

УДК 541.64:535.557

ПРИМЕНЕНИЕ МОДУЛЯЦИИ ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В ИМПУЛЬСНЫХ ПОЛЯХ

Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С.

Разработан компенсационный метод измерения электрического двойного лучепреломления в поле импульсов постоянного и синусоидального напряжения, основанный на использовании модуляции эллиптической поляризации света. Метод позволяет исследовать равновесный эффект Керра и кинетику электрического двойного лучепреломления проводящих растворов полимеров.

Полученный к настоящему времени обширный экспериментальный материал [1, 2] показывает, что исследование электрооптических свойств полимерных растворов является эффективным методом изучения равновесных и кинетических характеристик жесткоцепных макромолекул. Исследования электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ) дополняют данные динамического двойного лучепреломления и дают независимые сведения о кинетике вращательного движения макромолекул в растворах [2].

Достоинством метода ЭДЛ является возможность исследования поведения полимерного раствора в условиях воздействия переменных внешних сил с различной формой и скоростью изменения. Особый интерес представляют измерения, выполняемые в синусоидальном электрическом поле в области частотной дисперсии ЭДЛ, на основании которых может быть получен спектр времен релаксации, являющийся наиболее полной характеристикой кинетики вращения макромолекул в растворах.

Однако из-за высокой электропроводности растворов многих полимеров в синусоидальном электрическом поле звукового и радиочастотного диапазонов возникают оптические неоднородности, которые рассеивают и деполяризуют свет, маскируя первичный эффект Керра.

Применение электрического поля в форме достаточно редкой последовательности импульсов постоянного или синусоидального напряжения существенно ослабляет указанные помехи, но не всегда позволяет исключить их полностью. Так, например, увеличение времени установления равновесного ЭДЛ с возрастанием молекулярной массы полимера требует для его измерения более длительных электрических импульсов, что приводит к появлению указанных выше помех в виде амплитудной модуляции света.

Широко распространенные в настоящее время методы измерения ЭДЛ в импульсном и синусоидальном поле [3, 4] основаны на регистрации изменений величины светового потока, что исключает их применение в условиях, когда световой поток претерпевает изменения во времени, не связанные с исследуемым ЭДЛ. Измерение ЭДЛ в этих условиях возможно только «нулевым методом», в основе которого лежит компенсация измеряемого двойного лучепреломления с помощью того или иного эллиптического компенсатора. Метод компенсации с использованием, например, схемы Брейса является традиционным методом измерения постоянного во времени слабого вынужденного двойного лучепреломления растворов полимеров [5]. В настоящей работе решена задача распространения метода компенсации на измерения переменного двойного лучепреломления, в частности на измерение ЭДЛ в импульсных полях постоянного и синусоидального напряжения.

Это удалось осуществить с помощью модуляции эллиптической поляризации света, которая ранее была использована для измерения ЭДЛ в постоянном поле [6] и двойного лучепреломления в стационарном потоке [7].

Принципиальная схема установки, предназначеннной для измерения слабого двойного лучепреломления, включает в себя оптическую и электрическую части (рис. 1). В оптическую часть входят источник света большой яркости Л (гелий-неоновый лазер), поляризатор П и анализатор А в скрещенном положении, компенсатор К (тонкая слюдянная пластина, установленная на врачающемся лимбе с нониусом для отсчета азимутальных углов), ячейка Керра Я, эллиптический модулятор М, фотоприемник ФП (фотоумножитель ФЭУ-14).

Световой поток Ф на выходе из анализатора зависит от фазового сдвига между взаимно перпендикулярными колебаниями двух световых волн, возникающих при

прохождении света через двулучепреломляющие элементы системы. Азимуты оптических осей двойного лучепреломления исследуемого раствора и модулятора составляют угол $\pi/4$ с осью поляризатора. В этих условиях при малых фазовых сдвигах

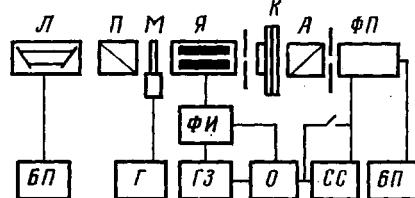


Рис. 1

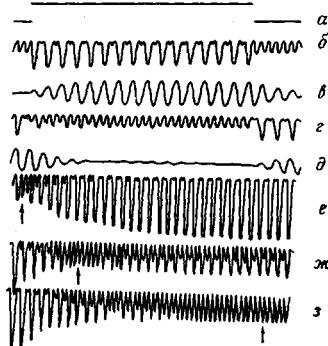


Рис. 2

Рис. 1. Блок-схема установки для измерения ЭДЛ методом компенсации в электрическом поле импульсов постоянного и синусоидального напряжения: Л – Не–Не–лазер; П и А – поляризатор и анализатор (призмы Франка – Риттера); М – эллиптический модулятор; К – эллиптический компенсатор; Я – ячейка Керра; ФП – фотоприемник (ФЭУ-14); Г – генератор, возбуждающий колебания модулятора; ФИ – формирователь импульсов; ГЗ – импульсный генератор задержки; О – осциллограф; СС – селективная система; БП – блок питания

Рис. 2. Осциллограммы электрического поля, действующего на раствор нитроцеллюлозы в циклогексаноне (а), и фототока, обусловленного осциллирующим двойным лучепреломлением модулятора и ЭДЛ раствора (б – д). б – зависимость фототока от времени при нулевом азимуте компенсатора $\varphi=0,1$, в – то же в положении компенсации $\varphi=\varphi_K$, а и д – соответствующие им сигналы после селектирования на частоте модуляции $\Omega=18$ кГц; е – з – процедура измерения $\Delta n(t)$ при компенсации релаксирующего ЭДЛ при $\Omega=250$ кГц в разные моменты времени, отсчитываемого от среза электрического импульса ($t=0$ (е), 26 мкс (ж) и $t \rightarrow \infty$ (з))

δ ($\delta \ll 1$) справедливо приближенное соотношение

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{4} (\delta_E + \delta_M + \delta_0 \sin 2\varphi)^2, \quad (1)$$

где δ_E – фазовый сдвиг, связанный с измеряемым ЭДЛ раствора $\Delta n = \delta_E \lambda / 2\pi l$, λ – длина световой волны, l – длина светового пути в ячейке Керра, δ_0 и φ – фазовый сдвиг и азимут оптической оси компенсатора, δ_M – фазовый сдвиг, вносимый осциллирующим двулучепреломлением модулятора

$$\delta_M = \delta_{M0} \cos \Omega t, \quad \delta_{M0} \ll 1 \quad (2)$$

После подстановки соотношения (2) в формулу (1) выражение для светового потока может быть записано следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi = \frac{\Phi_0}{4} & \left[\frac{\delta_{M0}^2}{2} + (\delta_E + \delta_0 \sin 2\varphi)^2 + \right. \\ & \left. + 2(\delta_E + \delta_0 \sin 2\varphi) \delta_{M0} \cos \Omega t + \frac{\delta_{M0}^2}{2} \cos 2\Omega t \right] \end{aligned} \quad (3)$$

Видно, что при включенном модуляторе световой поток является суммой постоянной и двух переменных компонент на частотах Ω и 2Ω , причем амплитуда колебаний Φ с частотой модуляции Ω линейно зависит от $\sin 2\varphi$ и от фазового сдвига δ_E , вносимого измеряемым ЭДЛ. В положении компенсации, когда $\delta_E = -\delta_0 \sin 2\varphi_K$, колебания с частотой Ω исчезают. Используя фотоприемник, преобразующий световой поток в

электрический сигнал, и селективную систему, можно выделить компоненту Φ на частоте Ω и по ее нулевой амплитуде фиксировать положение компенсации. Пропорциональность изменения выделенного сигнала с азимутом ϕ при компенсации измеряемого ЭДЛ, а также большая величина отношения сигнал – шум, характерная для селективных устройств, позволяют повысить чувствительность установки по регистрируемому фазовому сдвигу до 10^{-5} рад, что соответствует разности хода, составляющей миллионы доли световой волны [6, 7].

В случае переменного ЭДЛ фазовый сдвиг δ_E зависит от времени, что приводит к расширению частотного спектра Φ и к появлению колебаний Φ на комбинационных частотах, тем дальше отстоящих от Ω , чем быстрее изменяется δ_E . Применение описываемой методики для анализа зависимости ЭДЛ от времени требует расширения полосы частот селективной системы, чтобы уменьшить искажения исследуемой зависимости. Увеличение частоты модуляции в этом случае способствует регистрации наиболее быстрых изменений ЭДЛ и обеспечивает сохранение достаточно высокой добротности селективной системы.

Для осуществления модуляции эллиптической поляризации света нами использовался фотоупругий эффект в плоскопараллельной стеклянной пластинке толщиной 1 мм, при克莱енной к преобразователю, возбуждающему в ней упругие колебания. Колебания возбуждались в зависимости от требуемой частоты с помощью трех типов преобразователей: электродинамического, магнитострикционного и пьезокерамического. В совокупности эти преобразователи позволили получить модуляцию эллиптической поляризации света с амплитудой $\sim 0,01 \lambda$ в интервале частот от десятков Гц до нескольких МГц.

Для возбуждения колебаний эллиптического модулятора использовались генераторы (рис. 1, блок Г) Г3-34 и Г3-41. В состав селективной системы, служащей для выделения сигнала на частоте модуляции, входили избирательные усилители У2-6, У2-8, анализатор спектра С4-48 и селективный вольтметр В6-1. Сигнал, полученный после преобразования фотоумножителем светового потока в фототок, можно было наблюдать на экране осциллографа (О) С8-13, подключая его либо к нагрузке фотоумножителя, либо к выходу селективной системы.

Постоянная времени нагрузки фотоумножителя, не превышавшая 0,02 мкс, и ширина полосы усилителя осциллографа от 0 до 10 МГц обеспечивали сохранение формы сигнала и возможность измерения времени релаксации ЭДЛ от десятых долей микросекунды и выше. Осциллограммы (рис. 2), снятые на выходе фотоумножителя и после селективной системы при нулевом азимуте и азимуте компенсатора в положении компенсации иллюстрируют форму сигнала и процедуру измерения ЭДЛ. Селективная система использовалась при измерении равновесных значений ЭДЛ, причем для предотвращения влияния искажений, вносимых селективной системой, ширина ее частотной полосы увеличивалась с уменьшением длительности импульсов.

Описываемый метод позволяет исследовать кинетику эффекта Керра путем измерения зависимостей ЭДЛ от времени при установлении и спаде эффекта после начала и конца электрического импульса соответственно. В отличие от широко применяемого метода регистрации фототока в зависимости от времени [3] нулевой метод дает непосредственно временную зависимость ЭДЛ $\Delta n(t)$, полученную из значений азимута компенсации ϕ_k , измеренных в разные моменты времени в процессе установления и спада эффекта (рис. 2).

Исследование кинетики ЭДЛ на основе анализа зависимостей $\Delta n(t)$, являясь экспресс-методом, не всегда обеспечивает необходимую точность измерения, так как требует использования широкополосных систем регистрации, которые не обладают достаточно высокой чувствительностью и имеют относительно высокий уровень шума. Применение метода накопления сигналов расширяет возможности данного способа измерений, однако связано с созданием сложных автоматических измерительных систем.

Более надежную и детальную информацию о кинетике эффекта Керра дают измерения ЭДЛ в импульсном синусоидальном электрическом поле. Ячейка Керра, находящаяся под действием синусоидального напряжения, сама может служить модулятором эллиптической поляризации света. Однако при этом амплитуда модуляции будет зависеть от величины ЭДЛ и соответственно от электрического напряжения, а при снятии частотной зависимости будет изменяться частота модуляции. Поэтому и при синусоидальном напряжении удобнее использовать независимый модулятор.

Под действием электрического поля напряженностью $E = E_0 \cos \omega t$ колебания двух световых волн, линейно поляризованных параллельно и перпендикулярно вектору напряженности, в ячейке Керра приобретают фазовый сдвиг

$$\delta_E = \frac{\bar{\delta}_{E_0}}{2} + \frac{\delta_{E_0}}{2} \cos(2\omega t - \psi), \quad (4)$$

где $\bar{\delta}_{E_0}$ – фазовый сдвиг, характеризующий постоянную составляющую ЭДЛ, а δ_{E_0} – амплитуду колебаний ЭДЛ с частотой 2ω . $\bar{\delta}_{E_0}$ и δ_{E_0} совпадают, а $\psi=0$ в равновесных условиях при достаточно низкой частоте ω и различаются в области частотной дисперсии эффекта Керра. Соотношение между ними зависит от механизма ориентации молекул в электрическом поле [8].

Частотный спектр светового потока Φ в случае ЭДЛ в синусоидальном электрическом поле и при дополнительной синусоидальной эллиптической модуляции света состоит из семи компонент: компоненты на нулевой частоте (постоянной составляющей), на частотах, кратных частоте модуляции Ω и 2Ω , на частотах, кратных частоте электрического поля 2ω и 4ω и на комбинационных частотах $\Omega-2\omega$ и $\Omega+2\omega$. Выражение Φ для малых фазовых сдвигов ($\delta_0, \delta_M, \delta_{E_0} \ll 1$), полученное подстановкой соотношения (4) в формулу (3), имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\Phi = \frac{\Phi_0}{4} & \left[\frac{\delta_M^2}{2} + \frac{1}{4} (\bar{\delta}_{E_0} + 2\delta_0 \sin 2\varphi)^2 + \frac{\delta_{E_0}^2}{8} + \delta_M (\bar{\delta}_{E_0} + 2\delta_0 \sin 2\varphi) \cos \Omega t + \right. \\ & + \frac{\delta_M^2}{2} \cos 2\Omega t + \frac{\delta_M \bar{\delta}_{E_0}}{2} \cos (\Omega-2\omega)t + \frac{\delta_M \bar{\delta}_{E_0}}{2} \cos (\Omega+2\omega)t + \\ & \left. + \frac{\bar{\delta}_{E_0}}{2} (\bar{\delta}_{E_0} + 2\delta_0 \sin 2\varphi) \cos 2\omega t + \frac{\bar{\delta}_{E_0}^2}{8} \cos 4\omega t \right] \quad (5)\end{aligned}$$

Согласно выражению (5), амплитуда колебаний Φ с частотой модуляции Ω линейно зависит от $\bar{\delta}_{E_0}$ и $\sin 2\varphi$ и становится равной нулю в положении компенсации, когда

$$\bar{\delta}_{E_0} = -2\delta_0 \sin 2\varphi_K. \quad (6)$$

Из уравнения (6) определяется величина и знак постоянной составляющей ЭДЛ Δn и константы Керра K

$$\bar{\delta}_{E_0} = \frac{2\pi l}{\lambda} \Delta n = \frac{2\pi l}{\lambda} K E_{\text{eff}}^2 = -\delta_0 \sin 2\varphi_K,$$

где $E_{\text{eff}} = E_0/\sqrt{2}$ – обычно измеряемое на опыте эффективное значение напряженности электрического поля.

Измерение ЭДЛ в синусоидальном поле с использованием селектирования сигнала на частоте эллиптической модуляции эквивалентно измерению постоянной составляющей ЭДЛ визуально полутеневым компенсатором Брейса, однако отличается более высокой чувствительностью. Другим преимуществом предлагаемой методики, позволяющим исследовать эффект Керра в проводящих растворах, является возможность измерения ЭДЛ методом компенсации в поле синусоидальных импульсов. Подобные измерения были проведены с использованием эллиптической модуляции на частоте 2 МГц и селективного микровольтметра В6-1. В результате впервые удалось подробно исследовать эффект Керра и его дисперсию в проводящих растворах нитратов целлюлозы в циклогексаноне.

Можно надеяться, что разработанный высокочувствительный компенсационный метод измерения ЭДЛ в переменных электрических полях существенно расширит возможности изучения конформационных и кинетических характеристик макромолекул в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

- Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 19, № 9, с. 2141.
- Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 98.
- Fredericq E., Houssier C. Electric dichroism and electric birefringence. Oxford: Clarendon Press, 1973. 219 p.
- Thurston G. B., Wilkinson R. S. J. Phys. E: Sci. Instrum., 1973, v. 6, p. 289.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М. Наука, 1964. 719 с.
- Пеньков С. Н. Оптика и спектроскопия, 1961, т. 10, № 6, с. 787.
- Пеньков С. Н., Степаненко В. З. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 24, № 1, с. 156.
- Peterlin A., Stuart H. Hand und Yarbuch d. Chem. Phys., 1943, B. 8, S. 26.

**USE OF MODULATION OF ELLIPTIC LIGHT POLARIZATION
TO STUDY OF ELECTRICAL BIREFRINGENCE
OF POLYMER SOLUTIONS IN IMPULSE FIELDS**

Tsvetkov V. N., Kolomietz I. P., Lezov A. V., Stepchenkov A. S.

S u m m a r y

The compensational method of measuring of electrical birefringence in impulse field of constant and sinusoidal voltage has been worked out basing on the use of modulation of elliptic light polarization. The method permits to study the equilibrium Kerr effect and kinetics of electrical birefringence of conductive polymer solutions.
