УДК 535.3

ЭФФЕКТИВНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ СО СЛУЧАЙНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

С. В. ШОСТАК, кандидат физико-математических наук, доцент
Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины
Н. Г. ШКОДА, кандидат физико-математических наук
Институт химии поверхности НАН Украины
E-mail: shostakserg@ukr.net

Аннотация. *Предложен обобщенный метод расчета эффективной диэлектрической проницаемости, для случая композита, содержащего сферические металлические включения двух различных размеров. Рассмотрена эффективная диэлектрическая проницаемость системы, состоящей из металлических сфер, случайно расположенных в диэлектрической среде*

Учтено, что система находится во внешнем переменном электрическом поле с длиной волны, значительно превышающей радиусы сфер и средние расстояния между частицами. Эффективная диэлектрическая функция такой системы при малых концентрациях частиц представляется формулой Максвелла-Гарнетта (МГ). Установлено, что при увеличении концентрации частиц имеет место существенное отклонение полученных результатов от приближения МГ из-за взаимодействия между включениями.

Отмечено, что с увеличением объемной фракции частиц в системе становятся существенными эффекты мультипольного взаимодействия между частицами. С учетом диполь-дипольного взаимодействия между частицами двух сортов рассмотрено поведение частотной зависимости мнимой части эффективной диэлектрической проницаемости системы. Показано, что спектральная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости композита получается усреднением по всем возможным положениям пар частиц в матрице. Также отмечено, что в металлическом композите с увеличением объемной фракции частиц в системе, тонкая структура спектра наблюдается только в случае учета парных диполь-дипольных взаимодействий.

Ключевые слова: эффективная диэлектрическая проницаемость, металлические сферы, диэлектрическая среда, мультипольное взаимодействие

Актуальность. В последнее время большой интерес представляют дисперсные системы (ДС) с включениями различной формы и природы. Такие системы, вследствие значительной разности частот поверхностных плазмонов, позволяют управлять максимумами поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) в зависимости от объемной доли того или иного компонента. Примерами таких систем есть матрично-дисперсные системы (МДС) со сферическими биметаллическими наночастицами с благородных металлов типа серебряное ядро – золотая оболочка, или наоборот – золотое ядро – серебряная оболочка. Актуальность проведенного исследования связана, прежде всего, с возможностью использования особенных свойств разнообразных ДС для изготовления на их основе композиционных материалов с наперед заданными электродинамическими, теплофизическими и упругими свойствами.

Анализ последних исследований и публикаций. Расчет частотно-зависимой эффективной диэлектрической функции композита представляет старую, но все еще не решенную задачу [1, 2]. Существует много различных приближенных подходов к ее решению [3–5], но нет теории, которая обеспечивала бы полное количественное согласие с соответствующими экспериментальными данными. В статье рассматривается матричная дисперсная система с металлическими сферическими включениями, случайным образом распределенными в диэлектрической матрице. Эффективная диэлектрическая функция $\tilde{\varepsilon}$ такой системы при малых концентрациях частиц $f < 0{,}05$ ($f = \frac{4}{3}\pi n_0 r$; r – радиус включений; n_0 – их концентрация) представляется формулой Максвелла-Гарнетта (МГ) [2]. При концентрациях $f > 0{,}05$ имеет место существенное отклонение полученных результатов от приближения МГ из-за взаимодействия между включениями.

Цель исследования – обобщение метода, описанного в [6], для случая композита, содержащего сферические металлические включения двух различных размеров (R_a и R_b). Учитывается лишь парное мультипольное взаимодействие между включениями (первая поправка к приближению МГ).

Материалы и методика исследования. В работе были использованы механизмы и закономерности поглощения и рассеивания электромагнитного излучения отдельными металлическими сферическими частицами с учетом мультипольного взаимодействия между ними.

Результаты исследования и их обсуждение. Рассмотрим однородную диэлектрическую матрицу с включенными в нее сферическими частицами различного типа (обозначаемыми индексами $a, b, \ldots$). Диэлектрическая проницаемость матрицы $-\varepsilon_0$, а диэлектрические постоянные частиц $-\varepsilon_a, \varepsilon_b, \ldots$. Пусть число сфер типа a – N_a, типа b – $N_b, \ldots$. Общее число частиц $N = \sum_a N_a$. Система находится во внешнем переменном электрическом поле с длиной волны, значительно превышающей радиусы сфер и средние расстояния между частицами; $n_a = \frac{N_a}{V}, n_b = \frac{N_b}{V},...$ – концентрации частиц сорта $a, b, ...$.

Обобщая метод кластерного разложения [3–5], можно получить следующее соотношение для эффективной диэлектрической проницаемости системы [6–8]:

$$\frac{\widetilde{\varepsilon}+2\varepsilon_0}{\widetilde{\varepsilon}-\varepsilon_0} = \frac{1}{\frac{4}{3}\sum_a n_a\alpha_a} - \frac{1}{\left(\sum_a n_a\alpha_a\right)^2}\cdot\sum_{a,b} n_a n_b \int_0^\infty R^2\varphi_{ab}(R)\cdot dR\left[\beta_{ab}^{II}(R)+2\beta_{ab}^{\perp}(R)\right], \quad (1)$$

где $\alpha_a = \frac{\varepsilon_a-\varepsilon_0}{\varepsilon_a+2\varepsilon_0} r_a^3$ – дипольная поляризуемость отдельной частицы сорта a; $\varphi_{ab}(R)$ – двухчастичная функция распределения частиц в матрице;

r_a – радиус частицы a, $R = \left|\vec{R}_a - \vec{R}_b\right|$; $\vec{R}_a$ и $\vec{R}_b$ – центры сфер a и b соответственно;

β^{II} и $\beta^{\perp}$– продольная и поперечная части двухчастичной поляризуемости. Принимая во внимание только парные диполь-дипольные взаимодействия между частицами, получаем [6–8]:

$$\beta_{ab}^{II} = \alpha_a\left[X_{10}^{(a)}(R) - 1 - \frac{2\alpha_b}{R^3}\right]; \beta_{ab}^{\perp} = \alpha_a\left[X_{11}^{(a)}(R) - 1 + \frac{\alpha_b}{R^3}\right]$$

$$X_{10}^{(a)} = \frac{1+2\alpha_b R^{-3}}{1-4\alpha_a\alpha_b R^{-6}}; X_{11}^{(a)} = \frac{1-\alpha_b R^{-3}}{1-\alpha_a\alpha_b R^{-6}}. \quad (2)$$

В этом подходе возможно обобщение на случай высших парных мультипольных взаимодействий [7], а также на случай многочастичных взаимодействий. Сходимость интеграла в выражении (1) в пределе $N \to \infty, V \to \infty (\frac{N}{V} = const)$ детально рассмотрена в [4]. Используя простейшее приближение для двухчастичной функции распределения $\varphi_{ab}(R)$:

$$\varphi_{ab}(R) = \begin{cases} 1, & когда \quad r_a + r_b \geq R, \\ 0, & когда \quad r_a + r_b < R, \end{cases} \quad (3)$$

и ограничиваясь случаем двух сортов частиц различного радиуса, когда $n_a = n_b = n_0$, $\varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon$, $B_a = B_b = B = \frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon+2\varepsilon_0}$, $\Delta_{ab} = \Delta = \frac{r_a}{r_b} < 1,$ получаем из (1) – (3) [6,7]:

$$\widetilde{\varepsilon} = \varepsilon_0\left\langle 1 + \frac{3f_0(1+\Delta^3)}{\frac{1}{B} - f_0(1+\Delta^3) - \frac{2}{3}f_0 D}\right\rangle, \quad (4)$$

где

$$D=\frac{1+\Delta^6}{1+\Delta^3}\ln\frac{8+B}{8-2B}+\frac{\Delta^3}{2(1+\Delta^3)}\left[\begin{array}{l}\left(\Delta^{3/4}+\frac{1}{\Delta^{3/4}}\right)^2\ln\frac{(1+\Delta)^3+B\Delta^{3/2}}{(1+\Delta)^3-2B\Delta^{3/2}}-\\ \left(\Delta^{3/4}-\frac{1}{\Delta^{3/4}}\right)^2\ln\frac{(1+\Delta)^3-B\Delta^{3/2}}{(1+\Delta)^3+2B\Delta^{3/2}}\end{array}\right] \quad (5)$$

и $f_0=\frac{4}{3}\pi n_0 r_b^3$ – коэффициент заполнения включений ($n_1=n_2=n_0$), $\Delta_{ab}=\Delta=\frac{r_a}{r_b}<1,$ а диэлектрическая функция металлических сфер соответствует модели Друде [2]:

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon'_\infty+i\varepsilon''-\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i\gamma)}, \quad (6)$$

где ω_p – плазмонная частота свободных электронов;

γ – частота их затухания.

Отметим, что в частном случае, когда $\Delta=1,$ $\varepsilon''_\infty=0$ и $\gamma=0$, мы получаем частоты поверхностных дипольных плазмонов:

$$\omega_{II}^2=\omega_s^2\frac{1-2\rho^3}{1-2\rho^3B(\infty)};\omega_\perp^2=\omega_s^2\frac{1+\rho^3}{1+\rho^3B(\infty)};B(\infty)=\frac{\varepsilon'_\infty-\varepsilon_0}{\varepsilon'_\infty+2\varepsilon_0} \quad (7)$$

где $\rho=\frac{r}{R},\omega_s=\frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon'_\infty+2\varepsilon_0}}$ – частота поверхностного плазмона отдельной частицы.

Остановимся теперь на случае $\Delta=1$. Из (4) и (5) следует, что $\tilde{\varepsilon}$ можно получить из соотношения

$$\tilde{\varepsilon}=\varepsilon_0\left[1+\frac{3fB}{1-fB-\frac{2}{3}fB\ln\frac{8+B}{8-2B}}\right], \quad (8)$$

при $f=2f_0$, которое приводит к приближению МГ, когда членом с логарифмом в знаменателе (7) можно пренебречь [6]. Этот член связан с парным диполь-дипольным взаимодействием между частицами. Его учет приводит к появлению граничной полосы частот поглощения вместо одной частоты ω_s в системе. Действительно, при $\Delta=1,\varepsilon''_\infty=0$ и $\gamma\to 0$ из (6) следует, что частица может поглощать на двух (ω_{II} и $\omega_\perp$) частотах, величины которых существенно зависят от расстояния R между фиксированными частицами и любыми другими частицами системы. Так, при $R \to \infty, \omega_{II} = \omega_{\perp} = \omega_s$ и при $R = 2R_0$ (минимальное расстояние между частицами) эти частоты определяют границы непрерывного спектра поглощения и находятся из соотношений:

$$\overline{\omega}_{II}^2 = \frac{\omega_p^2}{\varepsilon'_\infty + 3\varepsilon_0}; \overline{\omega}_{\perp}^2 = \frac{\omega_p^2}{\varepsilon'_\infty + \frac{5}{3}\varepsilon_0}. \tag{9}$$

Выводы и перспективы дальнейших исследований. Проведенные расчеты показали, что спектральная зависимость $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ композита получается усреднением по всем возможным положениям пар частиц в матрице. Отметим, что в металлическом композите при $f = 0{,}1$ и более, тонкая структура спектра наблюдается только в случае уч парных диполь-дипольных взаимодействий [4,6]. Учет высших парных взаимодействий между включениями (квадрупольных, октупольных и т. д.) может быть сделан в рамках нашего рассмотрения, приводя к частичному сглаживанию частотных зависимостей $\operatorname{Im}\tilde{\varepsilon}(\omega)$. К такому же результату могут приводить и другие факторы – многочастичные взаимодействия, кластеризация частиц и т. д. В случае $r_b << r_a$ ($\Delta \to 0$) $\tilde{\varepsilon}$ можно определить из (7) при $f = f_0$, т. е. вклад частиц малого радиуса (r_b) в $\tilde{\varepsilon}$ пренебрежим.

Список литературы

1. Boren C. F. Absorption and Scattering of Light by Small Particles/ C. F. Boren, P. R. Huffmen – N.Y.: Wiley, 1983. – 664 p.
2. Kreibig U. Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer // Springer Series in Material Science 25, Springer, Berlin, 1995. – 436 p.
3. Finkelberg V. M. The virial expansion in the problem of the electrostatic polarization of a many-body system / V. M. Finkelberg // Sov. Phys. Dokl. – 1964. – V. 8. – P. 907–909.
4. Cichocki B. Dielectric Constant of Polarizable, Nonpolar Fluids and Suspensions / B. Cichocki, B. Felderhof // J. Stat. Phys. – 1988. – V. 53, № 1–2. – P. 499–521.
5. Felderhof B. U. Effective transport properties of composites of spheres / B. U. Felderhof // Physica A. – 1994. – V. 207. – P.13–18.
6. Grechko L. G. Dielectric Function of Matrix Disperse Systems with Metallic Inclusions. Account of Multipole Interaction between Inclusions / L. G. Grechko, A. Yu. Blank, V. V. Motrich, A. O. Pinchuk, L. V. Garanina // Radiophysics & Radioastronomy. – 1997. – V. 1. – № 2. – P. 19–27.
7. Felderhof B. U. Multipolar corrections to the Clausius-Mossotti formula for the effective dielectric constant of a polydisperse suspension of spheres / B. U. Felderhof, R. B. Jones // Physica B. – 1986. – V. 62. – P. 231–237.
8. Grechko L. G. Electromagnetic Response of Interacting System of Metallic Particles / L. G. Grechko, V. N. Pustovit, V. V. Boiko // Radiophysics & Radioastronomy. – 1998. – V. 3. – № 2. – P. 245–248.

References

1. Boren, C. F., Huffmen, P. R. (1983). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley, 664.
2. Kreibig, U., Vollmer, M. (1995). Optical properties of metal clusters. Springer, 436. doi:10.1007/978-3-662-09109-8
3. Finkelberg, V. M. (1964). The virial expansion in the problem of the electrostatic polarization of a many-body system. Sov. Phys. Dokl, 8, 907–909.
4. Cichocki, B., Felderhof, B. (1998). Dielectric Constant of Polarizable, Nonpolar Fluids and Suspensions J. Stat. Phys., 53 (1–2), 499–521.
5. Felderhof, B. U. (1994). Effective transport properties of composites of spheres, Physica A., 207, 13–18.
6. Grechko, L. G., Blank, A. Yu., Motrich, V. V., Pinchuk, A. O., Garanina, L. V. (1997). Dielectric Function of Matrix Disperse Systems with Metallic Inclusions. Account of Multipole Interaction between Inclusions. Radiophysics & Radioastronomy, 1 (2), 19–27.
7. Felderhof, B. U., Jones, R. B. (1986). Multipolar corrections to the Clausius-Mossotti formula for the effective dielectric constant of a polydisperse suspension of spheres. Physica B, 62, 231–237.
8. Grechko, L. G., Pustovit, V. N., Boiko, V. V. (1998). Electromagnetic Response of Interacting System of Metallic Particles. Radiophysics & Radioastronomy, 3 (2), 245–248.

ЕФЕКТИВНА ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ З ВИПАДКОВО РОЗМІЩЕНИМИ МЕТАЛЕВИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ

С. В. Шостак,
Н. Г. Шкода

Анотація. *Запропоновано узагальнений метод розрахунку ефективної діелектричної проникності, для випадку композиту, що містить сферичні металеві включення двох різних розмірів. Розглянуто ефективну діелектричну проникність системи, що складається з металевих сфер, випадково розташованих в діелектричному середовищі.*

Враховано, що система знаходиться в зовнішньому змінному електричному полі з довжиною хвилі, що значно перевищує радіуси сфер і середні відстані між частинками. Ефективна діелектрична функція такої системи при малих концентраціях частинок представляється формулою Максвелла-Гарнетта (МГ). Встановлено, що при збільшенні концентрації частинок має місце суттєве відхилення отриманих результатів від наближення МГ через взаємодію між включеннями.

Відзначено, що зі збільшенням об'ємної фракції частинок в системі стають істотними ефекти мультипольної взаємодії між частинками. З урахуванням диполь-дипольної взаємодії між частинками двох сортів розглянуто поведінку частотної залежності уявної частини ефективної діелектричної проникності системи. Показано, що спектральна залежність ефективної діелектричної проникності композиту є *усередненням по всіх можливих положеннях пар частинок в матриці. Також відзначено, що в металевому композиті зі збільшенням об'ємної фракції частинок в системі, тонка структура спектра спостерігається тільки в разі врахування парних диполь-дипольних взаємодій.*

Ключові слова: ефективна діелектрична проникність, металеві сфери, діелектричне середовище, мультипольна взаємодія

EFFECTIVE PERMITTIVITI OF DISPERSE SYSTEMS WITH RANDOMLY LOCATED METALLIC INCLUSIONS

S. V. Shostak,
N. G. Shkoda

Abstract. *A generalized method for calculating the effective permittivity is proposed for the case of a composite containing spherical metallic inclusions of two different kinds. The effective permittivity is examined for a system of metallic spheres randomly embedded in an uniform dielectric medium. The system is located in an external alternating electric field with a wavelength significantly exceeding the radii of the spheres and the average distances between the particles. The effective dielectric function of such a system at low particle concentrations is represented by the Maxwell-Garnett formula (MG). It is established that when the concentration of particles increases, there is a significant deviation of the results obtained from the MG approximation, because of the interaction between the inclusions. It is noted that with the increase in the volume fraction of particles in the system, the effects of multipole interaction between particles become significant. Taking into account the dipole-dipole interaction between the particles of two varieties, the behavior of the frequency dependence of the imaginary part of the effective permittivity of the system is considered. It is shown that the spectral dependence effective permittivity of the composite is obtained by averaging over all possible positions of pairs of particles in the matrix. It was also noted that in the metal composite with an increase in the volume fraction of particles in the system, the fine structure of the spectrum is observed only when paired dipole-dipole interactions are taken into account.*

Keywords: effective permittivity, metallic spheres, dielectric medium, multipole interaction