

НОВЫЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ МЕТОД, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ТОЛЬКО К ПОСТОЯННОМУ ДИПОЛЬНОМУ МОМЕНТУ

Спартакос А. А., Толстой Н. А., Байбеков С. Н.

Электрооптические методы созданы для изучения электрических, оптических и геометрических свойств молекул или более крупных частиц (коллоидных или макромолекул). Эти методы основаны на ориентации электрическим полем электрически анизотропных молекул или частиц. Для того чтобы оптический эффект (двупреломление или дихроизм) был наблюдаемым, молекулы или частицы должны быть оптически также анизотропными, что имеет место почти всегда. Их ориентация в электрическом поле вызывается либо наличием у них анизотропии электрической поляризуемости $\Delta\chi$, либо их постоянным дипольным моментом μ . Представляется интересным располагать методами, позволяющими отделять эти два вида электрической анизотропии один от другого, хотя бы для того, чтобы из оптического эффекта определять $\Delta\chi$ и μ по отдельности.

В линейном поле с постоянной напряженностью E действуют оба фактора ориентации: $\Delta\chi$ и μ . 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 ω столь велика, что $1/\omega \ll \tau$, где τ — время, требуемое для переориентации дипольных молекул или частиц. Такое поле «не замечает» дипольного момента.

В методе вращающегося электрического поля, используемого в электрооптике коллоидов [1], вращающийся постоянный вектор E выявляет оба фактора ориентации вместе, а осциллирующий (знакопеременный) вращающийся вектор E выявляет только фактор $\Delta\chi$.

В методе линейного поля знакопеременных прямоугольных импульсов E первого рода (Π_1 -поле) [2] электрооптический эффект (модуляция света) возникает только при наличии μ , и поэтому метод может служить доказательством существования μ ; однако кинетика переориентации коллоидных частиц, вообще говоря, зависит от наличия у частиц $\Delta\chi$, поэтому задача построения энергетической количественной модели кинетики электрооптического эффекта у коллоидов в Π_1 -поле представляется достаточно сложной, ибо теория должна учитывать два параметра: μ и $\Delta\chi$.

В настоящей статье описывается новый электрооптический метод, чувствительный только к постоянному дипольному моменту μ . Назовем его методом средних полей (МСП). Идея метода заключается в том, что к исследуемой среде прикладываются два взаимноперпендикулярных поля: $E_1 = E_{01} \sin \omega t$ и $E_2 = \text{const}$. Поляризованный свет проходит перпендикулярно к E_1 и E_2 . Тогда возникающий момент, приложенный к частице или молекуле, будет

$$\frac{1}{2} E_{01}^2 \Delta\chi \sin 2\alpha - \frac{1}{2} (E_{01}^2 \sin^2 \omega t) \Delta\chi \sin 2(90 - \alpha) + E_2 \mu \sin \beta, \quad (1)$$

где α — угол между осью наибольшей поляризуемости и E_2 , β — угол между μ и E_2 . Предполагается, что частица или молекула расположена так, что ось наибольшей и средней поляризуемости и момент μ лежат в плоскости (E_1, E_2) . Усредняя (1) по времени за период $T = 2\pi/\omega$, видим, что

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

или $E_{01} = E_2 \sqrt{2}$, иначе говоря, первые два члена, содержащие $\Delta\chi$, исчезают в (2), если эффективная напряженность переменного поля E_1 равна напряженности постоянного поля E_2 . Частица или молекула стремятся ориентироваться

вдоль E_2 только за счет дипольного момента, а если его нет, то нет ни ориентации, ни оптического эффекта (анизотропии).

Сказанное выше предполагает, что частота ω настолько высока, что частицы или молекулы не успевают следовать за размахами углоколебаний (см. рисунок), совершаемых результирующим вектором $E = E_1 + E_2$ вокруг направления E_2 . Для коллоидных частиц минимальная частота ω достаточно низка — порядка $10^3 - 10^4$ Гц, т. е. лежит в удобном «электротехническом» диапазоне. Для обычных молекул ω должна превосходить 10^{13} Гц и здесь можно воспользоваться в качестве $E_1 = E_{01} \sin \omega t$ полем достаточно сильного лазерного пучка; получение здесь значений E_{01} в сотни вольт на сантиметр в постоянном параллельном пучке ныне не представляет технической проблемы. Установки, в которых Керр-эффект основан на ориентации молекул в поле световой волны, уже создавались. Укажем, что вышеприведенные соображения о методе скрещенного поля позволяют предложить изящный опыт с чистым отделением $\Delta\chi$

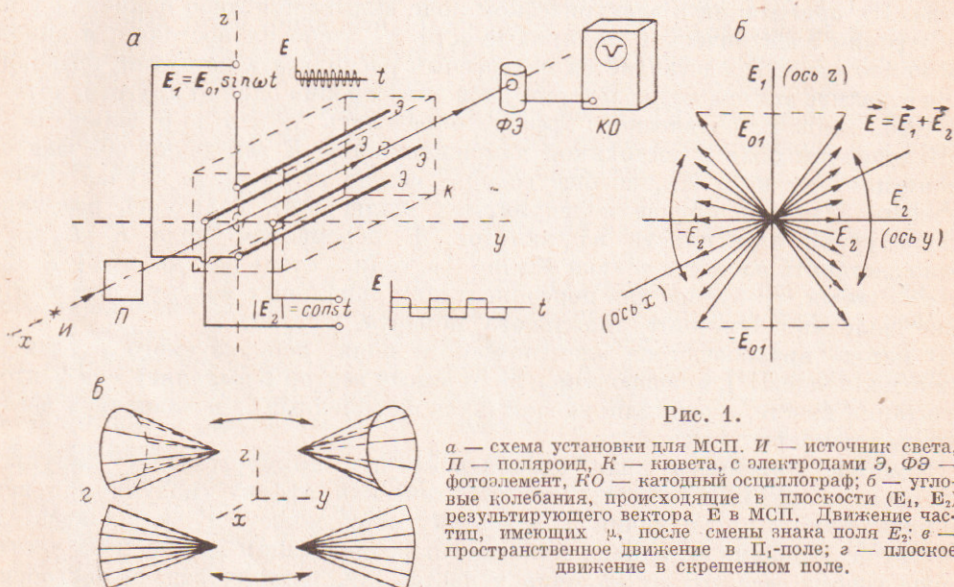


Рис. 1.

a — схема установки для МСП. Π — источник света, Π — поляризатор, K — кювета, с электродами \mathcal{E} , $\Phi\mathcal{E}$ — фотоэлемент, KO — катодный осциллограф; b — угловые колебания, происходящие в плоскости (E_1, E_2) результирующего вектора E в МСП. Движение частиц, имеющих μ , после смены знака поля E_2 : a — пространственное движение в Π_1 -поле; a — плоское движение в скрещенном поле.

от μ , например, в молекулярной жидкости: при включении E_1 (ориентирующий свет лазера) наблюдаем Керр-эффект, вызванный только $\Delta\chi$, при добавлении перпендикулярного постоянного поля, равного $E_2 = E_{01}/\sqrt{2}$, наблюдаем Керр-эффект, вызванный только μ . Отметим, что использование параллельных лазерных пучков позволяет сделать ячейку Керра очень длинной, что может в значительной степени скомпенсировать недостаточно большие значения E_1 в световой волне.

Для электрооптического опыта в коллоидах МСП был реализован нами следующим образом (см. рисунок). Тонкий луч поляризованного света пропускаться вдоль центральной оси кюветы с четырьмя электродами. К одной паре противоположных электродов прикладывалось переменное напряжение, создававшее на центральной оси поле $E_1 = E_{01} \sin \omega t$, где $\omega \approx 10^3 - 10^4$ Гц. К другой паре прикладывалось напряжение, создававшее поле E_2 , постоянное по величине, но мгновенно изменявшее знак несколько раз или десятки раз в секунду (Π -импульсы); столько же раз в секунду частицы получали возможность переориентироваться, и притом только за счет существующего у них μ . Наблюдались характерные волны модуляции прошедшего света. Эти волны уже описывались ранее [3], но в МСП они обуславливались только μ без влияния $\Delta\chi$ на кинетику вращательного движения частиц и, следовательно, на форму кривых модуляции. При выключении E_1 получаем кривые модуляции в чистом поле прямоугольных импульсов E_2 .

Переориентация частиц в МСП осуществляется в виде плоского движения: μ частиц поворачивается, оставаясь в плоскости, в которой лежат векторы E_1

и E_2 , т. е. в плоскости, перпендикулярной лучу проходящего поляризованного света. Такое движение проще для интерпретации, чем пространственное движение в чистом П-поле, где диполи и оси частиц в каждый момент расположены по образующим конуса, который раскрывается и сжимается вокруг направления E .

Напомним, что выражение (1) предполагало, что оси наибольшей и средней поляризуемости частицы χ_1 и χ_2 лежат в плоскости (E_1, 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 (E_1, E_2) .

Опыты, проделанные с рядом коллоидных суспензий в воде (более подробно эти результаты будут приведены в другой статье), показали, что кривые модуляции света в МСП, т. е. при плоском движении частиц без участия $\Delta\chi$, действительно отличаются от кривых модуляции света в методе чистого П-поля; для ряда коллоидов отличия имеют лишь количественный характер и не слишком велики. Это отвечает незначительной роли $\Delta\chi$ по сравнению с μ в полях порядка $E=1$ СГСЭ (300 В/см). В других случаях (суспензия графита и палыгорскита) отличия носят резкий качественный характер (кривые модуляции «переворачиваются», т. е. вспышки темноты переходят в вспышки света и наоборот). Этот результат несомненно связан с тем, что, как показывают опыты в В-полях, у графита и палыгорскита $\Delta\chi$ сопоставимо с μ , и устранение влияния на $\Delta\chi$ меняет кинематику движения частиц.

Заметим, что из полуширины кривых модуляции можно получить оценку μ частиц [4]. Она согласуется с той, которая получается из метода В-полей. Поскольку в В-полях движение частиц плоское, то сопоставление оценок μ корректно производить именно с МСП, т. е. также для случая плоского движения.

Что касается применения МСП к молекулам, то нам представляется интересным использование этого метода прежде всего к полимерным и биологическим молекулам, где отделение факторов $\Delta\chi$ и μ особенно непросто ввиду гибкости молекул и возможного большого количества полярных групп.

Литература

- [1] Толстой Н. А., Спартакоев А. А., Трусов А. А. — Опт. и спектр., 1965, т. 19, в. 5, с. 826—828.
- [2] Толстой Н. А., Спартакоев А. А., Трусов А. А., Воронцов-Вельяминов П. Н. — В кн.: Структура и роль воды в живом организме. Л., 1968, с. 72—94.
- [3] Толстой Н. А., Спартакоев А. А. — Коллоид. журн., 1966, т. 28, в. 4, с. 580—587.
- [4] Войтылов В. В., Рудакова Е. В., Спартакоев А. А., Толстой Н. А. — Коллоид. журн., 1982, т. 44, в. 1, с. 107—113.

Поступило в Редакцию 20 ноября 1985 г.

ПАРАМАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГРАНАТАХ

Валиев У. В., Попов А. И., Соколов Б. Ю.

В настоящее время детальный расчет величины эффекта Фарадея (ЭФ) в редкоземельных (РЗ) соединениях со структурой граната затруднен вследствие отсутствия систематических данных по собственным состояниям и уровням энергии возбужденной смешанной конфигурации $4f^{(n-1)}5d$ РЗ-иона [1-3]. Однако, как показали многочисленные исследования разрешенных (по спину