

О ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СУСПЕНЗИЙ

*М. Я. Сушко**

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
65026, Одесса, Украина*

Поступила в редакцию 11 июля 2006 г.

Проводится строгий макроскопический анализ предельно длинноволнового значения диэлектрической проницаемости суспензии, рассматриваемой как мелкодисперсная взвесь разноразмерных изотропных диэлектрических шаров с кусочно-непрерывным радиальным распределением диэлектрической проницаемости. Анализ оказывается возможным в рамках представления о компактных группах неоднородностей и процедуры усреднения полей по объемам, значительно превышающим масштабы этих групп. Указанное значение описывается формулой Лоренца–Лоренца, при этом эффективная поляризуемость шаров в суспензии восстанавливается по параметрам шаров и среды в виде квадратуры. Полученный результат справедлив для всех значений концентрации шаров, при которых суспензия по отношению к полю остается макроскопически однородной и изотропной, и для произвольных значений разности между проницаемостями шаров и среды.

PACS: 42.25.Dd, 77.22.Ch, 82.70.Dd, 82.70.Kj

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение оптических свойств и, в частности, диэлектрической проницаемости сильнонеоднородных суспензий продолжает оставаться предметом широкого круга исследований в связи с многочисленными приложениями в химико-биологических технологиях и медицинской диагностике (см., например, недавнюю работу [1] и цитируемую там литературу, а также подробный анализ более ранних работ в [2]). Наиболее часто суспензия моделируется как система сферических частиц (с диэлектрической проницаемостью ε_1), взвешенных в однородной среде (с диэлектрической проницаемостью ε_0), а теоретический анализ ее проницаемости сводится к нахождению поправок более высоких порядков малости к известным приближениям [3]: 1) квадратичному по отклонению $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$; 2) линейному по объемной концентрации частиц $c = Nv/V$ (N — количество частиц в объеме V взвеси, v — их индивидуальный объем), при условии малости эффектов взаимной поляризации частиц. Приняв, что расстояние от рассматриваемой частицы до соседней превышает расстояние, на котором можно пренебречь полем от соседней поляризованной частицы по сравнению с внешним полем, легко показать, что

в последнем случае результат применим в области $c \lesssim c' \ll (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0)/|\Delta\varepsilon|$. Видно, что с увеличением разности $|\Delta\varepsilon|$ верхняя граница c' области допустимых значений c уменьшается. Заметим также, что нижняя граница c_{min} этой области определяется как наименьшее значение концентрации, при котором система еще может считаться макроскопически однородной и изотропной по отношению к внешнему полю (поэтому из рассмотрения исключается область очень низких концентраций).

При выполнении расчетов диэлектрической проницаемости для более плотных суспензий ($c > c'$) существенно используются трудно проверяемые модельные предположения о характере процессов многократного рассеяния на частицах и ближних корреляций в их положениях; с другой стороны, возникает проблема расходимостей в высших членах итерационного ряда, связанная с сингулярным поведением пропагаторов на малых расстояниях. Различие между измеренными и вычисленными значениями параметров конденсированных суспензий достигает 30 %, при этом вопрос о диэлектрической проницаемости суспензий неоднородных частиц, представляющих наибольший интерес для коллоидной химии и биофизики, остается в теоретическом отношении малоизученным.

*E-mail: mrs@onu.edu.ua

В настоящей работе проводится строгий макроскопический анализ предельно длинноволнового значения диэлектрической проницаемости ε , характеризующего отклик мелкодисперсной суспензии невзаимодействующих твердых изотропных шаров на однородное внешнее поле. Заметим, что по отношению к такому полю взвешенные шары фактически являются одноточечными частицами, и для вычисления ε применимы известные методы [4] макроскопической электродинамики, используемые в теории диэлектрической проницаемости неполярных диэлектриков. Естественно ожидать появления формул типа Лоренц–Лоренца и Клаузиуса–Моссотти, но при этом нерешенным остается вопрос о значении эффективной поляризуемости частиц в среде α . Последняя фактически выступает подгоночным параметром, поскольку строгое ее восстановление в рамках микроскопического подхода через, скажем, измеряемую поляризуемость изолированной частицы требует знания всей бесконечной цепочки многочастичных функций распределения конденсированной системы. Даже при наличии такой информации строгий расчет всех членов итерационного ряда и последующее их суммирование вряд ли осуществимы.

Мы показываем, что для модели изотропных шаров эффективное исследование ε и, как следствие, восстановление α через параметры шаров и среды становятся возможными в рамках макроскопического подхода, если стандартную процедуру [3] усреднения полей по объемам, значительно превышающим масштабы неоднородностей, дополнить представлениями [5, 6] о компактных группах неоднородностей и методом [6] анализа этих групп. Под компактной группой здесь понимается любая макроскопическая область, внутри которой все расстояния между неоднородностями намного меньше длины волны в среде:

$$\sqrt{\varepsilon_0} k_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \ll 1,$$

где k_0 — волновой вектор волны в вакууме. Можно ожидать, что эффекты многократных переизлучений и ближних корреляций внутри таких групп и формируют значение диэлектрической проницаемости в длинноволновом пределе $\sqrt{\varepsilon_0} k_0 \rightarrow 0$, поскольку характерное расстояние, на котором изменяется поле, стремится к бесконечности, и даже весьма большие (воспроизводящие свойства всей системы) группы неоднородностей становятся компактными. Флуктуационные поправки к эффективной диэлектрической проницаемости таких групп, обусловленные флуктуациями числа частиц N в них, имеют относительную величину порядка $1/\sqrt{N}$, и при до-

статочно большом размере компактных групп ими можно пренебречь.

Наш анализ начинается с рассмотрения электродинамической задачи о распространении электромагнитной волны в мелкодисперсной среде, предполагаемой в целом однородной и изотропной. Решение представляется в виде итерационных рядов, из всех членов которых с помощью метода [6] проводится выделение вкладов компактных групп в электрическое поле и индукцию. После усреднения этих вкладов с помощью процедуры [3] и последующего суммирования получается формальное выражение для ε . Для суспензии, моделируемой как взвесь изотропных шаров с кусочно-непрерывным радиальным распределением диэлектрической проницаемости, величина ε описывается формулой Лоренц–Лоренца, при этом эффективная поляризуемость взвешенных шаров восстанавливается через параметры шаров и среды в виде квадратуры. Отдельно рассматриваются частные случаи суспензий, состоящих из однородных диэлектрических шаров и шаров со слоистой структурой. В заключение приводится обобщение на случай многокомпонентной взвеси.

Полученные результаты справедливы для всех значений объемной концентрации, при которых суспензия шаров остается в целом однородной и изотропной, и произвольных значений разности между проницаемостями шаров и среды. Согласно работам [7, 8] (см. также обзоры в [9]), переход между неупорядоченной (жидкой или газообразной) и упорядоченной (кристаллической) фазами в трехмерной модели твердых шаров происходит при концентрации, составляющей около $2/3$ ее значения для плотной упаковки. Соответственно, для верхней границы области допустимых значений концентрации имеем оценку $c_{max} \approx 0.5$. Основываясь на результатах опытов [10, 11] (см. также [9]) по изучению свойств случайной плотноупакованной системы шаров, можно предположить, что при соблюдении определенных условий значение c_{max} может достигать значения 0.6. В области малых концентраций ($c \sim 0.01$) полученные формулы в соответствующих случаях переходят в известные и проверенные результаты [3, 4].

2. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Ограничиваясь рассмотрением статической картины процесса, будем исходить из уравнения [3]:

$$\Delta \mathbf{E} + \varepsilon_0 k_0^2 \mathbf{E} - \text{grad div } \mathbf{E} = -k_0^2 \delta \varepsilon \mathbf{E}, \quad (1)$$

описывающего распространение электромагнитной волны в неоднородной среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon(\mathbf{r})$. Отклонения $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ считаем обусловленными компактными группами изотропных неоднородностей. По отношению к длинноволновому полю такие группы фактически являются одноточечными даже в том случае, когда они включают большое число неоднородностей N . В частности, для суспензии, рассматриваемой как взвесь изотропных диэлектрических шаров с проницаемостью $\varepsilon(r)$, являющейся кусочно-непрерывной функцией расстояния от центра шара до его точек,

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \Delta\varepsilon(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) \theta(R - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|), \quad (2)$$

где $\Delta\varepsilon(r) = \varepsilon(r) - \varepsilon_0$ — отклонение проницаемости шара от проницаемости среды, $\theta(x)$ — функция Хевисайда, суммирование проводится по радиус-векторам \mathbf{r}_i центров шаров. В дальнейшем функцию $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ полагаем скалярной, финитной и ограниченной.

Уравнение (1) эквивалентно интегральному уравнению

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' \hat{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\varepsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}'), \quad (3)$$

в котором

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp(i\sqrt{\varepsilon_0} \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$$

— поле падающей волны в среде, \mathbf{E}_0 — его амплитуда, \hat{T} — пропагатор электромагнитного поля (тензор Грина уравнения (1)), интегрирование ведется по объему системы.

Решение уравнения (3) представимо в виде итерационного ряда

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_n(\mathbf{r}), \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = & (-k_0^2)^n \int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 \dots \int_V d\mathbf{r}_n \hat{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \times \\ & \times \hat{T}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \dots \hat{T}(\mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}_n) \times \\ & \times \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1) \delta\varepsilon(\mathbf{r}_2) \dots \delta\varepsilon(\mathbf{r}_n) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_n). \end{aligned} \quad (5)$$

Как уже отмечалось, следует ожидать, что в пределе $\sqrt{\varepsilon_0} k_0 \rightarrow 0$ основную роль в формировании диэлектрической проницаемости суспензии играют эффекты многократных переизлучений и ближних корреляций внутри компактных групп взвешенных частиц. По отношению к длинноволновому полю

такие группы представляют собой мелкодисперсную смесь, диэлектрическую проницаемость которой, следуя работе [3], определим как коэффициент пропорциональности в соотношении

$$\overline{\mathbf{D}} = \varepsilon \overline{\mathbf{E}}, \quad (6)$$

где $\overline{\mathbf{E}}$ — напряженность поля, получаемая усреднением по объему смеси по формуле

$$\overline{\mathbf{A}} = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$\overline{\mathbf{D}} = \overline{\varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})}$ — индукция поля. Ожидается, что значения $\overline{\mathbf{E}}$ и $\overline{\mathbf{D}}$ равняются статистическим средним $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$ и $\langle \varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$ по положениям неоднородностей.

Последовательное выделение вкладов компактных групп при вычислении интегралов (5) становится возможным, если принять во внимание, что они формируются теми областями значений переменных интегрирования, в которых пропагаторы, описывающие переизлучения внутри групп, имеют сингулярное поведение. Для расчета интегралов от произведений пропагаторов с другими функциями можно воспользоваться методами теории обобщенных функций. В частности, для пропагатора \hat{T} и функций $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ из указанного класса имеет место соотношение [6]

$$\int_V d\mathbf{r} T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{r} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \delta\varepsilon(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{\alpha\beta}(r) = & \frac{1}{3k^2} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} e^{ikr} + \frac{1}{4\pi k^2} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) \times \\ & \times (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) e^{ikr} - \\ & - \frac{1}{4\pi r} (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta) e^{ikr}, \end{aligned} \quad (8)$$

$\delta(\mathbf{r})$ — дельта-функция Дирака, $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера, e_α — α -составляющая орта $\mathbf{e} = \mathbf{r}/r$, $k = \sqrt{\varepsilon_0} k_0$. Первое (обозначаемое далее $\hat{T}^{(1)}$) и второе ($\hat{T}^{(2)}$) слагаемые в (8) формируют основной вклад в эффекты переизлучений внутри компактных групп, а последнее слагаемое ($\hat{T}^{(3)}$) — в эффекты дальних переизлучений между группами.

С учетом (8) вклад (5) в локальное поле в точке \mathbf{r} смеси от n -го шага итерационной процедуры представим в виде

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_n^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_n^{(1,2)}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_n^{(1,2,3)}(\mathbf{r}), \quad (9)$$

где слагаемое

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_n^{(1)}(\mathbf{r}) &= \\ &= \left(-\frac{1}{3\varepsilon_0}\right)^n (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^n \mathbf{E}_0 \exp(i\sqrt{\varepsilon_0}\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \quad (10) \end{aligned}$$

получается заменой всех пропагаторов в (5) их наиболее сингулярными частями $\hat{T}^{(1)}$, слагаемое $\mathbf{E}_n^{(1,2)}(\mathbf{r})$ является суммой всех интегралов с хотя бы одним подынтегральным множителем $\hat{T}^{(2)}$ (но без $\hat{T}^{(3)}$), и слагаемое $\mathbf{E}_n^{(1,2,3)}(\mathbf{r})$ равняется сумме всех интегралов с хотя бы одним подынтегральным множителем $\hat{T}^{(3)}$.

Для дальнейшего продвижения отметим следующее. Как вытекает из последующих расчетов (см. формулу (13)), усредненная величина $|\overline{\mathbf{E}_n^{(1)}}|$, характеризующая вклад многократных переизлучений и ближних пространственных корреляций внутри компактных групп, имеет порядок $c(\Delta\varepsilon)^n E_0 / (3\varepsilon_0)^n$ (для оценок достаточно ограничиться случаем однородных шаров). Обозначим символом $\mathbf{E}_n^{(3)}(\mathbf{r})$ n -кратный интеграл в (5), содержащий только множители $\hat{T}^{(3)}$. С физической точки зрения он описывает эффекты переизлучений между компактными группами; пространственные корреляции между этими группами практически ничтожны. Считая, что минимальное расстояние между компактными группами не меньше их характерного размера d , из представления (8) и соотношения

$$\int_V d\mathbf{r} \delta\varepsilon(\mathbf{r}) = Vc\Delta\varepsilon$$

(см. также (13)) видим, что усредненное значение $|\overline{\mathbf{E}_n^{(3)}}|$ ограничено сверху значением

$$\begin{aligned} &\frac{k_0^{2n}}{(4\pi)^n V} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_n \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \times \\ &\times \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \dots \frac{1}{|\mathbf{r}_{n-1} - \mathbf{r}_n|} \times \\ &\times \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1)\delta\varepsilon(\mathbf{r}_2) \dots \delta\varepsilon(\mathbf{r}_n) E_0 < \frac{(k_0^2 V c \Delta\varepsilon)^n}{(4\pi d)^n} E_0, \end{aligned}$$

где $V \approx 4\pi L^3/3$ — объем системы, L — ее характерный линейный размер. С учетом неравенства $c < 1$ для n -го итерационного шага в (4) имеем оценку

$$\frac{|\overline{\mathbf{E}_n^{(3)}}|}{|\overline{\mathbf{E}_n^{(1)}}|} \lesssim (\varepsilon_0 k_0^2 L^3/d)^n,$$

справедливую для значений концентрации в интервале $c_{min} < c < c_{max}$ и произвольных значений

разности $\Delta\varepsilon$ между проницаемостями неоднородностей и среды. Следует ожидать, что пренебрежение в формуле (4) подпоследовательностями, содержащими подынтегральные множители $\hat{T}^{(3)}$, вносит ошибку порядка $\varepsilon_0 k_0^2 L^3/d$. Принимая во внимание ограниченность величин L и ε_0 , а также ограниченность снизу размера d , видим, что выбором волн с $k_0 < \sqrt{\delta d}/\sqrt{\varepsilon_0 L^3}$ эту ошибку можно сделать меньше заранее установленного значения δ .

Таким образом, при соблюдении указанных условий можно перейти к формальному пределу $\sqrt{\varepsilon_0}k_0 \rightarrow 0$, в котором все интегралы, содержащие $\hat{T}^{(3)}$ (и пропорциональные множителю k_0^{2m} , m — количество подынтегральных множителей $\hat{T}^{(3)}$), а вместе с ними и слагаемое $\mathbf{E}_n^{(1,2,3)}(\mathbf{r})$, обращаются в нуль. Нетрудно видеть, что равны нулю и усредненные значения интегралов, содержащих $\hat{T}^{(2)}$.

Действительно, каждый интеграл, входящий в $\mathbf{E}_n^{(1,2)}(\mathbf{r})$ и содержащий $m \leq n$ множителей вида $\hat{T}^{(2)}$, пропорционален выражению

$$\begin{aligned} &\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 \dots \int_V d\mathbf{r}_m \hat{T}^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \times \\ &\times \hat{T}^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \dots \hat{T}^{(2)}(\mathbf{r}_{m-1} - \mathbf{r}_m) \times \\ &\times G_m^{i_1, i_2, \dots, i_m}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{m-1}, \mathbf{r}_m) \mathbf{E}_0, \end{aligned}$$

где $G_m^{i_1, i_2, \dots, i_m}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{m-1}, \mathbf{r}_m)$ — произведения m сомножителей вида $(\delta\varepsilon(\mathbf{r}_1))^{i_1} \times (\delta\varepsilon(\mathbf{r}_2))^{i_2} \dots (\delta\varepsilon(\mathbf{r}_m))^{i_m}$, $i_1 + i_2 + \dots + i_m = n$, возникающих после взятия $(n-m)$ интегралов с сингулярными множителями $\hat{T}^{(1)}$. Учитывая явный вид угловой части $\hat{T}^{(2)}$ для пространственно-однородной и изотропной в целом среды, видим, что указанные интегралы обращаются в нуль вследствие интегрирования по переменной \mathbf{r} . Таким образом, $\overline{\mathbf{E}_n^{(1,2)}}(\mathbf{r}) = 0$.

Приравняв экспоненциальный множитель в формуле (10) единице, в длинноволновом пределе для усредненного электрического поля получаем

$$\overline{\mathbf{E}} = \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\varepsilon_0}\right)^n \overline{(\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^n} \right] \mathbf{E}_0. \quad (11)$$

Местное значение индукции поля в точке \mathbf{r} смеси находим с помощью соотношения $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и формул (4), (9). Повторив предыдущие рассуждения, получаем

$$\bar{\mathbf{D}} = \left[\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\varepsilon_0} \right)^n \overline{(\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^n} + \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\varepsilon_0} \right)^n \overline{(\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^{n+1}} \right] \mathbf{E}_0. \quad (12)$$

Если отвлечься от модели (2) и под ε_0 понимать усредненное значение проницаемости $\bar{\varepsilon}$, а под $\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r}) - \bar{\varepsilon}$ — отклонение местного значения проницаемости от $\bar{\varepsilon}$, то с точностью до членов второго порядка из формул (11) и (12) восстанавливаем известный результат [3]: $\varepsilon = \bar{\varepsilon} - (1/3\bar{\varepsilon})\overline{(\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^2}$.

3. ПРОНИЦАЕМОСТЬ СУСПЕНЗИИ ИЗОТРОПНЫХ ШАРОВ

Вернемся теперь к модели (2). Средние $\overline{(\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^k}$, $k \geq 1$, приобретают простой вид, если учесть, что в возникающих при расчете выражениях вида

$$\begin{aligned} & \sum_{i_1=1}^N \sum_{i_2=1}^N \dots \sum_{i_k=1}^N \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \Delta\varepsilon(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_1}|) \times \\ & \quad \times \Delta\varepsilon(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_2}|) \dots \Delta\varepsilon(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_k}|) \times \\ & \quad \times \theta(R - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_1}|) \theta(R - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_2}|) \dots \theta(R - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_k}|) \end{aligned}$$

равны нулю все слагаемые с двумя и более различающимися значениями индексов i_1, i_2, \dots, i_k . Это обстоятельство отражает тот факт, что шары не проникают друг в друга. При одинаковых же значениях этих индексов с помощью соотношения $(\theta(x))^k = \theta(x)$ (k — произвольное натуральное число) находим

$$\begin{aligned} \overline{(\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^k} &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} (\Delta\varepsilon(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|))^k \theta(R - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) = \\ &= n \int_v d\mathbf{r} (\Delta\varepsilon(r))^k, \quad k \geq 1, \quad (13) \end{aligned}$$

где $n = N/V$ — концентрация взвешенных шаров, и интеграл в правой части берется по объему шара. В частности, для однородных шаров $\overline{(\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^k} = c(\Delta\varepsilon)^k$.

С учетом равенств (13) выражения под интегралами в $\bar{\mathbf{E}}$ и $\bar{\mathbf{D}}$ принимают вид геометрических прогрессий и легко суммируются:

$$\bar{\mathbf{E}} = \left[(1 - nv) + 3n\varepsilon_0 \int_v d\mathbf{r} \frac{1}{3\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon(r)} \right] \mathbf{E}_0, \quad (14)$$

$$\bar{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \left[(1 - nv) + 3n \int_v d\mathbf{r} \frac{\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon(r)}{3\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon(r)} \right] \mathbf{E}_0. \quad (15)$$

Из определения (6) и формул (14), (15) получаем явное выражение для диэлектрической проницаемости суспензии. Оно приобретает вид формулы Лоренц-Лоренца:

$$\epsilon = \frac{1 + (8\pi/3)n\alpha}{1 - (4\pi/3)n\alpha}, \quad (16)$$

если ввести в рассмотрение «относительную» (в единицах ε_0) диэлектрическую проницаемость суспензии $\epsilon = \varepsilon/\varepsilon_0$ и эффективную поляризуемость взвешенных частиц

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \int_v d\mathbf{r} \frac{\varepsilon(r) - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon(r)} = 3 \int_0^R dr r^2 \frac{\varepsilon(r) - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon(r)}. \quad (17)$$

Появление формулы (16) следует, очевидно, рассматривать как важный аргумент в пользу развиваемого подхода. Подчеркнем, что выражения (16) и (17) получены для значений $c_{min} < c < c_{max}$ и без ограничительных предположений о величине $\Delta\varepsilon(r)$.

Проанализируем ряд отдельных случаев. В случае однородных шаров, когда $\varepsilon(r) = \varepsilon_1 = \text{const}$, их эффективная поляризуемость

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} v \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_1},$$

и формулу (16) удобно записать в виде

$$\epsilon = \varepsilon_0 \left(1 + 2c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_1} \right) / \left(1 - c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_1} \right). \quad (18)$$

При фиксированных значениях ε_0 и $\varepsilon_1 > \varepsilon_0$ функция (18) монотонно возрастает с ростом концентрации. При $c < c'$ (18) переходит в известное выражение [3]:

$$\epsilon = \varepsilon_0 \left(1 + 3c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_1} \right).$$

С увеличением $\Delta\varepsilon$ отклонение ϵ от линейного закона начинает проявляться при меньших значениях c . Например, для $\varepsilon_0 = 1.9$ (вазелиновое масло) и $\varepsilon_1 = 10$ (стекло) величина этого отклонения по отношению к значению (18) составляет при $c = 0.15, 0.30, 0.45$ соответственно 2 %, 7 % и 14 %. При $\varepsilon_1 = 86$ (рутил, перпендикулярно к оптической оси) и тех же значениях c она возрастает соответственно до 5 %, 15 % и 29 %. Ясно видно, что зависимость диэлектрической

проницаемости взвеси от концентрации не сводится к линейной.

Соотношение (18) эквивалентно известной в литературе формуле Максвелла – Гарнетта (см., например, [4, 12]), имеющей строгое обоснование только для разбавленных суспензий. Из нашего анализа следует, что она оказывается справедливой и для концентрированной взвеси твердых шаров. К аналогичному выводу приводят и результаты недавних численных экспериментов [13], выполненных для систем случайно расположенных сферических рассеивателей с $\varepsilon_0 = 1$, $\varepsilon_1 = 2.25, 3.2, 16$ в интервале концентраций $0 < c < 0.42$.

В предельном случае $\varepsilon_1 \rightarrow \infty$ имеем

$$\epsilon = \frac{1 + 2c}{1 - c}. \quad (19)$$

Фактически это формула Клаузиуса – Моссотти (см. [4]), первоначально полученная для диэлектрической проницаемости изолятора в предположении, что атомы являются небольшими проводящими сферами, разнесенными на далекие (по сравнению с радиусом) расстояния. В другом случае, когда значения ε_0 ограничены, но выполняется соотношение $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_1$, получаем

$$\epsilon = \frac{2(1 - c)}{2 + c}. \quad (20)$$

Если суспензия представляет собой взвесь шаров, образованных f концентрическими слоями с внутренними и внешними радиусами соответственно ρ_{i-1} и ρ_i ($i = 1, 2, \dots, f$, $\rho_0 = 0$, $\rho_f = R$) и диэлектрическими проницаемостями ε_i , то ее диэлектрическая проницаемость описывается формулой (16) с эффективной поляризуемостью

$$\alpha = \sum_{i=1}^f (\rho_i^3 - \rho_{i-1}^3) \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_i}. \quad (21)$$

Формулы (17) и (21) расширяют возможности для электроспектроскопических исследований внутренней структуры и поверхностного слоя частиц суспензии.

4. СЛУЧАЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СУСПЕНЗИИ

Пусть теперь суспензия представляет собой многокомпонентную взвесь, состоящую из изотропных шаров s различных сортов a с концентрациями n_a , объемными концентрациями c_a , радиусами R_a ,

объемами v_a и диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_a(r)$, являющимися кусочно-непрерывными функциями радиальной переменной. Очевидно, что рассуждения разд. 2 относительно членов итерационных рядов, содержащих множители вида $\hat{T}^{(2)}$ и $\hat{T}^{(3)}$, сохраняют силу и в этом случае, поэтому снова можно воспользоваться формулами (11) и (12). Вместо формул (2) и (13) имеем

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^s \sum_{i_a=1}^{N_a} \Delta\varepsilon_a(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{i_a}|) \theta(R_a - |\mathbf{r}-\mathbf{r}_{i_a}|), \quad (22)$$

$$\overline{(\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^k} = \sum_{a=1}^s n_a \int_{v_a} d\mathbf{r} (\Delta\varepsilon_a(r))^k, \quad k \geq 1, \quad (23)$$

где $\Delta\varepsilon_a(r) = \varepsilon_a(r) - \varepsilon_0$ и смысл оставшихся обозначений очевиден. Выполнив процедуру суммирования рядов (11) и (12), для диэлектрической проницаемости многокомпонентной взвеси находим

$$\epsilon = \left(1 + \frac{8\pi}{3} \sum_{a=1}^s n_a \alpha_a\right) \left(1 - \frac{4\pi}{3} \sum_{a=1}^s n_a \alpha_a\right)^{-1}, \quad (24)$$

при этом эффективную поляризуемость α_a частиц сорта a получаем по формуле (17), заменив в ней $\varepsilon(r)$, v и R соответственно на $\varepsilon_a(r)$, v_a и R_a .

В частности, для диэлектрической проницаемости многокомпонентной взвеси разнородных шаров имеем

$$\epsilon = \varepsilon_0 \times \left(1 + 2 \sum_{a=1}^s c_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_a}\right) \left(1 - \sum_{a=1}^s c_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_a}\right)^{-1}. \quad (25)$$

Аналоги формул (19)–(21) для различных ситуаций также легко восстанавливаются.

Завершим изложение следующим замечанием. Очевидно, что при определенных ограничениях основные положения данной работы (макроскопическая однородность и изотропность системы, понятие о макроскопических компактных группах, скалярность эффективной диэлектрической проницаемости последних, взаимная непроницаемость частиц) могут быть перенесены и на случай мелкодисперсных суспензий, состоящих из неполярных частиц несферической формы с проницаемостями $\varepsilon_a(\mathbf{r})$. Соответственно, можно ожидать, что в длинноволновом пределе и для определенных концентраций значение диэлектрической проницаемости таких суспензий также описывается формулами типа (16), (24) с эффективными поляризуемостями частиц

$$\alpha_a = \frac{3}{4\pi} \int_{v_a} d\mathbf{r} \frac{\varepsilon_a(\mathbf{r}) - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_a(\mathbf{r})},$$

где интегрирование ведется по объему частиц (см. левую часть формулы (17)). Подробное рассмотрение этого случая является предметом отдельного рассмотрения.

Автор признателен В. М. Адамяну за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Кузьмин, ЖЭТФ **127**, 1173 (2005).
2. Т. Л. Челидзе, А. И. Дервянко, О. Д. Куриленко, *Электрическая спектроскопия гетерогенных систем*, Наукова думка, Киев (1977).
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
4. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, Наука, Москва (1970).
5. А. Ф. Андреев, Письма в ЖЭТФ **19**, 713 (1974).
6. М. Я. Сушко, ЖЭТФ **126**, 1355 (2004).
7. В. J. Alder and T. Wainwright, J. Chem. Phys. **27**, 1209 (1957).
8. W. W. Wood and J. D. Jacobson, J. Chem. Phys. **27**, 1207 (1957).
9. *Физика простых жидкостей. Статистическая теория*, под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинса, Дж. Рашбрука, Мир, Москва (1971).
10. J. D. Bernal and J. Mason, Nature **188**, 910 (1960).
11. G. D. Scott, Nature **194**, 956 (1962).
12. A. Sihvola, *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*, IEE Electromagnetic Wave Series, 47, IEE, London (1999).
13. P. Mallet, C. A. Guérin, and A. Sentenac, Phys. Rev. **B 72**, 014205 (2005).