

УДК 533.723+535.337

*А. В. Затовский, А. В. Кирилюк*

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова*

### **Релеевское рассеяние света суспензией анизотропных частиц во внешнем электрическом поле**

Рассматривается влияние внешнего электрического поля на изменение формы крыла линии релеевского рассеяния света разбавленными растворами жестких эллипсоидов вращения, взвешенных в простой жидкости. Предполагается, что частицы имеют анизотропные электрические характеристики и не обладают постоянным дипольным моментом. Показывается, что ориентация частиц во внешнем поле приводит к изменению формы и спектрального состава линии рассеяния. Форма крыла релеевской линии является существенно не лорентцевой и имеет дополнительные локальные максимумы, положение и пиковая интенсивность которых сильно зависит от величины поля.

#### **1. Введение**

Ориентация анизотропных частиц внешним электрическим полем часто изучается с помощью электрооптических методов (двулучепреломление, дихроизм, флуоресценция, поглощение и рассеяние света) [1-3]. Такие электрооптические опыты позволяют определить форму, размеры и изменение электрических характеристик частиц. Взвешенные в жидкости частицы совершают поступательное и вращательное броуновское движение, определяющие характер всех перечисленных выше явлений. Наложение внешних электрических полей меняет характер броуновского движения и позволяет контролировать изменение опытных спектров. В последние годы интерес к таким объектам все возрастает, появились новые публикации [4-9], материалы которых частично перекрываются, например, с результатами [10, 11].

В настоящей работе мы займемся теоретическим изучением релеевского рассеяния света суспензией анизотропных эллипсоидальных частиц, помещенных во внешнее электрическое поле. Такие системы могут быть использованы для моделирования реальных растворов макромолекул, растворов анизотропных бактерий или коллоидных частиц. Будем интересоваться некоторыми свойствами суспензии таких частиц, обусловленными их броуновским вращением. При этом явно учитываются эффекты памяти и поворот-

ное движение анизотропных частиц рассматривается как немарковский случайный процесс [13].

Изменения в спектрах крыла линии релеевского рассеяния света слабыми растворами анизотропных частиц могут быть приписаны ориентации частиц во внешнем электрическом поле. Нами показывается, что действие электрического поля вызывает изменения контуров линий рассеяния и приводит к немонотонной частотной зависимости спектральных линий деполаризованного рассеяния с дополнительными локальными максимумами в спектрах. Положение и интенсивность этих дополнительных линий в релеевских спектрах рассеяния зависят как от величины поля, так и от геометрических параметров частиц, что позволяет управлять формой спектра путем изменения внешнего поля.

## 2. Ориентационное движение частиц и спектры рассеяния

Будем рассматривать поведение примесных частиц или макромолекул, роль которых могут выполнять бактерии, во внешнем постоянном электрическом поле. Макромолекулы, помещенные в простую жидкость, моделируем жесткими эллипсоидами вращения. В итоге, будем интересоваться рассеянием света суспензией жестких эллипсоидов вращения в постоянном электрическом поле. Все расчеты будем выполнять в предположении, что частицы обладают анизотропными электрическими характеристиками и не обладают постоянным дипольным моментом. Поэтому во внешнем электрическом поле они будут приобретать только наведенный дипольный момент. Рассмотрим слабый, разбавленный раствор, т.е. будем предполагать, что между частицами в суспензии нет прямого взаимодействия. Вследствие этого вращательное броуновское движение частиц будем рассматривать независимо от их поступательного броуновского движения.

Считаем внешнее электрическое поле  $\vec{E}$  направленным вдоль оси  $z$  лабораторной системы координат  $(x, y, z)$ . Положение молекулярной системы координат  $(x', y', z')$ , жестко связанной с частицей, относительно лабораторной определим углами Эйлера  $\vec{\beta}(\vartheta, \psi, \varphi)$ . В нашей задаче помимо внешнего постоянного электрического поля падает еще в направлении оси  $Y$  световая волна, которая является зондирующим электрическим полем, и это поле мало по сравнению с постоянным внешним полем. Зондирующее поле не сказывается на динамике движения взвешенных в жидкости эллипсоидальных частиц. Пусть падает неполяризованный свет, а наблюдается рассеянный в направлении оси  $x$  вертикально поляризованный (вдоль оси  $z$ ) свет. В этом случае спектральная плотность рассеянного света  $I(\omega)$  есть линейная комбинация неполяризованной  $I^{HV}(\omega)$  и поляризованной  $I^{VV}(\omega)$  компонент (индексы  $V$  и  $H$  соответствуют состояниям вертикальной и го-

ризонгальной поляризации по отношению к рассеивающей плоскости  $xу$ , соответственно)

$$I(\omega) = I^{HV}(\omega) + I^{VV}(\omega), \quad (1)$$

которые в свою очередь пропорциональны фурье-образам корреляционных функций

$$I^{HV}(t) \sim \langle \alpha_{xz}(t) \alpha_{xz}^*(0) \rangle, \quad I^{VV}(t) \sim \langle \alpha_{zz}(t) \alpha_{zz}^*(0) \rangle,$$

где угловыми скобками обозначено усреднение по тепловому движению,  $\alpha_{xz}$  и  $\alpha_{zz}$  — компоненты симметричного со следом нуль тензора поляризуемости молекулы.

Поступательное движение эллипсоидальной броуновской частицы будем описывать простым диффузионным уравнением с одним коэффициентом поступательной диффузии

$$D = \frac{1}{3}(2D_1 + D_3), \quad (3)$$

который берется как среднее от главных значений тензора поступательной диффузии  $D_1 = D_2 \neq D_3$ . В этом случае составляющая в рассеяние света, которая связана с поступательным движением центра масс эллипсоида, имеет вид [14]

$$I(t) \sim \exp[-k^2 D t], \quad (4)$$

где  $\vec{k}$  — волновой вектор рассеяния. Здесь и в дальнейшем для упрощения записи формул зависимость интенсивности  $I$  от волнового вектора рассеяния  $\vec{k}$  опускается.

Вместо декартовых компонент тензора поляризуемости введем обычным образом соответствующие ему независимые компоненты сферического тензора второго ранга  $\alpha_\lambda$  ( $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2$ ) [15, 16]. При вращении частицы сферический тензор преобразуется по закону

$$\alpha_\mu(t) = \sum_{\nu=-2}^2 D_{\mu\nu}^{(2)}(\vec{\beta}(t)) \alpha_\nu(0). \quad (5)$$

Здесь  $D_{\mu\nu}^{(l)}$  — обобщенная сферическая функция (функция Вигнера), а  $\alpha_\nu$  — тензор поляризуемости в молекулярной системе координат. Тогда при выбранной геометрии опыта спектральная плотность рассеянного света выражается как

$$I(\omega) \sim \left| \alpha'_0(0) \right|^2 \operatorname{Re} \left[ \Psi_{10}^{(2)}(p) + \frac{4}{3} \Psi_{00}^{(2)}(p) \right], \quad p = -i\omega + \frac{1}{\tau} + k^2 D, \quad (6)$$

где  $\tau$  — время ориентационной релаксации частицы, которое будет определено позже, а  $\Psi_{MK}^{(l)}(\omega)$  — фурье-образ нормированной на единицу временной корреляционной функции билинейных функций Вигнера

$$\Psi_{MK}^{(l)}(t) = \frac{\langle D_{MK}^{(l)}(t) D_{MK}^{(l)*}(0) \rangle}{\langle |D_{MK}^{(l)}(0)|^2 \rangle}. \quad (7)$$

Изменение ориентации эллипсоида тесно связано с его вращением. Вектор угловой скорости вращения эллипсоидальной частицы состоит из двух вкладов: случайной составляющей угловой скорости  $\vec{\Omega}^r(t)$ , возникающей за счет соударения эллипсоида с молекулами жидкости, т.е. за счет случайного дезориентирующего броуновского движения, и регулярной составляющей  $\vec{\Omega}^0(t)$ , которая появляется вследствие того, что вся система находится во внешнем электрическом поле и на частицы, обладающие наведенным дипольным моментом  $\vec{P}$ , действует сторонний момент сил [17]

$$\vec{G} = \left[ \vec{P} \times \vec{E} \right]. \quad (8)$$

Так как мы рассматриваем эллипсоидальные частицы, то для описания ориентации частицы, имеющей ось вращения, необходим один единичный вектор  $\vec{n}$ , направленный вдоль оси симметрии. Запишем уравнение Эйлера

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = \left[ \vec{n} \times \vec{\Omega}^0 \right], \quad (9)$$

описывающее динамику движения вектора ориентации эллипсоида в молекулярной системе координат, жестко связанной с телом. Регулярная составляющая угловой скорости вращения эллипсоида давно найдена путем решения граничной задачи электродинамики [17,18] и имеет вид

$$\vec{\Omega}^0(t) = -\sigma (\vec{n} \cdot \vec{E}) \left[ \vec{n} \times \vec{E} \right], \quad (10)$$

где коэффициент  $\sigma$  определяет геометрические свойства частицы, а также диэлектрические свойства частицы и жидкости. Вводя при этом вместо декартовых компонент регулярной составляющей вектора угловой скорости соответствующие им независимые компоненты сферического тензора пер-

вого ранга  $\Omega_\lambda^0 (\lambda = 0, \pm 1)$ , получим выражение для угловой скорости через обобщенные сферические функции

$$\Omega_\lambda^0(t) = \sum_{\alpha=-2}^2 a_{\lambda\alpha} D_{\alpha 0}^{(2)}(t), \quad (11)$$

где

$$\begin{pmatrix} a_{-1\alpha} \\ a_{0\alpha} \\ a_{1\alpha} \end{pmatrix} = \frac{i\sigma E^2}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

Изменение ориентации частицы происходит только из-за ее вращения и подчиняется динамическому уравнению движения [15, 16], обобщающему уравнение (9)

$$\frac{d}{dt} D_{MK}^{(l)}(t) = -i \sum_{\lambda, \rho} [\Omega_\lambda^0(t) + \Omega_\lambda^r(t)] D_{M\rho}^{(l)}(t) \langle l\rho | I_\lambda | lK \rangle, \quad (13)$$

где  $\langle \dots | I | \dots \rangle$  — матричные элементы проекций оператора вращений в единицах  $\hbar$  на координатные оси, закрепленные с телом. Полученный формальным интегрированием этого уравнения результат подставим в правую часть (13), умножим его на комплексно сопряженную функцию  $D_{MK}^{(l)*}(0)$  и проведем усреднение по тепловому движению. С учетом этого получим следующее уравнение для корреляционной функции (7)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Psi_{MK}^{(l)}(t) &= -i \sum_{\lambda, \rho} \frac{\langle \Omega_\lambda^0(t) D_{MK}^{(l)*}(0) D_{M\rho}^{(l)}(0) \rangle}{\langle |D_{MK}^{(l)}(0)|^2 \rangle} \langle l\rho | I_\lambda | lK \rangle - \\ &- \int_0^t dt' \sum_{\lambda, \rho, \lambda', \rho'} \frac{\langle \Omega_\lambda^0(t) \Omega_{\lambda'}^0(t') D_{MK}^{(l)*}(0) D_{M\rho'}^{(l)}(t') \rangle}{\langle |D_{MK}^{(l)}(0)|^2 \rangle} \langle l\rho | I_\lambda | lK \rangle \langle l\rho' | I_{\lambda'} | l\rho \rangle - \\ &- \int_0^t dt' \sum_{\lambda, \rho, \lambda', \rho'} \frac{\langle \Omega_\lambda^r(t) \Omega_{\lambda'}^r(t') \rangle}{\langle |D_{MK}^{(l)}(0)|^2 \rangle} \langle D_{MK}^{(l)*}(0) D_{M\rho'}^{(l)}(t') \rangle \langle l\rho | I_\lambda | lK \rangle \langle l\rho' | I_{\lambda'} | l\rho \rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

при выводе которого усреднение по угловым скоростям и ориентациям эллипсоида проводилось независимо. Интегро-дифференциальное уравнение (14) для временной корреляционной функции, составленной из билинейных комбинаций функций Вигнера, оказалось незамкнутым. Нужная корреля-

ционная функция зацепилась с корреляционной функцией, составленной из произведения четырех сферических функций. Выразим приближено среднее от произведения четырех функций Вигнера через произведения средних от пары

$$3 \langle D_{\alpha 0}^{(2)}(t) D_{\beta 0}^{(2)}(t') D_{MK}^{(l)*}(0) D_{M\rho}^{(l)}(t') \rangle \approx \langle D_{\alpha 0}^{(2)}(t) D_{\beta 0}^{(2)}(t') \rangle \langle D_{MK}^{(l)*}(0) D_{M\rho}^{(l)}(t') \rangle + \langle D_{\alpha 0}^{(2)}(t) D_{MK}^{(l)*}(0) \rangle \langle D_{\beta 0}^{(2)}(t') D_{M\rho}^{(l)}(t') \rangle + \langle D_{\alpha 0}^{(2)}(t) D_{M\rho}^{(l)}(t') \rangle \langle D_{\beta 0}^{(2)}(t') D_{MK}^{(l)*}(0) \rangle. \quad (15)$$

На языке единичных ортов произведено расщепление КФ от произведения восьми ортов на произведения КФ от четырех ортов. Аналогичное расщепление использовалось в [18], но для произведения четырех единичных ортов. Используемое нами расщепление является более точным, так как сохраняет более высокие корреляции для произведения четырех ортов.

Учитывая значения матричных элементов оператора углового момента, свойства функций Вигнера, а также однородность процессов во времени и приближенно считая статистические свойства случайной составляющей угловой скорости дельта-коррелированными, в итоге удалось получить интегро-дифференциальное уравнение для временной КФ (7) в виде

$$\frac{d}{dt} \Psi_{MK}^{(l)}(t) = -\frac{l(l+1) - K^2}{3\tau_E^2} \int_0^t dt' \Psi_{10}^{(2)}(t-t') \Psi_{MK}^{(l)}(t') - (\delta_{1,M} + \delta_{-1,M}) \delta_{2,l} \delta_{0,K} \times \times \frac{l(l+1) - K^2}{6\tau_E^2} \left[ \int_0^t dt' \Psi_{10}^{(l)}(t-t') \Psi_{1K}^{(l)}(t') - t \Psi_{1K}^{(l)}(t) \right] - \frac{1}{\tau_{IK}} \Psi_{MK}^{(l)}(t), \quad (16)$$

где выражения для характерного времени  $\tau_E$  изменения наведенного дипольного момента во внешнем электрическом поле и для времени релаксации  $\tau_{IK}$  ориентации частицы имеют следующий вид

$$\frac{1}{\tau_E} = \frac{\sigma E^2}{\sqrt{3}} \sqrt{\langle |D_{10}^{(2)}(0)|^2 \rangle}, \quad (17)$$

$$\frac{1}{\tau_{IK}} = l(l+1)\Theta_1 + K^2(\Theta_3 - \Theta_1). \quad (18)$$

Здесь  $\Theta_l$  — главные значения тензора вращательной диффузии частицы ( $\Theta_1 = \Theta_2 \neq \Theta_3$ ).

Применим к соотношению (16) одностороннее преобразование Фурье. Тогда для искомых функций  $\Psi_{00}^{(2)}(\omega)$  и  $\Psi_{10}^{(2)}(\omega)$ , необходимых для опреде-

ления спектральной плотности рассеяния света (6), находим следующую замкнутую систему уравнений

$$\Psi_{00}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{-i\omega + \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{2}{\tau_E^2} \Psi_{10}^{(2)}(\omega)},$$

$$\frac{1}{\tau_E^2} \frac{\partial \Psi_{10}^{(2)}(\omega)}{\partial(i\omega)} + \left( -i\omega + \frac{1}{\tau_{20}} \right) \Psi_{10}^{(2)}(\omega) + \frac{3}{\tau_E^2} [\Psi_{10}^{(2)}(\omega)]^2 = 1. \quad (19)$$

Последнее из этих уравнений — нелинейное дифференциальное уравнение первого порядка. Количественный расчет спектров (6) будем проводить численным интегрированием дифференциального уравнения в безразмерных переменных  $\tilde{\omega} \equiv \omega\tau_{20}$ ,  $\tilde{\Psi}_{00}^{(2)} \equiv \Psi_{00}^{(2)} / \tau_{20}$  и  $\tilde{\Psi}_{10}^{(2)} \equiv \Psi_{10}^{(2)} / \tau_{20}$ . При этом дифференциальное уравнение снабжалось начальными условиями  $\text{Im} \tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(0) = 0$

и  $\text{Re} \tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(0) = 1$ . Результаты расчета приведены на рис.1, где показана зависимость нормированной на единицу спектральной плотности рассеянного света  $\tilde{I}(\tilde{\omega}) \equiv I(\omega) / I(0)$  от безразмерной частоты  $\tilde{\omega}$ , определяющей сдвиг между частотой падающего и рассеянного света, при различных значениях безразмерного параметра  $G \equiv (\tau_{20} / \tau_E)^2$ , зависящего от величины внешнего электрического поля. КФ функций Вигнера в (7) слабо зависит от поля и основная зависимость параметра  $G$  — это пропорциональность четвертой степени напряженности внешнего поля. На рис.1 показаны спектры рассеяния суспензией жестких эллипсоидов вращения для четырех разных значений электрического поля. Для сравнения также приведена линия рассеяния в отсутствие внешнего поля, характерная для броуновского вращения свободного ротатора и имеющая, с учетом поступательного броуновского дви-

жения, лоренцевский вид с полушириной  $\Delta\omega = \frac{1}{\tau_{20}} + k^2 D$ . Спектр рассеяния в отсутствие поля хорошо известен [14] и может быть легко получен из уравнений (19) предельным переходом  $1/\tau_E = 0$ .

Из рис.1 видно, что в присутствии внешнего поля контур крыла линии релеевского рассеяния света является существенно не лоренцевым, и может иметь один или несколько локальных максимумов. С изменением поля меняется как форма спектра, так и пиковая интенсивность дополнительных максимумов. Положение максимумов по оси абсцисс (частот) сдвигается в коротковолновую часть спектра при увеличении напряженности электрического поля (параметра  $G$ ). Изменение ориентации эллипсоидальных частиц

во внешнем электрическом поле является сильно нелинейным процессом, что затрудняет более детальный анализ спектров.

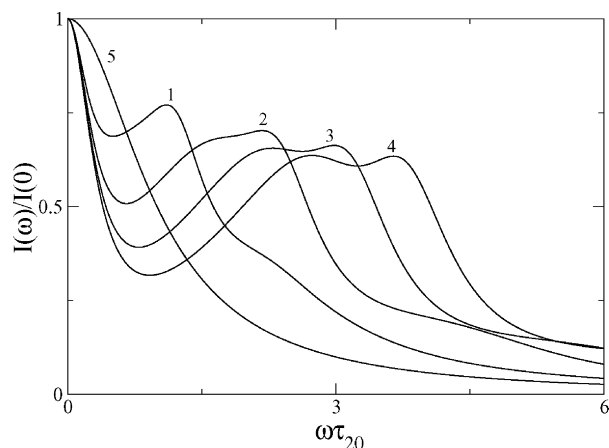


Рис. 1. Зависимость нормированной на единицу интенсивности (в условных единицах) света в крыле линии Релея от безразмерной частоты  $\tilde{\omega} \equiv \omega\tau_{20}$  при четырех различных значениях внешнего электрического поля (1 —  $G=0.5$ , 2 — 1.5, 3 — 2.5, 4 — 3.5). Для сравнения показана лоренцева кривая, характерная для рассеяния в отсутствии поля (5 —  $G=0$ )

### 3. Заключение

С помощью развитого метода удалось получить спектры крыла линии релеевского рассеяния света разбавленными растворами эллипсоидальных частиц, помещенных во внешнее электрическое поле. Наличие поля меняет характер броуновского вращения эллипсоидов, что сказалось на форме и спектральном составе линий рассеяния. В частности, контур крыла релеевской линии уже не является лоренцевым, а имеет тонкую структуру в виде локальных максимумов. Положение по оси частот и пиковая интенсивность этих дополнительных максимумов в спектрах крыла линии рассеяния Релея зависят от внешнего электрического поля, что дает возможность контролировать изменения спектров рассеяния внешним полем.

Результаты расчетов имеют также самостоятельное значение для теории вращательного броуновского движения эллипсоидальных частиц во внешнем электрическом поле, и могут быть использованы для нахождения спектров различных физических процессов (поглощение света, двулучепреломление и др.), связанных с броуновским вращением частиц.



### Литература

1. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. — М., 1951.
2. Stoylov S.P. Colloid Electro-Optics: Theory, Techniques, Applications. — New York, 1991.
3. van der Zande B.M.I., Koper G.J.M., Lekkerkerker H.N.W. Aligment of rod-shaped gold particles by electric field // *J. Phys. Chem. B.* — 1999. — V. 103. — P. 5754-5760.
4. Coffey W.T., Kalmykov Yu.P., Titov S.V. Inertial effects in anomalous dielectric relaxation // *Phys. Rev. E.* — 2002. — V. 65. — 032102-1 — 032102-4.
5. Coffey W.T., Kalmykov Yu.P., Titov S.V. Inertial effects in the anomalous dielectric relaxation of rotators in space // *Phys. Rev. E.* — 2002. — V. 65. — 051105-1 — 051105-9.
6. Kalmykov Yu.P., Déjardin J.L., Coffey W.T. Relaxation time for nonlinear response of a Brownian particle subject to a step external force: analytical solutions for one-dimensional models // *Phys. Rev. E.* — 1997. — V. 55. — P. 2509-2515.
7. Coffey W.T., Kalmykov Yu.P., Titov S.V. Inertial effects in the nonlinear transient relaxation of Brownian particles in strong external electric fields // *J.Chem.Phys.* 2001. V. 115. P. 9895-9904.
8. Kalmykov Yu.P. Rotational Brownian motion and nonlinear dielectric relaxation of asymmetric top molecules in strong electric fields // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 65. P. 021101-1 — 021101-8.
9. Titov S.V., Kalmykov Yu.P., Coffey W.T. Extended rotational diffusion and dielectric relaxation of symmetrical top molecules in a dc electric field // *J.Chem.Phys.* 2003. V. 118. P. 209-220.
10. Сторонкин Б.А. Ориентационная релаксация при сильном индуцированном дипольном взаимодействии с внешним полем // *ТМФ.* 1979. Т.41. В.3. С. 395-3405.
11. Сторонкин Б.А., Мелихов А.А., Куни Ф.М. Электрическая релаксация дисперсных частиц во внешних полях // *Коллоид. журнал.* — 1979. — Т.41. — С. 289-296.
12. Stoylov S.P., Sokerov S. Light scattering by large slightly anisodiametric particles // *European Polymer J.* — 1970. — V. 6. — P. 1125-1131.
13. Затовский А.В., Салистра Г.И. К теории деполяризованного рассеяния света в растворах // *УФЖ.* — 1973. — Т. 18, №3. — С. 435-439.
14. Berne B.J., Pecora R. Dynamic light scattering. — Florida, 1990.
15. Давыдов А.С. Возбужденные состояния атомных ядер. — М., 1967.
16. Эдмондс А. // Сборник “Деформация атомных ядер”. — М., 1958.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. — М., 1982.
18. Покровский В.Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. — М.: Наука, 1978.

*А. В. Кирилюк, О. В. Затовський*

**Релеївське розсіювання світла суспензією анізотропних частинок у зовнішньому електричному полі**

**АНОТАЦІЯ**

Розглянуто вплив зовнішнього електричного поля на спектр релеївського розсіювання світла суспензією анізотропних еліпсоїдальних частинок у простій рідині. Крило лінії Релея має не лорентцеву форму в електричному полі та має тонку структуру у вигляді додаткових локальних максимумів у спектрі, положення яких може бути контрольоване шляхом зміни величини постійного зовнішнього поля.

*Kyrylyuk A. V., Zatovsky A. V.*

**Rayleigh scattering of light by a suspension of anisotropic particles in an external electric field**

**SUMMARY**

The influence of an external electric field on the shape of the wing of the Rayleigh scattering line by dilute solutions of rigid ellipsoids of revolution suspended in a simple liquid is considered. Particles are supposed to have anisotropic electrical characteristics and not to possess a permanent dipole moment. It is shown that the orientation of particles in an external electric field leads to the changes in the shape and in the spectral composition of the scattering line. We found that the wing of the Rayleigh line has essentially a non-Lorentzian shape with additional local maxima in a spectrum. The position and the peak intensity of these maxima strongly depend on the electric field value.