

МОДЕЛІ ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩ

Я.С. Криворучко¹, Л.Б. Лерман², Н.Г. Шкода²

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв оборони, 15, Київ, 0341, Україна

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, krayana@ukr.net, n_shkoda@ukr.net

В статті дано огляд математичних моделей, які описують діелектричну проникність пористих середовищ. Проведено аналіз експериментальних методів і різних розрахункових формул для визначення діелектричної функції матрично-дисперсних середовищ. Для пористих середовищ із вмістом води виконано порівняння з експериментальними результатами. Показано, що внаслідок складності чисельної реалізації найбільш загальних теоретичних моделей дисперсних систем і відсутності універсальних алгоритмів та відповідних програм, більшість дослідників, які займаються вивченням взаємодії електромагнітних хвиль із різноманітними дисперсними системами, змушені звертатися до наближених методів розв'язку задач.

Вступ

В твердих тілах, крім твердої фази, є система пор, і такі об'єкти називають пористими тілами (ПТ). Тверда фаза – це скелет або каркас твердого тіла, а система порожнин – простір пор. Об'єм порожнин, віднесений до одиниці об'єму зразка тіла, називають пористістю і позначають буквою φ .

Оскільки пористі структури твердих тіл досить різноманітні, немає єдиної класифікації ПТ і самих пор. Загальноприйнятим є запропонований А.В. Кисельовим поділ ПТ на корпускулярні та губчасті [1]. У тілах корпускулярної будови пори утворені порожнинами між компактними частинками, що складають скелет тіла. У твердих тілах губчастої будови пори являють собою канали та порожнини в суцільному твердому тілі. До корпускулярних тіл відносяться силікагелі, чорні та білі сажі, аеросили, пісок, папір, пряжа, кристалічні частинки різного походження тощо. Прикладами губчастих тіл є пористе скло, целюлозні фільтри, пористі матеріали з металів, кераміки, полімерів та ін. [2].

Багато матеріалів мають змішану будову, тобто є комбінацією губчастої та корпускулярної структур. Крім губчастих і корпускулярних структур, виділяють пластинчасті (шаруваті) структури, що складаються з пластинок. До них відносяться глинисті мінерали каолінітової групи, активоване вугілля, слюда, тальк. Пори в таких матеріалах мають щільовидну або клиновидну форму. Особливий клас таких тіл представляють волокнисті матеріали, які складаються із волокон, ниток, порожнинних трубок або частинок голкової будови. До них відносяться різні фільтри, тканини, азбест, скловата, склопластик, пінопласт, цегла тощо.

Мікрофотографії та схематичне зображення деяких ПТ різної будови наведено на рис. 1–4. Широко розповсюджена систематизація пористих структур за характерними розмірами пор. Згідно класифікації Міжнародного союзу чистої та прикладної хімії (IUPAC) розрізняють макропори з розміром більшим, ніж 50 нм; мезопори з розміром у діапазоні від 2 нм до 50 нм; мікропори, розміри яких менше 2 нм. Серед мікропор додатково виділяють субмікропори 0,7 – 2 нм і ультрамікропори з розмірами, меншими, ніж 0,6 – 0,7 нм.

Для опису властивостей пористих матеріалів застосовують різні математичні і фізичні моделі. Всі моделі поділяють на два класи: перші представляють структуру

простору пор, другі – структуру скелета пористого тіла. Ці два класи взаємно доповнюють один одного. До першого класу відносять моделі, які замінюють простір пор сукупністю характерних елементів – пор певної форми і розміру. До другого класу відносять моделі, які представляють скелет ПТ у вигляді певного розміщення твердих частинок.

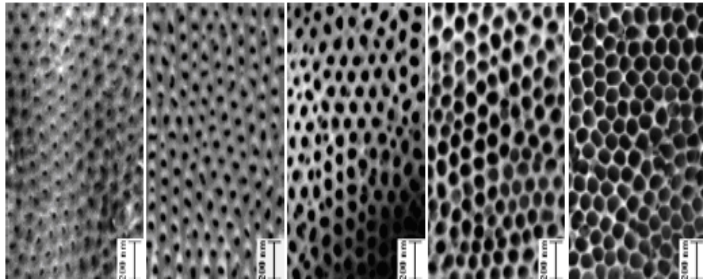


Рис. 1. Плівка мезопористого оксиду алюмінію зі змінним розміром пор. Середній діаметр пор контролюється з метою зміни характеристик нанокompозиту [4].

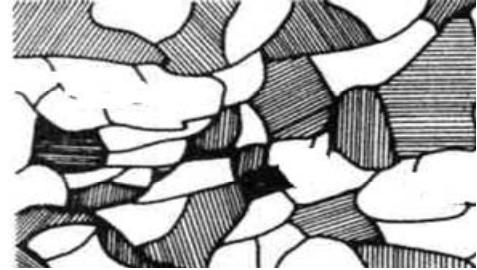


Рис. 2. Схематичне зображення дисперсного середовища з включеннями довільної форми.

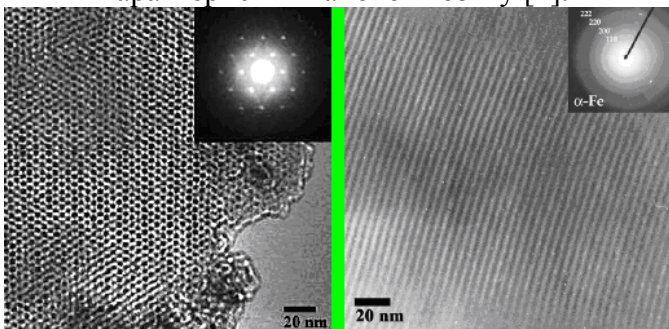


Рис. 3. Нанокompозит мезопористий діоксид кремнію – залізо. Вигляд мезопористої матриці SiO_2 : з торців пор – зліва, в повздовжньому перерізі мезопор – справа [4].



Рис. 4. Кварцовий піщаник (гірська порода) з вмістом кремнезему (SiO_2) [5].

Розглянемо деякі моделі для опису ПТ. Капілярні моделі представляють простір пор у вигляді системи каналів з певними геометричними властивостями. Найпростішою моделлю другого класу є глобулярна модель. ПТ представлені у вигляді деякої укладки кульок однакового розміру. Кульки (глобули) імітують частинки, які складають скелет ПТ. Граткові моделі найбільш повно відображають просторову структуру пористих матеріалів, взаємозв'язок складових її елементів – пор або частинок твердої речовини. Будь-яка гратка складається з вузлів і з'єднуючих їх зв'язків. Вузол в гратці відповідає перетину пор, а зв'язок – елементарній порі [2, 3].

Для опису структури ПТ корпускулярної та губчастої будови застосовується модель хаотично розташованих сфер. Пори в цій моделі утворюються порожнинами між частинками, обмежені сферичними поверхнями і мають довільну форму. Наприклад, ця модель застосовувалась для визначення параметрів пористої структури макропористого скла [2, 3].

Експериментальні методи визначення вологості пористих середовищ

Матеріали, що містять воду, є широко розповсюдженими об'єктами, тому дослідження їх фізичних властивостей має науковий і практичний інтерес. З наукової точки зору важливо з'ясувати механізм проникнення води в об'ємну фазу об'єкта та її

взаємодії з частинками основного матеріалу, а також вплив присутності води на фізичні і фізико-хімічні властивості різних середовищ. З практичної точки зору необхідно мати можливість визначати параметри технологічних процесів для таких об'єктів у залежності від вмісту води в них. Наприклад, тужавіння азбесту і бетону, зв'язування води целюлозою, штучними волокнами, глиною, вологість деревини є важливими технологічними параметрами в будівництві та деревообробній промисловості, оскільки визначають якість і терміни використання продукції. У всіх випадках досліднику необхідно мати неруйнівний експрес-метод визначення вологості таких середовищ.

За означенням вологість – це вміст води у фізичних тілах. Вологість матеріалу залежить від відносної вологості зовнішнього середовища, від природи речовини, а в твердих тілах, крім того, від ступеня подрібненості або пористості, точніше від загального розміру внутрішніх і зовнішніх поверхонь тіла. Хімічно зв'язана, так звана конституційна вода, наприклад гідроксиди, які виділяються тільки при хімічному розкладанні, а також кристалогідратна вода, не враховується при визначенні вологості.

Вологість зазвичай характеризується кількістю води в речовині, вираженою у відсотках від первинної маси вологої речовини (вологість за масою) або її об'єму (об'ємна вологість). Її можна охарактеризувати також вологовмістом, або абсолютною вологістю – кількістю води, віднесеною до одиниці маси сухої частини матеріалу.

Вологий матеріал – це суміш самого матеріалу твердого тіла, води та повітря, причому вода може знаходитися в різних формах зв'язку з ним. Діелектричні характеристики вологого матеріалу залежать від значень параметрів кожного з компонентів, що містяться в ньому, а також від їх кількісного співвідношення, форми та взаємного розміщення [6]. З усіх компонентів, які входять до складу вологого матеріалу, найбільші значення діелектричної проникності в діапазоні надвисоких частот (НВЧ) має вільна вода, і значення її діелектричної проникності (ДП) зменшуються пропорційно збільшенню енергії зв'язку води з речовиною [6, 7].

Методи вимірювання вологості описані в [7 – 17]. Всі вони поділяються на прямі, коли матеріал розділяють на суху речовину і воду, і непрямі, в яких вимірюють зміну фізичних властивостей об'єкта, функціонально пов'язаних з вологістю матеріалу. Слід зазначити, що остаточно не розроблено класифікацію методів вимірювання вологості.

При використанні прямих методів безпосередньо вимірюваними величинами є маса води в пробі (наважці) m_e і маса проби m . За результатами вимірювань m_e і m розраховують масову частку води в речовині: $W = m_e/m \times 100\%$ або інші відносні величини, такі як об'ємна або молярна частка води. Ці величини використовуються як характеристики «вологісного» стану твердих речовин.

За способом виділення води з речовини прямі методи, які використовують у виробництві та в лабораторних умовах, в свою чергу, поділяються на метод висушування (ваговий або гравіметричний), дистиляційний, екстракційний та хімічний. Всі ці методи визначення вологості мають високу точність, але вимагають тривалого терміну вимірювання і достатньо складних технічних засобів, що унеможливує створення на їх основі автоматизованих систем контролю вологості речовин [7 – 17].

Друга група – непрямі методи вимірювання вологості – об'єднує цілий ряд різноманітних методів, в яких контроль вологості здійснюється шляхом оцінки зміни фізичних властивостей об'єкта. До непрямих методів відносять механічні, теплофізичні, акустичні, радіаційні, оптичні та електричні. Найбільш поширеними серед них є електричні методи, які пов'язані з прямим вимірюванням електричних параметрів матеріалу, що залежать від вмісту в ньому води. Вимірювання вологості електричними методами можна вважати миттєвою процедурою, що дає можливість з їх допомогою автоматизувати процеси контролю вологості, а також створити системи автоматичного управління вологістю для великої кількості технологічних процесів.

Електричні методи вимірювання вологості поділяють на кондуктометричні, діелькометричні та НВЧ методи [7 – 17].

Кондуктометричні методи [7 – 17] базуються на залежності питомої провідності (питомого опору) матеріалу, виміряної при постійному струмі або струмі промислової частоти від вмісту води. Головною перевагою цього методу є простота схеми та конструкції засобів вимірювання, які дозволяють здійснювати контроль вологості неперервно та майже неінерційно. Але вплив на результат вимірювання хімічного та гранулометричного складу об'єкта контролю, температури, густини, нерівномірності розподілу води в зразку, наявності поверхневої води, а також вузький діапазон вимірювання обмежують можливості застосування цього методу.

Патентний пошук та аналіз літературних джерел інформації [7, 8, 12 – 14] показали, що досить поширеним є метод діелектричної спектроскопії (діелькометрії), заснований на використанні залежності діелектричних характеристик матеріалів від їх вологості. В цьому методі ДП і тангенс кута діелектричних втрат (провідності) в широкому діапазоні частот – від звукових до НВЧ [8] – визначають через електричну ємність конденсатора, заповненого речовиною, що досліджується. Цей метод ще називають ємнісним [7, 8, 12 – 14]. Перевагами діелькометричного (ємнісного) методу порівняно з кондуктометричним є менша чутливість до густини та температури матеріалу, швидкодія, точність (похибка біля 0,5 %) і широкий діапазон вимірювання [7].

Всі НВЧ методи вимірювання вологості базуються на залежності характеристик взаємодії електромагнітної хвилі (ЕМХ) з вологим матеріалом від його діелектричних характеристик. Взаємодія ЕМХ з матеріалом описується рівняннями Максвелла. Найбільшого поширення отримали методи прохідної хвилі, а саме, визначення вологості за поглинанням електромагнітної енергії у хвильоводах [7, 12 – 14]. Похибки визначаються відмінністю властивостей поверхневої води від внутрішньої, а також ступенем неоднорідності поверхневого шару. За допомогою хвильоводних методів з використанням радіохвиль міліметрового діапазону можливо визначити навіть незначну концентрацію води у зразку. Цей метод більш чутливий порівняно з методом вимірювання у вільному просторі через високу концентрацію поля у хвильоводі [7].

Серед описаних методів визначення вологості варто уваги НВЧ метод, який характеризується наступними перевагами: можливістю дистанційного вимірювання, незалежністю результатів від хімічного і гранулометричного складу об'єкта вимірювання, малими похибками через розподіл вологи у зразку, нечутливістю до діелектричних домішок, великим діапазоном вимірювальних величин і, нарешті, найголовніше – швидкістю (час визначення вологості вимірюється в секундах). Це робить можливим автоматичний контроль вологості різноманітних технологічних процесів.

Математичні моделі визначення ефективних діелектричних характеристик пористих середовищ

Пористі тіла відносяться до класу гетерогенних матеріалів. Гетерогенні системи (ГС) поділяють на матричні системи та статистичні суміші [18, 19]. У випадку матричної системи кожний елемент (включення) повністю оточений матрицею, тобто частинки дисперсної фракції розподілені в неперервній матриці, яка розглядається як друга фракція. Матриця і включення в такій системі нерівноцінні. Задовільного теоретичного опису такої дисперсної системи (ДС) вдається досягти лише у випадку, коли об'ємна частка включень набагато менша об'ємної частки матриці (хоча, в принципі, подібні системи можуть існувати і при високих концентраціях включень, аж до порогу перколяції (протікання)). Для ГС, які складаються з двох фракцій, очевидно, матрична система передбачає, що в матриці обов'язково існують ділянки зв'язаних

елементів, а включення або їх мають, або ж ні. Статистична суміш характеризується хаотичним розподілом окремих фракцій у просторі, які в цьому випадку вважаються рівноцінними [19].

Для діелектричних характеристик ГС користуються усередненими параметрами, які повинні враховувати реальну структуру матеріалу і властивості його окремих компонентів. Формули, які описують зв'язок між середніми значеннями комплексної ДП суміші та ДП компонентів ГС, називаються формулами сумішей – залежностями, які пов'язують ДП-фазної суміші з ДП і об'ємними концентраціями окремих компонентів.

При розрахунках ефективної діелектричної проникності (ЕДП) розглядається ефективне електричне поле, усереднене за об'ємами, більшими за характерні масштаби неоднорідностей. Відносно такого поля ГС вважається однорідною і часто ізотропною. Зауважимо, що коректність подібного підходу обмежується великими довжинами хвиль електромагнітного випромінювання (ЕМВ) відносно розмірів включень, так зване електростатичне наближення [19].

Для ГС мікроскопічні рівняння Максвелла мають вигляд $\operatorname{div}(\varepsilon E) = 4\pi\rho_0$, $\operatorname{rot}E = 0$, де $\varepsilon = \varepsilon(r)$ – локальна ДП, ρ_0 – густина заряду. Після усереднення за ансамблем конфігурацій отримують макроскопічні рівняння Максвелла $\operatorname{div}\langle D \rangle = 4\pi\rho_0$, $\operatorname{rot}\langle E \rangle = 0$, де $\langle D \rangle = \langle \varepsilon E \rangle$ і $\langle E \rangle$ – макроскопічна індукція та напруженість електричного поля відповідно. Якщо середні поля змінюються в просторі повільно, то локальне поле визначається із співвідношення $\langle D \rangle = \tilde{\varepsilon}\langle E \rangle$ [18, 19]. Різні теорії по-різному визначають локальне поле, і це приводить до значної кількості співвідношень, які використовуються на практиці.

Для визначення ефективних діелектричних характеристик пористих середовищ (ПС) при відомих властивостях скелета і рідини, яка заповнює пори, застосовується багато моделей [11, 18 – 29]. На наш погляд, найбільш досконалою є модель локально-пористого середовища, запропонована в [22]. Згідно з цією моделлю необхідно знати дві функції щільності розподілу, які залежать від локальної пористості ϕ . Перша функція $\mu(\phi)$ визначає щільність розподілу пор за розмірами, а друга функція $\lambda(\phi)$ – щільність розподілу довжини зв'язаних між собою пор (перколяційна складова ПС). Функція $\mu(\phi)$ може бути визначена експериментально після обробки фотографій зрізів зразків, а для функції $\lambda(\phi)$ можна отримати тільки певні теоретичні оцінки [22]. Деякі розв'язки рівняння прямої задачі в цьому наближенні наведено в [22]. З іншого боку, з рівняння прямої задачі, яке описує залежність ЕДП $\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}(\omega)$ ПС від частоти, може бути отримане інтегральне рівняння оберненої задачі для знаходження функцій щільності розподілу при відомій частотній залежності $\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}(\omega)$. Функцію $\mu(\phi)$ можна вважати відомою, і це, в принципі, дозволяє визначити щільність розподілу функції перколяції $\lambda(\phi)$.

Розглянемо двокомпонентну ГС з ЕДП $\tilde{\varepsilon}$, фракції якої 1 та 2 з ДП $\varepsilon_1 = \varepsilon_m$ (матриця) і ε_2 (включення) займають відповідно об'єми V_1 і V_2 . Вважаючи, що об'ємна частка включень $f = f_2 = V_2/V$ – відношення сумарного об'єму включень V_2 до об'єму всього тіла V ($V = V_1 + V_2$) – відома, а також в припущенні, що розміри кульових включень менші відстаней між ними, ДП дисперсного середовища можна визначити за формулою Максвелла [18 – 28]

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m}, \quad (1)$$

або за формулою Максвелл–Гарнетта (МГ), яку можна записати так:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m \left(1 + 3f \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2(1-f) + \varepsilon_m(2+f)} \right) \Leftrightarrow \frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m}. \quad (2)$$

Формула МГ отримується з відомого рівняння Клаузіуса–Моссотті (або Лоренц–Лорентца) [10, 18, 19, 27]:

$$\frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad (3)$$

де N – кількість частинок, $\varepsilon^* = \tilde{\varepsilon}/\varepsilon_m$ – відносна ЕДП середовища, при підстановці в рівняння (3) замість поляризованості атомів (молекул) α – поляризованість сферичних частинок. Формулу Максвелла (її називають ще наближенням слабого розсіяння) застосовують при $f < 0,1$. Діапазон застосування цього наближення визначається з умови $f \ll |(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)/(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)|$. Звідси випливає, що із зростанням різниці $\varepsilon_2 - \varepsilon_m$ зменшується ділянка значень f , в якій можна користуватись формулою (1) [18, 19]. Більш точні співвідношення можна отримати, якщо врахувати взаємодію частинок між собою, зокрема диполь-дипольну взаємодію [24, 25].

Для матричних двокомпонентних систем з рівномірно розподіленими включеннями, близькими до сферичної форми, В.І. Оделевський запропонував емпіричну формулу [11, 26, 27 – 29]

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_2 \left(1 + \frac{1-f}{f/3 + \varepsilon_2/(\varepsilon_m - \varepsilon_2)} \right). \quad (4)$$

О. Вінер отримав формулу для розрахунку ЕДП дисперсних систем для включень різної форми (циліндричних, плоских, еліпсоїдних тощо) [18, 19, 26 – 29]

$$(\tilde{\varepsilon} + n)^{-1} = f_1(\varepsilon_1 + n)^{-1} + f_2(\varepsilon_2 + n)^{-1}, \quad (5)$$

якщо головні осі частинок розташовані перпендикулярно полю, і формулу

$$\tilde{\varepsilon}(\tilde{\varepsilon} + n)^{-1} = \varepsilon_1 f_1(\varepsilon_1 + n)^{-1} + \varepsilon_2 f_2(\varepsilon_2 + n)^{-1}, \quad (6)$$

при орієнтації головних осей частинок паралельно напрямку поля, де f_1, f_2 – об'ємні частки включень, $0 \leq n \leq \infty$ – параметр, який залежить від форми елементів системи.

Після підстановки значення $n=0$ в (5), а значення $n=\infty$ в (6), одержимо верхню та нижню межі для ЕДФ, які є найзагальнішими і для ГС [19]. Як показав О. Вінер діелектричні властивості ДС будь-якої структури знаходяться між граничними значеннями паралельного та перпендикулярного розташування шарів ламінарної системи по відношенню до поля:

$$\frac{1}{f_1/\varepsilon_1 + f_2/\varepsilon_2} < \tilde{\varepsilon} < f_1\varepsilon_1 + f_2\varepsilon_2. \quad (7)$$

Для статистичних двокомпонентних сумішей з суттєво відмінними ДП фракцій широкого застосування набула формула Ліхтенекера [18, 19]

$$\tilde{\varepsilon}^k = f_1 \varepsilon_1^k + f_2 \varepsilon_2^k, \quad (8)$$

де $k \in [-1; 1]$. Для шаруватих середовищ значення $k = -1$ відповідає шарам, перпендикулярним полю, а $k = 1$ – паралельним йому. Отримуючи це рівняння, К. Ліхтенекер виходив із результатів О. Вінера про межі ЕДФ (7) [18, 19, 27].

Коли в системі важко визначити розташування шарів, використовують логарифмічну формулу Ліхтенекера [11, 26 – 28]

$$\lg \tilde{\varepsilon} = f_1 \lg \varepsilon_1 + f_2 \lg \varepsilon_2. \quad (9)$$

Властивості сумішей різного типу добре описуються узагальненим рівнянням на основі формули Ліхтенекера [27]

$$\lg \tilde{\varepsilon} = f_1^\alpha \lg \varepsilon_1 + f_2^\alpha \lg \varepsilon_2, \quad (10)$$

де показник степеня α приймає значення від 0,5 до 1.

Це рівняння охоплює всі типи сумішей при зміні лише одного показника степеня α . При $\alpha = 1$ рівняння зводиться до співвідношення (9) і описує статистичні суміші. При $\alpha = 0,5$ рівняння описує властивості матричної суміші, в якій компонент з ДП ε_1 знаходиться у вигляді включень [11, 19, 26 – 28]. Зауважимо, що формули (8) – (10) використовували тільки для дійсних значень ДП.

Для визначення ЕДФ статистичної ГС користуються симетричною теорією ефективного середовища. Вважається, що кожна частинка знаходиться не в середовищі матриці, а в деякому середовищі з ЕДФ $\tilde{\varepsilon}$, яка відрізняється від ДП $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ кожної з фракцій. Для цього випадку можна використати відоме співвідношення

$$(1-f) \frac{\varepsilon_1 - \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_1 + 2\tilde{\varepsilon}} + f \frac{\varepsilon_2 - \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_2 + 2\tilde{\varepsilon}} = 0. \quad (11)$$

Рівняння (11) було запропоновано Д.А. Бруггеманом. Для концентрованих ДС ним була також отримана формула

$$\frac{\varepsilon_2 - \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \sqrt[3]{\frac{\varepsilon_1}{\tilde{\varepsilon}}} = 1 - f. \quad (12)$$

Для розрахунку середнього значення ДП дисперсної системи, яка є статистичною сумішшю, застосовують також формули Лоренца–Лорентца [11]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} (1 - f) + \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} f, \quad (13)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left(1 + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) f}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(1 - f)/3} \right) \quad (14)$$

і формулу Бірчака [30]

$$\sqrt{\varepsilon} = f \sqrt{\varepsilon_2} + (1 - f) \sqrt{\varepsilon_1}. \quad (15)$$

Наведені формули для розрахунку ДП можна застосовувати лише за певних умов, які покладені в основу отримання кожної з формул. Наприклад, формула Ліхтенекера дає надійний результат для високодисперсних сумішей за близькими концентраціями компонентів [27], але для більшості реальних систем зазначені умови не завжди виконуються. Лише в окремих простих випадках експериментальні дані добре узгоджуються з результатами розрахунків за тими чи іншими формулами сумішей.

Теорія МГ, яка займає центральне положення серед подібних теорій для ГС з матричною системою, допускає низку узагальнень. Ці узагальнення на сьогодні розвинені головним чином у трьох напрямках. Перший з них враховує ускладнення форми включень, тобто їх несферичність [19]. Другий напрямок враховує поширення наближення теорії на системи, що містять більше, ніж дві фази [19]. І, нарешті, третій напрямок враховує взаємодію між частинками і його доцільно застосовувати при розгляді концентрованих систем [31 – 35].

Для включень у вигляді еліпсоїдів можна також застосувати наведений вище аналіз, оскільки поле всередині еліпсоїда однорідне, і зв'язок між полем і дипольним моментом еліпсоїда достатньо простий [19]. Для еліпсоїдальних однаково орієнтованих включень подібної форми користуються рівнянням

$$\frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + L_i(\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_1)} = f \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + L_i(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}. \quad (16)$$

Поляризаційні властивості еліпсоїда визначаються трьома геометричними факторами L_1, L_2, L_3 у напрямках головних осей згідно з формулою

$$L_i = \frac{a_i a_j a_k}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_i^2)^{3/2} (s + a_j^2)^{1/2} (s + a_k^2)^{1/2}} \quad (i, j, k = 1, 2, 3; i \neq j \neq k), \quad (17)$$

де a_1, a_2, a_3 – головні півосі еліпсоїда. При цьому $L_1 + L_2 + L_3 = 1$, а для кулі $L_1 = L_2 = L_3 = L = 1/3$. У випадку хаотично орієнтованих еліпсоїдів у рівнянні (16) рекомендується брати усереднену безрозмірну поляризованість [19] $\alpha = (1/3)(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$.

Таким чином, можна стверджувати, що теорія знаходження ефективної діелектричної проникності МДС достатньо повно розроблена [18 – 40]. Разом з тим універсальної теорії не існує, тому для різних типів матеріалів потрібно вибирати різні моделі, а можливість застосування останніх можна обґрунтувати тільки при порівнянні з експериментальними результатами.

Порівняння з експериментальними результатами

Доцільно порівняти, як різні теоретичні моделі, що використовуються для визначення ЕДП у моделі ДС, співвідносяться з експериментальними даними. Були розглянуті моделі, запропоновані в [2, 3, 41-43]. Як ДС були обрані ґрунти двох типів, а саме піщані (100% – пісок) та суглинисті (16% – пісок, 28% – глина), для яких в роботі [30] є експериментальні залежності ЕДП суміші від вмісту води.

З метою отримання кількісної інформації були виконані відповідні розрахунки; при цьому приймалося, що дійсна частина ДП в діапазоні НВЧ сухого ґрунту обох типів $\varepsilon_1 = 3$, води – $\varepsilon_2 = 79,5$ [30]. Уявна частина ДП, яка обумовлює втрати електромагнітної енергії, не враховувалась, тобто ДП матриці і включень приймалося дійсною. Зауважимо, що в області низьких і надвисоких частот ДП води практично не

залежить від частоти (див. додаток В). Деякі результати розрахунків наведено на рис. 5. Експериментальні результати з роботи [30] позначені прямокутниками для піщаного ґрунту та трикутниками для суглинистого ґрунту відповідно. Цифрами позначені результати розрахунків за різними моделями, переліченими у підпису до рис. 5.

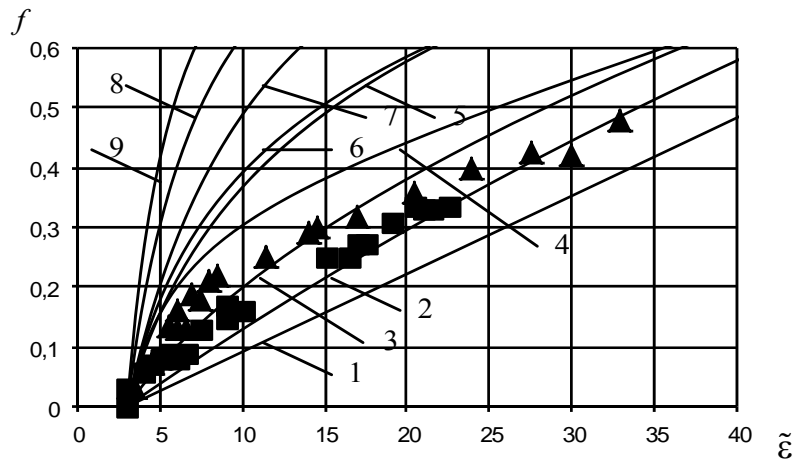


Рис. 5. Зв'язок дійсної частини ЕДП зволжених ґрунтів з об'ємною часткою води, розраховані за формулами: 1 – Вінера (нижня межа); 2 – Оделевського; 3 – Бірчака; 4 – Боттчера; 5 – Ліхтенекера; 6 – Бруггемана; 7 – Максвелл-Гарнетта; 8 – Лоренц-Лорентца; 9 – Вінера (верхня межа).

Порівняння результатів, отриманих для різних моделей ДС з експериментальними даними показало, що жодна з дев'яти формул не дає повної узгодженості з експериментальними даними. З рис. 5 випливає, що експериментальні точки для обох типів ґрунтів потрапляють в область, обмежену кривими 1 і 4, тобто результатами, що визначаються нижньою межею в нерівності Вінера (7) і формулою Ліхтенекера (9), а найбільш повно з експериментом узгоджуються результати, що отримані за емпіричними формулами Бірчака (15) та Оделевського (4). При цьому формула Бірчака краще описує ґрунти з об'ємною вологістю меншою $f = 0,3$, а формула Оделевського – ґрунти з вологістю більшою $f = 0,3$.

Це дозволяє прогнозувати значення ЕДП залежно від вмісту води в пористому середовищі, або, навпаки, за визначеною експериментально ДП зволоженого ПТ встановлювати вміст води в цьому середовищі. Така задача відноситься вже до класу обернених задач.

Багатокомпонентні суміші

На практиці пористі тіла не є чисто двофазними системами, а містять декілька фракцій. Як правило, лише частина внутрішнього об'єму пор заповнена водою або іншою речовиною, а за межами цього об'єму в порах лишається повітря. У таких тілах одночасно можуть існувати пори повністю заповнені рідиною та повітряні пори, в яких рідина відсутня зовсім. Для пористо-капілярного середовища капіляри теж можуть бути неповністю заповнені рідиною і в них також виникають ділянки, в яких зберігається повітря. Звичайно, визначити дійсну внутрішню будову таких тіл досить важко, але деякі оцінки, які основані на апріорному завданні об'ємних часток фракцій, отримати можна. В результаті будемо мати розрахункове значення ЕДП, яке вже можливо порівнювати з експериментальним значенням ДП.

Інший приклад багатокомпонентної суміші надають водні суспензії наночастинок благородних металів, у яких одночасно присутні золоті, срібні, змішані на атомарному рівні та біметалеві частинки (частинки з оболонкою). Виникає практичне завдання розгляду багатокомпонентних ДС, які містять кілька різних фракцій, коли в матриці присутні принаймні два типи включень. Включення завжди мають певний розподіл за розмірами, що дозволяє розглядати МДС як багатокомпонентну суміш, а об'ємну частку включень задати за допомогою функції щільності розподілу за розмірами, визначеною теоретично або знайденою в дослідях за допомогою електронної мікроскопії зразків гістограмою.

Цей розділ присвячено вивченню багатокомпонентних гетерогенних ДС різних типів з метою визначення їх ЕДП та оптичних спектрів поглинання. Тут приведено формули для розрахунку ЕДП матричних ГС, зокрема узагальнена формула МГ і формула Д.А. Бруггемана для багатокомпонентної суміші.

Узагальнене рівняння МГ для суміші кількох компонентів обговорюється, наприклад, в монографіях [18, 19, 31] і може бути записане так:

$$\frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} = \sum_{i \neq 1}^n f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m}, \quad (18)$$

де ε_m – діелектрична проникність оточуючого середовища (матриці), ε_i – діелектрична проникність включень, f_i – об'ємна частка i -ї фракції. Стосовно ЕДП $\tilde{\varepsilon}$ воно набуває вигляду

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m \frac{1 + 2 \sum_{i \neq 1}^n f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m}}{1 - \sum_{i \neq 1}^n f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m}}. \quad (19)$$

Для проведення практичних розрахунків його зручно записати у формі, де поляризованість α_i включень задана явно:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m \frac{1 + 2 \sum_{i \neq 1}^n \frac{f_i \alpha_i}{4\pi r_i^3 \varepsilon_m}}{1 - \sum_{i \neq 1}^n \frac{f_i \alpha_i}{4\pi r_i^3 \varepsilon_m}}, \quad (20)$$

де r_i – радіус частинки. Для суцільної кулі [19, 20] маємо:

$$\alpha_i = 4\pi r_i^3 \varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \Rightarrow \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} = \frac{\alpha_i}{\varepsilon_m 4\pi r_i^3}. \quad (21)$$

Формулу (20) можна використовувати і для неоднорідних частинок, якщо відома їх поляризованість. Зокрема, вираз для поляризованості кулі в оболонці має вигляд [19, 20]:

$$\alpha_i = 4\pi r_{2i}^3 \frac{(\varepsilon_{2i} - \varepsilon_m)(\varepsilon_{1i} + 2\varepsilon_m) + (\varepsilon_{1i} - \varepsilon_{2i})(\varepsilon_m + 2\varepsilon_{2i})v_i}{(\varepsilon_{2i} + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_{1i} + 2\varepsilon_{2i}) + 2(\varepsilon_{2i} - \varepsilon_m)(\varepsilon_{1i} - \varepsilon_{2i})v_i}, \quad (22)$$

де $v_i = r_{1i}^3 / r_{2i}^3$ – об'ємна частка ядра у i -ї частинки, r_{1i} , r_{2i} – її внутрішній і зовнішній радіуси відповідно.

Для опису ГС характерним є застосування симетричних теорій ефективного середовища [19]. Якщо вважати, що кожна частинка ГС знаходиться в оточуючому середовищі з ЕДП $\tilde{\epsilon}$, то розрахунок ЕДП багатофазної системи можна проводити за формулою

$$\sum_{i=1}^n f_i \frac{\epsilon_i - \tilde{\epsilon}}{\epsilon_i + 2\tilde{\epsilon}} = 0. \quad (23)$$

Формула (23) – це узагальнена формула Бруггемана [19, 38, 39]. Для неї справедливе співвідношення $\sum_{i=1}^n f_i = 1$ і обмежень на об'ємну частку включень не виникає. Визначення $\tilde{\epsilon}$ в явному вигляді за цією формулою приводить до полінома n -го ступеня в загальному випадку з комплексними коефіцієнтами, корені якого для $n > 2$ можливо отримати чисельно. Крім того, виникає питання, який із знайдених комплексних коренів визначає ЕДП, а які корені будуть сторонніми. Для дійсних значень ДП фракцій можна скористатися верхньою і нижньою межами Вінера, але для комплексних чисел саме поняття нерівності не має сенсу. Тому питання про вибір потрібного кореня в алгебраїчному рівнянні лишається невизначеним.

Зауважимо, що рівняння подібні (23), були також запропоновані в працях Д. А. Бруггемана [38, 39] і Р. Ландауера [19].

Висновок

Проведений аналіз моделей для розрахунку ДП гетерогенних систем показує, що жодна з них не дає точних результатів. Лише в окремих простих випадках експериментальні дані добре співпадають з результатами розрахунків за тими чи іншими формулами сумішей. Надійні відомості про діелектричну проникність середовищ можливо отримати при сумісному застосуванні експериментальних і розрахункових методів.

Література

1. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
2. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. – М.: Химия, 1982. – 320 с.
3. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Lukashin A.V. Mesoporous systems for the preparation of ordered magnetic nanowire arrays // Adv. Eng. Mater. – 2005. – V. 7, N 4. – P. 213–217.
4. Молокова Н.В. Математическое моделирование процессов нефте-загрязнения пористой среды: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.13.18 / Красноярск, 2011. – 22 с.
5. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. – М.: Наука, 1982. — 265 с.
6. Берлинер М.А. Измерения влажности. – М.: Энергия, 1973. – 400 с.
7. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. – М.: Гос физ.-мат. издат., 1963 – 403 с.
8. Богачук В.В., Мокін Б.І. Методи та засоби вимірювального контролю порошкоподібних матеріалів. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2008. – 141 с.
9. Грушка І.Г. Методи і засоби вимірювання вологості матеріалів та середовищ // Наукові праці УкрНДГМІ. – 2005. – Вип. 254. – С. 169–187.

10. Кричевский Е.С., Бензарь В.К., Венедиктов М.В. и др. Теория и практика экспрессного контроля влажности твердых и жидких материалов. – М.: Энергия, 1980. – 240 с.
11. Исматуллаев П.Р., Гринвальд А.Б. Теоретические и экспериментальные исследования сверхвысокочастотного метода измерения влажности материалов. – Ташкент, УзССР, 1982. – 84 с.
12. Бензарь В. К. Техника СВЧ-влажнометрии. – Минск: Вышэйшая школа, 1974 – 352 с.
13. Головки Д.Б., Скрипник Ю.О. Надвисокочастотні методи і засоби вимірювання фізичних величин: навч. посібник. – К.: Либідь, 2004 – 328 с.
14. Мухитдинов М., Мусаев Э. Оптические методы и устройства контроля влажности. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 96 с.
15. Разработка методик выполнения измерений влажности твердых веществ вакуумно-тепловым методом: Отчет о НИР/ВНИИМСО; № ГР 01850053202; Инв. № ВНТИЦ 02870065722. – Свердловск, 1987. – 75 с.
16. Стенцель Й.І. Метрологія та технологічні вимірювання в хімічній промисловості. Аналітичні методи і методи контролю. Ч.2.. – Луганськ: Вид-во Східноукраїнського нац-го ун-ту, 2000. – 263 с.
17. Челидзе Т.Л., Дерев'янка А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. – К.: Наукова думка, 1977. – 232 с.
18. Венгер Е.Ф., Гончаренко А.В., Дмитрук М.Л. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ. – К.: Наукова думка, 1999. – 348 с.
19. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986. – 664 с.
20. Barrera R.G., Monsivais G., Mochan W.L. Diagrammatic approach to the effective dielectric response of composites // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39, N 14. – P. 9998–10008.
21. Hilfer R. Dielectric response of porous medium // Phys. Rev. B. – 1991 – V. 7, N 44. – P. 60–76.
22. Бойко В.В., Гречко Л.Г., Шкода Н.Г. Ефективна діелектрична проникність зволжених дисперсних систем в наближенні локальної пористості // Збірн. наук. пр. Національн. аграрного універ. – 2002. – Т. XIII. – С. 103–113.
23. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Шостак С.В. Діелектрична проникність пористих середовищ // Вісн. Київськ. національн. універ. ім. Т.Шевченка. Сер. фіз.–мат. науки. – 2005. – № 2. – С. 287–293.
24. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Покотило О.Я. Узагальнений метод ефективного середовища для розрахунку діелектричної проникності неоднорідних середовищ // Вісн. Київськ. національн. універ. ім. Т.Шевченка. Сер. фіз.–мат. науки. – 2005. – № 3. – С. 490–496.
25. Головки Д.Б., Скрипник Ю.О. Методи і засоби частотно-дисперсійного аналізу речовини та матеріалів: у 2 кн. Кн. 1. Фізичні основи. – К.: ФАДА, ЛТД, 2000. – 200 с.
26. Федюнин П.А., Дмитриков Д.А., Ворбовьев А.А. Микроволновая термовлажометрия. – М.: Изд-во Машиностроение-1, 2004. – 208 с.
27. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов: учеб. пособие для вузов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
28. Шутко А.М. СВЧ-радиометрия водной поверхности и почвогрунтов.– М.: Наука, 1986. – 192с.
29. Maxwell Garnett J.C. Colours in metal glasses and in metallic films // Philos. Trans. Roy. Soc. – 1904. – V. 203. – P. 385–420.

30. Jonson P.B. Optical Constants of the Noble Metals / P.B. Jonson, R.W. Christy // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 6, N 12. – P. 4370–4379.
31. Maxwell J.C. A treatise on electricity and magnetism. – Oxford: Clarendon. – 1891. – V. 2. – P. 265–290.
32. Doyle W.T. The Clausius – Mossotti problem for cubic-arrays of spheres // *J. Appl. Phys.* – 1978. – V. 49, № 2. – P. 795–797.
33. Felderhof B.U. Effective transport of composites of spheres // *Phys. Rev. A.* – 1994. – V. 207, № 1. – P. 13–18.
34. Barrera R.G., Monsivais G., Mochan W.L. Renormalized polarizability in the Maxwell Garnett theory // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38, № 8. – P. 5371–5379.
35. Grechko L.G., Levandovskii V.G., Ogenko V.M. Effective dielectric function of metallic particles aggregates // *Proc. SPIE.* – 1996. – V. 3055. – P. 111–117.
36. Jayannavar A.M., Kumar N. Generalization of Bruggeman’s unsymmetrical effective-medium theory to a three-component composite // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44, № 21. – P. 12014–12015.
37. Bruggeman D.A.J. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen Substanzen. P. II. // *Ann. Phys. (Leipzig).* – 1935. – V. 24, № 8. – P. 665–679.
38. Bruggeman D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanen von heterogenen Substanzen // *P. J. Ann. Phys. (Leipzig).* – 1935. – V. 24, № 7. – P. 636–664.
39. Гречко Л.Г., Зарко Г.М., Козуб Г.М. Диелектрические потери в многослойных дисперсных системах. – К: ИТФ, 1991. – 33 с. (Препринт: ИТФ-91-26Р).
40. Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах. – М.: Наука, 1973. – 343 с.
41. Криворучко Я.С. Застосування радіометрії для визначення вологості пористих середовищ // Всеукр. конф. з міжн. участю, присв. 25-річчю Інституту хім. поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України “Актуал. пробл. хімії та фізики поверхні”, 11-13 травня 2011р.: зб. наук. праць за матеріалами конференції. – К., 2011. – С. 410–411.
42. Криворучко Я.С., Лерман Л.Б. Розв’язання одного інтегрального рівняння теорії локально-пористих середовищ // XIV Міжнар. наук. конф. ім. ак. М. Кравчука, 19-21 квітня 2012 р.: зб. наук. праць за матер. конференції. – К., 2012. – С. 249–250.
43. Криворучко Я.С. Визначення вмісту вологи в дисперсних системах за діелектричною проникністю матеріалу // Всеукр. з міжн. участю конф. молод. вчених “Хімія, фізика та технол. поверхні”, 15-16 травня 2012р.: зб. наук. праць за матеріалами конференції. – К., 2012. – С. 157.

МОДЕЛИ ПОРИСТЫХ СРЕД

Я.С. Криворучко¹, Л.Б. Лерман², Н.Г. Шкода²

¹Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,
ул. Героев Оборонь, 15, Киев, 03141, Украина

²Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

В статье дан обзор математических моделей, которые описывают диэлектрическую проницаемость пористых сред. Проведен анализ экспериментальных методов и разных расчетных формул для определения диэлектрической функции матрично-дисперсных сред. Для пористых сред с содержанием воды проведено сравнение с экспериментальными результатами. Показано, что вследствие сложности численной реализации наиболее общих теоретических моделей дисперсных систем и отсутствия универсальных алгоритмов и соответствующих программ большинство исследователей, которые занимаются изучением взаимодействия электронно-магнитного излучения с разнообразными дисперсными системами, вынуждены обращаться к приближенным методам решения задач.

MODELS OF POROUSE MEDIAS

Y.S. Krivoruchko¹, L.B. Lerman², N.G. Shkoda²

¹National University of Life and Environmental Science of Ukraine
Heroyiv Oborony Str., 15, Kyiv, 03141, Ukraine

²Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

The review of mathematical models of permeability of porous medias is presented in this paper. The analysis of experimental methods and different calculation formulas is done for determination of dielectric function of matrix-dispersible medias. For porous medias with maintenance of water comparing is conducted to the experimental results. It is shown because of complication of numeral realization of the most general theoretical models of dispersed systems and absences of universal algorithms and proper programs, most researchers which are engaged in the study of co-operation of electro-magnetic wave with various dispersed systems are forced to speak to the close methods of decision of tasks.