ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

УДК 535.3

ЭФФЕКТИВНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МАТРИЧНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ СО СФЕРИЧЕСКИМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Л.Г. Гречко, В.Е. Клименко, О.Я. Покотыло, Н.Г. Шкода, С.В. Шостак*

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев-164

[*]Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, ул. Героев Обороны, 15, 03041 Киев-41

Рассмотрена эффективная диэлектрическая проницаемость системы, состоящей из металлических сфер, случайно расположенных в диэлектрической среде. Отмечается, 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.

Расчет частотно-зависимой эффективной диэлектрической функции композита представляет давнюю, но все еще не решенную задачу [1, 2]. Существующие различные приближенные подходы [3–5] не обеспечивают количественного согласия с соответствующими экспериментальными данными. В данной 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 $f > 0,05$ наблюдается существенное отклонение полученных результатов от приближения МГ из-за взаимодействия между включениями.

В статье представлено 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). Рассматривается однородная диэлектрическая матрица с включенными в нее сферическими частицами различного типа ($a,b,....$). Диэлектрическая проницаемость матрицы ε_0, а диэлектрические постоянные частиц $\varepsilon_a, \varepsilon_b, \ldots$. Пусть число сфер типа a – N_a, типа b – N_b, … Общее число частиц $N = \sum_a N_a$. Система находится во внешнем переменном электрическом поле с длиной волны намного больше радиусов сфер и средних расстояний между частицами; $n_a = N_a / V$, $n_b = N_b / V, \ldots$ – концентрации частиц сорта $a, b, \ldots$

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

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

где $\alpha_a=\frac{\varepsilon_a-\varepsilon_0}{\varepsilon_a+2\varepsilon_0}r_a^3$ - дипольная поляризуемость отдельной частицы сорта a; $\Phi_{ab}(R)$ – 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]:

$$\beta_{ab}^{\text{II}}=\alpha_a\left[X_{10}^{(a)}(R)-1-\frac{2\alpha_b}{R^3}\right],\qquad \beta_{ab}^{\perp}=\alpha_a\left[X_{11}^{(a)}(R)-1+\frac{\alpha_b}{R^3}\right],$$
$$X_{10}^{(a)}=\frac{1+2\alpha_b R^{-3}}{1-4\alpha_a\alpha_b R^{-6}},\qquad X_{11}^{(a)}=\frac{1-\alpha_b R^{-3}}{1-\alpha_a\alpha_b R^{-6}}. \quad (2)$$

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 $N\to\infty,\ \ V\to\infty,\ \ (N/V=\text{const})$ детально рассмотрена в [4]. Используя простейшее приближение для двухчастичной функции распределения $\Phi_{ab}(R)$

$$\Phi_{ab}(R)=\begin{cases}0, \text{ когда } R<r_a+r_b,\\ 1, \text{ когда } R\ge r_a+r_b,\end{cases} \quad (3)$$

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

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

где

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

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

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

(ω_{p} – плазмонная частота свободных электронов, γ – частота их затухания).

В частном случае $\Delta=1$, $\varepsilon''_{\infty}=0$ и $\gamma=0$ получаем частоты поверхностных дипольных плазмонов:

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

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

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

$$\tilde{\varepsilon}=\varepsilon_0\left[1+\frac{3fB}{1-fB-\frac{2}{3}fB\ln\frac{8+B}{8-2B}}\right], \tag{7}$$

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. Учет его 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 $R\to\infty, \omega_{\mathrm{II}}=\omega_{\perp}=\omega_{\mathrm{S}}$, а при $R=2R_0$ (минимальное расстояние между частицами) эти частоты определяют границы непрерывного спектра поглощения и находятся из соотношений:

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

Спектральная зависимость $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ композита получается усреднением по всем возможным положениям пар частиц в матрице. Отметим, что в металлическом композите при $f\sim 0{,}1$ и более тонкая структура спектра наблюдается только в случае учета парных диполь-дипольных взаимодействий [4,6]. Учет высших парных взаимодействий между включениями (квадрупольных $l=l'=2$, октупольных $l=l'=3$ и т.д.) может быть сделан в рамках нашего рассмотрения, приводя к частичному сглаживанию частотных зависимостей $\mathrm{Im}\,\tilde{\varepsilon}(\omega)$. К такому же результату могут приводить и другие факторы – многочастичные взаимодействия, кластеризация частиц и т.д. В случае $r_b \ll r_a$ $(\Delta\to 0)$ $\tilde{\varepsilon}$ можно определить из (7) при $f=f_0$, т.е. вклад частиц малого радиуса (r_b) в $\tilde{\varepsilon}$ пренебрежимо мал.

Отметим, что формула (4) будет использована в следующей работе для численных расчетов частотной зависимости мнимой части $\tilde{\varepsilon}$ в зависимости от параметров композита для матричной дисперсной системы (стеклянная матрица с внедренными в нее серебряными включениями).

Литература

1. Boren C.F., Huffmen P.R. Absorption and scattering of light by small particles. – N.Y.: Wiley, 1983 / Перевод: Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986. – 664 с.
2. Kreibig U. and Vollmer M. Optical properties of metal clusters // Springer Series in Material Science, Berlin, Springer, 1995, 25
3. Finkelberg V.M. The virial expansion in the problem of the electrostatic polarization of a many-body system // Sov. Phys. Dokl. – 1964. – V.8. – P. 907–909.
4. Cichocki B., Felderhof B.U. Dielectric constant of polarizable, nonpolar fluids and suspensions // J. Stat. Phys. – 1988. – V.53, № 1-2. – P. 499–521.
5. Felderhof B.U. Effective transport properties of composites of spheres // Physica A. – 1994. – V.207. – P.13–18.
6. 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 // Radiophys. and Radioastronomy. – 1997. – V.1, № 2. – P. 19–27.
7. Felderhof B.U., Jones R.B. Multipolar corrections to the Clausius-Mossotti formula for the effective dielectric constant of a polydisperse suspension of spheres // Physica B. – 1986. – V.62. – P. 231-237.
8. Grechko L.G., Pustovit V.N., Boiko V.V. Electromagnetic response of interacting System of Metallic Particles // Radiophys. and Radioastronomy. – 1998. – V.3, № 2. – P. 245–248.

ЕФЕКТИВНА ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ МАТРИЧНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ З СФЕРИЧНИМИ МЕТАЛЕВИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ

Гречко Л.Г.[1], Клименко В.Е.[1], Покотило О.Я.[1], Шкода Н.Г.[1], Шостак С.В.[2]

[1]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ-164
[2]Національний університет біоресурсів і природокористування України, вул. Героїв Оборони, 15, 03041 Київ-41

Розглянута ефективна діелектрична проникність системи, яка складається з металевих сфер, що випадковим чином розміщені в діелектричному середовищі. Відмічається, що зі збільшенням об'ємної фракції частинок в системі стають суттєвими ефекти мультипольної взаємодії між частинками. З урахуванням диполь-дипольної взаємодії між частинками двох сортів розглянута поведінка частотної залежності уявної частини ефективної діелектричної проникності системи.

EFFECTIVE PERMITTIVITY OF MATRIX DISPERSE SYSTEM WITH SPHERICAL METALLIC INCLUSIONS

Grechko L.G.[1], Klymenko V.E.[1], Pokotylo O.Ya.[1], Shkoda N.G.[1], Shostak S.V.[2]

[1]Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, General Naumov Str. 17, 03164, 03164 Kyiv-164
[2]National University of Life and Environmental Science of Ukraine, Heroyiv Oborony str., 15, 03041 Kyiv - 41

The effective permittivity is examined for a system of metallic spheres randomly embedded in an uniform dielectric medium. It is noted that with the metal volume fraction increase the role of pair multipole interactions between inclusions becomes significant. The frequency dependence of the imaginary part of the effective permittivity of the system is calculated with account of the dipole-dipole interaction between particles of two different kinds.