Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою http://www.icmp.lviv.ua/

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (http://www.icmp.lviv.ua/)

Юрій Лаврентійович Блажиєвський
Мирослав Федорович Головко

Діелектрична проникність суміші неполярних частинок

Роботу отримано 29 листопада 2011 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії розчинів

Виготовлено при ІФКС НАН України

Національна академія наук України

**ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ**

ICMP–11–09U

Ю.Л.Блажиєвський, М.Ф.Головко

ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ СУМІШІ НЕПОЛЯРНИХ ЧАСТИНОК

ЛЬВІВ

УДК: 532; 537.221; 541.135

PACS: 52.60.+h, 77.22.d, 77.22.Ch

Діелектрична проникність суміші неполярних частинок

Ю.Л.Блажиєвський, М.Ф.Головко

Анотація. Розраховано діелектричну проникність ε багатосортної системи неполярних частинок різної поляризованості. Отримано загальні формули, якими визначається ε через діелектричні проникності сортів ε_a і концентрації сортів. Розрахунки проведено двома методами. 1. У наближенні хаотичних фаз знайдені індуковані зовнішнім електростатичним полем дипольні моменти частинок. 2. Подібно до односортної системи показано, що врахування індукованих дипольних моментів можна здійснити шляхом введення у конфігураційний інтеграл системи додаткових ступенів вільності. Конкретні розрахунки проведені для моделі твердих сферб та моделі із взаємодією Ленарда-Джонса. Проведено порівняння отриманих результатів з відомими наближеними формулами феноменологічного підходу

Dielectric permittivity of the mixture of non-polar particles

Yu.L.Blazhyevskyi, M.F.Holovko

Abstract. The dielectric permittivity ε of the multicomponent systems of particles with different polarization is calculated. General expressions defining ε via dielectric permittivities ε_i and concentrations n_i of the particular sorts are obtained. Two methods are used in the calculations. First, in the random phase approximation the dipole moments of particles induced by an external electric field are found. Second, it is shown that the induced dipole moments can be taken into account by introducing some additional degrees of freedom into the configurational integral. Specific calculations are made for the hard sphere model and for the Lennard-Jones liquid. The obtained results are compared to the known expressions of the phenomenological approach.

Подається в Journal of Molecular Liquids
Submitted to Journal of Molecular Liquids

1. Вступ

Діелектрична проникність ε характеризує реакцію середовища на зовнішнє електромагнітне поле. У статичному випадку вона вводиться як коефіцієнт пропорційності між індукцією $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ і напруженістю макроскопічного поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Для просторовооднорідних систем зв'язок між $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ і $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ можна виразити у вигляді

$$D^{\mu}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mu\nu} E^{\nu}(\mathbf{r}). \tag{1.1}$$

Тут і далі грецькими буквами позначаємо проекції відповідних векторів на осі декартової системи координат. Як звичайно, повторення грецьких індексів означає підсумовування за значеннями 1,2,3 цього індексу. Існують середовища, речовина яких є дрібнодисперсною сумішшю (емульсії, порошкові суміші, т.ін.). У таких випадках можна розглядати електричне поле усереднене за об'ємом великим у порівнянні з масштабами неоднорідностей. По відношенню до такого середнього поля суміш є однорідним і ізотропним середовищем і може характеризуватись деякою ефективною діелектричною проникністю ε суміші [1]. Тобто ми можемо скористатись співвідношенням типу (1.1). Будемо трактувати суміш як систему M сортів різних частинок з відповідними діелектричними проникностями. Співвідношення (1.1) є феноменологічним. Для розрахунку ε на основі мікроскопічної теорії потрібно знайти вектор поляризації $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, який має зміст середнього значення густини електричного дипольного моменту системи. Ми обмежимось розглядом неполярних діелектриків. Тоді можна показати, що

$$(\varepsilon - 1)\left(\mathbf{E} - \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}\right) = 4\pi\mathbf{P}. \tag{1.2}$$

Розрахунки проведено двома способами. Безпосереднім обчисленням індукованих дипольних моментів та врахуванням їх шляхом введення додаткових ступенів вільності частинок. Раніше у працях [2, 3] такі розрахунки були проведені для системи однакових частинок.

2. Розрахунок діелектричної сприйнятливості шляхом обчислення індукованих зовнішнім полем дипольних моментів частинок

2.1. Індукований дипольний момент

Розглянемо систему M сортів неполярних частинок. Номер сорту позначимо буквами a, b, c, а координати частинок – буквами $\mathbf{r}_{ai}$

($i = 1, 2, \ldots, N_a; N_a$–кількість частинок a-того сорту; $\sum\limits_{a=1}^{M} N_a = N$–загальна кількість частинок) У зовнішньому полі $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ частинки поляризуються, тобто в них появляються індуковані дипольні моменти. При цьому потрібно враховувати, що на виділену частинку,окрім поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, діють електростатичні поля індукованих дипольних моментів усіх інших частинок. Ці поля описуються формулами.

$$E^{\mu}_{\text{інд}}(\mathbf{r}) = T^{\mu\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')d^{\nu}(\mathbf{r}'), \tag{2.1}$$
$$T^{\mu\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3}\left(3n^{\mu}n^{\nu} - \delta_{\mu\nu}\right), \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \mathbf{r} \neq \mathbf{r}'.$$

де $\mathbf{r}'$– координата диполя $\mathbf{d}$, $\delta_{\mu\nu}$–символ Кронекера.

Отже, в лінійному наближенні (зовнішні поля значно менші від внутрішніх полів атомів і молекул) отримуємо наступну систему рівнянь для визначення індукованих електричних дипольних моментів частинок:

$$d^{\mu}_{ai} = \alpha_a \left(E^{\mu}(\mathbf{r}_{ai}) + \sum_{b=1}^{M}\sum_{j=1}^{N_b} T^{\mu\nu}\left(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj}\right) d^{\nu}_{bj} \right), \tag{2.2}$$

де α_a– поляризованість частинки a-го сорту, d^{μ}_{ai}-компонента дипольного моменту i-тої частинки сорту “а”, $E^{\mu}(\mathbf{r}_{ai})$– напруженість зовнішнього електростатичного поля, тензор $T^{\mu\nu}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})$ описується формулами (2.1).

Розв’яжемо систему рівнянь (2.2) методом послідовних наближень. Опускаючи (для спрощення запису) координатні індекси μ, ν, отримаємо

$$\begin{aligned} d_{ai} &= \alpha_a E_{ai} + \\ &+ \alpha_a \sum_{n\geq 1}\sum_{b_1 j_1}\cdots\sum_{b_n j_n} T^{ab_1}_{ij_1}\alpha_{b_1}T^{b_1 b_2}_{j_1 j_2}\alpha_{b_2}\cdots T^{b_{n-1}b_n}_{j_{n-1}j_n}\alpha_{b_n}E_{b_n j_n}, \end{aligned} \tag{2.3}$$

де введені позначення $E_{ai} = E(\mathbf{r}_{ai})$, $T^{ab}_{ij} = T(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})$ Для розрахунку суми по n використаємо представлення Фур’є, покладаючи

$$T^{ab}_{jl} = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} T_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{aj}-\mathbf{r}_{bl})}, \tag{2.4}$$

де V–об’єм системи. Тоді n-ий член у формулі (2.3) матиме вигляд

$$\begin{aligned} &\frac{\alpha_a}{V^n}\sum_{\mathbf{k}_1,\ldots\mathbf{k}_n} T_{\mathbf{k}_1}\ldots T_{\mathbf{k}_n}\sum_{b_1 j_1}\ldots\sum_{b_n j_n}\alpha_{b_1}\ldots\alpha_{b_n}E_{b_n j_n}\times \\ &\times \exp i\Big[\mathbf{k}_1(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{b_1 j_1}) + \mathbf{k}_2(\mathbf{r}_{b_1 j_1}-\mathbf{r}_{b_2 j_2}) + \ldots \\ &\qquad +\mathbf{k}_n(\mathbf{r}_{b_{n-1}j_{n-1}}-\mathbf{r}_{b_n j_n})\Big]. \end{aligned} \tag{2.5}$$

Використаємо наближення хаотичних фаз, коли враховується лише взаємодії з однаковим переданим імпульсом, тобто коли $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \ldots = \mathbf{k}_n = \mathbf{k}$. Легко бачити, що у такому наближенні формула (2.5) набуває вигляду

$$\begin{aligned} &\frac{\alpha_a}{V^n}\sum_{\mathbf{k}}[T_{\mathbf{k}}]^n\sum_{b_1 j_1}\ldots\sum_{b_n j_n}\alpha_{b_1}\ldots\alpha_{b_n}e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{b_n j_n})}E_{b_n j_n} = \\ &= \frac{\alpha_a}{V}\sum_{\mathbf{k}}[T_{\mathbf{k}}]^n\left(\sum_c N_c\frac{\alpha_c}{V}\right)^{n-1}\sum_{bj}\alpha_b e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})}E_{bj}. \end{aligned} \tag{2.6}$$

$T_{\mathbf{k}}$ є тензором другого рангу. Тобто $\Big[T_{\mathbf{k}}\Big]^n$ в (2.6) потрібно розуміти як згортку за координатними індексами σ:

$$T^{\mu\sigma_1}_{\mathbf{k}}T^{\sigma_1\sigma_2}_{\mathbf{k}}T^{\sigma_{n-1}\nu}_{\mathbf{k}}. \tag{2.7}$$

Зображення Фур’є тензора $T^{\mu\nu}(\mathbf{r})$ означається формулою

$$T^{\mu\nu}_{\mathbf{k}} = \frac{4\pi}{3}\ell^{\perp}_{\mu\nu} - \frac{8\pi}{3}\ell^{\parallel}_{\mu\nu}, \tag{2.8}$$

де

$$\ell^{\parallel}_{\mu\nu} = \frac{k_\mu k_\nu}{k^2}, \quad \ell^{\perp} = \delta_{\mu\nu} - \frac{k_\mu k_\nu}{k^2} \tag{2.9}$$

—одиничні поздовжній $\ell^{\parallel}_{\mu\nu}$ і поперечний $\ell^{\perp}_{\mu\nu}$ тензори. Вони задовольняють умовам

$$\ell^{s}_{\mu\sigma}\ell^{s'}_{\sigma\nu} = \delta_{ss'}\ell^{s}_{\mu\nu}, \quad s, s' = \parallel, \perp .$$

З огляду на це легко переконатись, що згортка (2.7)дорівнює

$$\ell^{\perp}_{\mu\nu}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^n + \ell^{\parallel}_{\mu\nu}\left(-\frac{8\pi}{3}\right)^n. \tag{2.10}$$

Тобто формула (2.6) набуває вигляду

$$\alpha_a \frac{1}{V}\left(\sum_c N_c \frac{\alpha_c}{V}\right)^{n-1} \times \tag{2.11}$$

$$\times \sum_{\mathbf{k}}\left[\ell^{\perp}_{\mu\nu}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^n + \ell^{\parallel}_{\mu\nu}\left(-\frac{8\pi}{3}\right)^n\right]\sum_{bj}\alpha_b e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})}E^{\nu}(\mathbf{r}_{bj}).$$

Використавши цей результат у (2.3), бачимо, що сума за n утворює геометричну прогресію. Таким чином знаходимо

$$d^{\mu}_{ai} = \alpha_a E^{\mu}(\mathbf{r}_{ai}) + \alpha_a \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\left[\ell^{\perp}_{\mu\nu}\frac{4\pi}{3}\frac{1}{1-\sum\limits_c \eta_c} - \right. \tag{2.12}$$

$$\left. - \ \ell^{\parallel}_{\mu\nu}\frac{8\pi}{3}\frac{1}{1+2\sum\limits_c \eta_c}\right]\sum_{bj} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})}E^{\nu}(\mathbf{r}_{bj}),$$

де

$$\eta_c = \frac{4\pi}{3}\frac{N_c}{V}\alpha_c.$$

Обчисливши суму за $\mathbf{k}$, будемо мати

$$d^{\mu}_{ai} = \alpha_a E^{\mu}(\mathbf{r}_{ai}) + \gamma\alpha_a \sum_{bj}\alpha_b T^{\mu\nu}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})E^{\nu}(\mathbf{r}_{bj}), \tag{2.13}$$

$$\gamma = \left(1-\sum_c \eta_c\right)\left(1+2\sum_c \eta_c\right).$$

Отриманий результат потрібно доповнити ще одним доданком. Це зумовлено зокрема наступним: при $n=2$ в (2.3) маємо

$$\alpha_a \sum_{b_1 j_1}\sum_{b_2 j_2} T^{ab_1}_{ij_1}\alpha_{b_1}T^{b_1 b_2}_{j_1 j_2}\alpha_{b_2}E_{b_2 j_2},$$

Тут $i \neq j_1$, $j_1 \neq j_2$. Але при $b_2 = a$ існує доданок $i = j_2$,тобто доданок

$$\alpha_a \sum_{bj_1} T^{ab_1}_{ij_1}\alpha_{b_1}T^{b_1 a}_{j_1 i}\alpha_a E_{ai},$$

Для врахування внеску від таких членів достатньо в (2.3) покласти $b_n = a$, $j_n = i$ і повторити попередні розрахунки у наближенні

хаотичних фаз. Знайдемо,що цей додатковий внесок описується формулою

$$\alpha_a \gamma \sum_{bj_1}\alpha^2_{b_1}T^{\mu\sigma}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})T^{\sigma\nu}(\mathbf{r}_{bj}-\mathbf{r}_{ai})E^{\nu}(\mathbf{r}_{ai}). \tag{2.14}$$

Оскільки, як це видно з (2.1),

$$T^{\mu\sigma}(\mathbf{r})T^{\sigma\nu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^6}\left(3n^{\mu}n^{nu} + \delta_{\mu\nu}\right) \equiv \Phi^{\sigma\nu}(\mathbf{r}), \tag{2.15}$$

то (2.14) набуває вигляду

$$\alpha_a \gamma \sum_{bj_1}\alpha^2_{b_1}\Phi^{\mu\sigma}(\mathbf{r}_{bj}-\mathbf{r}_{ai})E^{\nu}(\mathbf{r}_{ai}). \tag{2.16}$$

Таким чином, індукований зовнішнім полем електричний дипольний момент можна описати наступною формулою:

$$d_{ai} = \alpha_a E(\mathbf{r}_{ai}) + \alpha_a \gamma \sum_{bj_1}\alpha^2_{b_1}\Phi^{\mu\sigma}(\mathbf{r}_{bj}-\mathbf{r}_{ai})E^{\nu}(\mathbf{r}_{ai}) + \tag{2.17}$$

$$+ \ \alpha_a \gamma \sum_{bj_1}\alpha_{b_1}T^{\mu\sigma}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})E^{\nu}(\mathbf{r}_{bj}).$$

2.2. Вектор поляризації

Як видно з (1.2), для знаходження діелектричної проникності потрібно розрахувати вектор поляризації $\mathbf{P}(\mathbf{r})$. У мікроскопічній теорії його визначають як середнє значення густини електричного дипольного моменту $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ системи

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{D}(\mathbf{r})\rangle. \tag{2.18}$$

Символ $\langle\ldots\rangle$ означає усереднення за гіббсівським розподілом частинок, тобто

$$\langle(\ldots)\rangle = \frac{1}{Q_N}\int \frac{d^{3N}r}{V^N} e^{-\beta U^0(\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N)}(\ldots), \tag{2.19}$$

де Q_N–конфігураційний інтеграл системи частинок, $U^0(\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N)$– їх енергія взаємодії, β^{-1}–статистича температура, V–об'єм системи.

У нашому випадку

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^{M}\sum_{i=1}^{N_a}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ai})\mathbf{d}_{ai}, \tag{2.20}$$

де $\mathbf{d}_{ai}$ описується формулою (2.17). Тобто

$$\begin{aligned}\mathbf{D}(\mathbf{r}) &= \sum_{a,i}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ai})\alpha_a E^{\mu}(\mathbf{r}_{ai}) + \\ &+ \sum_{a,i}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ai})\alpha_a E^{\nu}(\mathbf{r}_{ai})\sum_{b,j}\gamma\alpha_b^2\Phi^{\mu\nu}(\mathbf{r}_{bj}-\mathbf{r}_{ai}) + \\ &+ \sum_{a,i}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ai})\sum_{b,j}\gamma\alpha_a\alpha_b T^{\mu\nu}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})E^{\nu}(\mathbf{r}_{bj}).\end{aligned} \tag{2.21}$$

Усереднення цього виразу доволі складне. Звичайно такі середні можна виразити через часткові функції розподілу системи. Ми використаємо дещо інший спосіб обчислення $\mathbf{P}(\mathbf{r})$. Він грунтується на розрахунку певного твірного функціоналу для вектора поляризації. Цей функціонал має зміст деякого ефективного конфігураційного інтеграла системи частинок у зовнішньому електростатичному полі. Введемо функцію

$$\begin{aligned}U &= \frac{1}{2}\sum_{ai}\alpha_a E^{\sigma}(\mathbf{r}_{ai})E^{\sigma}(\mathbf{r}_{ai}) + \\ &+ \frac{1}{4}\sum_{ai}\sum_{bj}\gamma\alpha_a\alpha_b\Big[\alpha_a\Phi^{\sigma\nu}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})E^{\sigma}(\mathbf{r}_{bj})E^{\nu}(\mathbf{r}_{bj}) + \\ &+ \alpha_b\Phi^{\nu\sigma}(\mathbf{r}_{bj}-\mathbf{r}_{ai})E^{\nu}(\mathbf{r}_{ai})E^{\sigma}(\mathbf{r}_{ai})\Big] + \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{ai}\sum_{bj}\gamma\alpha_a\alpha_b T^{\sigma\nu}(\mathbf{r}_{ai}-\mathbf{r}_{bj})E^{\sigma}(\mathbf{r}_{ai})E^{\nu}(\mathbf{r}_{bj}).\end{aligned} \tag{2.22}$$

Легко переконатись, що формула (2.21) отримується функціональним диференціюванням функції U за зовнішнім полем $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Тобто маємо

$$D^{\mu}(\mathbf{r}) = \frac{\delta U}{\delta E^{\mu}(\mathbf{r})}. \tag{2.23}$$

Очевидно, що це співвідношення можна подати у вигляді

$$D^{\mu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\beta}\frac{\delta}{\delta E^{\mu}(\mathbf{r})}e^{\beta U}, \tag{2.24}$$

якщо після диференціювання зберегти лише лінійні за $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ члени.

Введемо тепер конфігураційний інтеграл

$$Q = \int d\Gamma e^{-\beta(U^0-U)}, \tag{2.25}$$

де U^0– енергія взаємодії частинок при відсутності зовнішнього поля, U визначається формулою (2.22), $d\Gamma$– елемент об'єму у конфігураційному просторі, $U^0 - U$ є енергією взаємодії неполярних частинок у зовнішньому електростатичному полі.

Очевидно, що вектор поляризації $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ можна означити формулою

$$P^{\mu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q}\frac{1}{\beta}\frac{\delta Q}{\delta E^{\mu}(\mathbf{r})} = \frac{1}{\beta}\frac{\delta}{\delta E^{\mu}(\mathbf{r})}\ln Q. \tag{2.26}$$

Отже, для знаходження $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ потрібно розрахувати конфігураційний інтеграл (2.25), пам'ятаючи, що після диференціювання достатньо обмежитись врахуванням лише лінійних за зовнішнім полем членів.

Добре відомо [4, 5], що для систем з короткосяжними взаємодіями найбільш простим способом розрахунку Q_N є майєрівські групові розвинення. Додаткова взаємодія U, як видно з (2.22), (2.11), на великих віддалях пропорційна $1/r^3$. Такі взаємодії не є короткосяжними і в загальному випадку групові інтеграли розбігаються. Дипольна взаємодія є винятком. Справді, енергія взаємодії двох електричних диполів $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2$ описується формулою $T^{\mu\nu}d_1^{\mu}d_2^{\nu}$. Легко переконатись, що об'ємний інтеграл від $T^{\mu\nu}$ дорівнює нулеві. Тому майєрівські групові розвинення можна застосовувати і в нашому випадку. Обмежимось при обчисленні Q_N врахуванням лише другого віріального коефіцієнта. У такому наближенні конфігураційний інтеграл системи з M сортів частинок у зовнішньому полі описується формулою

$$Q_N = \prod_{a=1}^{M}[Q_1^a]^{N_a}\exp\frac{1}{2}\sum_{a,b}N_aN_b\left[\frac{Q_2^{ab}}{Q_1^aQ_2^b}-1\right], \tag{2.27}$$

Q_1^a і Q_2^{ab} – одно- і двочастинкові конфігураційні інтеграли. Беручи до уваги, що енергія взаємодії індукованих дипольних моментів визначається формулою (2.22), отримаємо

$$Q_1^a = \int\frac{d^3r}{V}\exp\frac{\beta}{2}\alpha_a E^2(\mathbf{r}), \tag{2.28}$$

$$Q_2^{ab} = \int\frac{d^3r_1d^3r_2}{V^2}e^{-\beta(U_{ab}^0-\tilde{U}_{ab})}, \tag{2.29}$$

де

$$\tilde{U_{ab}} = \frac{1}{4}\big(\alpha_a+\alpha_b\big)\Big(E^2(\mathbf{r}_1)+E^2(\mathbf{r}_2)\Big) +$$

$$
\begin{aligned}
&+ \quad \frac{1}{4}\gamma\alpha_a\alpha_b\big(\alpha_a+\alpha_b\big)\Phi^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\times \\
&\times \quad \Big(E^\mu(\mathbf{r}_1)E^\nu(\mathbf{r}_2)+E^\mu(\mathbf{r}_2)E^\nu(\mathbf{r}_1)\Big)+ \qquad (2.30)\\
&+ \quad \frac{1}{2}\gamma\alpha_a\alpha_b T^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)E^\mu(\mathbf{r}_1)E^\nu(\mathbf{r}_2).
\end{aligned}
$$

U^0_{ab}– енергія взаємодії двох частинок при відсутності зовнішнього поля. Підставивши (2.27) в (2.26), знайдемо

$$
\begin{aligned}
\beta P^\mu(\mathbf{r}) \quad &= \quad \sum_a \frac{N_a}{Q_1^a}\frac{\delta Q_1}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} - \frac{1}{2}\sum_{a,b} N_a N_b Q_2^{ab}\times \\
&\times \quad \left(\frac{\delta Q_1^a/\delta E^\mu(\mathbf{r})}{\left(Q_1^a\right)^2 Q_1^b} + \frac{\delta Q_1^b/\delta E^\mu(\mathbf{r})}{Q_1^a\left(Q_1^b\right)^2}\right)+ \qquad (2.31)\\
&+ \quad \frac{1}{2}\sum_{a,b}\frac{N_a N_b}{Q_1^a Q_1^b}\frac{\delta Q_2^{ab}}{\delta E^\mu(\mathbf{r})}.
\end{aligned}
$$

Раніше було відзначено, що $\mathbf{P}\sim\mathbf{E}$, тобто в (2.31) достатньо враховувати лише лінійні за зовнішнім полем члени. Вони виникають від функціональних похідних $\delta Q_1^a/\delta E^\mu(\mathbf{r})$, $\delta Q_2^{ab}/\delta E^\mu(\mathbf{r})$. Оскільки, як це видно з (2.28)–(2.30), при $E=0$,

$$
\begin{aligned}
&Q^a_{1|E=0} = 1, \qquad (2.32)\\
&Q^{ab}_{2|E=0} = \int \frac{d^3r_1 d^3r_2}{V^2}\exp\left[-\beta U^0_{ab}(|r_1-r_2|)\right] \equiv \tilde{Q}_2^{ab},
\end{aligned}
$$

то формула (2.31) значно спрощується.

Справді для просторовооднорідної системи у безмежному об'ємі можна використати перетворення трансляції $\mathbf{r}_1=\mathbf{x}+\mathbf{r}_2$. Тоді

$$
\tilde{Q}_2^{ab} = \int \frac{d^3x}{V} e^{-\beta U^0_{ab}(|x|)} \qquad (2.33)
$$

і вектор поляризації можна описати формулою

$$
\begin{aligned}
\beta P^\mu(\mathbf{r}) \quad &= \quad \sum_a N_a \frac{\delta Q_1}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} - \\
&- \quad \frac{1}{2}\sum_{a,b} N_a N_b \tilde{Q}_2^{ab}\left(\frac{\delta Q_1^a}{\delta E^\mu(\mathbf{r})}+\frac{\delta Q_1^a}{\delta E^\mu(\mathbf{r})}\right)+ \qquad (2.34)\\
&+ \quad \frac{1}{2}\sum_{a,b} N_a N_b \frac{\delta Q_2^{ab}}{\delta E^\mu(\mathbf{r})}.
\end{aligned}
$$

Обчислимо функціональні похідні. За означенням

$$
\delta E^\nu(\mathbf{r}')/\delta E^\mu(\mathbf{r}) = \delta_{\mu\nu}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}').
$$

$\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$– дельта -функція Дірака. Вона знімає одне інтегрування за координатами. Отримуємо у лінійному наближенні за $\mathbf{E}$

$$
\frac{\delta Q_1^a}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} = \beta\alpha_a \frac{1}{V}E^\mu(\mathbf{r}), \qquad (2.35)
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\delta Q_2^{ab}}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} \; &= \frac{\beta}{V^2}\int d^3x e^{-\beta U^0_{ab}(\mathbf{x})}\Big\{(\alpha_a+\alpha_b)\left[\delta_{\mu\nu}+\gamma\alpha_a\alpha_b\Phi^{\mu\nu}(\mathbf{x})\right]E^\mu(\mathbf{r})+ \\
&+ \quad \gamma\alpha_a\alpha_b T^{\mu\nu}(\mathbf{x})E^\mu(\mathbf{r}+\mathbf{x})\Big\}. \qquad (2.36)
\end{aligned}
$$

Тут враховано, що при $V\to\infty$

$$
\int_V d^3r'\phi(|r-r'|) = \int_V d^3r'\phi(|r'|).
$$

Підставивши (2.35), (2.36) у формулу (2.34), знайдемо

$$
\begin{aligned}
P^\mu(\mathbf{r}) \quad &= \quad \sum_a \frac{N_a}{V}\alpha_a E^\mu(\mathbf{r}) + \qquad (2.37)\\
&+ \quad \frac{1}{2}\sum_{ab}\frac{N_a N_b}{V^2}(\alpha_a+\alpha_b)\gamma\alpha_a\alpha_b\int d^3x e^-\beta U^0_{ab}\Phi^{\mu\nu}(\mathbf{x})E^\nu(\mathbf{r})\\
&+ \quad \frac{1}{2}\sum_{ab}\frac{N_a N_b}{V^2}\gamma\alpha_a\alpha_b\int d^3x e^-\beta U^0_{ab}T^{\mu\nu}(\mathbf{x})E^\nu(|\mathbf{r}-\mathbf{x}|).
\end{aligned}
$$

Останній доданок тут свідчить про нелокальний характер $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, тобто значення вектора поляризації в точці $\mathbf{r}$ залежить не лише від напруженості зовнішнього поля в цій точці, але і від його напруженості в усіх інших точках простору. Якщо ефектом нелокальності знехтувати, то в (2.37) можна покласти $E^\nu(|\mathbf{r}-\mathbf{x}|)\approx E^\nu(\mathbf{r})$. Оскільки має місце очевидна рівність

$$
\int d^3x\, x^\mu x^\nu(\ldots|x|\ldots) = \frac{1}{3}\delta_{\mu\nu}\int d^3x\, x^2(\ldots|x|\ldots),
$$

то, враховуючи вигляд $T^{\mu\nu}(\mathbf{x})$ бачимо, що останній інтеграл в (2.37) дорівнює нулеві. Він дорівнює нулеві і у випадку постійного зовнішнього поля. Отже, в такому наближенні в (2.37) залишається лише перші два доданки. Домножимо (2.37)на $\frac{4\pi}{3}$, врахуємо позначення (2.13) і виділимо окремо член з $a = b$. Легко переконатись, що після цього вектор поляризації буде описуватись формулою

$$\frac{4\pi}{3}P^{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_a \eta_a \left\{ \delta_{\mu\nu} + \frac{N_a}{V}\gamma\alpha^2 \int d^3x e^{-\beta U^0_{aa}(\mathbf{x})}\Phi^{\mu\nu}(\mathbf{x}) \right\} E^{\nu}(\mathbf{r}) +$$
$$+ \sum_{a<b} \gamma\alpha_a\alpha_b \left(\eta_a \frac{N_b}{V} + \eta_b \frac{N_a}{V} \right) \int d^3x e^{-\beta U^0_{ab}(\mathbf{x})}\Phi^{\mu\nu}(\mathbf{x})E^{\nu}(\mathbf{r}). \quad (2.38)$$

Представимо формулу (2.38) дещо інакше. Зважаючи на вигляд тензора $\Phi^{\mu\nu}(\mathbf{r})$, бачимо, що

$$\begin{aligned} \int_V d^3x\, \Phi^{\mu\nu}(|\mathbf{x}|) &= 2\delta_{\mu\nu} \int_V \frac{d^3x}{x^6}(\ldots|x|\ldots) = \\ &= 8\pi\delta_{\mu\nu} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^4}(\ldots|x|\ldots). \end{aligned}$$

Легко переконатись, що тоді (2.38) можна подати у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}(\mathbf{r}) &= \sum_a \eta_a \left(1 + 6\eta_a\gamma\alpha_a I_{aa}\right) \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \\ &+ \sum_{a<b} 6\gamma\eta_a\eta_b(\alpha_a + \alpha_b)I_{ab}\mathbf{E}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.39)$$

де

$$I_{ab} = \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^4} e^{-\beta U^0_{ab}(\mathbf{x})}. \quad (2.40)$$

2.3. Діелектрична проникність суміші

Для знаходження діелектричної проникності ε суміші потрібно підставити (2.39) в (1.2). Написавши (2.39) у вигляді $\frac{4\pi}{3}\mathbf{P} = \Gamma\mathbf{E}$, знайдемо

$$\varepsilon - 1 = \frac{3\Gamma}{1-\Gamma}.$$

Тобто для діелектричної проникності отримуємо формулу типу Клаузіуса–Мосотті

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \Gamma.$$

Взявши до уваги явний вигляд функції Γ, будемо мати

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \sum_a \eta_a \Big(1 + 6\eta_a\gamma\alpha_a I_{aa}\Big) + \sum_{a<b} 6\gamma\eta_a\eta_b(\alpha_a + \alpha_b)I_{ab}, \quad (2.41)$$

де I_{aa}, I_{ab} визначаються згідно з (2.40). Перший доданок в (2.41) виражається через діелектричну проникність частинок a-го сорту:

$$\eta_a \Big(1 + 6\eta_a\gamma\alpha_a I_{aa}\Big) = \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2}. \quad (2.42)$$

Другий доданок відображає вплив на значення ε частинок різних сортів. Таким чином, діелектричну проникність суміші можемо описати формулою

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \sum_a \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2} + \sum_{a<b} 6\gamma\eta_a\eta_b(\alpha_a + \alpha_b)I_{ab}. \quad (2.43)$$

Це співвідношення можна записати і так:

$$\frac{1}{3}(\varepsilon + 2) = \left[1 - \sum_a \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2} - \sum_{a<b} 6\gamma\eta_a\eta_b(\alpha_a + \alpha_b)I_{ab}\right]^{-1}. \quad (2.44)$$

Розглянемо детальніше двосортну суміш. Формули (2.43) і (2.44) набувають вигляду

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} &= \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} + \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} + 6\gamma\eta_1\eta_2(\alpha_1 + \alpha_2)I_{12}, \quad (2.45) \\ \frac{1}{3}(\varepsilon + 2) &= \left[1 - \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} - 6\gamma\eta_1\eta_2(\alpha_1 + \alpha_2)I_{12}\right]^{-1}. \end{aligned}$$

Зауважимо, що коли обидва сорти однакові то $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, $I_{11} = I_{22} = I_{12} = I$. Беручи до уваги співвідношення (2.42), легко переконатись, що у цьому випадку наприклад першу з формул (2.45) можна подати так:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \bar{\eta}(1 + 6\bar{\gamma}\bar{\eta}\alpha I) \quad (2.46)$$

де

$$\bar{\eta} = \frac{N_1 + N_2}{V}\frac{4\pi}{3}\alpha = \eta_1 + \eta_2, \quad \bar{\gamma} = \Big[(1-\bar{\eta})(1+2\bar{\eta})\Big]^{-1}.$$

Тобто (2.46) визначає діелектричну проикність системи з $N_1 + N_2$ однакових частинок. Це свідчить про самоузгодженість застосовуваних нами наближень при розрахунку ε.

Ми хочемо тепер виразити діелектричну проникність ε суміші через діелектричні проникності ε_1, ε_2 її компонент. Очевидно для цього потрібно у формулах (2.45) доданок пропорційний I_{12} визначити через ε_1, ε_2. Перепишемо його у вигляді

$$6\gamma I_{12}\eta_1\eta_2(\alpha_1+\alpha_2) = 6\gamma I_{12}\left(\frac{\eta_1^2}{n_1}\eta_2 + \frac{\eta_2^2}{n_2}\eta_1\right) \equiv \Delta_{12}, \tag{2.47}$$

де $n_1 = \frac{4\pi}{3}\frac{N_1}{V}$, $n_2 = \frac{4\pi}{3}\frac{N_2}{V}$– помножені на $\frac{4\pi}{3}$ густини частинок першого і другого сортів. Величини η_1, η_2 визначаються з рівняння (2.42). Подібно до (2.47) його можна подати у вигляді

$$\eta_a + 6\gamma I_{aa}\frac{1}{n_a}\eta_a^3 = \epsilon_a, \tag{2.48}$$

де

$$\epsilon_a = \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2}, \quad a = 1, 2.$$

Це кубічне рівняння. Оскільки його коефіцієнти дійсні, а дискримінант від'ємний, то воно має лише один дійсний корінь. Згідно з формулами Кардано знайдемо:

$$\eta_a = \epsilon_a\kappa_a, \tag{2.49}$$
$$\kappa_a = \frac{3}{2}\Big(A_a\Big)^{1/3}\left\{\Big(1+\sqrt{1+A_a}\Big)^{1/3} + \Big(1-\sqrt{1+A_a}\Big)^{1/3}\right\} \tag{2.50}$$

де

$$A_a = \frac{2n_a}{81\gamma I_{aa}}\frac{1}{\epsilon_a^2}. \tag{2.51}$$

Цей вираз потрібно підставити в (2.47) і отриманий результат підставити в формули (2.45). Таким чином ми визначимо ε як функцію від ε_1, ε_2 та n_1, n_2. Отримуємо

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \Delta_{12}, \tag{2.52}$$

або

$$\frac{1}{3}(\varepsilon + 2) = \left[1 - \epsilon_1 - \epsilon_2 - \Delta_{12}\right]^{-1}. \tag{2.53}$$

де

$$\Delta_{12} = 6\gamma I_{12}\epsilon_1\epsilon_2\kappa_1\kappa_2\left(\frac{1}{n_1}\epsilon_1\kappa_1 + \frac{1}{n_2}\epsilon_2\kappa_2\right). \tag{2.54}$$

Для газоподібних і рідинних систем знайдені співвідношення можна дещо спростити. Оцінимо значення коефіцієнта A на прикладі моделі твердих сфер діаметром σ. Обчисливши I, знайдемо

$$A = \frac{8\pi}{81\gamma\epsilon^2}\frac{N}{V}\sigma^3. \tag{2.55}$$

Для рідин характерні значення параметрів, які містяться в (2.45), є такими $\frac{N}{V}\sigma^3 \sim 0,2 - 0,84$; $\epsilon \sim 1,3 - 3$; $\gamma \simeq 1$. Бачимо, що значення коефіцієнта A змінюється в межах від 10 до 60. Аналогічні оцінки справедливі і для моделей із взаємодією Ленарда-Джонса. Тобто для рідкого стану $a > 1$. Тому вираз у фігурних дужках формули (2.50) можна розвинути в ряд Тейлора за степенями $1/A$. Враховуючи лише перші два члени розкладу, знаходимо

$$\kappa_a = 1 - \frac{1}{3A_a}. \tag{2.56}$$

Таким чином, для неполярних рідин

$$\eta_a \simeq \epsilon_a\left(1 - \frac{27\gamma I_{aa}}{2n_a}\epsilon_a^2\right). \tag{2.57}$$

2.4. Двосортна суміш твердих кульок

Розглянемо модельну систему суміші твердих кульок з діаметрами σ_1, σ_2. Згідно (2.40)

$$I_{aa} = \frac{1}{3\sigma_a^3}. \tag{2.58}$$

Тоді

$$\frac{6\gamma I_{aa}}{n_a} = \frac{3\gamma}{2\pi}\Bigg/\frac{N_a}{V}\sigma_a^3. \tag{2.59}$$

Використавши це в (2.48), отримуємо формулу для визначення діелектричної проникності системи частинок a-го сорту:

$$\epsilon_a = \eta_a + \frac{3\gamma}{2\pi}\Big(\frac{N_a}{V}\sigma_a^3\Big)^{-1}\eta_a^3, \;\; (a = 1, 2). \tag{2.60}$$

При взаємодії різних сортів кульок звичайно покладають [5] $\sigma_{ab} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$. З (2.40) знаходимо

$$I_{12} = \frac{3}{8}\frac{1}{(\sigma_1 + \sigma_2)^3}. \tag{2.61}$$

Покладемо $\sigma_2 = s\sigma_1$. Тоді будемо мати

$$\frac{6\gamma I_{12}}{n_1} = \frac{12\gamma}{\pi}\left[(1+s)^3 \frac{N_1}{V}\sigma_1^3\right]^{-1}, \tag{2.62}$$
$$\frac{6\gamma I_{12}}{n_2} = \frac{12\gamma}{\pi}\left[\left(1+\frac{1}{s}\right)^3 \frac{N_2}{V}\sigma_2^3\right]^{-1}.$$

Отже коефіцієнт Δ_{12} визначаємо формулою

$$\begin{aligned}\Delta_{12} &= \frac{12\gamma}{\pi}\left\{\epsilon_1^2\kappa_1^2\epsilon_2\kappa_2\left[(1+s)^3\frac{N_1}{V}\sigma_1^3\right]^{-1} + \right.\\ &+ \left.\epsilon_2^2\kappa_2^2\epsilon_1\kappa_1\left[\left(1+\frac{1}{s}\right)^3\frac{N_2}{V}\sigma_2^3\right]^{-1}\right\}.\end{aligned} \tag{2.63}$$

Підставивши отримані співвідношення в (2.52), (2.53) отримуємо формули для діелектричної проникності суміші твердих кульок в наближенні хаотичних фаз.

3. Розрахунок діелектричної сприйнятливості шляхом інтегрального перетворення і введення додаткових ступенів вільності

3.1. Система неполярних частинок з різною поляризованістю

Розглянемо тепер інший спосіб обчислення діелектричної проникності суміші. У працях [3], [2] було показано, що процедури розв'язування системи рівнянь, з яких визначають індуковані дипольні моменти можна уникнути введенням у конфігураційний інтеграл неполярногодіелектрика додаткових ступенів вільності. У цих працях ми розглядали односортну систему. Покажемо, що аналогічний підхід може бути застосований у випадку багатосортних систем.

Нам зручно спочатку розглянути систему N неполярних частинок з різною поляризованістю $\alpha_i (i = 1, 2, \ldots, N)$. При накладанні зовнішнього електричного поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ частинки поляризуються. Їх індуковані електричні дипольні моменти $\mathbf{d}_i$ визначаються системою $3N$ рівнянь

$$d_i^\mu = \alpha_i \left(E^\mu(\mathbf{r_i}) + \sum_{j(j\neq i)} T^{\mu\,\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')d_j^\nu\right). \tag{3.1}$$

Другий доданок (3.1) має зміст напруженості електростатичного поля індукованих дипольних моментів. Тензор $T^{\mu\,\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ визначається формулою (2.1). Легко переконатись , що рівняння (3.1) можна переписати у вигляді

$$\sum_j \left(\frac{1}{\alpha_i}\delta_{ij}\delta_{\mu\ \nu} - T_{ij}^{\mu\,\nu}\right) d_j^\nu = E^\mu(\mathbf{r}_j), \tag{3.2}$$
$$T_{ij}^{\mu\,\nu} \equiv T^{\mu\,\nu}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j), \quad E_j^\mu \equiv E^\mu(\mathbf{r}_j), \quad T_{ii}^{\mu\,\nu} = 0,$$

або в матричній формі

$$\left[\alpha^{-1} - \mathbf{T}\right][\mathbf{d}] = [\mathbf{E}]. \tag{3.3}$$

де $\left[\alpha^{-1}\right]$–діагональна матриця з елементами α_i^{-1}.

Розв'язок рівняння (3.3) представимо так:

$$[\mathbf{d}] = [\mathbf{B}][\mathbf{E}], \tag{3.4}$$

де $[\mathbf{B}]$– матриця обернена до матриці $\left[\alpha^{-1} - \mathbf{T}\right]$, тобто

$$[\mathbf{B}]\left[\alpha^{-1} - \mathbf{T}\right] = [\mathbf{I}], \tag{3.5}$$

$[\mathbf{I}]$– одинична матриця.

Таким чином, індуковані зовнішнім полем дипольні моменти можемо описати формулою

$$d_j^\mu = \sum_l B_{jl}^{\mu\,\nu} E^\nu(\mathbf{r}_l), \tag{3.6}$$

де елементи $B_{jl}^{\mu\nu}$ матриці $[\mathbf{B}]$, як це видно з (3.2)–(3.5), визначаються з рівнянь

$$\sum_l B_{jl}^{\nu\,\sigma}\left(\frac{1}{\alpha_l}\delta_{li}\delta_{\sigma\,\mu} - T_{li}^{\sigma\,\mu}\right) = \delta_{ij}\delta_{\mu\,\nu}. \tag{3.7}$$

Отже густину індукованих дипольних моментів можемо представити у вигляді

$$D^\mu(\mathbf{r}) = \sum_{j,l} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) B^{\mu\,\nu}_{jl} E^\sigma(\mathbf{r}_l). \tag{3.8}$$

Вектор поляризації $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ є середнім значенням $\mathbf{D}(\mathbf{r})$. Оскільки $\mathbf{E} \sim \mathbf{D}$, то усереднення можна виконати за гіббсівським розподілом системи частинок при відсутності зовнішнього поля. Тобто вектор поляризації визначається співвідношенням

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\bar{Q}_N} \int \frac{d^{3N}r}{V^N} \mathbf{D}(\mathbf{r}) e^{-\beta\phi^0(\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N)}, \tag{3.9}$$

де $\phi^0(\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N)$– енергія взаємодії частинок при відсутності зовнішнього поля, β^{-1}– статистична температура ,

$$\bar{Q}_N = \int \frac{d^{3N}r}{V^N} e^{-\beta\phi^0(\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N)} \tag{3.10}$$

– конфігураційний інтеграл системи. Використавши (3.8), знайдемо

$$P^\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{\bar{Q}_N} \int \frac{d^{3N}r}{V^N} \sum_{i,l} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) B^{\mu\nu}_{jl} E^\nu(\mathbf{r}_l) e^{-\beta\phi^0(\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N)}, \tag{3.11}$$

де $B^{\mu\nu}_{jl}$ є розв'язком системи рівнянь (3.7).

3.2. Твірний функціонал для вектора поляризації

Безпосередній розрахунок інтеграла (3.11) доволі складний. Вище такі розрахунки для суміші проведені у наближенні хаотичних фаз. У такому наближені отримані формули для діелектричних проникностей. Тут ми хочемо уникнути процедури розв'язування рівнянь (3.7). Ми покажемо, що цього можна досягнути введенням в конфігураційний інтеграл системи додаткових ступенів вільності, зумовлених поляризацією частинок.

Уведемо функцію

$$\Phi(\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{j,l} B^{\mu\,\nu}_{jl} E^\mu(\mathbf{r}_j) E^\nu(\mathbf{r}_l). \tag{3.12}$$

Оскільки, як це видно із співвідношень попереднього розділу, $B^{\mu\nu}_{jl} = B^{\nu\mu}_{lj}$, то густину індукованих дипольних моментів $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ можна отримати функціональним диференціюванням Φ за зовнішнім полем, а

саме

$$D^\mu(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} \Phi(\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N). \tag{3.13}$$

Зручно покласти

$$D^\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{\beta} \frac{\delta}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} e^{\beta\Phi}, \tag{3.14}$$

пам'ятаючи, що після функціонального диференціювання потрібно зберегти лише лінійні за $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ члени. Підставивши (3.14) в (3.9), знайдемо

$$P^\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{\beta\tilde{Q}_N} \frac{\delta Q_N}{\delta E^\mu(\mathbf{r})}, \tag{3.15}$$

де

$$Q_N = \int \frac{d^{3N}r}{V^N} e^{-\beta\tilde{\Phi}(\mathbf{r}_1,\ldots\mathbf{r}_N)}, \tag{3.16}$$

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{r}_1,\ldots\mathbf{r}_N) = \Phi^0(\mathbf{r}_1,\ldots\mathbf{r}_N) - \Phi(\mathbf{r}_1,\ldots\mathbf{r}_N). \tag{3.17}$$

Очевидно, що функціонал Q_N можемо трактувати як конфігураційний інтеграл системи N частинок різної поляризованості у зовнішньому електростатичному полі. Оскільки, як це видно з (3.12), (3.16), (3.17) Q_N не містить лінійних за $\mathbf{E}$ членів, то у формулі (3.15) $\tilde{Q}_N$ можна замінити на Q_N. Таким чином отримуємо

$$P^\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{\beta} \frac{\delta}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} \ln Q_N. \tag{3.18}$$

Розглянемо Q_N. Покажемо, що врахування явного вигляду коефіцієнтів $B^{\mu\nu}_{jl}$, тобто розв'язків рівнянь (3.7), еквівалентне розширенню конфігураційного простору частинок. Використаємо для цього гаусівське перетворення

$$\int dx_1\ldots dx_n \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{i,j} a_{ij}x_ix_j + \sum_i c_ix_i\right\} = \tag{3.19}$$

$$= \left[\frac{(2\pi)^N}{\det|a_{ij}|}\right]^{1/2} \exp\left\{\frac{1}{2}\sum_{i,j} a^{-1}_{ij} c_ic_j\right\},$$

де a_{ij}–елементи симетричної матриці $[\mathbf{a}]$, a_{ij}^{-1} –елементи оберненої матриці $[\mathbf{a}]^{-1}$;тобто

$$\sum_j a_{ij} a_{jl}^{-1} = \delta_{il}.$$

Стосовно до нашого випадку, формулу (3.19) потрібно представити у вигляді

$$\exp\left\{\frac{\beta}{2}\sum_{j,l} B_{jl}^{\mu\,\nu} E^{\mu}(\mathbf{r}_j) E^{\nu}(\mathbf{r}_l)\right\} = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{3N/2} \left[\det\left|\left(B^{-1}\right)_{jl}^{\mu\,\nu}\right|\right]^{1/2} \times$$
$$\times \int d^{3N}p \, \exp\left\{\frac{-\beta}{2}\sum_{j,l}\left(B^{-1}\right)_{jl}^{\mu\,\nu} p_j^{\mu} p_l^{\nu} - \beta \sum_j p_j^{\mu} E^{\mu}(\mathbf{r}_j)\right\} \equiv e^{\beta\Phi}.$$

Оскільки, $\left[\mathbf{B}\right]^{-1} = \left[\alpha^{-1} - \mathbf{T}\right]$, то можемо записати

$$e^{\beta\Phi} = \exp\frac{\beta}{2}\sum_{j,l} B_{jl}^{\mu\nu} E^{\mu}(\mathbf{r}_j) E^{\nu}(\mathbf{r}_l) =$$
$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3N/2} \left[\det\left[\alpha^{-1} - \mathbf{T}\right]_{jl}^{\mu\nu}\right]^{1/2} \int d^{3N}p \qquad (3.20)$$
$$\exp\left\{-\frac{\beta}{2}\sum_{j,l}\left[\alpha^{-1} - \mathbf{T}\right]_{jl}^{\mu\nu} p_j^{\mu} p_l^{\nu} - \beta\sum_j p_j^{\mu} E^{\mu}(\mathbf{r}_j)\right\}.$$

Зважаючи на вигляд матриці $\left[\alpha^{-1} - \mathbf{T}\right]$, знайдемо, що

$$e^{\beta\Phi} = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{3N/2}\left(\prod_j \frac{1}{\alpha_j^{3/2}}\right)\left[\det\left(\delta_{jl}\delta_{\mu\nu} - \alpha_j T_{jl}^{\mu\nu}\right)\right]^{1/2} \times (3.21)$$
$$\times \int d^{3N}p \, \exp\left\{-\frac{\beta}{2}\sum_j \frac{p_j^2}{\alpha_j} + \sum_{j\neq l} T_{jl}^{\mu\nu} p_j^{\mu} p_l^{\nu} - \beta\sum_j p_j^{\mu} E^{\mu}(\mathbf{r}_j)\right\}.$$

Отже, подібно до системи однакових частинок [3] конфігураційний інтеграл системи різних частинок можна описати формулами

$$Q_N = \int d\Gamma_N e^{-\beta\left(\Phi^0 + \Phi'\right)},$$

$$d\Gamma_N = \Big[\prod_j^N \frac{1}{V}\left(\frac{\beta}{2\pi\alpha_j}\right)^{3/2}\Big] D_N^{1/2}\, d^{3N}p\, d^{3N}r,$$
$$D_N = \det\left|\delta_{ij}\delta_{\mu\,\nu} - \alpha T_{ij}^{\mu\,\nu}\right|, \qquad (3.22)$$
$$\Phi' = \sum_j^N \frac{p_j^2}{2\alpha} - \sum_j^N \left(\mathbf{p}_j \mathbf{E}(\mathbf{r}_j)\right) - \frac{1}{2}\sum_{j,l=1\,(j\neq l)}^N T_{il}^{\mu\,\nu} p_j^{\mu} p_l^{\nu}.$$

Ці співвідношення можна записати ще інакше. Використаємо для цього формулу, яка виконується для визначника безмежного порядку:

$$\det\left[\mathbf{I} + \mathbf{A}\right] = \exp\, Sp\, \ln\left(\mathbf{I} + \hat{\mathbf{A}}\right) = \qquad (3.23)$$
$$= \exp\left\{\sum_a A_{aa} - \frac{1}{2}\sum_{a,b} A_{ab}A_{ba} + \frac{1}{3}\sum_{abc} A_{ab}A_{bc}A_{ca}\ldots\right\},$$

де $\hat{\mathbf{A}}$–оператор, який співставляється матриці $[\mathbf{A}]$, A_{ab}–матричні елементи, **Sp** означає суму діагональних елементів. У термодинамічній границі $N \to \infty$. Тому формулу (3.23) можна застосувати для обчислення D_N. Діагональні елементи матриці $\left[\alpha\mathbf{T}\right]$ дорівнюють нулеві. Обмежимось врахуванням лише головних за поляризованістю α_i членів. Отримуємо

$$D_N \approx \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\alpha_j T_{jl}^{\mu\,\nu}\alpha_l T_{lj}^{\nu\,\mu}\right\}. \qquad (3.24)$$

Оскільки, як це випливає з (2.1) $T^{\mu\nu}T^{\nu\mu} = 6/r^6$, то

$$D_N \approx \exp\left\{-3\sum_{j\neq l}\frac{\alpha_j\alpha_l}{\left|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l\right|^6}\right\}. \qquad (3.25)$$

У такому наближенні формули (3.22) набувають вигляду

$$Q_N = \int d\gamma_N e^{-\beta\left(\Phi_0 + \Phi' + \Phi''\right)},$$
$$d\gamma = \frac{1}{V^N}\Big[\prod_{j=1}^N\left(\frac{\beta}{2\pi\alpha_j}\right)^{3/2}\Big] d^{3N}p\, d^{3N}r, \qquad (3.26)$$
$$\Phi'' = \frac{3}{2\beta}\sum_{j\neq l}\frac{\alpha_j\alpha_l}{r_{jl}^6}.$$

$\beta\tilde{\Phi}$ має вигляд ван-дер-ваальсівської взаємодії. Оскільки $\tilde{\Phi} > 0$, то внаслідок поляризації взаємодія Ван-дер-ваальса послаблюється.

3.3. Розрахунок Q_N

Нам потрібно тепер обчислити конфігураційний інтеграл системи (3.22) або (3.26). Як відомо [4, 5], для систем з короткодіючими взаємодіями (а взаємодії Φ^0, Φ'' є такими) найбільш простим способом розрахунку Q_N є майєрівські групові розвинення. Додаткова взаємодія Φ' у формулах (3.22), (3.26) пропорційна $1/r^3$. Такі взаємодії не є короткосяжними і у загальному випадку вже другий груповий інтеграл логарифмічно розбігається. Дипольна взаємодія є винятком. Через її специфічний тензорний характер об'ємний інтеграл від $T^{\mu\nu}(\mathbf{r})$ дорівнює нулеві. Отже, групові інтеграли є збіжними. Тому майерівські групові розвинення можна застосувати і за наявності дипольної взаємодії [2].

Якщо, обмежитись врахуванням лише другого віріального коефіцієнта, то конфігураційний інтеграл системи N однакових частинок у зовнішньому полі можна означити формулою [3]

$$Q_N = Q_1^N \exp\left\{\frac{N^2}{2}\left(\frac{Q_2}{Q_1^2} - 1\right)\right\}, \tag{3.27}$$

де Q_1 і Q_2– конфігураційні інтеграли однієї і двох частинок.

Ми розглядаємо систему з N різних частинок. У цьому випадку співвідношення (3.27) потрібно представити у вигляді

$$Q_N = \prod_{i=1}^{N} Q_1^{(i)} \exp\left[\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}\sum_{l=1}^{N}\left(\frac{Q_2^{(jl)}}{Q_1^{(j)}Q_1^{(l)}} - 1\right)\right]. \tag{3.28}$$

Обчислимо одно- і двочастинкові інтеграли $Q_1^{(i)}, Q_2^{(jl)}$. Згідно з (3.22) запишемо

$$Q_1^{(i)} = \left(\frac{\beta}{2\pi\alpha_i}\right)^{(3/2)} \frac{1}{V}\int d^3p\, d^3r\, \exp\left\{-\beta\left[\frac{p^2}{\alpha_i} - \Big(\mathbf{p}\,\mathbf{E}(\mathbf{r})\Big)\right]\right\}. \tag{3.29}$$

Розглянемо тепер двочастинковий інтеграл. З (3.22) бачимо, що

$$Q_2^{(1,2)} = \left(\frac{\beta}{2\pi\alpha_1}\right)^{3/2}\left(\frac{\beta}{2\pi\alpha_2}\right)^{3/2}\frac{1}{V^2}\int d^3p_1 d^3p_2 d^3r_1 d^3r_2\, D_2^{1/2}\, e^{-\beta\Phi_{12}^0} \times$$
$$\exp\left\{-\beta\left[\frac{p_1^2}{2\alpha_1} + \frac{p_2^2}{2\alpha_2} - T_{12}^{\mu\nu}p_1^\mu p_2^\nu - \Big(\mathbf{p}_1\,\mathbf{E}(\mathbf{r}_1)\Big) - \Big(\mathbf{p}_2\,\mathbf{E}(\mathbf{r}_2)\Big)\right]\right\}. \tag{3.30}$$

Після заміни змінних $\mathbf{p}_1 \to \sqrt{\alpha_1}\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2 \to \sqrt{\alpha_2}\mathbf{p}_2$ інтеграл за дипольними моментами набуває вигляду

$$\left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^3 \int d^3p_1 d^3p_2 \exp\Bigg\{\beta\Big[\frac{p_1^2}{2} + \frac{p_2^2}{2}\tilde{T}_{12}^{\mu\nu}p_1^\mu p_2^\nu -$$
$$\Big(\mathbf{p}_1\,\tilde{\mathbf{E}}_1\Big) - \Big(\mathbf{p}_2\,\tilde{\mathbf{E}}_2\Big)\Big]\Bigg\} \equiv S(\tilde{\mathbf{E}}_1, \tilde{\mathbf{E}}_2), \tag{3.31}$$
$$\tilde{T}_{12}^{\mu\nu} = \sqrt{\alpha_1\alpha_2}\,T_{12}^{\mu\nu}, \quad \tilde{\mathbf{E}}_1 = \sqrt{\alpha_1}\,\mathbf{E}(\mathbf{r}_1), \quad \tilde{\mathbf{E}}_2 = \sqrt{\alpha_2}\,\mathbf{E}(\mathbf{r}_2).$$

Інтеграл гаусівський, однак обчислення досить громіздкі. Результат розрахунків можна описати формулами

$$S(\tilde{\mathbf{E}}_1, \tilde{\mathbf{E}}_2) = D_2^{-1/2}e^{\beta U_{12}}, \tag{3.32}$$

$$\begin{aligned} U_{12} &= \frac{1}{2}B_{12}^{\mu\nu}\Big(\alpha_1 E^\mu(\mathbf{r}_1)E^\nu(\mathbf{r}_1) + \alpha_2 E^\mu(\mathbf{r}_2)E^\nu(\mathbf{r}_2)\Big) + \\ &+ \bar{B}_{12}^{\mu\nu}\sqrt{\alpha_1\alpha_2}E^\mu(\mathbf{r}_1)E^\nu(\mathbf{r}_2), \end{aligned} \tag{3.33}$$

де

$$\begin{aligned} B_{12}^{\mu\nu} &= B_{21}^{\mu\nu} = \frac{\ell_{\mu\nu}^{||}}{1 - \alpha_1\alpha_2\left(T^{||}\right)^2} + \frac{\ell_{\mu\nu}^{\perp}}{1 - \alpha_1\alpha_2\left(T^{\perp}\right)^2}, \equiv \bar{B}^{\mu\nu}, \\ \bar{B}_{12}^{\mu\nu} &= \ell_{\mu\nu}^{||}\frac{\sqrt{\alpha_1\alpha_2}\,T^{||}}{1 - \alpha_1\alpha_2\left(T^{||}\right)^2} + \ell_{\mu\nu}^{\perp}\frac{\sqrt{\alpha_1\alpha_2}\,T^{\perp}}{1 - \alpha_1\alpha_2\left(T^{\perp}\right)^2}, \\ T^{||} &= \frac{2}{r^3}, \quad T^{\perp} = -\frac{1}{r^3}, \quad r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \\ \ell_{\mu\nu}^{||} &= n_\mu n_\nu, \quad \ell_{\mu\nu}^{\perp} = \delta_{\mu\nu} - n_\mu n_\nu, \quad \mathbf{n} = \mathbf{r}/r. \end{aligned} \tag{3.34}$$

Підставимо (3.32) у (3.30). Визначник D_2 скорочується. Отже двочастинковий конфігураційний інтеграл різних неполярних частинок у зовнішньому електростатичному полі можна подати у вигляді

$$Q_2^{(1,2)} = \int \frac{d^3r_1 d^3r_2}{V^2} e^{-\beta\Phi_{12}^0 + \beta U_{12}}, \tag{3.35}$$

де Φ_{12}^0– енергія взаємодії двох частинок, а U_{12} – додаткова енергія взаємодії, зумовлена поляризацією. Очевидно, що для $Q_2^{(j,l)}$ достатньо індекси $1, 2$ у показнику експоненти (3.35) замінити на j, l.

3.4. Вектор поляризації

Вектор поляризації $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ отримуємо функціональним диференціюванням конфігураційного інтеграла системи за зовнішнім полем $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Як видно з (3.18),(3.28) у наближенні другого віріального коефіцієнта отримаємо

$$\begin{aligned}\beta P^\mu(\mathbf{r}) &= \sum_i \frac{1}{Q_1^{(i)}} \frac{\delta Q_1^{(i)}}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} - \\ &- \frac{1}{2}\sum_{j,l} \frac{Q_2^{(j,l)}}{Q_1^{(j)}Q_1^{(l)}}\Big[\frac{1}{Q_1^{(j)}}\frac{\delta Q_1^{(j)}}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} + \frac{1}{Q_1^{(l)}}\frac{\delta Q_1^{(l)}}{\delta E^\mu(\mathbf{r})}\Big] + \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{j,l}\frac{1}{Q_1^{(j)}Q_1^{(l)}}\frac{\delta Q_2^{(jl)}}{\delta E^\mu(\mathbf{r})}.\end{aligned} \tag{3.36}$$

Ми вже зазначали раніше, що при розрахунку вектора $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ потрібно враховувати лише лінійні за $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ члени. Вони отримуються з доданків пропорційних до функціональних похідних. Як видно з (3.29) достатньо покласти

$$\frac{1}{Q_1^{(i)}}\frac{\delta Q_1^{(i)}}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} = \beta\frac{\alpha_i}{V}E^\mu(\mathbf{r}). \tag{3.37}$$

Аналогічно можна показати, що у лінійному за $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ наближенні

$$\begin{aligned}\frac{\delta Q_2^{(jl)}}{\delta E^\mu(\mathbf{r})} =& \beta\int\frac{d^3r'}{V^2}e^{-\beta\Phi_{jl}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}B_{jl}^{\mu\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\alpha_j+\alpha_l)E^\nu(\mathbf{r}) + \\ &+ 2\beta\sqrt{\alpha_j\alpha_l}\int\frac{d^3r'}{V^2}e^{-\beta\Phi_{jl}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\bar{B}_{jl}^{\mu\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')E^\nu(\mathbf{r}').\end{aligned} \tag{3.38}$$

Підставивши (3.37),(3.38) у (3.36) отримуємо наступну формулу для вектора поляризації системи різних неполярних частинок

$$\begin{aligned}P^\mu(\mathbf{r}) &= \sum_1\frac{\alpha_i}{V} - \frac{1}{2}\sum_{j,l}(\alpha_j+\alpha_l)\frac{1}{V^2}\int d^3x e^{-\beta\Phi_{jl}(x)}E^\mu(\mathbf{r}) + \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{j,l}(\alpha_j+\alpha_l)\frac{1}{V^2}\int d^3x e^{-\beta\Phi_{jl}(x)}B_{jl}^{\mu\nu}E^\nu(\mathbf{r}) + \\ &+ \sum_{jl}\sqrt{\alpha_j\alpha_l}\frac{1}{V^2}\int d^3x e^{-\beta\Phi_{jl}(x)}\bar{B}_{jl}^{\mu\nu}E^\nu(\mathbf{r}-\mathbf{x}),\end{aligned} \tag{3.39}$$

де тензори $B_{jl}^{\mu\nu}, B_{jl}^{\bar{\mu}\nu}$ визначаються формулами(3.34), якщо в них α_1, α_2 замінити на α_j, α_l.

Будемо нехтувати ефектами нелокальності, вважаючи, що середній індукований дипольний момент залежить лише від величини зовнішнього поля в тій точці, де він знаходиться. Тоді в (3.39) можна покласти $E^\nu(\mathbf{r}-\mathbf{x}) \simeq E^\nu(\mathbf{r})$. Використаємо також очевидну рівність

$$\int d^3x\frac{x_\mu x_\nu}{x^2}\big(\ldots|x|\ldots\big) = \frac{1}{3}\delta_{\mu\nu}\int d^3x\big(\ldots|x|\ldots\big).$$

Тобто, при нехтуванні нелокальністю формулу (3.39) можна подати у вигляді

$$\begin{aligned}P^\mu(\mathbf{r}) =& \sum_i\frac{\alpha_i}{V}\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \\ &+ \sum_{jl}\int\frac{d^3x}{V}e^{-\beta\Phi^0_{jl}(x)}\frac{\sqrt{\alpha_j\alpha_l}}{V}\frac{1}{3}\Big[\bar{B}^{\parallel}_{jl}(x) + 2\bar{B}^{\perp}_{jl}(x)\Big]\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \\ &+ \sum_{jl}\int\frac{d^3x}{V}e^{-\beta\Phi^0_{jl}(x)}\frac{\alpha_j+\alpha_l}{2V}\Big[\frac{1}{3}B^{\parallel}_{jl}(x) + \frac{2}{3}B^{\perp}_{jl}(x) - 1\Big]\mathbf{E}(\mathbf{r}).\end{aligned} \tag{3.40}$$

Прийнявши до уваги явний вигляд функції $B^{\parallel}_{jl}$ та $B^{\perp}_{jl}$, запишемо $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ наступним чином:

$$P^\mu(\mathbf{r}) = \Big\{\sum_i\frac{\alpha_i}{V} + \sum_{jl}\frac{\alpha_j\alpha_l}{V^2}\Psi_{jl}\Big\}\mathbf{E}(\mathbf{r}), \tag{3.41}$$

де

$$\begin{aligned}\Psi_{jl} &= \int\frac{d^3x}{V}e^{-\beta\Phi^0_{jl}(x)}\Big[\big(1-4\alpha_j\alpha_l T^2\big)\big(1-\alpha_j\alpha_l T^2\big)\Big]^{-1}\times \\ &\times T^2\Big[\alpha_j\big(1+\alpha_l T - 2\alpha_j\alpha_l T^2\big) + \alpha_l\big(1+\alpha_j T - 2\alpha_j\alpha_l T^2\big)\Big], \\ T &= 1/x^3.\end{aligned} \tag{3.42}$$

Діелектрична проникність ε і вектор поляризації $\mathbf{P}$ у прийнятому наближенні пов'язані співвідношенням

$$\big(\varepsilon-1\big)\big(\mathbf{E}-\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}\big) = 4\pi\mathbf{P}. \tag{3.43}$$

Звідси знаходимо діелектричну проникність модельної системи з N різних неполярних частинок. Беручи до уваги (3.41), можна показати, що ε набуває форми подібної до формули Клаузіуса–Моссотті. А саме

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4\pi}{3}\Big[\sum_{i=1}^{N}\frac{\alpha_i}{V}+\sum_{j=1}^{N}\sum_{l=1}^{N}\frac{\alpha_j\alpha_j}{V^2}\Psi_{jl}\Big], \tag{3.44}$$

де Ψ_{jl} представляється формулою (3.42). Для системи однакових частинок $\alpha_j=\alpha_l=\alpha$ і (3.44) збігається з результатом отриманим у [3]. Легко переконатись, що співвідношення (3.44) можна подати у вигляді

$$\frac{3}{\varepsilon+2}=1-\frac{4\pi}{3}\Big[\sum_{i=1}^{N}\frac{\alpha_i}{V}+\sum_{j=1}^{N}\sum_{l=1}^{N}\frac{\alpha_j\alpha_j}{V^2}\Psi_{jl}\Big]. \tag{3.45}$$

3.5. Діелектрична проникність двосортної суміші

Використаємо отримані співвідношення для знаходження діелектричної проникності суміші. Розглянемо систему з N_1 частинок із поляризованістю α_1 і N_2 частинок із поляризованістю α_2. Легко переконатись, що в такому випадку

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{\alpha_i}{V}+\sum_{j=1}^{N}\sum_{l=1}^{N}\frac{\alpha_j\alpha_l}{V^2}\Psi_{jl}=\frac{N_1}{V}\alpha_1+\frac{N_2}{V}\alpha_2+ \tag{3.46}$$
$$+\frac{N_1^2}{V^2}\alpha_1^2\Psi_{11}+\frac{N_2^2}{V^2}\alpha_2^2\Psi_{22}+\frac{N_1N_2}{V^2}\alpha_1\alpha_2\Big(\Psi_{12}+\Psi_{21}\Big).$$

Введемо позначення

$$\frac{4\pi N_a}{3V}\alpha_a=\eta_a, \qquad a=1,2. \tag{3.47}$$

Підставивши (3.46) в (3.44), отримуємо наступну формулу для діелектричної проникності двосортної суміші

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\eta_1\Big(1+\eta_1\frac{3}{4\pi}\Psi_{11}\Big)+\eta_2\Big(1+\eta_2\frac{3}{4\pi}\Psi_{22}\Big)+2\eta_1\eta_2\frac{3}{4\pi}\Psi_{12}. \tag{3.48}$$

Тут два перші доданки виражаються через діелектричну проникність сортів

$$\eta_1\Big(1+\eta_1\frac{3}{4\pi}\Psi_{11}\Big)=\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_2+2}, \qquad \eta_2\Big(1+\eta_2\frac{3}{4\pi}\Psi_{22}\Big)=\frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}. \tag{3.49}$$

Третій доданок відображає вплив на значення ε частинок різних сортів.

4. Висновки

Як бачимо з (3.40) Ψ_{12} складним чином залежить від α_1 і α_2, а, отже, від $\varepsilon_1,\varepsilon_2$ та n_1,n_2. Формули (2.43), (3.48) отримані в різних наближеннях: хаотичних фаз (2.43) та врахуванням лише другого групового інтеграла при введені в систему додаткових ступенів вільності, зумовлених поляризацією частинок (3.48). Зрозуміло, що в (3.48) потрібно виразити α_1,α_2 через розв'язки рівнянь (2.48). Ми не виписуємо тут ці доволі громіздкі формули. Зауважимо лише, що у граничному випадку малих концентрацій частинок одного сорту формули (2.43), (3.48) збігаються з відомими феноменологічними співвідношеннями.

Література

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц *Теоретическая физика т.8.*—Москва: Наука. 1982
2. М.Ф. Головко, Ю.Л. Блажиєвський, Препринт ICMP-97-15U(Львів-1997)
3. М.Ф. Головко, Ю.Л. Блажиєвський//УФЖ—**44**, № 7, 849–855, (1999)
4. Дж. Майєр, Мю Гепперт-Майєр, Статистическая механика.— Москва: Мир, 1980
5. Юхновский И.Р., Головко М.Ф. *Статистическая теория классических равновесных систем.*—Киев: Наук. думка 1980.