

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ

Э. В. Шпольский

1. Известно, что прозрачные изотропные тела под действием электрического поля становятся двоякопреломляющими с оптической осью, параллельной направлению поля (эффект Керра). Если поэтому поместить исследуемое вещество в плоский конденсатор и пропустить через него пучок света, линейно-поляризованный николем с плоскостью колебаний, составляющей 45° с направлением поля, то выходящий пучок окажется поляризованным эллиптически. Эллиптическая поляризация наблюдается потому, что компоненты с колебаниями, параллельными полю и перпендикулярными к нему, распространяются с различной скоростью; вследствие этого в выходящем пучке обнаруживается разность фаз между этими взаимно-перпендикулярными компонентами:

$$\varphi = 2\pi \frac{(n_p - n_n)l}{\lambda}, \quad (1)$$

где n_p и n_n — показатели преломления обыкновенной и необыкновенной компонент, l — длина пути света и λ — длина волны. Двойное преломление может быть положительным или отрицательным в зависимости от знака разности показателей преломления $n_p - n_n$. Опыт показал, что сдвиг фазы с большой точностью пропорционален квадрату напряженности электрического поля. Характерной для эффекта является постоянная Керра B , которая определяется электрооптическими свойствами самого вещества

$$B = \frac{n_p - n_n}{\lambda E^2}. \quad (2)$$

Величина этой константы для чистых веществ очень мала. Наибольшую величину она имеет у жидкостей, но и в этом случае её порядок величины $10^{-8} - 10^{-5}$, например:

	$B \cdot 10^7$
Бензол	0,60
Сероуглерод	3,21
Хлороформ	3,46
α -монобромнафталин	10
Нитротолуол	123
Нитробензол	220

В недавнее время выяснилось, что большинство коллоидов и суспензий, а также некоторые белковые соединения обнаруживают огромный электрооптический (а также магнитооптический) эффект. Постоянная Керра в этих случаях превосходит таковую для нитробензола в 10^3 — 10^7 раз. В то время, как для получения сдвига фаз в 2π в случае нитробензола требуются поля, приближающиеся к пробивному напряжению, и очень большие длины пути, — в упомянутых аномальных случаях получаются разности фаз, в несколько раз превосходящие 2π в полях порядка 100 V/cm (или в 1000 гаусс для магнитооптического эффекта) и при длине пути всего в немного сантиметров. Из таких аномальных в электрооптическом отношении веществ замечательны коллоидные растворы пятиоксида ванадия, растворы белков вируса мозаичной болезни и в особенности коллоидные растворы бентонита² (бентонит — особого рода глина, встречающаяся в большом количестве также и у нас в СССР). Ввиду того что замечательные электрооптические свойства коллоидных растворов и белков представляют выдающийся интерес с самых разнообразных точек зрения, в том числе и с практической, мы изложим в дальнейшем результаты работ в этом направлении, выполненных американским физиком Г. Мюллером в Массачусетском технологическом институте. Результаты этих работ опубликованы пока, главным образом, в виде коротких предварительных сообщений. Однако, метод исследования и применение бентонита для исследования электрических полей описаны полностью.

2. Многие из коллоидов, обнаруживающих аномально высокие значения постоянной Керра, непригодны для практических применений по следующим причинам⁴: а) они недостаточно прозрачны; б) эффект Керра в этих коллоидах обнаруживает насыщение и несмотря на то, что постоянная Керра велика для малых значений поля, максимальное достижимое значение разности фаз оказывается меньшим, чем получаемое даже с нитробензолом; в) благодаря существованию проводимости коллоиды заметно нагреваются уже в слабых полях; это нагревание ведёт к возникновению конвекционных потоков, дающих в свою очередь двойное преломление течения⁵, которое накладывается на электрооптический эффект и искажает его.

Указанные недостатки наименее сказываются в особым образом приготовленных коллоидных растворах бентонита, ввиду чего именно эти растворы и были главным образом использованы Мюллером. Тем не менее и в случае бентонита применение постоянных электрических полей невозможно, так как коллоидные частицы несут электрический заряд, вследствие чего они перемещаются в поле и коагулируют на одном из электродов. Ввиду этого в своих работах Мюллер пользовался переменными полями и совместно с Закманом разработал особую методику исследования эффекта Керра в переменных полях.

Приготовление растворов бентонита и их свойства Мюллер описывает следующим образом: «Водные растворы получаются путём раз-

ведения гелей жёлтого бентонита. Эти гели готовились проф. Д. А. Гаузером и др. Д. С. Ле-Бо. Пригодными оказываются лишь те золи, у которых средний диаметр частиц глины меньше 20 μ . Разведение геля продолжается до тех пор, пока самопроизвольное двойное преломление исчезнет и время релаксации потоков станет меньше 0,01 сек. Это происходит при концентрации около 2⁰/₀ по весу.

Получающаяся желтоватая жидкость прозрачна при толщинах до 10 см . Постоянная Керра для неё при 60-периодном переменном поле составляет около 10 CGSE. Значение насыщения двойного преломления настолько велико, что уже на пути в 1 см сдвиг фаз превосходит 2 π . Насыщение наступает при напряжённостях поля около 150 $\text{V}/\text{см}$; для полей в 100 $\text{V}/\text{см}$ эффект нагревания становится заметным по истечении около 1 мин. Нагревание не создаёт помех, вследствие того, что для фотографирования достаточно экспозиции в 1 сек. Значение постоянной Керра и величины предельного сдвига фаз меняется в зависимости от величины частиц, концентрации, температуры и частоты электрического поля. При некоторой практике можно научиться легко устанавливать любое подходящее значение постоянной Керра путём увеличения или уменьшения концентрации, но большие значения φ могут быть получены лишь при достаточно мелких частицах».

3. Обычный метод, применяемый для изучения эффекта Керра, состоит в том, что возникающий сдвиг фазы φ компенсируется тем или иным компенсатором так, что свет, выходящий из компенсатора, оказывается вновь линейно-поляризованным и может быть погашен анализатором. Сдвиг фазы при этом отсчитывают прямо по показанию компенсатора. В случае переменных полей этот метод, однако, не позволяет найти полную характеристику явления. Если поле меняется по гармоническому закону $E = E_0 \cos \omega t$, то сдвиг фазы, пропорциональный квадрату напряжённости поля, будет

$$\varphi = \varphi_0 \cos^2 \omega t = \frac{1}{2} \varphi_0 (1 + \cos 2\omega t). \quad (3)$$

Таким образом, сдвиг фазы меняется с частотой, вдвое большей частоты поля. Применимость соотношения (3), однако, ограничена случаями, когда частота поля такова, что период колебаний $1/\omega$ значительно превосходит так называемое «время релаксаций» частиц, т. е. время, которое требуется частице для того, чтобы перевернуться. Это объясняется тем, что причина эффекта Керра заключается¹ в ориентации под действием поля анизотропных молекул или находящихся в коллоидном растворе взвешенных частиц. Это время зависит от вязкости среды η и радиуса частиц r ; согласно теории Дебая для сферических частиц порядок величины его есть

$$\tau = \frac{8\pi\eta r^3}{kT}.$$

Для водных растворов и для комнатной температуры это даёт

$$\tau \approx 10^3 r^3.$$

Так как частицы бентонита имеют размеры порядка 10^{-5} — 10^{-6} см, то для них $\tau \sim 10^{-12}$ — 10^{-13} сек. Таким образом, при частотах в 100 циклов/сек. соотношение (3) должно быть применимо. Если же наложенное поле имеет высокую частоту, как это нередко бывает при техническом использовании эффекта, то возможны два случая: а) частицы имеют постоянный дипольный момент — в этом случае при достаточно высокой частоте поля частицы не успевают следовать за изменениями поля, и двойного преломления не наблюдается; б) частицы приобретают в поле индуцированный дипольный момент. Именно, в этом случае момент ориентирующей пары пропорционален E^2 , среднее значение этой пары не обращается в нуль при высокой частоте, и возникает некоторое двойное преломление, имеющее, однако, постоянную величину. Можно показать, что в обоих случаях сдвиг фазы выражается следующей общей формулой:

$$\varphi = A + B \cos(2\omega t - \psi), \quad (4)$$

т. е. состоит из постоянной части, вообще говоря, зависящей от E_0 и ω , и переменной части, амплитуда которой B также зависит от E_0 и ω . Кроме того, изменение фазы φ отстаёт от изменения поля на угол ψ , также зависящий от E_0 и ω . Эта формула описывает эффект в обоих вышеуказанных случаях. Для низких частот $A = B$, $\psi = 0$ и (4) переходит в (3); в случае частиц с постоянным дипольным моментом при высоких частотах $A = B = 0$ и $\psi = \pi$. Для неполярных частиц при высоких частотах $B = 0$, A не зависит от ω и ψ приближается к $\pi/2$.

Мюллер и Закман³ показали применимость формулы (4) в случае коллоидного раствора и одного из вирусов мозаичной болезни следующим опытом. Керровская ячейка, содержащая коллоид, располагалась между скрещёнными поляроидами и освещалась монохроматическим светом ртутной лампы, горевшей при 60 периодах. Для ячейки было использовано переменное поле с частотой, в небольшое число раз превосходившей 60 циклов, и напряжённостью, достаточной, чтобы вызвать смещение фазы в $\pi/2$. Свет, прошедший через ячейку и анализатор, попадал на фотоэлемент; фототок усиливался и записывался при помощи катодного осциллографа. Образцы такой записи приведены на рис. 1. Основная кривая типа $\sin^2 x$ соответствует 60-периодному изменению интенсивности ртутной лампы; налагающаяся на неё «рябь» обусловлена эффектом Керра. Частота этой ряби вдвое превосходит частоту поля; её амплитуда убывает с увеличением частоты поля и всегда меньше амплитуды основной кривой $\sin^2 x$. Последнее показывает, что $B < A$.

При некоторой критической частоте рябь исчезает и не появляется вновь при значительно более высоких частотах. Из этого сле-

дует, что, начиная с этой критической частоты, переменная часть смещения фазы обращается в нуль, т. е. в формуле (4) $B = 0$, и остаётся только постоянная часть. Эту постоянную часть можно точно измерить обычным путём при помощи компенсатора.

Если, однако, пользоваться компенсатором при частотах ниже критической, то показания его дадут только среднюю величину смещения фазы. Поэтому обычный метод непригоден для исследования эффекта Керра в переменных полях, так как для полной характеристики явления необходимо найти три параметра A , B и ψ , которые не могут быть определены из одного отсчёта компенсатора.

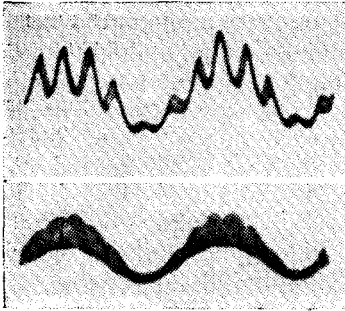


Рис. 1.

средняя интенсивность света, пропускаемого такой системой, равна

$$\bar{I} = \frac{1}{2} I_0 [1 - J_0(B) \cos(kx + A)] \quad (5)$$

где I_0 — интенсивность, пропускаемая параллельными николями при отсутствии поля в ячейке, A и B — постоянные, входящие в формулу (4) для сдвига фазы, J_0 — бесселева функция нулевого порядка, x — смещение клиньев компенсатора, k — калибровочная константа компенсатора. Бесселева функция $J_0(B)$ при малых значениях аргумента, т. е. B , имеет значения, близкие к единице, и формула (5) в этом случае принимает вид

$$\bar{I} \approx \frac{1}{2} I_0 [1 - \cos(kx + A)] \quad (5')$$

Малые значения B получаются всегда при высоких частотах поля, а при низких частотах — в полях слабой напряжённости. При соблюдении этих условий, согласно формуле (5'), должна получиться система минимумов, соответствующих условию

$$kx_n + A = 2\pi n.$$

Отсюда можно определить величину и знак постоянной части смещения фазы A . Однако, амплитуда переменной части B и разность фаз ψ в формуле (4) не могут быть определены из визуальных наблюдений. Кроме того, и определение постоянной части A становится неточным, когда B достаточно велико.

5. Для определения всех трёх параметров A , B и ϕ Мюллер и Закман разработали удобный фотоэлектрический метод. Сущность этого метода состоит в следующем. Интенсивность света, прошедшего через скрещенные николи и ячейку Керра, равна

$$I = I_0 \sin^2 \varphi = I_0 \sin^2 [A + B \cos (2\omega t - \phi)]. \quad (6)$$

Если этот свет падает на фотоэлемент с линейной характеристикой, то сила фототока выразится аналогичной формулой

$$i = i_0 \sin^2 [A + B \cos (2\omega t - \phi)]. \quad (6')$$

Задача состоит в том, чтобы определить A , B и ϕ , используя форму кривой этого фототока. При этом, однако, возникает следующее затруднение. В коллоидном растворе бентонита постоянная часть смещения фазы A легко может быть сделана равной от $5 \cdot 2\pi$ до $7 \cdot 2\pi$, но вместе с тем, при частоте поля в 60 циклов/сек., имеет большую величину также и B . Если же A и B одновременно велики, то кривая тока становится очень сложной, как это видно из рис. 2, где приведено несколько примеров осциллографической записи фототока.

Дело сильно упрощается, если выбрать такие условия, чтобы A и B были меньше $1/2\pi$. В этом случае правую часть равенства (6) можно разложить в степенной ряд и оставить только первые члены разложения. Это даёт

$$i = i_0 \left[\sin^2 \frac{1}{2} A + \frac{1}{2} B \sin A \cos (2\omega t - \phi) \right]. \quad (7)$$

Формула (7) показывает, что фототок состоит из постоянной части:

$$i_1 = i_0 \sin^2 \frac{1}{2} A$$

и переменной части

$$i_2 = \frac{1}{2} B \sin A \cos (2\omega t - \phi)$$

с амплитудой, равной $\frac{1}{2} B \sin A$. Частота переменной части фототока вдвое больше частоты приложенного поля, а её фаза совпадает с фазой переменной части смещения фазы в эффекте Керра. Постоянную и

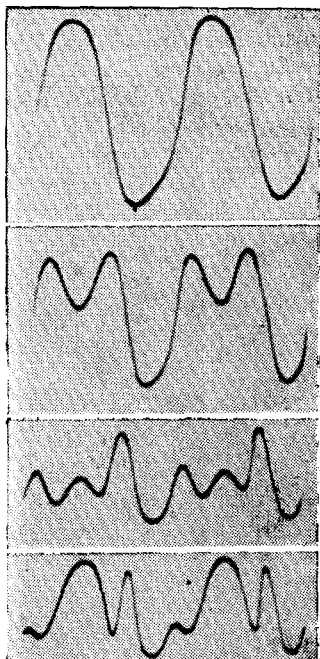


Рис. 2.

переменную части фототока легко измерить отдельно. Именно, если измерять фототок гальванометром, то он будет давать отклонение, пропорциональное постоянной части, а если воспользоваться усилителем переменного тока, то постоянная часть будет задержана конденсатором, а переменная — усилена. Таким путём, зная i_1 и i_2 , можно вычислить A и B .

Осуществить условие, необходимое для указанного разделения (A и $B < \pi/2$), можно просто уменьшив соответственным образом длину керровской ячейки.

Описанный метод позволяет найти также и разность фаз ψ . Для этого достаточно соединить горизонтальные отклоняющие пластины катодного осциллографа с электродами ячейки Керра, а вертикальные — с усилителем фототока. В результате на экране получится фигура Лиссажу, соответствующая сложению взаимно перпендикулярных колебаний $E \cos \omega t$ и $i_2 \cos (2\omega t - \psi)$. Эта фигура имеет вид, напоминающий букву U , когда $\psi = 0$, и кривую ∞ , когда $\psi = 90^\circ$. На рис. 3 представлена фигура Лиссажу для промежуточного значения разности фаз; величина ψ определяется по положению точки пересечения на вертикальной оси.

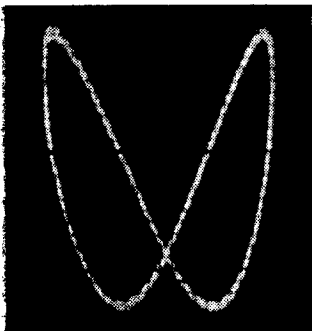


Рис. 3.

Большие значения постоянной Керра в случае коллоидных растворов и белков могут быть с удобством применены для изучения электрических полей с помощью электрооптического эффекта. В принципе метод основан на следующих соображениях. Сдвиг фазы при эффекте Керра при прочих одинаковых условиях однозначно определяется напряжённостью поля E

$$\varphi = 2\pi l B E^2, \quad (8)$$

где l — длина пути луча в жидкости. Поэтому, определив в каждой точке φ и направление оптической оси, можно найти величину и направление поля в этой точке. В случае коллоидных растворов, как было указано, легко может быть получено смещение фазы, в несколько раз превышающее 2π , ввиду чего этот метод оказывается практически осуществимым.

Пусть поле образует угол θ с плоскостью колебаний луча, пропущенного поляризатором; тогда интенсивность света, после прохождения через систему поляризатор — ячейка Керра — анализатор, будет

$$I = \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{1}{2} \varphi,$$

где φ — сдвиг фазы вследствие электрооптического эффекта. Из этой формулы следует прежде всего, что во всех точках поля, где $\theta = 0^\circ$ или 90° , $I = 0$. Итак, в случае неоднородного поля должна получиться система тёмных линий, представляющих собой геометрические места точек, в которых направление поля совпадает с направлением поляризатора или анализатора. Эти тёмные линии Мюллер называет «изоклиническими», или «линиями равного наклона». Очевидно, что на них не влияет величина напряжённости поля. Поэтому они имеют второстепенный интерес и от них обычно освобождаются методом, указываемым ниже.

Другая система тёмных линий соответствует значениям сдвига фазы φ , равным 2π или кратным 2π . В соответствии с формулой

$$\varphi = 2\pi lBE^2$$

такие значения сдвига фазы при постоянной длине конденсатора получаются для определённых «критических» значений напряжённости поля E_1, E_2, \dots . Для коллоидных растворов соотношение (8) оказалось неприменимым; для них имеет место несколько более сложное соотношение

$$\varphi = 2\pi lBf(E^2), \quad (9)$$

причём вид функции f различен для разных коллоидов. Тем не менее и в этом случае существуют критические значения напряжённости поля, при которых $\varphi = k \cdot 2\pi$. Эти значения, однако, неодинаковы для разных длин волн, ввиду чего получающиеся линии окрашены. Эти линии Мюллер назвал «изохроматическими», или «изодинамическими». При их помощи можно определять напряжённость поля в любой точке следующим образом. Если изменить потенциал электродов в определённое число раз, то во столько же раз изменится напряжённость поля в любой точке. Изохроматические линии при этом будут смещаться. Проследив за этими изменениями под влиянием определённых изменений потенциала, можно сопоставить различным изохроматическим линиям соответствующие им значения E_i .

Для того, чтобы убрать изоклинические линии и оставить только изохроматические, удобно воспользоваться тем, что положение изохромат не зависит от положения скрещённых николей. Но так как при повороте скрещённых николей изоклинические линии соответственно смещаются, то, заставив николи достаточно быстро вращаться, можно убрать изоклинические линии. Ещё проще можно осуществить это с помощью «кругового поляризатора», т. е. системы: поляризатор — пластинка $\frac{1}{4}\lambda$ — ячейка Керра — пластинка $\frac{1}{4}\lambda$ — анализатор. Для этой системы интенсивность пропущенного света пропорциональна $\sin^2 \frac{1}{2}\varphi$, и наблюдаются только изохроматические линии.

Если картина распределения изохроматических линий, совпадающая с картиной распределения линий равной напряжённости поля, фотографируется при длительной экспозиции, то можно получить доста-

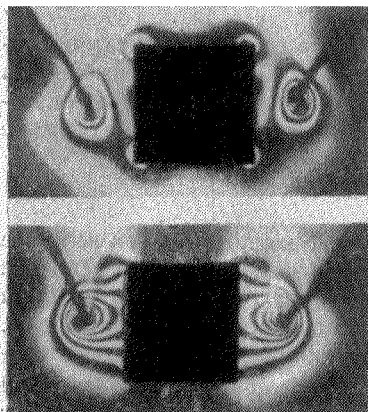
точную резкость, не прибегая к стробоскопическому освещению. Согласно формуле (5), средняя интенсивность, пропущенная системой в присутствии компенсатора, равна

$$\bar{I} = \frac{r}{2} I_0 [1 - J_0(B) \cos(kx + A)].$$

Если компенсатор отсутствует, то эта формула принимает вид

$$\bar{I} = \frac{1}{2} I_0 [1 - J_0(B) \cos A].$$

При достаточно высокой частоте поля B очень мало и $J_0(B) \approx 1$; поэтому для определённых значений A получаются резкие минимумы.



На рис. 4 приведены фотографии поля между двумя параллельными цилиндрами при частоте поля в 10 000 циклов/сек⁻¹. Как видно, картина поля имеет совершенно достаточную резкость.

Метод этот может быть превращён в количественный. На том же примере поля между двумя параллельными цилиндрами Мюллер показал, что по виду изохромат можно определить значение напряжённости поля в средней точке между цилиндрами с точностью до 1%. За деталями мы отсылаем к оригинальной работе ⁴.

Рис. 4.

Заслуживает внимания исключительная простота экспериментальных средств, с которыми можно

производить такие исследования поля. Вот как описывает постановку опыта Мюллер: «В наших опытах ячейкой Керра служила стеклянная банка с параллельными окнами размером 6 × 6 см. Электроды представляли собой никелевые стержни около 5 мм диаметром и длиной 50 мм. Они удерживались параллельно друг другу при помощи двух пластинок из люцита. Переменное напряжение подавалось по двум проводам с резиновой изоляцией. Поляризатором и анализатором служили две пластинки поляроида. В качестве источника света применялась ртутная лампа, работавшая на переменном токе. Для наблюдений в монохроматическом свете мы пользовались зелёным светофильтром. При помощи линзы световой пучок делался параллельным, вторая линза фокусировала прошедший свет на объективе фотографической камеры. Экспозиция при применявшейся нами плёнке (Агфа-Суперпан) составляла 1 сек.»

Следует думать, что открытые недавно замечательные электрооптические свойства коллоидов найдут себе разнообразные практи-

ческие применения, тем более, что различного рода недостатки, с которыми связано их применение (нагревание вследствие проводимости и т. п.), могут быть значительно смягчены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзор старых работ и теория см.
R. Ladenburg, Die elektrische Doppelbrechung. Müller-Pouillet's, Lehrbuch der Physik, II Aufl. B. II, 2, p. 2214, Braunschweig, 1929.
 2. J. Errera, Overbeck et Sack, J. de Chimie Physique, **32**, 681, 1935.
 3. H. Mueller and B. Sackmann, Journ. Optical Soc. Am., **32**, 309, 1942.
 4. H. Mueller, Journ. Optical Soc. Am. **31**, 286, 1941.
 5. См., например, Губанов, Успехи физич. наук, XXI, 1939.
 6. П. Дебай, Полярные молекулы. Перев. Н. К. Шодро, М., 1931, стр. 119.
 7. См., например, G. Guhat, Cours d'Optique, p. 429, Masson & Cie Éditeurs, Paris, 1931.
-