I о теории электрооптического эффекта во вращающемся электрическом поле (B_1 -поле). Некоторые повторения сделаны здесь для удобства чтения.

Итак, в основе метода вращающегося магнитного поля лежит измерение угла отставания α . Угол α связан с магнитными характеристиками частиц, и это открывает путь к экспериментальному изучению указанных характеристик. Опишем прежде всего экспериментальную реализацию методики магнитного В-поля.

§ 2. Схема установки для исследования магнитооптических явлений во вращающемся магнитном поле (Метод MB_1 -поля). Нами разработан вариант методики, использующий вращение сменных постоянных магнитов (от 800 до примерно 10000 Э) вокруг кюветы с исследуемой суспензией.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 70. Свет от источника (И) фокусируется длиннофокусной линзой (Л) в середине кюветы (К) с исследуемым веществом, которая помещена между полюсами магнита (М), приводимого во вращение мотором (Д) с редуктором. Пройдя по длинному световоду (Св), луч света попадает на фотоумножитель (Ф) и регистрируется затем на экране осциллографа С1-37. Поляризация света осуществляется при помощи поляризатора (П), укрепленного на поворотном лимбе, позволяющем с большой точностью (см. далее рис. 73) определять угол α по методике, описанной

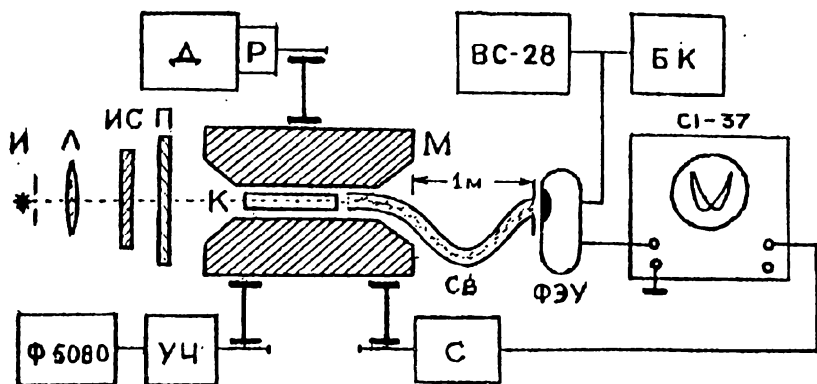


Рис. 70.

в Части I данной монографии. Передача исследуемого сигнала по световоду обусловлена в этой схеме необходимостью избежать влияния магнитного поля на фототок фототрубки ФЭУ. Сельсин (С) кинематически связан с вращающимся магнитом, а вырабатываемое им электрическое напряжение используется в качестве развертки изучаемого сигнала. Измеритель частоты Ф5080 позволяет измерять частоту вращения магнитного поля в исследуемом коллоиде. В схему также включены интерференционный светофильтр (ИС) и стабилизированный источник питания ФЭУ ВС-28 вместе с батареей компенсации (БК) постоянной составляющей оптического сигнала. В работе (метод MB_1 -поля) были использованы сменные постоянные магниты с разной напряженностью поля, изготовленные из специального магнитного сплава. Конструкция магнитов предварительно рассчитывалась на ЭВМ, а конфигурация поля проверялась датчиком Холла Ш-4311.

Как уже отмечалось, сменные постоянные магниты позволяли перекрывать диапазон полей примерно от 700 до 10^4 Э ступенчато: 830, 1120, 1960, 3300, 4130, 5100, 6570, 8450, 9360. (Использовался также электромагнит, позволявший плавно перекрывать диапазон поля от 0 до 6000 Э.)

Магниты крепятся на конусном фиксаторе, позволяющем осуществлять с прецизионной точностью воспроизводимую посад-

ку любого из девяти магнитов. Сам конусный фиксатор, а вместе с ним и магнит приводятся во вращение двигателем через редукторную передачу. Вдоль оси вращения фиксатора сделано сквозное отверстие для прохождения светового пучка. Внутри отверстия расположена трубка с кюветой. Трубка может свободно перемещаться вдоль оси фиксатора, совпадающей с оптической осью всей установки, при этом кювета с исследуемым веществом может быть введена в магнитное поле или выведена из него. Вся конструкция выполнена так, что при этой манипуляции, кювета возвращается с совершенной точностью на прежнее место. В опыте использовались тонкостенные трубчатые кюветы, изготовленные из кварца, стекла и плексигласа. Торцы кюветы закрыты стеклянными окошками, лишенными натяжений. На цилиндрической поверхности кюветы сделаны два разнесенные по ее концам небольшие отверстия для наполнения кюветы коллоидом с помощью шприца. Положение кюветы в магните горизонтальное; наружный диаметр $3,5 \div 4,0$ мм. длина $15 \div 20$ мм. Неоднородность магнитного поля по всей длине кюветы не превышает 0,1%.

Вращающееся постоянное по модулю магнитное поле как метод исследования коллоидных суспензий было ранее использовано В.Н. Цветковым и М.А. Сосинским (см. [107]). Созданная нами методика существенно отличается от примененной в указанной публикации. У нас кювета оставалась неподвижной, а магнит и его поле вращались. Существенность различия этих двух методик заключается в следующем. В методике Цветкова—Сосинского оптический эффект стационарен, в нашей—модулирован. Поэтому наша методика позволяет использовать осциллограф и делать с его помощью фазовые, значительно более точные, измерения эффекта. Кроме того, известно, что при измерениях в поляризованном свете вращение кювет с торцевыми стеклами, которые (стекла) никогда не удастся полностью сохранять при движении в одной плоскости, могут вносить периодические искажения в состояние поляризации исследуемого света.

§ 3. Метод осциллирующего вращающегося магнитного поля (Метод MB_2 -поля). Если вращающийся с частотой ω магнитный вектор \mathbf{H} не постоянен, а совершает быстрые синусоидальные осцилляции с частотой ν , причем $\nu \gg \omega$, то мы получаем экспериментальный метод исследований, названный

нами методом MB_2 -поля. Измерение угла отставания α осей частиц от направления вектора \mathbf{H} в методе MB_1 -поля и сравнение этого угла с тем, который наблюдается методом MB_2 -поля позволяет получить прямую информацию об аромагнитном моменте частиц.

Основная идея, заставляющая прибегнуть к методу MB_2 -поля, заключается в следующем: если частица обладает *действительно постоянным* аромагнитным моментом μ как целым, не зависящим от величины и направления вектора напряженности внешнего поля, то она не может совершать сколько-нибудь заметных поворотных колебаний с частотой ν вследствие того, что при ее размерах, величине постоянного диполя и рабочем диапазоне напряженности поля время, требуемое на поворот, значительно больше периода осцилляций. Следовательно, измеряя зависимость угла отставания α от вектора \mathbf{H} в осциллирующем поле MB , мы должны были бы получить совсем другие зависимости, чем в MB_1 -поле. Во-первых, в интервале изменений H (в котором в MB_1 -поле постоянный магнитный момент μ является *доминирующим* фактором ориентации и обуславливает наблюдаемое плато в зависимости $\alpha(H)$ при условии $\omega/H = \text{const}$) в MB_2 -поле такого плато *быть не должно*; вместо него должно быть плато при $\omega/H^2 = \text{const}$ (ориентация только вследствие анизотропии диамагнитной поляризации частицы). Во-вторых, амплитуда поляризации проходящего поляризованного света в MB_2 -поле должна быть значительно меньше, чем в MB_1 -поле (при равных условиях, т.е. когда эффективное значение напряженности осциллирующего поля в MB_2 -поле равно значению H , постоянному в MB_1 -поле).

§ 4. Реализация MB_2 -поля и результаты опытов. Техническая реализация метода вращающегося MB_2 -поля с осцилляциями достаточно проста. Специально сконструированный мощный электромагнит имеет некоторые особенности.

Во-первых, его сердечник, собранный из Ш-образных пластин и изготовленный из мягкого магнитного материала с малой коэрцитивной силой и высокой проницаемостью в слабых и средних магнитных полях, имеет в центре керна полость, две противоположные грани которой образуют полюса электромагнита. Расстояние между гранями равно 4,5 мм.

Во-вторых, корпус электромагнита крепится на специальной латунной площадке с посадочным гнездом, позволяющим

осуществлять идеально воспроизводимую по своему положению посадку после его снятия (например, при замене другими специальными магнитами, используемыми в методе MB_1 -поля). Специальное устройство позволяет приводить электромагнит во вращение вокруг неподвижной цилиндрической кюветы с исследуемым образцом (вектор магнитного поля перпендикулярен оси кюветы и направлению поляризованного луча света), помещаемой в центральной части полости. Наружный диаметр этой кюветы 3,5 мм.

В-третьих, для подведения тока в обмотку вращающегося электромагнита на нем укреплены два токосъемных кольца, выполненные из электролитической меди. Напряжение от источника постоянного или переменного напряжения подводится к этим кольцам с помощью угольных щеток. Очевидно, что при подключении к токосъемным кольцам источника постоянного напряжения и вращении электромагнита описанное устройство позволяет реализовать метод MB_1 -поля, а если обмотка вращающегося электромагнита питается от источника переменного поля (использовались частоты 50 и 427 Гц), то реализуется метод MB_2 -поля (вращающееся магнитное поле с осцилляциями). Масса вращающегося магнита около 4 кг, скорость вращения могла варьировать от 0 до 1200 об/мин, а создаваемые им магнитные поля — до 6000 Э.

Использование в экспериментах вращающегося магнитного поля с осцилляциями, т.е. метода MB_2 -поля, позволило установить некоторые факты.

Во-первых, на графиках зависимостей $\alpha(H)$ при $\omega/H = \text{const}$ наблюдается плато (рис. 71).

Во-вторых, амплитуды модуляции света в MB_2 - и MB_1 -полях отличаются не столь значительно.

Из предыдущего однозначно следует, что аромагнитные кристаллики могут обладать аромагнитным моментом, *индуцированным* магнитным полем *до насыщения* и способным при перемене знака поля H немедленно перемагничиваться снова до насыщения. Таким образом, приходится различать кристаллики с действительно постоянным аромагнитным моментом — назовем их *постоянными аромагнетиками* и частицы с индуцированными до насыщения (в поле $H \lesssim 900$ Э) аромагнитным моментом — назовем их *насыщенными аромагнетиками*. В суспензии аромагнитных кристалликов существуют и те и другие. Это, кстати,

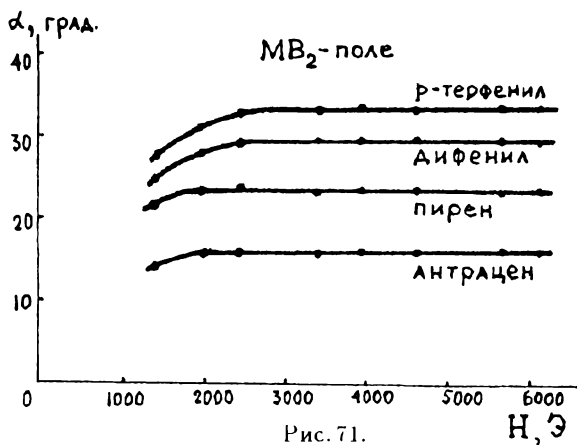


Рис. 71.

следует из прямых наблюдений частиц под микроскопом: при перемене знака внешнего поля H часть частиц переворачивается на 180° , что указывает на их постоянную намагниченность. Другая (примерно на порядок бóльшая по численности) доля частиц, после ориентации во внешнем поле H не совершает переворота на 180° при смене знака поля H , что указывает на то, что их намагниченность обратимо индуцирована.

В-третьих, намагниченность постоянного ароматического и насыщенного ароматического (при равенстве размеров) одинакова и составляет около $1,8 \cdot 10^{-4} M_B$ в расчете на одну молекулу для всех исследованных ароматических.

В-четвертых, ароматический дипольный момент — объемное свойство в отличие от гигантского электрического диполя.

Итак:

электрический диполь
не зависит от вещества частицы,
зависит от дисперсионной среды,
имеет поверхностную природу

ароматический диполь
зависит от вещества частицы,
не зависит от дисперсионной
среды,
имеет объемную природу.

Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ (МЕТОДЫ МВ₁- и МВ₂-ПОЛЕЙ)




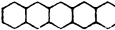

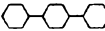

Практически все исследованные вещества (за небольшим исключением), использованные для приготовления дисперсий, частицы которых, как выяснилось, обладают постоянным дипольным магнитным моментом, принадлежат к ароматическому типу, т.е. содержат "чистые" бензольные кольца или другие небензоидные циклы. (Заметим, что согласно обобщению понятия ароматичности, сделанному Э. Хюккелем, "любая плоская конденсированная система, у которой нет общих атомов больше, чем для двух циклов, будет ароматичной, если число π -электронов равно $4n + 2$, где n — любое целое число" [55, с. 429]. Например, молекула антрацена содержит 14 π -электронов и отвечает обобщению Э. Хюккеля, учитывая, что $n = 3$ бензольным кольцам, образующим данную молекулу. Ароматичными могут быть также небензоидные соединения, т.е. не содержащие бензольных колец (6-членные циклы), но образованные другими циклами, например 5- и 7-членными, как в молекуле азулена [55], содержащей 10 π -электронов и также подчиняющейся формуле $4n + 2$, где $n = 2$.)





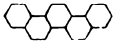

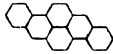


§ 1. Ароматические кристаллические вещества, использованные в магнитооптических исследованиях. Приготовление дисперсий. Степень чистоты. Исследованные нами вещества представлены в табл. 11, в которой помимо структурных формул и сведений о степени чистоты этих веществ, отмечено обнаруженное экспериментально существование (или отсутствие) постоянного магнитного момента у кристаллических частиц суспензий этих веществ.

Суспензии ароматических кристаллов готовились, как правило, либо механическим диспергированием исследуемого вещества непосредственно в дисперсионной среде (в большинстве случаев — в дистиллированной воде), либо заменой растворителя. Для каждого вещества, приведенного в табл. 11, были использованы оба способа приготовления дисперсий.

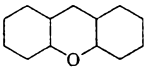
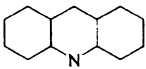
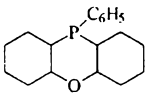
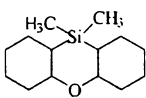
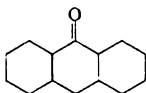
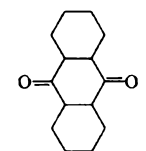
В качестве растворителей использовались очищенные этиловый и метиловый спирты, ацетон. Исходные молекулярные растворы таких веществ, как акридин и феноксалин (см. табл. 12), были получены в толуоле и хлороформе соответственно. Эти вещества сначала выпаривались, а полученный сухой оста-

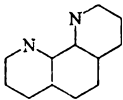
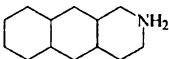
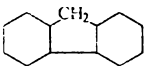
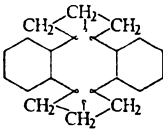
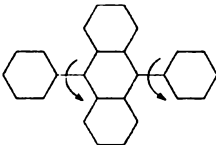
Кристаллические ароматические конденсированные вещества,
состоящие только из "чистых" бензольных циклов

Вещество дисперсной фазы суспензии	Химичес- кая формула	Структур- ная формула	Степень чистоты	Обнаружен или нет постоянный магнитный дипольный момент
Нафталин	$C_{10}H_8$		Монокр. особой чистоты	Нет
Нафтацен	$C_{18}H_{12}$		Особой чистоты	Да
Антрацен	$C_{14}H_{10}$		Сверх- чистый, стокр. зонная очистка	Да
Пентацен	$C_{22}H_{14}$		Особой чистоты	Да
Дифенил	$C_{12}H_{10}$		"	Да
p-Терфенил	$C_{18}H_{14}$		"	Да
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$		"	Да

Вещество дисперсной фазы суспензии	Химичес- кая формула	Структур- ная формула	Степень чистоты	Обнаружен или нет постоянный магнитный дипольный момент
Хризен	$C_{18}H_{12}$		Особой чистоты	Да
Трифенилен	$C_{18}H_{12}$		"	Да
Пирен	$C_{16}H_{10}$		"	Да
Перилен	$C_{16}H_{10}$		"	Да
Пицен	$C_{22}H_{14}$		"	Да
Бенз(ghi)перилен	$C_{24}H_{16}$		"	Да
1,2,6,7-Дибензпирен	$C_{20}H_{14}$		"	Да
Коронен	$C_{24}H_{12}$		"	Да
Небензоидное ароматическое соединение				
Азулен	$C_{10}H_8$		Особой чистоты	Да

Кристаллические вещества,
содержащие бензольные циклы с замещением

Вещество дисперсной фазы суспензии	Химическая формула	Структурная формула	Степень чистоты	Обнаружен или нет постоянный магнитный дипольный момент
Ксантен	$C_{13}H_{10}O$		—	Нет
Акридин	$C_{13}H_9$		—	Нет
Феноксафосфин	$C_{18}H_{13}O$		Особой чистоты	Нет
Феноксасилин	$C_{10}H_{14}SiO$		»	Нет
9-Анtron	$C_{14}H_{10}O$		»	Нет
9,10-Антрахинон	$C_{14}H_8O_2$		—	Нет

Вещество дисперсной фазы суспензии	Химичес- кая формула	Структур- ная формула	Сте- пень чис- тоты	Обнаружен или нет постоянный магнитный дипольный момент
1,10-Фенантролин	$C_{12}H_8N_2$		—	Нет
2,2-Аминоантрацен	$C_{14}H_{12}$		Особой чистоты	Нет
Флуорен	$C_{13}H_{10}$		—	Нет
Дибензо-18-краун-6	$C_{20}H_{24}$		Особой чистоты	Нет
9,10-Дифенил- антрацен	$C_{26}H_{18}$		”	Нет

ток сначала растворялся в спирте, а затем уже несколько капель спиртового раствора переводились в воду; выпадающие кристаллики образовывали суспензию. В качестве дисперсионной среды в большинстве случаев использовалась бидистиллированная вода. Но для выяснения вопроса о роли дисперсионной среды в образовании постоянного магнитного момента кристаллических частиц в ряде случаев в качестве среды использовались концентрированные или разбавленные серная и соляная кислоты, КОН, тяжелая вода, а также неполярные среды, такие, как CCl_4 и прозрачное жидкое минеральное масло высокой степени очистки. (Забегая вперед заметим, что аромагнетизм есть *объемное* свойство кристаллических частиц, совершенно не зависящее от дисперсионной среды, в которой находятся коллоидные частицы.)

Частички суспензий, с которыми производились опыты, приготавливались из веществ разной степени чистоты. Подавляющее число исследованных конденсированных веществ с "чистыми" бензольными кольцами имело высокую степень чистоты; были изучены вещества сверхчистые. В качестве примера можно привести монокристалл антрацена, прошедшего стократную зонную очистку. Следует заметить, что результаты экспериментов оказались нечувствительными к степени очистки, что делает невероятным сведение полученных результатов к ферромагнитным загрязнениям. Тем не менее препаративные процедуры производились при строжайшем исключении механических контактов ферромагнитных веществ с приготавливаемыми для исследования суспензиями.

Помимо использования собственной коллекции веществ, монокристаллические и поликристаллические ароматические вещества как отечественного так и зарубежного производства были изготовлены и предоставлены нам для исследования сотрудниками ЛТИ им. Ленсовета, Онкологического института (С.-Петербург), ГОИ им. С. И. Вавилова, ФИАН (Москва), ИФП АН УССР (Киев), а также рядом зарубежных фирм (ФРГ, Англия).

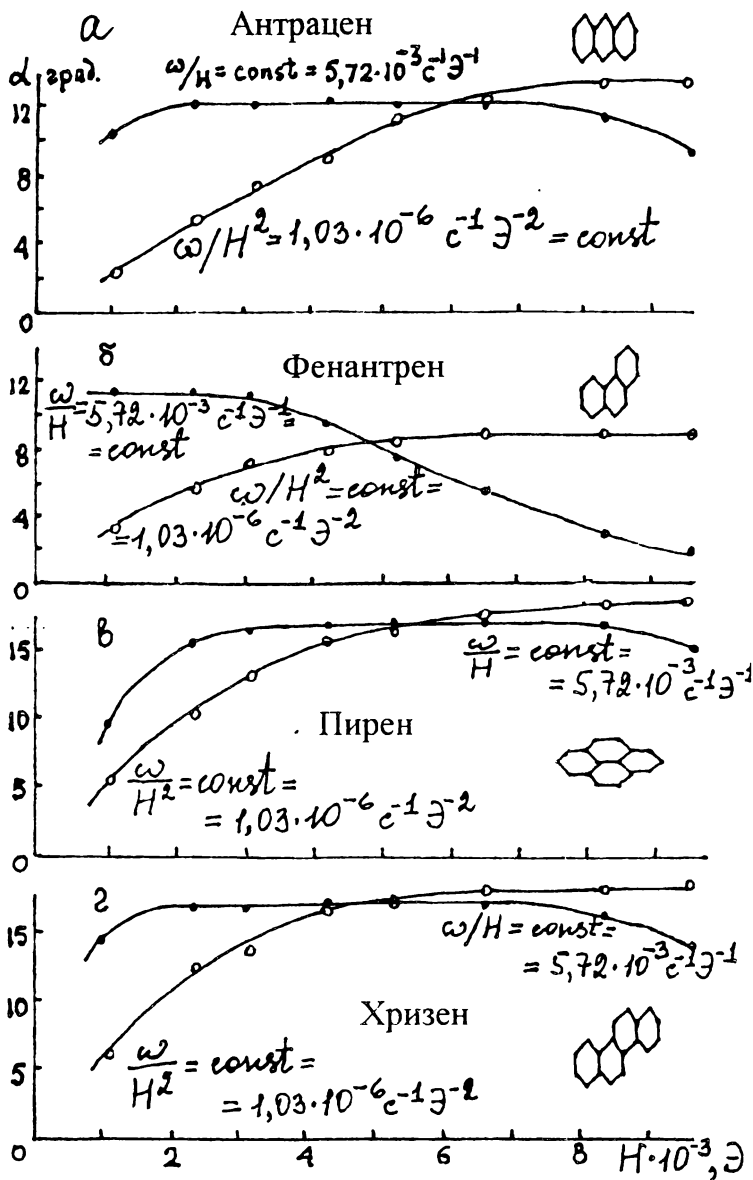
Чистота ароматических соединений была подтверждена результатами изучения спектров ЭПР этих веществ с помощью электронного радиоспектрометра РЭ-1306. При чувствительности радиоспектрометра 10^{-12} моля было твердо установлено отсутствие свободных радикалов и металлов во всех исследо-

ванных ароматических веществах, содержащих разное количество бензольных циклов. Изучению были подвергнуты антрацен (монокристалл), суспензия антрацена в воде со следами спирта (этилового) — при комнатной температуре, та же суспензия при 177 К, пирен поликристаллический (сухой) и суспензия пирена в воде (с добавками спирта) при 177 К. Аналогичные эксперименты были проделаны с нафтаценом, периленом и *p*-терфенилом. Все опыты были выполнены в кварцевой кювете, отдельно исследовалась чистая кювета без образцов. В контрольных опытах для проверки корректности полученных результатов был использован спиновый зонд — тетраметил-оксопиперидин-1-оксил, который растворяется как в воде (или спирте), так и в ароматических соединениях. При его введении в исследуемую дисперсию наблюдался типичный сигнал, даваемый радикалом. (Заметим, что сравнение спектров, полученных для водной дисперсии, например антрацена, и для спиртового раствора того же антрацена, при введении в них спинового зонда показывает, что введенный радикал присутствует только в растворе, но не в самих кристаллических веществах.)

В табл. 12 приведены сведения о кристаллических веществах, которые характеризуются наличием замещенных в бензольном кольце атомов. У всех этих вещества не был обнаружен постоянный магнитный момент. Этот результат будет обсужден далее.

Заметим, что подозрения о ферромагнитных загрязнениях "загадочного" происхождения, симулировавших аромагнитный момент (например, мельчайшая ферритовая пыль в воздухе лаборатории, якобы попадавшая в коллоидные растворы), снимаются простым фактом: все только что упомянутые вещества, в основном, отличающиеся от аромагнитных только наличием заместителей в молекуле, не аромагнитны. Спрашивается, почему бы они были иммунны к гипотетическим ферромагнитным загрязнениям?

§ 2. Доказательство существования постоянного магнитного момента у кристалликов ароматических веществ в суспензиях. Было показано, что выполнение на опыте зависимости $\sin \alpha = f_1(\omega/H)$ свидетельствует о доминирующей роли постоянного магнитного дипольного момента частиц и служит доказательством его существования (о доминирующей роли наведенного момента свидетельствует выполнение зависимости $\sin 2\alpha = f_2(\omega/H^2)$).



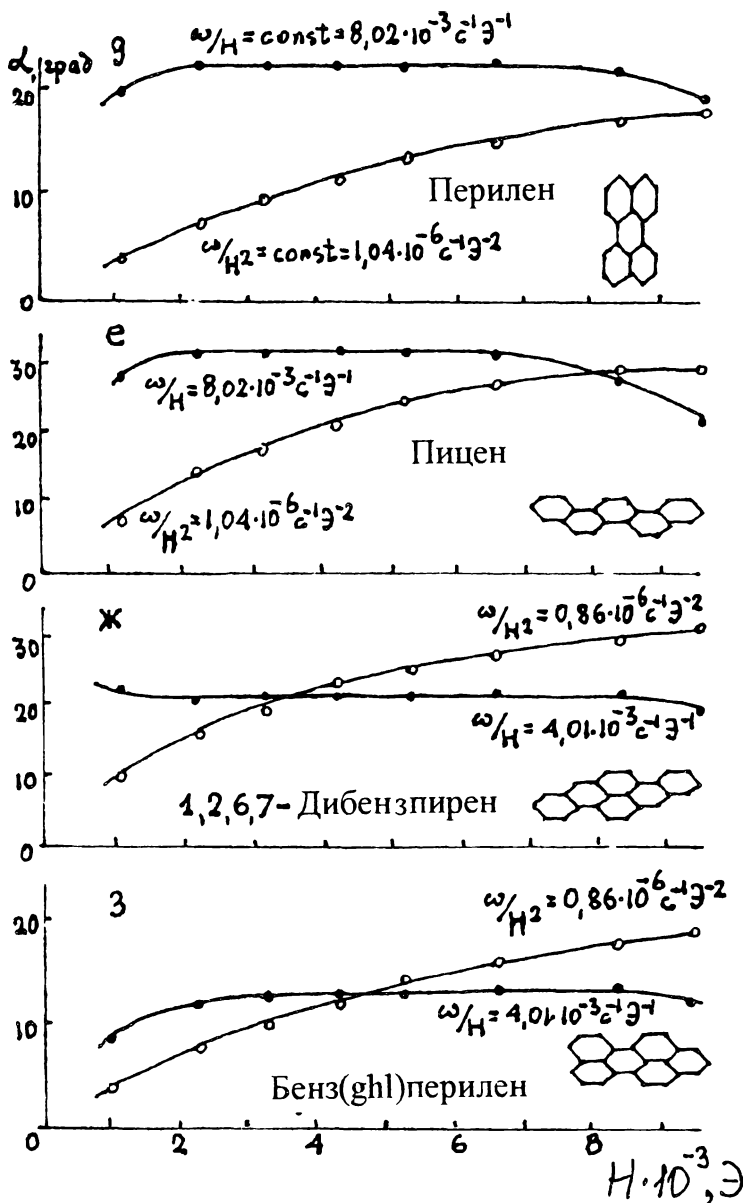


Рис. 72.

Мы исследовали суспензии (в основном водные) целого ряда ароматических углеводородов с конденсированными бензольными кольцами, начиная с двух и до шести. На рис. 72 приведены типичные зависимости угла отставания частиц от вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} , снятые при условиях $\omega/H^2 = \text{const}$ и $\omega/H = \text{const}$. Все суспензии, представленные на этих рисунках показывают отчетливую закономерность: при больших значениях H выполняется зависимость $\alpha = \text{const}$, если $\omega/H^2 = \text{const}$, при меньших напряженностях полей она нарушается. Напротив, при малых значениях H выполняется зависимость $\alpha = \text{const}$, если $\omega/H = \text{const}$. Она, естественно, нарушается при больших H (протяженности всех плато для разных веществ несколько различаются). Таким образом, кристаллики всех исследованных веществ, имеющих три и более бензольных кольца (без замещенных C) обладают постоянным магнитным моментом, доминирующим при сравнительно слабых полях над хорошо известной анизотропией диамагнетизма, обуславливающей появление наведенного момента, главенствующего в сильных полях.

Описанные опыты были распространены на ряд различных ароматических соединений, содержащих "чистые" бензольные кольца. Подавляющее большинство из них обладает ароматизмом. (Из указанного класса веществ только кристаллики нафталина не обнаруживают четких закономерностей, присущих ароматизму.)

Насколько позволяет судить объем исследованного материала, необходимым условием существования ароматизма является *плоская структура молекул и, следовательно, наличие в кристалле макроскопических плоскостей, в которых лежат плоскости молекул*. Молекулы, в которых плоскости бензольных колец повернуты друг относительно друга, ароматизма не проявляют. Примером может служить 9,10-дифенилантрацен (см. табл.12), в молекуле которого крайние бензольные кольца повернуты относительно плоскости, в которой лежат остальные бензольные циклы, что делает всю молекулу этого вещества непланарной.

Замещение атомов углерода другими атомами, как правило, также отрицательно сказывается на проявлении ароматизма, о чем свидетельствуют результаты исследования подобных веществ (см. табл.12). Эти вещества не обнаруживают аро-

магнитного постоянного момента. Откладывая до дальнейшего обсуждения возможную причину отсутствия аромагнетизма у перечисленных групп частиц, отметим лишь, что у них *либо выражено слабо, либо отсутствует сопряжение π -электронов, в то время как практически все ароматические вещества, обнаружившие аромагнетизм, характеризуются орбитальными π -электронными токами.*

§ 3. Оценка величины постоянного магнитного момента ароматических кристалликов в суспензиях, полученная из опытов с МВ₁-полями. Доказательство объемной природы аромагнетизма. Как видно из формулы (2) (см. § 1) угол α должен зависеть от величины постоянного магнитного момента (μ) и от объема (V) частицы, входящих в формулу (2) в виде отношения V/μ . В опытах во вращающемся магнитном поле мы изменяли объемы частиц примерно в 10 раз для одних и тех же ароматических веществ, используя разные способы приготовления суспензий; и обнаружили, что угол отставания частиц α при этом совершенно не изменяется. Это значит, что $V/\mu = \text{const}$, т.е. постоянный магнитный момент пропорционален объему частицы. Это позволяет переписать уравнение движения частицы (в случае доминирующей роли постоянного магнитного момента) в виде

$$\mu_V H \sin \alpha = \eta [p] \omega, \quad (4)$$

где $\mu_V = \mu/V$ — удельный магнитный момент, рассчитанный на единицу объема ароматического кристаллика. В выражение (4) объем частицы уже не входит. Очевидно, что для оценки величины μ_V необходимо знать фактор формы частицы. Его можно определить из значений $\sin 2\alpha$ (см. рис. 72) на плато кривой, когда $\alpha = \text{const}$ при $\omega/H^2 = \text{const}$, т.е. в условиях, когда H велико и проявляется лишь анизотропия диамагнетизма (см. формулу (3)). Значения $\Delta\chi$ были взяты из публикаций [25, 48]. Фактор формы частицы $[p]$ определялся при допущении мономорфности частиц. Найденные значения $[p]$ отвечают плоским дискам с отношением полуосей 1 : 10.

В табл. 13 приведены значения аромагнитного момента, отнесенного к 1 см^3 ($\mu/V \equiv \mu_V$) и к одной молекуле ($\mu/n \equiv \mu_1$). Эти величины варьируют незначительно, как показывают данные таблицы.

Напомним (см. § 2 гл.2 этой части), что практически такие

Значения постоянных магнитных моментов,
отнесенных к единице объема и к одной молекуле

Вещество	$\mu_V \cdot 10^{-17}$, МБ/см ³	$\mu_1 \cdot 10^4$, МБ	Число бензольных циклов в молекуле
Дифенил	5,8	1,7	2
Антрацен	5,9	1,8	3
Фенантрен	5,8	1,6	3
<i>p</i> -Терфенил	5,7	1,6	4
Пирен	6,0	1,6	4
Хризен	6,1	1,9	4
Трифенилен	5,7	1,9	4
Нафтацен	4,2	1,3	4
Перилен	5,0	1,8	5
Пицен	4,3	1,6	5

же значения μ_1 были получены при наблюдении за поведением в магнитном поле отдельных аромагнитных кристаллов антрацена, перилена и азулена под микроскопом. Объемы этих частиц отличались на пять порядков от объемов частиц, исследуемых методом вращающегося магнитного поля. Это обстоятельство, как мы полагаем, делает совершенно безупречным вывод об объемной природе аромагнитного момента. К этому следует добавить, что изменение рН среды на несколько единиц в обе стороны от рН = 7, а также использование других дисперсионных сред, таких, как D₂O, CCl₄ и жидкого минерального масла высокой степени очистки не изменяло величины μ_1 (при этом, разумеется, учитывалось изменение вязкости дисперсионной среды). Все сказанное согласуется с выводом о том, что природа постоянного аромагнитного момента не поверхностная, а объемная.

§ 4. Об аномальных точках зависимостей $\alpha(H)$ на аромагнитном плато при $H \rightarrow 0$. Из материала, изложенного в предыдущих параграфах, достаточно ясно, как мы надеемся, видна эвристическая мощь метода МВ-поля в установлении магнитных характеристик аромагнитных суспензий. Здесь мы

хотим остановиться на некоторых тонкостях, проявляющихся в результатах, полученных этим методом и нуждающихся в анализе и разъяснении.

Наиболее информативными, как мы видели, являются зависимости $\alpha(H)$, снятые в условиях либо $\omega/H = \text{const}$, либо $\omega/H^2 = \text{const}$. Плато на кривой $\alpha(H)$, если $\omega/H = \text{const}$, появляется при значениях H , не превышающих некоторых значений, и простирается в сторону малых H , свидетельствуя о наличии аромagnetизма. Но в большинстве случаев при *совсем малых* H кривая $\alpha(H)$ (если $\omega/H = \text{const}$) или по крайней мере одна из ее точек "слезают" с плато и α имеет повышенное или пониженное значение. Дадим объяснение этой "аномалии".

Аромагнитный момент кристаллика пропорционален его объему так же, как и его коэффициент вращательного трения. Поэтому кристаллики разного размера должны бы, казалось, вращаться с одним и тем же углом отставания α в В-поле. В действительности же они имеют разную форму (скажем, разную удлиненность: $p = a/b$, где a и b соответственно длины наиболее длинной и короткой осей) и коэффициент вращательного трения зависит не только от V , но и от p . Следовательно, совокупность частиц, вращающихся вслед за полем, разбросана по углам отставания α_i ; самые удлиненные частицы отстают на самые большие углы и наблюдаемый угол отставания α есть некоторая усредняющая функция всех углов α_i .

Если теперь двигаться по аромагнитному плато влево, т.е. уменьшать H , то для самых мелких частиц энергия μH начнет становиться меньше kT (простая прикидка показывает, что при $H = 1000 \text{ Э}$ это отвечает частицам с размерами примерно $0,1 \text{ мкм}$); такие частички начнут выпадать из регулярного вращения и усредняющая углы α_i функция уже не будет учитывать тех α_i , с которыми "выпавшие" частички регулярно двигались при немного больших значениях H .

Принципиально возможны два случая: в совокупности частиц суспензии наиболее мелкие частицы являются в среднем наиболее удлиненными или наименее удлиненными. (Это, конечно, зависит от разнообразных причин, связанных не только с веществом, но и с процедурой изготовления коллоида.)

В первом случае при $\mu H \lesssim kT$ начнут выпадать из регулярного вращения частицы с большими углами α_i результирующий угол α станет меньше: левая точка на аромагнитном плато съе-

дет вниз. Во втором случае при $\mu H \lesssim kT$ из регулярного вращения устраняются частицы с малыми углами α_i — угол α возрастает, и левая точка на аромагнитном плато выскочит вверх.

Опыт показывает, что коллоид, приготовленный по-разному из одного и того же вещества (например, антрацена) действительно может давать как первую, так и вторую из указанных аномалий.

§ 5. Расположение геометрических и магнитных осей аромагнитных частиц. Уравнение

$$\mu H \sin \alpha + \frac{1}{2} \Delta \chi H^2 \sin 2\alpha = \eta V[p] \omega \quad (5)$$

хорошо описывает два крайних случая, когда можно пренебречь либо вторым, либо первым членом в левом части, что отвечает соответственно большим или малым значениям H . Это уравнение молчаливо предполагает, что μ и $\Delta \chi$ существуют совершенно независимо, т.е. они физически аддитивны. Если бы это было так, это уравнение должно было бы правильно описывать ход $\alpha(H)$ во всей области изменения значений H , иначе говоря, и в той области, где аромагнетизм и диамагнетизм сравнимы между собой. Анализ уравнения и опытных данных показывает, что это не так. Следовательно, *между диамагнетизмом молекулы и ее аромагнетизмом имеется какая-то существенная и еще неизвестная связь.*

Об этом же говорят такие факты: 1) ось μ *всегда* направлена вдоль оси наименьшей (отрицательной) диамагнитной восприимчивости χ_1 ; 2) если в результате фазового перехода при какой-то температуре кристаллик изменяет структуру своей решетки (пирен, фенантрен), то обе оси — ось μ и ось χ_1 *одновременно* поворачиваются поперек геометрической (а значит, и оптической) оси кристаллика и тем самым сохраняют взаимную параллельность.

Эти факты означают, что ориентация частицы вследствие ее аромагнетизма и анизотропии диамагнетизма обусловлена их совместным (кооперативным) воздействием; иными словами, они не конкурируют между собой.

Оптическая ось частицы — это (по определению) та ось, которая отстает от вектора поля на измеряемый угол α в опыте с В-полем. Если частица имеет регулярную форму, например форму сфероида, то это — ось эллипсоида. Известно, однако,

что частицы почти никогда не имеют регулярной формы, поэтому речь может идти только об эффективной оптической оси, той, которая отстает от вектора H на угол α . Но физически от вектора H отстает на некий угол α' магнитная ось (т.е. ось, вдоль которой расположен вектор μ или χ_1), и именно этот угол α' задает вращающий момент частицы в поле (пропорциональный $\sin \alpha'$ для μ , пропорциональный $\sin 2\alpha'$ — для $\Delta\chi$). Спрашивается, в каком соотношении находятся α и α' ?

Чтобы ответить на этот вопрос, мы проделали опыты с измерениями угла α при предельно малых частотах вращения В-поля: $\nu = \omega/(2\pi)$, позволяющих надежно экстраполировать значение α при $\nu \rightarrow 0$. Оказалось, что $\alpha = 0$ при $\nu = 0$. Но при $\nu = 0$ α' должен априори равняться 0, так как магнитная ось устанавливается вдоль вектора поля H , если нет вращательного трения, которое пропорционально $\sin \alpha$. Отсюда $\alpha = \alpha'$, т.е. *оптическая и магнитная оси совпадают*. Понятно, что речь идет об *одной* из взаимно перпендикулярных оптических, т.е. дихроичных, осей частицы.

§ 6. Магнитооптический метод определения формы частиц в суспензиях. Дадим описание простого магнитооптического метода, предложенного нами для определения формы коллоидных частиц. Будем считать, что реализовано условие постоянства угла отставания α частиц поля H при постоянстве отношения ω/H^2 (как мы убедились в предыдущем параграфе, опыт подтверждает возможность этого). Тогда

$$\frac{1}{2}\Delta\chi H^2 \sin 2\alpha = \eta V [p]\omega. \quad (6)$$

Величина $\Delta\chi = \Delta\chi_0 V$, где $\Delta\chi_0$ — удельная (на 1 см^3) анизотропия магнитной поляризуемости, определяемая природой вещества кристаллика. Таким образом, объем (V) из выражения (6) выпадает, и мы получаем для фактора формы частицы выражение

$$[p] = \frac{\Delta\chi_0 H^2}{2\eta\omega} \sin 2\alpha \quad (7)$$

или

$$\frac{[p]}{6} = 1,33 \cdot 10^{-2} \frac{\Delta\chi_0 H^2}{\eta\nu} \sin 2\alpha, \quad (8)$$

где ν — частота вращения магнитного поля. Независимость формулы (6) от объема означает, что угол α зависит не от размеров

Значения $r_{м-о}$ и $r_{э-м}$,
определяющие форму ароматических кристалликов в суспензиях

Вещество	$\Delta\chi_0^{\text{табл.}} \cdot 10^6, \text{см}^3$	$r_{м-о}$	$r_{э-м}$
Антрацен	162	4,0	5
Фенантрен	223	3,2	—
<i>p</i> -Терфенил	179	5,4	6
Пирен	166	5,9	5
Хризен	225	6,8	6
Трифенилен	234	6,0	8
Нафтацен	217	5,7	6
Перилен	193	4,2	6–8
Пицен	286	5,7	4–6

кристалликов, а лишь от их формы. Таким образом, если мы знаем $\Delta\chi_0 = \Delta\chi_0^{\text{табл}}$ для данного вещества (из табличных данных), то магнитооптика позволяет нам, измеряя $\sin 2\alpha$, устанавливать в простом магнитооптическом опыте среднюю форму (удлиненность) кристалликов. Физический смысл сказанного, разумеется, связан с тем, что при равном объеме частичек их вращательное трение зависит от удлиненности.

Мы исследовали ряд суспензий кристалликов ароматических веществ типа поликонденсированных ядер (табл. 14). Все они обладают выраженной диамагнитной анизотропией. Для достаточно больших значений H , при которых проводились исследования во вращающемся поле, во всех случаях соблюдалось условие $\alpha = \alpha(\omega/H^2)$ (см. рис. 72). В таблице для этих веществ приведены значения $\Delta\chi_0^{\text{табл}}$, взятые из физико-химических таблиц [25, 48]. Вычисленные по ним значения $[p]/6$ по формуле (8) (при заданных параметрах опыта ν , H и измеренных α и η) позволяют определить значение формы частиц из магнитооптических измерений ($r_{м-о.}$), пользуясь известной зависимостью фактора формы $[p]/6$ как функцией $p = a/b$, где a и b — полуоси эллипсоида вращения.

Чтобы убедиться в корректности метода, мы произвели определения формы частиц непосредственными измерениями под электронным микроскопом. Полученные значения $r_{э-м}$ (элек-

тронно-микроскопические), как показывает таблица, почти во всех случаях достаточно хорошо согласуются с $\rho_{\text{м-о}}$ (магнитооптическими). Если учесть некоторую полиморфность частиц, то лучшего согласия ожидать было трудно.

Если располагать независимыми электронно-микроскопическими данными о форме микрокристалликов, то *магнитооптический метод вращающегося поля может быть использован для определения анизотропии магнитной восприимчивости тех веществ, которые синтезированы в виде мелкодисперсных порошков: отпадает необходимость выращивать из них кристаллы для измерений $\Delta\chi$.*

§ 7. Магнитооптический эффект в В-поле и фазовые переходы в ароматических кристалликах. В процессе изучения температурной зависимости аромагнетизма (который оказался совершенно независимым от температуры вплоть до 100°C) мы обнаружили, что кристаллики двух ароматических веществ (пирен и фенантрен) изменяют знак своего магнитооптического эффекта при 69 и 97°C соответственно. Изменение знака эффекта проявляется весьма наглядно в том, что при достижении определенной критической температуры ($T_{\text{кр}}$) магнитооптический эффект (модуляция света в В-поле) исчезает (это происходит в довольно узком интервале температур), а затем фигура Лиссажу снова появляется на экране, но уже в обратной фазе: максимумам света при прочих равных условиях теперь соответствуют максимумы затмения, и наоборот. При охлаждении суспензии до комнатной температуры эффект сохраняется.

Причины такого изменения свойств кристалликов, вообще говоря, могут быть двоякими: при $T_{\text{кр}}$ габитус кристаллика заметно изменяется и его консервативный дихроизм изменяет знак, но магнитные свойства остаются прежними; при $T_{\text{кр}}$ магнитные свойства кристаллика изменяются: его оси поворачиваются на 90°, габитус кристаллика практически не изменяется или во всяком случае его консервативный дихроизм сохраняет свой знак по отношению к первоначальным осям.

В этой альтернативе оказалось нетрудно разобраться после ряда электрооптических опытов, сделанных с этими же суспензиями. Ни габитус кристаллика, ни оси его дихроизма не меняют знака при $T > T_{\text{кр}}$ и после охлаждения. Следовательно, мы имеем дело с *поворотом магнитных осей в кристаллике*. Но это трудно себе представить без того, чтобы не допустить

существование фазового перехода при $T = T_{кр}$. Были проделаны рентгеноструктурные измерения (за которые мы сердечно благодарим сотрудников ИВС АН СССР Ю.Г. Баклагину и В.К. Лаврентьева) и было установлено, что при температурах, близких к $T_{кр}$, в пирене и фенантрене происходят ранее неизвестные *структурные изменения решетки (фазовый переход)*.

Примечательно, что аромагнетизм и диамагнетизм в этих случаях оказываются тесно "сцепленными": новое направление μ совпадает с новым направлением χ_1 (оси наименьшей диамагнитной восприимчивости).

Мы нашли способ возвращать структурные и магнитные свойства кристалликов к исходным, которыми они обладали перед нагреванием до $T > T_{кр}$. Самопроизвольного возвращения кристалликов к исходным свойствам при комнатной температуре не происходит по крайней мере в течение суток. Однако достаточно обработать кристаллики (суспензию) в течение примерно десятков секунд ультразвуком в приборе УЗУ-0,25, чтобы вернуть их в исходное состояние.

Таким образом, магнитооптика коллоидов может в некоторых случаях служить эвристическим методом обнаружения таких физико-химических явлений, как неизвестные ранее фазовые переходы.

§ 8. Чувствительность магнитооптического метода. Как мы установили в процессе магнитооптических исследований суспензий аромагнитных веществ, при вращении оптически анизотропных дихроичных микрокристалликов возникает периодическая модуляция плоскополяризованного света, который проходит через суспензию. Поражает глубина модуляции света, характеризующая величину изучаемого эффекта, которая достигает иногда нескольких десятков процентов, что отчетливо различимо простым глазом. Столь большая величина исследуемого оптического сигнала обусловлена не только достаточно сильной степенью ориентации кристалликов в магнитном поле (даже при относительно слабых полях, когда наиболее отчетливо проявляется их аромагнетизм), но и их резко выраженными оптически анизотропными свойствами. Удивительна также и "чистота" самой кривой модуляции света (отношение сигнала к шуму). Чистоту модуляционной кривой, ее воспроизводимость, а следовательно, и воспроизводимость результатов опыта в течение продолжительного времени (многих часов) легко объяс-

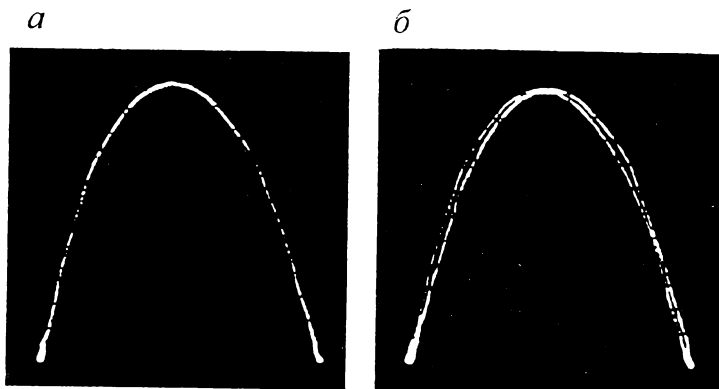


Рис. 73.

нить, если учесть, что магнитооптические исследования (в отличие от электрооптических) можно производить в сколь угодно проводящих дисперсиях, вплоть до использования в качестве дисперсионных сред концентрированных кислот и щелочей. Запомним, что изучение электрооптических свойств не слишком проводящих дисперсий возможно лишь в импульсных, весьма кратковременных полях, при частой смене коллоида.

Достоинства магнитооптического метода иллюстрирует и осциллограмма (рис.73), по которой производится измерение угла отставания α ароматических кристалликов от вектора напряженности вращающегося магнитного поля \mathbf{H} . Размер фигуры Лиссажу по вертикали характеризует величину модуляции света оптически анизотропными кристалликами антрацена при их движении вслед за вращающимся магнитным полем. Так, на рисунке *а* показана фигура, устанавливающаяся при повороте поляроида в одно из положений, при котором измеряется угол отставания; на рисунке *б* — фигура, соответствующая "ошибке" при измерении угла α , равной $0,5^\circ$. Чистота самой кривой, как показывает опыт, позволяет уверенно измерять углы α с точностью до $20 \div 30'$ (метод измерения угла α по фигуре Лиссажу описан в Части I). При этом удельная величина постоянного аромагнитного момента кристалликов μ_1 в ряде случаев может быть измерена с точностью не хуже, чем $2 \div 3 \%$.

Для определения минимального количества диспергированного в суспензиях вещества, позволяющего уверенно выполнять измерение углов отставания α (а тем самым μ или $\Delta\chi$) были проделаны контрольные опыты с рядом ароматических веществ. Было твердо установлено, что достаточным количеством вещества является всего лишь $5 \cdot 10^{-6}$ г.

§ 9. Влияние различных факторов на аромагнетизм. Прежде чем высказать некоторые соображения о возможной природе аромагнетизма, приведем результаты ряда опытов, способствующих более полному представлению о самом явлении аромагнетизма. Сначала — о количественной стороне явления.

1. Какая часть ароматических кристалликов в приготовленной суспензии аромагнитна?

Из микроскопических наблюдений, описанных в гл.2, может сложиться впечатление, что только очень малая часть кристалликов проявляет аромагнитные свойства. Следует, однако, иметь в виду, что микроскопически доступны наблюдению сравнительно большие частицы, размеры которых составляют не меньше, чем несколько десятых долей микрона. К решению поставленного вопроса можно подойти иначе. Магнитооптические исследования зависимости $\alpha(H)$ во вращающемся магнитном поле позволяют, как уже известно, получить плато, отвечающее $\alpha = \text{const}$ при сохранении постоянным отношения ω/H . Здесь аромагнетизм доминирует над хорошо известным диамагнетизмом ароматических кристалликов. Их вращение, вызванное магнитным полем, модулирует плоскополяризованный свет. Амплитуда модуляции ($A_{\text{аром}}$) может быть легко измерена осциллографически. Очевидно, что величина этой амплитуды будет тем больше, чем больше частиц (играющих роль модуляторов света) будет увлекаться вращающимся магнитным полем.

Если выполняется условие $\alpha = \text{const}$ при сохранении отношения ω/H^2 постоянным, то доминирующим фактором ориентации частиц становится (практически в чистом виде) диамагнетизм. Но аромагнитные кристаллики все, без исключения, диамагнитны и, следовательно, в области этого плато ($\alpha = \text{const}$) можно создать условия, при которых практически все кристаллики будут вращаться вслед за вращением магнитного поля. Это приведет к появлению модуляции света, которой будет отвечать амплитуда модуляции $A_{\text{диам}}$. Если теперь сравнить $A_{\text{аром}}$ с $A_{\text{диам}}$, то можно получить грубую оценку той доли частиц (от

их полного количества в суспензии), которая является аромагнитной. Мы провели такое сравнение для ряда ароматических веществ. Величина $A_{\text{аром}}$ была измерена для всех веществ при $H = 4130 \text{ Э}$, $A_{\text{диам}}$ — при $H = 9360 \text{ Э}$. Частота вращения магнитного поля ν в обоих случаях равнялась $7,0 \text{ Гц}$. Отношения амплитуд $A_{\text{аром}}/A_{\text{диам}}$ для исследованных веществ составили: для антрацена $0,31$, для трифенилена $0,26$, для пирена $0,37$, для пирена $0,30$, для перилена $0,40$, для p -терфенила $0,31$, для хризена $0,26$, для бенз(*ghi*)перилена $0,52$.

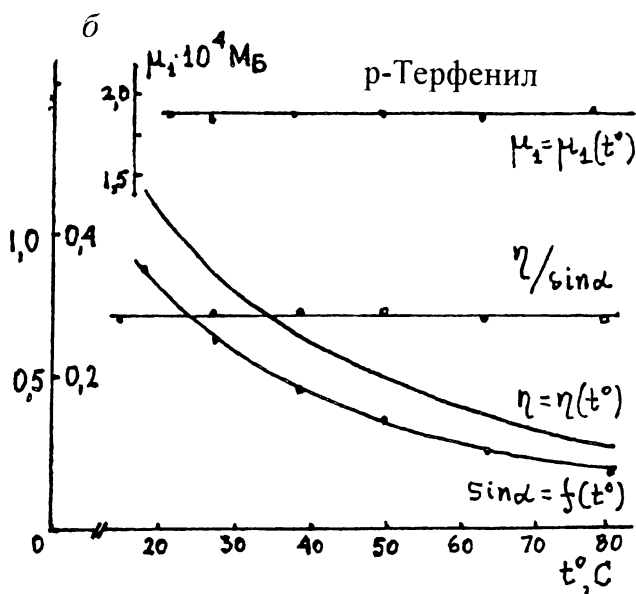
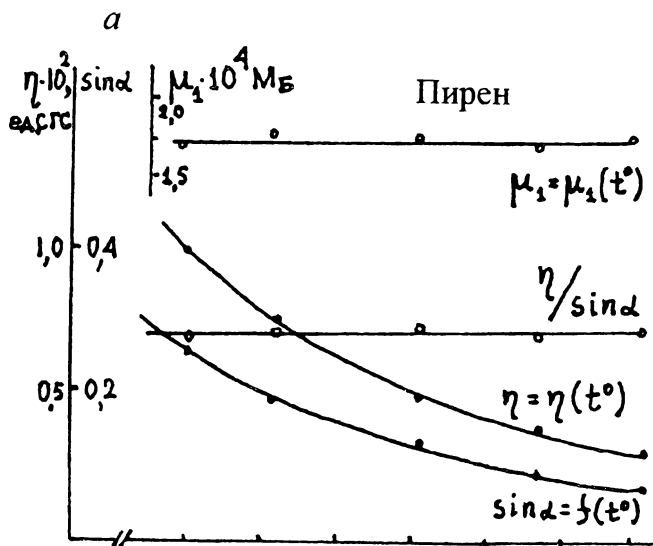
Таким образом, одна из трех частиц аромагнитна, при этом в рабочей кювете их насчитывается примерно $10^7 \div 10^8$ частиц. Можно утверждать поэтому, что само явление аромагнетизма является достаточно масштабным.

Заметим, что сделанные выводы дают оценку "по минимуму". В действительности доля аромагнитных кристалликов больше. Мы пренебрегли тем обстоятельством, что при больших значениях H оси кристалликов движутся более "кучно" и эффект модуляции сильнее, чем в более слабом поле, уже за счет этого фактора "кучности". То, что это так, видно из опытов, в которых частота вращения магнитного поля бралась меньшей, чем указанная. Оцененная доля аромагнитных кристалликов была большей.

2. Температурные опыты показали, что аромагнетизм не исчезает ни после *предварительного* охлаждения кристалликов до -196°C . ни после предварительного нагревания до 100°C .

Опыты в В-полях, произведенные в интервале температур $20 \div 100^\circ\text{C}$, показали, что у кристалликов, находящихся в поле, магнитные дипольные моменты остаются строго постоянными во всем указанном интервале температур. На рис. 74 приведены зависимости $\mu_1 = \mu_1(t^\circ)$ для нескольких исследованных ароматических веществ. При вычислении μ_1 использовалась формула (4), значения выбранных параметров опыта отвечали условию, при котором доминировал аромагнетизм. Измерение температуры осуществлялось при помощи термопары, встроенной внутрь кюветы.

Повышение температуры суспензии сопровождалось падением ее вязкости и, как следствие этого, уменьшением углов отставания частиц. Зависимости $\eta = \eta(t^\circ)$ и $\sin \alpha = f(t^\circ)$ также приведены на рисунках. В формуле (2) для вычисления μ_1 , вязкость η и $\sin \alpha$ входят в виде отношения $\eta/\sin \alpha$. Из рис. 74 видно,



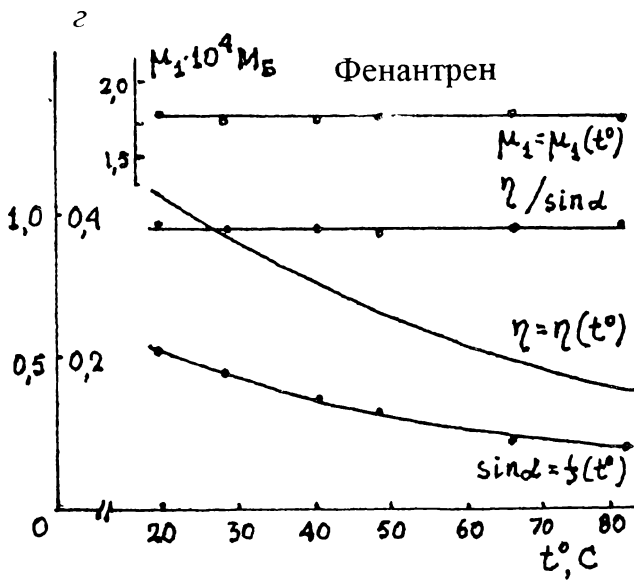
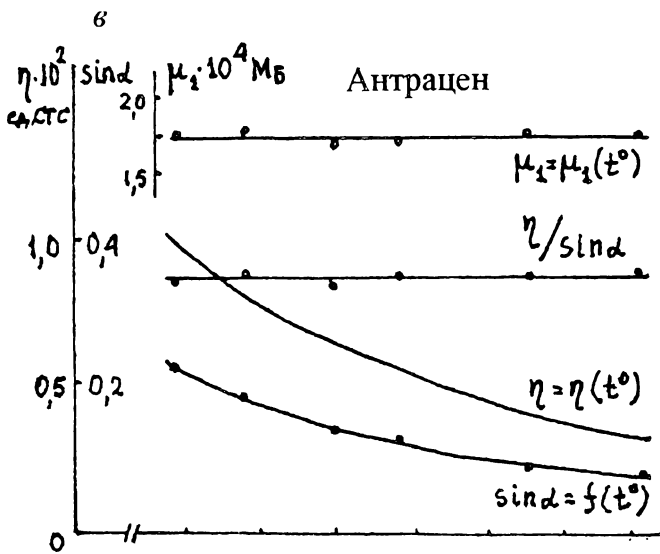


Рис. 74.

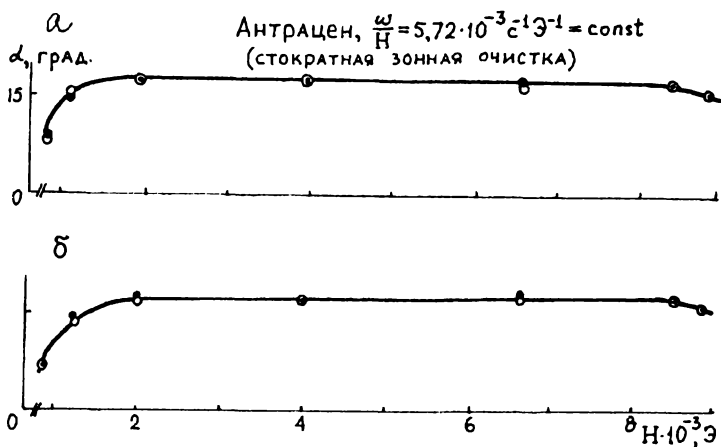


Рис. 75.

что это отношение в опыте сохраняется строго постоянным при изменении температуры, а следовательно, μ_1 оказывается совершенно не зависящим от температуры. Остальные величины в формуле (2) не зависят от температуры.

Итак, *аромагнетизм устойчив к температуре, по крайней мере до 100°C*. Отметим, что для фенантрена эта температура почти совпадает с точкой плавления.

3. Получасовое промывание исследуемой водной суспензии аргоном (для удаления кислорода, который, как известно, парамагнитен и может быть растворен в суспензии) не оказало абсолютно никакого влияния на величину μ_1 (рис. 75). Так, зависимость, представленная на рисунке *a* отражает ситуацию, когда углы α измерялись сначала при возрастании H от самых малых значений (зачерненные точки) до самых больших, а затем — в обратном направлении (светлые точки). На рисунке *b* исходной суспензии соответствуют зачерненные точки, а светлые — той же суспензии антрацена, но после 30-минутного прокачивания через нее газообразного аргона. (Парамагнетизм кислорода чисто спиновый и, как будет показано далее, не может объяснить природу аромагнетизма. Более того, присутствие парамагнитного кислорода в аромагнитных кристаллах было бы

сразу выявлено в опытах, которые мы выполнили, по исследованию спектров ЭПР.)

4. Магнитный постоянный момент аромагнитного микрокристаллика сохраняется неизменным независимо от магнитного поля — слабого или сильного, — в котором он находится. Рис. 75 также иллюстрирует этот факт.

5. Облучение лазерными пучками разных длин волн не оказывает влияния на аромагнетизм кристалликов.

6. Замена водной дисперсионной среды на другую, в том числе и на неполярную, никак не сказывается на аромагнетизме.

В заключение отметим, что не зависящий от знака поля вращательный момент, испытываемый кристалликом (диамагнитная ориентация, связанная с $\Delta\chi$), на порядок слабее в полях порядка 10^3 Э, чем аромагнитный вращательный момент в том же поле, и практически не наблюдаем. В полях напряженностью 10^4 Э диамагнитная ориентация на порядок сильнее аромагнитной и доминирует. Иными словами, постоянный аромагнитный момент, существующий без поля, на порядок больше наведенного диамагнитного момента в поле с $H = 10^3$ Э.

Интерес, вызванный открытым нами явлением аромагнетизма, побудил некоторых физиков наметить пути его физического истолкования. Прежде чем изложить нашу собственную точку зрения, приведем высказанные физиками соображения и дадим им оценку, основываясь на проделанных нами опытах.

§ 1. Некоторые предположения о возможной природе явления.

1. Академик В. Л. Гинзбург высказал предположение о том, что, возможно, в основе наблюдаемых нами явлений лежало проявление ядерного магнетизма поликонденсированных бензольных молекул. Было бы целесообразно проверить экспериментально такое предположение путем замены атомов водорода атомами дейтерия в используемых нами ароматических микрокристалликах, поскольку ядерный магнитный момент ядра атома дейтерия $\mu_d = 0,880 M_B$, в то время как ядерный магнитный момент протона $\mu_p = 2,793 M_B$, т.е. они различаются почти в три раза. Если допустить, что наблюдаемый на опыте у микрокристалликов ароматических веществ магнитный домен обусловлен существованием магнитного упорядочения этих ядерных моментов, то следует ожидать различных значений удельных (на одну молекулу) магнитных моментов в опытах с обычными и дейтерированными веществами.

Сделаем небольшое отступление, с тем, чтобы высказанное В. Л. Гинзбургом соображение не казалось априори нереалистичным.

На проявление ядерного магнетизма для случая конденсированной фазы, а именно — на ядерные магнитные свойства кристаллического ^3He указывается в монографии С.В. Вонсовского (Магнетизм микрочастиц. — М. Наука. 1973. 280с.). Необычность свойств кристаллического ^3He , как отмечает автор, заключается в том, что из-за малой массы атомов гелия и слабости их ван-дер-ваальсова взаимодействия они имеют относительно большую энергию нулевых колебаний, а величина среднеквадратичного отклонения в кристаллической фазе составляет примерно 30% от равновесного межатомного расстояния ближайших соседей в кристалле. Именно эти особенности кристалла привели к особенностям его ядерных магнитных свойств. В частности, в этом кристалле наблюдается относительно боль-

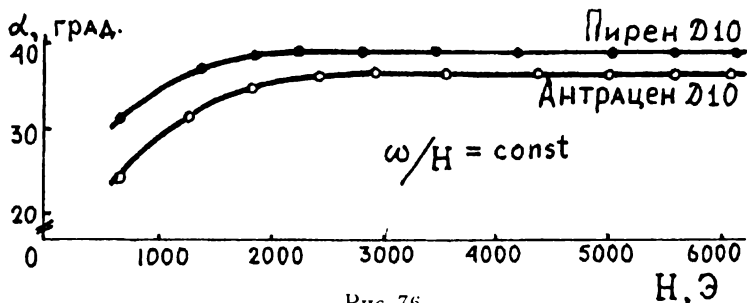


Рис. 76.

шая энергия обменного взаимодействия ядерных спинов, которая позволяет наблюдать эффекты упорядочения ядерных спинов при сверхнизких, но все же достижимых температурах. Анализируя все достижения теории и эксперимента в этой области исследования, автор монографии подводит итог: твердый ^3He является единственным ядерным парамагнетиком, в котором может возникнуть заметное ядерное спиновое упорядочение. (Заметим, что высказанные соображения были сделаны в 70-х годах.)

Дейтерированные антрацен (D10) и пирен (D10) были приготовлены в Институте высокомолекулярных соединений (авторы настоящей монографии признательны В.В. Зуеву за изготовление и предоставление этих веществ для исследования). Оба образца были дейтерированы более чем на 90%. Для приготовления из них микрокристалликов по методу замены растворителя (см. Часть I) были использованы дейтерированные этиловый ($\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$) и метиловый (CD_3OD) спирты, а в качестве дисперсионной среды — тяжелая вода D_2O . Опыты с этими веществами были выполнены как в полях магнитных прямоугольных импульсов (МП_1), так и во вращающихся магнитных полях (МВ_1). Сразу отметим, что в знакопеременных импульсных магнитных полях была отмечена значительная модуляция света частицами антрацена D10 и пирена D10, что указывает на наличие у частиц этих веществ постоянного магнитного момента.

Результаты исследований в МВ_1 -поле приведены на рис.76. Отчетливо наблюдаемое на графике $\alpha(H)$ плато при $\omega/H =$

const однозначно указывает не только на существование у частиц этих веществ постоянного магнитного момента, но и на его доминирующую роль в области значений напряженности магнитных полей, по крайней мере в интервале от 2500 Э до почти 6000 Э. Опыты в $MВ_1$ -поле, дополненные измерениями с использованием электрооптического тауметра, описанного в Части I, позволили получить значения удельных (на одну молекулу) магнитных моментов для обоих исследованных веществ. Значения этих моментов оказались равными $\mu_1 = 1,8 \cdot 10^{-4} M_B$, что совпадает со значениями μ_1 , полученными для всех ароматических веществ, исследованных ранее с обычными (водородными) бензольными кольцами (недейтерированными), в том числе и для обычных антрацена и пирена.

Таким образом, идею магнитного упорядочения ядерных моментов в этих веществах в условиях выполненных экспериментов следует считать несостоятельной.

2. Согласно представлениям, развиваемым Л. В. Иогансеном с сотрудниками (см. [44–46]), у тех молекул, с которыми мы имеем дело, существует возбужденный парамагнитный уровень; он находится на разной высоте у молекул с различным числом колец. К сожалению, на этих представлениях построить интерпретацию аромагнетизма нельзя и вот по каким причинам. Во-первых, всякий заполненный парамагнитный уровень атома или молекулы, вообще говоря, имеет магнитный момент порядка $1 M_B$. Во-вторых, аромагнитный момент μ_1 составляет примерно $1,8 \cdot 10^{-4} M_B$, следовательно, чтобы получить значения, даваемые опытом, доля молекул с термически заполненными парамагнитными уровнями должна составлять величину порядка $1/5000$. Иначе говоря, среднее расстояние между молекулами, находящимися в парамагнитном состоянии, должно быть порядка $17 \div 18$ постоянных решетки. Невероятно, чтобы при таких расстояниях могли образовываться домены. В-третьих, степень заполнения возбужденных парамагнитных уровней должна резко зависеть от температуры. Аромагнетизм в исследованном нами температурном интервале ($20 \div 100^\circ C$) совершенно не зависит от температуры.

Быть может, однако, существование уровней Иогансена (незаполненных) сказывается на том, что основной, бесспиновый уровень становится слабо парамагнитным через механизм Ван-Флека? (Это предположение было высказано нам В. Запасским.)

Но тогда этот момент должен был бы опять-таки сильно зависеть от высоты спинового уровня над основным, т.е. быть разным для молекул различных веществ; но момент μ_1 в пределах точности опыта одинаков у разных аромагнитных молекул. Кроме того, крайне сомнительно, что такой парамагнетизм может сам по себе привести к образованию домена.

3. Нам представляется, что поиск причины проявления как аромагнитного момента молекулы, так и аромагнитного момента кристалла в целом (т.е. аромагнитного домена), может быть предпринят только на уровне квантово-электродинамических представлений.

Выскажем по этому поводу некоторые соображения предположительного характера. Здесь можно было бы думать о флуктуациях электромагнитного поля вакуума, приводящих к флуктуациям орбитальных токов в ароматической молекуле, что вызвало бы раскомпенсацию магнитных моментов этих токов. (Отметим, что в рамках полуклассических представлений, несомненно не адекватных, но наглядных, перекося плоскостей π -токов на величину порядка одной угловой секунды был бы достаточен для появления аромагнитного момента молекулы порядка $10^{-4} M_B$.) С другой стороны, аромагнитный момент молекулы мог бы возникнуть как следствие нарушения четности. (Эта идея была высказана нам при обсуждении явления аромагнетизма академиком А. С. Давыдовым и О. А. Панкратовым, которых мы искренне благодарим за интерес к нашим исследованиям.) Впрочем, остается неясным, существует ли *молекулярный* аромагнитный момент, как постоянная стабильная величина и, таким образом, может ли он наблюдаться у отдельных молекул, например в газе. Может быть аромагнетизм существует лишь как *кооперативное* явление. Это значит, что имеется некий фактор, закрепляющий флуктуационный или виртуальный *молекулярный* аромагнитный момент в виде стабильного аромагнитного момента всего кристаллика в целом.

Какова же может быть природа этого фактора? Чисто магнитные взаимодействия между молекулами, конечно, исключаются (они, как известно, количественно "не проходят" даже в случае обычного ферромагнетизма), а для обменных взаимодействий нет "спиновой ситуации": аромагнетизм — это не спиновый магнетизм. Нам представляется возможным, что кооперативный фактор также следует искать на уровне квантовой элек-

тродинамики: в виде электромагнитных волн вакуума.

Приведем предположительную иллюстрацию этой идеи. Разложим совокупность волн вакуума на правые и левые циркулярно-поляризованные волны. Эти волны, пробегая по кристаллику, частично отражаются от его противоположных граней и частично превращаются в стоячие круго-поляризованные волны. Каждая правая и левая волны порождают два противоположных продольных магнитных поля. Эти поля взаимодействуют со случайными аромагнитными моментами молекул, стремясь их ориентировать вдоль векторов полей. Если *случайный* избыток однонаправленных моментов *случайно* ориентируется вдоль одного вида магнитного поля, скажем продольного поля правой волны, то энергия системы "диполи — правая волна" уменьшится, а энергия системы "диполи — левая волна" увеличится. В результате произойдет перераспределение интенсивности мод: левая волна ослабится, правая — усилится. Это увеличит энергию системы "диполи — правая волна", и ориентация моментов усилится, чтобы уменьшить энергию, и т.д. Возникнет самоподдерживающаяся система из ориентированных диполей (аромагнитных моментов молекул) и поддерживающих эту ориентацию правой круго-поляризованной волны. Заметим, что такая картина должна быть температуроустойчивой (в согласии с опытом). Естественно также думать, что шансы на установление стоячей волны меньше в большом кристаллике, чем в малом (в согласии с опытом). Понятно также, что при предварительном помещении кристалликов (в частности, больших), не приобретших постоянного аромагнитного момента в целом, в сильное магнитное поле, последнее может спровоцировать установление описанной картины спонтанного возникновения стабильного аромагнетизма. Это опять-таки согласуется с опытом.

В заключение еще раз отметим, что сделанные попытки интерпретации аромагнетизма, носят предварительный и предположительный характер. Оправданием этим попыткам служит необычный и неожиданный характер самого явления аромагнетизма и явная невозможность найти ему объяснение, опираясь на традиционные представления.

§ 2. Два вида аромагнитных частиц. Как мы видели, в суспензии аромагнитных кристалликов существует два рода частиц:

постоянные аромагнетики, частицы которых намагничены

спонтанно; их намагниченность не требует для своего поддержания внешнего поля \mathbf{H} и не зависит от него; величина ароманнитного момента в расчете на одну молекулу составляет $1,8 \cdot 10^{-4} M_B$.

индуцируемые аромагнетики; их намагниченность достигает насыщения во внешнем поле $H \leq 900 \text{ Э}$, при перемене знака внешнего поля намагниченность частицы меняет свой знак; ароманнитный момент в расчете на одну молекулу здесь практически такой же, как у постоянных аромагнетиков; будем далее называть их *насыщенными аромагнетиками*.

В свете развитых ранее представлений физическое различие между постоянными и насыщенными аромагнетиками заключается в следующем:

а) в постоянном аромагнетике имеется с самого начала простая, хорошо организованная система стоячих волн вакуума, поддерживающая однодоменную структуру из ароманнитных молекул или групп молекул;

б) в насыщенном аромагнетике система стоячих волн и сцепленная с ней ориентация ароманнитных молекул или групп требует для поддержания однодоменности внешнего магнитного поля \mathbf{H} ; при выключении поля системы волн и ориентация молекул становятся более разнообразными и не дадут общего для всей частицы домена. Если же поле H включить вновь, но с обратным знаком, то домен образуется снова, но с противоположным направлением общего момента: частица "перемагничивается".

От чего же зависит хорошо организованная однонаправленная система стоячих волн вакуума у тех или иных кристалликов в суспензии? Поскольку стоячие волны вакуума в кристаллике образуются при отражении волн от внутренних сторон его граней, необходимо полагать, что все зависит от формы кристаллика, или вернее — от формы его огранки. Заметим, что при получении суспензии частиц методом замены растворителя кристаллики получаются по большей части "неправильной" формы и не имеют симметричного и гладкого вида. При микроскопическом наблюдении и наложении поля \mathbf{H} легко видеть кристаллики, переворачивающиеся на 180° при смене знака поля \mathbf{H} (постоянные аромагнетики), и кристаллики, ориентирующиеся в поле \mathbf{H} независимо от его знака (индуцированно-насыщенные аромагнетики). Отличить же постоянные и насыщенные кристаллики аромагнетиков по их габитусу затруднительно.

1. Как показывают опыты, микрокристаллики целого ряда ароматических веществ, молекулы которых содержат "чистые" бензольные кольца, могут быть постоянными магнитами с весьма устойчивым магнетизмом, названным нами аромагнетизмом.

2. Доказательства существования аромагнетизма у таких микрокристалликов получены с помощью следующих трех независимых экспериментальных методов:

а) проводилось микроскопическое наблюдение аромагнитных кристалликов, находящихся в магнитном поле: установившаяся ориентация частиц в постоянном магнитном поле сменялась их переориентацией на 180° после выключения поля и последующей (после длительной паузы) смены направления его вектора напряженности на противоположное;

б) исследовались суспензии кристалликов, помещенные в знакопеременное поле магнитных прямоугольных импульсов: при каждой смене знака поля H возникали волны модуляции плоскополяризованного света, проходящего сквозь суспензию, что возможно только при существовании у частиц постоянного магнитного момента;

в) изучались суспензии мелкокристаллических частиц, помещенные во вращающееся магнитное поле: при определенных условиях угол отставания частиц, вращающихся вслед за магнитным полем, зависел только от отношения ω/H , что служит доказательством существования постоянного магнитного дипольного момента частиц и свидетельствует о его доминирующей роли по сравнению с анизотропией их магнитной восприимчивости.

3. Величина постоянного магнитного момента, отнесенного к одной молекуле (μ_1), составляет примерно $2 \cdot 10^{-4}$ МБ.

4. Аромагнетизм есть объемное свойство кристалликов аромагнитных частиц (объемы кристаллов в опытах отличались на пять порядков, при этом как для самых мелких, так и для самых крупных частиц значения μ_1 практически совпадают).

5. Необходимым условием существования аромагнетизма является плоская структура молекул и, следовательно, наличие в кристалле макроскопических плоскостей, в которых лежат плоскости молекул. Непланарные молекулы аромагнетизма не проявляют.

6. Ось постоянного аромангнитного момента всегда направлена вдоль оси наименьшей (отрицательной) диамагнитной восприимчивости.

7. Аромагнетизм устойчив к температуре. Опыты во вращающемся магнитном поле, произведенные в интервале температур от 20 до 100°C показали, что у кристалликов, находящихся в поле, аромангнитные моменты остаются строго постоянными во всем указанном диапазоне температур.

8. При замене в молекулах антрацена и пирена в бензольных кольцах атомов водорода атомами дейтерия значения удельных (на одну молекулу) магнитных моментов сохраняются. Это указывает на то, что магнитный домен у ароматических микрокристалликов не может быть объяснен существованием магнитного упорядочения ядерных моментов в этих веществах.

9. Представляется, что попытка объяснить возникновение как аромангнитного момента молекулы, так и аромангнитного момента кристаллика в целом (т.е. аромангнитного домена), может быть предпринята только на уровне квантово-электродинамических представлений.

10. Основной результат научных исследований авторов, обобщенных в представленной монографии, заключается в открытии и исследовании дипольных свойств малых частиц вещества:

Электрический гигантский постоянный дипольный момент:

1) существует у частиц любого вещества в полярной дисперсионной среде;

2) зависит от свойств дисперсионной среды и равен нулю в неполярной среде;

3) имеет поверхностную природу, т.е. пропорционален площади поверхности частицы.

Электрический домен:

образуется полярными молекулами дисперсионной среды, прилегающими к поверхности частицы; силы взаимодействия между ними, порождающие домен, — электростатические.

Магнитный постоянный дипольный момент:

1) существует у частиц простейших ароматических соединений;

2) не зависит от свойств дисперсионной среды;

3) имеет объемную природу, т.е. пропорционален объему частицы.

Магнитный домен:

образуется молекулами вещества самой частицы; силы взаимодействия между ними, приводящие к возникновению домена, порождаются стоячими волнами вакуума.

Указатель литературы

1. **Антонченко В.Я.** Микроскопическая теория воды в порах мембран. Киев: Наук.думка. 1983.
2. **Бабенков Е.Д.** Исследование структурообразования в процессе очистки воды. Дипольный момент коагулирующих частиц и прочность их фиксации в агрегатах // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. № 4. С. 760.
3. **Байбеков С.Н., Спартаков А.А., Толстой Н.А.** Спонтанная электрическая поляризация коллоидных частиц и пор, покрытых молекулами воды // Физика многочастичных систем. 1987. Вып. 11. С.3.
4. **Байбеков С.Н., Спартаков А.А., Толстой Н.А.** О спонтанном образовании "гигантского" электрического дипольного момента у коллоидных частиц и у пор в мембранах в водной среде. — Деп. в ВИНТИ N 6064 — В86, 25 авг. 1986. 22с.
5. **Берлин А.А., Вонсццкий В.А., Любченко Л.С.** Об эффекте локальной активации // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1962. № 7. С.1312.
6. **Биби́к Е.Е.** Эффекты взаимодействия частиц в дисперсных ферромагнетиках // Автореф. докт. дис. Л., 1971. 46с.
7. **Бимс Дж.В.** Двойное лучепреломление в электрическом и магнитном поле // Усп. физич. наук. 1933. Т.13, № 2. С.209.
8. **Борн М.** Оптика. Харьков. ОНТИ Украины 1937. 796с.
9. **Бонч-Бруевич А.М.** Простые схемы лабораторных генераторов прямоугольных электрических импульсов // Журн. теор. физики. 1952. Т.22. С.259.
10. **Боровик Е.С., Мильнер А.С.** Лекции по магнетизму. — Харьков: Харьковский ун-т. 1966. 360с.
11. **Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э.** Органические растворители. М.: ИЛ. 1958. 312с.
12. **Ван де Хюлст Г.С.** Рассеяние света малыми частицами. — М.: ИЛ. 1961. 536с.
13. **Войтылов В.В., Трусов А.А.** Дихроизм коллоидных систем в однородных электрических полях // Опт. и спект. 1978. Т.44, № 2. С.405.

14. Войтылов В.В., Трусов А.А. Теория метода изучения стационарных электрооптических явлений в дисперсных системах в однородных электрических полях // Коллоидн.журн. 1977. Т.39, № 2. С.258.
15. Войтылов В.В., Спартаков А.А., Толстой Н.А., Трусов А.А. Изучение постоянного электрического дипольного момента коллоидных частиц в полидисперсных коллоидах // Коллоидн.журн. 1981. Т.43, № 1. С.3.
16. Войтылов В.В., Спартаков А.А., Трусов А.А. Электрооптический метод определения функции распределения дихроичных коллоидных частиц по размерам, учитывающей их коэффициенты ослабления света // Опт. и спект. 1978. Т.44, № 3. С.604.
17. Войтылов В.В., Почтарева Т.В., Спартаков А.А., Трусов А.А. Электрооптический диффузионный метод определения функции распределения коллоидных частиц по размерам с учетом их коэффициентов ослабления света // Коллоидн.журн. 1978. Т.40, № 6. С.1085.
18. Войтылов В.В., Рудакова Е.В., Трусов А.А. Анизотропия электрической поляризуемости коллоидных частиц алмаза и анизалдазина в воде // Коллоидн.журн. 1978. Т.40, № 1. С.25.
19. Войтылов В.В., Толстой Н.А., Трусов А.А. Электрооптическое исследование электрических свойств коллоидов и его связь с теорией поляризуемости сфероидальной частицы // Коллоидн.журн. 1980. Т.42, № 6. С.1051.
20. Войтылов В.В., Трусов А.А. Изучение поляризуемости водного коллоида палыгорскита электрооптическим методом // Коллоидн.журн. 1985. Т.47, № 3. С.455.
21. Войтылов В.В., Спартаков А.А., Толстой Н.А., Трусов А.А. Постоянный электрический дипольный момент и анизотропия электрической поляризуемости частиц водного коллоида бензопурпурина // Коллоидн.журн. 1981. Т.43, № 3. С.440.

22. **Войтылов В.В., Рудакова Е.В., Спартаков А.А., Толстой Н.А. и др.** Электрооптические явления в лиофобных коллоидах. Развитие метода вращающегося поля // Коллоидн.журн. 1982. Т.44, № 1. С.107.
23. **Войтылов В.В., Толстой Н.А., Трусков А.А., Боровков С.П.** Влияние ионного состава дисперсионной среды на величину анизотропии электрической поляризуемости коллоидных частиц алмаза // Коллоидн.журн. 1981. Т.43, № 6. С.3.
24. **Волярович М.Р., Гуткин Е.И.** О расчете предельного напряжения сдвига суспензий с частицами, обладающими жестким дипольным моментом // Докл. АН СССР, 1962. Т.143. С.896.
25. **Волькенштейн М.В.** Строение и физические свойства молекул. — М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1955. 638с.
26. **Вонсовский С.В.** Магнетизм. — М.: Наука. 1971. 280с.
27. **Вуд В.** Исследование моделей простых жидкостей методом Монте-Карло // Физика простых жидкостей, экспериментальное исследование. — М.: Мир. 1973. С.275.
28. **Вукс М.Ф.** Электрооптические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. — Л.: Изд-во ЛГУ. 1984. 320с.
29. **Глазман Ю.М., Китанина Э.Л., Рудакова Е.В. и др.** Влияние октадециловых эфиров полиэтиленгликоля на величину жесткого дипольного момента коллоидных частиц иодистого серебра // Укр. хим. журн. 1971. Т.37, № 5. С.503.
30. **Глазман Ю.М., Китанина Э.Л., Сапон И.П. и др.** О влиянии неионногенных ПАВ на жесткий дипольный момент коллоидных частиц иодистого серебра // Коллоидн. журн. 1973. Т.35, № 2. С.348.
31. **Голуб Е.Л., Дворкин Г.А.** Соотношение между эффектами ДХ и ДЛП в некоторых растворах биологически важных макромолекул // Биофизика. 1964, № 9. С.545.
32. **Дворкин Г.А., Голуб Е.Л.** Двойное лучепреломление растворов дезоксирибонуклеиновой кислоты в электрическом поле // Биофизика. 1963. Т.8, № 3. С.301.

33. **Дерягин Б.В., Шулепов Ю.В.** О тангенциальной составляющей дипольного момента монослоя полярных молекул // Коллоидн.журн. 1976. Т.37, № 2. С.245.
34. **Духин С.С., Стоилов С.П.** О постоянном дипольном моменте коллоидных частиц в водном растворе // Годишник Софийск.ун-та, 1965/66. Т.60. С.81.
35. **Духин С.С., Шилов В.Н.** Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. — Киев: Наукова думка. 1972. 204с.
36. **Егоров П.А.** О механизме действия ультразвука на гидрофобные коллоиды // Коллоидн. журн. 1971. Т.33. С.834.
37. **Ермова Ю.А., Шилов В.Н.** Продольная поляризация непроводящих сфероидальных частиц в однородном постоянном электрическом поле // Коллоидн. журн. 1975. Т.37, № 4. С.635.
38. **Ермова Ю.А., Шилов В.Н.** Поперечная поляризуемость вытянутых сфероидальных частиц в растворе электролита в постоянном электрическом поле // Коллоидн. журн. 1975. Т.37, № 5. С.1090.
39. **Ефремов И.Ф., Дьяконова Э.Б., Спартаков А.А. и др.** О наличии постоянного электрического дипольного момента в ассоциатах полиметакриловой кислоты и поливинилового спирта // Высокомолек. соед. 1967. Т.9Б, № 6. С.441.
40. **Замалин В.И., Норман Г.Э., Филинов В.С.** Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. — М.: Наука. 1975. 228с.
41. **Иванов А.П.** Оптика рассеивающих сред. Минск: Наука и техника. 1969. 592с.
42. **Ивлев Л.С., Коростина О.М., Романов В.П.** Рассеяние света на телах произвольной формы // Проблемы физики атмосферы. — Л.: ЛГУ. 1976. Вып. 13. С.100.
43. **Инокути Х., Акамату Х.** Электропроводность органических полупроводников. — М.: ИЛ. 1963.
44. **Иогансен Л.В., Малов В.В., Бутусов О.В.** Модель коллективных π -электронных движений в молекулах // Опт. и спектр. 1976. Т.40. С.442.

45. Иогансен Л.В., Малов В.В., Бутусов О.В. Об уровнях энергии и орбитальных магнитных моментах ионов циклических молекул в моделях коллективных π -электронных движений // Журн. физ. хим. 1977. Т.51. С.1925.
46. Иогансен Л.В., Малов В.В. Конкуренция между расщеплениями Яна—Теслера и Зеемана для π -электронных синглетных термов циклических молекул // Журн. физ. хим. 1979. Т.53, № 7. С.1883.
47. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. — М.: Химия. 1974. 407с.
48. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т.1. — М.: Мир. 1978.
49. Куни Ф.М., Сторонкин Б.А. Броуновское вращение во внешних полях // Тр. по молекул. физике. 1977. Т.31. С.416.
50. Куни Ф.М., Мелихов А.А., Сторонкин Б.А. Трехмерная вращательная релаксация во внешних полях // Тр. по молекул. физике. 1978. Т.34. С.374.
51. Курбасов В.В. О соотношении между дихроизмом и степени поляризации в электрооптике коллоидов // Коллоидн. журн. 1964. Т.26. С.330.
52. Малов В.В., Бутусов О.В., Иогансен Л.В. Известия учебных заведений. Физика. — Томск: Томский ун-т. 1976. Вып.10. С.37.
53. Овчаренко Ф.Д., Маляренко В.В., Шилов В.Н. Исследование электропроводности суспензий и электроориентации коллоидных частиц // Коллоидн. журн. 1977. Т.39. С.73.
54. Осипов О.А. Справочник по дипольным моментам. — М.: Высшая школа. 1971. 213с.
55. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. — М.: Просвещение. 1973. 632с.
56. Петканчин И., Стоилов С., Вайкушева С. Влияние на върху електричната поляризуемост, електрокинетичния потенциал и стабилността на водни разтвори палигорскит // Годишник Софийск. ун-та, 1971/72. Т.66. С.271.

57. Потехин А.А. Свойства органических соединений. Справочник. — Л.: Химия. 1984. 520с.
58. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. — М.: Мир. 1985. Т.1. 543с., Т.2. 562с.
59. Радева П., Баран А.А., Духин С.С., Шилов В.Н. Кондуктометрические и электрооптические исследования двойного электрического слоя палочкообразных частиц палыгорскита // Коллоидн. журн. 1980. Т.42, № 4. С.686.
60. Рудакова Е.В. Электрооптические исследования коллоидов методом медленно вращающихся электрических полей // Автореф. канд. дис. — Л.: ЛГУ. 1983. 18с.
61. Сирота А.И., Хлебцов Н.Г. Применение двухфазного вращающегося поля прямоугольных импульсов для исследования электрооптического эффекта в коллоидах // Физика прочности, пластичности металлов и электродинамических явлений в ферритах. — Куйбышев. 1975. С.146.
62. Сирота А.И., Хлебцов Н.Г. Применение двухфазного П-поля для изучения электрооптического эффекта в дисперсных системах // Коллоидн. журн. 1977. Т.39, № 5. С.992.
63. Соколов С., Петканчин И., Стоилов С. Электрические свойства коллоидных растворов бензопурпурина // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. — М.: Наука. 1972. С.96.
64. Сосинский М.И. Изучение размеров и формы частиц в гидрозольх бентонита при помощи динамического и электрического двойного лучепреломления // Коллоидн. журн. 1952. Т.14. С.192.
65. Спартаков А.А., Толстой Н.А., Трусов А.А. Электрооптика бактерий и спонтанная поляризация воды, адсорбированной бактериями и белками // Опт. и спектр. 1966. Т.20. С.535.
66. Спартаков А.А. Жесткий электрический дипольный момент коллоидных частиц // Автореф. канд. дис. — Л.: ЛГУ. 1967. 18с.

67. **Спартак А.А.** Электрооптика и магнитооптика дисперсных систем // Автореф. докт. дис. — Л.: ЛГУ. 1988. 32с.
68. **Спартак А.А., Толстой Н.А.** Жесткий дипольный момент частиц аэрозоля // Журн. exper. и теор. физики. 1955. Т.29, № 3(9). С.385.
69. **Спартак А.А., Толстой Н.А., Байбеков С.Н.** Новый электрооптический метод, чувствительный только к постоянному дипольному моменту // Опт. и спектр. 1986. Т.61, № 5. С.1139.
70. **Спартак А.А., Толстой Н.А., Байбеков С.Н.** Магнитооптический метод определения формы частиц в суспензиях // Опт. и спектр. 1986. Т.60. С.1294.
71. **Спартак А.А., Толстой Н.А.** Магнитооптические методы доказательства существования постоянного магнитного момента у кристалликов ароматических веществ в водных суспензиях // Опт. и спектр. 1981. Т.51, № 3. С.391.
72. **Спартак А.А., Толстой Н.А.** Аромагнетизм // Опт. и спектр. 1988. Т.64, вып.5. С.1152.
73. **Спартак А.А.** Электрооптическое определение дипольного момента дисперсных частиц, не зависящее от анизотропии их электрической поляризуемости // Опт. и спектр. 1989. Т.66, вып.2. С.365.
74. **Стоилов С.** Электрооптические исследования электрических свойств коллоидных частиц // Изв. отд. хим. наук Болг. АН. 1969. Т.2. С.453.
75. **Стоилов С., Сокеров С.** Переходные процессы рассеянного света коллоидными растворами в электрическом поле // Изв. ин-та физико-химии Болг. АН. 1967. Т.6. С.143.
76. **Стоилов С.** Теория изменения интенсивности рассеянного света палочкообразными коллоидными частицами в электрическом поле // Изв. ин-та физико-химии Болг. АН. 1964. Т.4. С.155.

77. **Стоилов С., Сокеров С.** Влияние электрических полей на рассеяние света оптическими анизотропными, сильно вытянутыми коллоидными частицами // Изв.отд.хим.наук Болг. АН. 1969. Т.2. С.191.
78. **Стоилов С., Сокеров С., Петканчин И., Иброшев Н.** Электрическая поляризуемость и постоянный дипольный момент частиц бентонита и бактерий Коли в водной среде // Докл. АН СССР. 1968. Т.180, № 5. С.1165.
79. **Стоилов С.** Влияние электрических полей на рассеяние света коллоидным раствором в электрическом поле // Изв. ин-та физико-химии Болг. АН. 1967. Т.6. С.79.
80. **Стоилов С., Духин С.С.** Стационарная поляризуемость сильно вытянутых частиц, ориентированных по полю // Коллоидн. журн. 1970. Т.32, № 5. С.757.
81. **Стоилов С., Шелудко А., Чернов Р.** Экспериментальное исследование изменения интенсивности рассеянного света коллоидными растворами под действием электрического поля // Годишник Софийск. ун-та. 1963/64. Т.58. С.115.
82. **Стоилов С., Шилов В.Н., Духин С.С., Сокеров С., Петканчин В.** Электрооптика коллоидов. — Киев: Наук. думка. 1977. 200 с.
83. **Стивенс Ч.** Нейрон. Мозг. — М.: Мир. 1984. 128с.
84. **Сторонкин Б.А., Куни Ф.М.** Вращательная диффузия дисперсных частиц в сильных внешних полях // Коллоидн. журн. 1977. Т.39. С.1118.
85. **Сторонкин Б.А.** Ориентационная релаксация при сильном индуцированном дипольном взаимодействии с внешним полем // Т.И.Ф. 1979. Т.41. С.395.
86. **Сторонкин Б.А., Мелихов А.А., Куни Ф.М.** Электрическая релаксация дисперсных частиц во внешних полях // Коллоидн. журн. 1979. Т.41. С.289.
87. **Толстой Н.А., Ануфриев А.А., Дейнека П.Г. и др.** Вспышечное разгорание люминесценции // Опт. и спектр. 1961. Т.10. С.177.

88. Толстой Н.А., Спартаков А.А., Трусов А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н. Постоянный электрический дипольный момент бактерий и других коллоидных частиц в воде // Структура и роль воды в живом организме. — Л.: ЛГУ. Вып.2. 1968. С.72.
89. Толстой Н.А., Феофилов П.П. О некоторых электрооптических явлениях в коллоидах // Докл. АН СССР. 1949. Т.66. С.617.
90. Толстой Н.А., Феофилов П.П. Новый метод исследования релаксационных процессов и его применение к изучению некоторых физических явлений // Усп. физич. наук. 1950. Т.41, № 1. С.44.
91. Толстой Н.А., Спартаков А.А. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов: 2. Методика исследования в электрических полях прямоугольных импульсов первого рода и основные типы модуляционных кривых // Коллоидн. журн. 1966. Т.28, № 4. С.580.
92. Толстой Н.А., Спартаков А.А., Хилько Г.И., Шатилов А.В. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов // IV Всесоюз. конф. по коллоидной химии. Тезисы докл. — М.: Изд.-во АН СССР. 1958. С.17.
93. Толстой Н.А., Спартаков А.А., Хилько Г.И. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов: 1. Постановка проблемы, основные методы и результаты // Коллоидн. журн. 1960. Т.22. С.705.
94. Толстой Н.А., Спартаков А.А., Трусов А.А. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов: 5. Методика P_2 -поля. Дальнейшее доказательство поверхностной природы жесткого диполя коллоидных частиц // Коллоидн. журн. 1967. Т.29, № 4. С.584.
95. Толстой Н.А., Спартаков А.А., Трусов А.А. Электрооптический метод доказательства поверхностной природы жесткого электрического диполя произвольных коллоидных частиц в воде // Опт. и спект. 1966. Т.21, № 6. С.771.

96. Толстой Н.А., Спартаков А.А., Трусов А.А. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов: 3. Методика исследования электрооптического эффекта во вращающемся электрическом поле. Основы теории явления // Коллоидн. журн. 1966. Т.28, № 5. С.734.
97. Толстой Н.А., Китанина Э.Л., Трусов А.А. и др. Электрооптические свойства в лиофобных коллоидах: 8. Электрооптическое явление во вращающемся поле в случае полидисперсного коллоида // Коллоидн. журн. 1973. Т.35, № 3. С.497.
98. Толстой Н.А. О жестком дипольном моменте коллоидных частиц в воде // Докл. АН СССР. 1955. Т.100, № 5. С.893.
99. Толстой Н.А., Спартаков А.А., Трусов А.А., Хилько Г.И. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов: 4. Новое доказательство существования жесткого электрического дипольного момента коллоидных частиц. Оценка величины и направления диполя // Коллоидн. журн. 1966. Т.28, № 6. С.881.
100. Толстой Н.А., Спартаков А.А., Трусов А.А. Электрооптическое явление во вращающемся электрическом поле и жесткий электрический дипольный момент коллоидных частиц // Опт. и спектр. 1965. Т.19, № 5. С.826.
101. Толстой Н.А., Спартаков А.А., Трусов А.А., Шелкунова С.А. Постоянный электрический дипольный момент бактерий и бактериофагов // Биофизика. 1966. Т.11, № 3. С.453.
102. Толстой Н.А., Рудакова Е.В., Спартаков А.А., Трусов А.А. Электрооптическое явление во вращающемся поле в случае полидисперсного коллоидного раствора // Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. — М.: Наука. 1973. С.91.
103. Толстой Н.А., Китанина Э.Л., Рудакова Е.В. и др. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов: 6. Жесткий электрический дипольный момент частиц алмаза в спиртовых суспензиях // Коллоидн. журн. 1974. Т.36, № 1. С.82.

104. Толстой Н.А., Рудакова Е.В., Спартак А.А., Трусов А.А. Влияние дисперсионной среды на величину постоянного электрического дипольного момента на поверхности коллоидных частиц // Поверхностные силы в тонких пленках. — М.: Наука. 1979. С.97.
105. Толстой Н.А., Глазман Ю.М., Барам О.М. и др. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов: 7. Жесткий электрический дипольный момент частиц органоэполей сернистой ртути // Коллоидн. журн. 1974. Т.36, № 2. С.405.
106. Трусов А.А. Электрооптические исследования коллоидов и суспензий. — Автореф. докт. дис. — Л.: ЛГУ, 1981. 32с.
107. Цветков В.Н., Сосинский М.А. Вращающееся магнитное поле как метод исследования коллоидных систем // Коллоидн. журн. 1949. Т.11, № 3. С.197.
108. Цветков В.Н., Сосинский М.А. Изучение геометрических и магнитных свойств коллоидных частиц методами магнитного и динамооптического двойного лучепреломления // Журн. exper. и теор. физики. 1949. Т.19, № 6. С.543.
109. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. — М.: Наука. 1964. 397с.
110. Шатилов А.В. О рассеянии света диэлектрическими эллипсоидами, сравнимыми с длиной волны. 1 // Опт. и спектр. 1960. Т.9. С.86.
111. Шатилов А.В. О рассеянии света диэлектрическими эллипсоидами, сравнимыми с длиной волны. 2 // Опт. и спектр. 1960. Т.9, вып.2. С.233.
112. Шилов В.Н. Применение термодинамики необратимых процессов к теории ориентационных эффектов в дисперсных системах во внешних электрических полях // Докл. АН СССР. 1971. Т.200. С.1161.
113. Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде. — М.: Гостехиздат. 1951. 288с.
114. Шпольский Э.В. Электрооптические явления в коллоидах // Усп. физич. наук. 1945. Т.27. С.96.

115. **Шулейкин В.В.** Физика моря. — М.: Изд-во АН СССР. 1941.
116. **Шулепов Ю.В., Дерягин Б.В.** О полидоменной структуре поляризации поверхности // Коллоидн. журн. 1976. Т.38. С.1143.
117. **Abraham F.F.** Monte-Carlo simulation of physical cluster of water molecules // J. Chem. Phys. 1974. Vol.61. P.1221.
118. **Beilsteins.** Handbuchs der organischen Chemie. Berlin: Springer. 1941.
119. **Benoit H.** Theorie de l'effet Kerr d'une solution soumise a une impulsion electrique rectangulaire // Ann. Phys. 1949. Vol.229. P.30.
120. **Benoit H.** Etude du tempes de relaxation de l'effet Kerr en courant alternatif // J. Chem. Phys. 1952. Vol.49. P.517.
121. **Benoit H.** Contribution a l'etude de l'effet Kerr presente par les solutions diluees de macromolecules rigids // Ann. Phys. 1951. Vol.6. P.561.
122. **Benoit H.** Theorie de l'effet Kerr d'une solution soumise a une impulsion electrique rectangulare // Ann. Phys. 1949. Vol.228. P.1716.
123. **Bergholm C., Bjornstahl Y.** Elektrische Doppelbrechung in Kolloiden // Physik. Z. 1920. Bd21. S.137.
124. **Blumer H.H.** // Z. Phys. Strahlungsdiagramme kleiner dielektrischer kugeln. 1925. Bd32. S.119, 1926. Die Zerstreuung des Lichtes an Kleinen Kugeln. Bd38. S.920.
125. **Broun B.L., Gennings B.B., Plummer H.** Electrooptic birefringence and scattering of lectrozite suspensions // Appl. Opt. 1960. Vol.8. P.2029.
126. **Cedra C.M., Foistes R.T., Mason S.G.** Experimental observation of electrooptical phenomena in fibrated suspension // J. Colloid and Int. Sci. 1981. Vol.82. P.577.
127. **Cotton A., Mouton H.** Mesure absolue de la birefringence magnetique de la nitrobensense // C.R. Acad. Sci. Paris. 1910. Vol.151. P.862.
128. **Cotton A., Mouton H.** Sur la birefringence magnetique des liquides pur // J. Phys. 1911. Vol.1. P.5.
129. **Creve I., Bloh I.** Transient electric birefringence of T-bacteriophages 1.T4B in the absence of tryptopan and fiberbes T4 particles // Biopolimers. 1973. Vol.12. P.2607.

130. **Creve I.** An electrooptic study of the tail fiber extrusion of bacteriophages T4: Thesis. — Amsterdam. 1972. P.125.
131. **Dave M.I., Mehra I.V., Shah H.S., Desai I.N.** Optical transmission and birefringence of colloidal Fe_3O_4 in a magnetic field // Indian J. Pure Appl. Phys. 1968. Vol.6. P.364.
132. **Debye P.** Light scattering in solutions // Appl. Phys. 1944. Vol.15. P.338.
133. **Derjaguin B.V., Shulepov Y.V.** Spontaneous polarization and adsorption monolayer of polar molecules // Surf. Sci. 1979. Vol.81. P.149.
134. **Diesselhorst H., Freundlich H., Leonhardt W.** Elster-Geitel-Festschrift, Freider. — Braunschweig: Vieweg and Sohn. 1915. P.453.
135. **Dukhin S.S., Stoylov S.P.** On the permanent dipole moment of colloidal particles in water solutions // J. Sofia University. 1965-66. Vol.60. P.81.
136. **Eley D.D., Parfitt G.D., Perry M.N., Taysum D.H.** The semiconductivity of organic substances. Part II // Trans. Farad. Soc. 1953. Vol.49. P.79.
137. **Fairey R.C., Jennings B.R.** Electrooptical study of the effect of surfactant on Attapulgitte Clay Sol. Study // J. Colloid and Int. Sci. 1982. Vol.1. P.85.
138. **Bernego J., Roux B., Herbage D.** Electric birefringence // Plenum Press. 1979. N° 4. P.219.
139. **Fredericq E., Houssier C.** Electric dichroism and electric birefringence. — Oxford: Clarendon Press. 1973. P.219.
140. **Gans R.** // Ann. Phys. 1920. Vol.62. P.331.
141. **Grodde K.M.** Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten // Z.Phys. 1938. Bd 39. H.22. S.772.
142. **Heller W.** The origin and the complications of electric double refraction and the electric dihydroism in dilute dispersed system // Rev. Mod. Phys. 1942. Vol.14. P.390.
143. **Holcomb D.H., Tinoco J.I.** Electrical birefringence at high fields // J. Phys. Chem. 1963. Vol.67. P.2691.
144. **Inokuchi H.** The electrical conductivity of the condensed polynuclear aromatic compounds // Bull. Chem. Soc. Japan. 1951. Vol.24. N° 5. P.222.

145. **Inokuchi H.** Semi- and photo-conductivity of molecular single crystals. Anthracene and pyrene. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1956. Vol.29. N° 1. P.131.
146. **Jennings B.R., Jerrard H.J.** Light scattering by poly- γ -glutamate solution subjected to electric fields // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol.69. P.2817.
147. **Jennings B.R., Jerrard H.J.** A light scattering study of tobacco mosaic virus solutions when subjected to electric fields // *J. Phys. Chem.* 1966. Vol.44. P.1291.
148. **Jennings B.R.** Introduction to modern electrooptics. NATO Adv. Study Inst. Ser.B. 1981. B64. P.61.
149. **Jennings B.R., Morris V.I.** Light scattering by bacteria: 2. Size and electrical properties of b. "Coli" // *J. Colloid and Int. Sci.* 1974. Vol.49. P.89.
150. **Jobst G.** Zur Farbentheorie kolloidaler metallsuspensionen // *Ann. Phys.* 1925. Vol.76. N° 8. P.863; Diffuse Strahlung dielektrischen Kugeln im Grenzfalle daß Kugelmateriale und umgebendes Medium fast gleiche Brechungsindices haben. 1925. Vol.78. N° 18. P.137.
151. **Kacs H.H.** Bestimmung elektrischer momente suspendierter Teilchen // *Kolloiden Z.* 1970. Bd 239. H.2. S.692.
152. **König H.** Magnetischen Doppelbrechung organischer Flüssigkeiten und ihrer Dämpfe // *Ann. Phys.* 1938. Bd 31. H.3. S.289.
153. **Kruyt H.R.** Über das Vanadinpentoxydsol // *Kolloiden Z.* 1916. Bd 19. S.161.
154. **Kuhn W., Kuhn H., Bucher P.** // *Ergebn. exact Naturwiss.* 1951. Bd 25. S.1.
155. **Langevin P.** Sur les birefringences electrique et magtétique // *C.R. Acad. Sci. Paris.* T.151. P.475.
156. **Muller H.** Electro-optical effects in colloids // *Phys. Rev.* 1939. Vol.55. N° 5. P.508.
157. **Love A.E.H.** // *Proc. Lond. Math. Soc.* 1899. Vol.30. P.308.
158. **Möglich F.** Beugungserscheinungen an Körpern von ellipsoidischer Gestalt // *Ann. Phys.* 1927. Vol.83. S.609.
159. **Martin F.B., Lalanne J.R.** Agreement between depolarized rayleigh scattering and optical Kerr-effect induced by Q switched and optical waves in some liquides // *Phys. Rev.* 1971. Vol.4A. P.1275.

160. **Matuevis H.** // Surface Colloid Sci. 1976. Vol.8. Chapter 2. P.106, 107, 126, 129, 173, 176, 185, 192.
161. **Meslin G.** Sur le signe du dichroïsme électrique et du dichroïsme magnétique // J. Phys. 1908. T.7. P.856.
162. **Metropolis N., Rosentbluth M., Rosentbluth A., Teller E., Teller A.** Equation of state calculation by fast computing machines // J. Chem. Phys. 1953. Vol.21. № 6. P.1087.
163. **Mie G.** Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // Ann. Phys. 1908. Vol.25. № 3. P.377.
164. **Morris V.J., Jennings B.R.** Reduced electric dipole moments and polarizabilities of rigid colloids from electric birefringence data // J. Colloid and Int. Sci. 1978. Vol.66. P.313.
165. **Mueller H.** Electrooptical effects in bentonite colloids // Phys. Rev. 1939. Vol.55. P.792.
166. **Mueller H., Sakmann B.** A new electrooptical effect // Phys. Rev. 1939. Vol.56. P.615.
167. **Nauk I.G., Desai I.N.** Magnetic and optical properties of ultramicroscopic crystals // Indian J. Pure Appl. Phys. 1964. Vol.13. P.27.
168. **Northrop D.C., Simpson O.** Electronic properties of aromatic hydrocarbons // Proc. Roy. Soc. 1956. A234. № 1196. P.124, 136.
169. **Norton F.J.** Influence of frequency on the electrooptical effect in colloids // Phys. Rev. 1939. Vol.55. P.668.
170. **O'Konski C., Ioshioka 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. Vol.63. P.1556.
171. **O'Konski C., Halthner A.** Characterization of the monomer and dimer of tobacco mosaic virus by transient birefringence // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol.78. P.3604.
172. **O'Konski C., Halthner A.** A study of electric polarisation in polyelectrolyte solutions by means of electric birefringence // J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol.79. P.5634.
173. **O'Konski C., Zimm B.** New method for studying electrical orientation and relaxation in aqueous colloids. Preliminary results with tobacco mosaic virus // Sci. 1950. Vol.111. P.113.

174. O'Konski C., Pytkowich R.M. Electric properties of macromolecules: 2. Evidence for a permanent dipole moment in the rib grass strain of tobacco mosaic virus // J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol.79. P.4815.
175. Puillette M. Recherches experimentales sur les effect Kerr induits par une onde lumineuse // Ann. Phys. 1969. Vol.4. P.671.
176. Parsons J.D. A statistical theory of orientational ordering at the free surface of a liquid of ellipsoidal molecules // Molec. Phys. 1981. Vol.42. N° 4. P.951.
177. Peterlin A., Stuart H. Über den Einfluss der Rotation-sbe hinderung und der Anisotropie des inneren Feldes auf die Polarization von Flüssigkeiten // Z. Phys. 1939. Bd 113. H.78. S.663.
178. Peterlin A., Stuart H. Über die Bestimmung der Größe und Form sowie der submikroskopischen Teilchen mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung // Z. Phys. 1939. Bd 112. S.129.
179. Peterlin A., Stuart H. Doppelbrechung insbesondere Künstliche Doppelbrechung // Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. — Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1943. Bd 13. S.10.
180. Pick H., Wissman W. Elektronenleitung von Naphthalin-Einkristallen // Z. Phys. 1954. Bd 138. 436.
181. Rayleigh D.W. On the incidence of aerial and electric waves upon small obstacles in the form of ellipsoids or elliptic cylinders and on the passage of electric waves through circular aperture in a conducting screen. // Phil. Mag. 1899. Vol.44. P.28.
182. Rayleigh D.W. On the diffraction of light by spheres of small relative index // Proc. Roy. Soc. 1914. Vol.A90. P.219.
183. Ravey J.C. Transient light scattering case of larger or anisotropic particles // J. Chem. Phys. 1974. Vol.59. P.5221.
184. Reihl N. // Ann. Phys. (6). 1957. Vol.20. P.93.
185. Shah M.I. Electric birefringence theory // J. Phys. Chem. 1963. Vol.67. P.2215.
186. Shah M.I., Desai I.N., Nauk I.G. Optical transmission through dispersions of graphite in a magnetic field // Indian J. Pure Appl. Phys. 1968. Vol.6. P.282.

187. **Shah M.I., Hart C.M.** Investigation of the electrooptical birefringence of polydisperse bentonite suspensions // J. Rev. Develop. 1963. Vol.7. P.44.
188. **Stillinger F.H., Rahman A.** Improved simulation of liquid by molecular dynamics // J. Chem. Phys. 1974. Vol.60. P.1545.
189. **Spartakov A.A., Feleke A.** Electrooptical method of determination of the permanent dipole moment of colloidal particles // Sinet News Letter. 1983. Vol.6. P.2.
190. **Spartakov A.A., Feleke A.** Investigation of the electrooptical effect in colloids in the electric field of rectangular pulses // Sinet News Letter. 1984. Vol.7. P.1.
191. **Stevens Ch.F.** Interaction between intrinsic membrane protein and electric field: An approach to studying nerve excitability // Biophys. J. 1978. Vol.22. P.295.
192. **Stoylov S.** Colloid electrooptics, electrically induced optical phenomena in disperse systems // J. Colloid Int. Sci. 1971. Vol.3. P.45.
193. **Stoylov S.** Light scattering by colloid solution in an electric field: 1. Theory of the effect for rodlike particles // Collect. Czech Chem. Com. 1966. Vol.31. P.2866.
194. **Stoylov S.** Light scattering by colloid solution in an electric field: 2. Evaluation of experimental results and check of the theory // Collect. Czech Chem. Com. 1966. Vol.31. P.3053.
195. **Stoylov S., Sokerov S.** Light scattering by large slightly anisodiametric particles // Europ. Pol. J. 1970. Vol.6. P.1125.
196. **Stoylov S., Sokerov S.** Transient electric light scattering: 1. Method for determination of the rotational diffusion constant // J. Colloid and Int. Sci. 1967. Vol.24. P.235.
197. **Stratton J., Houghton H.G.** A theoretical investigation of the transmission of light through fog // Phys. Rev. 1931. Vol.38. P.159.
198. **Sutera S.P., Boylan C.W.** A nearly monodisperse population of prolate ellipsoidal particles potentially useful for colloidal research // J. Colloid Int. Sci. 1980. Vol.73. P.295.
199. **Tcsvetkov V.N.** Die optischen eigenschaften anisotrop-flüssiger schichten im rotierenden Magn. feld // Acta Physicochimica. 1939. T. 11, № S. P.537.
200. **Tcsvetkov V.N.** // Acta Phys. Chem. URSS. 1939. Vol.11. P.537.

201. **Thurston G.B., Bawling D.L.** The frequency dependence of the Kerr-effect for suspensions of rigid particles // J. Colloid Int. Sci. 1969. Vol.30. P.34.
202. **Tinako I.Jr.** The dynamic electrical birefringence of rigid macromolecules // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol.77. P.4486.
203. **Weber R.** Berechnung der Strenlichtflunction für teilweise orientierte stabchenformige Teilchen // Chem. Acta. 1954. Bd 37. S.1921.
204. **Wippler C.** Etude theorique de la diffusion de la lumiere par des sols de battonets orientes // J. Chim. Phys. 1954. Vol.51. P.122.
205. **Watts R.O.** Monte-Carlo etudies of liquid water // Mol. Phys. 1974. Vol.28. P.1069.
206. **Yukhnovsky I.R., Shulepov Yu.V.** Collective variables method and theory of the spontaneous polarization of the absorbed monolayer of polar molecules // Kiev, 1983. 40p (Preprint Acad. Sci. Uk.SSR. Inst. Theor. Phys.; 83-103E).
207. **Zonntag Hans.** Lehrbuch der Kolloid Wissenhaft. — Berlin, 1977. 180s.

•

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Часть I. Электрооптика дисперсных систем.....	5
Раздел 1. Линейные поля.....	5
Глава 1. Дисперсии — объекты, исследуемые методами электро- и магнитооптики.....	5
§ 1. Роль броуновского движения.....	7
§ 2. Роль взаимодействий.....	8
§ 3. Количественные факторы.....	8
§ 4. Побочные явления.....	9
§ 5. Полидисперсность и полиморфность.....	9
§ 6. Оптические явления.....	10
§ 7. Основной электрооптический опыт.....	11
§ 8. Постоянный электрический дипольный момент — фундаментальное свойство диспергированных час- тиц.....	17
Глава 2. Методика исследований электрооптических явлений в коллоидах в электрических полях прямоугольных им- пульсов первого рода и основные типы модуляционных кривых.....	21
§ 1. Общая схема установки.....	21
§ 2. Кювета с электродами.....	23
§ 3. Приемная часть.....	23
§ 4. Генератор импульсов.....	28
§ 5. Нагревание исследуемых растворов.....	29
§ 6. Независимость формы кривой модуляции света от поверхности электродов.....	29
§ 7. Распространенность электрооптического эффекта..	31
§ 8. Основные типы кривых модуляции света.....	35
§ 9. Сложные модуляционные кривые.....	37
§ 10. Влияние частоты П-импульсов на форму модуляци- онной кривой.....	42
§ 11. Влияние длины волны света на форму модуляцион- ной кривой.....	43
§ 12. Влияние других факторов на кривую модуляции света.....	48
§ 13. Модуляция света частицами аэрозоля.....	51
§ 14. Приготовление коллоидов.....	52

Глава 3. Методика исследования электрооптических явлений в коллоидах в электрических полях прямоугольных импульсов второго рода	56
§ 1. Схема установки	56
§ 2. Определение времени дезориентации дисперсных частиц методом P_2 -поля	57
§ 3. Роль фактора формы при определении времени дезориентации частиц	60
Глава 4. Скрещенное поле в электрооптике	64
§ 1. Сущность метода скрещенных полей	64
§ 2. Экспериментальная реализация метода скрещенных полей для коллоидов	66
§ 3. Модуляционные эффекты	70
§ 4. Определение величины постоянного диполя методом скрещенных электрических полей	73
Выводы к разделу 1 "Линейные поля"	77
Раздел 2. Вращающиеся поля	80
Глава 1. Методика исследования электрооптических явлений во вращающемся электрическом поле и основные экспериментальные результаты	80
§ 1. Основы метода и схема установки	81
§ 2. Устройство кюветы	82
§ 3. Генератор трехфазного поля	83
§ 4. Трехфазный усилитель мощности	83
§ 5. Метод измерения угла отставания	86
§ 6. Основы теории явления	87
§ 7. Экспериментальное доказательство существования и доминирующей роли постоянного диполя частиц методом В-поля	90
§ 8. Направление постоянного дипольного момента	95
§ 9. Оценка величины постоянного диполя	97
§ 10. Поверхностная природа постоянного дипольного момента коллоидных частиц	100
Глава 2. Методика исследования электрооптических явлений в медленно вращающихся электрических полях	111
§ 1. Схема установки для исследования электрооптических явлений в медленно вращающихся электрических полях первого и второго рода	112

§ 2.	Результаты исследования ряда коллоидных дисперсий в медленно вращающихся V_1 - и V_2 -полях. Оценка величины постоянного дипольного момента.....	114
§ 3.	Определение расположения осей постоянного дипольного момента, анизотропии электрической поляризуемости и оси анизотропии экстинкции относительно длинной геометрической оси коллоидной частицы методами V_1 - и V_2 -полей.....	118
§ 4.	Применение методов V_1 - и V_2 -полей для изучения влияния концентрации электролита на электрооптические явления в коллоидах.....	120
Глава 3.	Раздельное измерение электрического дипольного момента и анизотропии электрической поляризуемости коллоидных частиц во вращающихся электрических полях с осцилляциями. Метод V_3 -поля.....	125
§ 1.	Метод V_3 -поля.....	125
§ 2.	Техническая реализация метода.....	127
§ 3.	Экспериментальные результаты.....	129
§ 4.	Критика альтернативного объяснения результатов опытов, из которых доказывается существование постоянного диполя коллоидных частиц.....	131
Выводы к разделу 2 "Вращающиеся поля".....		133
Раздел 3.	Применение метода Монте-Карло для изучения спонтанной электрической поляризации коллоидных частиц и пор, покрытых молекулами воды.....	136
Глава 1.	Доказательства существования спонтанной поляризации на моделях коллоидных частиц и пор, полученные в численном эксперименте.....	136
§ 1.	Общие соображения о спонтанной поляризации полярных молекул на поверхности частицы.....	136
§ 2.	Модель дипольных палочек с заданными наклонами.....	141
§ 3.	"Обратные" коллоидные частицы (поры) в модели с палочками заданного наклона.....	146
§ 4.	Модели частиц, покрытых "реальными" молекулами воды.....	152
§ 5.	Модель "обратных частиц", высланных "реальными" молекулами воды.....	160
§ 6.	Обсуждение результатов, полученных для пор.....	163
Выводы к разделу 3 "Применение метода Монте-Карло для изучения спонтанной электрической поляризации коллоидных частиц и пор, покрытых молекулами воды".....		164

Часть II. Магнитооптика..... 170

Глава 1. Микроскопическое наблюдение аромагнитных кристалликов, находящихся в магнитном поле..... 170

§ 1. Прямое визуальное доказательство аромагнетизма. 172

§ 2. Оценка величины постоянного аромагнитного момента у различных кристалликов 174

Глава 2. Магнитооптическое явление в поле прямоугольных магнитных импульсов..... 176

§ 1. Реализация метода магнитных прямоугольных импульсов (П-импульсов первого рода)..... 177

§ 2. Экспериментальное доказательство существования постоянного магнитного момента у ароматических кристалликов в суспензиях методом МП₁-полей.... 179

Глава 3. Магнитооптическое явление во вращающемся магнитном поле..... 182

§ 1. Магнитное вращающееся поле 182

§ 2. Схема установки для исследования магнитооптических явлений во вращающемся магнитном поле (метод MB₁-поля) 183

§ 3. Метод осциллирующего вращающегося магнитного поля (метод MB₂-поля) 185

§ 4. Реализация MB₂-поля и результаты опытов 186

Глава 4. Экспериментальные результаты (методы MB₁- и MB₂-полей) 189

§ 1. Ароматические кристаллические вещества, использованные в магнитооптических исследованиях. Приготовление дисперсий. Степень чистоты..... 189

§ 2. Доказательство существования постоянного магнитного момента у кристалликов ароматических веществ в суспензиях 195

§ 3. Оценка величины постоянного магнитного момента ароматических кристалликов в суспензиях, полученная из опытов с MB₁-полями. Доказательство объемной природы аромагнетизма..... 199

§ 4. Об аномальных точках зависимостей $\alpha(H)$ на аромагнитном плато при $H \rightarrow 0$ 200

§ 5. Расположение геометрических и магнитных осей аромагнитных частиц..... 202

§ 6. Магнитооптический метод определения формы частиц в суспензиях..... 203

§ 7. Магнитооптический эффект в В-поле и фазовые переходы в ароматических кристалликах	205
§ 8. Чувствительность магнитооптического метода	206
§ 9. Влияние различных факторов на аромагнетизм	208
Глава 5. О физической природе аромагнетизма	214
§ 1. Некоторые предположения о возможной природе явления	214
§ 2. Два вида аромагнитных частиц	218
Общие выводы к части II "Магнитооптика"	220
Указатель литературы	222

Научное издание

*Никита Алексеевич Толстой,
Анатолий Андреевич Спартакос*

ЭЛЕКТРООПТИКА И МАГНИТООПТИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Редактор *Т. В. Мызникова*

Лицензия ЛР №040050 от 15.08.96 г.

Подписано в печать 17.12.96. Формат 60×84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,18. Усл. кр.-отт. 14,31. Уч.-изд. л. 12,94. Тираж 300 экз. Заказ 225. Издательство СПбГУ. 199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9.

Участок оперативной полиграфии типографии Издательства СПбГУ.
199061, С.-Петербург, Средний пр., 41.
