

УДК 541.182:537

© Б. П. Шарфарец, В. Е. Курочкин, 2020

ГИГАНТСКАЯ ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ. ОБЗОР ПОДХОДОВ, УЧИТЫВАЮЩИХ НАЛИЧИЕ ДВОЙНОГО СЛОЯ

В обзоре проанализированы два подхода к описанию поляризации дисперсных систем при приложении, в общем случае, переменного электрического поля. Рассмотрены модели поляризации Трухана и Духина – Шилова. В результате проведенного обзора следует вывод о том, что наиболее предпочтительной моделью, позволяющей существенно нарастить скорость электрофореза дисперсной фазы, является модель Духина – Шилова, при реализации которой возможно появление гигантской дисперсии диэлектрической проницаемости гетерогенной дисперсной системы при выполнении условия наличия тонкого двойного слоя вокруг непроводящих дисперсных частиц в проводящей дисперсионной среде.

Кл. сл.: диэлектрическая проницаемость, гигантская дисперсия диэлектрической проницаемости, электрофорез, приближение тонкого двойного слоя, гетерогенная среда, поляризация Максвелла – Вагнера, дисперсная система

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] в интересах увеличения скорости электрофореза дисперсной фазы была рассмотрена возможность использования эффекта большой низкочастотной дисперсии относительной диэлектрической проницаемости в дисперсной системе, состоящей из дисперсной фазы в виде шарообразных частиц с параметрами ε_2, σ_2 , помещенных в однородную дисперсионную жидкость с параметрами ε_1, σ_1 , (ε_i и σ_i ($i = 1, 2$) — относительные диэлектрические проницаемости и удельные проводимости соответствующих сред) в условиях поляризации Максвелла – Вагнера (ПМВ) [2, 3]. ПМВ носит название макроскопической, т.к. в ней игнорируется наличие двойного слоя на границах раздела фаз и не учитывается тем самым диффузный характер распределения заряда на границах раздела, что ведет к ограниченности применения этой теории областью тонкого двойного слоя $ka \gg 1$, где $k = 1/\lambda_D$, a — радиус включения, λ_D — радиус экранирования Дебая. В настоящей работе приводится обзор двух моделей теории поляризации дисперсных систем в условиях развитого диффузного распределения заряда двойного слоя: теории макроскопической поляризации Трухана [4–6] и Духина – Шилова [7].

Вначале выпишем наиболее полную систему уравнений, описывающих процесс поляризации в общем виде [7, § 3.1, § 3.2]:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + \rho_e \mathbf{E}_0, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (2)$$

$$\nabla \mathbf{j}^\pm + \frac{\partial c_\pm}{\partial t} = 0, \quad (3)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{4\pi \rho_{el}}{\varepsilon} \quad (\text{в СГСЭ}). \quad (4)$$

Система уравнений, описывающая рассматриваемый процесс, состоит из гидродинамического блока, включающего модернизированное уравнение Навье – Стокса для малых чисел Рейнольдса (1) (называемое в этом случае уравнением Стокса) и уравнение непрерывности для несжимаемой жидкости (2). Уравнение (3) является уравнением непрерывности потока ионов (см., например, [7, с. 76]). В качестве вектора \mathbf{j}^\pm рассматривается плотность потока этих ионов [7, с. 76]:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^\pm &= c^\pm \mathbf{v}_{\text{migr}} - D^\pm \nabla \cdot c^\pm + c^\pm \mathbf{v} = \\ &= \pm c^\pm \mu^\pm \mathbf{E} - D^\pm \nabla \cdot c^\pm + c^\pm \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (5)$$

Наконец уравнение Пуассона (4) описывает поведение электрического потенциала φ ($-\nabla\varphi = \mathbf{E}$; описание вектора \mathbf{E} см. ниже) при наличии распределения плотности электрического заряда ρ_e .

В уравнениях (1)–(4), кроме отмеченных, приняты следующие обозначения: $\rho = \text{const}$ — плотность несжимаемой жидкости; \mathbf{v} — вектор поля скорости жидкости; p — поле давления в жидкости; η — динамическая вязкость жидкости; вектор электрической напряженности внешнего поля \mathbf{E}_0 ориентирован, например, по оси Oz $\mathbf{E}_0 = (0, 0, E_z)$ и имеет гармонический характер $\mathbf{E}_0 = \mathbf{k}E_z e^{-i\omega t}$, где \mathbf{k} — орт вдоль оси Oz ; ε — относительная диэлектрическая проницаемость; D — коэффициент диффузии иона; c — коэффициент концентрации; μ — подвижность иона. В работах [4–7] функция источника $\rho_e \mathbf{E}_0$ в уравнении (1) отсутствует, взамен этого ставится граничное условие о том, что значение электрического поля в системе \mathbf{E} на бесконечности стремится к значению \mathbf{E}_0 : $\mathbf{E}_0 = \lim_{|\mathbf{x}| \rightarrow \infty} \mathbf{E}$, \mathbf{x} — вектор текущей точки в исследуемой области; именно значение поля \mathbf{E} фигурирует в (5). Обусловлено это тем, что в среде присутствует также поляризованное электрическое поле, обусловленное потенциалом φ из (4). Согласно [6, с. 8], поле \mathbf{E} имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) &= \mathbf{E}(\mathbf{x}) e^{-i\omega t}, \\ \varphi(\mathbf{x}, t) &= \varphi(\mathbf{x}) e^{-i\omega t}, \\ \mathbf{E}(\mathbf{x}) &= -\nabla\varphi(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (6)$$

Далее переходим к конкретному рассмотрению заявленных видов поляризации.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ТРУХАНА

Раздел написан по материалам работ [4–8], в которых присутствует более обширная библиография по рассматриваемому вопросу. В наиболее концентрированном виде материал представлен в [6]. Необходимо отметить, что работе Э.М. Трухана [4] предшествовала изданная значительно раньше работа Я.И. Френкеля [8], содержащая, однако, подмеченные в [4] неточности применительно к результатам, касающимся поляризации в переменном электрическом поле. Поэтому именно работу [4] можно назвать первой корректной работой, посвященной микроскопической поляризации дисперсных систем в переменном электрическом поле с учетом наличия двойного слоя.

Автором теории была исследована система сферических проводящих включений в непроводя-

щей среде. Задача рассматривалась в предположении, что период колебаний $T = 2\pi/\omega$, среднее столкновительное время релаксации подвижных носителей τ_1 и среднее время рекомбинации зарядов противоположного знака в проводящей фазе τ_2 связаны соотношением $\tau_1 > T > \tau_2$; это ограничивает область рассмотрения частот диапазоном частот $f = \omega/(2\pi)$: $10^3 - 10^6 \leq f \leq 10^{11} - 10^{12}$ Гц [6, с. 8]. Для взвеси проводящих сфер в изоляторе точное выражение для комплексной совокупной диэлектрической проницаемости ε^* получается на основе соотношения $\varepsilon^* = \bar{D}/\bar{E}$, где \bar{D} и \bar{E} — средние комплексные амплитуды электрической индукции и напряженности поля соответственно. Взаимодействием системы сфер пренебрегается, т.е. принимается, что величина удельного объема α шаровых включений $\alpha = (4/3)\pi a^3 N$ (a — радиус шаровых включений; N — число включений в единице объема или их концентрация) мала: $\alpha \ll 1$.

Изначально принимается условие малости числа Пекле $\text{Pe} = \frac{Va}{D} \ll 1$ (здесь V — характерный размер скорости; a — характерный размер дисперсной частицы), что позволяет опустить конвекционный член $c^\pm \mathbf{v}$ в (5) и свести систему (1)–(5) к двум несвязанным системам: гидродинамической (1), (2) и электрохимической (3)–(5).

Здесь приведем решение задачи (3) в предположении, что $D^+ = D^- = D$ и $|\mu^+| = |\mu^-| = \mu$. Концентрация ищется в виде

$$c^\pm(\mathbf{x}, t) = (c_0 + \gamma^\pm(\mathbf{x})) e^{-i\omega t} \quad (7)$$

при условии слабой поляризации

$$\gamma^\pm \ll c_0. \quad (8)$$

Здесь c_0 — равновесная концентрация ионов (дисперсных частиц); γ^\pm — амплитуда отклонения концентраций от равновесного значения, которая полагается много меньшей равновесной концентрации.

Предположение (7), (8) позволяет линеаризовать задачу и получить для плотности заряда уравнение

$$\Delta\rho_e(\mathbf{x}) = \chi^2 \rho_e(\mathbf{x}), \quad (9)$$

где

$$\chi^2 = \kappa^2 + \frac{i\omega}{D}, \quad \kappa = 1/\lambda_D. \quad (10)$$

С учетом условия конечности плотности заряда в центре сферы решение (9) имеет вид

$$\rho_c(r) = \frac{A \cos \theta}{r} \left(\operatorname{ch}(r) - \frac{\operatorname{sh}(r)}{r} \right), \quad (11)$$

где $r = |\mathbf{x}|$ отсчитывается от центра сферы. После подстановки (11) в уравнение Пуассона автор теории поляризации получает уравнение для определения потенциала φ , которое существенно отличается от уравнения (9). Далее автор находит распределение потенциала φ в окрестностях сферы. На основании этого им получается выражение для дипольного момента d_c^* (дипольный момент позволяет представить дипольную составляющую φ_D электрического потенциала φ сферы во внешней области $\varphi_D = d_c^* \cos \theta / r^2$) [6, с. 11]:

$$d_c^* = \frac{\pi}{2} \frac{1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} + \beta}{\left(1 + \frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 2\beta\right)^2} \varepsilon_1 a^3 E_0, \quad (12)$$

где

$$\beta = \frac{\varepsilon_1 \kappa^2 \left[\left(3 + (\chi a)^2\right) \operatorname{th}(\chi a) \right] - 3\chi a}{\varepsilon_2 \chi^2 \left[2 + (\chi a)^2 \operatorname{th}(\chi a) - 2\chi a \right]^2}. \quad (13)$$

Для системы сферических включений при их удельном объеме $\alpha \ll 1$ получено следующее выражение для результирующей диэлектрической проницаемости гетерогенной системы:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1 \frac{\left[1 + 3\alpha \left(1 - \varepsilon_1 / \varepsilon_2 + \beta\right) \right]}{1 + 2\varepsilon_1 / \varepsilon_2 - 2\beta}, \quad (14)$$

где β определяется из (13). Характер частотной зависимости $\varepsilon^* = \operatorname{Re}(\varepsilon^*)$ похож на соответствующую зависимость теории поляризации ПМВ.

Диэлектрические свойства такой системы характеризуются удельным инкрементом δ

$$\delta = \frac{\varepsilon^* - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 \alpha} = \frac{\varepsilon^* / \varepsilon_1 - 1}{\alpha} = \delta' - i\delta'',$$

который, как видно из формулы, равен изменению диэлектрической проницаемости дисперсионной среды за счет присутствия дисперсной фазы на единицу удельного объема и на единицу исходной диэлектрической проницаемости дисперсионной среды.

Удельная проводимость среды σ при одинаковых подвижностях $\mu_+ = \mu_- = \mu$ равна

$$\sigma = \alpha \sigma_2 \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right) \delta'' t, \quad t = \frac{\omega \varepsilon_2}{\sigma_2} \quad (15)$$

и монотонно растет с частотой и достигает предельного значения σ_∞

$$\sigma_\infty = 9\alpha \sigma_2 \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^2 \left/ \left(1 + 2 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right) \right. \quad (16)$$

Физический смысл расхождения данной теории с теорией поляризации ПМВ заключается в том, что в теории ПМВ пренебрегается наличием диффузного заряда на границе раздела фаз, т.е. заряд полагается чисто поверхностным. Это справедливо только при условии $\kappa a \gg 1$. В общем случае считать заряд поверхностным (ПМВ) неверно. В работах Я.И. Френкеля [8] и Э.М. Трухана [4 и др.] произведено обобщение теории ПМВ на случай произвольного соотношения между величиной дебаевского радиуса экранирования и размерами включений.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДУХИНА – ШИЛОВА

Авторами теории, в отличие от модели, рассмотренной выше, была исследована система различных *непроводящих включений в проводящей среде*. Важным свойством границы раздела включений и дисперсионной жидкости, влияющим на поляризацию дисперсных систем и не учтенным ни в теории ПМВ, ни в работах [4] и [8], является заряженность поверхности раздела. Заряд на поверхности раздела обуславливает наличие двойного слоя и связанной с ним дополнительной поверхностной проводимости, которая влияет на распределение потенциала, возникающего во внешнем электрическом поле [7, с. 7]. Исследование влияния диффузионного механизма на поляризацию в предельном случае $\kappa a \gg 1$ привело авторов к выводу о низкочастотном отставании поля поляризации от внешнего электрического поля, что и является причиной наблюдаемых на опыте гигантских значений низкочастотной диэлектрической проницаемости дисперсных систем [7, с. 8]. В то же время область рассмотрения теории поляризации Трухана начинается с частоты $f \geq 10^3$ Гц (см. выше).

В [7, с. 42] приводится факт того, что наличие удельной поверхностной проводимости λ в области двойного слоя так же влияет на поляризационные поля сферических частиц радиусом a , как и увеличение их объемной проводимости σ на величину $2\lambda/a$, т.е. результирующая объемная проводимость $\tilde{\sigma}$ при наличии поверхностной про-

водимости равна $\tilde{\sigma} = \sigma + 2\lambda/a$. В переменном поле возникает дисперсия поверхностной проводимости из-за того, что бальцовановское равновесие в двойном слое уже не успевает восстанавливаться, что и приводит к дисперсии поверхностной проводимости. Отмечается также [7, с. 43], что наличие у частицы дисперсной фазы большого постоянного дипольного момента также скажется на диэлектрических свойствах суспензий и растворов макромолекул.

Большие размеры дисперсных частиц по сравнению с молекулами полярного растворителя обуславливают дисперсию диэлектрической проницаемости на низких частотах [7, с. 46]:

$$\varepsilon = \varepsilon_h + (\varepsilon_0 - \varepsilon_h) \frac{1}{1 + (\tau\omega)^2},$$

где $\tau = \frac{3\eta V_p N_A}{RT}$ — время релаксации; V_p — объем частицы; N_A — число Авогадро. Там же приведе-

но выражение для дисперсии диэлектрической проницаемости и для частиц несферической формы. В этом случае диэлектрическая проницаемость характеризуется набором времен релаксации [7, с. 46]. Далее в [7, с. 51] приводится очень важное замечание о том, что в дисперсных системах с *проводящей* дисперсионной средой возможен механизм *усиления влияния поляризации на действительную часть диэлектрической проницаемости*¹⁾. Этот механизм объясняется в [7] следующим образом. При подаче переменного поля к дисперсной среде возникает процесс поляризации, который отстает от исходного электрического поля, что приводит к отставанию тока проводимости, вызванного поляризационным электрическим полем. Этот ток в силу его отставания от внешнего поля интерпретируется как ток смещения. Наличие же значительных токов смещения в среде на низких частотах воспринимается экспериментально как высокая диэлектрическая проницаемость среды (см., например, выражение (1.54) работы [7] для диэлектрической проницаемости ε^* неидеального конденсатора: $\varepsilon^* = \varepsilon + \frac{4\pi\sigma}{i\omega}$, где ε — диэлектрическая проницаемость диэлектрика в конденсаторе, σ — его удельная проводимость).

Далее в [7, с. 52, 53] приводится важное условие появления высоких значений диэлектрической проницаемости суспензий, связанных с поляризацией двойного слоя частиц:

$$ka \gg 1.$$

¹⁾ Напомним, что в методе Френкеля – Трухана дисперсионная среда принята непроводящей.

Наряду с этим условием для возникновения гигантской низкочастотной дисперсии *необходимы немалые значения величин поверхностного заряда*. Далее авторы отмечают, что *только при условии $ka \gg 1$ действует проанализированный эффект гигантского усиления диэлектрических явлений* [7, с. 55].

Рассмотренный в [7] механизм гигантского усиления влияния поляризации включений на диэлектрическую проницаемость дисперсной системы, по мнению авторов работы, должен иметь место для более широкого класса систем, чем суспензии и электролиты, для которых построена соответствующая теория в [7]. Здесь, видимо, уместно повторить, что речь идет действительно о гигантских значениях диэлектрической проницаемости, которая, например, в водных суспензиях достигает размеров порядка $\varepsilon \sim 10^4$. Такая низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости наблюдалась для проводящих суспензий и растворов полиэлектролитов [7, с. 55].

Характерные признаки дисперсии диэлектрической проницаемости

– Очень высокие значения низкочастотного предела, достигающие 10^5 .

– Большая величина времени релаксации, квадратичная зависимость времени релаксации от линейных размеров частиц. Оценка времени релаксации может быть сделана по формуле

$$\tau \sim l^2 / D;$$

где l — характерный размер частицы (макроиона); D — коэффициент его диффузии в растворе электролита.

– Повышенная проводимость противоионов двойного слоя.

Согласно [7, с. 56], обнаружена также зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости от величины рН.

Учет перечисленных условий позволяет объяснить высокие значения диэлектрической проницаемости на основе существующих представлений о строении диффузной части двойного слоя.

При разработке рассматриваемой теории за основу также берется система уравнений (1)–(5). Распределение потенциала U и концентрации c^\pm в дисперсной среде ищется в виде [7, с. 63]

$$\varphi = \varphi_0 + \Phi_0 + U_1, \quad c^\pm = c_0^\pm + \gamma_0^\pm + C_1^\pm. \quad (17)$$

Здесь Φ_0 — равновесное распределение электрического потенциала в двойном слое частицы в отсутствие внешнего электрического поля; φ_0 — распределение электрического потенциала под

воздействием внешнего поля; U_1 — линейная по внешнему полю поляризационная добавка (принимается предположение о достаточно малой величине внешнего поля для справедливости достаточности только добавки U_1); c^\pm — поляризационное распределение концентрации; c_0^\pm — концентрации ионов в свободном электролите; γ_0^\pm — отклонение концентраций c_0^\pm в окрестностях двойного слоя; c_1^\pm — линейные по внешнему полю поляризационные добавки к концентрациям.

Стационарная поляризация

Далее авторами рассматривается двойной слой сферической частицы в постоянном электрическом поле [7, § 3.1] (в этом случае уравнение непрерывности (3) сводится к стационарному случаю $\nabla \mathbf{j}^\pm = 0$). При этом принимается допущение о приближении тонкого двойного слоя (16), что позволяет рассматривать его как локально плоский. Поляризационный потенциал и концентрации ищутся в виде

$$U_1 = \varphi_1 + \Phi_1, \quad C_1^\pm = c_1^\pm + \gamma_1^\pm.$$

В результате непростых выкладок в [7] получены следующие результаты.

– Распределение Больцмана сохраняется для концентрации ионов и для поляризованного тонкого двойного слоя с тем отличием, что к обычному распределению Больцмана распределения концентрации ионов добавляется зависящий от полярного угла θ предэкспоненциальный множитель ($\theta = 0$ соответствует направлению постоянного электрического поля), т.к. концентрация ионов изменяется вдоль внешней границы двойного слоя [7, с. 70], и, следовательно, структура поляризованного двойного слоя совпадает со структурой равновесного двойного слоя (в отсутствие внешнего электрического поля).

– Напряженность поля, возникающая внутри двойного слоя при его поляризации, в ka раз превышает напряженность поля у его внешней границы; в подобной ситуации выполнение условий непрерывности потоков ионов внутри двойного слоя возможно лишь за счет почти полной компенсации нормальных компонент электромиграционных и диффузионных потоков ионов, что и приводит к необходимости выполнения распределения Больцмана [7, с. 75].

– При слабой поляризации двойного слоя (т.е. при выполнении условий $c_0^\pm \gg \gamma_0^\pm + C_1^\pm$ из (17)) автоматически следует выполнение условия малости критерия Пекле $Pe = \frac{Va}{D} \ll 1$ (см. выше), что

позволяет свести систему (1)–(5) к двум несвязанным системам: гидродинамической (1), (2) и электрохимической (3)–(5) [7, с. 76].

Поляризация в переменном электрическом поле

Далее авторы обобщают полученную для стационарного режима теорию на случай переменных полей не слишком высокой частоты, сохраняя при этом упрощающие факторы, учтенные в теории стационарной поляризации. За основу вновь берется система уравнений (1)–(5), однако с уравнением непрерывности в неусеченном виде (3). При этом вновь принимается допущение относительно малого перепада концентрации, ведущего к малости числа Пекле и, следовательно, к независимости уравнений (1), (2) и (3), (4).

Далее авторы находят ограничение по частоте внешнего электрического поля (выражение (III.88) [7, с. 77]), при котором сохраняется локальное равновесие в двойном слое и при поляризации в переменном электрическом поле для концентраций ионов можно использовать в двойном слое распределение Больцмана [7, с. 78] (квазистационарное решение). Вследствие малых чисел Пекле рассматриваемой задачи авторы заменяют условие приближенной локальной электронейтральности за пределами двойного слоя условием полной электронейтральности. На этом основании вводится функция $c = c^+/z^- = c^-/z^+$, для которой справедлив анзац [7, с. 77]

$$c = c_0 + c_1(r, \theta)e^{-i\omega t}, \quad (18)$$

а для потенциала вне частиц:

$$\varphi = \varphi(r, \theta)e^{-i\omega t}. \quad (19)$$

Условие квазистационарности выполняется при выполнении условия [7, с. 78]:

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \gg \frac{1}{\nu k^2}, \quad \text{или } \omega \ll 2\pi\nu k^2, \quad (20)$$

где ν — кинематическая вязкость дисперсионной среды.

Решение для φ и c ищется в виде

$$c = c_0 + d_c c_r(r) \cos \theta e^{-i\omega t}, \quad (21)$$

$$\varphi = \left\{ \varphi_0 + d_c \frac{D^- - D^+}{z^+ D^+ + z^- D^-} c_r(r) \cos \theta + \frac{d_\varphi}{r^2} \cos \theta \right\} e^{-i\omega t}, \quad (22)$$

$$\varphi_0 = -E \left(r + \frac{1}{2} \frac{a^3}{r^2} \right) \cos \theta, \quad (23)$$

где E — амплитуда гармонического электрического поля $E = |\mathbf{E}|$; d_c , d_φ и c_r определены в [7, с. 80].

После подстановки d_φ в формулу (II.39) работы [7, с. 52] с точностью до величины $(\kappa a)^{-2}$ получается следующее выражение для невязки между диэлектрическими проницаемостями поляризованной дисперсной смеси и дисперсионной жидкости (т.е. диэлектрического инкремента $\Delta\varepsilon = \varepsilon^* - \varepsilon_1$) [7, с. 81]:

$$\Delta\varepsilon = \frac{9}{4} \alpha \varepsilon_1 (\kappa a)^2 \frac{(A_1 a_2 - A_2 a_1)(1 + W + W^2)}{(A_1 + A_1 W)^2 + (A_1 W + A_2 W^2)^2}. \quad (24)$$

Величина статического диэлектрического инкремента $\Delta\varepsilon_{st} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \Delta\varepsilon$ равна²⁾ [7, с. 81]

$$\Delta\varepsilon_{st} = \frac{9}{4} \alpha \varepsilon_1 (\kappa a)^2 \frac{A_1 a_2 - A_2 a_1}{A_1^2}. \quad (25)$$

Здесь величины A_1 , A_2 , a_1 и a_2 определены в [7, с. 80], $W = a/r_0$, где $r_0 = \sqrt{2D_c/\omega}$ — характеризует толщину диффузного слоя при частоте ω ; $D_c = D^+ D^- (z^+ + z^-) / (z^+ D^+ + z^- D^-)$ [7, с. 77].

Далее понадобится зависимость

$$W = \frac{a}{r_0} = \frac{a}{\sqrt{2D_c/\omega}} = \frac{\sqrt{a^2 \omega}}{\sqrt{2D_c}}. \quad (26)$$

На частотах, когда $W \sim 1$, поляризация частицы существенно отстает по фазе от приложенного поля и действительная часть дипольного (поляризационного) момента изменяется наиболее быстро. Таким образом, медленный процесс установления распределения концентраций за пределами двойного слоя приводит к существенному отставанию поляризации частицы от внешнего поля на частотах $\omega \sim \frac{D_c}{a^2}$. На этих частотах возникают высокие значения при малой толщине двойного слоя, когда $\kappa a \gg 1$ [7, с. 81].

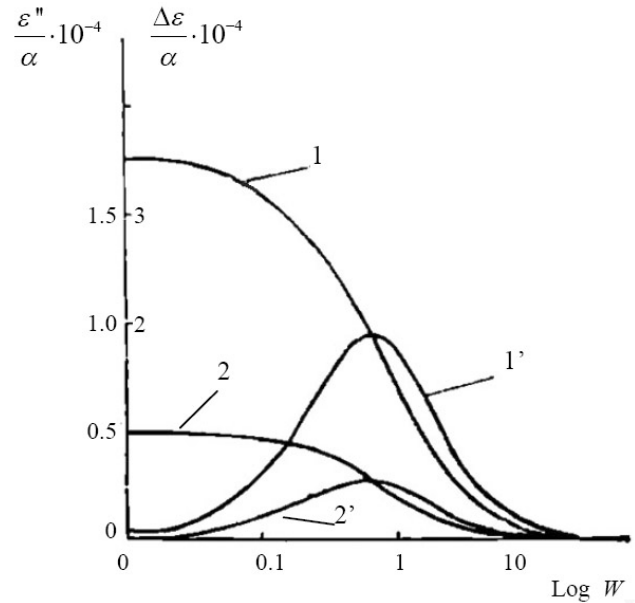
Для симметричного электролита с точностью до величины $(\kappa a)^{-2}$ величина мнимой части ε'' комплексной диэлектрической проницаемости ε^*

рассматриваемой дисперсной среды ($\varepsilon'' = \text{Im}(\varepsilon^*)$) определяется выражением [7, с. 83]

$$\varepsilon'' = \frac{9}{4} \alpha \varepsilon_1 (\kappa a)^2 \times \frac{(A_1 a_2 - A_2 a_1)(A_1 W + A_2 W^2)^2}{A_1 (A_1 + A_1 W)^2 + (A_1 W + A_2 W^2)^2}. \quad (27)$$

Из (27) видно, что величина ε'' мала на очень низких частотах при $W \ll 1$ и на высоких частотах при $W \gg 1$, достигая максимального значения при $W \sim 1$, при этом, согласно зависимости (27), частота, на которой достигается максимум диэлектрических потерь, т.е. при $\varepsilon'' \rightarrow \max$ будет обратно пропорциональна квадрату радиуса частицы a^2 .

На рисунке приведена зависимость величины удельного инкремента реальной части диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon/\alpha$ от величины W ,



[7, рис. 11]: зависимость инкремента реальной части диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon/\alpha$ (1, 2) и удельной величины мнимой части диэлектрической проницаемости ε''/α (1', 2') от логарифма величины W для водных суспензий сфер при $\kappa a = 50$. Кривые 1 и 1' получены при значении ζ -потенциала в полтора раза большем, чем в случае кривых 2 и 2'

²⁾ Величина $\Delta\varepsilon_{st}$ следует из (24) тривиально по причине того, что $W(\omega = 0) = 0$. См. зависимость (26) для $W(\omega)$.

а фактически от $\sqrt{\omega}$ в логарифмическом масштабе, по оси абсцисс (величина α — по-прежнему величина удельного объема шаровых включений в дисперсионной жидкости). Заимствован рисунок 11 работы [7, с. 81]. Одновременно на рисунке приведены зависимости величины ε''/α . Из рисунка виден характер поведения величин $\Delta\varepsilon/\alpha$ и ε''/α , а также прямая зависимость этих величин от величины ζ -потенциала.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного обзора следует вывод о том, что при выполнении условия наличия тонкого двойного слоя вокруг непроводящих дисперсных частиц в проводящей дисперсионной среде возникает возможность появления гигантской дисперсии действительной составляющей диэлектрической проницаемости, которая может существенно изменить скорость электрофореза таких частиц.

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания 075-00780-20-00 по теме № 0074-2019-0013 Министерства науки и высшего образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарфарец Б.П., Курочкин В.Е. О возможности использования гигантской дисперсии диэлектрической проницаемости дисперсной системы для увеличения скорости электрофореза дисперсных частиц // Научное приборостроение. 2020. Т. 30, № 3. С. 38–44.
2. Максвелл Дж.К. Трактат об электричестве и маг-

нетизме. Т. 1. М.: Наука, 1989. 416 с.

3. Wagner K.W. Electricity of the dielectric behavior on the basis on the Maxwell theory // Arch. Elektrotech. 1914. No. 9. P. 371–392.
4. Трухан Э.М. Дисперсия диэлектрической проницаемости гетерогенных систем // Физ. тв. тела. 1962. Т. 4, № 12. С. 3496–3511.
5. Трухан Э.М. Электронный транспорт в субклеточных структурах и их моделях. Разработка радиофизических методов исследования и квантово-электронный анализ. Дис. ... д-ра. физ-мат. наук. МГУ, 1980.
6. Трухан Э.М. Электрофизические методы исследования. Кондуктометрия неоднородных материалов: Учебно-методическое пособие. М.: МФТИ. 26 с.
7. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектrolитах. Киев: Наукова думка, 1972. 206 с.
8. Френкель Я.И. Электрические колебания в дисперсных системах // Коллоидн. журн. 1948. Т. 10, № 2. С. 148.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург**

Контакты: Шарфарец Борис Пинкусович,
sharb@mail.ru

Материал поступил в редакцию 28.08.2020

GIANT DISPERSION OF DIELECTRIC PERMEABILITY OF THE DISPERSE SYSTEM IN AN ALTERNATING ELECTRIC FIELD. OVERVIEW OF APPROACHES TAKING INTO ACCOUNT PRESENCE OF A DOUBLE LAYER

V. E. Kurochkin, B. P. Sharfarets

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

This review analyzes two approaches to describing the polarization of disperse systems when an alternating electric field is applied in the general case. Polarization models of Trukhan and Dukhin – Shilov are considered. As a result of this review, it follows that the most preferable model, which makes it possible to significantly increase the rate of electrophoresis of the dispersed phase, is the Dukhin – Shilov model, in the implementation of which a giant dispersion of the dielectric constant of a heterogeneous dispersed system may appear if the condition of a thin double layer around non-conducting dispersed particles in a conducting dispersive medium.

Keywords: the dielectric constant, giant dispersion of the dielectric constant, electrophoresis, thin double layer approximation, heterogeneous environment, Maxwell—Wagner polarization, dispersion system

INTRODUCTION

In [1], for the aim of increasing the rate of electrophoresis of the dispersed phase, the possibility of using the effect of large low-frequency dispersion of the relative dielectric permittivity in a disperse system is considered. The disperse system consists of a dispersed phase in the form of spherical particles with parameters ε_2, σ_2 , placed in a homogeneous dispersion liquid with parameters ε_1, σ_1 , (ε_i и σ_i ($i=1,2$) that are the relative dielectric permittivity and the specific conductivity of the corresponding medium) in terms of the Maxwell-Wagner polarization (MWP) [2, 3]. MWP is called macroscopic because it ignores the presence of a double layer at the interfaces and thus does not take into account the diffuse nature of the charge distribution at the interfaces, which leads to the limited application of this theory to the region of a thin double layer $\kappa a \gg 1$, where $\kappa = 1/\lambda_D$, a is the inclusion radius, λ_D is the Debye length. This paper provides an overview of two models of the theory of polarization of disperse systems under conditions of a developed diffuse distribution of the charge of a double layer: the theories of microscopic polarization of Trukhan [4-6] and Dukhin-Shilov [7].

First, we write out the most complete system of equations describing the polarization process in general form [7, § 3.1 и § 3.2].

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + \rho_e \mathbf{E}_0, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (2)$$

$$\nabla \mathbf{j}^\pm + \frac{\partial c_\pm}{\partial t} = 0, \quad (3)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{4\pi \rho_{el}}{\varepsilon} \text{ (in CGS)}. \quad (4)$$

The system of equations describing the process under consideration consists of a hydrodynamic unit, which includes the modernized Navier-Stokes equation for small Reynolds numbers (1) (called the Stokes equation in this case) and the continuity equation for an incompressible fluid (2). Equation (3) describes the continuity of the ion flux (see, for example, [7, p. 76]). The flux density of these ions is considered as a vector \mathbf{j}^\pm [7, p. 76]

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^\pm &= c^\pm \mathbf{v}_{migr} - D^\pm \nabla \cdot c^\pm + c^\pm \mathbf{v} = \\ &= \pm c^\pm \mu^\pm \mathbf{E} - D^\pm \nabla \cdot c^\pm + c^\pm \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (5)$$

Finally, the Poisson equation (4) describes the pattern of the electric potential φ ($-\nabla \varphi = \mathbf{E}$; for a description of the vector \mathbf{E} see below) in the presence of a distribution of the electric charge density ρ_e .

In equations (1)–(4), in addition to those noted, the following designations are adopted: $\rho = \text{const}$ — density of an incompressible fluid; \mathbf{v} — the vector of the fluid velocity field; p — pressure field in the liquid; η — dynamic viscosity of the liquid; the vector of the electric intensity of the external field \mathbf{E}_0 is oriented,

for example, along the axis Oz $\mathbf{E}_0 = (0, 0, E_z)$ and has a harmonicity $\mathbf{E}_0 = \mathbf{k}E_z e^{-i\omega t}$, where \mathbf{k} — the unit vector along the axis Oz ; ε — relative dielectric constant; D — ion diffusion coefficient; c — concentration factor; μ — ion mobility. In [4–7], the source function $\rho_e \mathbf{E}_0$ in equation (1) is absent; instead, the boundary condition is set that the value of the electric field in the system \mathbf{E} at infinity tends to the value \mathbf{E}_0 : $\mathbf{E}_0 = \lim_{|\mathbf{x}| \rightarrow \infty} \mathbf{E}$, \mathbf{x} is the vector of the current point in the investigated area; it is the field \mathbf{E} value that appears in (5). This is due to the fact that there is also a polarized electric field in the medium due to the potential φ from (4). According to [6, p. 8], the field \mathbf{E} has the form

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) &= \mathbf{E}(\mathbf{x}) e^{-i\omega t}, \\ \varphi(\mathbf{x}, t) &= \varphi(\mathbf{x}) e^{-i\omega t}, \\ \mathbf{E}(\mathbf{x}) &= -\nabla \varphi(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (6)$$

Next, we turn to a specific consideration of the declared types of polarization.

THE TRUKHAN POLARIZATION

The section was written on the basis of the works [4–8], which contain a more extensive bibliography on the issue under consideration. The most concentrated material is presented in [6]. It should be noted that the work of E.M. Trukhan [4] was preceded by the work of Ya.I. Frenkel [8], which, however, contained the inaccuracies noted in [4] as applied to the results concerning polarization in an alternating electric field. Therefore, it is work [4] that can be called the first correct work devoted to the microscopic polarization of disperse systems in an alternating electric field with due regard for the presence of a double layer.

The author of the theory investigated a system of spherical conducting inclusions in a non-conducting medium. The problem was considered under the assumption that the period of oscillations $T = \frac{2\pi}{\omega}$, the average collisional time of mobile carriers relaxation τ_1 and the average time of recombination of charges of opposite sign in the conducting phase τ_2 are related as $\tau_1 > T > \tau_2$; this limits the area of consideration of frequencies to the frequency range $f = \frac{\omega}{2\pi}$:

$$10^3 - 10^6 \leq f \leq 10^{11} - 10^{12} \text{ Hz [6, c. 8].}$$

For a suspension of conducting spheres in an insulator, the exact expression for the complex total dielectric constant ε^* is obtained on the basis of the rela-

tion $\varepsilon^* = \bar{D} / \bar{E}$, where \bar{D} and \bar{E} are the average complex amplitudes of the electric induction and field strength, respectively. The interaction of the system of spheres is neglected, i.e. it is assumed that the value of the specific volume α of spherical inclusions $\alpha = \frac{4\pi}{3} a^3 N$ (a — radius of spherical inclusions; N — number of inclusions per unit volume or their concentration) is small: $\alpha \ll 1$.

Initially, the condition for the smallness of the Peclet number $\text{Pe} = \frac{Va}{D} \ll 1$ is accepted (here V is the characteristic size of the velocity; a is the characteristic size of the dispersed particle), which makes it possible to omit the convection term $c^\pm \mathbf{v}$ in (5) and reduce system (1)–(5) to two unconnected systems: hydrodynamic (1), (2) and electrochemical (3)–(5).

Here we present the solution to problem (3) under the assumption that $D^+ = D^- = D$ and $|\mu^+| = |\mu^-| = \mu$. The concentration is sought in the form

$$c^\pm(\mathbf{x}, t) = (c_0 + \gamma^\pm(\mathbf{x})) e^{-i\omega t} \quad (7)$$

under the condition of weak polarization

$$\gamma^\pm \ll c_0. \quad (8)$$

Here c_0 is the equilibrium concentration of ions (dispersed particles); γ^\pm — the amplitude of the deviation of concentrations from the equilibrium value, which is assumed to be much less than the equilibrium concentration.

Assumption of (7)–(8) allows linearizing the problem and obtaining the equation for the charge density

$$\Delta \rho_e(\mathbf{x}) = \chi^2 \rho_e(\mathbf{x}), \quad (9)$$

where

$$\chi^2 = \kappa^2 + \frac{i\omega}{D}, \quad \kappa = 1 / \lambda_D. \quad (10)$$

Taking into account the condition of finiteness of the charge density at the center of the sphere, solution (9) has the form

$$\rho_e(r) = \frac{A \cos \theta}{r} \left(\text{ch}(r) - \frac{\text{sh}(r)}{r} \right), \quad (11)$$

where $r = |\mathbf{x}|$ is measured from the center of the sphere. After substituting (11) into the Poisson equation, the author of the polarization theory obtains an equation for determining the potential φ , which differs significantly from equation (9). Further, the author finds the distribution of the potential φ in the

vicinity of the sphere. Based on this, he obtains an expression for the dipole moment d_e^* (the dipole moment allows one to represent the dipole component φ_D of the electric potential of the sphere in the outer region $\varphi_D = d_e^* \cos\theta/r^2$) [6, p. 11]

$$d_e^* = \frac{\pi}{2} \frac{1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} + \beta}{\left(1 + \frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 2\beta\right)^2} \varepsilon_1 a^3 E_0, \quad (12)$$

where

$$\beta = \frac{\varepsilon_1 \kappa^2}{\varepsilon_2 \chi^2} \frac{\left[\left(3 + (\chi a)^2\right) \text{th}(\chi a) \right] - 3\chi a}{\left[2 + (\chi a)^2 \text{th}(\chi a) - 2\chi a \right]^2}. \quad (13)$$

For a system of spherical inclusions with their specific volume $\alpha \ll 1$, the following expression was obtained for the resulting dielectric constant of the heterogeneous system

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1 \frac{\left[1 + 3\alpha(1 - \varepsilon_1/\varepsilon_2 + \beta) \right]}{1 + 2\varepsilon_1/\varepsilon_2 - 2\beta}, \quad (14)$$

where β is obtained from (13). The nature of the frequency dependence $\varepsilon' = \text{Re}(\varepsilon^*)$ is similar to the corresponding dependence of the MWP theory.

The dielectric properties of such a system are characterized by the specific increment δ

$$\delta = \frac{\varepsilon^* - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 \alpha} = \frac{\varepsilon^* / \varepsilon_1 - 1}{\alpha} = \delta' - i\delta''$$

which, as seen from the formula, is equal to the change in the dielectric permittivity of the dispersion medium due to the presence of the dispersed phase per unit of specific volume and per unit of the initial dielectric permittivity of the dispersion medium.

The specific conductivity of the medium σ at the same mobility $\mu_+ = \mu_- = \mu$ is

$$\sigma = \alpha \sigma_2 \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right) \delta'' t, \quad t = \frac{\omega \varepsilon_2}{\sigma_2} \quad (15)$$

and monotonically increases with frequency and reaches the limiting value σ_∞

$$\sigma_\infty = 9\alpha \sigma_2 \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^2 \left/ \left(1 + 2 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right) \right. \quad (16)$$

The physical meaning of the discrepancy between this theory and the MWP theory is that the MWP

theory neglects the presence of a diffuse charge at the interface, i.e. the charge is assumed to be purely superficial. This is true only if $\kappa a \gg 1$. In the general case, it is incorrect (MWP) to consider the charge surface. In the works of Ya.I. Frenkel [8] and E.M. Trukhan [4, et al.] generalization of the MWP theory for the case of an arbitrary relationship between the value of the Debye length and the size of the inclusions is carried out.

THE DUKHIN – SHILOV POLARIZATION

The authors of the theory, unlike the model considered above, investigated a system of various *non-conducting inclusions in a conducting medium*. An important property of the interface between inclusions and a dispersion liquid, which affects the polarization of dispersed systems and is taken into account neither in the MWP theory nor in the works [4] and [8], is the charge of the interface. The charge on the interface determines the presence of a double layer and the associated additional surface conductivity, which affects the distribution of the potential arising in an external electric field [7, p. 7]. Investigation of the influence of the diffusion mechanism on polarization in the limiting case $\kappa a \gg 1$ led the authors to the conclusion about the low-frequency lag of the polarization field from the external electric field, which is the reason for the experimentally observed giant values of the low-frequency dielectric constant of dispersed systems [7, p. 8]. At the same time, the field of consideration of the Trukhan polarization theory begins with the frequency $f \geq 10^3$ Hz (see above).

In [7, p. 42], the fact is given that the presence of specific surface conductivity λ in the double layer region also affects the polarization fields of spherical particles with a radius a , as well as an increase in their bulk conductivity σ by an amount $\frac{2\lambda}{a}$, i.e. the resulting bulk conductivity $\tilde{\sigma}$ in the presence of surface conductivity is $\tilde{\sigma} = \sigma + \frac{2\lambda}{a}$. In an alternating field, dispersion of surface conductivity arises due to the fact that the Boltzmann equilibrium in the double layer has no time to be restored, which leads to dispersion of surface conductivity. It is also noted [7, p. 43] that the presence of a large constant dipole moment of a particle of a dispersed phase will also affect the dielectric properties of suspensions and solutions of macromolecules.

Large sizes of dispersed particles in comparison with molecules of a polar solvent cause the dispersion of the dielectric constant at low frequencies [7, p. 46]

$$\varepsilon = \varepsilon_h + (\varepsilon_0 - \varepsilon_h) \frac{1}{1 + (\tau\omega)^2},$$

where $\tau = \frac{3\eta V_p N_A}{RT}$ — the relaxation time; V_p — particle volume; N_A — the Avogadro's number. The expression for the dispersion of the dielectric constant and for particles of non-spherical shape is also given there. In this case, the dielectric constant is characterized by a set of relaxation times [7, p. 46]. Further in [7, p. 51], a very important remark is made that in disperse systems with a *conductive* dispersive medium, a mechanism for *enhancing the effect of polarization on the real part of the dielectric constant* is possible¹⁾. This mechanism is explained in [7] as follows.

When an alternating field is applied to a dispersed medium, a polarization process occurs, which lags behind the initial electric field, which leads to a lag in the conduction current caused by the polarization electric field. This current, due to its lagging behind the external field, is interpreted as a displacement current. The presence of significant displacement currents in the medium at low frequencies is perceived experimentally as a high dielectric constant of the medium (see, for example, expression (1.54) in [7] for the dielectric constant of a non-ideal capacitor ε^* :

$\varepsilon^* = \varepsilon + \frac{4\pi\sigma}{i\omega}$, where ε is the dielectric constant of the dielectric in the capacitor, σ is its specific conductivity).

Further in [7, p. 52, 53], an important condition for the appearance of high dielectric permittivities of suspensions associated with polarization of the double layer of particles is given

$$\kappa a \gg 1.$$

Along with condition, for the appearance of a giant low-frequency dispersion, *considerable values of the surface charge are required*. Further, the authors note that *only under condition $\kappa a \gg 1$* the analyzed effect of giant amplification of dielectric phenomena acts [7, p. 55].

The mechanism of the giant enhancement of the influence of polarization of inclusions on the dielectric permittivity of a dispersed system considered in [7], according to the authors of this work, should be applied for a wider class of systems than suspensions and electrolytes, for which the corresponding theory was constructed in [7]. Here, apparently, it is appropriate to repeat that the object of consideration is *in fact gigantic values* of the dielectric constant, which,

¹⁾ One should remember that in the Frenkel – Trukhan method, the dispersion medium is assumed to be non-conductive.

for example, in aqueous suspensions reaches values of the order of $\varepsilon \sim 10^4$. Such a low-frequency dispersion of the dielectric constant was observed for conducting suspensions and solutions of polyelectrolytes [7, p. 55].

The characteristic features of the dispersion of the dielectric constant

- Very high values of the low-frequency limit, reaching 10^5 ;
- Large value of the relaxation time, quadratic dependence of the relaxation time on the linear dimensions of the particles. The relaxation time can be estimated by the formula

$$\tau \sim l^2 / D,$$

where l — is the characteristic size of a particle (macroion); D — the coefficient of its diffusion in the electrolyte solution.

- Increased conductivity of double layer counterions.

According to [7, p. 56], the dependence of the low-frequency dielectric constant on the pH value was also found.

Taking these conditions into account makes it possible to explain the high values of the dielectric constant on the basis of existing ideas about the structure of the diffuse part of the double layer.

When developing the theory under consideration, the system of equations (1)–(5) is also taken as a basis. The distribution of potential U and concentration c^\pm in a dispersed medium is sought in the form [7, p. 63]

$$\varphi = \varphi_0 + \Phi_0 + U_1, \quad c^\pm = c_0^\pm + \gamma_0^\pm + C_1^\pm. \quad (17)$$

Here Φ_0 is the equilibrium distribution of the electric potential in the double layer of the particle in the absence of an external electric field; φ_0 — distribution of electric potential under the influence of an external field; U_1 — a polarization additive that is linear in the external field (the assumption is made about a sufficiently small value of the external field for the validity of the sufficiency of only the additive U_1); c^\pm — polarization concentration distribution; c_0^\pm — concentration of ions in free electrolyte; γ_0^\pm — deviation of concentrations c_0^\pm in the vicinity of the double layer; C_1^\pm — polarization additions to concentrations, that are linear in the external field.

Stationary polarization

Further, the authors consider a double layer of a spherical particle in a constant electric field [7, Section 3.1] (in this case, the continuity equation (3) is

reduced to the stationary case $\nabla \mathbf{j}^{\pm} = 0$). In this case, the assumption is made about the approximation of a thin double layer (16), which allows us to consider it as locally flat. The polarization potential and concentrations are defined as follows

$$U_1 = \varphi_1 + \Phi_1, \quad C_1^{\pm} = c_1^{\pm} + \gamma_1^{\pm}.$$

As a result of complicated calculations in [7], the following results were obtained:

- the Boltzmann distribution is preserved for the ion concentration and for a polarized thin double layer, with the difference that a pre-exponential factor depending on the polar angle θ is added to the standard Boltzmann distribution of the ion concentration ($\theta = 0$ corresponds to the direction of a constant electric field), since the concentration of ions changes along the outer boundary of the double layer [7, p. 70], and, therefore, the structure of the polarized double layer coincides with the structure of the equilibrium double layer (in the absence of an external electric field);
- the field strength arising inside the double layer during its polarization is κa times higher than the field strength at its outer boundary; in such a situation, the fulfillment of the conditions for the continuity of ion fluxes inside the double layer is possible only due to the almost complete compensation of the normal components of electromigration and diffusion fluxes of ions, which leads to the necessity of fulfilling the Boltzmann distribution [7, p. 75];
- when a polarization of the double layer is weak (i.e., when the conditions $c_0^{\pm} \gg \gamma_0^{\pm} + C_1^{\pm}$ from (17) are satisfied), the smallness of the Peclet criterion $Pe = \frac{Va}{D} \ll 1$ (see above) automatically follows, which makes it possible to reduce system (1)–(5) to two uncoupled systems: hydrodynamic (1), (2) and electrochemical (3)–(5) [7, p. 76].

Polarization in an alternating electric field

Further, the authors generalize the theory obtained for the stationary regime for the case of alternating fields of not too high frequency, while retaining the simplifying factors taken into account in the theory of stationary polarization. The system of equations (1)–(5) is again taken as a basis, but with the continuity equation in non-truncated form (3). In this case, the assumption is again made of a relatively small concentration difference, leading to a small Peclet number and, consequently, to the independence of equations (1), (2) and (3), (4).

Further, the authors find a limitation on the frequency of the external electric field (expression (III.88) [7, p. 77]), under which local equilibrium is

maintained in the double layer and, when polarized in an alternating electric field, for the ion concentration in the double layer can be used the Boltzmann distribution [7, p. 78] (quasi-stationary solution). Due to the small Peclet numbers of the problem under consideration, the authors replace the condition of approximate local electroneutrality outside the double layer by the condition of complete electroneutrality.

On this basis, a function $c = \frac{c^+}{z^-} = \frac{c^-}{z^+}$ is introduced for which the ansatz is valid [7, p. 77]

$$c = c_0 + c_1(r, \theta) e^{-i\omega t}, \quad (18)$$

and for the potential outside the particles

$$\varphi = \varphi(r, \theta) e^{-i\omega t}. \quad (19)$$

The quasi-stationarity condition is satisfied if the condition [7, p. 78]

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \gg \frac{1}{\nu \kappa^2}, \quad \text{or} \quad \omega \ll 2\pi \nu \kappa^2, \quad (20)$$

where ν is the kinematic viscosity of the dispersion medium.

The solution for φ and c is obtained as follows

$$c = c_0 + d_c c_r(r) \cos \theta e^{-i\omega t}, \quad (21)$$

$$\varphi = \left\{ \varphi_0 + d_c \frac{D^- - D^+}{z^+ D^+ + z^- D^-} c_r(r) \cos \theta + \frac{d_\varphi}{r^2} \cos \theta \right\} e^{-i\omega t}, \quad (22)$$

$$\varphi_0 = -E \left(r + \frac{1}{2} \frac{a^3}{r^2} \right) \cos \theta, \quad (23)$$

where E is the amplitude of the harmonic electric field $E = |\mathbf{E}|$; d_c , d_φ and c_r are defined in [7, p. 80].

After substitution of d_φ into formula (II.39) as noted in [7, p.52], the following expression for the discrepancy between the dielectric permittivities of the polarized dispersed mixture and the dispersion liquid (ie, the dielectric increment $\Delta \varepsilon = \varepsilon^* - \varepsilon_1$) is obtained with an accuracy to $(\kappa a)^{-2}$ [7, p. 81]:

$$\Delta \varepsilon = \frac{9}{4} \alpha \varepsilon_1 (\kappa a)^2 \frac{(A_1 a_2 - A_2 a_1)(1 + W + W^2)}{(A_1 + A_1 W)^2 + (A_1 W + A_2 W^2)^2}. \quad (24)$$

The value of the static dielectric increment $\Delta\varepsilon_{st} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \Delta\varepsilon$ is equal to²⁾ [7, p. 81]

$$\Delta\varepsilon_{st} = \frac{9}{4} \alpha \varepsilon_1 (\kappa a)^2 \frac{A_1 a_2 - A_2 a_1}{A_1^2}. \quad (25)$$

Here the values of A_1 , A_2 , a_1 and a_2 are defined in [7, p. 80], $W = \frac{a}{r_0}$ where $r_0 = \sqrt{2D_e / \omega}$ characterizes the thickness of the diffuse layer at frequency ω ; $D_e = D^+ D^- (z^+ + z^-) / (z^+ D^+ + z^- D^-)$ [7, p. 77].

Next, let's turn to the dependency

$$W = \frac{a}{r_0} = \frac{a}{\sqrt{2D_e / \omega}} = \frac{\sqrt{a^2 \omega}}{\sqrt{2D_e}}. \quad (26)$$

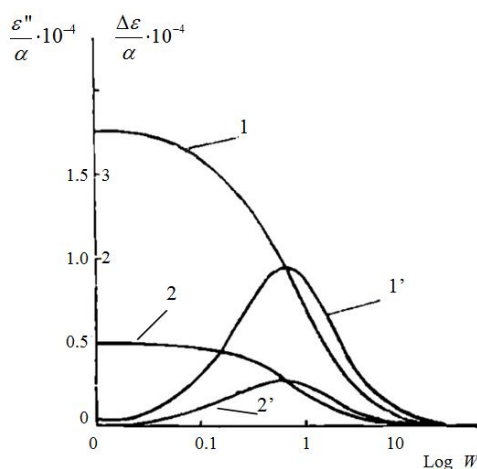
At frequencies when $W \sim 1$ the polarization of the particle lags significantly behind the applied field in phase and the real part of the dipole (polarization) moment changes most rapidly. Thus, the slow process of establishing the concentration distribution outside the double layer leads to a significant lag of the particle polarization from the external field at frequencies $\omega \sim \frac{D_e}{a^2}$. At these frequencies, high values appear at a small thickness of the double layer, when $\kappa a \gg 1$ [7, p. 81].

For a symmetric electrolyte with an accuracy to $(\kappa a)^{-2}$, the value of the imaginary part ε'' of the complex dielectric constant ε^* of the considered dispersed medium ($\varepsilon'' = \text{Im}(\varepsilon^*)$) is determined by the expression [7, p. 83]

$$\varepsilon'' = \frac{9}{4} \alpha \varepsilon_1 (\kappa a)^2 \times \frac{(A_1 a_2 - A_2 a_1)(A_1 W + A_2 W^2)^2}{A_1 (A_1 + A_1 W)^2 + (A_1 W + A_2 W^2)^2}. \quad (27)$$

It can be seen from (27) that the value ε'' is small at very low frequencies if $W \ll 1$ and at high frequencies if $W \gg 1$, reaching a maximum value if $W \sim 1$, while, according to dependence (27), the frequency at which the maximum of dielectric losses is reached, i.e. $\varepsilon'' \rightarrow \max$, will be inversely proportional to the square of the particle radius.

²⁾ The value $\Delta\varepsilon_{st}$ follows from (24) trivially due to the fact that $W(\omega = 0) = 0$. See dependence (26) for $W(\omega)$.



[7, Fig. 11] Dependence of the increment of the real part of the dielectric constant $\Delta\varepsilon / \alpha$ and the specific value of the imaginary part of the dielectric constant ε'' / α on the logarithm of the value W for aqueous suspensions of spheres for $\kappa a = 50$. Curves 1 and 1' are obtained at a value ζ of the potential that is one and a half times more than in the case of curves 2 and 2'; $\Delta\varepsilon / \alpha$ — not dashed curves, ε'' / α — dashed curves

Fig. shows the dependence of the value of the specific increment of the real part of the dielectric constant $\Delta\varepsilon / \alpha$ on the value W , and actually on $\sqrt{\omega}$, on a logarithmic scale along the abscissa (the value α is still the value of the specific volume of spherical inclusions in a dispersion liquid). Fig. is taken from work [7, p. 81]. At the same time, the figure shows the dependences of the value ε'' / α . The figure shows the pattern of the values $\Delta\varepsilon / \alpha$ and ε'' / α , as well as the direct dependence of these values on the value of ζ -potential.

CONCLUSIONS

As a result of this review, it follows that when the condition for the presence of a thin double layer around nonconducting dispersed particles in a conducting dispersion medium is satisfied, a possibility of giant dispersion of the real component of the dielectric constant appears, which can significantly change the electrophoresis rate of such particles.

The work was carried out at the Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences within the framework of State Assignment 075-00780-20-00 on topic No. 0074-2019-0013 of the Ministry of Science and Higher Education.

REFERENCES

1. Sharfarets B.P., Kurochkin V.E. [On the attempt to use the giant dispersion of the dielectric constant of a disperse system to increase the speed of electrophoresis of dispersed particles]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2020, vol. 30, no. 3, pp. 38–44. URL: DOI: 10.18358/np-30-3-i3844 (In Russ.).
2. Maxwell J.C. *A treatise on electricity and magnetism*. Vol. 1. Dover Publications, 1954. (Russ. Ed.: Maksvell Dzh.K. Traktat ob elektrichestve i magnetizme. T. 1. Moscow, Nauka, 1989. 416 p.).
3. Wagner K.W. Electricity of the dielectric behavior on the basis on the Maxwell theory. *Arch. Elektrotech.*, 1914, no. 9, pp. 371–392.
4. Truhan E.M. [Variance of dielectric constant of heterogeneous systems]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 1962, vol. 4, no. 12, pp. 3496–3511. (In Russ.).
5. Truhan E.M. *Elektronnyj transport v subkletochnyh strukturah i ih modelyah. Razrabotka radiofizicheskikh metodov issledovaniya i kvantovo-elektronnyj analiz*. Dis. ... dokt. fizmat. nauk [Electronic transport in subcellular structures and their models. Development of radiophysical research methods and quantum-electron analysis. Dock. phys. math. sci. diss.]. Moscow, Moscow State University, 1980. 44 p. (In Russ.).
6. Truhan E.M. *Elektrofizicheskie metody issledovaniya. Konduktometriya neodnorodnyh materialov. Uchebnometodicheskoe posobie* [Electrophysical research methods. Conductometry of heterogeneous materials. Teaching aid]. Moscow, MFTI. 26 p. (In Russ.).
7. Duhin S.S., Shilov V.N. *Dielektricheskie yavleniya i dvojnnoj sloj v dispersnyh sistemah i polielektrolitah* [Dielectric phenomena and a double layer in disperse systems and polyelectrolytes]. Kiev, Naukova dumka, 1972. 206 p. (In Russ.).
8. Frenkel Ya.I. [Electrical oscillations in disperse systems]. *Kolloidnyj zhurnal* [Colloid Journal], 1948, vol. 10, no. 2, pp. 148. (In Russ.).

Contacts: *Sharfarets Boris Pinkusovich*,
sharb@mail.ru

Article received by the editorial office on 28.08.2020