

УДК 535.36; 535.434; 544.77

ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ В ЖИДКОСТИ ЧАСТИЦ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛЯ

С. В. Кривохижа, Е. С. Лаптева, Л. Л. Чайков, Д. М. Шаповалова

Экспериментально показано, что увеличение в 10–100 раз эффективного коэффициента диффузии в направлении, перпендикулярном приложенному электрическому полю, имеет место в различных эмульсиях и взвесьях. Оно обусловлено электрофоретическим движением частиц. В обратных эмульсиях и многих взвесьях лишь некоторая часть диспергированного вещества содержится в частицах, средний радиус которых определяется методом динамического рассеяния света. Показано, что среднее время когерентности света, рассеянного взвесьями частиц кремния, при постоянной мощности лазера заметно зависит от диаметра пучка. Это означает, что частицы полупроводника обладают большой нелинейностью.

Ключевые слова: частицы в поле, взвеси и эмульсии, электрофорез, эффективный коэффициент диффузии, нелинейное рассеяние.

1. В работе [1] сообщалось, что под действием постоянного электрического поля наблюдается уменьшение времени когерентности света, рассеянного взвешенными в трансформаторном масле частицами кремния и об изменении формы корреляционной функции интенсивности этого света. Время когерентности τ_c уменьшалось и, соответственно, эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{эф}}$ увеличивался в ~ 60 раз при напряжённости поля 900 В/см и более чем в 100 раз при 2775 В/см в кювете с коаксиальными электродами на 1.5 мм ниже конца центрального электрода, расположенного вертикально. Отметим, что при всех измерениях вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_L$ лежал в горизонтальной плоскости (\mathbf{k}_L , \mathbf{k}_s – волновые вектора возбуждающего и рассеянного

Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д. 53; ООО “Гранат”, 109388 Москва, ул. Шоссейная, 30; e-mails: skrivokh@sci.lebedev.ru, elionelle@gmail.com, chaik@sci.lebedev.ru, dashashap@yandex.ru.

света, соответственно), а поле было направлено вертикально, т.е. речь идёт об эффективном коэффициенте диффузии в направлении, перпендикулярном полю. Кроме того, в корреляционной функции появлялась гауссова составляющая.

Насколько нам известно, ранее такие эффекты специально не исследовались. Поведение частиц в жидкости под действием электрического поля уже давно исследовалось с точки зрения электрофоретического движения [2]. Электрофорез активно изучался и как само явление, и как способ определения дзета-потенциала коллоидов и биологических объектов (см., напр., [3]). Исследовались как линейный [2, 4, 5], так в последнее время и нелинейный [6–9] электрофорез.

Однако подавляющее большинство исследователей, изучая среднюю электрофоретическую скорость частиц, дающую информацию о размере или дзета-потенциале частиц, не видели или не обращали внимания на изменение эффективного коэффициента диффузии. Только в [4, 5] авторы зафиксировали небольшое, менее чем в 2 раза, увеличение эффективного коэффициента диффузии при электрофорезе.

Теоретическое объяснение такого увеличения до сих пор неизвестно. А между тем оно представляет большой интерес и как фундаментальное явление, и, с практической точки зрения, как явление, активно влияющее на работу химических реакторов.

Для выяснения природы ускорения хаотического (квазиброуновского) движения частиц и изменения формы корреляционной функции интенсивности рассеянного света следовало прежде всего установить: а) насколько общий характер имеют увеличение D_{eff} и появление гауссовой составляющей в корреляционной функции под действием электрического поля; б) основные условия, при которых наблюдаются эффекты; в) основные параметры, от которых зависит увеличение D_{eff} и наличие гауссовой составляющей, в частности, является ли таким параметром напряжённость электрического поля или его градиент.

Одна из основных гипотез, объясняющих появление гауссовой составляющей, состояла в том, что частицы, движущиеся через тонкий луч гауссовой формы, дают гауссову модуляцию рассеянного света.

Цель настоящей работы состояла в попытке решить вышеперечисленные вопросы, а также в проверке этого последнего предположения о причине появления гауссовой составляющей в корреляционной функции.

2. Для решения вопроса об общности явления был проведён ряд измерений коэффициентов диффузии D и размеров r_p частиц взвеси или капель эмульсии (без поля), а также τ_c и D_{eff} (в присутствии поля).

Измерения, как и в [1], проводились в традиционной схеме динамического рассеяния света (ДРС) при комнатной температуре (20–25 °С) под углами рассеяния 42–88° для нескольких различных эмульсий и взвесей с коррелятором Photocor-FC в качестве анализирующего прибора. Взвесь частиц кремния или эмульсия помещались в цилиндрическую кювету с коаксиальными или плоскими электродами. В первом случае в кювету сверху были введены вертикально ориентированные коаксиальные электроды. Диаметр внешнего составлял 20 мм, внутреннего – 0.8 мм. Внутренний электрод был или изолирован полностью, или изоляция была снята с его нижнего конца. По окружности внешнего электрода имелись отверстия, через которые проходил возбуждающий луч и рассеянный свет. Внутренний электрод оканчивался на уровне верха этих отверстий, возбуждающий луч проходил на 1.5 мм ниже нижнего конца этого электрода и пересекал ось симметрии электродов. Кювета юстировалась так, чтобы поле зрения фотоумножителя пересекало возбуждающий луч в точке его пересечения с осью симметрии электродов и боковой поверхности кюветы. Для идентификации определяющего параметра – поле или градиент – использовалась кювета с плоскими электродами. В ней электроды имели форму дисков, располагались горизонтально и параллельно друг другу на расстоянии 6 мм и давали возможность исследовать свет, рассеянный под любыми углами.

Напомним, что для монодисперсной взвеси в отсутствие полей функция корреляции интенсивности рассеянного света имеет вид [5, 10, 11]:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = I^2(1 + A \exp(-2\tau/\tau_c)), \quad (1)$$

где $A \leq 1$ – коэффициент, зависящий от параметров установки. Из τ_c с помощью соотношений Стокса–Эйнштейна можно получить величины коэффициента диффузии D и радиуса частиц r_p [5, 10, 12]:

$$D = 1/\tau_c q^2; \quad r_p = kT/(6\pi\eta D) = \tau_c \cdot kTq^2/(6\pi\eta). \quad (2)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, T – температура, η – вязкость дисперсионной среды.

Для полидисперсных систем получаемая функция корреляции оказывается суммой нескольких экспонент (по числу фракций частиц с различными размерами), характерное время спада каждой из которых равно τ_{ci} , а амплитуда пропорциональна интенсивности рассеяния света на каждой из фракций. Такие функции обрабатываются либо методом регуляризации, который даёт возможность построить гистограмму распределения рассеивающих частиц по размерам (точнее, распределения не количества

частиц, а интенсивности рассеяния на частицах с данным размером), либо методом моментов. Этот последний сводится к следующему. Зависимость логарифма функции корреляции от времени, которая в случае монодисперсного образца оказывается линейной и искривляется при наличии полидисперсности, раскладывается в ряд по степеням времени задержки τ :

$$\ln[G(\tau)/I^2 - 1] = -2\Gamma\tau + C_2\tau^2 + C_3\tau^3. \quad (3)$$

Тогда из коэффициента $\Gamma = 1/\tau_c$ при первой степени τ получается, с помощью формулы (2), средний по распределению интенсивности рассеяния радиус частиц r_p , второй коэффициент C_2 даёт информацию о ширине распределения частиц по размерам, а третий коэффициент C_3 – об асимметрии этого распределения. Мы будем называть радиус r_p , полученный таким образом, средним радиусом частиц (капель).

Результаты измерений τ_c в присутствии поля для наглядности приводятся в виде нормированных величин

$$r_{\text{eff}} = kT/(6\pi\eta D_{\text{eff}}) = \tau_c \cdot kTq^2/(6\pi\eta). \quad (4)$$

3. Измерения проводились на образцах следующих взвесей и эмульсий:

– ЧКТМ (частицы кремния в трансформаторном масле). Радиус частиц от 135 до 350 нм, массовая доля частиц во взвеси примерно $C_{\text{Si}} \approx 5 \cdot 10^{-6}$.

– АWT 1 (эмульсия воды с АОТ в трансформаторном масле). Радиус частиц от 180 до 509 нм, массовая концентрация воды с АОТ $C_{\text{AW}} = 0.196\%$. АОТ – натриевая соль сульфоянтарной кислоты (аэрозоль ОТ).

– АWT 2 (эмульсия воды с АОТ в трансформаторном масле). Радиус частиц от 191 ± 12 нм, массовая концентрация воды с АОТ $C_{\text{AW}} = 0.05606\%$.

– WAT-7-10 (эмульсия воды с АОТ в трансформаторном масле). Радиус частиц от 206 до 421 нм, массовая концентрация воды с АОТ при разведении $C_{\text{AW}} = 2.01\%$, при измерениях эмульсия разводилась до $C_{\text{AW}} = 0.0292 - 0.0338\%$. Интенсивность рассеяния пересчитывалась на $C_{\text{AW}} = 0.03\%$.

– СОЖ ЭМУ-1 (эмульсия эмульсола ЭМУ-1 в воде). Радиус частиц от 80 до 130 нм, концентрация эмульсола при разведении 5%, разведение для измерений до 0.03–0.5%.

Эмульсии АWT воды с АОТ в ТМ и СОЖ приготавливалась энергичным встряхиванием, а взвесь ЧКТМ – с помощью обработки в ультразвуковой ванне в течение 3–5 минут при мощности на пьезоэлементе 60 Вт.

4. Важный результат был получен при повторных измерениях в кювете с коаксиальными электродами с полностью заизолированным центральным электродом и в кювете

с заизолированными плоскими электродами. Оказалось, что в этих случаях эффекта увеличения D_{eff} при наложении поля не наблюдается. Только в кювете с плоскими электродами наблюдалось сужение корреляционной функции в первые секунды после включения напряжения, после чего время корреляции интенсивности релаксировало к своему невозмущённому значению. Время релаксации составляло 2–5 секунд.

При удалении изоляции с плоских электродов или с конца центрального коаксиального электрода появлялись указанные эффекты.

Следовательно, *увеличение эффективного коэффициента диффузии связано с электрофорезом частиц*. Все ниже приведённые результаты получены в кюветах после удаления изоляции.

Т а б л и ц а 1

Углы рассеяния, средние радиусы r_p частиц (капель) взвесей, r_{eff} (см. форм. (4)) и кратность уменьшения времени корреляции r_p/r_{eff} при различных напряжениях V на электродах кюветы с коаксиальными электродами и напряжённостях поля E

| V , В | E , В/см | Взвесь | Θ , ° | $r_{p,\text{нм}}$ | $r_{\text{eff,нм}}$ | r_p/r_{eff} |
|---------|------------|----------|--------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| 1200 | 1091 | ЧКТМ | 46 | 147.3 | 21.7 | 6.79 |
| | | WAT-7-10 | 45 | 273 | 5.80 | 47.1 |
| 2000 | 1818 | ЧКТМ | 46 | 147.3 | 6.51 | 22.6 |
| | | AWT-1 | 55 | 190.3 | 4.01 | 47.4 |
| | | WAT-7-10 | 45 | 322 | 2.64 | 122 |
| | | WAT-7-10 | 45 | 243 | 1.01 | 240.6 |
| 2600 | 2364 | ЧКТМ | 46 | 147.3 | 1.75 | 84.2 |
| | | AWT-2 | 42 | 431 | 3.75 | 114.9 |
| | | AWT-2 | 42 | 362 | 1.58 | 229 |
| | | WAT-7-10 | 45 | 283.8 | 1.62 | 175.2 |
| | | WAT-7-10 | 45 | 205.8 | 1.62-0.91 | 127-227 |
| 3200 | 2727 | ЧКТМ | 46 | 147.3 | 1.80 | 81.8 |
| | | AWT-1 | 49 | 509.8 | 5.61 | 90.9 |
| | | WAT-7-10 | 45 | 355.8 | 2.91 | 122.3 |
| | | WAT-7-10 | 45 | 206.3 | 0.44 | 467.8 |

Отметим, что при однородном поле скоростей движения частиц в жидкости это движение не скажется на функции корреляции интенсивности рассеянного света. Это легко пояснить, рассмотрев спектр рассеяния: из-за эффекта Доплера центр линии может

сдвинуться, но ширина ее по-прежнему будет определяться эффективным коэффициентом диффузии, а сам сдвиг в схеме самобиений мы без опорного пучка не увидим. И поскольку характерные размеры объема рассеяния (150 мкм) малы по сравнению с характерными размерами кюветы, поле скоростей в объеме рассеяния можно считать однородным по объёму.

5. Сравнение результатов измерений изменения D_{eff} при наложении напряжения в различных взвесах в кюветах с удалённой изоляцией проиллюстрировано в табл. 1.

Из таблицы видно, что многократное уменьшение времени корреляции рассеянного света (увеличение D_{eff}) происходит во взвесах и суспензиях различного состава, т.е. эффект имеет общий характер. В эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости ЭМУ-1 в другой геометрии рассеяния наблюдался аналогичный эффект. Разброс в величинах кратности уменьшения времён корреляции при наложении поля для эмульсий связан, как мы увидим далее, с изменением их свойств в полях со временем.

6. В [1] уже упоминалось, что для идентификации определяющего параметра – поле или градиент – использовалась кювета с плоскими электродами. Напряжённость поля в кювете с плоскими электродами составляла

$$E_{\text{pl}} = V/0.6\varepsilon \text{ [В/см]}, \quad \partial E/\partial z = 0, \quad (5)$$

где z – вертикальная координата, $\varepsilon \approx 2.2$.

В кювете с концентрическими цилиндрическими электродами на расстоянии 1.5 мм от центрального электрода напряжённость поля составляет

$$E = V/(\varepsilon r) \cdot \ln(R/r_0) = V/1.063 \text{ [В/см]}. \quad (6)$$

Здесь $r_0 = 0.4$ мм и $R = 10$ мм – радиусы центрального и внешнего электродов, а диэлектрическая постоянная $\varepsilon_{\text{ТО}}$ трансформаторного масла считается равной $\varepsilon_{\text{ТФЕ}}$ тефлона. Однако в нашем случае, когда объём рассеяния находится на 1.5 мм ниже нижнего конца центрального электрода, геометрия поля была ближе к сферической:

$$E = V \cdot Rr_0/(R - r_0)\varepsilon r^2 = V/1.1 \text{ [В/см]}, \quad (7)$$

$$\partial E/\partial z = \partial E/\partial r = V \cdot 2Rr_0/(R - r_0)\varepsilon r^3 = V/0.0891 \text{ [В/см}^2\text{]}. \quad (8)$$

Таким образом, напряжённость поля в кюветах с плоскими электродами и с коаксиальными электродами (на расстоянии 1.5 мм от конца центрального электрода) близки при одинаковом напряжении на электродах. Изменение τ_c (значения r_p и r_{eff}) для плоских и коаксиальных электродов приводятся в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

ЧКTM

| № | Форма электродов | d луча, mm | V , В | r_p , nm | r_{eff} , nm | $I \cdot 0.001/I_{\text{las}}$ |
|----|------------------|--------------|---------|--------------|-----------------------|--------------------------------|
| 1. | Коаксиальные | 1.45 | 3000 | 297 ± 17 | 2.45 | 8.05 |
| 2. | Плоские | 1.45 | 3000 | 270 | 3.87 | 9.55 |
| 3. | Коаксиальные | 0.327 | 3000 | 335 | 3.20 | 9.87 |
| 4. | Плоские | 0.3 | 3000 | 138.6 | 3.60 | 14.0 |

Из табл. 2 видно, что примерно одинаковое увеличение коэффициента диффузии имеет место как в кювете с коаксиальными (2.73 кВ/см), так и с плоскими электродами (2.27 кВ/см). Ясно, что определяющим является поле, а не его градиент.

Отсюда следует, что речь должна идти именно об электрофоретическом движении, т.е. о движении, обусловленном силой взаимодействия поля с поверхностным зарядом частицы и внутренней частью двойного электрического слоя. Диэлектрофоретическая сила, пропорциональная произведению градиента поля на наведённый дипольный момент частицы, в данном случае играет, видимо, незначительную роль, поскольку ускорение хаотического движения частиц обусловлено, как мы видели, полем, а не его градиентом.

7. Поскольку увеличение эффективного коэффициента диффузии оказалось связано с электрофоретическим движением, измерялась скорость этого движения. Для измерения скорости использовался метод доплеровской анемометрии. Была собрана оптическая схема, позволяющая разделить пучок лазера на два параллельных луча одинаковой интенсивности. В возбуждающий лазерный пучок вводилась комбинация плоского полупрозрачного и глухого зеркал (рис. 1), причём полупрозрачное зеркало было напылено на плоскопараллельной толстой (8 или 20 мм) подложке, а глухое зеркало перекрывало выход отражённого от полупрозрачного слоя луча с обратной стороны подложки. Образованные этой системой лазерные когерентные пучки были параллельны и разнесены на $d = 5.8$ мм (в первых измерениях) или $d = 13.5$ мм по вертикали. Они фокусировались в кювету линзой с $f = 300$ мм и образовывали в области рассеивающего объёма систему плоских горизонтальных интерференционных максимумов интенсивности с периодом

$$\Lambda = \lambda/2n \sin(\theta/2), \quad (9)$$

где λ – длина волны света, а θ – угол между сходящимися пучками, равный d/f , n – показатель преломления. При наличии вертикального потока, из-за косинусоидального

изменения интенсивности рассеяния каждой частицей, в функции корреляции интенсивности появляется косинусоидальный множитель с периодом

$$T = \Lambda / 2U_{\text{eph}}, \quad (10)$$

где U_{eph} – скорость электрофоретического движения частиц (рис. 1).

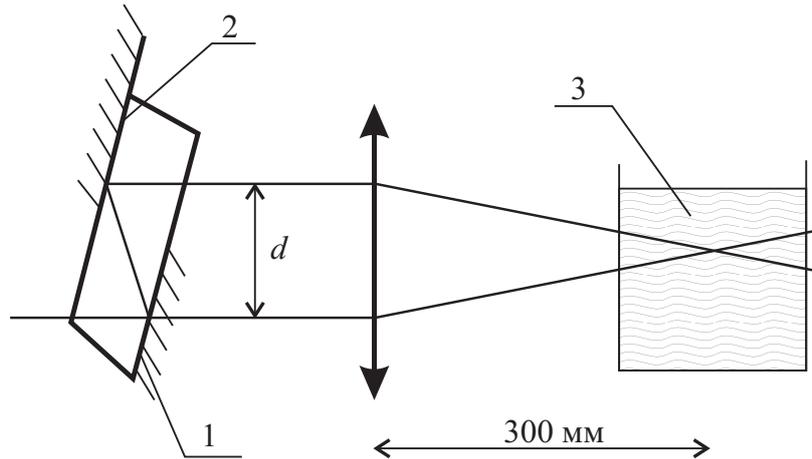


Рис. 1: Оптическая схема для измерения вертикальной скорости частиц. 1 – полупрозрачное зеркало; 2 – глухое зеркало; 3 – кювета с эмульсией.

Скорость U_{eph} была измерена для взвеси ЧКТМ в кювете с коаксиальными электродами. На рисунках 2 (а), (б), (в) видна динамика изменения косинусоидальной составляющей функции корреляции в зависимости от времени накопления. Все три функции получены при 3 кВ и под углом 18° , при $d = 5.8$ мм. Видно, что чем больше время накопления частиц, тем меньше косинусоид входит в функцию корреляции, и тем меньше их амплитуда. Первый вариант интерпретации этих результатов состоит в том, что при больших временах накопления мы получаем среднюю скорость частиц, а накопления за малые времена дают материал для оценки неустойчивости скорости. Альтернативный вариант объяснения этих рисунков сводится к тому, что у больших частиц электрофоретическая скорость больше, чем у мелких [2, 6–8], и со временем они просто уходят из объёма рассеяния на электроды. Это и приводит к увеличению периода косинусоиды и уменьшению интенсивности. Период косинусоиды определялся по положению основных максимумов функции корреляции. Полученные с помощью (9) и (10) значения скорости приведены в табл. 3.

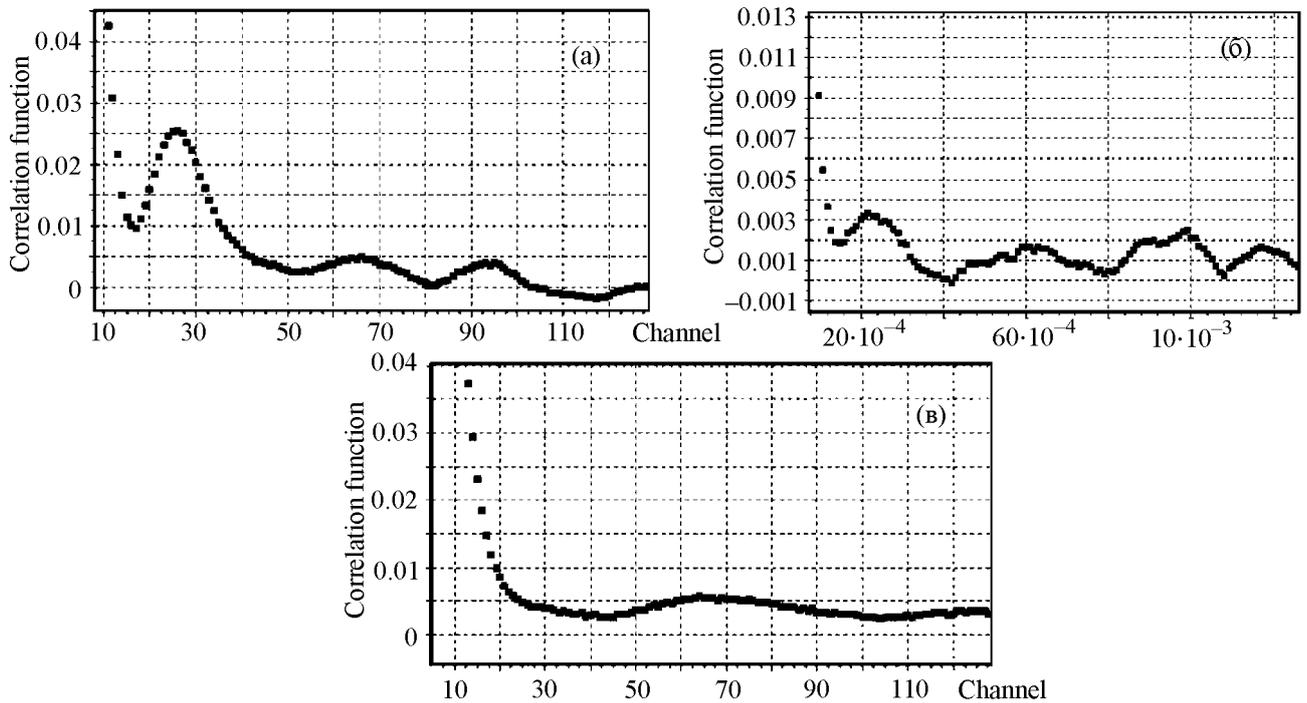


Рис. 2: Функции корреляции, полученные методом доплеровской анемометрии в коаксиальной кювете при освещении взвеси ЧКТМ по схеме рис. 1, $d = 5.8$ мм, угол рассеяния 18° , при напряжении на электродах 3 кВ; (а) время накопления 7 сек, (б) время накопления 30 сек, (в) время накопления 140 сек. 1 канал соответствует 10^{-4} секунды.

Т а б л и ц а 3

Зависимость периода косинусоиды T и скорости электрофоретического движения U_{eph} от напряжения, время пересечения частицами луча $\tau_B = r_B/U_{\text{eph}}$ и параметр W ([1], см. ниже) во взвеси частиц ЧКТМ в кювете с коаксиальными электродами.

$r_p = 333.9 \pm 3.9$ нм, $d = 5.8$ мм, пересечение пучков на 1.5 мм ниже конца центрального электрода

| V , кВ | E , В/см | $\langle T \rangle$, с | U_{eph} , см/с | $\tau_B = r_B/U$, с | W , с |
|----------|------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------|
| 1.4 | 1273 | $41.7 \cdot 10^{-3}$ | 0.056 | 0.27 | 0.0039 |
| 2 | 1818 | $6 \cdot 10^{-3}$ | 0.388 | 0.038 | 0.0012 |
| 2.6 | 2364 | $35 \cdot 10^{-4}$ | 0.67 | 0.022 | $5.8 \cdot 10^{-4}$ |
| 3 | 2727 | $32.3 \cdot 10^{-4}$ | 0.72 | 0.021 | $4.4 \cdot 10^{-4}$ |

Аналогичные измерения были проведены в эмульсии воды в масле WAT-7-10. При этом одновременно определялся ток через кювету, для чего с помощью нановольтметра Ш-31 измерялось напряжение на введённом в цепь кюветы сопротивлении 101.4 кΩ. Фиксировалась также интенсивность рассеянного эмульсией света при измерениях размеров частиц и τ_c в присутствии поля. Результаты приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Времена корреляции (пересчитанные на r_{eff}) и скорости электрофореза в зависимости от напряжения. WAT-7-10, $d = 13.5$ мкм, пересечение пучков на 1.5 мм ниже конца центрального электрода

| $V, \text{В}$ | $r_{\text{до}}, \text{нм}$ | $r_{\text{после}}, \text{нм}$ | $r_{\text{eff}}, \text{нм}$ | $U_{\text{eph}}, \text{см/сек}$ | $i, \mu\text{А}$ | $I_{\text{scatt}}/I_{\text{las}}/$ $C_{\text{AW}} \cdot 0.03\%$ отн. ед. |
|----------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------|--|
| 1200 $C=0.0338\%$ | 420.7 ± 6.6 | 273.3 ± 8.8 | 5.8 | $0.0146 \pm 2.6 \cdot 10^{-4}$ | 0.28 | 188421.05 |
| 1600 $C=0.0292\%$ | 408.7 ± 10.7 | 224.9 ± 5.1 | 1.673 | 0.663 ± 0.019 | 0.39 | 72339.83 |
| | | | 2.027 | | 0.38 | 70762.35 |
| | | | 3.216 | | 0.37 | 69033.53 |
| 2000 $C=0.0309\%$ | 322 ± 10.8 | 243.2 ± 3.2 | 4.251 | 1.571 ± 0.20 | 0.34 | 79007.984 |
| | | | 2.414 | | 0.32 | 74912.12 |
| | | | 1.898 | | 0.32 | 69009.71 |
| 2600 $C=0.0291\%$ | 283.8 ± 13.3 | 205.8 ± 10.6 | 0.532 | 2.367 ± 0.168 | 0.0108 | 74791.95 |
| | | | 0.808 | | 0.008 | 66328.22 |
| | | | 1.000 | | 0.007 | 54451.18 |
| | | | 1.619 | | 0.007 | 18888.28 |
| 3200 $C=0.0304\%$ | 355.8 ± 23.5 | 142.8 ± 10.2 | 0.456 | 2.19 ± 0.20 | 0.048 | 4704.32 |
| | | | 0.426 | | 0.049 | 4149.22 |

Для прояснения особенностей движения частиц мы попытались сравнить измеренные величины тока через кювету с расчётными (табл. 5) в предположении, что вся диспергированная вода находится в каплях и в предположении, что количество капель соответствует величине, определённой из интенсивности рассеяния по формулам приближения Рэлея–Ганса–Дебая [см., напр., 13] и из сравнения с интенсивностью рассеяния в толуоле.

Ток рассчитывался в предположении линейности $U_{\text{eph}} = EQ_{\text{eff}}/(6\pi\eta\epsilon r_p)$ как

$$I = n_p U_{\text{eph}} Q_{\text{eff}} S_l, \tag{11}$$

где $n_p = C_{AW} \cdot 3/4\pi r_p^3$ – концентрация частиц, U_{eph} – их электрофоретическая скорость, $S_l = 4\pi r_l^2$ – поверхность сферы с радиусом $r_l = 1.5$ мм (расстояние от конца центрального электрода до каустики лазерного пучка в кювете). Q_{eff} – эффективный заряд частицы (капли),

$$Q_{eff} = 6\pi\eta\varepsilon U_{eph} r_p / E. \quad (12)$$

Т а б л и ц а 5

Поле E , скорость электрофореза U_{eph} , радиус частиц r_p , концентрация воды, полученная из измеренной интенсивности $C_{AW}(I)$, эффективный заряд Q_{eff} , ток, рассчитанный по $C_{AW}(I)$ и по $C_{AW} = 3 \cdot 10^{-4}$, и ток, измеренный экспериментально i (ЩЗ1) при разных напряжениях V . (Всё в системе СИ)

| V , В | E , В/м | U_{eph} , м/с | r_p , м | $C_{AW}(I)$ | Q_{eff} , К | i $C_{AW}(I)$, А | i $C_{AW} = 3e-4$, А | i (ЩЗ1), А |
|---------|-----------|-----------------|-----------|-------------|---------------|---------------------|-------------------------|--------------|
| 1200 | 109100 | 1.46E-4 | 4.21E-7 | 6.7E-5 | 1.57E-18 | 6.16E-7 | 2.76E-6 | 2.8e-7 |
| 1600 | 145500 | 0.0056 | 2.85E-7 | 4.49E-6 | 3.057E-17 | 9.939E-5 | 0.00664 | 1.1e-6 |
| 2000 | 181800 | 0.011 | 2.43E-7 | 6.21E-6 | 4.096E-17 | 5.837E-4 | 0.0282 | 3.4e-7 |
| 2600 | 236400 | 0.0237 | 2.06E-7 | 7.93E-7 | 5.755E-17 | 3.703E-4 | 0.14011 | |
| 3200 | 290900 | 0.0109 | 2.06E-7 | 4.9E-7 | 2.15E-17 | 3.933E-5 | 0.02408 | 9.8e-8 |

Из таблицы 5 видно, что при меньших напряжениях (1200–1600 В) измеренный ток близок к оценке, полученной с использованием концентрации частиц, определённой из интенсивности рассеяния. При больших напряжениях измеренный ток становится меньше значений оценки. Это соответствует переходу к нелинейному электрофорезу при напряжённостях поля порядка 1000 В/см, что с учётом разницы в размерах частиц соответствует результатам [9]. При этом оценки тока из предположения $C_{AW} = 3e-4$ отличаются от измеренных величин не менее чем в 5 раз. Это отличие, а также полученные величины $C_{AW}(I)$, указывают на то, что лишь некоторая часть диспергированного вещества содержится в частицах среднего радиуса, а остальная, большая часть, находится в среде в виде молекулярного раствора или очень мелких мицелл.

8. Для выяснения причины появления гауссовой составляющей в корреляционной функции были выполнены измерения среднего времени когерентности τ_c света, рассеянного взвесью ЧКТМ, с переменным диаметром пучка лазерного излучения. Диаметр изменялся с помощью телескопа, первая линза которого имела фокус $f = 110$ мм, а вторая – от 120 до 18 мм. Диаметр пучка менялся при этом от 2 до 0.33 мм. Диаметр перетяжки луча, сфокусированного линзой с $f = 300$ мм, составлял 0.30 мм. Радиус частиц был от 180 до 245 нм. Взвесь частиц кремния помещалась в квадратную кювету, в

которую сверху были введены вертикально ориентированные коаксиальные электроды, такие же, как и те, что использовались в круглой кювете с коаксиальными электродами. Возбуждающий луч проходил так, что его ось была на 1.5 мм ниже нижнего конца центрального электрода.

При больших диаметрах пучка гауссова составляющая в функции корреляции не наблюдалась или была очень слаба. На рис. 3 приведены в логарифмическом масштабе примеры функций корреляции, полученных при наличии поля с $E = 2.73$ кВ/см для пучков диаметром 1.45 мм (а) и 0.33 мм (б). Хорошо видно, что в первом случае функция представляет собой сумму экспонент, а при тонком пучке в ней появляется составляющая, похожая на гауссову.

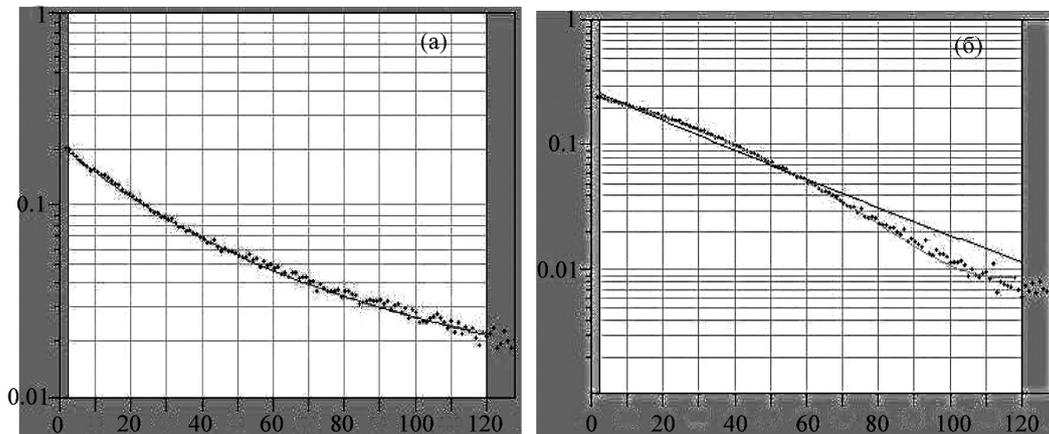


Рис. 3: Функции корреляции интенсивности света, рассеянного частицами кремния, при наличии электрического поля при диаметрах пучка 1.45 мм (а) и 0.33 мм (б). Напряжение на электродах 3 кВ.

При этом сравнение времени пересечения пучка частицами (из измеренной скорости) и характерного времени гауссовой составляющей, полученного в [1], даёт расхождение почти на два порядка (табл. 3). По-видимому, просто за счёт пересечения гауссова пучка частицами, движущимися с измеряемой нами средней скоростью, появление гауссовой составляющей в функции корреляции объяснить нельзя. Однако в ходе этих измерений был обнаружен ещё один эффект.

При каждом диаметре пучка измерения корреляционной функции проводились без напряжения и при постоянном напряжении 3 кВ на электродах. Напряжённость постоянного электрического поля в объёме рассеяния составляла при этом ~ 2.73 кВ/см, градиент поля ~ 33.7 кВ/см². Было обнаружено, что среднее время когерентности рас-

сеянного света при постоянной мощности He-Ne лазера 20 мВт существенно зависит от диаметра пучка, как при наличии постоянного электрического поля, так и в отсутствие его. Среднее время когерентности τ_c определялось методом моментов, аппроксимацией функции корреляции формулой (3).

Зависимости τ_c , нормированного на значение τ_c при диаметре пучка $d = 2$ мм, $\tau_c/\tau_c(d = 2 \text{ mm})$, от диаметра пучка в отсутствие поля и при его наличии приведены на рис. 4.

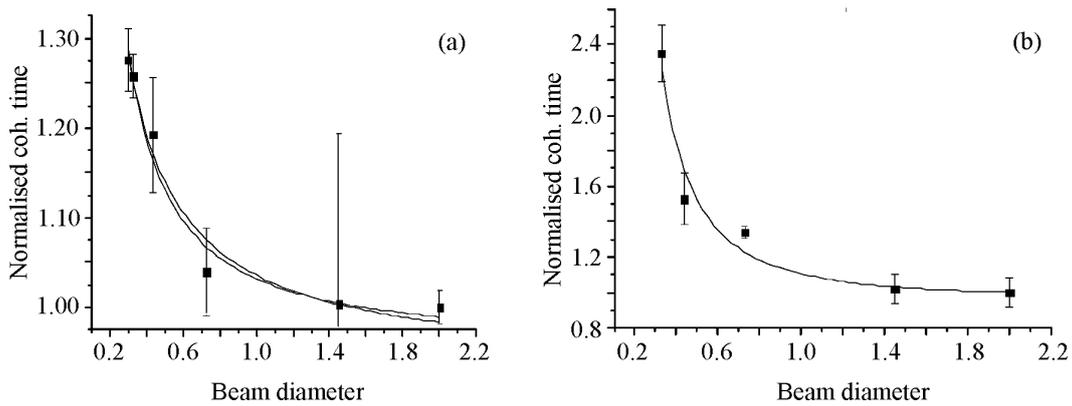


Рис. 4: Зависимости нормированного τ_c , $\tau_c/\tau_c(d = 2 \text{ mm})$, от диаметра пучка в отсутствие (a) и при наличии (b) поля $E = 2.73 \text{ кВ/см}$.

Изменения τ_c , приведённые на рис. 4, хорошо аппроксимируются функцией

$$\tau_c/\tau_c(d = 2 \text{ mm}) = a + b/d^c, \quad (13)$$

где a близко к 1, b равно 0.1 и 0.33 для случаев отсутствия и наличия поля соответственно. Но, если в отсутствие поля $\delta\tau_c = \tau_c - \tau_c(d = 2 \text{ mm}) \sim 1/d \sim 1/E_L$, где E_L – поле световой волны, то при наличии поля скорее $\delta\tau_c \sim 1/d^2 \sim 1/E_L^2$.

Отметим, что для латексов диаметром 160 нм и для суспензий воды в масле зависимости τ_c от диаметра пучка не обнаружено. Описанные результаты приводят к выводу, что частицы полупроводника обладают большой нелинейностью, и измерение их радиуса требует ряда предосторожностей.

Таким образом, в ходе работы экспериментально показано следующее.

Увеличение в 10–100 раз эффективного коэффициента диффузии в направлении, перпендикулярном приложенному электрическому полю, имеет место в различных эмульсиях и взвесьях, обусловлено электрофоретическим движением частиц и связано с напряжённостью поля, а не с его градиентом.

В обратных эмульсиях и многих взвесьях лишь некоторая часть диспергированного вещества содержится в частицах, средний радиус которых определяется методом динамического рассеяния света. Остальная, большая часть, находится в среде в виде молекулярного раствора или очень мелких мицелл.

Появление в функции корреляции рассеянного света гауссова сомножителя при наложении поля на взвесь нельзя объяснить просто пересечением возбуждающего гауссова пучка частицами взвеси, движущимися со средней электрофоретической скоростью.

Среднее время когерентности света, рассеянного взвесьями ЧКТМ, при постоянной мощности лазера существенно зависит от диаметра пучка, как при наличии постоянного электрического поля, так и в отсутствие его. Это означает, что частицы полупроводника обладают большой нелинейностью, и измерение их радиуса требует ряда предосторожностей.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] О. С. Греггер, С. В. Кривохижа, Е. С. Лаптева, Л. Л. Чайков, Краткие сообщения по физике ФИАН **37**(9), 3 (2010).
- [2] С. С. Духов, Б. В. Дерягин, *Электрофорез* (Наука, Москва, 1976).
- [3] J. Nestor, J. Esquena, C. Solans, et al., *Journal of Colloidal and Interface Science* **311**, 430 (2007).
- [4] T. Palberg and H. Versmold, *J. Phys. Chem.* **93**, 5296 (1989).
- [5] T. Palberg, H. Reiber, T. Köller, et al., Super-heterodyne light scattering on interacting colloidal suspensions: theory and experiment. [ArXiv.org>cond-mat>arXiv:0811.2321](http://arXiv.org/cond-mat/arXiv:0811.2321) (2008).
- [6] V. Shilov, S. Barany, C. Grosse, O. Shramko, *Avances in colloid and interface science* **104**, 159 (2003).
- [7] S. Barany, F. Madai, and V. Shilov, *Progr. Colloid Polimer Sci.*, **128**, 14 (2004).
- [8] O. D. Lavrentovich, I. Laso, O. P. Pishnyak, *Nature* **467**, 947 (2010).
- [9] A. V. Ryzhkova, F. V. Podgornov, and W. Haase, *Appl. Phys. Lett.* **96**(15), 151901 (2010).

- [10] Г. Камминс, Э. Пайк, перевод Божкова А. И., Власова Д. В. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов* (Мир, Москва, 1978), 500 с.
- [11] N. A. Clark, J. H. Lunachek, G. V. Benedek. Amer. J. of Phys. **38**(4), 575 (1970).
- [12] A. Einstein, ZS für Elektrochemie, **14**, 235 (1908); M. Smoluchowski, Phys. ZS, **13**, 1069 (1912) перевод в: А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Броуновское движение (ОНТИ – Главная редакция общетехнической литературы, М., 1934).
- [13] В. Н. Лопатин, А. В. Приезжаев, А. Д. Апонасенко и др., *Методы светорассеяния в анализе дисперсных биологических сред* (Физматлит, М., 2004).

Частично по материалам 3 Всероссийской молодежной школы-семинара “Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики”, Москва, ФИАН, октябрь 2009 г.

Поступила в редакцию 24 марта 2011 г.