

Консервативный дихроизм полидисперсных коллоидов и суспензий в электрическом поле

© А.В. Войтылов, В.В. Войтылов, М.П. Петров[✉], А.А. Трусов, Н.В. Цветков

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,
Санкт-Петербург, Россия

[✉] e-mail: m.p.petrov@spbu.ru

Поступила в редакцию 22.03.2025 г.

В окончательной редакции 12.05.2025 г.

Принята к публикации 18.09.2025 г.

Рассмотрена электрооптическая методика изучения коллоидов и суспензий, частицы в которых имеют широкий спектр размеров. Такая методика может быть использована при изучении процесса образования агрегатов в жидких дисперсных системах, а также электрической поляризуемости частиц, которая зависит от электрических и адсорбционных характеристик их поверхности. Были получены соотношения, позволяющие из наблюдаемого изменения зависимостей интенсивности света, вызванного воздействием внешнего электрического поля на дисперсную систему, выделить два электрооптических эффекта. Один из эффектов определяется поляризацией падающего света — дихроизм, а другой не связан с ней. Проведены экспериментальные исследования водных коллоидов алмаза и графита, которые подтвердили применимость полученных соотношений, используемых при определении наведенного электрическим полем дихроизма коллоидов и электрооптического эффекта, не зависящего от поляризации света. Показано, что эффект, не зависящий от поляризации, не наблюдается в системах с малыми частицами, но при увеличении их размеров он возрастает и становится соизмеримым с дихроизмом.

Ключевые слова: коллоиды, суспензии, электрооптический эффект, дихроизм, константа экстинкции, поляризованный свет.

DOI: 10.61011/OS.2025.09.61759.7714-25

Введение

Коллоиды и суспензии относятся к гетерогенным системам и их оптические свойства в значительной мере следует связывать с рассеянием света частицами дисперсной фазы, интенсивность которого на несколько десятичных порядков превосходит интенсивность молекулярного рассеяния дисперсионной среды. Основная концепция ориентационной теории П. Ланжевена [1] и М. Борна [2], объясняющая эффект Керра в однофазных системах, применима и к коллоидам, но природа этого эффекта иная [3]. Согласно классификации В. Хеллера к оптическим эффектам, обусловленным анизотропией рассеяния света в коллоидах при ориентационной упорядоченности частиц, следует отнести двойное лучепреломление, консервативный дихроизм и дитиндализм [4]. Все эти эффекты наблюдаются экспериментально при ориентации частиц электрическим полем и используются при изучении коллоидов [3, 5–8]. Теория этих эффектов начала развиваться во второй половине XX века и совершенствуется по настоящее время. Основные ее достижения [9–11] связаны с достижениями теории рассеяния света несферическими частицами. В дисперсных системах, включающих коллоиды и суспензии, которые содержат частицы размером в несколько десятков нанометров и более, можно создавать ориентационную упорядоченность частиц от хаотической до полной, прикладывая к ним короткие им-

пульсы поля напряженностью до 10 kV/cm, не меняющие саму систему. Это предоставляет широкие возможности электрооптическим методам.

Электрические двулучепреломление (ЭДЛ), дихроизм (ЭД), светорассеяние (ЭС) коллоидов и суспензий широко используются при изучении адсорбции ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности нано- и субмикронных частиц, при исследовании их двойного электрического слоя, при определении размеров, формы и распределения по ним частиц, при изучении устойчивости жидких нанодисперсных систем и процессов образования агрегатов из частиц. Методом ЭДЛ исследовано влияние покрытия наночастиц золота на ориентацию частиц в электрическом поле [12], а также исследована дисперсия ориентационной упорядоченности водных дисперсных систем нанопроволоки серебра [13]. В рамках приближения логарифмически нормального закона изучено влияние распределения частиц по размерам на переходные процессы ЭДЛ [14]. Предложен новый математический метод анализа полидисперсности, связанный с решением интегральных уравнений при изучении релаксации ЭДЛ, ЭД и ЭС [15]. Методами ЭД [16] и ЭДЛ [17] исследована поляризуемость частиц различного состава и формы, связанная с поляризацией их двойного электрического слоя в одновалентных электролитах. При исследовании ЭД золь алмаза проанализирована теория поляризуемости диэлектрических частиц в электролитах [18]. Изучено

влияние электролитов на константу Керра в водных коллоидных растворах частиц оксида графена [19]. На примере исследований кинетики коагуляции и процесса образования парных агрегатов из частиц графита, взвешенных в воде, продемонстрированы возможности электрооптического метода при изучении таких процессов в жидких нанодисперсных системах [20]. Методами ЭД и ЭДЛ исследовано влияние приэлектродного заряда на электрофоретическую подвижность частиц [21]. Методом ЭС исследовались электрические дипольные моменты бактерий *Escherichia coli* HB 101 в водных электролитах [22].

В работе [11] проведен анализ влияния размеров частиц на ЭДЛ и ЭД в дисперсных системах, включающих коллоиды, и выявлены критерии, позволяющие разделить эти эффекты при экспериментальном анализе поляризации прошедшего дисперсную систему света. В электрооптических эффектах, наблюдаемых в дисперсных системах и связанных с изменениями под действием электрического поля интенсивности проходящего света, одна часть этих изменений обусловлена ЭД и зависит от направления поляризации падающего на дисперсную систему света, а другая часть не зависит от поляризации света и обусловлена другим электрооптическим эффектом (обозначим как эффект А). Эффект А не наблюдается в системах с малыми частицами, в которых ярко выражено ЭДЛ, и возрастает при увеличении размеров частиц.

Цель данной работы — на базе теории рассеяния света частицами рассмотреть электрооптические эффекты, наблюдаемые в проходящем сквозь дисперсную систему свете и выработать критерии, позволяющие разделить ЭД и эффект А. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния размеров, формы и состава частиц нескольких дисперсных систем на соотношение между ЭД и эффектом А.

Теоретическая часть

Ослабление света, проходящего сквозь дисперсную систему, в электрическом поле

При ориентации несферических частиц вдоль электрического поля, приложенного к дисперсным системам, к которым относятся коллоиды и суспензии, появляется зависимость их коэффициента экстинкции от угла между напряженностью поля и плоскостью поляризации падающего на дисперсную систему линейно поляризованного света. Это связано с тем, что система становится анизотропной и меняется характер рассеяния света системой. Комплексная амплитуда электрического поля световой волны учитывает как величину, так и начальную фазу колебания напряженности поля. При ориентации частиц в электрическом поле появляется зависимость комплексной амплитуды проходящего сквозь дисперсную систему света от поляризации падающего на нее света. Зависимость действительной части комплексной амплитуды

проходящего света характеризует ЭД, мнимой части — ЭДЛ. Процессы ЭД и ЭДЛ в коллоидах отличаются по своей природе от ЭД и ЭДЛ в газах, жидкостях и кристаллах. В коллоидах и суспензиях эти явления носят консервативный характер, так как они определяются не анизотропией поглощения и рефракции света в молекулярной среде, а возникающей при изменении ориентации частиц анизотропией рассеяния света коллоидами и суспензиями. Термины „консервативное поглощение“ и „консервативный дихроизм“ были введены М. Планком и В. Хеллером и использованы при рассмотрении ослабления света растворами и дихроизма жидких дисперсных систем, обусловленных рассеянием света на ионах высокой валентности и частицах [23].

Будем обозначать подстрочными индексами (\perp) и (\parallel) величины, относящиеся к направлениям поляризации, перпендикулярному (обыкновенный луч) и параллельному (необыкновенный луч) внешнему электрическому полю. Пусть свет распространяется перпендикулярно внешнему полю, а векторы \mathbf{E}^0 и \mathbf{E} характеризуют падающую и прошедшую сквозь дисперсную систему световые волны. Проекции \mathbf{E}^0 и \mathbf{E} на указанные направления можно связать матричным соотношением [24,25]

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 - qS_2 & qS_3 \\ qS_4 & 1 - qS_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel}^0 \\ E_{\perp}^0 \end{bmatrix},$$

в котором $q = 2\pi n_p l / \lambda$, l — длина пути светового луча в коллоидной системе, λ — длина световой волны в ней, n_p — число частиц в единице объема, S_1, S_2, S_3 и S_4 — комплексные элементы матрицы рассеяния света вперед частицами. Здесь мы полагаем, что концентрация частиц мала и рассеяние ими света однократное. В системах, содержащих частицы с разными размерами, формами и имеющими разную ориентацию по отношению к направлениям распространения и поляризации падающего света, элементы S_1, S_2, S_3 и S_4 — это усредненные элементы матрицы рассеяния отдельных частиц по размерам, формам и углам, определяющим ориентацию частиц. За размер жесткой частицы наиболее часто принимают радиус сферы r , объем которой равен объему частицы. За параметр формы p принимают отношение полуосей эллипсоида вращения, максимально близкого по форме к частице [26]. В некоторых случаях используется аппроксимация частиц усеченными цилиндрами или полиномами Чебышева (частицы Чебышева) [27].

Если для описания дисперсных систем использовать комплексный показатель преломления, то для обыкновенного и необыкновенного лучей, определяющих двойное лучепреломление и дихроизм, справедливо [28] соотношение

$$n_{\perp,\parallel} - in'_{\perp,\parallel} = n_0 \left(1 - i2\pi \frac{n_p}{k^3} S_{1,2} \right), \quad (1)$$

в котором $n_{\perp,\parallel}$ и $n'_{\perp,\parallel}$ — действительная и мнимая части показателя преломления рассеивающей свет дисперсной системы, n_0 — показатель преломления прозрачной среды, в которой взвешены частицы, $k = 2\pi n_0 / \lambda$,

$S_{1,2}(0)$ — среднее значение элементов матрицы рассеяния вперед [29]. В случае хаотической ориентации частиц $S_1 = S_2$.

Заменяя частицы сферами и определяя S в рамках теории Ми, можно оценить влияние размеров частиц на показатель преломления дисперсной системы. Расчеты показывают [30], что для водного коллоида алмаза, рассеивающего свет однократно, увеличение r/λ от 0.1 до 0.2 приводит к уменьшению $n - n_0$ в 2.1 раза и увеличению n' в 7.5 раз в видимой области спектра. Дальнейшее увеличение r/λ приводит к немоному падению $n - n_0$ до нуля и прохождению показателем n' области локальных максимумов при $0.15 < r/\lambda < 0.4$ (области дифракционного резонанса) и дальнейшему его спаду. В случае дисперсных систем с поглощающими свет частицами зависимости $n - n_0$ и n' от r/λ — это спадающие зависимости, причем значения $n - n_0$ уменьшаются при увеличении r/λ быстрее, чем в случае не поглощающих свет частиц.

Формула (1) учитывает только электрическую составляющую световой волны при определении показателя преломления дисперсной системы. Использование теории, учитывающее магнитную составляющую световых волн при определении показателя преломления системы с частицами, соизмеримыми с длиной световой волны, приводит к близким результатам [31,32]. Можно заключить, что увеличение размеров частиц приводит к падению ЭДЛ и увеличению ЭД, обусловленному светорассеянием дисперсных систем. Такой вывод ранее был сделан на основании экспериментальных исследований электрооптических свойств коллоидов [33–35]. Как следует из соотношения (1), интенсивности J_{\parallel} и J_{\perp} света, прошедшего сквозь дисперсную систему, можно представить формулами

$$J_{\parallel}/J_{\parallel}^0 = (1 - 2q\text{Re}(S_2)) \text{ и } J_{\perp}/J_{\perp}^0 = (1 - 2q\text{Re}(S_1)), \quad (2)$$

в которых J_{\parallel}^0 и J_{\perp}^0 — интенсивности падающего света, поляризованного параллельно и перпендикулярно приложенному к дисперсной системе полю. Здесь мы пренебрегаем величинами $q^2 S_{1,2}^2$ по причине их малости [24]. Использование не монохроматического света также приводит к усреднению S_1 и S_2 как по размерам и параметрам формы, так и по длинам волн.

Дихроизм N с учетом как поглощения, так и рассеяния света, определим как разность J_{\perp}/J_{\perp}^0 и $J_{\parallel}/J_{\parallel}^0$ и, учитывая (2), представим соотношением

$$N = J_{\perp}/J_{\perp}^0 - J_{\parallel}/J_{\parallel}^0 = 2q\text{Re}(S_1 - S_2). \quad (3)$$

Для того, чтобы определить значения S_1 и S_2 , необходимо построить матрицы рассеяния S_p отдельных частиц в связанных с ними системах координат, определить элементы матрицы S_p в лабораторной системе координат и провести их усреднение по углам ориентации частиц, размерам и параметрам формы. При расчетах элементов матриц S_p , отвечающих разным углам падения на частицы и рассеяния ими света, используются

алгоритмы, применимые к дисперсным системам и основанные на нескольких методах исследования рассеяния света несферическими частицами, среди которых метод дискретных диполей, разделяющихся переменных, метод нулевого поля и др. [36–39]. Выбор метода зависит от размеров, параметров формы и вещества частиц. Наиболее общим и широко используемым является метод Т-матриц [40–42]. Все эти методы эффективны и применимы для расчета светорассеяния системами с ориентированными в электрическом и магнитном полях частицами, но требуют больших вычислительных мощностей [26], не всегда доступных в лабораторных условиях. Для получения более простых алгоритмов, позволяющих использовать ЭД в лабораторных исследованиях коллоидов и суспензий, необходимы дополнительные теоретические допущения.

Феноменологическая теория

Будем полагать, что частицы обладают осью вращения. Введем систему координат, связанную с частицей так, что ось 1 является осью симметрии частицы, а оси 2 и 3 лежат в плоскости, перпендикулярной ей. Пусть κ_1 и κ_2 — это сечения экстинкции частицы для света, распространяющегося перпендикулярно оси 1 и поляризованного вдоль осей 1 и 2 соответственно, а сечение экстинкции κ_3 соответствует свету, распространяющемуся вдоль оси 1. Сечение κ_3 не зависит от направления поляризации падающего света. Рассмотрим малые частицы, для которых сечения экстинкции меняются пропорционально мнимым частям их поляризуемости [24,28]. Для таких частиц справедливы соотношения $\kappa_1 = 4\pi k\alpha'_1$, $\kappa_2 = 4\pi k\alpha'_2$ и $\kappa_3 = 4\pi k\alpha'_3$, в которых α'_1 , α'_2 и α'_3 — это мнимые части главных элементов тензора оптической поляризуемости частиц.

Пусть в лабораторной системе координат XYZ свет распространяется вдоль оси X, электрическое поле, ориентирующее частицы, направлено вдоль оси Z, а направление ориентации оси вращения частицы задано полярным углом θ и азимутальным углом φ как показано на рис. 1. При хаотической ориентации малых частиц средние значения сечения ослабления света $\langle \kappa \rangle$ и поляризуемости $\langle \alpha' \rangle$ частиц связаны аналогичным соотношением $\langle \kappa \rangle = 4\pi k \langle \alpha' \rangle$. Как следует из теории ЭД и ЭДЛ дисперсных систем с малыми частицами [1,43], в электрическом поле средние значения сечений κ_{\parallel} , κ_{\perp} для света, поляризованного вдоль осей Z и Y соответственно, можно представить соотношениями

$$\begin{aligned} \kappa_{\parallel} &= \int_{\omega} \sum_{i=1}^3 \kappa_i \cos^2(Z, i) W d\omega, \\ \kappa_{\perp} &= \int_{\omega} \sum_{i=1}^3 \kappa_i \cos^2(Y, i) W d\omega, \quad i = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь (Z, i) , и (Y, i) — углы между осями Z и Y лабораторной системы координат и осями 1, 2 и 3

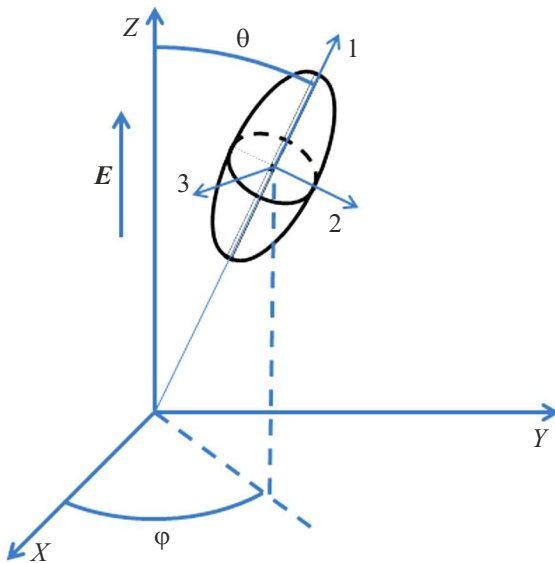


Рис. 1. Ориентация частицы в лабораторной системе координат.

систем координат, связанных с частицами, W — функция распределения оси 1 частиц по углам θ и φ , $d\omega$ — элемент телесного угла. При хаотической ориентации частиц $\langle \kappa \rangle = \kappa_{\parallel} = \kappa_{\perp}$ и

$$\int_{\omega} \cos^2(Z, i) W d\omega = \int_{\omega} \cos^2(Y, i) W d\omega = \frac{1}{3}.$$

Учитывая это, можно записать

$$\langle \kappa \rangle = \frac{\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3}{3}. \quad (5)$$

Ориентационная упорядоченность частиц не зависит от угла φ , в этом случае $\theta = (Z, 1)$ и $W = W(\theta)$. После усреднения κ_{\parallel} и κ_{\perp} , по азимутальному углу φ по аналогии с ЭДЛ [43] имеем

$$(\kappa_{\parallel} - \langle \kappa \rangle) / (\kappa_{\perp} - \langle \kappa \rangle) = -2, \quad (6)$$

$$\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp} = (\kappa_1 - \kappa_2) \int_0^{\pi} P_2(\cos \theta) W(\theta) \sin \theta d\theta,$$

где $P_2(\cos \theta) = (3 \cos^2 \theta - 1) / 2$.

При установившейся ориентации частиц в поле функцию $W(\theta)$ можно получить, решив уравнение диффузии в силовом поле, она определяется формулой Больцмана:

$$W(\theta, E) = C \exp(u(\theta) / k_B T).$$

Здесь $u(\theta)$ — потенциальная энергия частиц, C — нормировочный коэффициент, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Потенциальная энергия частиц $u(\theta)$ зависит от анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$ частиц на частоте поля, постоянного дипольного момента частиц μ

и напряженности приложенного к частицам поля E . Ее можно представить выражением

$$u(\theta) = \Delta\gamma E^2 \cos^2 \theta + \mu E \cos \theta.$$

В результате при установившейся ориентации частиц можно записать

$$\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp} = (\kappa_1 - \kappa_2) \Phi_{st}(\Delta\gamma, \mu, E), \quad (7)$$

где

$$\Phi_{st}(\Delta\gamma, \mu, E) = \int_{-1}^1 x^2 \exp\left(\frac{\Delta\gamma}{k_B T} x^2 + \frac{\mu}{k_B T} x\right) dx / \int_{-1}^1 \exp\left(\frac{\Delta\gamma}{k_B T} x^2 + \frac{\mu}{k_B T} x\right) dx. \quad (8)$$

При релаксации ориентационной упорядоченности частиц [44]

$$W(\theta, t) = \sum_{j=1}^{\infty} c_j P_j(\cos \theta) \exp(-j(j+1)D_r t).$$

Здесь $P_j(\cos \theta)$ — присоединенные полиномы Лежандра, t — время, D_r — константа вращательной диффузии частиц. При определении коэффициентов c_j используется зависимость $W(\theta)$ в начальный момент релаксации. При релаксации справедливо соотношение

$$\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp} = (\kappa_1 - \kappa_2) \Phi_{rel}(D_r, t), \quad (9)$$

в котором

$$\Phi_{rel} = \Phi_{st} \exp(-6D_r t). \quad (10)$$

Для света, прошедшего дисперсную систему, справедливы соотношения

$$J_{\parallel} = J_0 (1 - n_p l \kappa_{\parallel}), \quad J_{\perp} = J_0 (1 - n_p l \kappa_{\perp}),$$

$$J = J_0 (1 - n_p l \langle \kappa \rangle), \quad (11)$$

в которых J_0 — интенсивность света, падающего на дисперсную систему, J — интенсивность прошедшего света при хаотической ориентации частиц, J_{\parallel} — интенсивность прошедшего света, поляризованного параллельно ориентирующему полю, J_{\perp} — интенсивность прошедшего света, поляризованного перпендикулярно ориентирующему полю. Здесь мы полагаем, что интенсивность J_0 одинаковая для обеих поляризаций света. Как и ранее, l — длина пути светового луча в дисперсной системе, n_p — число частиц в единице объема. Дихроизм, определенный соотношением (3), связан с κ_{\parallel} и κ_{\perp} равенством

$$N = n_p l (\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}).$$

Значения κ_{\parallel} , κ_{\perp} и $\langle \kappa \rangle$ зависят от размеров частиц, и в полидисперсных системах при определении J_{\parallel} , J_{\perp} и J

следует учитывать функцию $\phi(r)$ распределения частиц по размерам r . Для таких систем в соотношениях (11) следует произвести замену

$$\begin{aligned} n_p l \kappa_{\parallel} &\rightarrow n_p l \int \kappa_{\parallel}(r) \phi(r) dr, \\ n_p l \kappa_{\perp} &\rightarrow n_p l \int \kappa_{\perp}(r) \phi(r) dr, \\ n_p l \kappa &\rightarrow n_p l \int \kappa(r) \phi(r) dr. \end{aligned}$$

Учитывая (11), вместо равенства (6), справедливого для малых частиц, можно записать

$$(J_{\parallel} - J) / (J_{\perp} - J) = -2. \quad (12)$$

Это равенство не зависит от степени ориентации частиц и применимо как к моно-, так и полидисперсным системам.

Учитывая (7) и (9), стационарный дихроизм и его релаксацию для полидисперсных систем можно представить соотношениями

$$N(E) = \int_{r=0}^{r=1} \Delta K(r) \Phi_{\text{st}}(\Delta \gamma(r), \mu(r), E) \phi(r) dr, \quad (13)$$

$$N(t) = \int_{r=0}^{r=1} \Delta K(r) \Phi_{\text{rel}}(D_r(r), t) \phi(r) dr. \quad (14)$$

Здесь $\Delta K(r) = (\kappa_1(r) - \kappa_2(r)) n_p l$ — дихроический вес.

Если частицы соизмеримы с длиной волны падающего на них света или больше ее, то соотношения (4)–(6) и (12) не выполняются. Для систем с такими частицами представим κ_{\parallel} , κ_{\perp} и κ в виде

$$\kappa_{\parallel} = \int_{\omega} \sum_{i=1}^3 \kappa_i \cos^2(Z, i) W d\omega + s_{\parallel}, \quad (15)$$

$$\kappa_{\perp} = \int_{\omega} \sum_{i=1}^3 \kappa_i \cos^2(Y, i) W d\omega + s_{\perp}, \quad (16)$$

$$\langle \kappa \rangle = \frac{\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3}{3} + s. \quad (17)$$

Здесь

$$s_{\parallel} = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} s_{\parallel}(\theta, \varphi) d\varphi W(\theta) \sin \theta d\theta,$$

$$s_{\perp} = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} s_{\perp}(\theta, \varphi) d\varphi W(\theta) \sin \theta d\theta,$$

$$\langle s \rangle = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} s(\theta, \varphi) d\varphi W(\theta) \sin \theta d\theta.$$

Угловые зависимости $s_{\parallel}(\theta, \varphi)$, $s_{\perp}(\theta, \varphi)$ и $s(\theta, \varphi)$ определяются элементами матрицы светорассеяния частиц. Они зависят от размеров, формы и отношения размера частиц к длине волны. В случае систем с частицами разных размеров и форм, усреднение зависимостей $s_{\parallel}(\theta, \varphi)$, $s_{\perp}(\theta, \varphi)$ и $s(\theta, \varphi)$, характерных для отдельных частиц, по r , p и r/λ существенно сглаживает их. При использовании широкополосных источников света r/λ меняется в широких пределах даже для монодисперсных систем. Из соотношений (15)–(17) следует, что при хаотической ориентации частиц значения s_{\parallel} , s_{\perp} и $\langle s \rangle$ совпадают. При полной ориентации частиц вдоль поля для поляризованного вдоль поля света $\kappa_{\parallel} = \kappa_1$, а также $\sum_{i=1}^3 \kappa_i \cos^2(Z, i) W d\omega = \kappa_1$. После подстановки этих значений в (15) имеем $s_{\parallel} = 0$. Рассуждая аналогично, для света, поляризованного перпендикулярно полю, имеем $s_{\perp} = 0$. В результате как при полной, так и при хаотической ориентации частиц выполняется равенство $s_{\parallel} = s_{\perp}$. Сделаем предположение, согласно которому равенство

$$s_{\parallel} = s_{\perp} \quad (18)$$

выполняется при произвольной степени ориентации частиц. Однако применимость такого предположения требует экспериментального подтверждения, что было реализовано.

Дополнительную интенсивность, обусловленную значениями s_{\parallel} , s_{\perp} и $\langle s \rangle$, которую следует учитывать при определении J_{\parallel} , J_{\perp} и J по формулам (11), можно определить при помощи соотношений

$$\Delta J_{\parallel} = J_0 n_p l s_{\parallel}, \quad \Delta J_{\perp} = J_0 n_p l s_{\perp}, \quad \Delta J = J_0 n_p l \langle s \rangle.$$

Так как значение дихроизма N зависит от разности $J_{\perp} - J_{\parallel}$, то при выполнении равенства $\Delta J_{\perp} = \Delta J_{\parallel}$, вытекающего из соотношения (18), величина N не зависит от ΔJ_{\parallel} , ΔJ_{\perp} , ΔJ и формулы (13) и (14) остаются применимы к дисперсным системам, содержащим как малые, так и большие частицы.

Соотношение (18) соответствует результатам проведенных исследований, связанных с определением дихроизма N . Использование формулы (13) при исследовании поляризуемости частиц приводит к результатам, которые согласуются с теорией поляризуемости [16,18]. Функции распределения $\phi(r)$, определяемые при использовании формулы (14), соответствуют гистограммам распределения частиц по размерам, определяемым с помощью сканирующего электронного микроскопа [20]. Это соответствует соотношению (18) в таких экспериментах, так как уравнения (13) и (14) справедливы только при его выполнении. Функции $f(r) = \Delta K(r) \phi(r)$, определяемые при решении уравнения (14), были использованы при изучении кинетики коагуляции золь графита [20]. Результаты этих исследований соответствуют теории быстрой коагуляции Смолуховского, что также согласуется с (18).

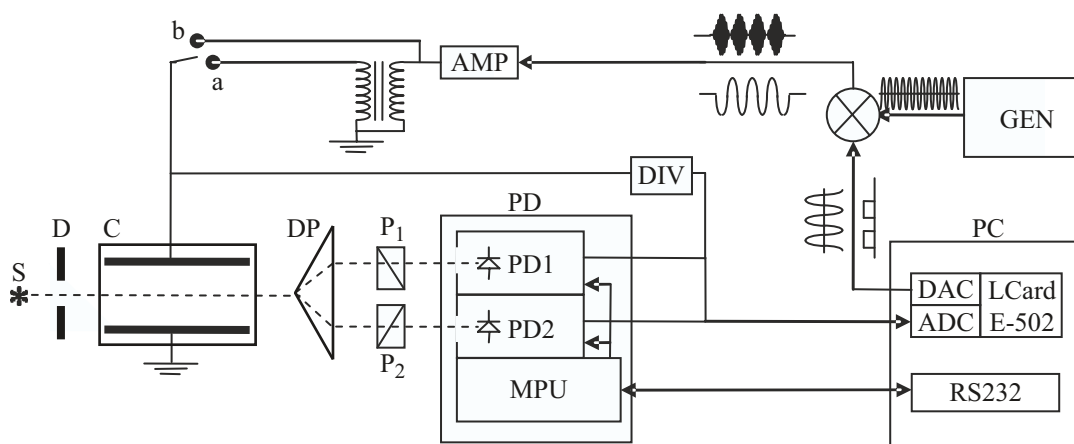


Рис. 2. Блок-схема электрооптической установки.

В системах, для которых нужно учитывать s_{\parallel} , s_{\perp} и $\langle s \rangle$, соотношение (12) перестает выполняться и $(J_{\parallel} - J) / (J_{\perp} - J) \neq -2$. Однако

$$(J_{\parallel} - J - J_A) / (J_{\perp} - J - J_A) = -2,$$

если

$$J_A = (J_{\parallel} - J) / 3 + 2(J_{\perp} - J) / 3. \quad (19)$$

Интенсивность J_A , так же как и интенсивности J_{\parallel} и J_{\perp} , зависит от ориентации частиц в поле. При $E = 0$ ориентация частиц хаотическая и $J_A = 0$, а при $E \rightarrow \infty$ ориентация частиц приближается к полной и $J_A \rightarrow \Delta J$. Величина $A = J_A / J_0$ определяет электрооптический эффект, обусловленный параметрами s_{\parallel} , s_{\perp} , $\langle s \rangle$ и не зависящий от поляризации света. В системах с малыми частицами $s_{\parallel} = s_{\perp} = \langle s \rangle = 0$ и этот эффект не наблюдается.

Техника эксперимента и материалы

Определение зависимостей J_{\parallel} и J_{\perp} от поля и времени

Экспериментальная установка, используемая для определения зависимости J_{\parallel} и J_{\perp} от ориентирующего поля при установившейся ориентации частиц и зависимости от времени в процессе установления и релаксации ориентационной упорядоченности, представлена на рис. 2. Узкий пучок неполяризованного света создается широкополосным источником (S), диафрагмой (D), проходит между плоскопараллельными электродами кюветы (C), заполненной коллоидом или суспензией, и разбивается делительной призмой (DP) на два пучка равной интенсивности J , которые после прохождения сквозь поляризаторы P_1 и P_2 становятся линейно поляризованными параллельно и перпендикулярно полю в кювете и попадают на фотоприемники (PD1) и (PD2).

Интенсивности J_{\parallel} и J_{\perp} обоих пучков регистрируются одновременно подключенной к компьютеру (PC) платой

сбора данных (L-Card E-502), соединенной с фотоприемниками (PD1) и (PD2). Перед началом каждого измерения, когда ориентация частиц хаотическая, микропроцессор (MPU), расположенный в фотоприемном устройстве, дополнительно выравнивает интенсивности J_{\parallel} и J_{\perp} , что повышает точность их определения при ориентации частиц.

Для определения J_{\parallel}^0 и J_{\perp}^0 , необходимых при расчете электрооптических эффектов N и A , измеряется коэффициент ослабления света исследуемой системой в кювете при хаотической ориентации частиц.

Для создания поля в кювете используется генератор напряжения (GEN) заданной формы и варьируемого значения, которое подается на усилитель мощности (AMP), соединенный с электродами кюветы C. Величина, длительность и скважность импульсов поля в кювете задается при помощи карты сбора данных, которая через аналого-цифровой преобразователь соединена с генератором напряжения.

Компьютерная программа обработки данных обеспечивает измерения интенсивностей J_{\parallel} и J_{\perp} при заданных полях в выбранные для измерения моменты времени и строит полевые зависимости $J_{\parallel}(E)$, $J_{\perp}(E)$ и временные зависимости $J_{\parallel}(t)$, $J_{\perp}(t)$.

Световые потоки преобразовывались фотоприемниками PD1 и PD2 в электрический сигнал, регистрируемый аналого-цифровым преобразователем (АЦП) платы сбора данных L-Card E-502 (16 бит). Разрядность используемого АЦП позволяет регистрировать сигналы с точностью лучше 0.01 %, что позволяло наблюдать шумы от различных источников. Регистрируемые сигналы могли быть усреднены для снижения влияния шумов.

Исследованные системы

Для проведения исследований были приготовлены 4 образца, которыми являлись полидисперсные системы, содержащие как не поглощающие, так и поглощающие свет частицы. Объемная доля частиц в образцах была

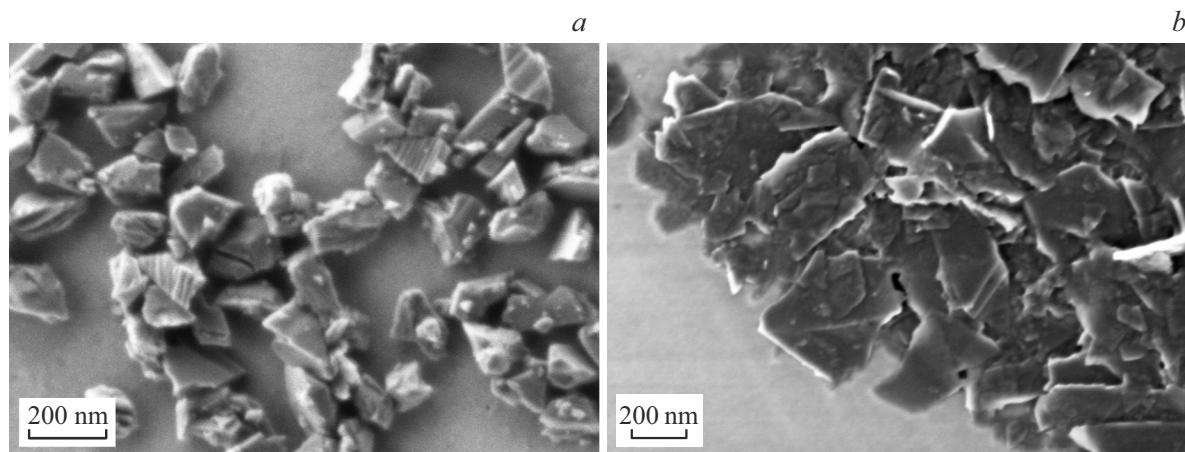


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки частиц алмаза (образец № 2) — слева и графита (образец № 3) — справа.

меньше тысячной доли процента. Рассеяние света образцами в кювете было однократным и его интенсивность, так же как и наблюдаемые электрооптические эффекты, были пропорциональны концентрации в них частиц.

Образец № 1 был водным коллоидом с частицами алмаза высокотемпературного синтеза при высоком давлении. Размеры частиц, определяемые как радиусы сфер равного с ними объема, лежали в пределах 200–400 nm. Образец № 2 был получен центрифугированием образца № 1 и содержал более мелкие частицы алмаза, радиусы которых лежали в пределах 50–100 nm. Частицы образцов № 1 и № 2 не поглощали свет. В качестве образцов, частицы которых поглощают и рассеивают свет, были выбраны водные суспензии графита. Образец № 3 содержал частицы, которые были получены электродуговым методом при диспергации графитового стержня в масле и прошли очистку поверхности растворителями. Частицы графита имели форму тонких пластинок. Их размеры, определяемые как радиусы кружков равных по площади плоским поверхностям частиц графита, лежали в пределах 100–300 nm. Образец № 4 был получен ультразвуковой обработкой образца № 3. Для дополнительного удаления из образцов наиболее крупных и мелких частиц использовались центрифугирование, отстаивание и ультразвуковая обработка их взвесей в воде.

Частицы образцов № 1, № 2 не имели четко выраженной формы, но если их аппроксимировать эллипсоидами вращения, оси симметрии которых направлены вдоль наибольших размеров частиц, то отношение полуосей большинства таких эллипсоидов меняется в пределах 1.2–1.6. Толщины частиц графита практически не зависели от их размеров в плоскости. Отношение толщин к размерам в плоскости большинства частиц графита в образце № 3 лежали в пределах 10–20 и более мелких частиц образца № 4 в пределах 5–10. Снимки частиц образцов № 2 и № 3, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлены на рис. 3.

Можно полагать, что частицы свободно вращаются относительно оси, которой они выстраиваются вдоль ориентирующего поля. В этом случае частицу можно полагать осесимметричной, значения сечений экстинкции которой $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ следует рассматривать как усредненные по углу вращения. Влияние формы частиц на особенности светорассеяния рассмотрено в работе [25].

Приготовленные образцы были полидисперсными. Для того, чтобы определить, какой вклад в наблюдаемые электрооптические эффекты вносят частицы разных размеров, были определены релаксационные зависимости дихроизма $N(t)$. Если релаксация начинается из состояния полной ориентации частиц, созданной электрическим полем, то, как следует из соотношения (8), $\Phi_{st}(\Delta\gamma, \mu, E) = 1$ для всех частиц в образце. Учитывая это и (10), вместо соотношения (16) можно записать

$$N(t) = \int_{r=0}^{r=1} \exp(-6 D_r t) f(r) dr. \quad (20)$$

Входящая в соотношение (20) функция распределения частиц по размерам с дихроическим весом $f(r) = \Delta K(r) \phi(r)$ характеризует максимальный вклад, вносимый частицами размера r в электрооптический эффект N . Ее можно определить как численное решение уравнения (20), если экспериментально определена зависимость $N(t)$ для исследуемой системы. Входящую в это уравнение константу вращательной диффузии частиц можно представить соотношением $D_r = k_B T (8\pi\eta r^3)^{-1}$, в котором η — вязкость дисперсионной среды. Здесь r — гидродинамический радиус частицы. Он близок к радиусу, определяемому по объему частиц алмаза, и радиусу, определяемому по площади плоской поверхности, для частиц графита. Если функцию распределения $f(r)$ полагать непрерывной в области $[r_0, r_1]$, то ее можно определить методом регуляризации, предложенным А.Н. Тихоновым [45], или методом штрафных функций, предложенным Л.К. Бабаджаняном [15]. Для исследованных

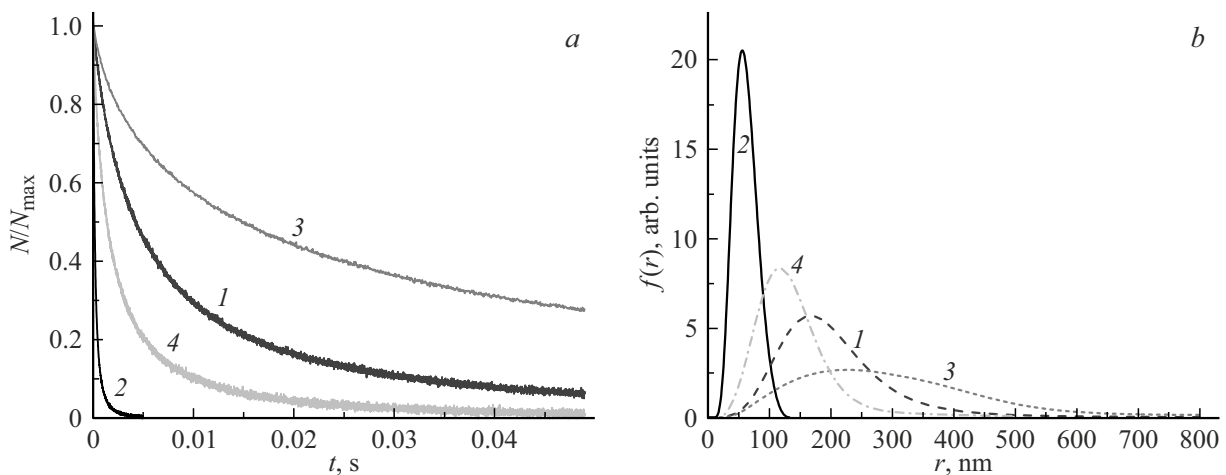


Рис. 4. Нормированные на максимальное значение N_{\max} кривые релаксации электрооптического эффекта $N(t)$ (без усреднения) и функции распределения $f(r)$ для образцов № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3), № 4 (4).

образцов функции распределения $f(r)$, рассчитанные по кривым релаксации $N(t)$, представлены на рис 4.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В знакопеременном электрическом поле достаточно высокой частоты частицы ориентируются осью их наибольшей поляризуемости вдоль поля. Если главные оси тензора поляризуемости частицы на оптической частоте и частоте приложенного поля совпадают, то, как следует из соотношений (4) и (12), для систем с малыми, рэлеевскими, частицами наибольшее ослабление в кювете наблюдается для света, поляризованного вдоль приложенного поля. Для таких систем должны выполняться неравенства $(J_{\parallel} - J)/J < 0$, $(J_{\perp} - J)/J > 0$. Для малых частиц значения $\langle s \rangle$, s_{\parallel} , s_{\perp} , входящие в соотношения (15)–(17), пренебрежимо малы и для систем с такими частицами выполняются равенства $L = -2$, $A = 0$. Здесь $L = (J_{\parallel} - J)/(J_{\perp} - J)$. Эти равенства перестают выполняться для частиц больших размеров.

Были проведены электрооптические исследования образцов № 1–№ 4 при ориентации частиц импульсами синусоидального поля варьруемой напряженности и длительности. Частота поля была равна 10 кГц, что позволяло исключить влияние постоянного дипольного момента частиц на их ориентацию, и частицы ориентировались вдоль поля осью их наибольшей поляризуемости. Экспериментальные исследования показали, что для всех приготовленных образцов выполняются неравенства $(J_{\parallel} - J)/J < 0$ и $(J_{\perp} - J)/J > 0$ при разных значениях поля, задававшего ориентационную упорядоченность частиц.

Для исследованных систем погрешность определения значений J_{\parallel} , J_{\perp} , J и J_0 не превышала 0.1%. Погрешность определения соотношений $(J_{\parallel} - J)/J$, $(J_{\perp} - J)/J$

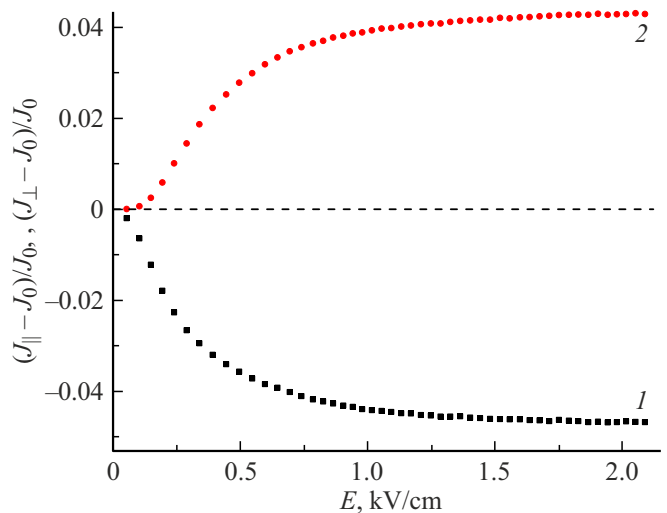


Рис. 5. Зависимости $(J_{\parallel} - J)/J$ (1), $(J_{\perp} - J)/J$ (2) от напряженности поля E для образца № 1.

в сильном поле не превышала 1%, а в слабом поле 5%, что обеспечивало погрешность определения отношений L и A/N не более 2% в сильном поле и 10% в слабом поле. Зависимости $(J_{\parallel} - J)/J$, $(J_{\perp} - J)/J$ от напряженности поля E для образца № 1, содержащего как крупные, так и мелкие частицы алмаза, представлены на рис. 5.

Для образцов № 2–№ 4 наблюдаются аналогичные зависимости. Значения L близки к -2 только для образцов № 2 и № 4, не содержащих крупных частиц. Для этих образцов также справедливо неравенство $N \gg A$. Зависимости N , A и L от напряженности поля E для образца № 2, содержащего мелкие частицы алмаза, представлены на рис. 6.

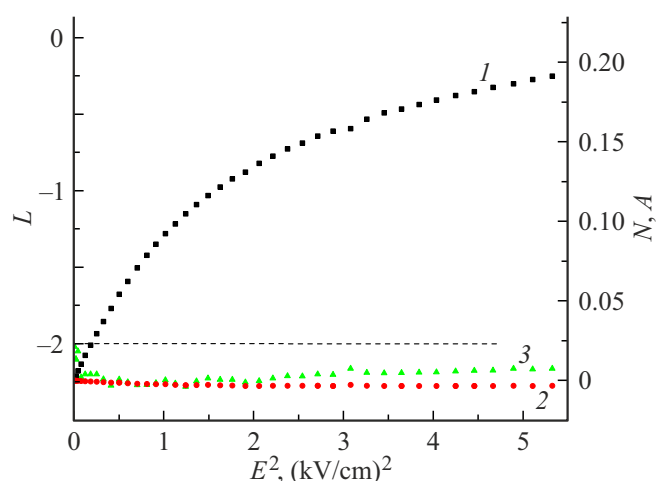
Аналогичные зависимости наблюдаются для образца № 4, содержащего мелкие частицы графита. Для

Таблица 1. Значения $(J_{\parallel} - J) / J$, $(J_{\perp} - J) / J$, L , N , A , A/N для образцов № 1–№ 4

Образец, №	$(J_{\parallel} - J) / J$	$(J_{\perp} - J) / J$	L	N	A	A/N
1	–0.046	0.041	–1.1	0.085	0.012	0.14
2	–0.141	0.071	–1.95	0.212	0.00033	0.0016
3	–0.092	0.029	–3.1	0.121	–0.0113	–0.094
4	–0.021	0.011	–1.94	0.033	0.00033	0.01

Таблица 2. Влияние спектрального состава света на величину L

λ , nm	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4
400–460	–1.30	–2.05	–3.77	–2.15
520–560	–1.15	–2.2	–3.23	–2.06
600–650	–0.88	–2.28	–2.82	–1.88

**Рис. 6.** Зависимости $N(E)$ (1), $A(E)$ (2), $L(E)$ (3) от квадрата напряженности поля E^2 для образца № 2.

образца № 1 значения L близки к -1 , а для образца № 3 близки к -3 . Для этих образцов значения A лежали в пределах 9–14 % от N . Для образца № 1, содержащего крупные частицы алмаза, $A > 0$, а для образца № 3, содержащего крупные частицы графита, $A < 0$. Знак эффекта A зависит от размеров, формы и состава частиц. Безразмерные величины $(J_{\parallel} - J) / J$, $(J_{\perp} - J) / J$, L , N , A , A/N , определенные при насыщенной ориентации частиц для образцов № 1–№ 4, представлены в табл. 1.

Исследования показали, что значения L и A/N слабо зависят от степени ориентированности частиц, но существенно зависят от размеров частиц и их состава. Однако в слабом поле, в котором ориентируются только самые крупные частицы, а более мелкие ориентированы практически хаотически, L имеет иные значения. Так, при $E \rightarrow 0$ для образца № 1 $L \rightarrow -5$, для образца № 2

$L \approx -2$, для образцов № 3 и № 4 $L \rightarrow -4$. Это указывает на то, что значение L существенно меняется даже при малом количестве крупных частиц в системе. В исследованных системах крупные частицы практически не влияли на величину A , это позволяет заключить, что их доля мала. Исследования показали, что для образцов № 1 и № 3, содержащих более крупные частицы, после выключения поля релаксационные зависимости $A(t)$ спадают медленнее, чем зависимости $N(t)$. Это подтверждает то, что эффект A определяется более крупными частицами, чем эффект N . Исследования, результаты которых представлены в табл. 1, выполнены при использовании света от источника непрерывного спектра с длинами волн от 400 до 750 nm. В этом случае r/λ меняется в широких пределах. Чтобы оценить влияние спектрального состава света на величину L , были проведены исследования в красной, зеленой и синей областях спектра падающего света. Для образцов № 1–№ 4 значения величины L , соответствующие этим областям спектра, представлены в табл. 2. Как можно видеть из таблицы, влияние спектральной области падающего света на величину L невелико. Наблюдаемые изменения L для образцов № 1 и № 3, содержащих крупные частицы больше, чем для образцов № 2 и № 4, содержащих более мелкие частицы.

Выводы

1. Проведенные исследования показали, что влияние электрического поля на интенсивность света, проходящего сквозь коллоиды и суспензии, определяется двумя электрооптическими эффектами N и A , связанными со светорассеянием частиц при их ориентационной упорядоченности. Первый из них, консервативный дихроизм, определяется разностью коэффициентов экстинкции коллоидов и суспензий, отвечающих линейной поляризации

света параллельной и перпендикулярной направлению ориентации частиц. Зависимость эффекта N от ориентации частиц описывается так же, как для дихроизма или двойного лучепреломления в чистых молекулярных средах и растворах. Этот эффект наблюдается в дисперсных системах как с малыми частицами, рассеивающими свет как диполи, так и с крупными, рассеяние которых сложное и существенно зависит от оптических и геометрических характеристик частиц. Значение эффекта N велико, когда размеры частиц соизмеримы с длинами волн рассеянного на них света, и падает при дальнейшем увеличении размеров частиц. Эффект A не наблюдается в дисперсных системах с малыми частицами, соизмерим с эффектом N в системах, размеры частиц в которых сопоставимы с длинами световых волн, проходящих сквозь дисперсную систему, и становится основным электрооптическим эффектом в системах с крупными частицами. Выработан критерий, позволяющий разделить эффекты N и A .

2. При электрооптических исследованиях полидисперсных систем с широким распределением частиц по размерам целесообразно выделять оба эффекта и исследовать их по отдельности. Такой подход позволяет определять даже малые добавки крупных частиц в системах с мелкими частицами.

3. Исследования показали, что в разных коллоидах и суспензиях значения $L = (J_{\parallel} - J) / (J_{\perp} - J)$ и $A/N = (J_{\parallel} + J_{\perp} + 3J) / (3J_{\perp} - 3J_{\parallel})$ могут существенно различаться. Уменьшение размеров частиц в коллоидах и суспензиях приводит к тому, что отношение A/N приближается к нулю, а L к -2 . Верно и обратное, образование агрегатов из частиц должно приводить к возрастанию отношения A/N и существенным изменениям L . Эти особенности электрооптических исследований можно использовать при изучении процессов агрегирования.

Благодарности

Исследование проводилось с использованием оборудования «Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнологии“ и „Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники“ Научного парка СПбГУ в рамках проекта 125021702335-5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Langevin. *Le Radium*, 7, 249 (1910). DOI: 10.1051/radium:0191000709024900
- [2] M. Born. *Optik* (Springer, Berlin, 1933). DOI: 10.1007/978-3-642-99599-6
- [3] H. Disselhorst, H. Freundlich, W. Leonhardt. *Physik Zeits*, 17, 117 (1916).
- [4] W. Heller. *Rev. Mod. Phys.*, 31 (4), 1072 (1959). DOI: 10.1103/RevModPhys.31.1072
- [5] Н.А. Толстой, А.А. Спартаков, Г.И. Хилько. *Коллоид. журн.*, 22 (6), 705 (1960).
- [6] P.J. Rudd, V.J. Morris, B.R. Jennings. *Appl. Phys.*, 8 (2), 170 (1975). DOI: 10.1088/0022-3727/8/2/011
- [7] S. Stoylov, A. Sheludko, R. Chernev. *Godishnik Sofiski Univ., Khim Fak.*, 58, 113 (1963/64).
- [8] М.П. Петров, В.В. Войтылов, С.А. Клемешев, А.А. Трусков. *Опт. и спектр.*, 111 (5), 871 (2011). DOI: 10.21883/OS.2020.06.49401.22-20
- [9] N.G. Khlebtsov, A.G. Melnikov. *Coll. J.*, 52 (5), 928 (1990).
- [10] S.J. Kielich. *Coll. Interf. Sci.*, 28 (2), 214 (1968). DOI: 10.1016/0021-9797(68)90122-7
- [11] В.В. Войтылов, М.П. Петров, А.А. Спартаков, А.А. Трусков. *Опт. и спектр.*, 114 (4), 687 (2013).
- [12] P. Arenas-Guerrero, S. Ahualli, A.V. Delgado, M.L. Jiménez. *J. Phys. Chem. C*, 123 (43), 26623 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06703
- [13] P. Arenas-Guerrero, A.V. Delgado, A. Ramos, M.L. Jiménez. *Langmuir*, 35 (3), 687 (2018). DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03122
- [14] P. Arenas-Guerrero, Á.V. Delgado, K.J. Donovan, K. Scott, T. Bellini, F. Mantegazza, M.L. Jiménez. *Sci. Rep.*, 8 (1), 9502 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-27840-0
- [15] Л.К. Бабаджанянц, А.В. Войтылов, В.В. Войтылов, А.А. Трусков. *Высокомолекулярные соединения*, 52 (7), 1329 (2010). DOI: 10.1134/S181123821001011X
- [16] А.В. Войтылов, В.В. Войтылов, С.А. Клемешев, М.П. Петров, А.А. Трусков, В.Н. Шилов. *Опт. и спектр.*, 122 (3), 451 (2017). DOI: 10.7868/S0030403417030230
- [17] M.L. Jiménez, L. Fornasari, F. Mantegazza, M.C. Mourad, T. Bellini. *Langmuir*, 28, 251 (2012). DOI: 10.1021/la2036949
- [18] M.P. Petrov, V.N. Shilov, A.A. Trusov, A.V. Voitylov, V.V. Vojtylov. *Coll. Surf. A*, 506, 40 (2016). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.087
- [19] S.H. Hong, S.H., T.Z. Shen, J.K. Song. *J. Phys. Chem. C*, 118 (45), 26304 (2014). DOI: 10.1021/jp504892s
- [20] О.С. Везо, А.В. Войтылов, В.В. Войтылов, М.П. Петров, А.А. Трусков. *Опт. и спектр.*, 128 (6), 713 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.06.49401.22-20
- [21] К.В. Ерин. *Коллоидн. журн.*, 77 (1), 24 (2015). DOI: 10.7868/S0023291215010073
- [22] S.P. Stoylov, A.Y. Gyurova, V. Bunin, A. Angersbach, R.N. Georgieva, S.T. Danova. *Bioelectrochemistry*, 75 (1), 50 (2009). DOI: 10.1016/j.bioelechem.2009.02.001
- [23] W. Heller. *Rev. Mod. Phys.*, 14 (4), 390 (1942). DOI: 10.1103/RevModPhys.14.390
- [24] Г. Ван де Хюлст. *Рассеяние света малыми частицами* (Ин. лит., М., 1961).
- [25] M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, L.D. Travis. *Light scattering by nonspherical particles. Theory, measurements, and applications* (Academic Press, N.Y., 2000).
- [26] B. Vandenbroucke, M. Baes. *Camps P. Astronom. J.*, 160 (1), 55 (2020). DOI: 10.3847/1538-3881/ab9cbd
- [27] T. Rother, K. Schmidt, J. Wauer, V. Shcherbakov, J.F. Gayet. *Appl. Opt.*, 45 (23), 6030 (2006). DOI: 10.1364/AO.45.006030
- [28] К.С. Шифрин. *Рассеяние света в мутной среде* (ГИТТЛ, М.—Л., 1951).

- [29] M.I. Mishchenko. JOSA A, **8** (6), 871 (1991). DOI: 10.1364/JOSAA.8.000871
- [30] A.V. Voitylov, O.S. Veso, M.P. Petrov, V.I. Rolich, A.A. Trusov, V.V. Vojtylov. Coll. Surf. A, **538**, 417–422 (2017). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.072
- [31] A. Reyes Coronado, A. Garsia-Vlenzuela, C. Sanchez-Perez, R.G. Barrera. J. Phys., **7** (1), 89 (2005). DOI: 10.1088/1367-2630/7/1/089
- [32] A. Garcia-Valenzuela, R.G. Barrera, E. Gutierrez Reyes. Opt. Expr., **16**, 19743 (2008). DOI: 10.1364/OE.16.019741
- [33] Н.А. Толстой, П.П. Феофилов. ДАН СССР, **66**, 617 (1949).
- [34] H. Muller. JOSA, **31**, 286 (1941). DOI: 10.1364/JOSA.31.000286
- [35] Э.В. Шпольский. УФН, **27** (1), 96 (1945).
- [36] B.T. Draine, P.J. Flatau. JOSA A, **11** (4), 1491 (1994). DOI: 10.1364/JOSAA.110111491
- [37] N.V. Voshchinnikov, V.G. Farafonov. Astrophys. Space Sci., **204**, 19 (1993). DOI: 10.1007/BF00658095
- [38] A. Doicu, Y. Eremin, D.S. Efremenko, T. Trautmann. *The Generalized Multipole Technique for Light Scattering: Recent Developments* (Springer, Switzerland, 2018), V. 99, ch. 3. DOI: 10.1007/978-3-319-74890-0
- [39] J.W. Hovenier, K. Lumme, M.I. Mishchenko, N.V. Voshchinnikov, D.W. Mackowski, J. Rahola. JQSRT, **55** (6), 695 (1996). DOI: 10.1016/0022-4073(96)00067-2
- [40] M.I. Mishchenko. Appl. Optics, **39** (6), 1026 (2000). DOI: 10.1364/AO.39.001026
- [41] M.I. Mishchenko. Astrophys. J., Part 1, **367** (1), 561 (1991). DOI: 10.1086/169652
- [42] N.G. Khlebtsov. Appl. Opt., **31** (25), 5359 (1992). DOI: 10.1364/AO.31.005359
- [43] E. Fredericq, C. Houssier. *Electric Dichroism and Electric Birefringence* (Clarendon Press, Oxford, 1973).
- [44] М.А. Леонтович. *Введение в термодинамику. Статистическая физика* (Наука, М., 1983).
- [45] А.Н. Тихонов, С.Я. Арсенин. *Методы решения некорректных задач* (Наука, М., 1979).