MINISTERUL ÎNVĂŢĂMÎNTULUI
UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN TIMIŞOARA
FACULTATEA DE ELECTROTEHNICĂ

ING. MIRCEA M. RĂDULESCU

STUDIUL PROPRIETĂŢILOR ELECTRICE ALE LICHIDELOR MAGNETICE

TEZĂ DE DOCTORAT

CONDUCĂTOR ŞTIINŢIFIC:
PROF.DR.ING. IOAN DE SABATA

1993

CUPRINS

LISTA PRINCIPALELOR SIMBOLURI UTILIZATE

Mărimile vectoriale sînt supraliniate, cele tensoriale sînt dublu supraliniate, iar cele complexe sînt subliniate.

Mărimile locale (microscopice) mediate volumic în toate punctele din volumul infinit mic fizic V al unui eşantion reprezentativ de LM, ca şi cele mediate pe ansamblul elementelor structurale ale unei faze componente a LM din V, sînt marcate deasupra cu simbolul ~.

A	aria activă a plăcilor de condensator, respectiv a electrozilor plani, aparţinînd celulei de măsurare (cu proba de LM)
a	parametrul caracteristic distribuţiei Cole-Cole a timpilor de relaxaţie dielectrică
A,B,C $\underline{A},\underline{B}$	constante de integrare reale, respectiv complexe
a_1,b_1 a_2,b_2	lungimile semiaxelor mică şi mare ale unui sferoid alungit, respectiv ale altui sferoid confocal şi asemenea cu primul
B_d	susceptanţa capacitivă a celulei de măsurare (cu proba de LM)
b	mobilitatea ionică
C,C_p	capacitatea electrică totală, respectiv parazită, a celulei de măsurare (cu proba de LM)
c	semidistanţa focală a unui sferoid alungit
$c\lambda_1,c\lambda_2$	unitatea locală de lungime pentru un sferoid alungit, respectiv pentru alt sferoid confocal şi asemenea cu primul
$\overline{D}$	inducţia electrică locală
d	distanţa dintre armăturile condensatorului plan al celulei de măsurare (cu proba de LM)
$\underline{d}$	difuzivitatea ionică
$\overline{E}$	intensitatea locală a cîmpului electric
E_{str}	rigiditatea dielectrică
$\overline{e}$	versor
$\underline{e}$	excentricitatea sferoidului alungit
$\overline{F}$	forţa lagrangeană
f	simbolul funcţiei
f,f_r	frecvenţa cîmpului electric armonic, respectiv valoarea ei corespunzătoare $(\mathrm{tg}\ \delta_r)_{max}$
f_S	presiunea electrostatică (în modul)
$\overline{G} = m\overline{g}$	greutatea masei m de echilibrare a balanţei analitice din instalaţia de măsurare a permitivităţii statice efective a LM
G_d,G_o	conductanţele în paralel ale celulei de măsurare (cu proba de LM) corespunzătoare conductivităţii dielectrice efective, respectiv conductivităţii ohmice efective, de regim armonic, ale LM
$\overline{g}$	acceleraţia gravitaţională
$\overline{H}$	intensitatea locală a cîmpului magnetic
$\underline{I}$	amplitudinea complexă a curentului electric (armonica fundamentală) prin celula de măsurare (cu proba de LM)
I_0,I_1,I_2	funcţiile Bessel modificate de speţa întîi şi ordinul zero, unu, respectiv doi
I_p	momentul principal de inerţie al particulei coloidale anizometrice
$\imath$	curentul electric net prin celula conductometrică umplută cu LM
$\overline{\jmath}_c$	componenta de conducţie a densităţii superficiale de curent a contraionilor din SDE de tip Stern
$\overline{j}$	densitatea locală de volum a curentului electric
$\underline{K}$	conductivitatea electrică generalizată (complexă)
k	constantă adimensională
LM	lichid(e) magnetic(e)
$\overline{l}$	vectorul liniei centrelor a două particule coloidale sferice (cu SDE de tip Stern ataşat) adiacente
$\overline{M}_{p,s}$	magnetizaţia de saturaţie a materialului masiv (magnetită) din care provin particulele coloidale

m_k	momentul de selecție de ordinul k pentru o distribuție statistică lognormală
$\bar{m}_p$	momentul magnetic permanent al particulei coloidale
n	densitatea numerică (de volum) medie
$\bar{P}$	polarizația
$\bar{p}$	momentul electric dipolar indus
P_n, $\tilde{Q}_n$	funcțiile Legendre de prima speță (polinoamele Legendre), respectiv de speța a doua cu argument de modul supraunitar
$P^m{}_n(\cos\eta)$	funcția Legendre asociată de prima speță cu argumentul $-1 \leq \cos\eta \leq 1$
$P^m{}_n$, $\tilde{Q}^m{}_n$	funcțiile Legendre asociate de prima și a doua speță cu indici pozitivi ($1 \leq m \leq$ r și argument de modul supraunitar
q	sarcina electrică
R	raza particulei coloidale sferice
$\bar{r}$	raza vectoare
SDE	stratul dublu electric (în accepțiune electrochimică /M2/) atașat fiecărei particule coloidale
T	temperatura absolută
t	variabila temporală
$\mathbb{T}$	operatorul de interacțiune electrică dipolară
U	tensiunea electrică
V	volumul infinit mic fizic al unui eșantion reprezentativ de LM
V'_p	volumul din V conținînd în interiorul său numai particula coloidală de referință
V_p, $V_{p,med}$	volumul particulei coloidale, în cazul LM monodispers, respectiv media geometrică a unei selecții de valori ale variabilei aleatoare V_p, în cazul LM polidispers
W	energia potențială
x	variabilă aleatoare adimensională
$\underline{Y}$	admitanța complexă a celulei de măsurare (cu proba de LM)
$\bar{Y}_c$	componenta de difuzie a densității superficiale de curent a contraionilor din SDE de tip Stern
$\underline{Z}$	impedanța complexă a celulei de măsurare (cu proba de LM)
(x,y,z)	sistemul de coordonate carteziene
α	polarizabilitatea dipolară
β	coeficientul adimensional al polarizabilității dipolare
Γ	unghiul dintre $\bar{H}^a{}_p$ și axa (mare) de simetrie a particulei coloidale anizometrice
γ	unghiul dintre vectorii $\bar{E}^a{}_p$ și $\bar{l}_{12}$, respectiv dintre $\bar{E}^a{}_p$ și $\bar{l}_{ij}$, respectiv dintre $\bar{E}^a{}_p$ și axa (mare) de simetrie a particulei coloidale anizometrice
Δ	operatorul diferențial Laplace
δ	grosimea uniformă a SDE de tip Stern atașat particulei coloidale sferice
$\mathrm{tg}\,\delta$, $\mathrm{tg}\,\delta_c$, $\mathrm{tg}\,\delta_r$	tangenta unghiului de pierderi dielectrice totale, respectiv prin conducție, respectiv prin relaxație dielectrică
ε	permitivitatea absolută
ε', ε''	permitivitatea absolută reală, respectiv imaginară
θ	unghiul dintre vectorii $\bar{E}^a{}_p$ și $\bar{H}^a{}_p$
Λ	unghiul dintre vectorii $\bar{H}^a{}_p$ și $\bar{m}_p$
μ	permeabilitatea magnetică
ρ	densitatea de sarcină electrică
Σ	suprafață închisă
σ	conductivitatea electrică de volum
σ'	conductivitatea ohmică efectivă, de regim armonic, a LM

σ^{V}_{p}	abaterea standard a variabilei aleatoare $\ln V_p$, în cazul LM polidispers
τ	timp de relaxaţie dielectrică
ϕ	potenţialul electric scalar
Φ	funcţia globală de potenţial ionic
φ	unghiul de defazaj dintre curent (armonica fundamentală) şi tensiunea sinusoidală aplicată la bornele celulei de măsurare (cu proba de LM)
φ_p	fracţiunea volumică a fazei suspendate din LM
ψ	unghiul dintre $\overline{m}_p$ şi axa (mare) de simetrie a particulei coloidale anizometrice
$\omega = 2\pi f$	pulsaţia cîmpului electric armonic
(r,θ,φ)	sistemul de coordonate sferice
(ξ,η,ψ)	sistemul de coordonate ale sferoidului alungit
$< ... >$	media statistică, la echilibru termic, pe ansamblul cu ordonare orientaţională al particulelor coloidale din V

Prefixe

Δ	anizotropie
δ	perturbaţie

Exponenţi

a	cîmp activ (sau intern)
am	anizotropie magnetică uniaxială (de ordinul întîi)
d	interacţiune dipolară
e	electric
(e),(i)	subdomeniile de cîmp din exteriorul, respectiv interiorul, particulei coloidale fără SDE de tip Stern ataşat
l	lanţ lung de particule
m	magnetic
S	superficial
V	volumic
*	particulă coloidală anizometrică (sferoidală)
*	operator diferenţial bidimensional
$\parallel$, $\perp$	paralel, respectiv ortogonal, faţă de axa (mare) de simetrie a particulei coloidale anizometrice
$\parallel_H$, $\perp_H$	efect magnetodielectric paralel, respectiv perpendicular

Indici

a	anizotropie magnetică uniaxială (de ordinul întîi)
B	Boltzmann
b	benzen
a,b	axa mare, respectiv mică, de simetrie a particulei coloidale anizometrice
c	contraion de pe suprafaţa exterioară a SDE de tip Stern
e	particulă coloidală cu SDE de tip Stern
H	efect magnetodielectric
ij	particule coloidale adiacente în cadrul unui lanţ lung
k	specie de ioni de impurităţi din mediul lichid de suspensie
LN	funcţie statistică lognormală
MW	efect Maxwell-Wagner
m	mediu lichid de suspensie
O	aer (vid)
o	orientaţional
p	particulă coloidală
r	mărime relativă (adimensională)
s	SDE de tip Stern
v	frecare vîscoasă
z	axa polară a sferei
θ	componentă vectorială tangenţială la o suprafaţă
Σ	suprafaţă închisă
0	absenţa cîmpului electric
1,2,3	subdomeniile de cîmp corespunzătoare particulei coloidale, SDE de tip Stern, respectiv mediului lichid de suspensie
12	particule coloidale adiacente în cadrul unui dublet
$\parallel$, $\perp$	paralel, respectiv ortogonal, faţă de axa (mare) de simetrie a particulei coloidale anizometrice

INTRODUCERE

Lichide omogene cu proprietăţi feromagnetice nu există în natură, deoarece nu se cunosc substanţe care să aibă punctul Curie deasupra temperaturii lor de topire. Ca urmare, denumirea de *lichide magnetice* (LM) este atribuită unor lichide de sinteză, reprezentînd suspensii coloidale ultrastabile ce conţin o fază solidă de particule magnetice monodomenice, un lichid purtător nemagnetic şi un agent stabilizant (surfactant) adsorbit la suprafaţa particulelor coloidale într-un strat monomolecular compatibil cu lichidul de bază.

La creşterea potenţialului aplicativ actual al LM contribuie şi cunoaşterea tot mai aprofundată a proprietăţilor lor fizice, dintre care în prezenta teză de doctorat sînt studiate, teoretic şi experimental, *proprietăţile electrice* . Acestea depind nemijlocit de structura internă a LM, determinată (i) de natura, concentraţia volumică, dimensiunile şi eventualele ordonări locale şi interacţiuni ale particulelor coloidale magnetice, (ii) de specificul molecular al lichidului de bază, (iii) de natura şi grosimea stratului de surfactant etc. Proprietăţile electrice ale LM se modifică în acord cu dinamica microstructurală a LM, care poate fi influenţată şi de o serie de factori externi, precum cîmpul magnetic aplicat, temperatura, regimul de lucru al instalaţiei tehnologice cu LM etc. În consecinţă, parametrii electrofizici efectivi ai LM (permitivitatea, conductivitatea electrică, rigiditatea dielectrică, tangenta unghiului de pierderi dielectrice) pot constitui indicatori de calitate ai LM în diversele aplicaţii ale acestora.

Sub raport restrictiv, teza de doctorat vizează exclusiv clasa LM cu particule coloidale de magnetită ($FeO.Fe_2O_3$), suspendate în petrol şi învelite cu o peliculă de surfactant de tip acid oleic ($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7-COOH$).

Stabilitatea cinetică a acestor LM la sedimentarea în cîmp gravitaţional sau magnetic neuniform este conferită de dimensiunile foarte reduse (~100Å) ale particulelor de magnetită, aflate, practic, în mişcare browniană.

Stabilitatea agregativă se asigură prin chemosorbţia la suprafaţa particulelor coloidale a unui strat de molecule amfifile de acid oleic, care împiedică apropierea şi aglomerarea particulelor sub acţiunea forţelor de atracţie magnetică şi de tip van der Waals.

Metoda cea mai eficientă de sinteză a LM cu magnetită în petrol şi acid oleic ca surfactant este cea chimică, rezidînd în [B2,F1]: (i) precipitarea magnetitei coloidale din soluţii apoase de săruri ferice şi feroase, prin acţiunea hidroxidului de amoniu în exces şi (ii) stabilizarea sterică prin adsorbţia specifică a acidului oleic la suprafaţa particulelor coloidale de magnetită.

În procesul de precipitare chimică a particulelor de magnetită, suprafaţa acestora se încarcă electronegativ prin chemosorbţia, alături de moleculele de apă, a anionilor de hidroxil determinanţi de potenţial. Aceste sarcini superficiale negative atrag electrostatic contraioni de amoniu (NH_4^+) hidrataţi, determinînd formarea unui strat dublu electric (SDE) în jurul fiecărei particule coloidale [B2,R14].

În termenii modelului Stern-Grahame al SDE [M2], se poate adopta următoarea imagine electrochimică a fazei în suspensie din LM considerate :

-chemosorbţia anionilor de oleat ai surfactantului se produce prin îndepărtarea parţială a moleculelor de apă din stratul intern Helmholtz (SIH) ce constituie, practic, parte integrantă a suprafeţei particulei coloidale ;

-contraionii NH_4^+ hidrataţi sînt dispuşi în stratul extern Helmholtz (SEH), ce defineşte împreună cu SIH partea compactă (Stern) a SDE, cu grosimea considerabil mai mică decît raza de curbură a suprafeţei particulei coloidale ;

-partea difuză a SDE este practic inexistentă, ca urmare a spălărilor repetate (cu apă distilată şi acetonă) ale precipitatului de magnetită.

Prezenta teză de doctorat este structurată pe cinci capitole. În *capitolul 1* sînt dezvoltate modele teoretice de studiu al polarizării statice a LM cu particule coloidale izometrice, respectiv anizometrice. Mai întîi, sînt propuse, în baza unei interpretări microscopice adecvate, definiţii compatibile, teoretică şi experimentală, ale permitivităţii statice efective a LM. În continuare, se studiază teoretic polarizarea statică a LM pe modelul sistemelor coloidale monodisperse conținînd particule suspendate sferice cu și fără SDE de tip Stern atașat. Acest model teoretic se extinde, apoi, la LM polidisperse prin considerarea distribuției dimensionale, conform unei funcții statistice lognormale, a particulelor coloidale sferice.

Două alte modele teoretice sînt, de asemenea, dezvoltate de autor pentru studiul mecanismului de polarizare statică de tip orientațional a LM monodisperse cu agregate coloidale simple, formate din dublete, respectiv lanțuri rigide lungi, de particule sferice suspendate.

Se efectuează, în continuare, studiul analitic în coordonate sferoidale al polarizării statice a LM monodisperse conținînd particule coloidale anizometrice cu și fără SDE de tip Stern atașat. Rezultatele teoretice sînt, apoi, generalizate pentru LM polidisperse prin introducerea funcției de repartiție statistică lognormală, ce modelează adecvat distribuția volumică a particulelor suspendate anizometrice.

În finalul primului capitol, se arată că rezultatele calculate pe baza modelului teoretic al polarizării statice a LM monodisperse cu lanțuri lungi de particule coloidale sferice sînt consistente cu datele experimentale (singurele disponibile) furnizate în [I1] pentru cîmpuri electrostatice intense.

În *capitolul 2* , sînt studiate, teoretic și experimental, proprietățile electroconductoare de regim staționar ale LM. După ce este adoptată definiția ei operațională pentru cîmpul electric (staționar și uniform) de slabă intensitate, conductivitatea efectivă σ a LM este calculată în ipoteza soluției coloidale monodisperse, suficient de diluate, conținînd particule suspendate sferice cu strat Stern subțire. Un astfel de calcul a impus, mai întîi, interpretarea microscopică adecvată a mediei volumice a densității locale rezultante de curent electric din LM și, apoi, determinarea acesteia din forma asimptotică a funcției globale de potențial ionic.

Experimental, σ este determinată, în c.a. de foarte joasă frecvență și la temperatura ambiantă, cu un conductometru specializat tip LTB-Seibold (Austria). Sînt comparate, în final, rezultatele teoretice cu cele experimentale, în cazul LM diluate și este propus un indicator conductometric de calitate a LM , pentru controlul procesului lor de preparare chimică.

Capitolul 3 are ca obiect analiza teoretică şi experimentală a răspunsului LM la acţiunea unui cîmp electric armonic şi uniform. După introducerea conceptuală a conductivităţii electrice generalizate (complexe) efective, **dependente de frecvenţă**, $\underline{K}(\omega)$, **a LM, se efectuează** calculul acesteia în baza unei interpretări microscopice adecvate a mediei volumice a densităţii locale rezultante a curentului electric de regim armonic prin LM. Se obţine,astfel, o definiţie teoretică a mărimii complexe $\underline{K}(\omega)$, a cărei explicitare în cazul LM cu particule coloidale sferice, neîncărcate electric şi fără SDE ataşat, permite să se evidenţieze relaxaţia dielectrică interfacială de tip Debye corespunzătoare efectului Maxwell-Wagner în aceste LM.

Se tratează, apoi, cazul general al LM conţinînd particule coloidale sferice cu sarcină electrică superficială şi SDE de tip Stern ataşat, relevîndu-se un fenomen suplimentar de relaxaţie dielectrică, la care contribuţia esenţială revine difuziei superficiale a contraionilor stratului Stern din jurul particulelor.

Studiul analitic în coordonate sferoidale şi în complex al comportării LM cu particule anizometrice în cîmp electric armonic şi uniform conduce la evidenţierea unui fenomen specific de relaxaţie dielectrică orientaţională.

Relativ la tangenta unghiului de pierderi dielectrice totale în cazul LM, se propune o definiţie experimentală şi se deduce expresia componentei de pierderi prin relaxaţie dielectrică interfacială de tip Debye.

Analiza experimentală a LM în cîmp electric armonic şi uniform se efectuează în audiofrecvenţă, după ce, în prealabil, sînt deduse formulele de evaluare precisă a permitivităţii relative reale efective, ε_r' şi a tangentei unghiului de pierderi dielectrice totale, tgδ, din măsurătorile efectuate cu un impedanţmetru tip TT-3152 (Ungaria) şi cu o celulă de măsurare cu condensator plan de concepţie proprie. Datele experimentale obţinute sînt prelevate în spectrele hertziene $\varepsilon_r'(f)$ şi tg$\delta(f)$, acestea fiind interpretate calitativ în termenii modelelor teoretice dezvoltate anterior şi, de asemenea, puse în corespondenţă cu funcţia Cole-Cole de descriere empirică a relaxaţiei dielectrice în cazul LM.

În prezenţa simultană a cîmpurilor uniforme, electric şi magnetic, LM evidenţiază efecte magnetodielectrice măsurabile, adică dependenţe ale parametrilor dielectrici efectivi ai LM de modulul vectorului-cîmp magnetic şi de direcţia acestuia în raport cu vectorul-cîmp electric. Efectele magnetodielectrice în LM sînt studiate, teoretic şi experimental, în *capitolul 4* . Astfel, sînt dezvoltate trei modele teoretice pentru descrierea mecanismelor magnetoorientaţionale de polarizare statică a LM : (i) cel al particulei coloidale anizometrice independente, (ii) cel al **dubletului** de particule coloidale sferice, în interacţiune electromagnetică slabă (model bidimensional) şi (iii) cel al lanţului rigid lung de particule coloidale sferice.

Experimental, sînt studiate efectele magnetodielectrice corespunzătoare atît permitivităţii reale efective şi tangentei unghiului de pierderi dielectrice totale, cît şi rigidităţii dielectrice efective, ale LM considerate.

Capitolul 5 este rezervat concluziilor finale.

*

*　　*

Mulţumesc D-lui Prof.Dr.Ing. Ioan De Sabata pentru competenţa ştiinţifică şi exigenţa cu care m-a îndrumat pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

Mulţumesc, totodată, Colectivului Centrului de Cercetări de Hidrodinamică şi Cavitaţie şi Lichide Magnetice, din cadrul Universităţii Tehnice Timişoara, condus de D-nii Acad. Ioan Anton şi Dr.Fiz. Ladislau Vékás pentru suportul material şi uman oferit cu generozitate în perioada doctoranturii.

Exprim mulţumiri aparte D-lor Prof.Dr.Ing. Emil Simion, Prof.Dr.Ing. Dumitru Daba şi Dr.Fiz. Ladislau Vékás, care m-au onorat acceptînd să participe ca membri ai comisiei de doctorat.

Mulţumesc, de asemenea, D-lui Dr.Fiz. Constantin Cotae, de la Institutul Politehnic Iaşi, pentru iniţierea în studiul experimental al proprietăţilor LM şi pentru recomandările privind orientarea unor cercetări din cadrul doctoratului.

Nu în ultimul rînd, mulţumesc colegilor de la Catedra de Maşini Electrice a Universităţii Tehnice din Cluj-Napoca şi de la Laboratorul de Electromecanică şi Maşini Electrice al Politehnicii Federale din Lausanne pentru ajutorul amical acordat în finalizarea acestei lucrări.

Dedic teza de doctorat părinţilor mei şi soţiei mele, cu gratitudine şi afecţiune.

1. POLARIZAREA LICHIDELOR MAGNETICE ÎN CÎMP ELECTRIC STATIC ŞI UNIFORM

Polarizarea statică (macroscopică) a clasei de LM cu magnetită în petrol şi acid oleic ca surfactant se produce ca efect mediu net al acţiunii exercitate de un cîmp electric constant în timp şi uniform în spaţiu asupra fazei suspendate (reprezentînd particule coloidale de magnetită cu SDE ataşat suprafeţei lor) şi a mediului de suspensie (reprezentînd un amestec de natură organică din molecule de petrol, catene hidrocarbonate ale moleculelor de acid oleic chemosorbite la suprafaţa particulelor coloidale şi micele de asociaţie inverse formate din molecule de acid oleic neadsorbite, la acest amestec organic putîndu-se adăuga, în procesul de preparare chimică a LM, molecule de impurităţi de natură electrolitică şi ioni rezultaţi prin disocierea acestora).

În singura lucrare teoretică relevantă asupra polarizării statice a LM, [C1], s-a dezvoltat un model dielectric dipolar pentru mecanismul de polarizare de tip orientaţional al particulelor coloidale suspendate, admise identice, conductoare, elipsoidale, neîncărcate electric şi fără SDE ataşat. Polarizarea indusă adiţională a mediului lichid de suspensie s-a presupus uniformă.

Modelul teoretic din [C1] a fost revizuit de autorul tezei de faţă şi extins la LM polidisperse prin considerarea distribuţiei volumice (conform unei funcţii statistice lognormale) a particulelor coloidale [R1,R2].

Datele experimentale referitoare la polarizarea statică a LM din clasa considerată sînt extrem de rare în literatura de specialitate. Valori măsurate ale permitivităţii statice efective a acestor LM sînt furnizate doar în lucrarea [I1].

1.1. Interpretarea microscopică a polarizării statice a lichidelor magnetice

Studiul polarizării statice a LM din clasa considerată nu se poate face decît în baza unei descrieri microscopice adecvate.

Astfel, se admite că LM reprezintă la scară microscopică un material dielectric heterogen, compus din trei submateriale dielectrice omogene şi izotrope :

- particula coloidală de magnetită, avînd o formă sferică (respectiv sferoidală), o permitivitate constantă ε_p şi o distribuţie de sarcină electrică superficială şi imobilă (a anionilor chemosorbiţi), cu densitatea ρ_p^S constantă, indiferent de prezenţa sau absenţa cîmpului electric extern;

- SDE din jurul fiecărei particule coloidale, reprezentînd în cazul LM considerate, doar un strat (compact) Stern, de permitivitate constantă ε_s, fără distribuţie de sarcină în volumul său, delimitat de două suprafeţe sferice concentrice (respectiv, sferoidale confocale şi asemenea) apropiate, una ,Σ_p, a particulei, iar cealaltă, Σ_s, exterioară şi încărcată cu sarcina (contraionilor NH_4^+) de densitate ρ_s^S, constantă doar în absenţa cîmpului electric; în aproximaţia stratului Stern subţire, grosimea acestuia se neglijează în raport cu raza de curbură a particulei coloidale, adică $\Sigma_s \rightarrow \Sigma_p$;

- mediul lichid de suspensie, de permitivitate constantă ε_m ($\varepsilon_m < \varepsilon_p$) cu elemente microstructurale identice, nepolare şi neîncărcate electric; se admite că în procesul polarizării temporare a LM, interacţiunile electrostatice ale particulelor coloidale de magnetită cu elementele microstructurale ale mediului de suspensie sînt nesemnificative.

Pentru aceste trei submateriale dielectrice constituente ale LM considerate, se pot invoca următoarele mecanisme microscopice de polarizare statică:

(i) Fiecare particulă coloidală de magnetită din LM reprezintă, în fapt, un sistem dinamic de sarcini electrice, lipsit de moment electric permanent. Sub acţiunea unui cîmp electrostatic uniform, particula se polarizează temporar prin deplasarea centrului sarcinilor ei pozitive în raport cu cel al sarcinilor negative, particula dobîndind, astfel, un moment electric microscopic indus (*mecanism de polarizare de tip deformaţional*). În cele ce urmează, se adoptă pentru particula coloidală polarizată în cîmp electrostatic uniform modelul dipolului ei electric indus echivalent, localizat în centrul ei de masă şi avînd momentul dipolar $\bar{p}_p$ de o asemenea intensitate, încît potenţialul electrostatic al acestui dipol echivalent să fie asimptotic egal cu potențialul datorat particulei reale polarizate, la distanță suficient de mare de aceasta.

Dacă particula coloidală suspendată prezintă simetrie sferică și se polarizează independent, atunci momentul ei dipolar indus echivalent $\bar{p}_p$ este omoparalel și proporțional cu cîmpul electric activ sau intern (static și uniform) $\bar{E}_p^{\alpha}$, efectiv polarizant al particulei:

$$\bar{p}_p = \alpha_p \bar{E}_p^{\alpha} \quad , \tag{1.1.1}$$

factorul de proporționalitate α_p definind scalarul polarizabilității statice dipolare a particulei sferice respective.

Dacă particula coloidală prezintă doar simetrie axială, datorită formei sale sferoidale, atunci vectorii $\bar{p}_p$ și $\bar{E}_p^{\alpha}$ posedă, în general, direcții diferite, adică:

$$\bar{p}_p = \bar{\bar{\alpha}}_p \bar{E}_p^{\alpha} \quad , \tag{1.1.2}$$

polarizabilitatea statică dipolară a particulei fiind specificată prin tensorul simetric $\bar{\bar{\alpha}}_p$ (anizotropia polarizabilității). Ca urmare, cîmpul electric activ $\bar{E}_p^{\alpha}$ nu numai că polarizează temporar deformațional particulele sferoidale (inducînd în fiecare dintre ele cîte un moment dipolar echivalent $\bar{p}_p$), dar exercită asupra lor și cuplul $\bar{p}_p \times \bar{E}_p^{\alpha}$, tinzînd să le orienteze (cu axa principală, de polarizabilitate maximă, a tensorului $\bar{\bar{\alpha}}_p$) pe direcția lui, adică într-o stare ordonată în care energia potențială a particulei singulare este minimă (*mecanism de polarizare de tip orientațional*). Desigur, această tendință de electroorientare pe direcția cîmpului activ a particulelor sferoidale suspendate din LM este perturbată de agitația lor termică.

(ii) Întrucît s-a admis că, pentru LM considerate, SDE atașat particulei coloidale suspendate se reduce, practic, la stratul (compact) Stern, polarizarea acestuia în cîmp electrostatic uniform se manifestă prin deplasarea contraionilor din SEH și, deci, perturbarea distribuției superficiale inițiale (în absența cîmpului) a acestora (*mecanism de polarizare de tip deformațional*).

Se poate ține seama de această polarizare deformațională a stratului Stern atașat particulei coloidale de magnetită din LM prin modificarea corespunzătoare a expresiei momentului dipolar indus echivalent ($\bar{p}_p \to \bar{p}_{pe}$) al particulei.

În continuare, este formulată ipoteza suplimentară că datorită forţelor de atracţie electrostatică exercitate de sarcinile fixe de pe suprafaţa particulei coloidale de magnetită asupra contraionilor asociaţi, aceştia nu se pot deplasa decît în lungul suprafeţei exterioare Σ_s a stratului Stern, sub acţiunea componentei tangenţiale a cîmpului electrostatic aplicat. Se exclude, astfel, orice interacţiune prin schimb ionic între stratul Stern ataşat particulei coloidale şi mediul lichid de suspensie din jurul acesteia.

Nu se exclude, însă, polarizarea mutuală a particulelor coloidale adiacente (cu SDE ataşate) datorită interacţiunii lor dipolare în cîmp electrostatic uniform (adică, între momentele lor electrice dipolare induse echivalente). Pentru LM suficient de diluate, aceste interacţiuni electrostatice dipolare se pot limita la dubletul de particule coloidale polarizate.

De asemenea, se consideră că particula coloidală şi stratul Stern asociat nu posedă polarizare remanentă, adică $(\bar{p}_{pe})_{\bar{E}_p^{a}=0} = 0$.

(iii) Fiind un material dielectric organic nepolar, mediul lichid de suspensie al LM se polarizează static conform unui *mecanism de tip deformaţional* aplicat elementelor sale micro-structurale. În consecinţă, cîmpul electrostatic uniform induce în fiecare dintre aceste elemente microstructurale cîte un moment electric (microscopic) dipolar echivalent $\bar{p}_m$. Se admite că polarizabilitatea statică dipolară α_m a elementelor microstructurale ale mediului lichid de suspensie este constantă, astfel că

$$\bar{p}_m = \alpha_m \bar{E}_m^{a} , \qquad (1.1.3)$$

unde $\bar{E}_m^{a}$ defineşte cîmpul electric activ (static şi uniform) efectiv polarizant al constituenţilor elementari ai mediului de suspensie. Interacţiunile electrostatice dipolare dintre elementele microstructurale polarizate ale mediului lichid de suspensie sînt neglijabile.

În sfîrşit, în studiul comportării dielectrice a LM se ignoră efectele datorate atît mişcării electroforetice în cîmp electrostatic uniform a particulelor coloidale cu strat Stern ataşat, cît şi curgerii lichidului de suspensie din jurul particulelor.

1.2. Permitivitatea statică efectivă a lichidelor magnetice

Parametrul constitutiv macroscopic al LM supuse acţiunii polarizante a cîmpului electrostatic uniform îl reprezintă *permitivitatea statică efectivă* , pentru a cărei introducere autorul propune următorul procedeu de mediere.

Se consideră o celulă dielectrometrică pentru lichide, conţinînd un condensator de măsurare cu armături plane, paralele, imersate în LM. Condensatorul plan are distanţa d dintre armături suficient de mică faţă de dimensiunile acestora şi este prevăzut cu inel de gardă pentru evitarea efectului de margine. În aceste condiţii, prin aplicarea unei tensiuni constante U la bornele condensatorului, pe armăturile acestuia rezultă o distribuţie de sarcină electrică liberă cu densitatea superficială ρ^S, în spaţiul dintre armături, umplut cu LM, stabilindu-se un cîmp electrostatic uniform. Valoarea măsurabilă macroscopic U/d a acestuia poate fi identificată cu modulul mediei volumice

$$\tilde{\bar{E}} = \left(\int_V \bar{E}\, dV\right) / V , \qquad (1.2.1)$$

a vectorului-cîmp electric local (microscopic) $\bar{E}$ pe volumul (infinit mic fizic) V al unui eşantion reprezentativ de LM, volum suficient de mic în raport cu dimensiunea celulei dielectrometrice, dar conţinînd un număr semnificativ statistic de particule coloidale de magnetită.

Într-o interpretare microscopică analogă, valoarea măsurabilă ρ^S a inducţiei electrice în LM dintre armături poate fi identificată cu modulul mediei volumice

$$\tilde{\bar{D}} = \left(\int_V \bar{D}\, dV\right) / V , \qquad (1.2.2)$$

a vectorului inducţiei electrice locale (microscopice) $\bar{D}$.

Corespunzător mărimilor medii $\tilde{\bar{E}}$ şi $\tilde{\bar{D}}$, LM poate fi echivalat macroscopic cu un dielectric omogen şi izotrop (statistic), de permitivitate statică efectivă :

$$\varepsilon = \tilde{\bar{D}} / \tilde{\bar{E}} = \tilde{D} / \tilde{E} . \qquad (1.2.3)$$

Pentru ca definiţia teoretică (1.2.3) să fie operaţională, ε se va exprima în funcţie de parametrii fazelor componente ale LM, adoptîndu-se ipoteze adecvate pentru proprietăţile dielec-

-22

trice ale acestora.

Polarizaţia statică (macroscopică) $\tilde{\bar{P}}$ a LM se poate introduce prin legea legăturii dintre inducţie, intensitate şi polarizaţie, care, ţinînd seama de (1.2.3), se scrie:

$$\tilde{\bar{D}} = \varepsilon_o \tilde{\bar{E}} + \tilde{\bar{P}} \qquad (1.2.4)$$

Conform acestei relaţii, polarizaţia $\tilde{\bar{P}}$ este interpretabilă microscopic prin procedeul de mediere volumică definit în (1.2.1) şi (1.2.2), adică:

$$\tilde{\bar{P}} = (\int_V \bar{P}\, dV)/V = (\sum_k \int_{V_{pk}} \bar{P}\, dV)/V + (\int_{V-\sum_k V_{pk}} \bar{P}\, dV)/V, \qquad (1.2.5)$$

unde suma $\sum_k$ se extinde asupra tuturor particulelor coloidale (cu stratul Stern ataşat) din volumul (infinit mic fizic) V al LM şi unde V_{pk} reprezintă volumul particulei coloidale (cu stratul Stern ataşat) k din V.

În baza ipotezelor microscopice adoptate anterior, se poate considera că polarizaţia statică medie (macroscopică) $\tilde{\bar{P}}$ a LM conţine doi termeni aditivi, independenţi: $\tilde{\bar{P}}_m$, datorat mediului lichid de suspensie şi $\tilde{\bar{P}}_p$, datorat particulelor coloidale (cu stratul Stern ataşat), deci :

$$\tilde{\bar{P}} = \tilde{\bar{P}}_m + \tilde{\bar{P}}_p \qquad (1.2.6)$$

cu $$\tilde{\bar{P}}_m = (\int_{V-\sum_k V_{pk}} P\, dV)/V, \qquad \tilde{\bar{P}}_p = (\sum_k \int_{V_{pk}} P\, dV)/V, \qquad (1.2.7)$$

conform relaţiei anterioare (1.2.5).

Dacă se adoptă modelul continuu pentru mediul lichid de suspensie, atunci se poate scrie legea polarizării sale temporare macroscopice în aproximaţia liniară:

$$\tilde{\bar{P}}_m = (\varepsilon_m - \varepsilon_o)\tilde{\bar{E}}. \qquad (1.2.8)$$

Referitor la contribuţia $\tilde{\bar{P}}_p$ a particulelor coloidale (cu stratul Stern ataşat) la polarizarea statică a LM, aceasta se poate interpreta microscopic conform modelului dielectric dipolar (1.1.1) sau (1.1.2), astfel că :

$$\tilde{\bar{P}}_p = \Big(\sum_k \int_{V_{pk}} \bar{P}\, dV \Big) / V = \Big(\sum_k \bar{p}_{pk} \Big) / V = n_p^V\, \tilde{\bar{p}}_p , \qquad (1.2.9)$$

unde s-a identificat $\int_{V_{pk}} \bar{P}\, dV = \bar{p}_{pk}$ şi s-a notat cu n_p^V densitatea numerică (de volum) medie a particulelor coloidale, iar cu $\tilde{\bar{p}}_p$, momentul dipolar indus $\bar{p}_p$ mediat pe ansamblul particulelor coloidale din volumul (infinit mic fizic) V de LM. Această medie se efectuează conform mecanicii statistice clasice asupra tuturor configuraţiilor posibile ale particulelor coloidale (cu strat Stern ataşat).

Prin combinarea relaţiilor anterioare (1.2.3), (1.2.4), (1.2.6), (1.2.8), (1.2.9) rezultă, pentru permitivitatea statică efectivă a LM, expresia:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + n_p^V\, \tilde{\bar{p}}_p / \tilde{\bar{E}} . \qquad (1.2.10)$$

Ea reduce determinarea parametrului constitutiv macroscopic ε la calculul incrementului dielectric static $n_p^V\, \tilde{\bar{p}}_p / \tilde{\bar{E}}$ al LM în raport cu permitivitatea mediului de suspensie ε_m. La rîndul său, acest calcul comportă evaluarea momentului dipolar indus mediu $\tilde{\bar{p}}_p$ al particulelor coloidale (cu stratul Stern ataşat) din LM.

O expresie de calcul alternativă a permitivităţii statice efective a LM se poate obţine prin extinderea modelului dielectric dipolar şi asupra mediului lichid de suspensie, ceea ce permite interpretarea microscopică a polarizaţiei statice medii $\tilde{\bar{P}}_m$ a acestuia într-un mod analog cu (1.2.9), adică :

$$\tilde{\bar{P}}_m = \Big(\int_{V-\sum_k V_{pk}} \bar{P}\, dV \Big) / V = \Big(\sum_j \int_{V_{mj}} \bar{P}\, dV \Big) / V = \Big(\sum_j \bar{p}_{mj} \Big) / V = n_m^V\, \bar{p}_m . \qquad (1.2.11)$$

În relaţia (1.2.11) suma $\sum_j$ se extinde asupra tuturor elementelor microstructurale polarizate j (de volum V_{mj}) ale mediului de suspensie din V, a căror densitate numerică (de volum) medie este n_m^V, iar momentul dipolar indus $\bar{p}_m$, identificat cu $\int_{V_{mj}} \bar{P}\, dV$, se presupune constant şi acelaşi pentru toţi constituenţii elementari ai mediului de suspensie.

Ţinînd seama de relaţiile anterioare (1.2.3), (1.2.4), (1.2.6), (1.2.9) şi (1.2.11) rezultă, pentru permitivitatea statică efectivă ε a LM, o a doua expresie de calcul:

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \left(n_m^v \, \bar{p}_m + n_p^v \, \tilde{\bar{p}}_p\right) / \tilde{\bar{E}} \; , \qquad (1.2.12)$$

în care apar explicit parametrii microstructurali ai fazelor componente ale LM.

Experimental, permitivitatea statică efectivă a LM se poate determina măsurînd forţa normală de atracţie dintre armăturile condensatorului plan imersat în LM, cînd se aplică la bornele condensatorului tensiunea constantă U. Dispozitivul de măsurare propus se bazează pe principiul electrometrului absolut al lui Thomson (fig.1.2.1). Astfel, condensatorul plan considerat se

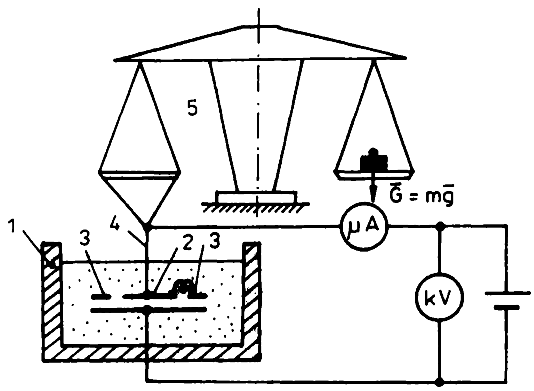


Fig.1.2.1. Schema de principiu a dispozitivului de măsurare a permitivităţii statice efective a LM.

compune din două armături (de oţel inoxidabil) circulare, paralele, cea inferioară 1, fixă, iar cea superioară 2, mobilă, de diametru mai mic, prevăzută, în planul ei, cu inelul de gardă exterior fix 3 (de lăţime aproximativ de două ori mai mare decît distanţa d dintre armături). Armătura mobilă este suspendată prin firul conductor 4 de unul din platanele balanţei analitice cu braţe egale 5.

Aplicînd la bornele condensatorului plan tensiunea constantă U (furnizată de o sursă de înaltă tensiune şi măsurată cu un kilovoltmetru), armătura superioară mobilă, de arie A, este atrasă spre cea inferioară fixă, cu o forţă lagrangeană $\bar{F}$, de modul [T2]:

$$F = \varepsilon A \left(U/d\right)^2 / 2 \; . \qquad (1.2.13)$$

Măsurarea acestei forţe electrostatice se face readucînd armătura superioară mobilă în planul inelului ei de gardă cu ajutorul greutăţii $\bar{G}$, de modul:

$$G = mg \ , \qquad (1.2.14)$$

corespunzătoare unei mase m, puse pe celălalt platan al balanţei analitice pentru echilibrarea acesteia. Din egalitatea relaţiilor anterioare (1.2.13) şi (1.2.14) rezultă definiţia experimentală adoptată pentru permitivitatea statică efectivă a LM

$$\varepsilon = (2mg/A)\,(d/U)^2, \qquad (1.2.15)$$

în care mărimile de măsurat sînt m ($\sim 10^{-4}$kg) şi U ($\sim 10^{3}$V), geometria condensatorului plan (d^2/A) şi acceleraţia gravitaţională (g) fiind date.

Definiţia experimentală (1.2.15) nu necesită măsurări pretenţioase de capacitate electrică, dar presupune determinarea lui ε în prezenţa unui cîmp electrostatic relativ intens ($\sim 10^{5}$V/m), evaluarea precisă a tensiunii înalte U, existenţa unei caracteristici voltamperice liniare a circuitului celulei de măsurare, precum şi absenţa încălzirii şi străpungerii dielectrice a probei de LM.

Rămîne de dovedit că definiţiile, teoretică (1.2.3) şi experimentală (1.2.15), ale permitivităţii statice efective a LM sînt compatibile. În acest scop, forţa de atracţie F se mai poate calcula prin integrala de arie a presiunii electrostatice f_s la interfaţa metal-dielectric a armăturii pozitive mobile a condensatorului plan imersat în LM [D4,R11]:

$$f_s = \tilde{D}\,\tilde{E}\,/\,2 \qquad (1.2.16)$$

Pentru forţa normală exercitată la suprafaţa de arie A a armăturii mobile rezultă , atunci, modulul:

$$F = f_s A = \tilde{D}\,\tilde{E}\,A\,/\,2\ . \qquad (1.2.17)$$

Cu (1.2.17) în (1.2.13) şi ţinînd seama de definiţia intensităţii $\tilde{E}$ a cîmpului mediu macroscopic din LM, se obţine:

$$\varepsilon = \tilde{D}\,\tilde{E}\,A/\,A(U/d)^2 = \tilde{D}\,\tilde{E}/\,\tilde{E}^2 = \tilde{D}\,/\,\tilde{E}\ , \qquad (1.2.18)$$

ceea ce probează consistenţa celor două definiţii, teoretică şi experimentală, ale permitivităţii statice efective a LM.

1.3. Polarizarea statică a lichidelor magnetice cu particule coloidale izometrice

Studiul teoretic al polarizării statice a LM se efectuează considerînd, mai întîi, cazul simplu al unei particule coloidale singulare, neîncărcată electric şi fără SDE ataşat, de forma unei sfere omogene de rază $r=R$ şi de permitivitate statică ε_p, imersată în mediul de suspensie izotrop şi omogen, de permitivitate statică ε_m şi aflată în prezenţa cîmpului electric activ (static şi uniform) $\bar{E}_p^a$. Se consideră un sistem de coordonate sferice (r,θ,φ) cu originea O în centrul particulei şi cu axa Oz $(\theta=0)$ orientată în sensul cîmpului activ $\bar{E}_p^a$ (fig.1.3.1).

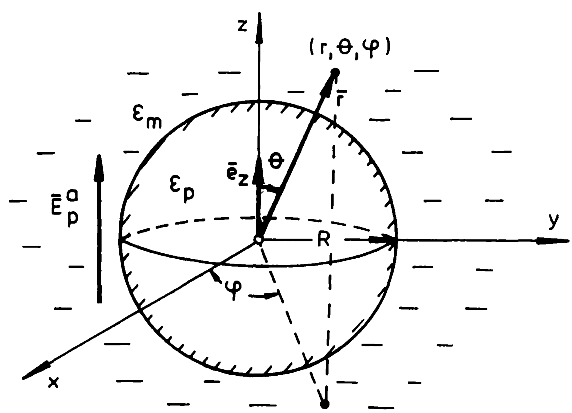


Fig.1.3.1. Particulă coloidală sferică imersată în mediul lichid de suspensie şi aflată în prezenţa cîmpului electric activ.

Datorită simetriei (azimutale) în raport cu axa polară Oz, potenţialul electrostatic este independent de φ. Identificînd formele asimptotice (pentru distanţe suficient de mari de centrul particulei) ale potenţialului datorat polarizării statice a particulei sferice (neîncărcate) şi, respectiv, ale potenţialului dipolului ei electric echivalent, rezultă expresia cunoscută [D2, J1, S2] a momentului dipolar indus,

$$\bar{p}_p = V_p\varepsilon_m(\varepsilon_p-\varepsilon_m)\left[\varepsilon_m+(\varepsilon_p-\varepsilon_m)/3\right]^{-1}\bar{E}_p^a \quad , \qquad (1.3.1)$$

unde $V_p = 4\pi R^3/3$ definește volumul particulei sferice. Se observă că, în acest caz, $\bar{p}_p$ este omoparalel și proporțional cu cîmpul activ $\bar{E}_p^{\alpha}$.

Din comparația relațiilor (1.1.1) și (1.3.1), rezultă polarizabilitatea statică dipolară (deformațională) a particulei coloidale sferice,

$$\alpha_p = V_p \varepsilon_m (\varepsilon_p - \varepsilon_m)\left[\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)/3\right]^{-1} = V_p \varepsilon_m \beta_p \ , \qquad (1.3.2)$$

unde cu $\beta_p = (\varepsilon_p - \varepsilon_m)\left[\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)/3\right]^{-1}$ s-a notat coeficientul adimensional al acestei polarizabilități.

Introducînd (1.3.1), (1.3.2) în definiția teoretică a permitivității statice efective a LM (1.2.10), se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left(1 + \varphi_p \beta_p E_p^{\alpha} / \tilde{E}\right), \qquad (1.3.3)$$

unde s-a ținut seama că $n_p^{\vee} V_p = \varphi_p$ reprezintă fracțiunea volumică a fazei suspendate din LM și că $\bar{E}_p^{\alpha}$, $\tilde{\bar{E}}$ sînt omoparaleli, întrucît relativ la mărimile medii $\tilde{\bar{p}}_p = \bar{p}_p = \alpha_p \bar{E}_p^{\alpha}$ și $\tilde{\bar{E}}$, LM este echivalent unui dielectric omogen și izotrop (statistic).

Forma explicită a relației (1.3.3) depinde de expresia de calcul a cîmpului electric activ (static și uniform) $\bar{E}_p^{\alpha}$, efectiv polarizant al fiecăreia din particulele coloidale suspendate ale LM. El rezultă, de fapt, prin medierea cîmpului electric local (microscopic) în punctele în care se află centrele de masă ale particulelor coloidale, respectiv centrele dipolilor induși echivalenți ai acestora [T1]. Ca urmare, $\bar{E}_p^{\alpha}$ diferă, în general, de cîmpul macroscopic $\tilde{\bar{E}}$, întrucît acesta din urmă rezultă prin medierea cîmpului local (microscopic) în toate punctele din volumul infinit mic fizic V al dielectricului reprezentat de LM .

Dacă se admite ipoteza simplificatoare $\bar{E}_p^{\alpha} \approx \tilde{\bar{E}}$, neglijîndu-se, astfel, orice interacțiuni electrostatice ale particulelor coloidale sferice în suspensie, atunci din (1.3.3) rezultă cunoscuta *formulă Rayleigh-Wagner* [B4,L1,R13,T3] pentru permitivitatea statică a unei suspensii diluate de particule sferice neîncărcate și polarizate independent:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left(1 + \varphi_p \beta_p\right) \ . \qquad (1.3.4)$$

În continuare, pentru calculul concret al cîmpului electric activ $\bar{E}^{a}_{p}$ se va utiliza metoda lui Lorentz [B1]. Conform aceste-ia, $\bar{E}^{a}_{p}$ însumează

- cîmpul electric $\bar{E}^{a}_{p,1}$ dintr-o cavitate sferică virtuală Σ, de volum infinit mic fizic, umplută cu mediul (continuu) de suspensie de permitivitate ε_m şi centrată pe particula coloidală al cărei cîmp activ se calculează;
- cîmpul electric $\bar{E}^{a}_{p,2}$ datorat celorlalte particule coloidale polarizate din interiorul sferei Σ, respectiv dipolilor induşi echivalenţi ai acestora.

La rîndul său, cîmpul electric $\bar{E}^{a}_{p,1}$ se compune din doi termeni aditivi: (i) cîmpul electric mediu (macroscopic) $\tilde{\bar{E}}$, ce există înainte de practicarea cavităţii sferice Σ şi (ii) cîmpul electric suplimentar $\bar{E}_{\Sigma}$ datorat acţiunii dipolilor induşi echivalenţi ai particulelor coloidale polarizate dinafara cavităţii Σ ; $\bar{E}_{\Sigma}$ corespunde, în fapt, cîmpului unei distribuţii superficiale $\tilde{\bar{P}}_p \cdot \bar{n}_{i\Sigma}$ de sarcini de polarizaţie de pe faţa interioară a cavităţii sferice Σ (avînd normala interioară $\bar{n}_{i\Sigma}$). Aşadar, cîmpul $\bar{E}^{a}_{p,1}$ din mediul lichid de suspensie al cavităţii Σ se poate scrie [T2]:

$$\bar{E}^{a}_{p,1} = \tilde{\bar{E}} + \bar{E}_{\Sigma} = \tilde{\bar{E}} + \int_{\Sigma} (\tilde{\bar{P}}_p \cdot \bar{n}_{i\Sigma})\bar{r}\ d\Sigma \ / \ 4\pi\varepsilon_m r^3 , \qquad (1.3.5)$$

unde vectorul de poziţie $\bar{r}$ este dirijat spre centrul sferei Σ, iar polarizaţia medie $\tilde{\bar{P}}_p$ (corespunzătoare exclusiv particulelor coloidale din exteriorul lui Σ) poate fi considerată constantă în punctele suprafeţei foarte mici Σ a cavităţii sferice. Din motive de simetrie, $\bar{E}_{\Sigma}$ este dirijat după axa polară z a sferei Σ şi integrandul din (1.3.5) depinde numai de unghiul θ dintre raza vectoare $\bar{r}$ şi versorul $\bar{e}_z$ al axei Oz, aşadar:

$$\bar{E}_{\Sigma} = \bar{e}_z \int_0^{\pi} \tilde{P}_p \cos\theta\ r\cos\theta\ 2\pi r^2 \sin\theta\ d\theta \ / \ 4\pi\varepsilon_m r^3$$

$$= -\bar{e}_z \tilde{P}_p \int_0^{\pi} \cos^2\theta\ d(\cos\theta) / \ 2\varepsilon_m = \tilde{\bar{P}}_p / \ 3\varepsilon_m , \qquad (1.3.6)$$

de unde, ţinînd seama şi de (1.2.9),

$$\bar{E}^{a}_{p,1} = \tilde{\bar{E}} + \tilde{\bar{P}}_p / \ 3\varepsilon_m = \tilde{\bar{E}} + n_p^V \tilde{\bar{P}}_p / \ 3\varepsilon_m . \qquad (1.3.7)$$

Particulele coloidale polarizate din interiorul cavităţii sferice Σ, avînd o distribuţie complet dezordonată din cauza agitaţiei lor termice, produc în centrul sferei Σ cîmpuri electrice ce se compensează statistic din motive de simetrie, astfel că:

$$\bar{E}^{\alpha}_{p,2} \approx 0 \,, \tag{1.3.8}$$

ceea ce semnifică absenţa oricărei corelaţii între poziţiile şi momentele dipolare induse ale particulelor coloidale din interiorul lui Σ.

Ţinînd seama de relaţiile anterioare de calcul (1.3.7) şi (1.3.8), rezultă, în definitiv :

$$\bar{E}^{\alpha}_{p} \approx \bar{E}^{\alpha}_{p,1} = \tilde{\bar{E}} + n^{V}_{p}\, \tilde{\bar{P}}_{p} / 3\varepsilon_{m} \,. \tag{1.3.9}$$

Cu (1.3.9) în (1.3.1)-(1.3.3), se obţine:

$$\tilde{\bar{P}}_{p} = \bar{P}_{p} = V_{p}\varepsilon_{m}\beta_{p}\tilde{\bar{E}} \,/ \left(1 - \varphi_{p}\beta_{p} / 3\right) \,, \tag{1.3.10}$$

respectiv

$$\varepsilon = \varepsilon_{m}\left[1 + \varphi_{p}\beta_{p} / \left(1 - \varphi_{p}\beta_{p} / 3\right)\right] \,, \tag{1.3.11}$$

adică tocmai *formula Maxwell-Garnett* [B4,B5,R14,T3] pentru permitivitatea statică a unei suspensii diluate de particule sferice neîncărcate, în interacţiune dipolară slabă, formulă propusă şi pentru LM în [N1].

Conform unei sugestii din [V1], în lucrările [R1,R2] s-a adoptat un cîmp electric activ unic, de tip Lorentz, atît în raport cu particulele coloidale suspendate, cît şi cu constituenţii elementari ai mediului lichid de suspensie, adică:

$$\bar{E}^{\alpha}_{p} = \bar{E}^{\alpha}_{m} = \bar{E}^{\alpha} = \tilde{\bar{E}} + \tilde{\bar{P}} / 3\varepsilon_{o} = \tilde{\bar{E}} + \left(\tilde{\bar{P}}_{m} + \tilde{\bar{P}}_{p}\right) / 3\varepsilon_{o} \,. \tag{1.3.12}$$

Din (1.1.1), (1.1.3), (1.3.12), rezultă pentru permitivitatea statică efectivă a LM expresia de calcul alternativă (1.2.12) şi forma explicită:

$$\varepsilon = \varepsilon_{o}\varepsilon_{r} = \varepsilon_{o} + \left(n^{V}_{m}\alpha_{m} + n^{V}_{p}\alpha_{p}\right)\left[1 - \left(n^{V}_{m}\alpha_{m} + n^{V}_{p}\alpha_{p}\right) / 3\varepsilon_{o}\right]^{-1} \,, \tag{1.3.13}$$

care se mai scrie:

$$\left(\varepsilon_{r} - 1\right) / \left(\varepsilon_{r} + 2\right) = \left(n^{V}_{m}\alpha_{m} + n^{V}_{p}\alpha_{p}\right) / 3\varepsilon_{o} \,, \tag{1.3.14}$$

adică *ecuaţia Clausius-Mossotti* pentru amestecuri bifazice de dielectrici nepolari [B4,T3]. Ea exprimă o relaţie între permitivitatea relativă statică efectivă ε_r, reprezentînd un parametru constitutiv macroscopic al LM şi polarizabilităţile statice dipolare (în acest caz, scalare şi de tip deformaţional) α_m, α_p, reprezentînd parametri microscopici ai celor două faze componente ale LM.

Toate formulele permitivităţii statice efective a LM deduse mai sus (1.3.4), (1.3.11) şi (1.3.14), în diverse aproximaţii ale cîmpului electric activ, ignoră SDE de tip Stern asociat particulelor coloidale suspendate şi mecanismul său specific de polarizare statică.

1.3.1. Cazul particulelor sferice cu strat dublu electric. Efectul polidispersiei

Studiul polarizării în cîmp electrostatic uniform a SDE de tip Stern, ataşat particulelor coloidale sferice, se efectuează considerînd mediul material al contraionilor din stratul Stern ca un mediu electrodifuziv [T4] asociat suprafeţei sferice exterioare (de rază $r = R+\delta$) a stratului Stern şi aflat în echilibru electrostatic, adică în condiţia unei densităţi superficiale de curent nule a contraionilor ce îl constituie [D2, G1, T4]:

$$\bar{J}_c + \bar{Y}_c = 0 \,, \qquad (1.3.15)$$

unde

$$\bar{J}_c = -\rho_s^S b_c \left[\mathrm{grad}_\theta \, \phi(r,\theta)\right]_{r=R+\delta} \qquad (1.3.16)$$

reprezintă componenta de conducţie a densităţii superficiale de curent a contraionilor, b_c fiind mobilitatea superficială a acestora, $(\mathrm{grad}_\theta)_{r=R+\delta} = (\partial/\partial\theta)/(R+\delta)$, gradientul tangenţial la suprafaţa sferică exterioară a stratului Stern, iar $\phi(R+\delta,\theta)$, potenţialul electrostatic în lungul aceleiaşi suprafeţe;

$$\bar{Y}_c = -d_c\left[\mathrm{grad}_\theta \rho_s^S\right]_{r=R+\delta} = -(b_c k_B T/\, q_c)\left[\mathrm{grad}_\theta \rho_s^S\right]_{r=R+\delta} \qquad (1.3.17$$

defineşte componenta de difuzie a densităţii superficiale de curent a contraionilor, d_c fiind difuzivitatea superficială a acestora, $k_B = 1{,}3807 \times 10^{-23}$ (J/K), constanta lui Boltzmann, T, temperatura absolută, iar q_c, sarcina electrică (pozitivă) a unui contraion.

Condiţia de echilibru electrostatic (1.3.15) înseamnă, aşadar, compensarea reciprocă a componentelor de conducţie şi de difuzie ale densităţii superficiale de curent a contraionilor din stratul Stern, în prezenţa unui cîmp electric static şi uniform. Cu definiţiile anterioare (1.3.16), (1.3.17), această condiţie se poate exprima în forma

$$\left\{ \mathrm{grad}_{\theta} \left[\phi(r,\theta) + \left(k_B T/ q_c\right) \ln \rho_s^S\right]\right\}_{r=R+\delta} = 0 . \tag{1.3.18}$$

Ecuația (1.3.18) se integrează imediat, furnizînd

$$\rho_s^S(\theta) = \rho_{s,0}^S \exp\left(-q_c \phi(R+\delta,\theta)/ k_B T\right), \tag{1.3.19}$$

adică o repartiție de tip Boltzmann a densității superficiale de sarcină a contraionilor, în prezența cîmpului electrostatic uniform. În relația anterioară (1.3.19), $\rho_{s,0}^S$ reprezintă densitatea superficială constantă a distribuției de sarcină a contraionilor, în absența cîmpului electrostatic.

Dacă se limitează la ordinul întîi dezvoltarea în serie Maclaurin a repartiției Boltzmann (1.3.19), rezultă aproximarea liniară:

$$\rho_s^S = \rho_{s,0}^S \exp\left(-q_c \phi(R+\delta,\theta)/ k_B T\right) \approx \rho_{s,0}^S\left(1-q_c \phi(R+\delta,\theta)/ k_B T\right)$$
$$= \rho_{s,0}^S + \delta\rho_s^S \quad , \tag{1.3.20}$$

unde $\delta\rho_s^S = -\rho_{s,0}^S q_c \phi(R+\delta,\theta)/ k_B T$ semnifică perturbația în densitatea superficială de sarcină electrică a contraionilor din stratul Stern sub acțiunea componentei tangențiale a cîmpului electric activ.

Se deduce, în continuare, expresia *momentului dipolar indus echivalent al particulei coloidale sferice cu strat Stern atașat*. Conform modelului din fig. 1.3.2 , particula sferică 1, de rază $r = R$ și permitivitate statică ε_p, posedă la suprafața ei un strat Stern de forma unei coji sferice concentrice 2, de grosime δ și de permitivitate statică ε_s. Particula coloidală cu strat Stern atașat este imersată în mediul lichid de suspensie 3, de permitivitate statică ε_m și se află în prezența cîmpului electric activ (static și uniform) $\bar{E}_p^a$, dirijat în lungul axei pozitive Oz. Datorită simetriei în raport cu această axă (simetrie azimutală) soluția ecuației Laplace (în coordonate sferice) pe care o satisface potențialul electrostatic în cele trei medii dielectrice anterior definite, omogene și fără distribuție volumică de sarcină, este:

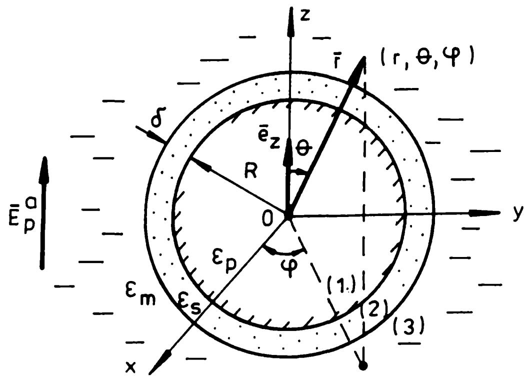


Fig. 1.3.2. Particulă coloidală sferică înconjurată cu strat Stern, imersată în mediul lichid de suspensie şi aflată în prezenţa cîmpului electric activ.

$$\phi_k(r,\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_{kn} r^n + B_{kn} r^{-(n+1)} \right) P_n(\cos\theta) \ , \ k=1,2,3 \ , \qquad (1.3.21)$$

unde $P_n(\cos\theta)$ sînt polinoamele Legendre.

Condiţiile la limită impuse potenţialelor electrostatice $\phi_k(r,\theta)$, k=1,2,3 , din (1.3.21) sînt următoarele:

(i) condiţia la infinit:

$$\left(\phi_3(r,\theta)\right)_{r\to\infty} = -E_p^a \ r \cos\theta \ , \qquad (1.3.22)$$

în ipoteza unui cîmp electrostatic uniform, egal cu cîmpul activ $\bar{E}_p^a$, la distanţe suficient de mari de particula coloidală considerată. Această condiţie implică în (1.3.21)

$$A_{31} = -E_p^a \quad \text{şi} \quad A_{3n} = 0 \ , \quad \text{pentru } n \neq 1 \ ; \qquad (1.3.23)$$

(ii) condiţia de nesingularitate a potenţialului ϕ_1 în centrul (r=0) particulei sferice, ceea ce revine la

$$B_{1n} = 0 \ , \quad n \geq 0 \ ; \qquad (1.3.24)$$

(iii) condiţia de continuitate a potenţialului electrostatic, respectiv de discontinuitate a componentei normale (radiale) a inducţiei electrice, la interfaţa (r=R) particulă coloidală - strat Stern ataşat:

$$A_{1n}R^n - A_{2n}R^n - B_{2n}R^{-(n+1)} = 0 \ , \quad n \geq 0 \ , \qquad (1.3.25)$$

respectiv

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[A_{1n} nR^{n-1}\varepsilon_p - A_{2n} nR^{n-1}\varepsilon_s + B_{2n}(n+1)R^{-(n+2)}\varepsilon_s\right] P_n(\cos\theta) = \rho_p^S \qquad (1.3.26)$$

(iv) condiţia de continuitate a potenţialului electrostatic, respectiv de discontinuitate a componentei radiale a inducţiei electrice la interfaţa $(r=R+\delta)$ strat Stern ataşat particulei coloidale – mediu lichid de suspensie:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[A_{2n}(R+\delta)^n + B_{2n}(R+\delta)^{-(n+1)}\right] P_n(\cos\theta)$$

$$= -E_p^a (R+\delta) \cos\theta + \sum_{n=0}^{\infty} B_{3n} (R+\delta)^{-(n+1)} P_n(\cos\theta) \qquad (1.3.27)$$

respectiv
$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[A_{2n} n (R+\delta)^{n-1}\varepsilon_s - B_{2n}(n+1)(R+\delta)^{-(n+1)}\varepsilon_s\right] P_n(\cos\theta)$$

$$+ \varepsilon_m E_p^a \cos\theta + \sum_{n=0}^{\infty} B_{3n}(n+1)(R+\delta)^{-(n+2)}\varepsilon_m P_n(\cos\theta) = \rho_{s,o}^S$$

$$+ (\rho_{s,o}^S q_c / k_B T) \left[E_p^a (R+\delta)\cos\theta - \sum_{n=0}^{\infty} B_{3n}(R+\delta)^{-(n+1)} P_n(\cos\theta)\right], \quad (1.3.28)$$

în aproximarea liniară (1.3.20).

Prin particularizarea $n = 0$ a relaţiilor (1.3.26) şi (1.3.28), rezultă:

$$B_{30} = \left[R^2\rho_p^S + (R+\delta)^2 \rho_{s,o}^S\right]\left[\varepsilon_m + (R+\delta)\rho_{s,o}^S q_c / k_B T\right]^{-1} \approx 0 \ , \quad (1.3.29)$$

în ipoteza cvasi-electroneutralităţii globale a particulei coloidale sferice cu strat Stern ataşat, în absenţa cîmpului electrostatic, $4\pi\left[R^2\rho_p^S + (R+\delta)^2\rho_{s,o}^S\right] \approx 0$.

Eliminînd succesiv constantele necunoscute A_{11}, A_{21}, B_{21} între relaţiile (1.3.25)-(1.3.28) particularizate pentru $n = 1$, se obţine:

$$B_{31} = (R+\delta)^3 (\varepsilon_{pe} - \varepsilon_m)\left[\varepsilon_m + (\varepsilon_{pe} - \varepsilon_m)/ 3\right]^{-1} E_p^a / 3, \quad (1.3.30)$$

unde s-au introdus notaţiile

$$\varepsilon_{pe} = \varepsilon_s (1+2\varkappa)/(1-\varkappa) + (R+\delta)\rho_{s,o}^S q_c / k_B T \ , \qquad (1.3.31)$$

$$\varkappa = (\varepsilon_p - \varepsilon_s)/(\varepsilon_p + 2\varepsilon_s)(1+\delta/R)^3 \ . \qquad (1.3.32)$$

Pentru orice valoare $n > 1$, sistemul omogen cu necunoscutele $(A_{1n}, A_{2n}, B_{2n}, B_{3n})$, obţinut din condiţiile (1.3.25)-(1.3.28), are determinantul nenul şi, ca urmare, admite doar soluţia banală (0, 0, 0, 0).

Din cele precedente rezultă, pentru potențialul electrostatic $\phi_3(r,\theta)$ în regiunea din exteriorul particulei sferice cu strat Stern atașat, expresia :

$$\phi_3(r,\theta) = -E_p^a\, r\cos\theta + B_{31}\cos\theta/ r^2 . \qquad (1.3.33)$$

Relațiile (1.3.30)-(1.3.33) permit identificarea intensității p_{pe} a momentului dipolar indus echivalent al particulei coloidale sferice cu strat Stern atașat:

$$p_{pe} = 4\pi\varepsilon_m B_{31} = \alpha_{pe} E_p^a = V_p \varepsilon_m \beta_{pe} E_p^a , \qquad (1.3.34)$$

unde

$$\alpha_{pe} = \left(1+\delta/ R\right)^3 V_p \varepsilon_m \left(\varepsilon_{pe}-\varepsilon_m\right)\left[\varepsilon_m+\left(\varepsilon_{pe}-\varepsilon_m\right)/ 3\right]^{-1} = V_p \varepsilon_m \beta_{pe} \qquad (1.3.35)$$

definește polarizabilitatea dipolară echivalentă a unei astfel de particule cu $\beta_{pe}=\left(1+\delta/R\right)^3\left(\varepsilon_{pe}-\varepsilon_m\right)\left[\varepsilon_m+\left(\varepsilon_{pe}-\varepsilon_m\right)/3\right]^{-1}$, coeficientul adimensional de polarizabilitate al particulei.

Se constată că momentul dipolar indus echivalent $\bar{p}_{pe}$, al particulei coloidale sferice încărcate și avînd strat Stern atașat, este proporțional și omoparalel cu cîmpul activ $\bar{E}_p^a$. De asemenea, $\bar{p}_{pe}$ încorporează, prin permitivitatea statică echivalentă (1.3.31) a particulei sferice cu strat Stern, contribuția datorată contraionilor din acest strat.

În aproximația stratului Stern subțire, $\delta\to 0$, $\varepsilon_s = \varepsilon_p$, $\varkappa = 0$, astfel că (1.3.31) devine

$$\varepsilon_{pe} = \varepsilon_p + R\rho_{s,0}^S q_c / k_B T . \qquad (1.3.36)$$

Cazul particulei coloidale sferice neîncărcate și fără strat Stern atașat presupune: $\delta \to 0$, $\varepsilon_s = \varepsilon_p$, $\varkappa = 0$, și $\rho_{s,0}^S = 0$, astfel că $\varepsilon_{pe}\to \varepsilon_p$, $\beta_{pe}\to \beta_p$ și, deci, relația (1.3.34) degenerează în (1.3.1).

Introducînd expresia (1.3.34) în definiția teoretică a permitivității statice efective a LM (1.2.10), se obține o relație ce generalizează pe (1.3.3):

$$\varepsilon = \varepsilon_m\left(1+\varphi_p\beta_{pe}E_p^a/ \tilde{E}\right) . \qquad (1.3.37)$$

În ipoteza $\bar{E}_p^a \approx \tilde{\bar{E}}$, din (1.3.37) rezultă o *formulă de tip Rayleigh-Wagner* pentru permitivitatea statică efectivă a LM cu particule coloidale sferice încărcate, polarizate individual și avînd strat Stern atașat:

$$\varepsilon = \varepsilon_m\left(1+\varphi_p\beta_{pe}\right) . \qquad (1.3.38)$$

Pentru cîmpul electric activ $\bar{E}_p^a$ de forma (1.3.9), expresia (1.3.34) devine

$$p_{pe} = V_p\varepsilon_m\beta_{pe}\tilde{E}\left(1-\varphi_p\beta_{pe}/\ 3\right)^{-1}. \qquad (1.3.39)$$

Cu (1.3.39) în (1.2.10), se obține o *formulă de tip Maxwell-Garnett* pentru permitivitatea statică efectivă a LM cu particule coloidale sferice încărcate și avînd strat Stern la suprafața lor:

$$\varepsilon = \varepsilon_m\left[1+\varphi_p\beta_{pe}\left(1-\varphi_p\beta_{pe}/\ 3\right)^{-1}\right]. \qquad (1.3.40)$$

În sfîrșit, în ipoteza cîmpului activ Lorentz (1.3.12), rezultă din (1.2.12) și (1.3.34) *ecuația de tip Clausius-Mossotti*:

$$\left(\varepsilon_r-1\right)/\left(\varepsilon_r+2\right) = \left(n_m^V\alpha_m + n_p^V\alpha_{pe}\right)/\ 3\varepsilon_0 . \qquad (1.3.41)$$

Relațiile (1.3.38), (1.3.40), (1.3.41), deduse mai sus pentru permitivitatea statică efectivă a LM cu particule coloidale sferice, generalizează pe (1.3.4), (1.3.11), respectiv (1.3.14).

Studiul polarizării statice a LM cu particule sferice de magnetită în petrol și acid oleic ca surfactant s-a efectuat în ipoteza sistemului coloidal monodispers. Din analiza micrografiilor electronice ale LM reale din clasa considerată, rezultă, însă, că particulele magnetice suspendate nu sînt egale ca mărime și că funcția statistică lognormală descrie bine distribuția dimensională experimentală a particulelor [B3,O4].

În scopul determinării *efectului polidispersiei LM asupra permitivității lui statice efective*, se consideră o distribuție normalizată continuă a razelor particulelor coloidale, admise sferice, din LM. Fie aceasta distribuția lognormală

$$f_{LN}(x) = \left(\lambda_{LN}/\ \pi\right)^{1/2}\exp\left[-\lambda_{LN}\left(\ln x\right)^2\right]/\ x , \qquad (1.3.42)$$

caracterizată de parametrul λ_{LN} ($\lambda_{LN} \rightarrow \infty$, în cazul LM monodispers) astfel încît $n_p^V f_{LN}(x)\,dx$ reprezintă densitatea numerică a particulelor sferice cu razele cuprinse între xR și $(x+dx)R$. Fracția volumică totală a particulelor coloidale sferice din LM rezultă, atunci, de forma

$$\left(4\pi/3\right)\ n_p^V R^3 \int_0^\infty x^3 f_{LN}(x)\ dx = \varphi_p \exp\left(9/4\lambda_{LN}\right) , \tag{1.3.43}$$

în care s-a introdus expresia de calcul a momentului de selecţie de ordinul 3 al repartiţiei lognormale (1.3.42) [F4,G3,O4,R1].

Conform relaţiei anterioare (1.3.43), în expresiile (1.3.4), (1.3.11), (1.3.14), respectiv (1.3.38), (1.3.40), (1.3.41) ale permitivităţii statice efective ε a LM cu particule sferice, trebuie aplicată corecţia de polidispersie a LM:

$$\varphi_p \beta_{p(e)} \rightarrow \alpha_p \beta_{p(e)} \exp\left(9/4\lambda_{LN}\right) , \tag{1.3.44}$$

în ipoteza că parametrii φ_p şi $\beta_{p(e)}$ nu depind de variabila aleatoare adimensională x.

1.3.2. Cazul dubletului de particule sferice

În paragrafele anterioare s-au studiat mecanisme de polarizare de tip deformaţional, intrinseci particulei coloidale sferice şi stratului Stern asociat ei. De interacţiunea electrostatică a particulelor sferice suspendate din LM s-a ţinut seama, într-o oarecare măsură, la calculul cîmpului activ $\bar{E}_p^a$ conform (1.3.9) sau (1.3.12). Micrografiile electronice au confirmat, însă, că în cazul LM suficient de diluate, interacţiunea slabă a particulelor sferice suspendate poate determina ordonarea lor locală limitată sub formă de agregate mici, constînd, cel mai adesea, din perechi (dublete) de particule. Dubletul de particule sferice suspendate (dimerul) poate fi preexistent sau se poate forma prin atracţia electrostatică a două particule adiacente, ce se polarizează în cîmpul activ $\bar{E}_p^a$ [E1].

În cele ce urmează, se studiază polarizarea statică mutuală a particulelor coloidale din LM diluate pe modelul dubletului de particule sferice în interacţiune electrostatică dipolară. Se consideră, astfel, perechea (dubletul) de particule coloidale adiacente, identice, de forma unor sfere de rază r = R, avînd vectorul $\bar{l} = \bar{l}_{12}$ al liniei centrelor lor înclinat cu unghiul γ faţă de direcţia cîmpului electric activ $\bar{E}_p^a$ (fig.1.3.3).

Se admite că $|\bar{l}| = l \geq 2(R+\delta)$, adică particulele coloidale din cadrul dubletului sînt apropiate pînă la, cel mult, limita straturilor Stern ataşate, fără suprapunerea acestora.

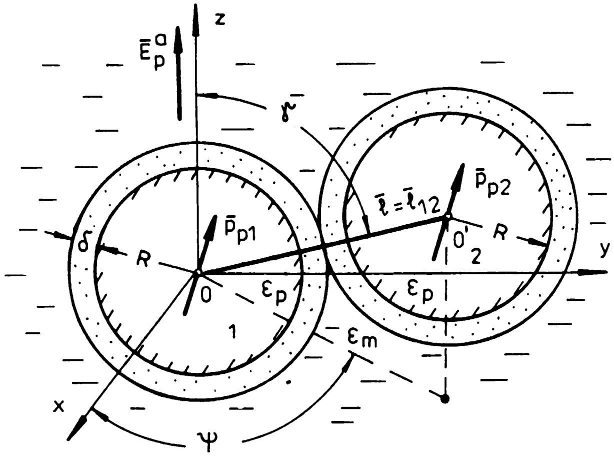


Fig. 1.3.3. Dublet de particule coloidale sferice imersate în mediul lichid de suspensie şi aflate în prezenţa cîmpului electric activ.

În prezenţa unui cîmp electrostatic uniform, particula coloidală sferică 1 din dublet se polarizează sub acţiunea atît a cîmpului activ $\bar{E}_p^{\alpha}$, cît şi a cîmpului creat de momentul dipolar indus $\bar{p}_{p2}$ al particulei 2, adiacentă ei în cadrul dubletului. Momentul dipolar rezultant indus în particula sferică 1 are, aşadar, expresia

$$\bar{p}_{p1}= \alpha_{p(e)}\left(\bar{E}_p^{\alpha}+ \mathbb{T}_{12}\, \bar{p}_{p2} \right) , \tag{1.3.45}$$

unde $\mathbb{T}_{12}$ reprezintă operatorul de interacţiune electrică dipolară a celor două particule coloidale sferice din dublet:

$$\mathbb{T}_{12}\, \bar{p}_{p2} = \left[3\left(\bar{p}_{p1}\cdot\bar{l}_{12}\right)\bar{l}_{12}/\, l^2- \bar{p}_{p2}\right]/\, 4\pi\varepsilon_m l^3 . \tag{1.3.46}$$

La rîndul ei, polarizabilitatea dipolară echivalentă $\alpha_{p(e)}$ din relaţia anterioară (1.3.45) se defineşte conform (1.3.2), respectiv (1.3.35) în cazul particulelor sferice cu SDE ataşat.

O relaţie analogă cu (1.3.45) se poate scrie pentru momentul electric dipolar indus în particula sferică 2 din dublet:

$$\bar{p}_{p2}= \alpha_{p(e)}\left(\bar{E}_p^{\alpha}+ \mathbb{T}_{21}\, \bar{p}_{p1} \right) , \tag{1.3.47}$$

cu

$$\mathbb{T}_{21}\, \bar{p}_{p1} = \left[3\left(\bar{p}_{p1}\cdot\bar{l}_{21}\right)\bar{l}_{21}/\, l^2- \bar{p}_{p1}\right]/\, 4\pi\varepsilon_m l^3 \tag{1.3.48}$$

şi $\bar{l}_{21} = -\bar{l}_{12}$.

Din (1.3.45)-(1.3.48) se obține ecuația vectorială:

$$\bar{p}_{p1} = \alpha_{p(e)}\, \bar{E}^{a}_{p} + \alpha^{2}_{p(e)} \mathbb{T}_{12}\, \bar{E}^{a}_{p} + \alpha^{2}_{p(e)} \mathbb{T}_{12} \left(\mathbb{T}_{21}\, \bar{p}_{p1} \right)$$

$$= \alpha_{p(e)} \left(1 - \alpha_{p(e)} / 4\pi\varepsilon_{m} l^{3} \right) \bar{E}^{a}_{p} + \left(3\alpha^{2}_{p(e)} / 4\pi\varepsilon_{m} l^{5} \right) \left(\bar{E}^{a}_{p} \cdot \bar{l}_{12} \right) \bar{l}_{12}$$

$$+ \left(\alpha_{p(e)} / 4\pi\varepsilon_{m} l^{3} \right) \bar{p}_{p1} + 3 \left(\alpha_{p(e)} / 4\pi\varepsilon_{m} l^{3} \right)^{2} \left(\bar{p}_{p1} \cdot \bar{l}_{12} \right) \bar{l}_{12} / l^{2}, \quad (1.3.49)$$

care prin multiplicare scalară cu $\bar{l}_{12}$ în ambii membri conduce la

$$\bar{p}_{p1} \cdot \bar{l}_{12} = \alpha_{p(e)} \left(1 - \alpha_{p(e)} / 2\pi\varepsilon_{m} l^{3} \right)^{-1} \bar{E}^{a}_{p} \cdot \bar{l}_{12}. \quad (1.3.50)$$

Introducînd (1.3.50) în (1.3.49), rezultă, în final, expresia momentului dipolar indus în particula coloidală sferică 1:

$$\bar{p}_{p1} = \alpha_{p(e)}\, \bar{E}^{a}_{p} + \left(\alpha^{2}_{p(e)} / 4\pi\varepsilon_{m} l^{3} \right) \left(1 + \alpha_{p(e)} / 4\pi\varepsilon_{m} l^{3} \right)^{-1}$$

$$\left[3 \left(1 - \alpha_{p(e)} / 2\pi\varepsilon_{m} l^{3} \right)^{-1} \left(\bar{E}^{a}_{p} \cdot \bar{l}_{12} \right) \bar{l}_{12} / l^{2} - \bar{E}^{a}_{p} \right] = \bar{p}_{p(e)} + \bar{p}^{d}_{p}. \quad (1.3.51)$$

În relația anterioară (1.3.51) s-a evidențiat pe lîngă momentul dipolar indus $\bar{p}_{p(e)} = \alpha_{p(e)} \bar{E}^{a}_{p}$ al particulei sferice polarizate static independent ($\bar{p}_{p(e)}$ avînd expresia dezvoltată (1.3.1), respectiv (1.3.34)) și momentul dipolar indus suplimentar $\bar{p}^{d}_{p}$, datorat interacțiunii electrostatice dipolare a particulelor sferice adiacente din dublet.

Conform (1.3.51), $\bar{p}_{p1}$ nu este, în general omoparalel cu cîmpul electric activ $\bar{E}^{a}_{p}$, astfel că asupra particulei sferice 1 din dublet se exercită de către acest cîmp un cuplu de modul

$$|\bar{p}_{p1} \times \bar{E}^{a}_{p}| = \left(3\alpha^{2}_{p(e)} / 8\pi\varepsilon_{m} l^{3} \right) \left(1 + \alpha_{p(e)} / 4\pi\varepsilon_{m} l^{3} \right)^{-1}$$

$$\times \left(1 - \alpha_{p(e)} / 2\pi\varepsilon_{m} l^{3} \right)^{-1} \left(E^{a}_{p} \right)^{2} \sin 2\gamma , \quad (1.3.52)$$

care tinde să orienteze particula, astfel încît linia centrelor celor două particule sferice din cadrul dubletului să ajungă paralelă cu direcția cîmpului activ $\bar{E}^{a}_{p}$. Acest cuplu de electroorientare este maxim pentru $\gamma = \pm \pi/4$ și nul pentru $\gamma = 0$ și $\gamma = \pm \pi/2$, adică atunci cînd vectorul $\bar{l}$ al liniei centrelor celor două particule sferice este paralel, respectiv ortogonal, cu $\bar{E}^{a}_{p}$. Starea pentru $\gamma = \pm \pi/2$ fiind instabilă, se poate excepta.

O expresie analogă cu (1.3.52) se obține pentru modulul cuplului exercitat de cîmpul $\bar{E}_p^\alpha$ asupra particulei sferice 2 din dublet. Ambele cupluri rotesc particulele sferice ale perechii în același sens și în planul determinat de vectorii $\bar{E}_p^\alpha$ și $\bar{l}$.

Se poate conchide, că dubletului de particule coloidale sferice în interacțiune dipolară îi este specific un *mecanism de polarizare statică de tip orientațional*. Corespunzător acestuia, momentul dipolar indus mediu $\tilde{\bar{p}}_p$ al particulelor coloidale sferice asociate în dublete are intensitatea egală cu media statistică la echilibru termic [R1,T2,V1]:

$$\langle \bar{p}_{p1} \cdot \bar{E}_p^\alpha / E_p^\alpha \rangle = \int d\tau \left(\bar{p}_{p1} \cdot \bar{E}_p^\alpha / E_p^\alpha\right) \exp\left(-W_p / k_B T\right)$$

$$\left[\int d\tau \exp\left(-W_p / k_B T\right)\right]^{-1}, \qquad (1.3.53)$$

unde $d\tau$ reprezintă elementul de volum din spațiul coordonatelor poziționale și orientaționale ale particulei coloidale sferice considerate, iar W_p definește energia potențială totală a particulei în configurația (starea) τ. În cazul de față W_p, însumează două contribuții principale: (i) energia datorită prezenței cîmpului electric activ $\bar{E}_p^\alpha$,

$$W_e = -\bar{p}_{p1} \cdot \bar{E}_p^\alpha / 2 \qquad (1.3.54)$$

și (ii) energia de interacțiune electrostatică dipolară cu particula adiacentă din dublet,

$$W_e^d = -\bar{p}_{p1} \cdot \left(\mathbb{T}_{12} \bar{p}_{p2} \right). \qquad (1.3.55)$$

Se precizează că în (1.3.53) energia potențială datorită repulsiei entropice a SDE atașate particulelor coloidale s-a neglijat, întrucît, prin ipoteză, $l \geq 2(R+\delta)$.

Medierea statistică (1.3.53) se efectuează pe ansamblul dimerizat al particulelor coloidale sferice din volumul infinit mic fizic V de LM , în următoarele ipoteze simplificatoare:

- interacțiunile dintre dubletele de particule conținute în V se neglijează;
- nu există nici o corelație între configurația dubletului și distribuția contraionilor din SDE atașate particulelor acestuia;
- distanța dintre centrele celor două particule sferice ale

perechii este specificată prin $|\bar{l}_{12}| = l$ =const.

Ca urmare, în (1.3.53) se va integra numai în raport cu variabilele orientaţionale ale particulei 1 considerate, adică

$$\int d\tau = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} d(\cos\gamma) \ , \qquad (1.3.56)$$

ψ fiind unghiul dintre axa x a unui plan xOy ortogonal la $\bar{E}_p^a$ şi proiecţia lui $\bar{l}_{12}=\bar{l}$ pe acest plan (fig.1.3.3).

Din (1.3.51) şi (1.3.53) se deduce:

$$\langle \bar{p}_{p1} \cdot \bar{E}_p^{\alpha} / E_p^{\alpha} \rangle = \alpha_{p(e)} E_p^{\alpha'} + \langle \bar{p}_p^d \cdot \bar{E}_p^{\alpha} / E_p^{\alpha} \rangle$$

$$= \left(\alpha_{p(e)} + \tilde{\alpha}_{p(e)}^d\right) E_p^{\alpha} = V_p \varepsilon_m \left(\beta_{p(e)} + \tilde{\beta}_{p(e)}^d \right) E_p^{\alpha} \ , \qquad (1.3.57)$$

unde

$$\tilde{\alpha}_{p(e)}^d = \left(\alpha_{p(e)}^2 / 4\pi\varepsilon_m l^3\right) \left(1 + \alpha_{p(e)} / 4\pi\varepsilon_m l^3\right)^{-1}$$

$$\left[3\left(1 - \alpha_{p(e)} / 2\pi\varepsilon_m l^3\right)^{-1} \langle\cos^2\gamma\rangle - 1\right] = V_p \varepsilon_m \tilde{\beta}_{p(e)}^d =$$

$$= V_p \varepsilon_m \ (R/l)^3 \left(\beta_{p(e)}^2 / 3\right) \left[1 + (R/l)^3 \left(\beta_{p(e)} / 3\right)\right]^{-1}$$

$$\left\{3\left[1 - 2(R/l)^3 \left(\beta_{p(e)} / 3\right)\right]^{-1} \langle\cos^2\gamma\rangle - 1\right\} \qquad (1.3.58)$$

reprezintă polarizabilitatea statică medie suplimentară a particulelor coloidale sferice datorită interacţiunii lor dipolare din cadrul dubletului. În relaţia anterioară (1.3.58), $\beta_{p(e)}$ are definiţia (1.3.2), respectiv (1.3.35), iar

$$\langle\cos^2\gamma\rangle = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} \cos^2\gamma \ \exp\left(-W_p / k_B T\right) \ d(\cos\gamma)$$

$$\left[\int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} \exp\left(-W_p / k_B T\right) \ d(\cos\gamma)\right]^{-1}$$

$$= \int_0^{\pi} \cos^2\gamma \ \left[1 - (W_p / k_B T) + (W_p / k_B T)^2 / 2 - \dots \right] d(\cos\gamma)$$

$$\left\{ \int_0^{\pi} \left[1 - (W_p / k_B T) + (W_p / k_B T)^2 / 2 - \dots \right] d(\cos\gamma) \right\}^{-1}$$

$$= \int_0^{\pi} \cos^2\gamma \left[1 + s \cos^2\gamma + (s^2 \cos^4\gamma)/2 + \dots \right] d(\cos\gamma)$$

$$\left\{ \int_0^{\pi} \left[1 + s \cos^2\gamma + (s^2 \cos^4\gamma)/2 + \dots \right] d(\cos\gamma)\right\}^{-1}$$

$$= \left[(2/3) + (2/5)s + \dots \right]\left[2 + (2/3)s + \dots \right]^{-1}$$

$$=(1/3)+(4/45)s+\ldots, \qquad (1.3.59)$$

unde s-a dezvoltat în serie Maclaurin funcţia exponenţială a integrandului şi s-a făcut explicitarea

$$-W_p = \bar{p}_{p1}\cdot\bar{E}^{a}_{p}/\,2 + \alpha_{p(e)}\bar{p}_{p1}$$

$$\times\left[\mathbb{T}_{12}\left(1+\alpha_{p(e)}\mathbb{T}_{21}+\alpha^{2}_{p(e)}\mathbb{T}_{21}\mathbb{T}_{12}+\ \ldots\ \right)\bar{E}^{a}_{p}\right], \qquad (1.3.60)$$

reţinîndu-se doar primii doi termeni din seria rapid convergentă aflată între paranteze, astfel că a rezultat din calcul parametrul adimensional

$$s = V_p\varepsilon_m K_e\left(E^{a}_{p}\right)^2/\,2k_B T \qquad (1.3.61)$$

cu

$$K_e = (R/l)^3\,\beta^2_{p(e)}\left[4(R/l)^6\left(\beta_{p(e)}/\,3\right)^2+2(R/l)^3\left(\beta_{p(e)}/3\right)+3\right]$$

$$\times\left[1+(R/l)^3\left(\beta_{p(e)}/3\right)\right]^{-1}\left[1-2(R/l)^3\left(\beta_{p(e)}/3\right)\right]^{-1}. \qquad (1.3.62)$$

Introducînd (1.3.57) în definiţia teoretică a permitivităţii statice efective a LM (1.2.10), se obţine:

$$\varepsilon = \varepsilon_m\left(1+\varphi_p\tilde{\beta}_{pe}E^{a}_{p}/\,\tilde{E}\right) \qquad (1.3.63)$$

cu $\tilde{\beta}_{pe}=\beta_{p(e)}+\tilde{\beta}^{d}_{p(e)}$, coeficientul adimensional al polarizabilităţii statice dipolare medii a particulelor coloidale sferice grupate perechi. Conform (1.3.58), este evident că $\tilde{\beta}_{pe}\to\tilde{\beta}_{p(e)}$ (respectiv, $\tilde{\beta}^{d}_{p(e)}\to 0$) pentru $(R/l)\to 0$, adică în cazul particulelor coloidale sferice singulare.

Pe de altă parte, din (1.3.58) şi (1.3.59) rezultă că la limita $s \ll 1$, $\tilde{\beta}_{pe}$ variază cu pătratul intensităţii cîmpului electric activ :

$$\left(\tilde{\beta}_{pe}\right)_{s\ll 1} = \beta_{p(e)}+(R/l)^3\left(\beta^2_{p(e)}/\,3\right)\left[1+(R/l)^3\left(\beta_{p(e)}/\,3\right)\right]^{-1}$$

$$\times\left\{\left[1-2(R/l)^3\left(\beta_{p(e)}/\,3\right)\right]^{-1}\left[1+\left(2V_p\varepsilon_m K_e/\,15k_B T\right)\left(E^{a}_{p}\right)^2\right]-1\right\}, \qquad (1.3.64)$$

unde factorul adimensional K_e are definiţia (1.3.62).

În ipoteza $\bar{E}^{a}_{p}\approx\tilde{\bar{E}}$, din (1.3.63) se obţine pentru permitivitatea statică efectivă a LM cu particule coloidale sferice asociate în dublete:

$$\varepsilon = \varepsilon_m\left(1 + \varphi_p\ \tilde{\beta}_{pe}\right). \qquad (1.3.65)$$

Pentru cîmpul activ $\bar{E}^{a}_{p}$ de forma (1.3.9), cu (1.3.57) şi $\tilde{\beta}_{pe} = \beta_{p(e)} + \tilde{\beta}^{d}_{p(e)}$ în (1.2.10), rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon_m\left[1 + \varphi_p\tilde{\beta}_{pe} / \left(1 - \varphi_p\tilde{\beta}_{pe} / 3\right)\right]. \qquad (1.3.66)$$

În sfîrşit, în ipoteza cîmpului activ Lorentz (1.3.12), se deduce din (1.3.57), pentru LM conţinînd particule coloidale sferice grupate perechi în interacţiune dipolară:

$$\left(\varepsilon_r - 1\right) / \left(\varepsilon_r + 2\right) = \left[n^{v}_{m}\ \alpha_m + n^{v}_{p}\ \left(\alpha_{p(e)} + \tilde{\alpha}^{d}_{p(e)}\right) / 3\varepsilon_0\right]. \qquad (1.3.67)$$

Expresiile anterioare (1.3.65)-(1.3.67) pentru permitivitatea statică efectivă a LM, ca suspensie coloidală cu faza dispersă dimerizată, generalizează relaţiile (1.3.4), (1.3.11) şi (1.3.14), respectiv (1.3.38), (1.3.40) şi (1.3.41).

1.3.3. Cazul lanţului lung de particule sferice

În prezenţa unui cîmp electrostatic uniform, suficient de intens, particulele coloidale din LM se pot distribui în lanţuri lungi. Pentru studiul acestui caz, se admit următoarele ipoteze simplificatoare:

- în cadrul fiecărui lanţ lung coexistă n_{pl} particule sferice identice, aflate numai în interacţiune electrostatică dipolară de tip dublet;
- fiecare lanţ lung de particule coloidale are forma unei bare rigide, astfel încît vectorul $\bar{l}_{ij}$ $(|\bar{l}_{ij}| \geq 2(R+\delta))$ al liniei centrelor oricăror două particule sferice adiacente i şi j din lanţ este un vector coliniar cu axa de simetrie a lanţului (fig.1.3.4);
- interacţiunile electromagnetice dintre lanţurile de particule se neglijează.

În ipotezele anterioare, expresia momentului electric dipolar indus al particulei coloidale sferice oarecare i din cadrul unui lanţ lung se obţine prin generalizarea relaţiei (1.3.45):

$$\bar{p}_{pi} = \alpha_{p(e)}\bar{E}^{a}_{p} + \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n_{pl}} \bar{p}^{d}_{p,ij} , \qquad (1.3.68)$$

unde polarizabilitatea statică dipolară $\alpha_{p(e)}$ se definește conform (1.3.2), respectiv (1.3.35), iar

$$\bar{p}^{d}_{p,ij}=(\alpha^{2}_{p(e)}/4\pi\varepsilon_{m}l^{3}_{ij})(1+\alpha_{p(e)}/4\pi\varepsilon_{m}l^{3}_{ij})^{-1}$$

$$\times\ [-\bar{E}^{a}_{p}+3(1-\alpha_{p(e)}/2\pi\varepsilon_{m}l^{3}_{ij})^{-1}(\bar{E}^{a}_{p},\bar{l}_{ij})\bar{l}_{ij}/l^{2}_{ij}] \qquad (1.3.69)$$

reprezintă momentul dipolar indus suplimentar al particulei i, datorat interacțiunii sale electrostatice dipolare (de tip dublet) cu orice altă particulă j ($j = \overline{1,n_{pl}}$, $j \neq i$) din cadrul aceluiași lanț lung.

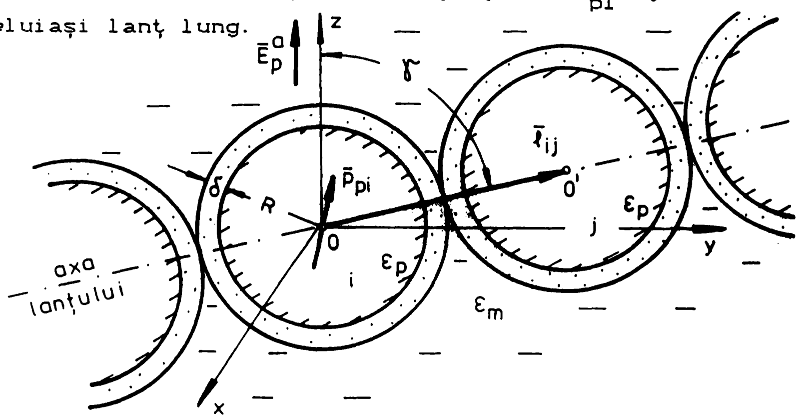


Fig.1.3.4. Lanț lung rigid de particule coloidale sferice imersate în mediul lichid de suspensie și aflate în prezența cîmpului electric activ.

Din (1.3.68)-(1.3.69) rezultă că asupra particulelor coloidale sferice dintr-un lanț lung și, ca urmare, asupra întregului lanț se exercită un cuplu de electroorientare, tinzînd să aducă axa lanțului rigid de particule pe direcția cîmpului activ $\bar{E}^{a}_{p}$ (*mecanism de polarizare de tip orientațional*). Corespunzător, polarizabilitatea statică dipolară medie a particulelor coloidale sferice asociate în lanțuri lungi și coeficientul adimensional al acestei polarizabilități au expresii analoge cu (1.3.57)-(1.3.58):

$$\tilde{\alpha}^{l}_{pe}=\alpha_{p(e)}+\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n_{pl}}\{(\alpha^{2}_{p(e)}/4\pi\varepsilon_{m}l^{3}_{ij})(1+\alpha_{p(e)}/4\pi\varepsilon_{m}l^{3}_{ij})^{-1}$$

$$\times[3(1-\alpha_{p(e)}/2\pi\varepsilon_{m}l^{3}_{ij})^{-1}<\cos^{2}\gamma>-1]\}, \qquad (1.3.70)$$

respectiv

$$\tilde{\beta}^{l}_{pe}=\beta_{p(e)}+(\beta^{2}_{p(e)}/3)\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n_{pl}}\{(R/l_{ij})^{3}(\beta_{p(e)}/3)]^{-1}$$

$$\times(3[1-2(R/l_{ij})^{3}(\beta_{p(e)}/3]^{-1}<\cos^{2}\gamma>-1)\}, \qquad (1.3.71)$$

unde $\beta_{p(e)}$ menţine definiţia (1.3.2), respectiv (1.3.35), iar media parametrului de ordonare orientaţională se poate aproxima prin

$$<\cos^{2}\gamma> = <\cos^{2}(\bar{E}^{a}_{p},\ \bar{l}_{ij})> \approx 1/3+k_{\beta}(E^{a}_{p})^{2}, \qquad (1.3.72)$$

întrucît raportul energetic ($-W_p/k_BT$) rămîne mult inferior unităţii, chiar pentru cîmpuri electrostatice intense. În relaţia anterioară (1.3.72), constanta adimensională k_β are o expresie complicată.

Relaţiile (1.3.65) - (1.3.67) se păstrează formal şi pentru permitivitatea statică efectivă a LM cu particule sferice grupate în lanţuri lungi, dacă se face substituţia simplă $\tilde{\beta}_{pe}\rightarrow\tilde{\beta}^{l}_{pe}$ cu $\tilde{\beta}^{l}_{pe}$ dat de (1.3.71).

1.4. Polarizarea statică a lichidelor magnetice cu particule coloidale anizometrice

În cele precedente, LM s-a presupus un sistem dispers izometric, particulele coloidale în suspensie avînd formă sferică. Mecanismele specifice de polarizare statică au rezultat de tip deformațional, în cazul particulelor coloidale singulare, respectiv de tip deformațional și orientațional, în cazul agregatelor constituite din perechi sau lanțuri lungi de particule.

În continuare, se efectuează studiul polarizării statice a LM cu particule coloidale anizometrice, avînd forma sferoidului alungit, obținut prin rotația unei elipse în jurul axei sale mari.

Fie, astfel, o particulă sferoidală, neîncărcată electric și fără SDE atașat, cu centrul de simetrie și axele principale (axele de simetrie) coincidente cu originea O, respectiv cu axele Ox, Oy, Oz ale unui reper cartezian (fig.1.4.1.). Se asociază

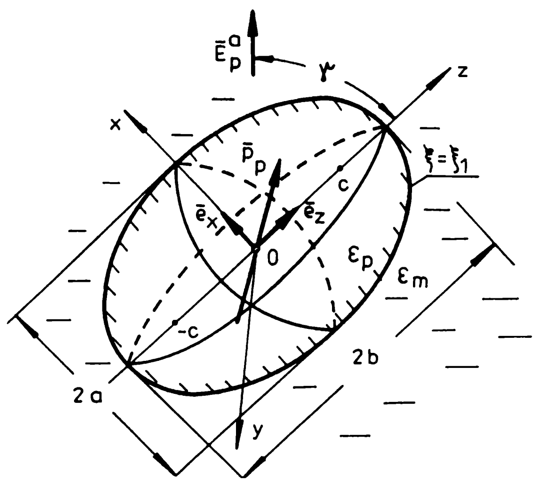


Fig.1.4.1. Particulă coloidală de forma sferoidului alungit, imersată în mediul lichid de suspensie și aflată în prezența cîmpului electric activ.

particulei coloidale sistemul de coordonate ale sferoidului alungit (ξ, η, ψ), definite în funcție de coordonatele x, y, z, prin ecuațiile [A2]:

$$x = c \operatorname{sh}\xi \sin\eta \cos\psi ,$$

$$y = c \operatorname{sh}\xi \sin\eta \sin\psi ,$$ (1.4.1

$$z = c \operatorname{ch}\xi \cos\eta ,$$

$0 \le \xi < \infty$, $0 \le \eta \le \pi$, $0 \le \psi \le 2\pi$. Cele trei familii de suprafețe de coordonate reprezintă sferoizi alungiți confocali,

$$(x^2+ y^2)/ c^2\operatorname{sh}^2\xi + z^2/ c^2\operatorname{ch}^2\xi - 1= 0 , \quad \xi = \text{const.} ,$$ (1.4.2)

hiperboloizi de rotație cu două pînze, confocali,

$$(x^2+ y^2)/ c^2\sin^2\eta - z^2/ c^2\cos^2\eta + 1= 0, \quad \eta = \text{const.} ,$$ (1.4.3)

respectiv plane ce trec prin axa de rotație Oz,

$$y/x = \operatorname{tg}\psi \quad , \quad \psi = \text{const.}$$ (1.4.4)

La rîndul ei, suprafața particulei sferoidale se definește prin ecuația $\xi = \xi_1$. Constantele c și ξ_1 rezultă din (1.4.2):

$$c \operatorname{sh}\xi_1 = a_1, \quad c \operatorname{ch}\xi_1 = b_1,$$ (1.4.5)

de unde $c = (b_1^2- a_1^2)^{1/2}$ și $\xi_1= \arg \operatorname{th}(a_1/b_1)$ (1.4.6)

cu a_1 reprezentînd lungimea semiaxelor mici (egale și aliniate cu Ox și Oy) ale particulei sferoidale, b_1, lungimea semiaxei sale mari (aliniată cu Oz), iar $2c$, distanța dintre focarele sale (situate pe Oz) (fig.1.4.1).

Se consideră că axa de simetrie Oz (de versor $\bar{e}_z$) a particulei sferoidale este orientată arbitrar în raport cu cîmpul lectric activ $\bar{E}_p^a$, static și uniform, presupus în planul xOz astfel încît

$$\bar{E}_p^a= E_{p,x}^a \bar{e}_x+ E_{p,z}^a \bar{e}_z= \bar{E}_{p\parallel}^a + \bar{E}_{p\perp}^a ,$$ (1.4.7)

unde $\bar{E}_{p\parallel} = E_{p,z}^a\bar{e}_z= E_p^a\cos\gamma \ \bar{e}_z$ definește componenta vectorială longitudinală a cîmpului activ, avînd direcția axei Oz, iar $\bar{E}_{p\perp}^a= E_{p,x}^a \bar{e}_x= E_p^a\sin\gamma \ \bar{e}_x$, componenta vectorială transversală cîmpului activ, avînd direcția axei Ox (de versor $\bar{e}_x$), deci ortogonală axei Oz. Cu γ s-a notat unghiul dintre direcțiile vectorului cîmp $\bar{E}_p^a$ și axei mari, aliniate cu Oz, a particulei sferoidale (fig.1.4.1).

Pentru determinarea *momentului dipolar echivalent al particulei sferoidale* $\bar{p}_{p\parallel}$, *indus de componenta vectorială longitud* *nală de cîmp activ* $\bar{E}^{\alpha}_{p\parallel}$ trebuie găsită soluţia de potenţial scalar $\phi^{e}_{\parallel}$ la distanţe mari de sferoidul alungit, dielectric (de permitivitate statică ε_p) neîncărcat, imersat într-un mediu de suspensie (de permitivitate statică ε_m) şi polarizat în cîmpul electrostatic uniform $\bar{E}^{\alpha}_{p\parallel}$ (avînd direcţia axei mari a sferoidului).

În domeniile (fără sarcini electrice de volum) din interiorul (i) şi exteriorul (e) particulei sferoidale suspendate din LM, potenţialul electrostatic ϕ satisface ecuaţia Laplace în coordonatele sferoidului alungit [A2,D7,P1]:

$$\Delta\phi(\xi,\eta,\psi) = \Big\{\big(\partial^2\phi/\partial\xi^2\big)+\big(\partial\phi/\partial\xi\big)\mathrm{cth}\xi$$

$$+\big(\partial^2\phi/\partial\eta^2\big)+\big(\partial\phi/\partial\eta\big)\mathrm{ctg}\eta\Big\}\big(\mathrm{ch}^2\xi-\cos^2\eta\big)^2$$

$$+\big(\partial^2\phi/\partial\psi^2\big)/\, c^2\mathrm{sh}^2\xi\,\sin^2\eta = 0\,. \tag{1.4.8}$$

Datorită simetriei în raport cu axa de rotaţie Oz, soluţia de potenţial $\phi_{\parallel}$ a ecuaţiei (1.4.8), corespunzătoare componentei longitudinale de cîmp electrostatic $\bar{E}^{\alpha}_{p\parallel}$, nu depinde de unghiul azimutal ψ, fiind, deci, de forma:

$$\phi^{(e)}_{\parallel}(\xi,\eta) = \sum_{n=1}^{\infty} A^{\parallel}_n\, P_n(\mathrm{ch}\xi)P_n(\cos\eta) \tag{1.4.9}$$

$$\phi^{(i)}_{\parallel}(\xi,\eta) = \sum_{n=1}^{\infty}\big[B^{\parallel}_n\, P_n(\mathrm{ch}\xi)+ C^{\parallel}_n\, \tilde{Q}_n(\mathrm{ch}\xi)\big]P_n(\cos\eta), \tag{1.4.10}$$

unde P_n şi $\tilde{Q}_n$ definesc funcţiile Legendre de prima speţă (polinoamele Legendre), respectiv de speţa a doua cu argument de modul supraunitar [A2]. Soluţia de potenţial electrostatic (1.4.9) nu conţine funcţiile $\tilde{Q}_n(\mathrm{ch}\xi)$, care prezintă singularităţi în puncte din interiorul particulei sferoidale $(0 \le \xi \le \xi_1)$.

Condiţiile la limită, ce trebuie satisfăcute de potenţialele electrostatice (1.4.9), (1.4.10), sînt:

$$\text{(i)}\qquad \big(\phi^{(e)}_{\parallel}\big)_{\xi\to\infty} = -E^{\alpha}_{p\parallel}\, z = -cE^{\alpha}_{p\parallel}\,\mathrm{ch}\xi\,\cos\eta\ , \tag{1.4.11}$$

ceea ce implică în (1.4.10)

$$B^{\parallel}_1 = -cE^{\alpha}_{p\parallel} \quad \text{şi} \quad B^{\parallel}_n = 0\,, \qquad \text{pentru } n > 1\,, \tag{1.4.12}$$

$$\text{(ii)} \qquad (\phi_{\parallel}^{(i)})_{\xi=\xi_1} = (\phi_{\parallel}^{(e)})_{\xi=\xi_1} , \tag{1.4.13}$$

care determină în (1.4.9) și (1.4.10)

$$-A_1^{\parallel} \operatorname{ch}\xi_1 + C_1^{\parallel} \tilde{Q}_1(\operatorname{ch}\xi_1) = cE_{p\parallel}^{a} \operatorname{ch}\xi_1 , \tag{1.4.14}$$

$$-A_n^{\parallel} P_n(\operatorname{ch}\xi_1) + C_n^{\parallel} \tilde{Q}_n(\operatorname{ch}\xi_1) = 0 , \text{ pentru } n > 1, \tag{1.4.15}$$

unde s-a ținut seama de (1.4.12);

$$\text{(iii)} \qquad \varepsilon_p (\partial\phi_{\parallel}^{(i)}/ \partial\xi)_{\xi=\xi_1} = \varepsilon_m (\partial\phi_{\parallel}^{(e)}/ \partial\xi_1)_{\xi=\xi_1} , \tag{1.4.16}$$

condiție ce impune în (1.4.9) și (1.4.10)

$$-A_1^{\parallel} \operatorname{sh}\xi_1 + C_1^{\parallel}\varepsilon_m\tilde{Q}_1'(\operatorname{ch}\xi_1) = c\varepsilon_m E_{p\parallel}^{a} \operatorname{sh}\xi_1 , \tag{1.4.17}$$

$$-A_n^{\parallel}\varepsilon_p P_n'(\operatorname{ch}\xi_1) + C_n^{\parallel}\varepsilon_m\tilde{Q}_n'(\operatorname{ch}\xi_1) = 0 , \text{ pentru } n > 1, \tag{1.4.18}$$

unde s-a notat $P_n'(\operatorname{ch}\xi_1) = [\partial P_n(\operatorname{ch}\xi)/ \partial\xi]_{\xi=\xi_1}$ și $\tilde{Q}_n'(\operatorname{ch}\xi_1) = [\partial\tilde{Q}_n(\operatorname{ch}\xi)/ \partial\xi]_{\xi=\xi_1}$, $n \geq 1$ și s-a ținut cont că $P_1'(\operatorname{ch}\xi_1) = (\operatorname{ch}\xi)'_{\xi=\xi_1} = \operatorname{sh}\xi_1$.

Din relațiile anterioare (1.4.14) și (1.4.17), se obține

$$C_1^{\parallel} = cE_{p\parallel}^{a} (\varepsilon_p - \varepsilon_m) [\varepsilon_p\tilde{Q}_1(\operatorname{ch}\xi_1)/\operatorname{ch}\xi_1 - \varepsilon_m\tilde{Q}_1'(\operatorname{ch}\xi_1)/\operatorname{sh}\xi]^{-1}. \tag{1.4.19}$$

Pe de altă parte, sistemul liniar și omogen (1.4.15), (1.4.17) , cu necunoscutele $A_n^{\parallel}$, $C_n^{\parallel}$, $n > 1$, are determinantul nenul și, deci, admite numai soluția banală

$$A_n^{\parallel} = C_n^{\parallel} = 0 , \quad \text{pentru orice } n > 1 . \tag{1.4.20}$$

Ținînd seama de (1.4.10), (1.4.11) și (1.4.20), rezultă pentru soluția de potențial $\phi_{\parallel}^{(e)}(\xi,\eta)$ în exteriorul particulei sferoidale

$$\phi_{\parallel}^{(e)}(\xi,\eta) = -cE_{p\parallel}^{a} \operatorname{ch}\xi \cos\eta + C_1^{\parallel} \tilde{Q}_1(\operatorname{ch}\xi)\cos\eta . \tag{1.4.21}$$

Momentul dipolar indus longitudinal $\bar{p}_{p\parallel}$ al particulei sferoidale suspendate din LM se obține din comportarea potențialului electrostatic (1.4.21) la distanțe mari de centrul particulei,

$$\phi_{\parallel}^{(e)} \approx -E^{a}_{p\parallel}\ r\ \cos\theta + \left(C_1^{\parallel}\ c^2/3\right)\ \cos\theta/\ r^2\ , \qquad (1.4.22)$$

unde s-a ţinut seama de formele asimptotice [A2,L2] $\cos\eta \approx \cos\theta$, $\mathrm{ch}\xi \approx r/c$, $\tilde{Q}_1(\mathrm{ch}\xi) \approx 1/3\ \mathrm{ch}^2\xi \approx c^2/3r^2$, cu r şi θ reprezentînd coordonatele sferice. Se identifică imediat, în relaţia anterioară (1.4.22), intensitatea momentului dipolar indus longitudinal

$$p_{p\parallel} = 4\pi\varepsilon_m c^2 C_1^{\parallel}/\ 3 = V_p\varepsilon_m E^{a}_{p\parallel}\left(\varepsilon_p-\varepsilon_m\right)\left[\varepsilon_m+\left(\varepsilon_p-\varepsilon_m\right)L_{\parallel}\right]^{-1}$$

$$= \alpha_{p\parallel}E^{a}_{p\parallel} = V_p\varepsilon_m\beta_{p\parallel}E^{a}_{p\parallel}\ , \qquad (1.4.23)$$

unde s-a introdus expresia (1.4.19) pentru $C_1^{\parallel}$, ţinîndu-se cont de identitatea, uşor de verificat, $\tilde{Q}_1(\mathrm{ch}\xi_1)\mathrm{sh}^2\xi_1 - \tilde{Q}_1'(\mathrm{ch}\xi_1)\mathrm{sh}\xi_1\mathrm{ch}\xi_1 = 1$ şi unde s-a notat cu $V_p = 4\pi c^3\mathrm{sh}^2\xi_1\mathrm{ch}\xi_1/3 = 4\pi a_1^2 b_1/3$, volumul particulei sferoidale, cu

$$L_{\parallel} = \tilde{Q}_1(\mathrm{ch}\xi_1)\mathrm{sh}^2\xi_1 = \left\{(1/2)\mathrm{ch}\xi_1\ln\left[(\mathrm{ch}\xi_1+1)/(\mathrm{ch}\xi_1-1)\right]-1\right\}\mathrm{sh}^2\xi_1$$

$$=\left(1/e^2-1\right)\left\{\left(1/\ 2e\right)\ln\left[(1+e)/(1-e)\right]-1\right\}\ , \qquad (1.4.24)$$

factorul de depolarizare longitudinală al particulei sferoidale ($e=\left[1-\left(a_1/\ b_1\right)^2\right]^{1/2}$ fiind excentricitatea acesteia), iar cu

$$\alpha_{p\parallel} = V_p\varepsilon_m\left(\varepsilon_p-\varepsilon_m\right)\left[\varepsilon_m+\left(\varepsilon_p-\varepsilon_m\right)L_{\parallel}\right]^{-1}, \qquad (1.4.25)$$

şi

$$\beta_{p\parallel} = \left(\varepsilon_p-\varepsilon_m\right)\left[\varepsilon_m+\left(\varepsilon_p-\varepsilon_m\right)L_{\parallel}\right]^{-1}, \qquad (1.4.26)$$

polarizabilitatea dipolară statică longitudinală a particulei sferoidale, respectiv coeficientul adimensional al acestei polarizabilităţi.

Corespunzător *componentei vectoriale transversale* $\bar{E}^{a}_{p\perp}$ *a cîmpului activ*, soluţia de potenţial electrostatic a ecuaţiei Laplace (1.4.8) depinde şi de coordonata azimutală ψ, adică

$$\phi_{\perp}^{(i)} = \sum_{n,m=1}^{\infty} A_{n,m}\tilde{P}_n^m(\mathrm{ch}\xi)\ P_n^m(\cos\eta)\ \cos m\psi\ , \qquad (1.4.27)$$

$$\phi_{\perp}^{(e)} = \sum_{n,m=1}^{\infty} \left[B_{n,m} \tilde{P}_n^m(\mathrm{ch}\xi) + C_{n,m} \tilde{Q}_n^m(\mathrm{ch}\xi) \right] P_n^m(\cos\eta) \cos m\psi \ , \qquad (1.4.28)$$

unde $\tilde{P}_n^m$, $\tilde{Q}_n^m$ reprezintă funcţiile Legendre asociate de prima şi a doua speţă, pentru indici întregi pozitivi $1 \le m \le n$ şi argument de modul supraunitar, iar $P_n^m(\cos\eta)$, funcţia Legendre asociată de prima speţă, pentru argument $-1 \le \cos\eta \le 1$. Prin definiţie [A2]

$$\tilde{P}_n^m(\mathrm{ch}\xi) = \mathrm{sh}^{m/2}\xi \ d^m P_n(\mathrm{ch}\xi) / d(\mathrm{ch}^m\xi), \qquad (1.4.29)$$

$$\tilde{Q}_n^m(\mathrm{ch}\xi) = \mathrm{sh}^{m/2}\xi \ d^m \tilde{Q}_n(\mathrm{ch}\xi) / d(\mathrm{ch}^m\xi), \qquad (1.4.30)$$

În (1.4.27), $\phi_{\perp}^{(i)}$ nu conţine funcţia $\tilde{Q}_n^m(\mathrm{ch}\xi)$, din acelaşi motiv ca şi cealaltă soluţie de potenţial interior $\phi_{\parallel}^{(i)}$, dată de (1.4.9).

Condiţiile la limită ce trebuie asigurate de potenţialele electrostatice (1.4.27), (1.4.28) sînt :

$$\text{(i)} \qquad (\phi_{\perp}^{(e)})_{\xi\to\infty} = -E_{p\perp}^{a} x = -cE_{p\perp}^{a} \mathrm{sh}\xi \ \sin\eta \ \cos\psi, \qquad (1.4.31)$$

ceea ce implică în (1.4.27) şi (1.4.28): $m = 1$, permiţînd notaţiile

$$A_{n,1} = A_n^{\perp}, \quad B_{n,1} = B_n^{\perp} \ , \ C_{n,1} = C_n^{\perp} \ , \qquad n \ge 1, \qquad (1.4.32)$$

precum şi identificările

$$B_1^{\perp} = -cE_{p\perp}^{a} \quad \text{şi} \quad B_n^{\perp} = 0 \ , \quad n > 1 \ ; \qquad (1.4.33)$$

$$\text{(ii)} \qquad (\phi_{\perp}^{(i)})_{\xi=\xi_1} = (\phi_{\perp}^{(e)})_{\xi=\xi_1}, \qquad (1.4.34)$$

care determină în (1.4.27) şi (1.4.28)

$$-A_1^{\perp} \mathrm{sh}\xi_1 + C_1^{\perp} \tilde{Q}_1^1 (\mathrm{ch}\xi_1) = cE_{p\perp}^{a} \mathrm{sh}\xi_1 \ , \qquad (1.4.35)$$

$$A_n^{\perp} \tilde{P}_n^1(\mathrm{ch}\xi_1) + C_n^{\perp} \tilde{Q}_n^1(\mathrm{ch}\xi_1) = 0 \ , \ n > 1 \ , \qquad (1.4.36)$$

unde s-a ţinut seama de relaţiile (1.4.29) şi (1.4.33);

$$\text{(iii)} \qquad \varepsilon_p (\partial\phi_{\perp}^{(i)}/\partial\xi)_{\xi=\xi_1} = \varepsilon_m (\partial\phi_{\perp}^{(e)}/\partial\xi)_{\xi=\xi_1} \ , \qquad (1.4.37)$$

care impune în (1.4.27) şi (1.4.28)

$$-A_1^{\perp}\,\varepsilon_p \mathrm{ch}\xi_1 + C_1^{\perp}\,\varepsilon_m [\,\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_1)]' = c\varepsilon_m E_{p\perp}^{\alpha}\mathrm{ch}\xi_1 \,, \qquad (1.4.38)$$

$$-A_n^{\perp}\,\varepsilon_p [\,\tilde{P}_n^1(\mathrm{ch}\xi_1)]' + C_n^{\perp}\,\varepsilon_m [\,\tilde{Q}_n^1(\mathrm{ch}\xi_1)]' = 0 \,. \qquad (1.4.39)$$

Relaţiile anterioare (1.4.35), (1.4.38) conduc la

$$C_1^{\perp}=cE_{p\perp}^{\alpha}\left(\varepsilon_p-\varepsilon_m\right)\left\{\varepsilon_p\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_1)/\mathrm{sh}\xi_1-\varepsilon_m\left[\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_1)\right]'/\mathrm{ch}\xi_1\right\}^{-1}, \qquad (1.4.40)$$

în vreme ce relaţiile (1.4.36), (1.4.39) constituie un sistem liniar şi omogen cu determinant nenul, deci, cu soluţia banală

$$A_n^{\perp} = C_n^{\perp} = 0 \,, \text{ pentru orice } n > 1 \,. \qquad (1.4.41)$$

Conform (1.4.28), (1.4.33) şi (1.4.41), soluţia de potenţial $\phi_{\perp}^{(e)}$ în exteriorul particulei sferoidale este

$$\phi_{\perp}^{(e)}(\xi,\eta,\psi) = \left[-cE_{p\perp}^{\alpha}\,\mathrm{sh}\xi + C_1^{\perp}\,\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi)\right]\sin\eta\,\cos\psi \,. \qquad (1.4.42)$$

Momentul dipolar indus transversal $\bar{p}_{p\perp}$ al particulei sferoidale suspendate din LM rezultă din comportarea potenţialului electrostatic (1.4.42) la distanţe mari de centrul particulei,

$$\phi_{\perp}^{(e)}\approx -E_{p\perp}^{\alpha}\, r\,\sin\theta\,\cos\varphi - \left(2c^2C_1^{\perp}/\,3\right)\sin\theta\,\cos\varphi/\,r^2, \qquad (1.4.43)$$

unde s-a ţinut seama de formele asimptotice [A2,E2]: $\sin\eta \approx \sin\theta$, $\mathrm{sh}\xi \approx r/c$, $\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi) \approx -2/3\,\mathrm{ch}^2\xi \approx -2c^2/3r^2$, $\cos\psi \approx \cos\varphi$, cu (r,θ,φ) reprezentînd coordonatele sferice. În relaţia anterioară (1.4.43), se identifică imediat intensitatea momentului dipolar indus transversal:

$$p_{p\perp}= -8\pi\varepsilon_m c^2 C_1^{\perp}/\,3 = V_p\varepsilon_m E_{p\perp}^{\alpha}\left(\varepsilon_p-\varepsilon_m\right)\left[\varepsilon_m+\left(\varepsilon_p-\varepsilon_m\right)L_{\perp}\right]^{-1}$$

$$= \alpha_{p\perp}E_{p\perp}^{\alpha} = V_p\varepsilon_m\beta_{p\perp}E_{p\perp}^{\alpha} \,, \qquad (1.4.44)$$

unde s-a introdus expresia (1.4.40) pentru $C_1^{\perp}$, ţinîndu-se cont de identitatea, uşor de verificat,

$[\,\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_1)]'\mathrm{sh}^2\xi_1 - \tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_1)\mathrm{sh}\xi_1\mathrm{ch}\xi_1 = 2$ şi unde s-a notat cu

$$L_{\perp} = -(1/2)\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_1)\mathrm{sh}\xi_1\mathrm{ch}\xi_1$$

$$= (1/2)\left\{\mathrm{ch}\xi_1 - (1/2)\mathrm{sh}^2\xi_1 \ \ln\left[(\mathrm{ch}\xi_1 + 1)/(\mathrm{ch}\xi_1 - 1)\right]\right\}\mathrm{ch}\xi_1$$

$$= (1 - L_{\parallel})/2 \qquad (L_{\perp} > L_{\parallel}) , \qquad (1.4.45)$$

factorul de depolarizare transversală al particulei sferoidale iar cu

$$\alpha_{p\perp} = V_p\varepsilon_m(\varepsilon_p - \varepsilon_m)\left[\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_{\perp}\right]^{-1} \qquad (1.4.46)$$

şi

$$\beta_{p\perp} = (\varepsilon_p - \varepsilon_m)\left[\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_{\perp}\right]^{-1} , \qquad (1.4.47)$$

polarizabilitatea dipolară statică transversală a particulei sferoidale, respectiv coeficientul adimensional al acestei polarizabilităţi.

În baza relaţiilor deduse mai sus (1.4.24) şi (1.4.44), *momentul dipolar indus echivalent* $\bar{p}_p$ *al particulei sferoidale suspendate din LM* se poate scrie :

$$\bar{p}_p = \bar{p}_{p\parallel} + \bar{p}_{p\perp} = \alpha_{p\parallel}\bar{E}^a_{p\parallel} + \alpha_{p\perp}\bar{E}^a_{p\perp} = V_p\varepsilon_m(\beta_{p\parallel}\bar{E}^a_{p\parallel} + \beta_{p\perp}\bar{E}^a_{p\perp}). \qquad (1.4.48)$$

Întrucît $\alpha_{p\parallel} \neq \alpha_{p\perp}$ (respectiv $\beta_{p\parallel} \neq \beta_{p\perp}$), $\bar{p}_p$ şi $\bar{E}^a_p = \bar{E}^a_{p\parallel} + \bar{E}^a_{p\perp}$ au, în general, direcţii diferite, astfel că asupra particulei sferoidale suspendate se exercită un cuplu de electroorientare, avînd modulul :

$$|\bar{p}_p \times \bar{E}^a_p| = (1/2)(\alpha_{p\parallel} - \alpha_{p\perp})(E^a_p)^2 \sin 2\gamma$$

$$= (1/2)V_p\varepsilon_m(\beta_{p\parallel} - \beta_{p\perp})(E^a_p)^2 \sin 2\gamma . \qquad (1.4.49)$$

Sub acţiunea acestui cuplu (care este maxim pentru $\gamma = \pm\pi/4$), particulele anizometrice (sferoidale) tind să se orienteze cu axa de simetrie Oz (coincidentă cu axa mare, de polarizabilitate maximă, a particulei) pe direcţia cîmpului activ $\bar{E}^a_p$, adică într-o poziţie în care cuplul se anulează, energia potenţială în cîmp electrostatic a particulei

$$W^e_p = -(\bar{p}_p\bar{E}^a_p)/2 = -(\alpha_{p\perp} + \Delta\alpha_p\cos^2\gamma)(E^a_p)^2/2$$

$$= -V_p\varepsilon_m(\beta_{p\perp} + \Delta\beta_p\cos^2\gamma)(E^a_p)^2/2 , \qquad (1.4.50)$$

fiind minimă (*mecanism de polarizare de tip orientaţional*).

În relaţia anterioară (1.4.50), s-au notat cu $\Delta\alpha_p = \alpha_{p\parallel} - \alpha_{p\perp}$ şi $\Delta\beta_p = \beta_{p\parallel} - \beta_{p\perp}$ anizotropia polarizabilităţii dipolare statice a particulei sferoidale, respectiv anizotropia coeficientului adimensional al acestei polarizabilităţi. Ţinînd seama de definiţiile (1.4.24), (1.4.26), respectiv (1.4.45),(1.4.47), mărimea adimensională $\Delta\beta_p = \beta_{p\parallel} - \beta_{p\perp}$, din expresia (1.4.49) a cuplului de electroorientare a particulei sferoidale, reprezintă o funcţie de coeficientul de sfericitate a_1/b_1 al particulei, precum şi de raportul $\varepsilon_p/\varepsilon_m$ dintre permitivităţile statice ale particulei şi mediului ei de suspensie (fig.1.4.2). Cum era de aşteptat, în cazul $(a_1/b_1) \rightarrow 1$ al particulei coloidale sferice, $(\beta_{p\parallel} - \beta_{p\perp}) \rightarrow 0$ şi, evident, cuplul de electro orientare a particulei se anulează (fig.1.4.2,a).

Dacă LM se presupune o suspensie coloidală suficient de diluată, în care particulele anizometrice (sferoidale) suspendate sînt orientate haotic (în absenţa cîmpului electrostatic) datorită agitaţiei termice, atunci momentul dipolar mediu, indus de cîmpul electric activ (static şi uniform) $\bar{E}_p^{\alpha}$ în particulele

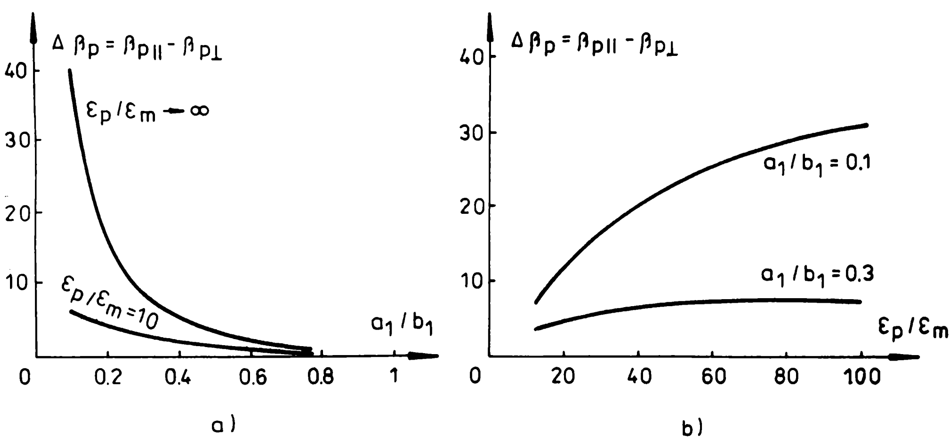


Fig.1.4.2. Dependenţa anizotropiei $\Delta\beta_p = \beta_{p\parallel} - \beta_{p\perp}$ de coeficientul de sfericitate a_1/b_1 (a), respectiv de raportul permitivităţilor statice $\varepsilon_p/\varepsilon_m$ (b).

coloidale din LM, are intensitatea

$$\tilde{p}_p = \langle \tilde{p}_p \cdot \bar{E}_p^a \rangle / E_p^a = (\alpha_{p\perp} + \Delta\alpha_p \langle \cos^2\gamma \rangle) E_p^a = V_p \varepsilon_m (\beta_{p\perp}$$

$$+ \Delta\beta_p \langle \cos^2\gamma \rangle) E_p^a, \qquad (1.4.51)$$

unde s-a notat cu $\langle \cos^2\gamma \rangle$ media statistică, de tipul (1.3.59), în care însă, $s \rightarrow \zeta = V_p \varepsilon_m \Delta\beta_p (E_p^a)^2 / k_B T$.

La limita (uzuală în practică) $\zeta \ll 1$, se deduce din relaţia (1.4.51), în aproximaţia de ordinul unu în ζ,

$$(\tilde{p}_p)_{\zeta \ll 1} = V_p \varepsilon_m [\beta_{p\perp} + \Delta\beta_p (1/3 + (4/45)\zeta)] E_p^a$$

$$= V_p \varepsilon_m [(\beta_{p\parallel} + 2\beta_{p\perp})/3] E_p^a + [2(\Delta\alpha_p)^2 / 45 k_B T] (E_p^a)^3. \quad (1.4.52)$$

Introducînd expresia (1.4.51) în definiţia teoretică a permitivităţii statice efective a LM (1.2.10), rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon_m (1 + \varphi_p \tilde{\beta}_p^* E_p^a / \tilde{E}), \qquad (1.4.53)$$

unde s-a notat cu

$$\tilde{\beta}_p^* = \beta_{p\perp} + \Delta\beta_p \langle \cos^2\gamma \rangle \qquad (1.4.54)$$

coeficientul adimensional al polarizabilităţii statice dipolare medii a particulelor coloidale anizometrice (sferoidale) din LM.

La limita $\zeta \ll 1$, $\tilde{\beta}_p^*$ variază cu pătratul intensităţii cîmpului electric activ,

$$(\tilde{\beta}_p^*)_{\zeta \ll 1} = (\beta_{p\parallel} + 2\beta_{p\perp})/3 + [2(\Delta\beta_p)^2 \varepsilon_m V_p / 45 k_B T] (E_p^a)^2, \quad (1.4.55)$$

la fel ca $(\tilde{\beta}_{pe})_{s \ll 1}$ la LM cu perechi de particule coloidale sferice în interacţiune dipolară de tip dublet.

În ipoteza $\bar{E}_p^a \approx \tilde{\bar{E}}$, din (1.4.53) se poate obţine o *formulă de tip Polder - van Santen* [B1, D2, R13]:

$$\varepsilon = \varepsilon_m (1 + \varphi_p \tilde{\beta}_p^*) . \qquad (1.4.56)$$

Pentru cîmpul activ $\bar{E}_p^a$ de forma (1.3.9), cu (1.4.51) şi (1.4.54) în (1.2.10), rezultă

$$\varepsilon = \varepsilon_m [1 + \varphi_p \tilde{\beta}_p^* / (1 - \varphi_p \tilde{\beta}_p^* / 3)]. \qquad (1.4.57)$$

În sfîrşit, în ipoteza cîmpului activ Lorentz (1.3.12), se deduce din (1.4.51) *ecuaţia de tip Clausius-Mossotti* [R1,R2]:

$$(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2) = (n_m^V \alpha_m + n_p^V \tilde{\alpha}_p^*)/ 3\varepsilon_0 , \qquad (1.4.58)$$

unde $\tilde{\alpha}_p^* = V_p \varepsilon_m \tilde{\beta}_p^*$, cu $\tilde{\beta}_p^*$ definit în (1.4.54).

Relaţiile anterioare (1.4.56)-(1.4.58) reprezintă expresii de calcul alternative ale permitivităţii statice efective a LM cu particule coloidale anizometrice (sferoidale). Toate aceste relaţii presupun un mecanism de polarizare statică prin electro-orientarea individuală a particulelor coloidale anizometrice, neîncărcate electric şi fără SDE ataşat.

1.4.1. Cazul particulelor anizometrice cu strat dublu electric. Efectul polidispersiei

Particula coloidală de magnetită din LM se consideră de forma sferoidului alungit, de permitivitate statică ε_p şi încărcată cu sarcina electrică superficială fixă, de densitate constantă ρ_p^S. Centrul de simetrie şi axele principale (de simetrie) ale particulei sferoidale se adoptă coincidente cu originea O, respectiv cu axele Ox, Oy, Oz ale unui reper cartezian. Se asociază particulei coloidale sistemul de coordonate sferoidale (ξ, η, ψ), astfel încît suprafaţa particulei se defineşte prin sferoidul de ecuaţie $\xi=\xi_1$. Se notează cu a_1, b_1 lungimile semiaxelor mică, respectiv mare, ale acestui sferoid, iar cu 2c, distanţa lui focală (fig.1.4.3).

Particula suspendată prezintă în jurul ei un SDE de tip Stern, de permitivitate statică ε_s, delimitat la exterior de o suprafaţă sferoidală, avînd ecuaţia $\xi=\xi_2$ şi semiaxele a_2, b_2 ($a_2 < b_2$), încărcată cu sarcina electrică (a contraionilor) de densitate ρ_s^S (fig.1.4.3). Sferoizii $\xi=\xi_1$ şi $\xi=\xi_2$ se admit confocali şi asemenea, astfel că

$$a_2/a_1 = b_2/b_1 = c\lambda_2/c\lambda_1 = \nu = \text{const.} \quad (>1), \qquad (1.4.59)$$

unde $c\lambda_1$, $c\lambda_2$ sînt unităţile locale de lungime corespunzătoare celor două suprafeţe sferoidale [A2,M3]. Faţă de direcţia cîmpu-

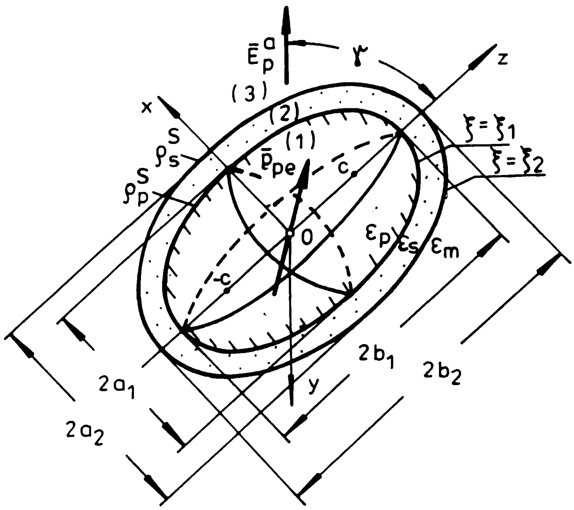


Fig.1.4.3. Particulă sferoidală cu strat Stern atașat, imersată în mediul lichid de suspensie și aflată în prezența cîmpului electric activ.

lui electric activ $\bar{E}^a_p$ (static și uniform), particula sferoidală cu strat Stern atașat este orientată cu un unghi arbitrar γ, în planul xOz (fig.1.4.3), permițînd, astfel, definiția vectorială (1.4.7) pentru $\bar{E}^a_p$.

Corespunzător *componentei longitudinale a cîmpului activ* $\bar{E}^a_{p\parallel}$, momentul dipolar indus echivalent $\bar{p}^{\parallel}_{pe}$ al particulei sferoidale cu strat Stern atașat se determină din soluția ecuației Laplace a potențialului electrostatic la distanțe mari de particulă. Astfel, în regiunile de cîmp (lipsite de sarcini electrice de volum) din interiorul particulei sferoidale (1), din stratul Stern atașat (2) și din exteriorul particulei (3), soluția de potențial a ecuației Laplace (1.4.8) fiind axial-simetrică, se caută de forma:

$$\phi^{\parallel}_k(\xi,\eta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[A^{\parallel}_{kn} P_n(\mathrm{ch}\xi) + B^{\parallel}_{kn} \tilde{Q}_n(\mathrm{ch}\xi)\right] P_n(\cos\eta), \quad k=1,2,3. \qquad (1.4.60)$$

Potențialul $\phi^{\parallel}_1(\xi,\eta)$ nu conține, însă, funcția $\tilde{Q}_n(\mathrm{ch}\xi)$, care prezintă singularități în puncte interioare particulei sferoidale $(0 \le \xi \le \xi_1)$, astfel că în (1.4.60)

$$B^{\parallel}_{1n} = 0\ , \qquad n \ge 0\ . \qquad (1.4.61)$$

La rîndul său, potențialul exterior $\phi_3^{\parallel}(\xi,\eta)$ se comportă la infinit conform (1.4.11), astfel că în (1.4.60)

$$A_{31}^{\parallel} = -cE_{p\parallel}^{\alpha} \quad \text{și} \quad A_{3n}^{\parallel} = 0 \,, \quad \text{pentru} \quad n \neq 1. \qquad (1.4.62)$$

Condițiile de interfață, ce trebuie satisfăcute de potențialele (1.4.60), sînt următoarele:

$$\text{(i)} \qquad (\phi_1^{\parallel})_{\xi=\xi_1} = (\phi_2^{\parallel})_{\xi=\xi_1} \,, \qquad (1.4.63)$$

ceea ce implică în (1.4.60)

$$A_{1n}^{\parallel}P_n(\mathrm{ch}\xi_1) - A_{2n}^{\parallel}P_n(\mathrm{ch}\xi_1) - B_{2n}^{\parallel}\tilde{Q}_n(\mathrm{ch}\xi_1) = 0, \quad n \geq 0 \,; \qquad (1.4.64)$$

$$\text{(ii)} \qquad \varepsilon_p\left(\partial\phi_1^{\parallel}/\,\partial\xi\right)_{\xi=\xi_1} - \varepsilon_s\left(\partial\phi_2^{\parallel}/\,\partial\xi\right)_{\xi=\xi_1} = c\lambda_1\rho_p^{s} \,, \qquad (1.4.65)$$

condiție ce impune în (1.4.60)

$$B_{20}^{\parallel} = c\lambda_1\rho_p^{s}\,\mathrm{sh}\xi_1/\,\varepsilon_s \,, \qquad (1.4.66)$$

$$A_{1n}^{\parallel}\varepsilon_p P_n'(\mathrm{ch}\xi_1) - A_{2n}^{\parallel}\varepsilon_s P_n'(\mathrm{ch}\xi_1) + B_{2n}^{\parallel}\varepsilon_s\tilde{Q}_n'(\mathrm{ch}\xi_1) = 0, \quad n \geq 1, \qquad (1.4.67)$$

unde s-a ținut seama că, prin definiție [A1,A2],

$$[\tilde{Q}_0(\mathrm{ch}\xi)]' = \left(\,\partial\left\{(1/\,2)\ln\left[(1+\mathrm{ch}\xi)/(1-\mathrm{ch}\xi)\right]\right\}/\,\partial\xi\,\right) = -1/\,\mathrm{sh}\xi \,;$$

$$\text{(iii)} \qquad (\phi_2^{\parallel})_{\xi=\xi_2} = (\phi_3^{\parallel})_{\xi=\xi_2} \,, \qquad (1.4.68)$$

care determină în (1.4.60)

$$A_{21}^{\parallel}\mathrm{ch}\xi_2 + B_{21}^{\parallel}\tilde{Q}_1(\mathrm{ch}\xi_2) - B_{31}^{\parallel}\tilde{Q}_1(\mathrm{ch}\xi_2) = -cE_{p\parallel}^{\alpha}\mathrm{ch}\xi_2 \,, \qquad (1.4.69)$$

$$A_{2n}^{\parallel}P_n(\mathrm{ch}\xi_2) + B_{2n}^{\parallel}\tilde{Q}_n(\mathrm{ch}\xi_2) - B_{3n}^{\parallel}\tilde{Q}_n(\mathrm{ch}\xi_2) = 0, \quad n \neq 1; \qquad (1.4.70)$$

$$\text{(iv)} \qquad \varepsilon_s\left(\partial\phi_2^{\parallel}/\,\partial\xi\right)_{\xi=\xi_2} - \varepsilon_m\left(\partial\phi_3^{\parallel}/\,\partial\xi\right)_{\xi=\xi_2} = c\lambda_2\rho_s^{s} \,, \qquad (1.4.71)$$

ceea ce, în (1.4.60), conduce la

$$B_{20}^{\parallel}\varepsilon_s\tilde{Q}_0'(\mathrm{ch}\xi_2) + B_{30}^{\parallel}\left[(c\lambda_2\rho_{s,0}^{s}q_c/\,k_B T)\tilde{Q}_0'(\mathrm{ch}\xi_2) - \varepsilon_m\tilde{Q}_0'(\mathrm{ch}\xi_2)\right]$$

$$= c\lambda_2\rho_{s,0}^{s} \,, \qquad (1.4.72)$$

$$A^{\parallel}_{21}\varepsilon_s \mathrm{sh}\xi_2 + B^{\parallel}_{21}\varepsilon_s \tilde{Q}'_1(\mathrm{ch}\xi_2) + B^{\parallel}_{31}\Big[\big(c\lambda_2\rho^{S}_{s,0}q_c/\,k_BT\big)\tilde{Q}_1(\mathrm{ch}\xi_2)$$

$$-\,\varepsilon_m\tilde{Q}'_1(\mathrm{ch}\xi_2)\Big] = \Big[\big(c\lambda_2\rho^{S}_{s,0}q_c/\,k_BT\big)\mathrm{ch}\xi_2 - \varepsilon_m \mathrm{sh}\xi_2\Big]cE^{a}_{p\parallel}\ , \qquad (1.4.73)$$

$$A^{\parallel}_{2n}\varepsilon_s P'_n(\mathrm{ch}\xi_2) + B^{\parallel}_{2n}\varepsilon_s \tilde{Q}'_n(\mathrm{ch}\xi_2)$$

$$+\,B^{\parallel}_{3n}\Big[\big(c\lambda_2\rho^{S}_{s,0}q_c/\,k_BT\big)\tilde{Q}_n - \varepsilon_m\tilde{Q}'_n(\mathrm{ch}\xi_2)\Big] = 0\ ,\quad n > 1\ , \qquad (1.4.74)$$

unde s-a ţinut seama de (1.4.62) şi s-a adoptat aproximaţi liniară (1.3.20) pentru distribuţia de sarcină a contraionilo din stratul Stern cu $\delta\rho^{S}_{s} = -\rho^{S}_{s,0}\ q_c\phi^{\parallel}_3(\xi_2,\eta)/\ k_BT$.

Din relaţiile (1.4.66) şi (1.4.72), se obţine

$$B^{\parallel}_{30} = \big(c\lambda_1\rho^{S}_{p}\mathrm{sh}\xi_1 + c\lambda_2\rho^{S}_{s,0}\mathrm{sh}\xi_2\big)$$

$$\times\Big\{\Big[\big(c\lambda_2\rho^{S}_{s,0}q_c/\,k_BT\big)\tilde{Q}_0(\mathrm{ch}\xi_2) - \varepsilon_m\tilde{Q}_0'(\mathrm{ch}\xi_2)\Big]\mathrm{sh}\xi_2\Big\}^{-1}. \qquad (1.4.75)$$

Pe de altă parte, din condiţia de cvasi-electroneutralitate a particulei sferoidale cu strat Stern ataşat, în absenţa cîmpului electic, rezultă

$$2\pi\big[a_1^2\ f(a_1/b_1)\rho^{S}_{p} + a_2^2\ f(a_2/b_2)\rho^{S}_{s,0}\big] \approx 0\ , \qquad (1.4.76)$$

unde $2\pi a_k^2\ f(a_k/b_k)$, $k=1,2$, reprezintă ariile sferoizilor $\xi=\xi_1$ şi $\xi=\xi_2$ [P5]. Ţinînd cont că, din (1.4.59), $a_1/b_1 = a_2/b_2$, relaţia anterioară (1.4.76) conduce la

$$a_1^2\rho^{S}_{p} + a_2^2\rho^{S}_{s,0} \approx 0\ , \qquad (1.4.77)$$

care împreună cu (1.4.59) determină în (1.4.75)

$$a_1\lambda_1\rho^{S}_{p} + a_2\lambda_2\rho^{S}_{s,0} = \big(\lambda_1/\ a_1\big)\big(a_1^2\rho^{S}_{p} + a_2^2\rho^{S}_{s,0}\big) \approx 0\ ,$$

adică

$$B^{\parallel}_{30} \approx 0\ . \qquad (1.4.78)$$

Sistemul de ecuaţii (1.4.64) şi (1.4.67), pentru $n = 1$, (1.4.69), (1.4.73) cu necunoscutele $A^{\parallel}_{11}$, $A^{\parallel}_{21}$, $B^{\parallel}_{21}$, $B^{\parallel}_{31}$, permite să se obţină, după eliminări succesive,

$$B^{\parallel}_{31} = cE^{a}_{p\parallel}\big(\varepsilon^{\parallel}_{pe} - \varepsilon_m\big)\big[\varepsilon^{\parallel}_{pe}\tilde{Q}_1(\mathrm{ch}\xi_2)/\mathrm{ch}\xi_2 - \varepsilon_m\tilde{Q}'_1(\mathrm{ch}\xi_2)/\mathrm{sh}\xi_2\big]^{-1}, \qquad (1.4.79)$$

unde s-a notat

$$\varepsilon^{\parallel}_{pe} = \varepsilon_{e}\left[1+ \varkappa_{\parallel}\ \tilde{Q}'_{1}(\mathrm{ch}\xi_{2})/ \mathrm{sh}\xi_{2}\right]\left[1+ \varkappa_{\parallel}\ \tilde{Q}_{1}(\mathrm{ch}\xi_{2})/ \mathrm{ch}\xi_{2}\right]^{-1}$$

$$+\left(c\lambda_{2}\rho^{S}_{e,0}q_{c}/ k_{B}T\right)\ \mathrm{cth}\xi_{2} \tag{1.4.80}$$

cu

$$\varkappa_{\parallel} = \left(\varepsilon_{p}-\varepsilon_{e}\right)\left[\varepsilon_{e}\tilde{Q}'_{1}(\mathrm{ch}\xi_{1})/ \mathrm{sh}\xi_{1}- \varepsilon_{p}\tilde{Q}_{1}(\mathrm{ch}\xi_{1})/ \mathrm{ch}\xi_{1}\right]^{-1} \tag{1.4.81}$$

şi s-a ţinut cont că sferoizii confocali şi asemenea $\xi=\xi_{1}$ şi $\xi=\xi_{2}$ au aceeaşi excentricitate e.

La rîndul său, sistemul liniar şi omogen (1.4.64), (1.4.67), (1.4.70), (1.4.74) cu necunoscutele $A^{\parallel}_{1n}$, $A^{\parallel}_{2n}$, $B^{\parallel}_{2n}$, $B^{\parallel}_{3n}$, pentru orice n>1, are determinantul nenul şi, deci, admite doar soluţia banală

$$A^{\parallel}_{1n}= A^{\parallel}_{2n}= B^{\parallel}_{2n}= B^{\parallel}_{3n}= 0, \quad \text{pentru orice } n>1. \tag{1.4.82}$$

Ţinînd seama de (1.4.60), (1.4.62), (1.4.78) şi (1.4.82), rezultă pentru soluţia de potenţial $\phi^{\parallel}_{3}(\xi,\eta)$ în exteriorul particulei sferoidale cu strat Stern ataşat:

$$\phi^{\parallel}_{3}(\xi,\eta)= \left[-cE^{a}_{p\parallel}\ \mathrm{ch}\xi + B^{\parallel}_{31}\tilde{Q}_{1}(\mathrm{ch}\xi)\right] \cos\eta\ . \tag{1.4.83}$$

Comportarea asimptotică a potenţialului electrostatic (1.4.83) la distanţe mari de centrul particulei, este analogă cu (1.4.22), adică

$$\phi^{\parallel}_{3}(\xi,\eta) \approx -E^{a}_{p\parallel}\ r\ \cos\theta + \left(B^{\parallel}_{31}c^{2}/ 3\right)\ \cos\theta/ r^{2}\ . \tag{1.4.84}$$

Ea permite identificarea imediată a intensităţii momentului dipolar longitudinal $\bar{p}^{\parallel}_{pe}$ al particulei sferoidale cu strat Stern ataşat:

$$p^{\parallel}_{pe}= 4\pi\varepsilon_{m}c^{2}B^{\parallel}_{31}/ 3 = \nu^{3}V_{p}\varepsilon_{m}E^{a}_{p\parallel}\left(\varepsilon^{\parallel}_{pe}-\varepsilon_{m}\right)\left[\varepsilon_{m}+\left(\varepsilon^{\parallel}_{pe}-\varepsilon_{m}\right)L_{\parallel}\right]^{-1}$$

$$\doteq \alpha^{\parallel}_{pe}E^{a}_{p\parallel} = V_{p}\varepsilon_{m}\beta^{\parallel}_{pe}E^{a}_{p\parallel}\ , \tag{1.4.85}$$

unde s-a introdus expresia (1.4.79) pentru $B^{\parallel}_{31}$, s-a menţinut definiţia lui $L_{\parallel}$ şi s-a notat cu

$$\alpha^{\parallel}_{pe}= \nu^{3}V_{p}\varepsilon_{m}\left(\varepsilon^{\parallel}_{pe}-\varepsilon_{m}\right)\left[\varepsilon_{m}+\left(\varepsilon^{\parallel}_{pe}-\varepsilon_{m}\right)L_{\parallel}\right]^{-1} \tag{1.4.86}$$

și
$$\beta^{\parallel}_{pe} = \nu^3 \left(\varepsilon^{\parallel}_{pe} - \varepsilon_m\right) \left[\varepsilon_m + \left(\varepsilon^{\parallel}_{pe} - \varepsilon_m\right) L_{\parallel}\right]^{-1}, \qquad (1.4.87)$$

polarizabilitatea dipolară statică longitudinală a particulei sferoidale cu strat Stern atașat, respectiv coeficientul adimensional al acestei polarizabilități.

Corespunzător *componentei vectoriale transversale* $\bar{E}^{a}_{p\perp}$ a *cîmpului activ* (static și uniform), soluția de potențial a ecuației Laplace (1.4.8) depinde și de coordonata azimutală ψ, adică

$$\phi^{\perp}_{k}(\xi,\eta,\psi) = \sum_{n,m=0}^{\infty} \left[A^{\perp}_{k,nm}\, \tilde{P}^{m}_{n}(\mathrm{ch}\xi) + B^{\perp}_{k,nm}\, \tilde{Q}^{m}_{n}(\mathrm{ch}\xi)\right]$$
$$\times P^{m}_{n}(\cos\eta)\, \cos m\psi\ , \quad k=1,2,3\ . \qquad (1.4.88)$$

Potențialul $\phi^{\perp}_{3}$ se comportă la infinit conform (1.4.31), ceea ce implică în (1.4.88): m=1, $1 \le m \le n$, permițînd notațiile

$$A^{\perp}_{k,n1} = A^{\perp}_{kn}\ ,\quad B^{\perp}_{k,n1} = B^{\perp}_{kn}\ ,\quad k=1,2,3,\quad n\ge 1\ , \qquad (1.4.89)$$

precum și identificările

$$A^{\perp}_{31} = -cE^{a}_{p\perp} \quad \text{și} \quad A^{\perp}_{3n} = 0\ ,\quad n>1\ . \qquad (1.4.90)$$

La rîndul său potențialul $\phi^{\perp}_{1}$ nu conține funcția $\tilde{Q}^{m}_{n}(\mathrm{ch}\xi)$ din același motiv ca și cealaltă soluție de potențial interior $\phi^{\parallel}_{1}$, astfel că în (1.4.88)

$$B^{\perp}_{1n} = 0\ ,\quad n\ge 0\ . \qquad (1.4.91)$$

Din condițiile de interfață ce trebuie satisfăcute de potențialele electrostatice (1.4.88), se obțin, analog cazului cîmpului activ longitudinal:

$$A^{\perp}_{1n}\tilde{P}^{1}_{n}(\mathrm{ch}\xi_1) - A^{\perp}_{2n}\tilde{P}^{1}_{n}(\mathrm{ch}\xi_1) - B^{\perp}_{2n}\tilde{Q}^{1}_{n}(\mathrm{ch}\xi_1) = 0,\quad n\ge 1\ ; \qquad (1.4.92)$$

$$A^{\perp}_{1n}\varepsilon_p\left[\tilde{P}^{1}_{n}(\mathrm{ch}\xi_1)\right]' - A^{\perp}_{2n}\varepsilon_s\left[\tilde{P}^{1}_{n}(\mathrm{ch}\xi_1)\right]' - B^{\perp}_{2n}\varepsilon_s\left[\tilde{Q}^{1}_{n}(\mathrm{ch}\xi_1)\right]' = 0, n\ge 1\ ; \quad (1.4.93)$$

$$A^{\perp}_{21}\tilde{P}^{1}_{1}(\mathrm{ch}\xi_2) + B^{\perp}_{21}\tilde{Q}^{1}_{1}(\mathrm{ch}\xi_2) - B^{\perp}_{31}\tilde{Q}^{1}_{1}(\mathrm{ch}\xi_2) = -cE^{a}_{p\perp}\mathrm{sh}\xi_2, \qquad (1.4.94)$$

$$A^{\perp}_{2n}\tilde{P}^{1}_{n}(\mathrm{ch}\xi_2) + B^{\perp}_{2n}\tilde{Q}^{1}_{n}(\mathrm{ch}\xi_2) - B^{\perp}_{3n}\tilde{Q}^{1}_{n}(\mathrm{ch}\xi_2) = 0,\quad n>1\ ; \qquad (1.4.95)$$

$$A_{21}^{\perp}\varepsilon_s\left[\tilde{P}_1^1(\mathrm{ch}\xi_2)\right]' + B_{21}^{\perp}\varepsilon_s\left[\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_2)\right]' + B_{31}^{\perp}\Big\{\left(c\lambda_2\rho_{s,0}^{S}q_c/\ k_BT\right)\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_2)$$

$$-\varepsilon_m\left[\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_2)\right]'\Big\} = \left[\left(c\lambda_2\rho_{s,0}^{S}q_c/\ k_BT\right)\mathrm{sh}\xi_2-\varepsilon_m\mathrm{ch}\xi_2\right]cE_{p\perp}^{\alpha}\ , \qquad (1.4.96)$$

$$A_{2n}^{\perp}\varepsilon_s\left[\tilde{P}_n^1(\mathrm{ch}\xi_2)\right]' + B_{2n}^{\perp}\varepsilon_s\left[\tilde{Q}_n^1(\mathrm{ch}\xi_2)\right]' + B_{3n}^{\perp}\Big\{\left(c\lambda_2\rho_{s,0}^{S}q_c/\ k_BT\right)\tilde{Q}_n^1(\mathrm{ch}\xi_2)$$

$$-\varepsilon_m\left[\tilde{Q}_n^1(\mathrm{ch}\xi_2)\right]'\Big\} = 0, \qquad n>1\ . \qquad (1.4.97)$$

Eliminînd succesiv pe $A_{11}^{\perp}$, $A_{21}^{\perp}$, şi $B_{21}^{\perp}$ între ecuaţiile (1.4.92), (1.4.93), scrise pentru n=1, (1.4.94) şi (1.4.96), se obţine, în final:

$$B_{31}^{\perp}= cE_{p\perp}^{\alpha}\left(\varepsilon_{pe}^{\perp}-\varepsilon_m\right)\Big\{\varepsilon_{pe}^{\perp}\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_2)/\ \mathrm{sh}\xi_2-\varepsilon_m\left[\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_2)\right]'/\ \mathrm{ch}\xi_2\Big\}^{-1}; \qquad (1.4.98)$$

unde s-a notat

$$\varepsilon_{pe}^{\perp}= \varepsilon_s\Big\{1+ \varkappa_{\perp}\left[\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_2)\right]'/\ \mathrm{ch}\xi_2\Big\}\left[1+ \varkappa_{\perp}\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_2)/\ \mathrm{sh}\xi_2\right]^{-1}$$

$$+ \left(c\lambda_2\rho_{s,0}^{S}q_c/\ k_BT\right)\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_2) \qquad (1.4.99)$$

cu

$$\varkappa_{\perp}= \left(\varepsilon_p-\varepsilon_s\right)\Big\{\varepsilon_s\left[\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_1)\right]'/\ \mathrm{ch}\xi_1-\ \varepsilon_p\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_1)/\ \mathrm{sh}\xi_1\Big\}^{-1}. \qquad (1.4.100)$$

Pe de altă parte, relaţiile (1.4.92), (1.4.93), (1.4.95), (1.4.97), pentru orice n>1, constituie un sistem liniar şi omogen, cu necunoscutele $A_{1n}^{\perp}$, $A_{2n}^{\perp}$, $B_{2n}^{\perp}$, $B_{3n}^{\perp}$ şi cu determinantul nenul, astfel că soluţia sistemului este cea banală:

$$A_{1n}^{\perp}= A_{2n}^{\perp}= B_{2n}^{\perp}= B_{3n}^{\perp}= 0\ , \qquad \text{pentru orice } n>1. \qquad (1.4.101)$$

Conform (1.4.88), (1.4.90) şi (1.4.101), soluţia de potenţial $\phi_3^{\perp}$ în exteriorul particulei sferoidale cu strat Stern ataşat este

$$\phi_3^{\perp}(\xi,\eta,\psi)=\left[-cE_{p\perp}^{\alpha}\ \mathrm{sh}\xi\ +\ B_{31}^{\perp}\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi)\right]\sin\eta\ \cos\psi\ . \qquad (1.4.102)$$

Comportarea asimptotică a potenţialului electrostatic (1.4.102), la distanţe mari de centrul particulei, este analogă cu (1.4.43), adică

$$\phi_a^{\perp} \approx -E^{a}_{p\perp}\ r\ \sin\theta\ \cos\varphi - \left(2c^2B^{\perp}_{31}/\ 3\right)\sin\theta\ \cos\varphi/\ r^2. \qquad (1.4.103)$$

Ea permite identificarea intensității momentului dipolar indus transversal $\bar{p}^{\perp}_{pe}$, echivalent particulei sferoidale cu strat Stern atașat:

$$\bar{p}^{\perp}_{pe} = -8\pi\varepsilon_m c^2 B^{\perp}_{31}/\ 3 = \nu^3 V_p \varepsilon_m \left(\varepsilon^{\perp}_{pe} - \varepsilon_m\right)\left[\varepsilon_m + \left(\varepsilon^{\perp}_{pe} - \varepsilon_m\right)L_{\perp}\right]^{-1} E^{a}_{p\perp}$$

$$= \alpha^{\perp}_{pe} E^{a}_{p\perp} = V_p \varepsilon_m \beta^{\perp}_{pe} E^{a}_{p\perp}\ , \qquad (1.4.104)$$

unde s-a introdus expresia (1.4.98) pentru $B^{\perp}_{31}$, s-a menținut definiția (1.4.45) pentru $L_{\perp}$ (sferoizii $\xi=\xi_1$ și $\xi=\xi_2$ avînd aceeași excentricitate e) și s-a notat cu

$$\alpha^{\perp}_{pe} = \nu^3 V_p \varepsilon_m \left(\varepsilon^{\perp}_{pe} - \varepsilon_m\right)\left[\varepsilon_m + \left(\varepsilon^{\perp}_{pe} - \varepsilon_m\right)L_{\perp}\right]^{-1} \qquad (1.4.105)$$

și

$$\beta^{\perp}_{pe} = \nu^3 \left(\varepsilon^{\perp}_{pe} - \varepsilon_m\right)\left[\varepsilon_m + \left(\varepsilon^{\perp}_{pe} - \varepsilon_m\right)L_{\perp}\right]^{-1}, \qquad (1.4.106)$$

polarizabilitatea dipolară statică transversală a particulei sferoidale cu strat Stern atașat, respectiv coeficientul adimensional al acestei polarizabilități.

În aproximarea stratului Stern subțire, $\nu \to 1$, $\varepsilon_s = \varepsilon_p$, $\varkappa_{\parallel} = \varkappa_{\perp} = 0$, astfel că relațiile (1.4.80), (1.4.99) devin

$$\varepsilon^{\parallel}_{pe} = \varepsilon_p + \left(c\lambda_1 \rho^{S}_{s,0} q_c/\ k_B T\right)\ \mathrm{cth}\xi_1\ , \qquad (1.4.107)$$

respectiv

$$\varepsilon^{\perp}_{pe} = \varepsilon_p + \left(c\lambda_1 \rho^{S}_{s,0} q_c/\ k_B T\right)\tilde{Q}^{1}_{1}(\mathrm{ch}\xi_1)\ . \qquad (1.4.108)$$

Este ușor de observat, că în cazul particular: $\rho^{S}_{s,0} = 0$, $\nu \to 1$, $\varepsilon_s = \varepsilon_p$, al particulei sferoidale neîncărcate electric și fără SDE atașat, relațiile deduse anterior (1.4.85), (1.4.104) se simplifică la (1.4.23), respectiv (1.4.44).

Momentul dipolar indus echivalent $\bar{p}^{*}_{pe}$ al particulei sferoidale cu strat Stern atașat obține, conform (1.4.85) și (1.4.104), expresia:

$$\bar{p}^{*}_{pe} = \bar{p}^{\parallel}_{pe} + \bar{p}^{\perp}_{pe} = \alpha^{\parallel}_{pe}\bar{E}^{a}_{p\parallel} + \alpha^{\perp}_{pe}\bar{E}^{a}_{p\perp} = V_p\varepsilon_m\left(\beta^{\parallel}_{pe}\bar{E}^{a}_{p\parallel} + \beta^{\perp}_{pe}\bar{E}^{a}_{p\perp}\right). \qquad (1.4.109)$$

Deoarece $\alpha^{\parallel}_{pe} \neq \alpha^{\perp}_{pe}$ (respectiv, $\beta^{\parallel}_{pe} \neq \beta^{\perp}_{pe}$), rezultă că vectorii $\bar{p}^{*}_{pe}$ și $\bar{E}^{\alpha}_{p} = \bar{E}^{\alpha}_{p\parallel} + \bar{E}^{\alpha}_{p\perp}$ au, în general, direcții diferite și, deci, asupra particulei sferoidale cu strat Stern atașat se exercită un cuplu, de modul

$$|\bar{p}^{*}_{pe} \times \bar{E}^{\alpha}_{p}| = (1/2)(\alpha^{\parallel}_{pe} - \alpha^{\perp}_{pe})(E^{\alpha}_{p})^{2} \sin 2\gamma$$

$$= (1/2) V_{p} \varepsilon_{m} (\beta^{\parallel}_{pe} - \beta^{\perp}_{pe})(E^{\alpha}_{p})^{2} \sin 2\gamma \, , \qquad (1.4.110)$$

care tinde să orienteze particula cu axa ei mare (coincidentă cu axa de simetrie Oz) pe direcția cîmpului activ $\bar{E}^{\alpha}_{p}$, adică într-o poziție în care energia potențială în cîmp electrostatic a particulei,

$$W^{e\,*}_{pe} = -(\bar{p}^{*}_{pe} \cdot \bar{E}^{\alpha}_{p})/2 = -(\alpha^{\perp}_{pe} + \Delta\alpha_{pe}\cos^{2}\gamma)(E^{\alpha}_{p})^{2}/2$$

$$= -V_{p}\varepsilon_{m}(\beta^{\perp}_{pe} + \Delta\beta_{pe}\cos^{2}\gamma)(E^{\alpha}_{p})^{2}/2 \, , \qquad (1.4.111)$$

devine minimă (*mecanism de polarizare statică de tip orientațional*).

În relația anterioară (1.4.111), $\Delta\alpha_{pe} = \alpha^{\parallel}_{pe} - \alpha^{\perp}_{pe}$ și $\Delta\beta_{pe} = \beta^{\parallel}_{pe} - \beta^{\perp}_{pe}$ semnifică anizotropia polarizabilității dipolare statice a particulei sferoidale cu strat Stern atașat, respectiv anizotropia coeficientului adimensional al acestei polarizabilități.

În cazul LM suficient de diluate, conținînd particule anizometrice (sferoidale) cu strat Stern atașat orientate haotic (în absența cîmpului electric) datorită agitației termice, momentul dipolar mediu, indus de cîmpul activ $\bar{E}^{\alpha}_{p}$ în particulele coloidale din LM, are intensitatea

$$\tilde{p}^{*}_{pe} = \langle \bar{p}^{*}_{pe} \cdot \bar{E}^{\alpha}_{p} \rangle / E^{\alpha}_{p} = (\alpha^{\perp}_{pe} + \Delta\alpha_{pe}\langle\cos^{2}\gamma\rangle) \, E^{\alpha}_{p}$$

$$= V_{p}\varepsilon_{m}(\beta^{\perp}_{pe} + \Delta\beta_{pe}\langle\cos^{2}\gamma\rangle)E^{\alpha}_{p} \, , \qquad (1.4.112)$$

unde $\langle\cos^{2}\gamma\rangle$ reprezintă media statistică, de tipul (1.3.59), cu $s \to \zeta_{e} = \Delta\alpha_{pe}(E^{\alpha}_{p})^{2}/2k_{B}T = V_{p}\varepsilon_{m}\Delta\beta_{pe}(E^{\alpha}_{p})^{2}/2k_{B}T$.

În ipoteza $\bar{E}^{\alpha}_{p} \approx \tilde{\bar{E}}$, din (1.2.10) și (1.4.112) se obține o *formulă de tip Polder - van Santen* pentru permitivitatea statică efectivă a LM conținînd particule coloidale anizometrice (sferoidale) cu strat Stern atașat:

$$\varepsilon = \varepsilon_m\left(1+\varphi_p \tilde{\beta}^{*}_{pe}\right), \tag{1.4.113}$$

unde

$$\tilde{\beta}^{*}_{pe} = \beta^{\perp}_{pe} + \Delta\beta_{pe}\langle\cos^2\gamma\rangle. \tag{1.4.114}$$

La limita $\zeta_e \ll 1$, se deduce din (1.4.114), în aproximația (1.3.59) de ordinul unu în $s \to \zeta_e$,

$$(\tilde{\beta}^{*}_{pe})_{\zeta_e \ll 1} = \left(\beta^{\parallel}_{pe} + 2\beta^{\perp}_{pe}\right)/3 + \left[2\left(\Delta\beta_{pe}\right)^2 \varepsilon_m V_p / 45 k_B T\right]\left(E^{\alpha}_p\right)^2, \tag{1.4.115}$$

adică o dependență pătratică de cîmpul electric activ, analog cu (1.3.64) și (1.4.55).

Pentru cîmpul activ $\bar{E}^{\alpha}_p$ de forma (1.3.9), cu (1.4.112) și (1.4.114) în (1.2.10), rezultă

$$\varepsilon = \varepsilon_m\left[1+\varphi_p \tilde{\beta}^{*}_{pe} / \left(1-\varphi_p \tilde{\beta}^{*}_{pe} / 3\right)\right]. \tag{1.4.116}$$

În sfîrșit, în ipoteza cîmpului activ Lorentz (1.3.12), se deduce din (1.4.112) *ecuația de tip Clausius-Mossotti*:

$$(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2) = \left(n^V_m \alpha_m + n^V_p \tilde{\alpha}^{*}_{pe}\right)/3\varepsilon_0, \tag{1.4.117}$$

unde $\tilde{\alpha}^{*}_{pe} = V_p \varepsilon_m \tilde{\beta}^{*}_{pe}$, cu $\tilde{\beta}^{*}_{pe}$ definit în (1.4.114).

Relațiile anterioare (1.4.113), (1.4.116) și (1.4.117), deduse pentru permitivitatea statică efectivă a LM conținînd particule coloidale anizometrice (sferoidale) cu strat Stern atașat, generalizează pe (1.4.55), (1.4.56), respectiv (1.4.57).

În scopul determinării *efectului polidispersiei LM cu particule anizometrice (sferoidale) asupra permitivității sale statice efective*, se introduce funcția de repartiție statistică lognormală, care modelează cel mai bine distribuția volumică a acestor particule [B3,O4]. Astfel, pentru fracțiunea de particule anizometrice suspendate din unitatea de volum a LM, care au volumele cuprinse între V_p și $V_p + dV_p$, se poate scrie expresia

$n^V_p f_{LN}(V_p)dV_p$, unde densitatea de repartiție lognormală [G3,O4],

$$f_{LN}(V_p) = \left(\sqrt{2\pi}\sigma^V_p V_p/V_{p,med}\right)^{-1} \exp\left\{-\left[\ln(V_p/V_{p,med})/\sqrt{2}\sigma^V_p\right]^2\right\},$$

(1.4.118)

este definită prin media geometrică $V_{p,med}$ a selecției de valori măsurate $V_{p1}, V_{p2}, \ldots, V_{pn}$ ale variabilei aleatoare V_p și prin abaterea standard σ_p^V a lui $\ln V_p$,

$$\sigma_p^V=[(1/n)\sum_{i=1}^{n} (\ln V_{pi}-\ln V_{p,med})^2]^{1/2}. \qquad (1.4.119)$$

Factorul $1/\sqrt{2\pi}$ a rezultat din condiția de normare $\int_0^\infty f_{LN}(V_p)dV_p=1$. Ținînd seama de expresia analitică (1.4.118) a densității de repartiție lognormală, se obține fără dificultate, momentul de selecție de ordinul k [G3,04]:

$$m_k= \int_0^\infty V_k^p\ f_{LN}(V_p)dV_p= \exp\ [k\ \ln V_{p,med}+(k\sigma_p^V)^2/2\ ]. \qquad (1.4.120)$$

Introducînd funcția $f_{LN}(V_p)$ în relația (1.4.54), rezultă pentru coeficientul adimensional al polarizabilității statice medii a particulelor coloidale anizometrice din FM expresia corectată:

$$\tilde{\beta}_p^*=\beta_{p\perp}+\Delta\beta_p \int_0^\infty <\cos^2\gamma>f_{LN}(V_p)dV_p. \qquad (1.4.121)$$

La limita $\zeta<<1$, în baza relațiilor (1.4.55), (1.4.120) și (1.4.121), se obține:

$$(\tilde{\beta}_p^*)_{\zeta<<1}=(\beta_{p||}+2\beta_{p\perp})/3+\ \{\ 2(\Delta\beta_p)^2\varepsilon_m\exp[\ln V_{p,med}+(\sigma_p^V)^2/2\ ]/$$

$$/45k_BT\ \}\ (E_p^a)^2. \qquad (1.4.122)$$

Făcînd substituțiile simple $\beta_{p||}\rightarrow\beta_{pe}^{||}$, $\beta_{p\perp}\rightarrow\beta_{pe}^{\perp}$ în (1.4.121) și (1.4.122), rezultă corecțiile relațiilor (1.4.114) și (1.4.115) datorită polidispersiei LM conținînd particule anizometrice cu strat Stern atașat.

1.5 Comparaţia unor rezultate teoretice cu date experimentale dielectrometrice

Pentru a compara rezultatele teoretice referitoare la polarizarea statică a LM cu cele experimentale, singurele date dielectrometrice disponibile au fost cele din lucrarea [I1], selectate în tabelul 1.5.1. Măsurătorile efectuate în [I1] corespund definiţiei experimentale (1.2.15) a permitivităţii statice efective $\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$ pentru o probă de LM cu magnetită (de concentraţie volumică φ_p=0.22) în petrol (de permitivitate relativă ε_{rm}=2.1).

Tabelul 1.5.1

ε_r (exp.)	$\tilde{E}$ (exp.) /$10^5 Vm^{-1}$/	$\tilde{\beta}^1_{pe}$ (calc.)	E^a_p (calc.) /10^5 Vm^{-1}/	k_β (calc.)
4.3	1.5	3.53	2.02	0.08×10^{-10}
4.75	1.75	4.04	2.49	0.11×10^{-10}
5.15	2.0	4.44	2.98	0.11×10^{-10}
5.5	2.25	4.78	3.46	0.10×10^{-10}

Întrucît aceste rezultate experimentale s-au obţinut în cîmp electrostatic intens ($\tilde{E}\sim 10^5/Vm^{-1}$/, conform tabelului 1.5.1), modelul teoretic compatibil cu ele este cel al polarizării statice a LM monodisperse conţinînd particule coloidale sferice grupate în lanţuri lungi. Astfel, în baza relaţiei (1.3.66) cu $\tilde{\beta}_{pe}\rightarrow\tilde{\beta}^1_{pe}$, şi a datelor experimentale din tabelul 1.5.1, s-a calculat coeficientul adimensional al polarizabilităţii statice

$$\tilde{\beta}^1_{pe} = 3(\varepsilon_r-\varepsilon_{rm})/\ \varphi_p(\varepsilon_r+2\varepsilon_{rm}), \tag{1.5.1}$$

valorile corespunzătoare obţinute fiind înscrise în tabelul 1.5.1.

Dacă se admite expresia teoretică (1.3.71) - (1.3.72) a lui $\tilde{\beta}^1_{pe}$, în care se consideră valorile uzuale $\beta_{p(e)}\approx$ 3 şi

$R/l_{ij} \approx 1/2.5$. l_{ij} fiind lungimea liniei centrelor a două particule sferice adiacente i și j din cadrul unui lanț lung, atunci se poate scrie dezvoltat:

$$\tilde{\beta}^{1}_{pe}=3-3\cdot 2\ \{(1/2.5)^3[1+(1/2.5)^3]^{-1}+(1/2.5\cdot 2)^3[1+(1/2.5\cdot 2)^3]^{-1}+\ldots\}$$

$$+9\cdot 2[1/3+k_{\beta}(E^a_p)^2]\ \{\ (1/2.5)^3[1+(1/2.5)^3]^{-1}\ [1-2(1/2.5)^3]^{-1}+$$

$$+(1/2.5)^3[1+(1/2\cdot 2.5)^3]^{-1}\ [1-2(1/2\cdot 2.5)^3]^{-1}+\ldots\}. \qquad (1.5.2)$$

Reținînd numai primii patru termeni ai seriilor rapid convergente din (1.5.2), se obține, după efectuarea calculelor:

$$\tilde{\beta}^{1}_{pe} \approx 2.572+1.447\ [1/3+k_{\beta}(E^a_p)^2] = 3.054+1.447\ k_{\beta}(E^a_p)^2. \qquad (1.5.3)$$

În relația anterioară (1.5.3), valorile cîmpului electric activ E^a_p pot fi calculate în funcție de cele ale cîmpului electrostatic macroscopic $\tilde{E}$, conform ecuației (1.3.9) - (1.3.10), rezultînd

$$E^a_p = \tilde{E}/(1-\varphi_p\tilde{\beta}^{1}_{pe}/3). \qquad (1.5.4)$$

Valorile astfel obținute pentru E^a_p sînt înscrise în tabelul 1.5.1.

Pentru ca expresia teoretică (1.5.3) să fie corectă, trebuie

– pentru diferitele valori ale lui $\tilde{\beta}^{1}_{pe}$ și E^a_p din tabelul 1.5.1, calculate cu (1.5.1) și în baza datelor experimentale din acel tabel – să se obțină o valoare practic constantă a parametrului adimensional k_{β}. Întrucît pentru k_{β} au rezultat din calcul valori suficient de apropiate, înscrise în ultima coloană a tabelului 1.5.1, modelul teoretic al polarizării statice a LM cu lanțuri lungi de particule coloidale sferice, în aproximația (1.3.72), este validat.

2. CONDUCȚIA ELECTRICĂ ÎN REGIM STAȚIONAR A LICHIDELOR MAGNETICE

Conducția electrică în regim staționar a LM cu magnetită în petrol și acid oleic ca surfactant poate fi interpretată microscopic prin :

-deplasarea contraionilor (pozitivi) în SDE de tip Stern de la suprafața fiecărei particule coloidale , cu consecința încărcării electrice globale a particulei , care poate , astfel , efectua o mișcare electroforetică;

-migrarea ionilor de impurități introduși în mediul de suspensie la prepararea chimică a LM. Aceste posibile mecani electroconductive de regim staționar ale LM din clasa considerată fost invocate atît în lucrările [F2 , G4] , reprezentînd stud exclusiv experimentale , cît și de autor în [R3 , R6].

2.1. Conductivitatea electrică efectivă a lichidelor magnetice cu particule coloidale sferice

Ca parametru constitutiv macroscopic al LM , *conductivitatea electrică (de regim staționar) efectivă* σ se poate determi experimental cu ajutorul unei celule de măsurat cu electrozi perfec conductori , plani , paraleli , de suprafața activă A , situați l distanța d și supuși acțiunii unei tensiuni electrice continue U Valoarea măsurată U/d poate fi identificată cu modulul mediei (1.2.1) a vectorului-cîmp electric staționar local E pe volumul al unui eșantion reprezentativ de LM , volum suficient de mic în raport cu dimensiunile celulei conductometrice , dar conținînd u număr semnificativ statistic de particule coloidale de magnetită . La rîndul ei , densitatea măsurată i/A a curentului electric net i , ce străbate LM dintre electrozii celulei , poate fi identificată cu modulul mediei volumice :

$$\tilde{\bar{J}}=(\int_V \bar{J}dV)/V \qquad (2.1.1$$

a vectorului densității locale rezultante de curent electric. Evident, mărimile macroscopice $\tilde{\bar{E}}$ și $\tilde{\bar{j}}$ nu depind de forma volumului infinit mic fizic V.

Dacă se admite cîmpul electric staționar, stabilit între cei doi electrozi ai celulei de măsurat, ca avînd o intensitate relativ mică, iar LM ca fiind un mediu omogen și izotrop statistic, atunci se poate adopta relația liniară: $\tilde{\bar{j}}=\sigma\tilde{\bar{E}}$, ca definiție operațională a conductivității electrice (de regim staționar) efective a LM.

Din punct de vedere experimental, relația (2.1.2), în cazul celulei conductometrice cu electrozi plani, paraleli, revine la:

$$\sigma=\tilde{\bar{j}}/\tilde{\bar{E}}=(i/A)/(U/d)=(d/A)/(U/i), \qquad (2.1.3)$$

în baza căreia σ se poate determina măsurînd rezistența electrică U/i a coloanei de LM din celulă, după ce, în prealabil, s-a evaluat constanta d/A a celulei.

Din punct de vedere teoretic, calculul lui σ conform definiției (2.1.2.) impune interpretarea microscopică adecvată a mediei volumice a densității locale rezultante de curent electric din LM. În acest scop, LM se presupune o suspensie coloidală monodispersă, suficient de diluată, cu particule sferice înconjurate cu SDE de tip Stern de grosime neglijabilă. Fiecare particulă se consideră singură într-un mediu de suspensie infinit și în prezența cîmpului electric staționar și uniform. Se adoptă un sistem de referință centrat pe o particulă coloidală arbitrară și mobil odată cu aceasta cu viteza mișcării ei electroforetice. Față de acest referențial, în mediul de suspensie al LM ce include mai multe specii k de ioni, de ambele semne, provenind din impurități chimice, densitatea locală rezultantă de curent electric microscopic (ionic) are expresia generală:

$$\bar{j}_m=\sum_k(b_k|\rho_k^V|\bar{E}-d_k\,\mathrm{grad}\,\rho_k^V+\rho_k^V\bar{v}). \qquad (2.1.4)$$

Aceasta conține:

- o componentă conductivă (ohmică) $\sum_K b_k|\rho_k^V|\bar{E}$, b_k și ρ_k^V fiind mobilitatea volumică, respectiv densitatea volumică de sarcină electrică, a speciei k de ioni de impurități ; întrucît s-a admis un cîmp electric staționar aplicat de intensitate slabă, ρ_k^V diferă nesemnificativ de valoarea de echilibru (in absența cîmpului) $\rho_{k,0}^V$ și, deci, se poate face aproximația:

$$b_k|\rho_k^V|\bar{E} \approx b_k|\rho_{k,0}^V|\bar{E}. \tag{2.1.5}$$

- o componentă difuzivă, $-\sum_k d_k \operatorname{grad} \rho_k^V$, datorată

neuniformităţii locale a distibuţiilor concentraţiilor ionice, d_k fiind difuzivitatea volumică a ionilor de specie k; la scrierea relaţiei de definiţie (2.1.2), s-a făcut implicit ipoteza inexistenţei gradientului macroscopic de concentraţie pentru orice specie k de ioni, adică:

$$\int_V \operatorname{grad} \rho_k^V dV=0. \tag{2.1.6}$$

- o componentă convectivă, $\sum_k d_k^V \bar{v}$, $\bar{v}$ fiind viteza

locală a lichidului de suspensie în referenţialul adoptat; impunînd condiţia de electroneutralitate pentru repartiţiile de echilibru ale concentraţiilor ionice, se poate scrie

$$\sum_k d_k^V \bar{v} \approx \sum_k d_{k,0}^V \bar{v} = \bar{v} \sum_k d_{k,0}^V = 0, \tag{2.1.7}$$

relaţie ce permite neglijarea, în continuare, a densităţii curentului ionic de convecţie şi, deci, definirea lichidului de suspensie a LM ca mediu electrodifuziv [T4].

În ipotezele anterioare, densitatea locală rezultantă a curentului electric microscopic (ionic) din mediul de suspensie este:

$$\bar{j}_m \approx \sigma_m \bar{E} - \sum_k d_k \operatorname{grad} \rho_k^V, \qquad (2.1.8)$$

unde cu $\sigma_m = \sum_k b_k |\rho_{k,0}^V|$ s-a notat conductivitatea electrică a tuturor speciilor k de ioni de impurități conținute în mediul de suspensie. Evident, conductivitatea electrică intrinsecă a petrolului este neglijabilă față de σ_m.

În interiorul particulei coloidale de magnetită, densitatea curentului ionic este zero. Dimpotrivă, contraionii (pozitivi) din SDE de tip Stern atașat particulei coloidale creează o densitate superficială locală de curent, $\bar{j}_s^S$, nenulă în regim staționar. Ea conține o componentă de conducție și una de difuzie conform (1.3.16), respectiv (1.3.17), pentru o particulă coloidală sferică. Față de aceste două componente ale lui $\bar{j}_s^S$, cea convectivă (electroosmotică) datorată curgerii lichidului de suspensie din jurul particulei coloidale, se neglijează.

În aproximația adoptată a stratului Stern subțire, acesta se reduce la un mediu electrodifuziv asociat chiar suprafeței Σ_p a particulei coloidale sferice, astfel că expresia lui $\bar{j}_s^S$ se particularizeză din (1.3.16) - (1.3.17):

$$\bar{j}_s^S \approx \sigma_s^S [\bar{E}_\theta]_{\Sigma_p} - d_c [\operatorname{grad} \rho_s^S]_{\Sigma_p}, \qquad (2.1.9)$$

unde $[E_\theta]_{\Sigma_p}$ definește componenta tangențială la suprafața particulei sferice a cîmpului electric (local) staționar, iar $\sigma_s^S = b_c \rho_{s,0}^S$, conductivitatea electrică superficială a stratului Stern subțire (respectiv, a contraionilor conținuți în el) atașat particulei. În expresia lui σ_s^S s-a înlocuit ρ_s^S prin valoarea sa constantă (pozitivă) de echilibru, $\rho_{s,0}^S$ (în absența cîmpului), deoarece s-a presupus că perturbația indusă de cîmpul electric staționar de slabă intensitate în distribuția densității superficiale de sarcină a contraionilor este redusă.

Ținînd seama de relațiile anterioare (2.1.6) și (2.1.8), media volumică (2.1.1) a densității locale rezultante de curent electric din LM se poate scrie în forma:

$$\tilde{\bar{j}}=(\int_V \bar{j}dV)/V=(\int_V \bar{j}_m dV)+[\int_V(\bar{j}-\bar{j}_m)dV]/V=\sigma_m(\int_V \bar{E}dV)/V$$

$$-\sum_k d_k(\int_V \text{grad }\rho_k^V dV)/V+[\int_V(\bar{j}-\bar{j}_m)dV]/V=\sigma_m\tilde{E}+[\int_V(\bar{j}-\bar{j}_m)dV]/V. \quad (2.1.10)$$

Întrucît integrandul din (2.1.10) este aproximativ zero în partea din V situată în afara particulelor coloidale, relația (2.1.10) este echivalentă cu $\tilde{\bar{j}}=\sigma_m\tilde{\bar{E}}+n_p^V\int_{V_p'}(\bar{j}-\bar{j}_m)dV$, (2.1.11)

unde V_p' reprezintă un volum din V ce conține în interiorul lui numai particula coloidală sferică de referință cu stratul Stern subțire atașat. V este mărginit de o suprafață exterioară suficient de depărtată de suprafața Σ_p a particulei coloidale de referință conținute în V .

Calculul direct al integralei de volum din (2.1.11) poate fi evitat prin utilizarea ca variabilă auxiliară a funcției globale de potențial ionic Φ , introdusă prin

$$\bar{j}_m=\sigma_m[\bar{E}-\sum_k(d_k/\sigma_m)\text{grad }\rho_k^V]=\sigma_m \text{grad }\Phi, \quad (2.1.12)$$

în punctele din V_p' situate în afara particulei coloidale de referință , respectiv prin

$$\bar{j}_s^S=\sigma_s^S\{[\bar{E}_\theta]_{\Sigma_p}-(d_c/\sigma_s^S)[\text{grad}_\theta\ \rho_s^S]_{\Sigma_p}\}=\sigma_s^S[\text{grad}_\theta\Phi]_{\Sigma_p}, \quad (2.1.13)$$

în punctele din V_p' situate chiar pe suprafața Σ_p a particulei sferice și stratului Stern subțire atașat acesteia. Se demonstrează în [01] că , dacă funcția Φ are , la distanțe suficient de mari de particula coloidală din V_p' , comportarea

$$\Phi\approx\tilde{\bar{E}}\cdot\bar{r}+\bar{B}_1\cdot\bar{r}/r^3, \quad (2.1.14)$$

$\bar{r}$ fiind vectorul de poziție în referențialul centrat pe particula coloidală , atunci

$$\int_{V_p} (\bar{j}-\bar{j}_m)\,dV=-4\pi\sigma_m \bar{B}_1 . \qquad (2.1.15)$$

În cazul de față , forma asimptotică a funcției globale de potențial ionic Φ se obține astfel .Deoarece,în regim stationar , fluxul ionic net în orice volum elementar al mediului de suspensie trebuie să fie zero , rezultă

$$\mathrm{div}\ \bar{j}_m=0, \qquad (2.1.16)$$

ceea ce , conform relației (2.1.12) , conduce la $\Delta\Phi=0$, (2.1.17), adică funcția Φ satisface o ecuație Laplace în mediul de suspensie dinafara particulei coloidale de referință din V_p. Condițiile la limită asociate acestei ecuații sînt:

$$(\Phi)_{r\rightarrow\infty}=\tilde{\bar{E}}\cdot\bar{r}, \qquad (2.1.18)$$

adică suficient de departe de particula coloidală sferică, potențialul ionic global este determinat numai de cîmpul electric

staționar și uniform $\tilde{\bar{E}}$ (întrucît $(\bar{E})_{r\rightarrow\infty} \approx \tilde{\bar{E}}$, $(\rho_k^V)_{r\rightarrow\infty} \approx \rho_{k,0}^V$);

$$\mathrm{div}_s \bar{j}_m|_{\Sigma_p} - [\mathrm{div}^* \bar{j}_s^S]_{\Sigma_p}=0, \qquad (2.1.19)$$

adică legea conservării sarcinii electrice [D5,M3], în regim electrodifuziv staționar, la suprafața Σ_p a particulei coloidale sferice, pe care se definește divergența bidimensională div^*. Dacă referențialul adoptat, centrat pe particula coloidală, este un sistem de coordonate sferice (r, θ ,φ) cu axa $\theta= 0$ orientată în sensul cîmpului electric staționar și uniform $\tilde{\bar{E}}$, atunci Σ_p este chiar sfera de rază $r = R$, iar relația anterioară (2.1.19.) se scrie dezvoltat, ținînd seama de (2.1.12), (2.1.13) și de simetria azimutală:

$$\partial\Phi(R,\theta)/\partial r+(\sigma_s^S/\sigma_m R^2 \sin\theta)\,\partial[\sin\theta\,\partial\Phi(R,\theta)/\partial\theta]/\partial\theta=0. \quad (2.1.20)$$

Din (2.1.17) și (2.1.18), se obține:

$$\Phi(r,\theta)=\tilde{E}\,r\cos\theta+\sum_{n=0}^{\infty}B_n r^{-(n+1)}P_n(\cos\theta). \quad (2.1.21)$$

Combinînd (2.1.21) cu (2.1.20) și ținînd cont că polinoamele Legendr sînt liniar independente, rezultă :

$$B_1=R^3\tilde{E}(1-2\Omega)/2(1+\Omega), \quad (2.1.22)$$

$$B_n=0,\ \text{pentru}\ n\neq 1, \quad (2.1.23)$$

unde cu Ω s-a notat parametrul adimensional $\sigma_s^S/\sigma_m R$.
Relațiile deduse anterior (2.1.21)-(2.1.23) dovedesc că funcția globală de potențial ionic $\Phi(r,\theta)$ are, în cazul considerat, o comportare de forma (2.1.14) la distanțe suficient de mari de particula coloidală de referință. Ca urmare, este justificată introducerea în (2.1.11) a relațiilor (2.1.15) și (2.1.22), obținîndu-se astfel:

$$\tilde{\tilde{J}}=\sigma_m\{1+(3/2)\varphi_p[3\Omega/(1+\Omega)-1]\}\tilde{\tilde{E}}, \quad (2.1.24)$$

unde s-a utilizat definiția cunoscută

$$\varphi_p=n_p^V V_p=n_p^V(4\pi R^3/3).$$

În sfîrșit, din comparația relațiilor (2.1.2) și (2.1.24) rezultă expresia de calcul a conductivității electrice (de regim staționar) efective σ a LM diluate cu particule coloidale sferice:

$$\sigma=\sigma_m\{1+(3/2)\varphi_p[3\Omega/(1+\Omega)-1]\}. \quad (2.1.25)$$

Ea evidențiază contribuția electroconductivă atît a mediului de suspensie cu ionii de impurități chimice conținuți în el, cît și a particulelor coloidale cu strat Stern (subțire) atașat.

Se observă, de asemenea, din (2.1.25), că σ poate varia între limitele:

$$\sigma|_{\Omega<<1}=\sigma_m(1-3\varphi_p/2), \tag{2.1.26}$$

în cazul cînd LM ar conține particule coloidale sferice, neîncărcate electric și fără SDE atașat, respectiv

$$\sigma|_{\Omega>>1}=\sigma_m(1+3\varphi_p), \tag{2.1.27}$$

în cazul cînd concentrațiile ionilor de impurități din mediul de suspensie sînt foarte reduse, ca urmare a spălărilor repetate ale precipitatului de magnetită la prepararea chimică a LM.

2.2. Comparația rezultatelor teoretice cu date experimentale conductometrice

Conductivitatea electrică (de regim staționar) efectivă a LM se determină experimental , în baza relației (2.1.3) , cu ajutorul unei celule conductometrice standard cu doi electrozi plani, paraleli ,platinați prin depunere electrolitică pentru minimizarea rezistenței (parazite) de polarizare la electrozi.

În același scop , măsurătorile se pot efectua nu în c.c.,ci în c.a. de foarte joasă frecvență , la care impedanța celulei este,practic, rezistivă (capacitatea proprie fiind neglijabilă).Se poate utiliza, astfel , fie puntea Kohlrausch , fie conductometrele specializate pentru lichide , ambele instalații de măsurare avînd schema electrică de principiu din fig. 2.2.1.

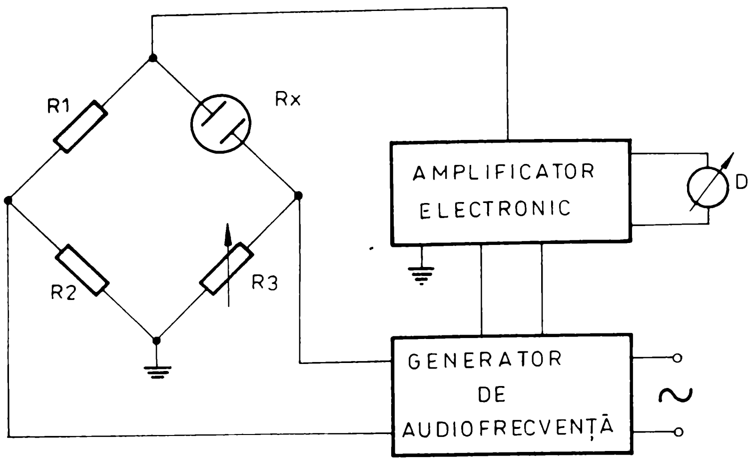


Fig.2.2.1. Schema electrică de principiu a instalației de măsurare a conductivității electrice efective a LM.

Aceasta conține ca elemente esențiale o punte Wheatstone (alimentată de la rețea printr-un oscilator de audiofrecvență) , un amplificator electronic și un detector (D). În brațele punții Wheatstone de măsurare , Rx reprezintă celula conductometrică standard de c.a. ,R1 și R2 , rezistoare etalon (aflate într-un raport rezistiv variabil după legea 10^n) , iar R3 , un potențiometru de mare precizie pentru echilibrarea punții.

Autorul a utilizat un conductometru de c.a. cu citire directă , de tip LTB-Seibold (Austria) , realizat cu circuite integrate și permițînd compensarea manuală sau automată a influenței temperaturii asupra rezultatelor măsurătorilor. După determinarea prealabilă a constantei celulei de măsurare a aparatului cu ajutorul unei soluții etalon , s-au efectuat determinări conductometrice la frecvența joasă de 25 Hz și la temperatura ambiantă (295 K) pentru patru probe de LM , avînd parametrii de bază din tabelul 2.2.1.
Se precizează , că primele trei probe de LM au fost fabricate la

Universitatea Tehnică din Timişoara , iar proba IV a fost preparată de autor prin diluţia corespunzătoare cu petrol a probei II. Pentru aceste patru probe de LM s-au obţinut datele conductometrice simbolizate cu triunghiuri înnegrite în fig. 2.2.2. Tot aici sînt reprezentate cu cerculeţe rezultatele experimentale similare din [F2,G4] , obţinute , însă , în c.c. şi la 323/K/ , prin diluţia progresivă cu petrol a unei singure probe de LM.Deşi apar unele diferenţe datorate , în principal , temperaturilor de lucru diferite se poate observa acelaşi ordin de mărime ($\mu S/m$) al conductivităţii electrice efective a LM. σ este mult inferioară conductivităţii magnetitei din care sînt constituite particulele coloidale . Pe de altă parte , σ este cu aproximativ trei ordine de mărime superioară conductivităţii electrice intrinseci a petrolului ($\sigma_{petrol} \sim 10^{-9}$ / Sm^{-1}/).

Tabelul 2.2.1

Proba de LM	Densitatea masică a probei /gcm^{-3}/	φ_p
I	1.53	0.175
II	1.254	0.11
III	1.13	0.08
IV	1.016	0.052

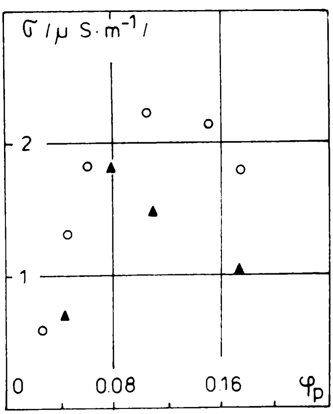


Fig. 2.2.2. Variaţia conductivităţii electrice a LM în funcţie de concentraţia volumică a fazei suspendate .

Conform fig.2.2.2 , $\sigma(\varphi_p)$ reprezintă o funcţie nemonotonă. Astfel, pentru LM diluate ea creşte cu φ_p, ceea ce este în concordanţă cu relaţia (2.1.25) (respectiv , (2.1.27)) dedusă teoretic pentru aceste LM. $\sigma(\varphi_p)$ îşi atinge maximul pentru o valoare critică φ_{pk}, $0.08 \le \varphi_{pk} \le 0.16$, iar apoi scade cu φ_p pentru LM mai concentrate.

Dacă sînt determinabile exparimental ambele dependenţe $\sigma(\varphi_p)$ şi $\sigma_m(\varphi_p)$ pentru probe de LM suficient de diluate , relaţia de calcul (2.1.27) permite definirea unui indicator conductometric de calitate a acestor LM , prin care se poate controla , în fapt , procesul lor de preparare chimică. Astfel , reprezentînd grafic incrementul conductivităţii electrice relative $\sigma/\sigma_m - 1$, în funcţie de φ_p, conform relaţiei (2.1.27) trebuie să se obţină o dreaptă trecînd prin originea axelor şi de pantă ≈ 3 pentru un LM diluat , dacă la prepararea chimică a acestuia s-a efectuat spălarea corespunzătoare a precipitatului de magnetită .

În sfîrşit , relaţia teoretică (2.1.25) , valabilă pentru LM diluate cu magnetită nespălată , evidenţiază , principial , o metodă de estimare a conductivităţii electrice superficiale σ_s^S a stratului Stern subţire ataşat particulelor coloidale (respectiv , a potenţialului zeta al acestuia), dacă se pot determina experimental conductivităţile $\sigma(\varphi_p), \sigma_m$ şi raza medie R a particulelor sferice suspendate.

3. COMPORTAREA LICHIDELOR MAGNETICE ÎN CÎMP ELECTRIC ARMONIC ŞI UNIFORM

În capitolele precedente au fost studiate teoretic şi experimental proprietăţile dielectrice ale LM în cîmp electric static şi uniform, respectiv proprietăţile lor electroconductoare în cîmp electric staţionar şi uniform. Ca toate soluţiile coloidale, LM nu sînt, însă, nici dielectrici, nici conductori perfecţi. De aceea, pentru caracterizarea macroscopică globală a proprietăţilor lor electrice este necesară utilizarea conceptului de conductivitate electrică generalizată (complexă) efectivă $\underline{K}$, prin care se descrie răspunsul LM la acţiunea unui cîmp electric armonic în timp şi uniform în spaţiu. După cum se va arăta în continuare $\underline{K}$ reprezintă o funcţie complexă de pulsaţia ω ($=2\pi f$, f fiind frecvenţa) a cîmpului electric aplicat.
Studiul comportării LM cu magnetită în petrol şi acid oleic ca surfactant în cîmp electric armonic a fost efectuat, din punct de vedere experimental, în lucrările [C7, D1, G4, R3, R5, R8]. Studiul a fost abordat teoretic, pentru prima dată, în lucrarea [S7], în baza unui model simplificat, în care LM s-a considerat o suspensie coloidală diluată, monodispersă, de particule sferice perfect conductoare.

Un alt model teoretic de studiu al proprietăţilor electrice de joasă şi înaltă frecvenţă, specifice LM diluate conţinind particule coloidale izometrice sau anizometrice cu SDE de tip Stern ataşat, a fost propus de autor în lucrările [R6, R9].

3.1. Conductivitatea electrică generalizată (complexă) efectivă a lichidelor magnetice

Parametrul constitutiv macroscopic al LM supuse acţiunii unui cîmp electric armonic în timp şi uniform în spaţiu îl reprezintă *conductivitatea electrică generalizată (complexă) efectivă*, dependenţă de frecvenţă, $\underline{K}(\omega)$, pentru definirea căreia se procedează astfel.

Se consideră o celulă de măsurare conţinînd un condensator cu armături plane, paralele, de arie activă A, imersate în LM. Condensatorul plan are distanţa d dintre armături reglabilă, dar oricum suficient de mică în raport cu dimensiunile armăturilor. Aplicînd la bornele condensatorului o tensiune electrică sinusoidală, cu reprezentarea în complex $U\exp(j\omega t)$ în spaţiul dintre armături umplut cu LM se stabileşte un cîmp electric armonic şi uniform, a cărui medie volumică este de forma (1.2.1.),dar pentru $\tilde{\underline{E}}\exp(j\omega t)$, amplitudinea vectorială $\tilde{\underline{E}}$ avînd un modul ce poate fi identificat cu valoarea măsurabilă U/d.

Curentul total prin LM dintre armăturile condensatorului plan este $\underline{I}\exp(j\omega t) = \underline{Y}U\exp(j\omega t)$, $\underline{Y}$ fiind admitanţa complexă a celulei de măsurare. Densitatea locală a acestui curent (incluzînd şi densitatea curentului de deplasare) are media volumică de forma (2.1.1), dar pentru $\tilde{\underline{j}}\exp(j\omega t)$, amplitudinea vectorială $\tilde{\underline{j}}$ avînd un modul ce poate fi identificat cu mărimea măsurabilă $\underline{I}/A$.

Dacă se admite cîmpul electric armonic şi uniform, stabilit între armăturile condensatorului plan, ca fiind de slabă intensitate, iar LM diluat dintre armături, ca fiind un mediu omogen şi izotrop statistic, atunci se poate adopta relaţia liniară

$$\tilde{\underline{j}} = \underline{K}(\omega)\tilde{\underline{E}}$$

ca definiţie operaţională a conductivităţii electrice generalizate (complexe) efective, dependente de frecvenţă, $\underline{K}(\omega)$, a LM.

Experimental, $\underline{K}(\omega)$ se poate determina măsurînd admitanţa complexă $\underline{Y}(\omega)$ a celulei umplute cu LM, întrucît:

$$\underline{K}(\omega) = \tilde{\underline{j}}/\tilde{\underline{E}} = (\underline{I}/A)/(U/d) = (d/A)\underline{Y}(\omega). \qquad (3.1.2)$$

După cum se observă din relaţia anterioară (3.1.2), $\underline{K}(\omega)$ reprezintă, de fapt, *admitanţa complexă specifică* a celulei de măsurare conţinînd proba de LM. La rîndul ei, constanta d/A se poate determina prin etalonarea celulei.

Conform schemei echivalente a condensatorului plan cu pierderi dielectrice din fig.3.1.1, valabilă pentru celula de măsurare umplută cu LM,

$$\underline{Y}(\omega) = G_d(\omega) + G_o(\omega) + j|B_d(\omega)|, \qquad (3.1.3)$$

unde

$$G_d(\omega) = \omega\varepsilon''(\omega)A/d \qquad (3.1.4)$$

definește conductanța așa-numitei conductivități dielectrice efective, dependente de frecvență, $\omega\varepsilon''(\omega)$, a LM,

$$G_o(\omega) = \sigma'(\omega)A/d \qquad (3.1.5)$$

reprezintă conductanța corespunzătoare conductivității ohmice (de regim armonic) efective, eventual dependente de frecvență, $\sigma'(\omega)$, a LM, iar

$$|B_d(\omega)| = \omega\varepsilon''(\omega)A/d. \qquad (3.1.6)$$

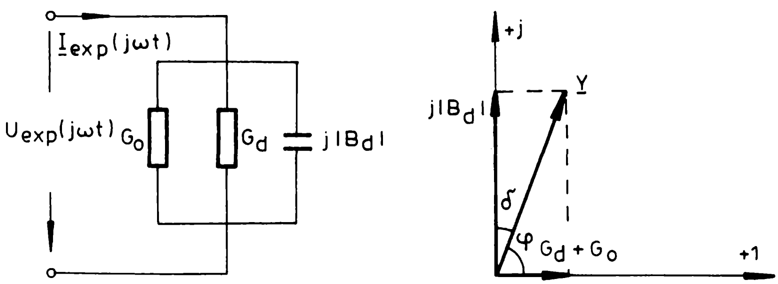


Fig.3.1.1. Admitanța complexă a celulei de măsurare umplute cu LM.

Trebuie precizat că parametrii constitutivi $\varepsilon'(\omega)$, $\sigma'(\omega)$ și $\varepsilon''(\omega)$ ai LM în cîmp electric armonic de pulsație ω se regăsesc în definiția cunoscută [B1,H1, R16] a permitivității complexe efective, dependente de frecvență, a LM:

$$\underline{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_0\underline{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\left(\varepsilon''(\omega) + \sigma'(\omega)/\omega\right) =$$

$$= \varepsilon_0[\varepsilon_r'(\omega) - j(\varepsilon_r''(\omega) + \sigma'(\omega)/\varepsilon_0\,\omega)], \qquad (3.1.7)$$

de unde şi denumirea de permitivitate reală efectivă (dependentă de frecvenţă) atribuită lui $\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0\varepsilon_r'(\omega)$.

Ţinînd seama de relaţiile anterioare (3.1.2)-(3.1.7), rezultă pentru $\underline{K}(\omega)$ definiţia experimentală:

$$\underline{K}(\omega) = (d/A)\underline{Y}(\omega) = [\sigma'(\omega) + \omega\varepsilon''(\omega)] + j\omega\varepsilon'(\omega) = j\omega\underline{\varepsilon}(\omega). \quad (3.1.8)$$

Din punct de vedere teoretic, calculul conductivităţii electrice generalizate (complexe) efective, dependente de frecvenţă, $\underline{K}(\omega)$, a LM, conform (3.1.1), impune interpretarea microscopică adecvată a mediei volumice $\tilde{\tilde{\underline{j}}}$. În acest scop, LM se presupune un sistem coloidal monodispers, suficient de diluat, cu particule suspendate înconjurate de SDE de tip Stern, astfel că fiecare particulă coloidală poate fi considerată singură într-un mediu de suspensie infinit şi în prezenţa cîmpului armonic şi uniform $\tilde{\tilde{\bar{E}}}\exp(j\omega t)$. După cum se va arăta în continuare, acest cîmp induce în particula cu strat Stern ataşat un moment electric dipolar alternativ, a cărui medie $\tilde{\tilde{\underline{p}}}_p\exp(j\omega t)$ pe ansamblul particulelor coloidale din volumul infinit mic fizic V de LM are amplitudinea $\tilde{\tilde{\underline{p}}}_p$ determinantă asupra lui $\underline{K}(\omega)$. Altfel spus, pentru descrierea comportării LM în cîmpul electric armonic şi uniform, trebuie analizate procesele electrodinamice, care afectează amplitudinea momentului dipolar alternativ indus în particula coloidală de cîmpul electric $\tilde{\tilde{\bar{E}}}\exp(j\omega t)$.

Faţă de un referenţial ataşat particulei coloidale considerate şi mobil odată cu aceasta cu viteza oscilaţiilor electroforetice, de regim armonic, amplitudinea densităţii curentului electric total într-un punct din mediul de suspensie al LM (supus acţiunii cîmpului electric armonic şi uniform) reprezintă suma vectorială:

$$\bar{j}_m + j\omega\varepsilon_m\bar{E}, \qquad (3.1.9)$$

unde $\bar{j}_m$ are o expresie analogă cu (2.1.8), iar ε_m definește permitivitatea mediului de suspensie. Se consideră, că ionii de

ambele semne, rezultați prin disocierea electrolitică a moleculelor de impurități chimice din mediul de suspensie, sînt într-o concentrație suficient de redusă și de lent variabilă în timp, încît se poate neglija difuzia lor macroscopică. Aceasta revine la aproximația

$$\bar{j}_m \approx \sum_k b_k |\dot{\rho}^V_{k,o}| \bar{E} = \sigma_m \bar{E}, \qquad (3.1.10)$$

unde s-au păstrat notațiile și definițiile din (2.1.8).

În interiorul particulei coloidale de referință, densitatea de curent electric este nulă. Dimpotrivă, SDE de tip Stern atașat particulei posedă pe suprafața sa exterioară o densitate locală de curent (a contraionilor) nenulă în regim armonic . $\bar{j}^S_s \exp(j\omega t)$. Aceasta conține în general o componentă de conducție și una de difuzie, similar regimului staționar. Cîmpul electric armonic și uniform aplicat fiind presupus de slabă intensitate, perturbația indusă de el în densitatea superficială de sarcină a contraionilor din stratul Stern se poate admite că este de forma $\underline{\delta\rho}^S_s \exp(j\omega t)$ și că este datorată integral fluxurilor de conducție și de difuzie, tangențiale la suprafața exterioară a stratului Stern, ale contraionilor, adică

$$j\omega \underline{\delta\rho}^S_s = -\mathrm{div}^* \bar{j}^S_s. \qquad (3.1.11)$$

Ținînd seama de relațiile anterioare (3.1.9), (3.1.10), media volumică a amplitudinii densității rezultante de curent electric din LM se poate scrie, analog cu (2.1.10):

$$\tilde{\bar{\underline{j}}} = (\int_V \bar{\underline{j}} dV)/V = [\int_V (\bar{j}_m + j\omega\varepsilon_m \bar{E}) dV]/V +$$

$$+ [\int_V (\bar{j} - \bar{j}_m - j\omega\varepsilon_m \bar{E}) dV]/V = (\sigma_m + j\omega\varepsilon_m)(\int_V \bar{E} dV)/V$$

$$+ n_p^V < \int_{V_p'} [\bar{j} - (\sigma_m + j\omega\varepsilon_m)\bar{E}] dV >$$

$$= \underline{K}_m \tilde{\bar{E}} + n_p^V < \int_{V_p'} (\bar{j} - \underline{K}_m \bar{E}) dV >, \qquad (3.1.12)$$

unde $\underline{K}_m = \sigma_m + j\omega\varepsilon_m$ **definește** conductivitatea electrică generalizată (complexă), independentă de frecvență, a mediului de suspensie al LM, V_p' păstrează definiția din (2.1.1), iar parantezele unghiulare simbolizează medierea efectuată pe ansamblul particulelor coloidale din volumul infinit mic fizic V de LM. În expresia lui $\underline{K}_m$, pot fi considerate conductivitatea electrică de regim staționar σ_m a mediului de suspensie și permitivitatea lui statică ε_m.

Calculul direct al integralei de volum din (3.1.12) poate fi evitat prin introducerea ca variabilă a potențialului electric complex $\underline{\Phi}$ exp(jωt). Se arată în [03] că, dacă amplitudinea $\underline{\Phi}$ a acestui potențial are la distanță suficient de mare de particula coloidală de referință forma asimptotică

$$\underline{\Phi} \approx \tilde{\bar{E}} \cdot \bar{r} + \bar{\underline{p}}_p \cdot \bar{r} / 4\pi\varepsilon_m r^3, \qquad (3.1.13)$$

atunci

$$< \int_{V_p'} (\bar{j} - \underline{K}_m \bar{E}) dV > \approx \underline{K}_m \tilde{\bar{\underline{p}}}_p / \tilde{\bar{E}} \varepsilon_m \qquad (3.1.14)$$

și introducînd relațiile (3.1.12) și (3.1.14) în (3.1.1), se obține pentru $\underline{K}(\omega)$ definiția teoretică

$$\underline{K}(\omega) = \underline{K}_m (1 + n_p^V \tilde{\bar{\underline{p}}}_p / \tilde{\bar{E}} \varepsilon_m). \qquad (3.1.15)$$

3.1.1. Cazul lichidelor magnetice izometrice

Pentru utilizarea expresiei (3.1.15), de calcul al conductivităţii electrice efective generalizate $\underline{K}(\omega)$, în cazul unui LM monodispers, conţinînd particule coloidale sferice şi aflat sub acţiunea cîmpului electric uniform şi armonic, trebuie, mai întîi, dovedit că potenţialul $\underline{\Phi}$ are, în acest caz, forma asimptotică (3.1.13), iar, apoi, trebuie identificată în (3.1.13) amplitudinea $\tilde{\underline{p}}_p$ a momentului dipolar (alternativ) indus mediu al particulelor.

Se admite, în continuare, că densităţile volumice de sarcină ale ionilor de impurităţi în concentraţie mică din mediul de suspensie al LM satisfac condiţia de electroneutralitate.

Ca referenţial ataşat particulei singulare considerate, se adoptă sistemul de coordonate sferice (r,θ,φ), definit în figura 1.3.1, adică avînd originea în centrul particulei sferice şi axa $\theta=0$ orientată în sensul cîmpului electric armonic şi uniform $\tilde{\underline{E}}\exp(j\omega t)$.

Se studiază, mai întîi, cazul simplu al particulei coloidale singulare, neîncărcate electric şi fără SDE ataşat, avînd forma unei sfere omogene de rază $r=R$ şi conductivitatea electrică generalizată $\underline{K}_p = \sigma_p + j\omega\varepsilon_p$. Particula este imersată în mediul de suspensie, izotrop şi omogen, de conductivitate electrică generalizată $\underline{K}_m = \sigma_m + j\omega\varepsilon_m$ şi se află în prezenţa cîmpului electric (armonic şi uniform) $\tilde{\underline{E}}\exp(j\omega t)$.

Analog regimului static, tratat în literatura standard de specialitate [**B1, L1, R11, S2**], în regimul armonic funcţiile de potenţial electric (complexe) $\underline{\Phi}\exp(j\omega t)$, în interiorul (i) şi exteriorul (e) particulei sferice considerate, sînt soluţii ale ecuaţiei Laplace şi au amplitudinile de forma:

$$\underline{\Phi}^{(i)}(r,\theta) = \underline{A}_1 r\cos\theta, \qquad (3.1.16)$$

respectiv

$$\underline{\Phi}^{(e)}(r,\theta) = (-\tilde{E}r + \underline{B}_1 r^{-2})\cos\theta. \qquad (3.1.17)$$

Condiţiile la limită impuse potenţialelor electrice complexe (3.1.16), (3.1.17) pe suprafaţa sferică $r=R$ a particulei coloidale sînt:

$$\underline{\Phi}^{(i)}(R,\theta) = \underline{\Phi}^{(e)}(R,\theta), \qquad (3.1.18)$$

$$\varepsilon_p(\partial\underline{\Phi}^{(i)}/\partial r)_{r=R} - \varepsilon_m(\partial\underline{\Phi}^{(e)}/\partial r)_{r=R} = \varrho^S_{MW}, \qquad (3.1.19)$$

$$\sigma_p(\partial\underline{\Phi}^{(i)}/\partial r)_{r=R} - \sigma_m(\partial\underline{\Phi}^{(e)}/\partial r)_{r=R} = -j\omega\varrho_{MW}^S, \quad (3.1.20)$$

unde ϱ_{MW}^S reprezintă densitatea superficială (complexă) a sarcinii electrice acumulate la interfața (r=R) particulă coloidală - mediu de suspensie, datorită conductivităților electrice de volum net diferite σ_p și σ_m, $\sigma_p \gg \sigma_m$, mai exact, datorită mobilităților diferirte ale purtătorilor de sarcină din materialul (magnetită) particulei, respectiv din mediul lichid în care aceasta este suspendată (efect Maxwell-Wagner). Multiplicînd ecuația (3.1.19) cu $j\omega$ și adunînd-o, apoi, la (3.1.20), mărimea ϱ_{MW}^S, deși implicită, dispare, obținîndu-se condiția globală în complex:

$$\underline{K}_p(\partial\underline{\Phi}^{(i)}/\partial r)_{r=R} = \underline{K}_m(\partial\underline{\Phi}^{(e)}/\partial r)_{r=R}\,. \quad (3.1.21)$$

Relațiile anterioare (3.1.18), (3.1.21) permit calcularea coeficienților complecși $\underline{A}_1$ și $\underline{B}_1$ din expresiile potențialelor electrice (3.1.16), respectiv (3.1.17):

$$\underline{A}_1 = -3\underline{K}_m/(\underline{K}_p + 2\underline{K}_m), \quad (3.1.22)$$

$$\underline{B}_1 = \tilde{E}R^3(\underline{K}_p - \underline{K}_m)/(\underline{K}_p + 2\underline{K}_m). \quad (3.1.23)$$

Utilizînd (3.1.16), (3.1.17), (3.1.19), (3.1.22) și (3.1.23), se poate determina densitatea superficială a sarcinii electrice acumulate la interfața r=R prin efect Maxwell-Wagner:

$$\varrho_{MW}^S = 3\tilde{E}(\varepsilon_m\sigma_p - \varepsilon_p\sigma_m)\cos\theta/(\underline{K}_p + 2\underline{K}_m). \quad (3.1.24)$$

Se observă din (3.1.24) că ϱ_{MW}^S este nenulă, dacă timpii de relaxație a sarcinii electrice din materialul particulei coloidale ($\tau_p = \varepsilon_p/\sigma_p$), respectiv din mediul de suspensie ($\tau_m = \varepsilon_m/\sigma_m$) sînt diferiți, adică $\tau_p \neq \tau_m$. Evident, această condiție de existență a efectului Maxwell-Wagner este întotdeauna îndeplinită la LM considerate.

Din (3.1.17) și (3.1.23), rezultă că $\Phi(r,\theta)$ are, într-adevăr, comportarea asimptotică (3.1.13) la distanță suficient de mare de particula sferică de referință și, prin identificare, se obţine, pentru cazul studiat:

$$\underline{p}_p = \tilde{\underline{p}}_p = 4\pi\varepsilon_m\underline{B}_1 = \underline{\alpha}_p\tilde{E} = V_p\varepsilon_m\underline{\beta}_p\tilde{E}, \qquad (3.1.25)$$

unde $\underline{\alpha}_p = V_p\varepsilon_m\underline{\beta}_p$ defineşte polarizabilitatea dipolară complexă a particulei sferice, avînd coeficientul adimensional complex

$$\underline{\beta}_p = (\underline{K}_p - \underline{K}_m)[\underline{K}_m + (\underline{K}_p - \underline{K}_m)/3]^{-1}. \qquad (3.1.26)$$

Introducînd relaţia (3.1.25) în expresia teoretică (3.1.15), rezultă pentru conductivitatea electrică generalizată (complexă) efectivă a LM diluate cu particule sferice neîncărcate

$$\underline{K}(\omega) = \underline{K}_m(1 + \varphi_p\underline{\beta}_p). \qquad (3.1.27)$$

Din compatibilitatea definiţiilor experimentală (3.1.8) şi teoretică (3.1.27) ale lui $\underline{K}(\omega)$ se obţin, prin identificare, expresiile permitivităţii reale efective şi conductivităţii ohmice (de regim armonic) efective, în cazul considerat:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_m[1 + 3\varphi_p(\mathrm{Re}\{\underline{\lambda}\} + (\omega_m/\omega)\mathrm{Im}\{\underline{\lambda}\})], \qquad (3.1.28)$$

respectiv

$$\sigma'(\omega) = \sigma_m[1 + 3\varphi_p(\mathrm{Re}\{\underline{\lambda}\} - (\omega/\omega_m)\mathrm{Im}\{\underline{\lambda}\})], \qquad (3.1.29)$$

unde s-a introdus notaţia

$$\underline{\lambda} = (\underline{K}_p - \underline{K}_m)/(\underline{K}_p + 2\underline{K}_m).$$

Expresia anterioară (3.1.28) se poate rescrie în forma :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_\infty + (\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2_{MW}) \qquad (3.1.30)$$

cu

$$\varepsilon'_0 = \varepsilon'(\omega\to 0) = \varepsilon_m[1 + 3\varphi_p(\sigma_p - \sigma_m)/(\sigma_p + 2\sigma_m)] +$$

$$+ 9\varphi_p\sigma_m(\varepsilon_p\sigma_m - \varepsilon_m\sigma_p)/(\sigma_p + 2\sigma_m)^2 \qquad (3.1.31)$$

$$\varepsilon'_\infty = \varepsilon'(\omega\to\infty) = \varepsilon_m[1 + 3\varphi_p(\varepsilon_p - \varepsilon_m)/(\varepsilon_p + 2\varepsilon_m)], \qquad (3.1.32)$$

$$\tau_{MW} = (\varepsilon_p + 2\varepsilon_m)/(\sigma_p + 2\sigma_m).$$

Funcţia $\varepsilon'(\omega)$, dată de (3.1.30), este monoton descrescătoare cu pulsaţia ω a cîmpului electric armonic aplicat şi evidenţiază o relaxaţie dielectrică simplă de tip Debye [B1, D2, H1], avînd pulsaţia caracteristică

$$1/\tau_{MW} = (\sigma_p + 2\sigma_m)/(\varepsilon_p + 2\varepsilon_m).$$

Cauza acestei relaxaţii dielectrice o constituie efectul Maxwell-Wagner în LM, idealizate aici ca suspensii coloidale monodisperse diluate cu particule sferice neîncărcate şi fără SDE ataşat.

În contextul celor de mai sus, se poate da următoarea interpretare relaţiilor (3.1.24) şi (3.1.25). Acumularea prin efect Maxwell-Wagner a sarcinii electrice la interfaţa particulă coloidală-mediu de suspensie şi, corespunzător, apariţia unui moment electric dipolar alternativ al particulei, sub acţiunea cîmpului electric armonic, sînt fenomene de relaxaţie dielectrică (de tip Debye) în LM considerate.

Se studiază, în continuare, cazul general al particulei coloidale sferice cu sarcină electrică superficială şi SDE de tip Stern. În acelaşi sistem de coordonate sferice (r,θ,φ) funcţia de potenţial electric complex $\underline{\Phi}\exp(j\omega t)$ are ca amplitudine $\underline{\Phi}(r,\theta)$, soluţia ecuaţiei Laplace în subdomeniile materiale din fig. 1.3.2: (1), al particulei sferice de referinţă, (2), al stratului Stern de forma unei coji sferice concentrice, respectiv (3), al mediului de suspensie din afara particulei. Ca urmare, prin analogie cu (1.3.21), dar în complex, se poate scrie:

$$\underline{\Phi}_k(r,\theta) = \sum_{n=0}^{\infty}(\underline{A}_{kn}r^n + \underline{B}_{kn}r^{-(n+1)})P_n(\cos\theta), \; k = 1,2,3.$$

(3.1.34)

Condițiile la limită, impuse amplitudinilor de potențial $\underline{\Phi}_k(r,\theta)$, k=1,2,3, din (3.1.24), sînt următoarele:

(i) condiția de uniformitate a cîmpului electric armonic la distanțe suficient de mari de particula coloidală sferică de referință, condiție ce implică în (3.1.34)

$$\underline{A}_{31} = -\tilde{E} \text{ și } \underline{A}_{3n} = 0, \text{ pentru } n \neq 1; \tag{3.1.35}$$

(ii) condiția de nesingularitate a lui $\underline{\Phi}_1$ în centrul (r=0) particulei sferice, ceea ce revine la:

$$\underline{B}_{1n} = 0, \; n \geq 0; \tag{3.1.36}$$

(iii) condiția de continuitate a potențialului electric la interfața (r=R) particulă-strat Stern atașat:

$$\underline{A}_{1n}R^n - \underline{A}_{2n}R^n - \underline{B}_{2n}R^{-(n+1)} = 0, \; n \geq 0, \tag{3.1.37}$$

respectiv la interfața (r=R+δ) strat Stern - mediu de suspensie:

$$\underline{A}_{21}(R+\delta) + \underline{B}_{21}/(R+\delta)^2 - \underline{B}_{31}/(R+\delta)^2 = -\tilde{E}(R+\delta), \tag{3.1.38}$$

$$\underline{A}_{2n}(R+\delta)^n + \underline{B}_{2n}(R+\delta)^{-(n+1)} - \underline{B}_{3n}(R+\delta)^{-(n+1)} = 0, \tag{3.1.39}$$

pentru n≠1;

(iv) condiția de interfață ce rezultă din combinarea formelor locale (în complex) ale legilor fluxului electric și conservării sarcinii electrice pe suprafața sferică r=R a particulei:

$$\sum_{n=0}^{\infty} [\underline{A}_{1n} nR^{n-1} \underline{K}_p - \underline{A}_{2n} nR^{n-1} \underline{K}_s + \underline{B}_{2n}(n+1)R^{-(n+2)} \underline{K}_s] P_n(\cos\theta) = j\omega\rho_p^S, \tag{3.1.40}$$

respectiv pe suprafața sferică exterioară (r=R+δ) a stratului Stern atașat particulei:

$$\sum_{n=0}^{\infty}[\underline{A}_{2n}n(R+\delta)^{n-1}\underline{K}_s - \underline{B}_{2n}(n+1)(R+\delta)^{-(n+2)}\underline{K}_s]P_n(\cos\theta) + \underline{K}_m\tilde{E}\cos\theta$$

$$+\sum_{n=0}^{\infty} \underline{B}_{3n}(n+1)(R+\delta)^{-(n+2)}\underline{K}_m P_n(\cos\theta) = j\omega(\rho^s_{s,o} + \underline{\delta\rho}^s_s), \qquad (3.1.41)$$

unde cu $\underline{K}_s = \sigma_s + j\omega\varepsilon_s$ s-a notat conductivitatea electrică generalizată corespunzătoare stratului Stern ataşat particulei coloidale. Se precizează că σ_s defineşte conductivitatea electrică de volum a stratului Stern, în ipoteza că grosimea acestuia nu este neglijabilă faţă de raza particulei. σ_s /Sm^{-1}/ nu trebuie confundată cu conductivitatea electrică superficială σ^s_s = $b_c\rho^s_{s,o}$ /S/ corespunzătoare contraionilor (pozitivi) ce se pot deplasa pe suprafaţa exterioară a stratului Stern.

Ca şi în (3.1.21), densităţile de sarcină electrică acumulată prin efect Maxwell-Wagner la interfeţele r=R şi r=R+δ, deşi implicite, au dispărut în (3.1.40), respectiv (3.1.41).

La rîndul ei, condiţia la limită (3.1.11), pe suprafaţa sferică exterioară (r=R+δ) a stratului Stern ataşat particulei coloidale, se scrie dezvoltat:

$$j\omega\underline{\delta\rho}^s_s(\theta) = [d_c/(R+\delta)^2\sin\theta]\partial\{\sin\theta[\partial\underline{\delta\rho}^s_s/\partial\theta$$

$$+ (q_c\rho^s_{s,o}/k_BT)\partial\,\underline{\Phi}(R+\delta,\theta)/\partial\theta]\}/\partial\theta, \qquad (3.1.42)$$

unde s-a ţinut cont de definiţia (2.1.9) pentru $\bar{j}^s_s$. Utilizînd o reprezentare prin polinoame Legendre a funcţiei complexe $\underline{\delta\rho}^s_s(\theta)$, se obţine cu (3.1.34), (3.1.35) şi (3.1.42) în (3.1.41):

$$\underline{A}_{21}\underline{K}_s - \underline{B}_{21}2\underline{K}_s/(R+\delta)^2 + \underline{B}_{31}[2\underline{K}_m/(R+\delta)^2 + j\omega(R+\delta)^3/d_c(1+j\omega\tau_c)]$$

$$= \tilde{E}\,[-\underline{K}_m + j\omega(R+\delta)^3/d_c(1+j\omega\tau_c)], \qquad (3.1.43)$$

$$\underline{A}_{2n}\underline{K}_s n(R+\delta)^{n-1} - \underline{B}_{2n}\underline{K}_s(n+1)(R+\delta)^{-(n+2)} + \underline{B}_{3n}\{\underline{K}_m(n+1)(R+\delta)^{-(n+2)}$$

$$+ (R+\delta)^2/d_c[1+j\omega(R+\delta)^2/d_c n(n+1)]\}$$

$$= \tilde{E}\,\{-\underline{K}_m + j\omega(R+\delta)^3/d_c(1+j\omega(R+\delta)^2/d_c n(n+1)]\}, \text{ pentru } n>1, \qquad (3.1.44)$$

unde s-a ţinut seama că polinoamele Legendre satisfac ecuaţia diferenţială [A1,A2,B1]:

$$(1/\sin\theta)d[\sin\theta\, dP_n(\cos\theta)/d\theta]/d\theta + n(n+1)P_n(\cos\theta) = 0 \quad (3.1.45)$$

şi unde s-a introdus notaţia $\tau_c = (R+\delta)^2/2d_c$.

Din sistemul de ecuaţii (3.1.35) - (3.1.41), (3.1.43) şi (3.1.44), rezultă pentru coeficienţii complecşi $\underline{B}_{3n}$, $n\geq 0$, din expresia potenţialului electric $\underline{\Phi}_3(r,\theta)$:

$$\underline{B}_{31} = \tilde{E}(R+\delta)^3(\underline{K}_{pe} - \underline{K}_m)/(\underline{K}_{pe} + 2\underline{K}_m) \quad (3.1.46)$$

$$\underline{B}_{3n} = 0, \text{ pentru } n\neq 1, \quad (3.1.47)$$

unde s-a admis cvasi-electroneutralitatea particulei coloidale sferice cu strat Stern ataşat, în absenţa cîmpului electric şi s-au introdus notaţiile

$$\underline{K}_{pe} = \underline{K}_s(1+2\chi)/(1-\chi) + j\omega(R+\delta)(q_c\rho^s_{e,o}/k_BT)/(1+j\omega\tau_c) \quad (3.1.48)$$

$$\chi = (\underline{K}_p-\underline{K}_s)/(\underline{K}_p+2\underline{K}_s)(1+\delta/R)^3. \quad (3.1.49)$$

Din (3.1.34),(3.1.35),(3.1.46) şi (3.1.47), rezultă că $\underline{\Phi}(r,\theta)$ are, într-adevăr, comportarea asimptotică (3.1.13) la distanţă suficient de mare de particula sferică de referinţă şi, prin identificare, se obţine, în acest caz:

$$\underline{p}_{pe} = \tilde{\underline{p}}_{pe} = 4\pi\varepsilon_m\underline{B}_{31} = \underline{\alpha}_{pe}\tilde{E}=V_p\varepsilon_m\underline{\beta}_{pe}\tilde{E}, \quad (3.1.50)$$

unde $\underline{\alpha}_{pe}=V_p\varepsilon_m\underline{\beta}_{pe}$ defineşte polarizabilitatea dipolară echivalentă complexă a particulei coloidale sferice cu strat Stern ataşat şi are coeficientul adimensional complex:

$$\underline{\beta}_{pe}=(1+\delta/R)^3(\underline{K}_{pe}-\underline{K}_m)[\underline{K}_m+(\underline{K}_{pe}-\underline{K}_m)/3]^{-1}. \quad (3.1.51)$$

Cu relaţia dedusă mai sus (3.1.50), expresia teoretică (3.1.15) a conductivităţii electrice generalizate (complexe) efective a LM capătă forma concretă pentru cazul studiat:

$$\underline{K}(\omega)=\underline{K}_m(1+\varphi_p\underline{\beta}_{pe}). \quad (3.1.52)$$

Relația anterioară (3.1.52) se poate rescrie:

$$\underline{K}(\omega)=\underline{K}_m[\underline{K}_{pe}(1+3\varphi_p h)+\underline{K}_m(2-3\varphi_p h)]\ (\underline{K}_{pe}+2\underline{K}_m)^{-1}, \qquad (3.1.53)$$

cu $h=(1+\delta/R)^3$. Efectuînd calculele în (3.1.53), se obține la numitorul fracției complexe ce factorizează pe $\underline{K}_m$:

$$M-\omega^2 N+j\omega P-j\omega^3 Q, \qquad (3.1.54)$$

unde

$$\begin{gathered} M=a\sigma_s+2c\sigma_m \\ N=b\varepsilon_s+d\varepsilon_m+\tau_c(a\varepsilon_s+b\sigma_s+c\varepsilon_m+d\sigma_m)+de \\ P=a\varepsilon_s+b\sigma_s+c\varepsilon_m+d\sigma_m+\tau_c(a\sigma_s+2c\sigma_m)+ce \\ Q=b\varepsilon_s+d\varepsilon_m \end{gathered} \qquad (3.1.55)$$

cu

$$a=\sigma_p(1+2/h)+2\sigma_s(1-1/h),\ b=\sigma_p(1-1/h)+\sigma_s(2+1/h),$$

$$c=\varepsilon_p(1+2/h)+2\varepsilon_s(1-1/h),\ d=\varepsilon_p(1-1/h)+\varepsilon_s(2+1/h),$$

$$e=(R+\delta)(q_c\rho^S_{s,0}\ /k_B T)=(R+\delta)\sigma^S_s/d_c. \qquad (3.1.56)$$

Ținînd seama de (3.1.53) și (3.1.54), (3.1.52) obține forma:

$$\underline{K}(\omega)=(\underline{L}(\omega)/M)/(1+j\omega\tau_1)(1+j\omega\tau_2)(1+j\omega\tau_3), \qquad (3.1.57)$$

în care cu $\underline{L}(\omega)$ s-a notat numărătorul complex, dependent de frecvență, al fracției din (3.1.53) și unde timpii de relaxație dielectrică τ_k, k=1,2,3,satisfac formulele lui Viète:

$$\tau_1+\tau_2+\tau_3=P/M,\quad \tau_1\tau_2+\tau_1\tau_3+\tau_2\tau_3=N/M,\ \tau_1\tau_2\tau_3=Q/M. \qquad (3.1.58)$$

Prin descompunerea în elemente simple a funcției raționale complexe din (3.1.57), rezultă:

$$\underline{K}(\omega)=\sum_{k=1}^{3} L_k(\omega)/(1+j\omega\tau_k) \qquad (3.1.59)$$

cu $L_k(\omega)$, $k=1,2,3$, determinabili prin identificare. Egalînd părțile imaginare ale celor doi membri ai ecuației complexe (3.1.59), se obține, în final, pentru permitivitatea reală efectivă a LM conținînd particule sferice cu sarcină electrică și cu strat Stern atașat, o expresie de forma:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0\varepsilon_r'(\omega) = \sum_{k=1}^{3}[\varepsilon_{k0}' + \varepsilon_{k\infty}'(\omega\tau_k)^2]/[1+(\omega\tau_k)^2], \quad (3.1.60)$$

unde parametrii-limită ε_{k0}', $\varepsilon_{k\infty}'$ $k=1,2,3$, depind de $L_k(\omega)$ și τ_k.

Funcția $\varepsilon'(\omega)$, dată de (3.1.60), este monoton descrescătoare cu ω și evidențiază, în cazul general, trei domenii de relaxație dielectrică de tip Debye, cu pulsațiile caracteristice $\omega_k=1/\tau_k$, $k=1,2,3$. Dacă aceste domenii de relaxație dielectrică sînt distincte, adică $\omega_1<\omega_2<\omega_3$, primul ar putea fi atribuit relaxației de joasă frecvență a stratului Stern atașat particulei coloidale, iar următoarele două ar putea corespunde efectelor Maxwell-Wagner, de frecvențe mai înalte, la interfețele $r=R$ și $r=R+\delta$ dintre componentele LM.

Se deduce imediat că, în aproximația stratului Stern subțire, deoarece $\delta \to 0$ și $\underline{\chi} \to 0$ în expresia (3.1.52), domeniile de relaxație dielectrică de tip Debye ale funcției $\varepsilon'(\omega)$ se reduc la două, prin dispariția efectului Maxwell -Wagner asociat interfeței $r=R+\delta$.

În concluzie, sub acțiunea cîmpului electric armonic și uniform, în LM conținînd particule sferice cu SDE atașat, apare un *fenomen suplimentar de relaxație dielectrică, la care contribuția esențială revine difuziei superficiale a contraionilor din stratul Stern.*

3.1.2. Cazul lichidelor magnetice anizometrice

În paragraful anterior, s-au examinat fenomenele de relaxație dielectrică de tip interfacial, relevante pentru comportarea în cîmp electric armonic în timp și uniform în spațiu a LM diluate, monodisperse și izometrice.

Se va arăta, în continuare, că în LM anizometrice (conținînd, ca fază dispersă, fie particule suspendate sferoidale independente, fie un ansamblu dimerizat de particule coloidale sferice) supuse acțiunii cîmpului electric armonic și uniform, se manifestă, în plus, *fenomenul de relaxație dielectrică orientațională* .

Se consideră, astfel, particula coloidală de referință de formă sferoidală și de conductivitate electrică generalizată (complexă) $\underline{K}_p$, imersată în mediul de suspensie (cu conductivitate electrică generalizată $\underline{K}_m$) și aflată în prezența cîmpului electric armonic și uniform $\tilde{\underline{E}}$ exp($j\omega t$), a cărui direcție este înclinată cu unghiul γ față de axa de simetrie (axa mare) a particulei. Se atașează acestei particule sistemul de coordonate ale sferoidului alungit (ξ,η,ψ) cu definiția (1.4.1)-(1.4.4).

Pentru simplitate, se adoptă, în continuare, ipoteza stratului Stern subțire, astfel încît contraionii lui sînt conținuți chiar de suprafața $\xi=\xi_1$ a particulei sferoidale, unde se pot deplasa tangențial sub acțiunea cîmpului electric armonic aplicat. Acest cîmp se admite suficient de slab, pentru ca toate mărimile dependente de el să varieze în timp ca exp($j\omega t$). În consecință, perturbația indusă de cîmp în densitatea superficială de sarcină electrică a particulei coloidale este de forma $\underline{\delta\rho}^s$exp($j\omega t$), ea datorîndu-se integral fluxurilor de conducție și difuzie ale contraionilor, tangențiale la suprafața particulei.

Dacă se neglijează efectele macroscopice de difuzie a ionilor de impurități, de concentrație redusă, din mediul de suspensie al LM, atunci potențialul electric complex în interorul (i), respectiv exteriorul (e), particulei sferoidale satisface ecuația Laplace:

$$\Delta\underline{\Phi}^{(k)}(\xi,\eta,\psi)\exp(j\omega t)=0,\ k=i,e. \qquad (3.1.61)$$

Aceasta se poate rezolva prin superpoziția soluțiilor datorate componentelor cîmpului electric armonic, paralelă $\tilde{\underline{E}}_{\parallel}$ exp($j\omega t$) și perpendiculară $\tilde{\underline{E}}_{\perp}$exp($j\omega t$) față de axa mare (de simetrie) a particulei sferoidale. Ca urmare, momentul electric dipolar indus $\bar{p}_p \exp(j\omega t)$ al particulei sferoidale cu strat Stern subțire se poate considera suma vectorială a componentelor sale, longitudinală $\bar{p}_{p\parallel} \exp(j\omega t)$ și transversală $\bar{p}_{p\perp} \exp(j\omega t)$, care la rîndul lor pot fi obținute din forma asimptotică a potențialului electric complex la distanță suficient de mare de particulă.

Referitor la calculul *momentului dipolar indus longitudinal* $\bar{p}_{p\parallel} \exp(j\omega t)$ din comportarea asimptotică a potențialului electric complex exterior, cu simetrie azimutală, $\underline{\Phi}_{\parallel}^{(e)}(\xi,\eta)\exp(j\omega t)$, prin analogie cu cazul static tratat în paragraful 1.4, condițiile la limită asociate sînt:

$$(\underline{\Phi}_{\parallel}^{(e)})_{\xi\to\infty} = -c\tilde{E}_{\parallel}\, \mathrm{ch}\xi \cos\eta, \tag{3.1.62}$$

$$\underline{\Phi}_{\parallel}^{(i)}(\xi_1,\eta) = \underline{\Phi}_{\parallel}^{(e)}(\xi_1,\eta) = \underline{\Phi}^S, \tag{3.1.63}$$

$$j\omega\underline{\delta\rho}^S = d_c\Delta^*[(\sigma_s^S/d_c)\,\underline{\Phi}^S + \underline{\delta\rho}^S], \tag{3.1.64}$$

$$\underline{K}_p(\partial\underline{\Phi}_{\parallel}^{(i)}/\partial\xi)_{\xi=\xi_1} - \underline{K}_m(\partial\underline{\Phi}_{\parallel}^{(e)}/\partial\xi)_{\xi=\xi_1} = j\omega c\lambda_1\underline{\delta\rho}^S\ , \tag{3.1.65}$$

unde d_c, σ_s^S definesc difuzivitatea și conductivitatea electrică superficiale ale contraionilor din stratul Stern subțire, Δ^* semnifică operatorul Laplace corespunzător suprafeței sferoidale $\xi=\xi_1$ a particulei, iar $c\lambda_1$ este unitatea locală de lungime relativ la această suprafață. Ecuația (3.1.64) explicitată,

$$j\omega\underline{\delta\rho}^S = [d_c/(c\lambda_1)^2]\{(1/\mathrm{tg}\eta)\partial[(\sigma_s^S/d_c)\underline{\Phi}^S + \underline{\delta\rho}^S]/\partial\eta + \partial^2[(\sigma_s^S/d_c)\underline{\Phi}^S + \underline{\delta\rho}^S]/\partial\eta^2\} \tag{3.1.66}$$

conduce, în aproximația liniară, la:

$$\underline{\delta\rho}^S = -(\sigma_s^S/d_c)\underline{\Phi}^S/(1/j\omega\tau_c^*), \tag{3.1.67}$$

cu $\tau_c^* = (c\lambda_1)^2/\ 2d_c$ şi $\underline{\Phi}^S$ definit în (3.1.63).

Din sistemul (3.1.61)-(3.1.63), (3.1.65), (3.1.67), se obţine, similar cazului static, expresia potenţialului electric complex exterior:

$$\underline{\Phi}_{\parallel}^{(e)}(\xi,\eta) = [-c\tilde{\underline{E}}_{\parallel}\ \mathrm{ch}\xi + \underline{A}_{\parallel}\ \tilde{Q}_1(\mathrm{ch}\xi)]\cos\eta, \tag{3.1.68}$$

($\tilde{Q}_1$ fiind funcţia Legendre de speţa a doua şi primul ordin, cu argument de modul supraunitar cu forma asimptotică:

$$\underline{\Phi}_{\parallel}^{(e)}(\xi,\eta)\quad -\tilde{\underline{E}}_{\parallel}\ r\cos\theta + (\underline{A}_{\parallel}\ c^2/3)\cos\theta/r^2, \tag{3.1.69}$$

în coordonate sferice r şi θ. Prin identificare, rezultă imediat pentru amplitudinea momentului dipolar indus longitudinal expresia:

$$\underline{p}_{p\parallel} = 4\pi\varepsilon_m c^2 \underline{A}_{\parallel}/3 = V_p \varepsilon_m \underline{\beta}_{p\parallel}\ \tilde{\underline{E}}_{\parallel}, \tag{3.1.70}$$

unde **coeficientul adimensional al polarizabilităţii** dipolare longitudinale complexe a particulei sferoidale este:

$$\underline{\beta}_{p\parallel} = (\underline{K}_{p\parallel} - \underline{K}_m)/[\underline{K}_m + (\underline{K}_{p\parallel} + \underline{K}_m)L_{\parallel}], \tag{3.1.71}$$

cu

$$\underline{K}_{p\parallel} = \underline{K}_p + j\omega c\lambda_1(\sigma_s^S/d_c)\mathrm{th}\xi_1/(1+j\omega\tau_c^*), \tag{3.1.72}$$

$L_{\parallel}$ fiind definit în (1.4.24).

Efectuînd, în mod similar, calculul *momentului dipolar indus transversal* $\bar{\underline{p}}_{p\perp}\exp(j\omega t)$, se obţine, în final, o expresie analogă cu (1.4.44):

$$\underline{p}_{p\perp} = V_p \varepsilon_m \underline{\beta}_{p\perp}\tilde{\underline{E}}_{\perp}, \tag{3.1.73}$$

unde coeficientul adimensional al polarizabilităţii dipolare transversale complexe a particulei sferoidale este:

$$\underline{\beta}_{p\perp} = (\underline{K}_{p\perp} - \underline{K}_m)/[\underline{K}_m + (\underline{K}_{p\perp} - \underline{K}_m)L_{\perp}], \tag{3.1.74}$$

cu $\underline{K}_{p\perp}=\underline{K}_p+j\omega c\lambda_1(\sigma_s^S/d_c)\tilde{Q}_1^1(\mathrm{ch}\xi_1)/(1+j\omega\tau_c^*)$ (3.1.75)

($\tilde{Q}_1^1$ fiind funcţia Legendre asociată de speţa a doua şi primul ordin, cu argument de modul supraunitar) şi $L_\perp$ definit în (1.4.45).

În baza relaţiilor deduse mai sus (3.1.70) şi (3.1.73), *momentul electric dipolar alternativ, indus în particula sferoidală suspendată din LM de cîmpul electric armonic şi uniform*, obţine expresia:

$$\bar{\underline{p}}_p\exp(j\omega t)=(\bar{\underline{p}}_{p\parallel}+\bar{\underline{p}}_{p\perp})\exp(j\omega t) = V_p\varepsilon_m(\underline{\beta}_{p\parallel}\tilde{\bar{E}}_\parallel+\underline{\beta}_{p\perp}\tilde{\bar{E}}_\perp)\exp(j\omega t). \tag{3.1.76}$$

Se observă din (3.1.76) că $\bar{\underline{p}}_p\exp(j\omega t)$ nu este nici în fază, nici omoparalel cu cîmpul electric armonic $\tilde{\bar{E}}\exp(j\omega t)$.

Prima observaţie se traduce prin existenţa la LM anizometrice (ca şi la cele izometrice) a unei duble relaxaţii dielectrice de tip Debye, asociată proceselor de la suprafaţa particulei coloidale su strat Stern subţire.

A doua observaţie semnifică apariţia unui cuplu de electroorientare, exercitat de cîmpul armonic $\tilde{\bar{E}}\exp(j\omega t)$ asupra momentului dipolar alternativ indus în particula coloidală anizometrică, deci asupra particulei înseşi. Spre deosebire de cazul static, descris de (1.4.49), respectiv (1.4.110), cuplul de electroorientare în regim armonic depinde nu numai de (i) pătratul amplitudinii cîmpului aplicat şi de (ii) unghiul γ dintre vectorul-cîmp şi axa de simetrie (axa mare) a particulei sferoidale, ci şi de (iii) pulsaţia (frecvenţa) cîmpului armonic. Mărimea sa medie în timp are modulul:

$$\begin{aligned}&\left|(1/2)\,\mathrm{Re}\,\{\bar{\underline{p}}_p\exp(j\omega t)\times\tilde{\bar{E}}\exp(-j\omega t)\}\right|\\ &=\left|(1/2)\,\mathrm{Re}\,\{V_p\varepsilon_m[\underline{\beta}_{p\parallel}(\omega)\tilde{\bar{E}}_\parallel+\underline{\beta}_{p\perp}(\omega)\tilde{\bar{E}}_\perp]\times(\tilde{\bar{E}}_\parallel+\tilde{\bar{E}}_\perp)\}\right|\\ &=(1/4)\,V_p\varepsilon_m\tilde{E}^2\,\mathrm{Re}\,\{\Delta\underline{\beta}_p)\}\,\sin 2\gamma,\end{aligned} \tag{3.1.77}$$

unde s-a notat $\Delta\underline{\beta}_p(\omega) = \underline{\beta}_{p\parallel}(\omega) - \underline{\beta}_{p\perp}(\omega)$.

Conform (3.1.77), determinarea comportării orientaţionale în frecvenţă a particulei anizometrice suspendate din LM revine la studiul rădăcinilor ecuaţiei Re $\{\Delta\underline{\beta}_p(\omega)\}=0$. Se deduce uşor, că aceasta reprezintă o ecuaţie bipătrată în ω, ai cărei coeficienţi depind de geometria particulei coloidale anizometrice şi de parametrii electrofizici ai fazelor componente ale LM. Un studiu analitic al acestei ecuaţii, în cazul particular: $\underline{K}_m = j\omega\varepsilon_m$ $(\sigma_m \ll \sigma_p)$ $L_\parallel \ll 1$, a permis obţinerea rezultatelor prezentate grafic în fig 3.1.2.

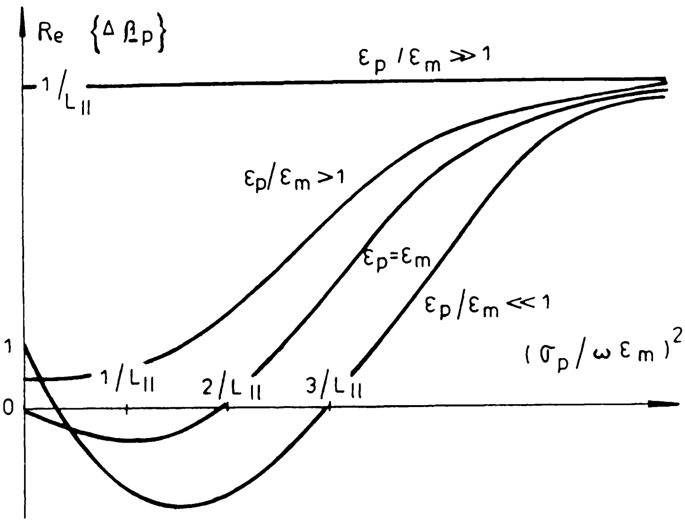


Fig.3.1.2. Cuplul specific mediu de electroorientare a particulei coloidale anizometrice din LM.

Se observă, că dacă între cele patru rădăcini ale ecuaţiei bipătrate există două reale şi pozitive ω_1, ω_2, $\omega_1<\omega_2$, atunci înseamnă că:

-pentru $0<\omega<\omega_1$ şi $\omega>\omega_2$, deci în joasă şi înaltă frecvenţă, particula anizometrică se orientează cu axa mare (de simetrie) pe direcţia cîmpului electric armonic;

-pentru $\omega_1<\omega<\omega_2$, deci într-un domeniu (mai mult sau mai puţin îngust) de frecvenţe intermediare, există o orientare stabilă a particulei cu axa mare perpendiculară pe direcţia cîmpului. Evident, modificarea discontinuă cu 90° a orientării particulei anizometrice, în prezenţa cîmpului electric armonic, se efectuează la pulsaţiile critice ale acestuia ω_1 şi ω_2.

În cazul general, sub acțiunea cîmpului electric armonic și uniform, particula coloidală anizometrică din LM devine un *oscilator parametric neliniar cu amortizare vîscoasă*, descris, în domeniul timp, prin ecuația diferențială de mișcare :

$$I_p d^2\gamma/dt + k_v d\gamma/dt = |\bar{p}_p \times \tilde{\tilde{E}}| \cos^2\omega t, \tag{3.1.78}$$

unde I_p definește momentul principal de inerție al particulei, iar k_v coeficientul ei de frecare vîscoasă cu mediul de suspensie.

Întrucît la LM considerate, $I_p/k_v \leqslant 10^{-10}$ /s/, termenul inerțial din (3.1.78) se poate neglija în raport cu cel de amortizare vîscoasă, astfel că ecuația generală de mișcare a particulei anizometrice suspendate din LM se reduce la ecuația diferențială de ordinul întîi, caracteristică *vibrațiilor parametrice de relaxație:*

$$d\gamma/dt = (1/\tau_o) \sin 2\gamma \cos^2\omega t, \tag{3.1.79}$$

unde $\tau_o = 2k_v/V_p \varepsilon_m \tilde{E}^2 \; |\Delta\underline{\beta}_p(\omega)|$ joacă rolul unui timp de relaxație dielectrică orientațională.Conform (3.1.79), alinierea particulelor anizometrice în cîmp electric armonic evidențiază un *fenomen de relaxație datorită frecării vîscoase cu mediul de suspensie din LM.*

Relaxațiile dielectrice de tip orientațional și interfacial pot fi procese cooperante, într-o anumită gamă de frecvențe ale cîmpului electric armonic aplicat LM cu particule coloidale anizometrice.

Introducînd expresia (3.1.76) în definiția teoretică (3.1.15) a conductivității electrice efective generalizate a LM, se obține:

$$\underline{K}(\omega) = \underline{K}_m \left(1+\varphi_p \langle \underline{\beta}_{p\parallel}(\omega)\, \tilde{\tilde{E}}_\parallel + \underline{\beta}_{p\perp}(\omega)\, \tilde{\tilde{E}}_\perp \rangle / \tilde{\tilde{E}}\right). \tag{3.1.80}$$

În relația anterioară (3.1.80), s-a simbolizat cu paranteze unghiulare medierea pe ansamblul particulelor coloidale anizometrice din volumul infinit mic fizic V al LM , mediere ce ar trebui efectuată, ca și în cazul static, asupra tuturor orientărilor posibile ale particulelor din V. În ipoteza unei distribuții orientationale uniforme de regim armonic a particulelor coloidale anizometrice din LM, singura compatibilă cu definiţia (3.1.1), expresia (3.1.8) se scrie :

$$\underline{K}(\omega) / \underline{K}_m = 1+\varphi_p\,[\underline{\beta}_{p\parallel}(\omega) + 2\underline{\beta}_{p\perp}(\omega)]/3. \quad (3.1.81)$$

Toate observaţiile şi concluziile calitative de mai sus transpun identic şi la LM anizometrice conţinînd, ca fază disper un ansamblu dimerizat de particule coloidale sferice.

3.2. Tangenta unghiului de pierderi dielectrice în cazul lichidelor magnetice

Dacă la bornele unui condensator plan umplut cu LM se aplică o tensiune electrică sinusoidală, astfel ca între armăturile condensatorului să se stabilească un cîmp electric armonic şi uniform, atunci se produce în LM o disipare de energie, pe de o parte prin efectul Joule-Lenz determinat de conductivitatea electrică efectivă nenulă a LM, iar, pe de altă parte, prin procesele de relaxaţie dielectrică de tip interfacial şi orientaţional specifice LM. Pierderile dielectrice în LM reprezintă tocmai valoarea acestei puteri disipate ireversibil şi pot fi caracterizate global printr-o mărime de material măsurabilă, *tangenta unghiului de pierderi dielectrice totale*, $tg\,\delta$.

Curentul electric prin LM dintre armăturile condensatorului plan, la bornele căruia s-a aplicat tensiunea sinusoidală $U\exp(j\omega t)$, are , ca armonică fundamentală, expresia în complex $\underline{I}\exp(j\omega t) = \underline{Y}\,U\exp(j\omega t)$ cu $\underline{Y} = [(\omega\,\varepsilon''+\sigma')+j\omega\varepsilon']A/d$, conform relaţiilor (3.1.3)-(3.1.5.). Raportul componentelor activă (reală) şi reactivă (imaginară) ale amplitudinii $\underline{I}$ a fundamentalei acestui curent se poate adopta ca definiţie pentru tangenta unghiului de pierderi dielectrice totale în cazul LM, adică :

$$tg\,\delta(\omega) = Re\{\underline{I}\} / Im\{\underline{I}\} = Re\{\underline{Y}\} / Im\{\underline{Y}\}$$
$$= [\omega\,\varepsilon''(\omega)+\sigma'(\omega)]/\omega\varepsilon'(\omega) = tg\,\delta_r(\omega) + tg\,\delta_c(\omega), \qquad (3.2.1)$$

unde s-au evidenţiat termenii aditivi,

$$tg\,\delta_r(\omega) = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_r''(\omega)/\varepsilon_r'(\omega), \qquad (3.2.2)$$

reprezentînd tangenta unghiului de pierderi prin relaxație dielectrică, respectiv

$$tg\,\delta_c(\omega) = \sigma'(\omega)/\omega\varepsilon'(\omega) = 36\,\pi \times 10^9 \sigma'(\omega)/\omega\varepsilon'_r(\omega), \quad (3.2.3)$$

reprezentînd tangenta unghiului de pierderi dielectrice prin conducție. S-a operat în (3.2.1) cu fundamentala curentului electric ce trece prin LM ,întrucît armonicele sale superioare chiar dacă există ,nu contribuie la disiparea energiei în LM [M4].

Din expresia armonicei fundamentale a curentului ce trece prin LM și din diagrama fazorială redată în fig 3.1.1 se observă că $tg\delta$ reprezintă tangenta complementului unghiului de defazaj φ dintre fundamentala curentului și tensiunea sinusoidală aplicată, adică :

$$tg\delta = tg(\pi/2-\varphi) = ctg\varphi = 1/tg\varphi. \qquad (3.2.4)$$

Conform definiției (3.2.1), tangenta unghiului de pierderi dielectrice totale în cazul LM evidențiază o dependență marcată de pulsația (frecvența) tensiunii sinusoidale aplicate $U\exp(j\omega t)$ (respectiv, a cîmpului electric armonic și uniform aplicat).

Se constată din (3.2.3), că la limita frecvențelor joase, pierderile dielectrice determinate de conductivitate devin preponderente.

Pe de altă parte, pentru pierderile determinate de relaxația dielectrică interfacială (de tip Debye) din LM, se deduce, în baza relațiilor (3.1.7), (3.1.30) și (3.2.2):

$$tg\delta_{r,MW}(\omega) = [(\varepsilon'_0-\varepsilon'_\infty)\omega\tau_{MW}/(1+\omega^2\tau^2_{MW})]\ [\varepsilon'_\infty+(\varepsilon'_0-\varepsilon'_\infty)/(1+\omega^2\tau^2_{MW})]^{-1}$$

$$=(\varepsilon'_0-\varepsilon'_\infty)\omega\tau_{MW}/(\varepsilon'_0+\varepsilon'_\infty\omega^2\tau^2_{MW}). \qquad (3.2.5)$$

Din (3.2.5) rezultă existența valorii-limită

$$tg\delta_{r,MW}(\omega) = 0, \text{ pentru } \omega\to 0 \text{ și } \omega\to\infty, \qquad (3.2.6)$$

precum și a unui maxim bine conturat

$$(tg\delta_{r,MW})_{max} = (\varepsilon'_0-\varepsilon'_\infty)/2(\varepsilon'_0\varepsilon'_\infty)^{1/2} \qquad (3.2.7)$$

pentru $\omega\tau_{MW} = (\varepsilon'_0/\varepsilon'_\infty)^{1/2}$.

3.3. Studiul experimental al lichidelor magnetice în audiofrecvență

Analiza experimentală a comportării unui LM în cîmp electric armonic și uniform presupune, în esență, măsurarea permitivității relative reale efective $\varepsilon_r'(f)$ și a tangentei unghiului de pierderi dielectrice totale $tg\delta(f)$, într-o anumită gamă de frecvențe ale cîmpului aplicat.

Pentru determinarea experimentală a lui ε_r', în cazul LM, trebuie măsurate capacitățile electrice, C_0 a unui condensator plan umplut cu aer și C a aceluiași condensator avînd, însă, armăturile imersate în LM. Conform schemei echivalente a condensatorului plan cu pierderi dielectrice din fig.3.1.1 și a relației (3.1.6), se poate scrie:

$$C = \text{Im}\{\underline{Y}\}/\omega = |\sin\varphi|/2\pi f|\underline{Z}|, \tag{3.3.1}$$

unde $\underline{Z} = \underline{Y}^{-1}$ reprezintă impedanța complexă a celulei de măsurare. La determinarea precisă a lui ε_r' trebuie să se țină seama și de capacitatea parazită C_p a celulei de măsurare cu condensator plan. Întrucît mărimea C_p nu se poate măsura efectiv, ea se evaluează umplînd celula cu benzen (lichid de etalonare), de permitivitate relativă cunoscută, $\varepsilon_{rb}' = 2.2741$ (în audiofrecvență și la temperatura ambiantă) și măsurînd capacitatea electrică C_b a condensatorului celulei în acest caz. Capacitatea parazită rezultă din formula:

$$C_p = (C_0\varepsilon_{rb}'-C_b)/(\varepsilon_{rb}'-1). \tag{3.3.2}$$

Ca urmare, pentru determinarea lui ε_r' în cazul LM, se utilizează expresia:

$$\varepsilon_r' = (C-C_p)/(C_0-C_p)$$

$$= [-C_0\varepsilon_{rb}'+C_b+C(\varepsilon_{rb}'-1)]/(C_b-C_0). \tag{3.3.3}$$

La rîndul ei, tangenta unghiului de pierderi dielectrice totale în cazul LM se evaluează cu formula:

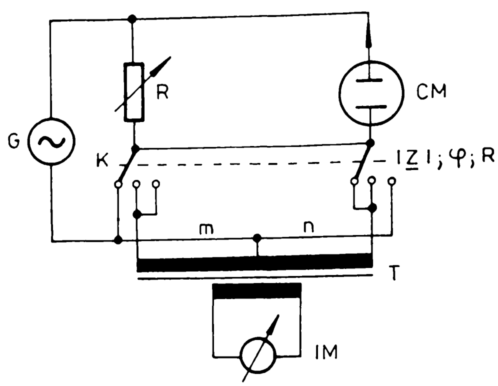
$$tg\ \delta = (tg\ \delta)_M C/(C-C_p)$$

$$= C(\varepsilon'_{rb}-1)\cos\varphi/[C(\varepsilon'_{rb}-1)+C_b-C_0\varepsilon'_{rb}]|\sin\varphi|, \qquad (3.3.4)$$

unde $(tg\ \delta)_M = \cos\varphi/|\sin\varphi|$ reprezintă valoarea măsurată a acestei tangente pentru proba de LM, conform definiției (3.2.4).

În cazul LM considerate, este de așteptat ca ε'_r și tgδ să obțină valori mari la limita frecvențelor joase, astfel că nu se pot utiliza punțile de c.a. clasice, de tip Schering sau cu transformator, condiția tgδ > 1 nepermițînd echilibrarea acestor punți. De asemenea, nici metoda de măsurare a lui ε'_r și tgδ prin evaluarea acțiunilor ponderomotoare exercitate asupra LM în cîmp electric armonic nu poate fi aplicată, întrucît precizia ei scade inacceptabil pentru valori mari ale lui ε'_r [S1]. Ca urmare, determinarea experimentală a parametrilor ε'_r și tgδ caracteristici LM se poate efectua numai prin metoda măsurării capacității condensatoarelor cu pierderi dielectrice mari, folosind, în acest scop, fie punți de c.a. speciale, adaptate acestei cerințe metrologice, fie impedanțmetre/admitanțmetre de audiofrecvență.

Autorul a utilizat impedanțmetrul tranzistorizat tip TT-3152 (Ungaria), avînd ca elemente de bază: un oscilator de audiofrecvență încorporat G, cu 12 frecvențe fixe de lucru (între 25Hz și 100kHz), un rezistor variabil etalon R cu comutatoare decadice în plaja de măsurare 1Ω÷1.1MΩ, un comutator K cu trei poziții corespunzătoare evaluării (i) modulului $|\underline{Z}|$ și (ii)argumentului φ ale impedanței complexe a celulei de măsurat CM, precum și a (iii) rezistenței de comparație a rezistorului etalon și, în sfîrșit, un transformator diferențial T cu primarul scindat în două semibobinaje m, n și secundarul înseriat cu un miliampermetru de măsurare IM (fig.3.3.1).



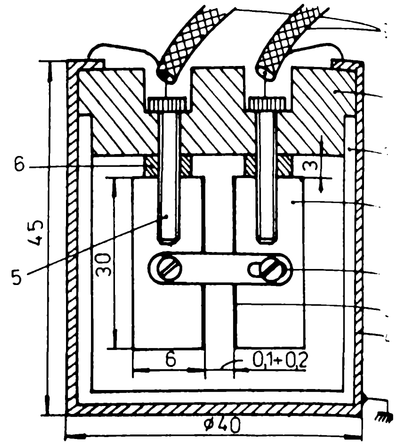


Fig.3.3.1. Schema electrică de principiu a impedanţmetrului de audiofrecvenţă tip TT-3152.

Fig.3.3.2. Structura celulei de măsurare în audiofrecvenţă a parametrilor efectivi ε_r' şi tgδ ai LM.

S-a realizat o celulă de măsurare în audiofrecvenţă cu: armăturile de condensator 1, plane, paralele, (30mm × 30mm × 6mm) din cupru electrolitic, avînd suprafaţa activă ultrafin polizată şi acoperită cu pelicula de argint 2, prin depunere coloidală în vid, vasul din teflon 3, prevăzut cu capacul filetat 7 şi cu ecranul cilindric de aluminiu 4, tăiat în lungul unei generatoare (pentru a nu constitui o spiră în scurtcircuit) şi legat la pămînt, şuruburile 5 şi distanţoarele 6, precum şi sistemul reglabil 8, pentru asigurarea separării uniforme a armăturilor condensatorului (fig.3.3.2). Racordarea electrică a celulei la bornele de măsurare ale impedanţmetrului s-a realizat prin cablurile ecranate 9, de lungime redusă. S-a etalonat celula de măsurare cu benzen, evaluîndu-se capacitatea ei parazită C_p conform relaţiei (3.3.2). S-a adoptat următoarea tehnologie de curăţire a celulei de măsurare după fiecare utilizare:

-demontarea completă a celulei de măsurare;

-curăţirea cu benzen a tuturor pieselor componente ale celulei;

-clătirea cu acetonă p.a. şi, apoi, cu apă distilată;

-fierberea timp de 30 min. într-o soluţie de 5% fosfat trisodic în apă distilată;

-spălarea abundentă cu apă curentă caldă, urmată de clătirea cu apă distilată caldă;

-după scurgerea excesului de apă, uscarea pieselor celulei de măsurare într-o etuvă curată timp de 1÷2 ore la 100°C;

-montarea celulei şi păstrarea ei într-un exsicator cu silicagel pînă la întrebuinţarea ei efectivă.

S-au determinat experimental parametrii ε_r' şi tgδ pentru probele I, II, şi IV de LM din tabelul 2.2.1, precum şi spectrele hertziene $\varepsilon_r'(f)$ şi tg$\delta(f)$ în audiofrecvenţă. Pentru evaluarea precisă a mărimilor ε_r' şi tgδ s-au utilizat relaţiile (3.3.3), respectiv (3.3.4).

În tabelul 3.3.1 sînt prezentate valorile determinate experimental ale parametrului ε_r' pentru cele trei probe de LM, în domeniul de frecvenţe 0.5÷100kHz şi la temperatura ambiantă.

Tabelul 3.3.1

Proba de	ε_r' la						
LM	0.5kHz	1kHz	5kHz	10kHz	25kHz	50kHz	100kHz
I	5.32	4.98	4.78	4.66	4.40	4.27	4.12
II	4.34	3.89	3.74	3.65	3.32	3.19	3.08
IV	3.52	2.99	2.79	2.70	2.57	2.52	2.45

În fig. 3.3.3 sînt redate comparativ spectrele hertziene $\varepsilon_r'(f)$ obţinute de autor pentru probele II şi IV de LM, respectiv furnizate de lucrarea [D1] pentru două probe din aceeaşi clasă de LM, cu φ_p=0.05 şi 0.1.

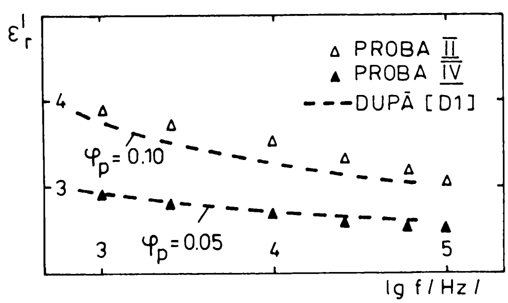


Fig.3.3.3. Dependenţa de frecvenţă a permitivităţii relative reale efective a LM.

Se observă că funcția $\varepsilon_r'(f)$ este monoton descrescătoare în tot domeniul de audiofrecvență, indiferent de concentrația volumică φ_p a particulelor de magnetită suspendate din LM, dar valorile acestei funcții sînt cu atît mai reduse, cu cît LM este mai diluat, ceea ce corespunde calitativ cu expresiile teoretice obținute pentru ε_r' în paragraful 3.1.

La frecvențe foarte joase, este de așteptat ca ε_r' să obțină valori deosebit de mari (de ordinul $10^2 \div 10^3$), în condițiile în care se manifestă și fenomenul de polarizare la electrozi.

Fig. 3.3.4 redă în coordonate logaritmice spectrele hertziene $tg\delta(f)$ pentru aceleași trei probe de LM , I, II, și IV, din tabelul 2.2.1. Se constată prezența la toate cele trei probe de LM a unor valori foarte mari ale $tg\delta$ la frecvențe joase, cu un maxim bine conturat între 100 și 250 Hz. Dependența acestui maxim de concentrația volumică a fazei suspendate din LM reprezintă o funcție, $(tg\delta)_{max}$ (φ_p), cu o lege de variație asemănătoare celei a conductivității electrice efective a LM, $\sigma(\varphi_p)$, din fig. 2.2.1, ceea ce este în acord cu predominanța la frecvențe joase a

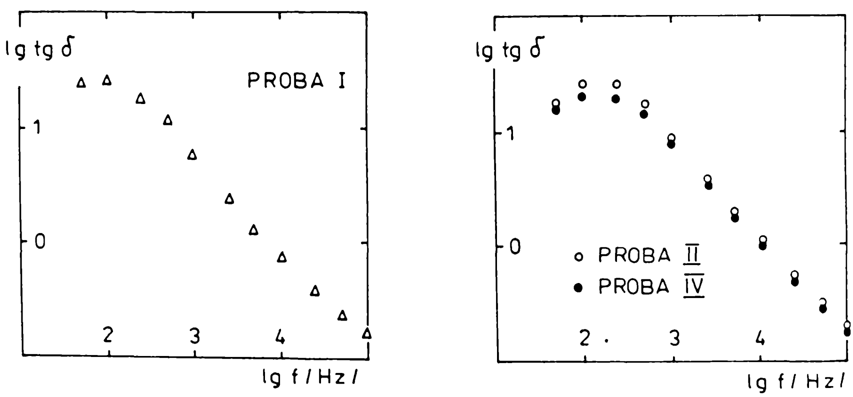


Fig.3.3.4. Dependența de frecvență a tangentei unghiului de pierderi dielectrice totale în cazul LM.

termenului $tg\delta_c$, al tangentei unghiului de pierderi dielectrice prin conducţie, în expresia (3.2.1) a $tg\delta$.

Se evidenţiază, de asemenea, diminuarea pronunţată a $tg\delta$ pentru frecvenţe crescătoare din gama 0.25÷100kHz, la toate probele de LM, precum şi situarea valorilor $tg\delta$ în cazul probei II deasupra celor corespunzătoare probei mai diluate IV, în întregul domeniu de frecvenţe investigat.

Pentru o mai profundă interpretare calitativă a datelor experimentale anterioare, ele au fost puse în corespondenţă cu funcţia Cole-Cole [B1, H1, T3],

$$\underline{\varepsilon}_r(f) = \varepsilon'_r(f) - j\varepsilon''_r(f) = \varepsilon'_{r\infty} + (\varepsilon'_{r0} - \varepsilon'_{r\infty})/[1+(j2\pi f\tau_{cr})^{1-a}],$$

$$0 \le a \le 1, \quad (3.3.1)$$

de descriere empirică a relaxaţiei dielectrice în cazul LM. În expresia (3.3.1), ε'_{r0} şi $\varepsilon'_{r\infty}$ reprezintă valorile-limită ale permitivităţii relative reale efective ale LM extrapolate, din măsurători, la frecvenţă nulă, respectiv infinită, τ_{cr} defineşte timpul macroscopic mediu de relaxaţie dielectrică, iar a este o constantă pozitivă subunitară ce caracterizează distribuţia Cole-Cole a timpilor de relaxaţie în jurul valorii τ_{cr}. În planul complex $(\varepsilon'_r, \varepsilon''_r)$, funcţia Cole-Cole (3.3.1) reprezintă un arc de cerc, avînd centrul sub axa absciselor la distanţa $(1/2)(\varepsilon'_{r0}-\varepsilon'_{r\infty})tg(a\pi/2)$ şi intersectînd această axă în punctele $(\varepsilon'_{r0}, 0)$, $(\varepsilon'_{r\infty}, 0)$ sub unghiul $|a\pi/2|$.

Funcţia Cole-Cole asociată permite şi calculul valorii maxime a tangentei unghiului de pierderi prin relaxaţie dielectrică $tg\delta_r$, din condiţia

$$d(tg\delta_r)/df = d(\varepsilon''_r / \varepsilon'_r)/df = 0, \text{ rezultînd:}$$

$$(tg\delta_r)_{max} = (\varepsilon'_{r0} - \varepsilon'_{r\infty})(\varepsilon'_{r0} / \varepsilon'_{r\infty})^{1/2}\cos(a\pi/2)$$

$$\times[2\varepsilon'_{r0} + (\varepsilon'_{r0} + \varepsilon'_{r\infty})(\varepsilon'_{r0} / \varepsilon'_{r\infty})^{1/2}\sin(a\pi/2)]^{-1} \quad (3.3.2)$$

la frecvenţa

$$f_r = (1/2\pi\tau_{cr})(\varepsilon'_{r0} / \varepsilon'_{r\infty})^{1/2(1-a)}. \quad (3.3.3)$$

Din datele experimentale prezentate în fig.2.2.1 și 3.3.2 și în tabelul 3.3.1, s-au determinat, mai întîi, cu ajutorul relației (3.2.1), valorile mărimii

$$\varepsilon''_r(f) = \varepsilon'_r(f)\mathrm{tg}\delta_r(f) = \varepsilon'_r(f)\mathrm{tg}\delta(f)-1.7975\cdot 10^{10}\sigma/f, \quad (3.3.4)$$

în ipoteza independenței de frecvență a conductivității electrice efective $\sigma'(\omega) = \sigma$ a LM. S-a obținut, apoi, diagrama Cole-Cole $\varepsilon''_r(\varepsilon'_r)$ pentru fiecare probă de LM, printr-un algoritm de selectare din cele C^3_p cercuri trasabile prin p puncte experimentale $(\varepsilon'_r, \varepsilon''_r)$ a cercului cu abaterea standard minimă față de toate cele p puncte [R3]. După determinarea acestei diagrame, s-au calculat parametrii Cole-Cole de relaxație dielectrică a și τ_{cr}, valorile acestora fiind prezentate în tabelul 3.3.2 pentru probele II și IV de LM. Evident, prcizia determinării diagramei și parametrilor Cole-Cole depinde de mărimea domeniului de frecvențe investigat în cadrul studiului experimental al LM.

Se constată din analiza tabelului 3.3.2 că diagramele Cole-Cole asociate datelor experimentale corespunzătoare probelor II și IV de LM sînt cvasisemicirculare, întrucît pentru parametrul a au rezultat valori foarte reduse. Aceasta înseamnă că probele de LM evidențiază în audiofrecvență o relaxație dielectrică de tip Debye cu un singur timp caracteristic. Mai mult, această relaxație dielectrică Debye este predominant de tip interfacial, pentru că numai astfel se poate justifica maximul marcat al tgδ la frecvențe joase.

Tabelul 3.3.2

Proba de LM	ε'_{ro}	$\varepsilon'_{r\infty}$	α	τ_{cr} /s/
II	2.19×10^{3}	3.07	0.02	0.03
IV	3.98×10^{3}	1.75	0.03	0.04

Tabelul 3.3.3

Proba de LM	$tg\delta_r^a$ la 100 Hz	250Hz	$(tg\delta_r)^b_{max}$	f_r^b /Hz/
II	9.14	9.19	9.37	166
IV	10.08	10.12	10.56	190.3

a) valori calculate din măsurătorile $tg\delta$ și relația (3.2.1);
b) valori calculate din relațiile Cole-Cole (3.3.2), (3.3.3) și tabelul 3.3.2.

Pentru aceleași două probe de LM, în tabelul 3.3.3. sînt comparate valorile $tg\delta_r$ obținute (a) direct din datele experimentale, respectiv (b) prin prelucrarea diagramelor Cole-Cole asociate acestor date. Se observă o bună concordanță a estimărilor (a) și (b) pentru $(tg\delta_r)_{max}$ și f_r.

4. EFECTE MAGNETODIELECTRICE ÎN LICHIDELE MAGNETICE

În prezența simultană a cîmpurilor uniforme, electric și magnetic, LM evidențiază , ca și cristalele lichide, *efecte magnetodielectrice* măsurabile, adică dependențe ale parametrilor dielectrici efectivi (permitivitatea, tangenta unghiului de pierderi dialectrice totale, rigiditatea dielectrică) ai LM de vectorul intensității cîmpului magnetic.

Orice efect magnetodielectric în LM prezintă sub aspect direcțional, două cazuri-limită remarcabile, în care vectorii-cîmp electric și magnetic sînt omoparaleli (*efect magnetodielectric paralel*), respectiv ortogonali (*efect magnetodielectric perpendicular*). Uzual, mărimile efectelor magnetodielectrice paralel și perpendicular nu sînt egale, diferența lor constituind *anizotropia magnetodielectrică* specifică LM.

Următoarele mecanisme orientaționale constituie explicații alternative ale efectelor magnetodielectrice în LM :

-orientarea individuală a particulelor coloidale de magnetită cu anizotropie de formă;

-orientarea perechilor sau lanțurilor lungi de particule coloidale de magnetită, avînd formă sferică și aflate în regim de interacțiune electromagnetică slabă.

Primul dintre aceste mecanisme orientaționale a fost studiat teoretic de mai mulți autori. Astfel,în lucrarea [M1] a fost dezvoltat un model teoretic orientațional al efectului magnetodielectric corespunzător permitivității statice a LM, în care particulele coloidale de magnetită au fost considerate conductoare identice ca mărime și de forma unor sferoizi alungiți. Cîmpul electric activ,atît pentru particulele coloidale, cît și pentru moleculele mediului de suspensie, s-a admis de tip Lorentz. Acest model teoretic a fost extins, în lucrările [C1, C2], la particule coloidale dielectrice, adoptîndu-se, însă, ipoteza cîmpului dielectric activ de tip Lorentz numai relativ la particulele suspendate din LM. În modelele anterioare, s-a presupus un cuplaj perfect (rigid) între momentul magnetic permanent al particulei coloidale anizometrice și axa ei de ușoară magnetizare (coincidentă cu axa mare de simetrie), ceea ce corespunde unei energii de anizotropie magnetică infinită a particulei.

Un model teoretic ameliorat al aceluiași mecanism orientațional a fost propus în lucrările [C3, C4] (dar fără a se efectua integral dezvoltările analitice necesare) , luîndu-se în considerare (i) orientarea relativă arbitrară a vectorilor-cîmp electric și magnetic, (ii) valoarea finită a energiei de anizotropie magnetică a particulei coloidale și (iii) distribuția dimensională a particulelor. În acest model s-a neglijat, însă, diferența dintre cîmpul electric macroscopic și cel activ.

Celelalte mecanisme orientaționale ale efectelor magnetodielectrice în LM au fost invocate în lucrările [C7, C8, C9, D1, R3] pentru explicarea rezultatelor experimentale, iar, de curînd, a fost simulat numeric modelul orientațional al perechii de particule coloidale sferice, printr-o tehnică Monte Carlo bidimensională [A4].

Autorul prezentei teze de doctorat a întreprins în lucrarea [R1], pentru prima dată, un studiu analitic complet al efectului magnetodielectric corespunzător permitivității statice efective a LM, bazat pe modelul orientațional atît al particulei coloidale anizometrice, cît și al dubletului de particule sferice în interacțiune electromagnetică slabă.

4.1. Studiul teoretic al efectului magnetodielectric corespunzător permitivității statice efective a lichidelor magnetice

Într-un lichid magnetic conținînd particule coloidale de magnetită cu anizotropie de formă (respectiv, perechi sau lanțuri lungi de particule coloidale sferice) și aflat sub acțiunea simultană a cîmpurilor, electric și magnetic, statice și uniforme, apare un efect magnetodielectric corespunzător permitivității statice efective a lichidului magnetic, explicabil prin următorul *mecanism magnetoorientațional de polarizare*: odată cu alinierea în cîmp magnetic a momentelor magnetice permanente ale particulelor coloidale anizometrice (respectiv, ale particulelor coloidale sferice grupate în perechi sau lanțuri lungi), se orientează și particulele coloidale înseși (respectiv, perechile sau lanțurile lungi ale acestora), deci și momentele electrice dipolare induse în ele de cîmpul electric.

4.1.1. Cazul lichidelor magnetice cu particule coloidale anizometrice

Se consideră că particulele coloidale de magnetită din lichidul magnetic sînt dielectrice şi au formă sferoidală. Ele sînt neîncărcate electric şi fără SDE ataşat, fiind caracterizate prin momentul electric dipolar indus $\bar{p}_p$, dat de (1.4.48) şi prin momentul magnetic permanent $\bar{m}_p = \bar{M}_{p,s} V_p$ (cu $M_{p,s}$, magnetizaţia de saturaţie a materialului masiv (magnetită) din care provin particulele coloidale), în prezenţa simultană a cîmpurilor, electric şi magnetic, statice şi uniforme.

Se admite că particulele coloidale posedă anizotropie magnetică uniaxială, de ordinul întîi. Ca urmare, direcţia axei de uşoară magnetizare a particulei sferoidale coincide cu axa ei mare de simetrie (fig. 4.1.1). Cuplajul între momentul magnetic permanent al particulei coloidale şi axa ei de uşoară magnetizare se consideră, în general, imperfect, adică energia de anizotropie magnetică uniaxială a particulei este de valoare finită,

$$W_p^{am} = k_a V_p \sin^2\psi, \qquad (4.1.1.)$$

unde k_a reprezintă constanta anizotropiei magnetice uniaxiale de ordinul întîi, iar ψ este unghiul oarecare dintre direcţiile vectorului $\bar{m}_p$ şi versorului $\bar{e}_a$ al axei mari a particulei (fig.4.1.1). Vectorii $\bar{E}_p^a$ şi $\bar{H}_p^a$ ai cîmpurilor active, electric şi magnetic, în prezenţa cărora se află particula coloidală, fac între ei unghiul oarecare θ. $\bar{H}_p^a$ se adoptă coliniar cu axa z' a unui sistem local de coordonate carteziene (x',y',z') şi se notează cu Γ şi Λ unghiurile sale cu $\bar{e}_a$, respectiv $\bar{m}_p$.

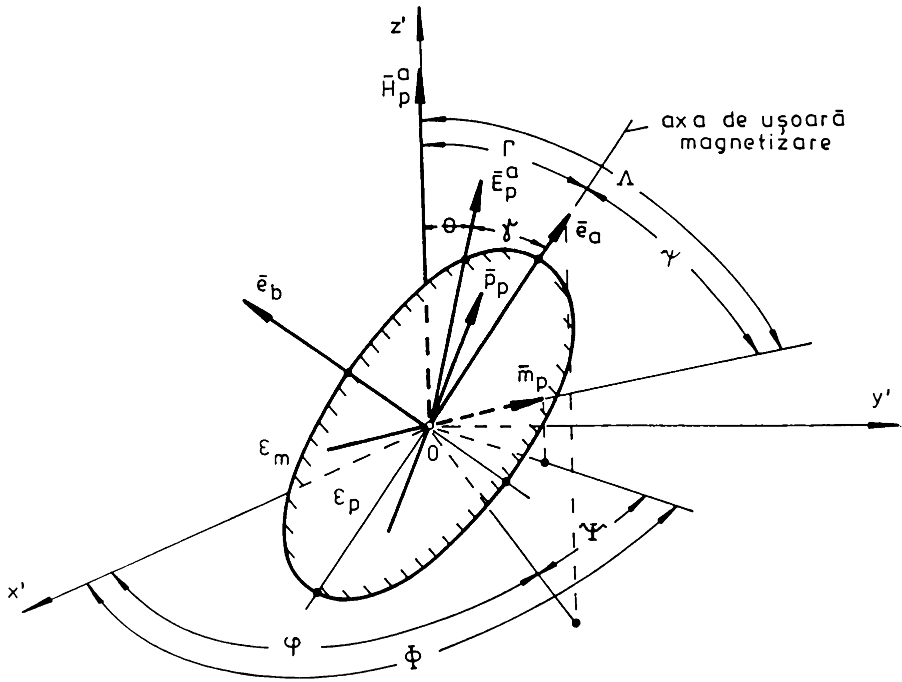


Fig.4.1.1. Particulă coloidală anizometrică (sferoidală) imersată în mediul lichid de suspensie şi aflată în prezenţa simultană a cîmpurilor active electric şi magnetic.

Proiecţiile pe planul x'Oy' ale lui $\bar{e}_a$ şi $\bar{m}_p$ fac cu axa Ox' unghiurile φ, respectiv Φ (fig.4.1.1).

Energia potenţială totală a particulei coloidale magnetice este dată de suma:

$$W_p = W_p^m + W_p^{am} + W_p^e, \qquad (4.1.2)$$

unde

$$W_p^m = -\mu_o \bar{m}_p \cdot \bar{H}_p^a = -\mu_o M_{p,s} V_p H_p^a \cos\Lambda \qquad (4.1.3)$$

reprezintă energia potenţială în cîmp magnetic, unde W_p^{am} este definită în (4.1.1) şi unde energia potenţială în cîmp electric W_p^e, dată de (1.4.50), se neglijează, în continuare, faţă de

W_p^m. Ca urmare,

$$W_p \approx W_p^m + W_p^{am} = -\mu_o M_{p,s} V_p H_p^a \cos\Lambda + k_a V_p \sin^2\gamma. \qquad (4.1.4)$$

În ipotezele anterioare, momentul electric dipolar indus $\bar{p}_p$ are, formal, acelaşi modul (1.4.51), dar ordonarea particulelor coloidale anizometrice nemaifiind electroorientaţională, ci predominant magnetoorientaţională, media statistică $<\cos^2\gamma>$ din (1.4.51) trebuie înlocuită prin

$$<\cos^2\gamma>_H = [\int_o^\pi \sin\Lambda \, d\Lambda \int_o^\pi \sin\Gamma \, d\Gamma \int_o^{2\pi} d\Phi \int_o^{2\pi} d\varphi \, \cos^2\gamma \exp(-W_p/k_B T)]$$

$$\times [\int_o^\pi \sin\Lambda \, d\Lambda \int_o^\pi \sin\Gamma \, d\Gamma \int_o^{2\pi} d\Phi \int_o^{2\pi} d\varphi \, \exp(-W_p/k_B T)]^{-1}. \qquad (4.1.5)$$

Dacă în relaţia precedentă (4.1.5) se introduc mărimile adimensionale $u = \mu_0 M_{p,s} V_p H_p^a / k_B T$ şi $v = k_a V_p / k_B T$, se face schimbarea de variabilă $\Phi \rightarrow \Psi = \Phi - \varphi$ (fig. 4.1.1) şi se ţine seama de relaţia unghiulară

$$\cos\gamma = \cos\Gamma \cos\theta + \sin\Gamma \sin\theta \cos\varphi, \qquad (4.1.6)$$

atunci se obţine, după integrarea în raport cu φ :

$$<\cos^2\gamma>_H = (1/2)(3\cos^2\theta - 1)[\int_0^\pi \sin\Lambda \, d\Lambda \int_0^\pi \cos^2\Gamma d(\cos\Gamma) \int_0^{2\pi} d\Psi$$

$$\times \exp(u\cos\Lambda - v\sin^2\Psi)]/[\int_0^\pi \sin\Lambda \, d\Lambda \int_0^\pi \sin\Gamma \, d\Gamma \int_0^{2\pi} d\Psi \, \exp$$

$$(u\cos\Lambda - v\sin^2\psi)] + (1/2)\sin^2\theta. \qquad (4.1.7)$$

Efectuind o nouă schimbare de variabile $(\Gamma,\Psi) \rightarrow (\psi,\Theta)$, unde Θ reprezintă unghiul dintre proiecţiile vectorilor $\bar{H}_p^a$ şi $\bar{e}_a$ pe un plan ortogonal la $\bar{m}_p$, şi ţinînd seama de relaţia unghiulară :

$$\cos\Gamma = \cos\Lambda \cos\psi + \sin\Lambda \cos\Theta \sin\psi, \qquad (4.1.8)$$

rezultă din (4.1.7), după integrarea în raport cu Θ :

$$<\cos^2\gamma>_H = (1/2)(3\cos^2\theta - 1) \quad [I'(u) \; I''(v) + (1 - I'(u)) \times (1 - I''(v))/2] + (1/2)\sin^2\theta \qquad (4.1.9)$$

cu

$$I'(u)=[\int_0^{\pi}\cos^2\Gamma\exp(u\cos\Gamma)d(\cos\Gamma)][\int_0^{\pi}\exp(u\cos\Gamma)d(\cos\Gamma)]^{-1}$$

$$= 1 - 2\,L(u)/u, \qquad (4.1.10)$$

unde $L(u) = \mathrm{cth}\,u - 1/u$ este funcția lui Langevin și

$$I''(v) = [\int_0^{\pi} \cos^2\psi \exp(-v\sin^2\psi)\, d(\cos\psi)]$$

$$\times[\int_0^{\pi} \exp(-v\sin^2\psi)\, d(\cos\psi)]^{-1}$$

$$= \begin{cases} 1/3 + (4/45)\,v, & \text{pentru } v \ll 1 \\ 1, & \text{pentru } v \to \infty \end{cases}, \qquad (4.1.11)$$

conform dezvoltărilor asimptotice din (1.3.59), respectiv din [C1, C6].

Cu (4.1.10) și (4.1.11) în (4.1.9), se obține:

$$\langle\cos^2\gamma\rangle_H(\theta) = \begin{cases} 1/3-(2/15)(L(u)/u)v(3\cos^2\theta-1), & \text{pentru } v \ll 1 \\ L(u)/u + (1-3L(u)/u)\cos^2\theta, & \text{pentru } v \to \infty. \end{cases} \qquad (4.1.12)$$

Expresiile teoretice (1.4.56)-(1.4.58) ale permitivității efective a LM în cîmp electrostatic uniform se transpun formal și la LM aflat în prezența simultană a cîmpurilor electric și magnetic, statice și uniforme, cu singura substituție:

$$\tilde{\beta}_p^{*} \to \tilde{\beta}_{p,H}(\theta)=\beta_{p\perp}+(\beta_{p\parallel}-\beta_{p\perp})\langle\cos^2\gamma\rangle_H(\theta),$$

unde $\beta_{p\perp}$ și $\beta_{p\parallel}$ au definițiile (1.4.26) și (1.4.47), iar $\langle\cos^2\gamma\rangle_H(\theta)$ este dat de (4.1.12). Dacă în relațiile astfel obținute, se consideră cazurile particulare $\theta=0$ și $\theta=\pi/2$, rezultă expresii de calcul pentru permitivitatea statică efectivă a LM, în condițiile efectului magnetodielectric paralel, respectiv perpendicular. De exemplu, *formula de tip Polder-van Santen*, valabilă pentru $\bar{E}_p^a \approx \tilde{\tilde{E}}$, se scrie, prin analogie cu (1.4.56):

$$\varepsilon_H^{\parallel} = \varepsilon_m[1+\varphi_p\tilde{\beta}_{p,H}(\theta=0)], \tag{4.1.13}$$

$$\varepsilon_H^{\perp} = \varepsilon_m[1+\varphi_p\tilde{\beta}_{p,H}(\theta=\pi/2). \tag{4.1.14}$$

La limita cîmpurilor magnetice slabe(u<<1):

$$(\tilde{\beta}_{p,H}(\theta))_{u<<1} = \begin{cases} (\beta_{p\parallel}+2\beta_{p\perp})/3+(2/15)\Delta\beta_p(u^2/45-1/3)v(3\cos^2\theta-1), & \text{pentru } v<<1 \\ (\beta_{p\parallel}+2\beta_{p\perp})/3+(u^2/45)(3\cos^2\theta-1), & \text{pentru } v\to\infty, \end{cases} \tag{4.1.15}$$

unde s-a notat $\Delta\beta_p=\beta_{p\parallel}-\beta_{p\perp}$ şi s-a ţinut seama de (4.1.12) şi de reprezentarea asimptotică a funcţiei lui Langevin, $L(u)_{u<<1}\approx u/3-u^3/45$.

Din (4.1.13)-(4.1.15) se deduce imediat:

$$(\Delta\varepsilon_H^{\parallel})_{u<<1}=-2(\Delta\varepsilon_H^{\perp})_{u<<1}=\begin{cases} (4/45)\varepsilon_m\varphi_p\Delta\beta_p(u^2/15-1)v, & \text{pentru } v<<1 \\ (2/45)\varepsilon_m\varphi_p\Delta\beta_p u^2, & \text{pentru } v\to\infty, \end{cases} \tag{4.1.16}$$

unde $\Delta\varepsilon_H^{\parallel}=\varepsilon_H^{\parallel}-\varepsilon(H=0)$ şi $\Delta\varepsilon_H^{\perp}=\varepsilon_H^{\perp}-\varepsilon(H=0)$, cu $\varepsilon(H=0)=\varepsilon_m[1+\varphi_p(\beta_{p\parallel}+2\beta_{p\perp})/3]$.

Relaţia anterioară (4.1.16) arată că la limita cîmpurilor magnetice slabe şi pentru ambele valori extreme (v<<1, respectiv $v\to\infty$) ale energiei de anizotropie magnetică a particulei sferoidale suspendate, variaţia permitivităţii statice efective a LM determinată de un cîmp magnetic paralel cu cel electric aplicat *este dublă şi de semn contrar* faţă de de variaţia aceleiasi mărimi determinată de un cîmp magnetic ortogonal celui electric.

Pe de altă parte, anizotropia magnetodielectrică relativă la permitivitatea statică efectivă a LM este, conform

(4.1.12)-(4.1.14):

$$\varepsilon_H^{\parallel}-\varepsilon_H^{\perp}=\begin{cases}-(2/5)\varepsilon_m\varphi_p\Delta\beta_p vL(u)/u, \text{pentru } v<<1\\ \\ -\varepsilon_m\varphi_p\Delta\beta_p(3L(u)/u-1), \text{pentru } v\to\infty\,.\end{cases} \qquad (4.1.17)$$

Ea depinde, aşadar, (i) de concentraţia volumică φ_p a fazei disperse din LM, (ii) de anizotropia $\Delta\beta_p$ a coeficientului de polarizabilitate dipolară statică a particulelor coloidale anizometrice, iar, la limita cîmpurilor magnetice slabe (u<<1), (iii) de pătratul intensităţii cîmpului magnetic activ.

4.1.2. Cazul lichidelor magnetice cu dublete de particule coloidale sferice

Se consideră perechea de particule coloidale sferice, de rază R, aflate în interacţiune electromagnetică slabă datorită momentelor lor electrice dipolare induse $\bar{p}_{p1}$, $\bar{p}_{p2}$, respectiv momentelor lor magnetice permanente $\bar{m}_{p1}$, $\bar{m}_{p2}$ (fig. 4.1.2). Vectorii $\bar{E}_p^a$ şi $\bar{H}_p^a$ ai intensităţilor cîmpurilor active, electric şi magnetic, statice şi uniforme, se admit omoparaleli. Linia centrelor celor două sfere reprezentînd particulele coloidele din cadrul perechii este de lungime $|\bar{l}_{12}|=|\bar{l}|$ > 2R şi face cu direcţia comună a vectorilor-cîmp $\bar{E}_p^a$, $\bar{H}_p^a$, unghiul γ.

Pentru simplificarea calculelor, se adoptă, în continuare, ipoteza coplanarităţii liniei centrelor celor două particule sferice din dublet şi a vectorilor $\bar{E}_p^a$, $\bar{H}_p^a$, $\bar{p}_{p1}$, $\bar{p}_{p2}$, $\bar{m}_{p1}$, $\bar{m}_{p2}$. Corespunzător acestui model teoretic bidimensional, se notează cu Λ_1 şi Λ_2 unghiurile dintre momentele magnetice permanente $\bar{m}_{p1}$, respectiv $\bar{m}_{p2}$ şi direcţia comună a vectorilor $\bar{E}_p^a$ şi $\bar{H}_p^a$ (fig. 4.1.2).

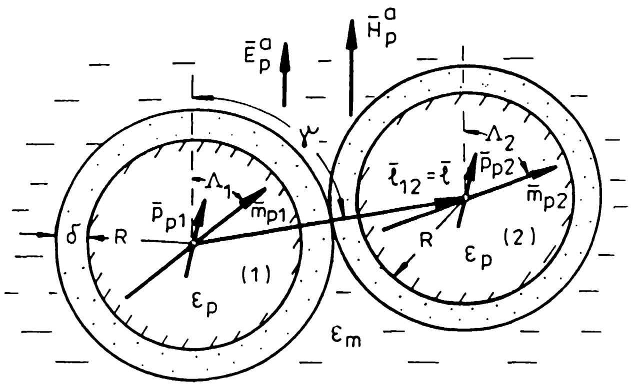


Fig. 4.1.2. Dublet de particule coloidale sferice imersate în mediu lichid de suspensie și aflate în prezența simultană a cîmpurilor active electric și magnetic.

Se consideră energia potențială a dubletului de particule coloidale sferice :

$$W_p' = W_p^{ed} + W_p^m + W_p^{md} \approx W_p^m + W_p^{md}, \qquad (4.1.18)$$

unde energia W_p^{ed} de interacțiune electrică dipolară a particulelor din cadrul perechii se neglijează, în continuare, în raport cu energia de interacțiune magnetică dipolară,

$$W_p^{md} = -\left(m_p^2/l^3\right)\left[\,2\cos(\gamma-\Lambda_1)\cos(\gamma-\Lambda_2)-\sin(\gamma-\Lambda_1)\right.$$
$$\left.\times\sin(\gamma-\Lambda_2)\,\right] = -(m_p^2/l^3)\cdot f(\gamma,\Lambda_1,\Lambda_2) \qquad (4.1.19)$$

și unde

$$W_p^m = -\mu_0\,(\bar{m}_{p1}\cdot\bar{H}_p^a + \bar{m}_{p2}^a\cdot\bar{H}_p^a) = -\mu_0\, m_p\, H_p^a\,(\cos\Lambda_1 + \cos\Lambda_2)$$

$$= -\mu_0\, M_{p,s}\, V_p\, H_p^a(\cos\Lambda_1 + \cos\Lambda_2) \qquad (4.1.20)$$

reprezintă energia potențială în cîmp magnetic a perechii de particule sferice. Ca urmare, media statistică la echilibru termic (1.3.59) a parametrului de ordonare orientațională a particulelor coloidale grupate perechi se scrie în cazul de față, al unei *ordonări magnetoorientaționale plane* :

$$<\cos^2\gamma>_H=[\int_0^{2\pi}\cos^2\gamma d\gamma\int_0^{2\pi}d\Lambda_1\int_0^{2\pi}d\Lambda_2\exp(-W'_p/k_BT)]$$

$$\times[\int_0^{2\pi}d\gamma\int_0^{2\pi}d\Lambda_1\int_0^{2\pi}d\Lambda_2\exp(-W'_p/k_BT)]^{-1}, \qquad (4.1.21)$$

cu energia potențială W'_p definită în (4.1.18)-(4.1.20) și k_BT exprimînd energia de agitație termică a particulelor coloidale din LM. Introducînd mărimile adimensionale $u=\mu_0M_{p,s}V_pH_p^a/k_BT$ și $w=m_p^2/l^2k_BT$ $=(R/l)^3M_{p,s}^2(4\pi/3k_BT)$ și făcînd ipoteza unui regim de interacțiuni electromagnetice slabe ale particulelor coloidale sferice, adică, $W_p^{md}/k_BT \ll 1$, se deduce:

$$\exp(-W_p/k_Bt) \approx \exp[u(\cos\Lambda_1+\cos\Lambda_2)]$$

$$\times[1+wf(\gamma,\Lambda_1,\Lambda_2)+(w^2/2)f^2(\gamma,\Lambda_1,\Lambda_2)], \qquad (4.1.22\ )$$

unde s-a ținut seama de relațiile (4.1.18)-(4.1.20) și s-a limitat dezvoltarea în serie Taylor a $\exp(-W_p^{md}/k_BT)$ la termenul de ordinul doi. Cu (4.1.22.) în (4.1.21.), rezultă:

$$<\cos^2\gamma>_H = \{\int_0^{2\pi}\cos^2\gamma d\gamma \int_0^{2\pi}d\Lambda_1 \int_0^{2\pi}d\Lambda_2 \exp[u(\cos\Lambda_1+\cos\Lambda_2)]$$

$$\times[1+wf(\gamma,\Lambda_1,\Lambda_2)+(w^2/2)f^2(\gamma,\Lambda_1,\Lambda_2)]\}$$

$$\times\{\int_0^{2\pi}d\gamma \int_0^{2\pi}d\Lambda_1 \int_0^{2\pi}d\Lambda_2 \exp([u(\cos\Lambda_1+\cos\Lambda_2)]$$

$$\times[1+wf(\gamma,\Lambda_1,\Lambda_2)+(w^2/2)f^2(\gamma,\Lambda_1,\Lambda_2)]\}^{-1}. \qquad (4.1.23\ )$$

Numărătorul expresiei integrale (4.1.23) se rescrie dezvoltat:

$$F_0 + wF_1 + (w^2/2)F_2, \qquad (4.1.24\ )$$

unde

$$F_0 = \int_0^{2\pi}\cos^2\gamma d\gamma \int_0^{2\pi}\exp(u\cos\Lambda_1)d\Lambda_1 \int_0^{2\pi}\exp(u\cos\Lambda_2)d\Lambda_2 , \quad (4.1.25)$$

$$F_1 = 2\int_0^{2\pi}\cos^2\gamma d\gamma \prod_{i=1}^{2} [\int_0^{2\pi}\exp(u\cos\Lambda_i)(\cos\gamma\cos\Lambda_i+\sin\gamma\sin\Lambda_i)d\Lambda_i]$$

$$-\int_0^{2\pi}\cos^2\gamma \prod_{i=1}^{2} [\int_0^{2\pi}\exp\ (u\cos\Lambda_i)(\sin\gamma\cos\Lambda_i-\cos\gamma\sin\Lambda_i)d\Lambda_i], \quad (4.1.26)$$

$$F_2 = \int_0^{2\pi}d\gamma \int_0^{2\pi}d\Lambda_1 \int_0^{2\pi}d\Lambda_2\exp[u(\cos\Lambda_1+\cos\Lambda_2)]$$

$$\times\{(5/4)+(3/4)[\cos2(\gamma-\Lambda_1)+\cos2(\gamma-\Lambda_2)]$$

$$+(5/4)\cos2(\gamma-\Lambda_1)\cos2(\gamma-\Lambda_2)-\sin2(\gamma-\Lambda_1)\sin2(\gamma-\Lambda_2)\}. \quad (4.1.27)$$

Ţinînd seama de reprezentarea integrală a funcţiei Bessel modificat de speţa întîi şi ordinul zero [A1,A2],

$$I_0(-u)=I_0(u)=[\int_0^{2\pi}\exp(u\ \cos\Lambda)d\Lambda]/2\pi , \quad (4.1.28)$$

primul termen integral din (4.1.24) obţine expresia :

$$F_0 =4\pi^2 I_0^2(u)\int_0^{2\pi}\cos^2\gamma\ d\gamma = 4\pi^3 I_0^2(u). \quad (4.1.29)$$

În mod analog, pentru al doilea termen integrala din (4.1.24)

$$wF_1=8\pi^2 I_1^2(u)\int_0^{2\pi}\cos^4\gamma\ d\gamma -w\ 4\pi^2 I_1^2(u)\int_0^{2\pi}\cos^2\gamma\sin^2\gamma d\gamma =5\pi^3 w I_1^2(u), \quad (4.1.30$$

unde s-a ţinut seama de reprezentarea integrală a funcţiei Besse modificate de speţa întîi şi ordinul unu [A1, A2],

$$I_1(-u)=-I_1(u)=[\int_0^{2\pi}\exp(u\ \cos\Lambda)\ \cos\Lambda\ d\Lambda]/2\pi\ . \quad (4.1.31)$$

În sfîrşit, ultimul termen integral din (4.1.24) obţine expresia :

$$(w^2/2)F_2=(w^2/2)[5\pi^3 I_0^2(u)+3\pi^2 I_0(-u)I_2(-u)+\pi^3 I_2^2(-u)/2]$$

$$=(w^2/2)(\pi^3/2)[17\ I_0^2(u)+4I_1^2(u)/u^2-16I_0(u)I_1(u)/u], \quad (4.1.32)$$

unde s-a ținut seama de reprezentarea integrală a funcției Bessel modificate de speța întîi și ordinul doi [A1, A2],

$$I_2(-u) = [\int_0^{2\pi} \exp(u \cos\Lambda) \cos\Lambda \, d\Lambda]/2\pi \qquad (4.1.33)$$

și de relația de recurență [A1,A2]

$$I_2(-u) = I_0(-u)+2I_1(-u)/u = I_0(u)-2I_1(u)/u . \qquad (4.1.34)$$

La rîndul său, numitorul expresiei integralei inițiale (4.1.23) se calculează într-un mod analog numărătorului aceleiași expresii și se obține:

$$8\pi^3 I_0^2(u) + w\, 4\, \pi^3 I_1^2(u) + (w^2/2)\pi^3 [11I_0^2(u) + 4I_1^2(u)/u^2$$
$$-4I_0(u)I_1(u)/u] . \qquad (4.1.35)$$

În baza relațiilor deduse anterior (4.1.24), (4.1.29), (4.1.30.), (4.1.32) și (4.1.35), expresia (4.1.23) rezultă de forma explicită:

$$\langle\cos^2\gamma\rangle_H = [I_0^2(u) + (5/4)wI_1^2(u) + (1/16)w^2q'(u)]$$
$$\times[2I_0^2(u) + wI_1^2(u) + (1/8)w^2q''(u)]^{-1}, \qquad (4.1.36)$$

unde s-au notat funcțiile

$$q'(u) = 17I_0^2(u) + 4I_1^2(u)/u^2 - 16I_0(u)I_1(u)/u$$

$$q''(u) = 11I_0^2(u) + 4I_1^2(u)/u^2 - 4I_0(u)I_1(u)/u.$$

La limita cîmpurilor magnetice slabe ($u \ll 1$), ținînd seama de dezvoltările asimptotice [A1,A2]

$$(I_0(u))_{u \ll 1} \approx 1 + u^2/4, \qquad (4.1.37)$$

$$(I_1(u))_{u \ll 1} \approx u/2 + u^2/16, \qquad (4.1.38)$$

expresia (4.1.36) devine:

$$(\langle\cos^2\gamma\rangle_H)_{u \ll 1} \approx [1 + (1/2 + 5\,w/16)u^2]$$
$$\times[2 + (1 + w/4)u^2]^{-1} = 1/2 + (3\,w/32)u^2. \qquad (4.1.39)$$

Expresiile (1.3.65)-(1.3.67) de calcul al permitivităţii statice efective a LM cu particule coloidale sferice asociate în dublete se păstrează formal şi la LM aflat în prezenţa simultană a cîmpurilor, electric şi magnetic, paralele, statice şi uniforme, cu singura substituţie:

$$\tilde{\beta}_{pe} \rightarrow \tilde{\beta}_{pe,H} = \tilde{\beta}_{p(e)} + \tilde{\beta}^{d}_{p(e),H} ,$$

unde

$$\tilde{\beta}^{d}_{p(e),H} = V_p\varepsilon_m(R/l)^3 \,(\beta^2_{p(e)}/3)[1+(R/l)^3(\beta_{p(e)}/3)]^{-1}$$
$$\times \{3[1-2(R/l)^3(\beta_{p(e)}/3)]^{-1} \quad \langle\cos^2\gamma\rangle_H-1\},$$

$\beta_{p(e)}$ avînd definiţia (1.3.2), respectiv (1.3.35), iar $\langle\cos^2\gamma\rangle_H$ fiind dat de (4.1.36).

Se poate uşor constata, că permitivitatea statică efectivă a LM cu particule coloidale sferice grupate perechi variază cu pătratul intensităţii slabe ($u \ll 1$) a unui cîmp magnetic paralel cu cel electric aplicat.

4.1.3. Cazul lichidelor magnetice cu lanţuri lungi de particule coloidale sferice

În prezenţa simultană a cîmpurilor active, electric $\bar{E}^a_p$ şi magnetic $\bar{H}^a_p$, statice şi uniforme, particulele coloidale sferice din LM pot forma lanţuri rigide lungi. Pe lîngă ipotezele simplificatoare de tratare a acestui caz, adoptate în paragraful 1.3.3 , se mai admite că:

-momentul magnetic permanent $\bar{m}_{pi}$ al oricărei particule sferice i din cadrul unui lanţ lung este aliniat cu axa lanţului;

-orientarea relativă a vectorilor-cîmp $\bar{E}_p^a$ şi $\bar{H}_p^a$ este dată de unghiul oarecare θ (fig.4.1.3);

-energiile de interacţiune dipolară electrică şi magnetică ale particulelor sferice din cadrul lanţului lung se neglijează în raport cu energia lor potenţială în cîmp magnetic.

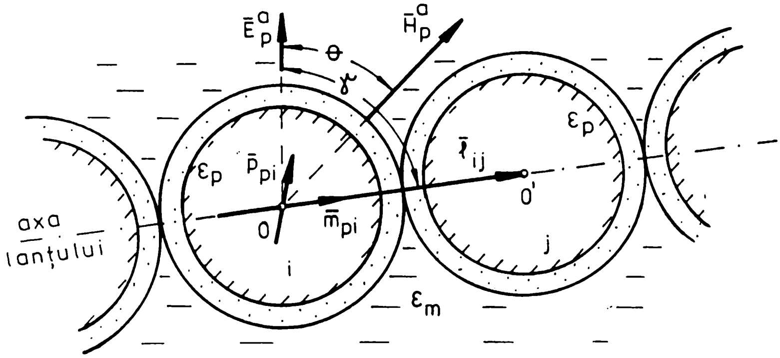


Fig.4.1.3. Lanţ lung rigid de particule coloidale sferice imersate în mediul lichid de suspensie şi aflate în prezenţa simultană a cîmpurilor active electric şi magnetic.

Asupra fiecărei particule coloidale sferice dintr-un lanţ lung şi, ca urmare, asupra întregului lanţ se exercită, în acest caz, nu un cuplu de electroorientare, ci unul de magnetoorientare, tinzînd să aducă axa lanţului rigid de particule pe direcţia cîmpului magnetic activ $\bar{H}_p^a$ (*mecanism de polarizare de tip magnetoorientaţional*). Corespunzător, polarizabilitatea statică medie a particulelor coloidale sferice asociate în lanţuri lungi şi coeficientul adimensional al acestei polarizabilităţi au expresii identice formal cu (1.3.70), respectiv (1.3.71), cu singura substituţie necesară: $\langle\cos^2\gamma\rangle \rightarrow \langle\cos^2\gamma\rangle_H$. Prin analogie cu (4.1.9)-(4.1.10), se poate scrie în cazul de faţă:

$$\langle\cos^2\gamma\rangle_H = L(u)/u + \cos^2\theta(1-3L(u)/u), \qquad (4.1.40)$$

unde s-au menţinut notaţiile

$$u = \mu_0 M_{p,s} V_p H_p^a / k_B T, \; \gamma = (\widehat{\bar{E}^a_p, \bar{l}_{ij}}) \text{ şi } \theta = (\widehat{\bar{E}_p^a, \bar{H}_p^a}),$$

$\bar{l}_{ij}$ fiind vectorul liniei centrelor oricăror două particule sferice adiacente i și j din lanț, vector colinear cu axa lanțului.

Pentru valorile uzuale $\beta_{p(e)} \approx 3$ și $R/l_{ij} \approx 1/2.5$, se obține, într-un mod analog cu cel de deducere a relației (1.5.3) din (1.3.71):

$$\tilde{\beta}^{l}_{pe,H}(\theta) \approx 2.572+1.447\langle\cos^2\rangle_H(\theta), \qquad (4.1.41)$$

de unde, ținînd seama de (4.1.40):

$$\tilde{\beta}^{l}_{pe,H}(\theta=0)=2.572+1.447(1-2L(u)/u) \qquad (4.1.42)$$

$$\tilde{\beta}^{l}_{pe,H}(\theta=\pi/2)=2.572+1.447L(u)/u. \qquad (4.1.43)$$

Cu ajutorul relațiilor anterioare (4.1.42), (4.1.43), *formula de tip Polder-van Santen* pentru LM conținînd lanțuri lungi de particule coloidale sferice, se scrie, prin analogie cu (4.1.13), (4.1.14):

$$\varepsilon^{\parallel}_H = \varepsilon_m[1+ \varphi_p \tilde{\beta}^{l}_{pe,H}(\theta=0)], \qquad (4.1.44)$$

$$\varepsilon^{\perp}_H=\varepsilon_m[1+\varphi_p\tilde{\beta}^{l}_{pe,H}(\theta=\pi/2)]. \qquad (4.1.45)$$

La limita cîmpurilor magnetice slabe ($u \ll 1$), din (4.1.42)-(4.1.45) se deduce imediat:

$$(\Delta\varepsilon^{\parallel}_H)_{u\ll1} = -2(\Delta\varepsilon^{\perp}_H)_{u\ll1} = 2\varepsilon_m\varphi_p(1.447\ u^2/45), \qquad (4.1.46)$$

unde $\Delta\varepsilon^{\parallel}_H = \varepsilon^{\parallel}_H - \varepsilon(H=0)$ și $\Delta\varepsilon^{\perp}_H = \varepsilon^{\perp}_H - \varepsilon(H=0)$, cu $\varepsilon(H=0) = \varepsilon_m[1 + \varphi_p \times (2.572+1.447/3)]$. Relația (4.1.46) este de aceeași formă cu (4.1.16) și admite o interpretare identică.

Comparînd, în final, cele trei modele teoretice orientaționale de tratare a efectului magnetodielectric corespunzător permitivității statice efective a LM, se constată că, la limita cîmpurilor magnetice slabe, rezultatele obținute sînt similare. Aceasta dovedește că toate cele trei mecanisme magnetoorientaționale de polarizare, al particulei coloidale anizometrice, al perechii și al lanțului lung de particule sferice, pot fi cooperante.

4.2. Studiul experimental al efectelor magnetodielectrice în lichidele magnetice

4.2.1. Efectul magnetodielectric corespunzător permitivității reale efective și tangentei unghiului de pierderi dielectrice totale

Pentru studiul experimental al efectului magnetodielectric corespunzător parametrilor efectivi ε_r' și $tg\delta$ ai LM, s-au utilizat metoda și instalația de măsurare descrise în paragraful 3.3. În plus, celula cu condensatorul plan de măsurare a fost plasată între polii unui electromagnet cu miez de fier, de tip Weiss, cu piese polare cilindrice, pentru generarea în întrefierul său a unui cîmp magnetic staționar și uniform (de inducție reglabilă între 0 și 0.1 T). Poziția celulei de măsurare în întrefierul electromagnetului Weiss a fost astfel aleasă încît direcțiile cîmpului electric armonic dintre plăcile condensatorului de măsurare și cîmpul magnetic dintre polii electromagnetului să fie paralele.

S-au determimat experimental variațiile cu frecvența ale parametrilor ε_r' și $tg\delta$, pentru proba I de LM, punîndu-se în evidență efectele magnetodielectrice paralele corespunzătoare lor. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelele 4.2.1 și 4.2.2.

Analizînd tabelul 4.2.1, se constată că dependențele de frecvența cîmpului electric armonic aplicat ale parametrilor magnetodielectrici $\varepsilon_{rH}^{\parallel}$ și $tg\delta_H^{\parallel}$ sînt similare cu cele ale parametrilor dielectrici ε_r' și $tg\delta$, în absența cîmpului magnetic.

Tabelul 4.2.1

			f (kHz)				
			0.5	1	5	10	25
ε_r'	la	H = 0	5.32	4.98	4.78	4.66	4.4
$\varepsilon_{rH}'^{\parallel}$	la	H = 80 kA/m	5.52	5.11	4.86	4.71	4.4
tg δ	la	H = 0	11.2	5.97	2.51	0.69	0.3
tg $\delta_H^{\parallel}$	la	H = 80 kA/m	10.82	5.76	2.45	0.68	0.3

Tabelul 4.2.2

	H (kA/m)			
	0	8	48	80
$\varepsilon_{rH}'^{\parallel}$ (la 1 kHz)	4.98	5.02	5.07	5.1
tg $\delta_H^{\parallel}$ (la 1 kHz)	5.97	5.9	5.81	5.7

Din tabelul 4.2.2 rezultă că pentru valori ale intensităţii cîmpului magnetic uniform cuprinse în domeniul 0÷80 /kA·m^{-1}/, proba I de LM evidenţiază un efect magnetodielectric paralel măsurabil, de mărime pozitivă, în cazul permitivităţii relative reale efective $\varepsilon_{r\parallel}'$, respectiv de mărime negativă, în cazul tangentei unghiului de pierderi dielectrice totale tg$\delta_{\parallel}$. Pentru explicarea calitativă a acestui efect pot fi invocate mecanismele magnetoorientaţionale descrise teoretic în paragraful 4.1.

4.2.2. Efectul magnetodielectric corespunzător rigidităţii dielectrice efective

Rigiditatea dielectrică efectivă E_{str} a LM este o mărime convenţională, reprezentînd raportul dintre valoarea eficace a tensiunii electrice alternative, de formă practic sinusoidală, la care se produce străpungerea dielectrică a LM, în condiţiile specifice încercării, şi distanţa dintre cei doi electrozi între care tensiunea este aplicată. Mărimea E_{str} depinde de forma electrozilor, de temperatura probei de LM, dar, mai ales de structura internă a LM încercat, adică de natura şi dimensiunil particulelor coloidale, distanța dintre ele, grosimea și rezistența la străpungere a SDE din jurul particulelor.

Determinarea rigidității dielectrice a LM s-a efectuat conform STAS 286-81, utilizînd o instalație de tip ARU modificată, avînd schema electrică din fig. 4.2.1, cu următoarele notații :

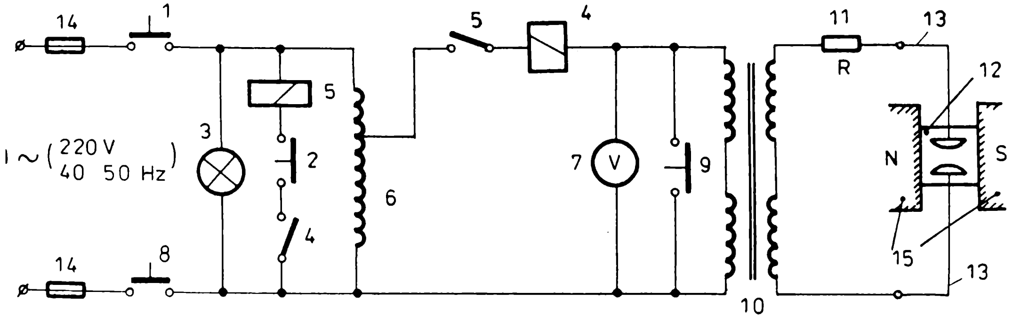


Fig. 4.2.1. Schema electrică a instalației de măsurare a rigidității dielectrice efective a LM.

1,2-buton de pornire, respectiv de oprire; 3-lampă semnalizatoare a prezenței tensiunii; 4-releu maximal de curent pentru decuplarea aparatului în momentul străpungerii LM; 5-releu minimal de tensiune; 6-autotransformator pentru reglarea tensiunii în primarul trnsformatorului de înaltă tensiune 10; 7-voltmetru gradat în kV pentru indicarea tensiunii de străpungere dielectrică; 8,9-butoane de blocaj cu scop de protecție a personalului care deservește instalația; 11-rezistența limitatoare a curentului de scurtcircuit pe partea de înaltă tensiune; 12- celula de măsurare din sticlă, de formă cilindrică, prevăzută cu electrozi de cupru cu profil Rogowski; 13- cablu de înaltă tensiune; 14- siguranțe fuzibile pentru protecția aparatului; 15- polii cilindrici ai electromagnetului Weiss, care aplică un cîmp magnetic staționar și uniform asupra celulei de măsurare 12 cu LM .

Pentru fiecare valoare a cîmpului magnetic aplicat celulei de măsurare, de 0 la 0.5 /T/, s-a străpuns proba de LM de 6 ori și s-a calculat tensiunea de străpungere medie U_{str}. S-a calculat, apoi, rigiditatea dielectrică efectivă a LM cu formula:

$$E_{str} = U_{str} / d, \quad /MV\ m^{-1}/ \quad (4.2.1)$$

unde d reprezintă distanța dintre electrozii celulei ($d = 2.5\cdot10^{-3}$m).

Întrucît capacitatea celulei de măsurare a fost relativ mare (cca 400 cm^3) s-a încercat la străpungere dielectrică o probă de LM cu magnetizația de saturație de 200 Gs, singura disponibilă, în cantitate mare, pe durata încercărilor.

Determinările s-au efectuat atît în absența, cît și în prezența unui cîmp magnetic uniform, aplicat perpendicular pe direcția cîmpului electric alternativ dintre electrozii celulei de măsurare.

Rezultatele măsurătorilor rigidității dielectrice efective a probei de LM sînt prezentate în fig.4.2.2.

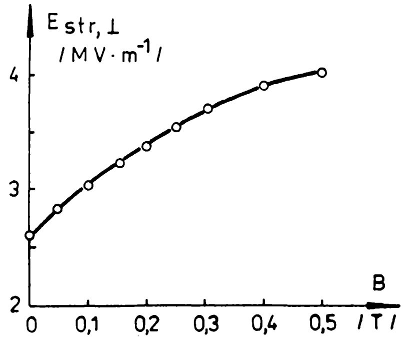


Fig.4.2.2. Efectul magnetodielectric perpendicular corespunzător rigidității dielectrice efective a LM.

Temperatura mediului ambiant și a probei de LM au fost de 287 ± 0.5K.

După cum se observă din fig.4.2.2, rigiditatea dielectrică a probei de LM crește semnificativ cu variația (de la 0 la 0.5 T) inducției B a cîmpului magnetic uniform, aplicat ortogonal celui electric armonic dintre electrozii celulei de măsurare. Rezultă că și rigiditatea dielectrică a LM prezintă un efect magnetodielectric măsurabil la aplicarea simultană asupra LM a cîmpurilor uniforme, electric și magnetic. Mărimea efectului magnetodielectric perpendicular este, în acest caz, pozitivă.

O interpretare calitativă a acestui efect este următoarea. La aplicarea simultană și ortogonală a cîmpurilor omogene, electric și magnetic, particulele coloidale de magnetită se apropie și se ordonează în lanțuri lungi pe direcția cîmpului

magnetic.
În spațiul dintre electrozii celulei de măsurare rămîne tot mai mult mediu lichid de suspensie, ceea ce conduce la creșterea progresivă a rigidității dielectrice efective cu inducția magnetică B.

Dimpotrivă, la aplicarea simultană și paralelă a cîmpurilor uniforme, electric și magnetic, este de așteptat ca lanțurile lungi de particule coloidale să se formeze chiar între electrozi constituind căi de străpungere dielectrică ușoară a LM și determinînd, prin urmare, un efect magnetodielectric paralel, de mărime negativă, corespunzător rigidității dielectrice efective a LM.

5. CONCLUZII FINALE

Tema abordată în prezenta teză de doctorat a constituit-o studiul teoretic şi experimental al principalelor proprietăţi electrofizice (dielectrice, conductoare, electrodinamice de c.a. şi magnetodielectrice) ale clasei de LM conţinînd particule coloidale de magnetită, suspendate în petrol şi surfactate cu acid oleic. S-a studiat, astfel, comportarea LM din clasa considerată, mai întîi, în prezenţa cîmpului electric uniform în spaţiu şi staţionar, respectiv armonic, în timp, iar, apoi, în prezenţa simultană a cîmpurilor uniforme, electric static, respectiv armonic, şi magnetic staţionar.

Se apreciază că oportunitatea acestui studiu este deopotrivă fundamentală şi aplicativă. Din punct de vedere fundamental, abordarea teoretică a fenomenelor electrofizice din LM, bazată pe interpretări microscopice adecvate şi consistentă cu datele experimentale, prezintă atît un interes specific, pentru cercetarea mai aprofundată a LM, cît şi un interes general, pentru analiza comportării sistemelor coloidale în prezenţa cîmpului electromagnetic. În planul aplicaţiilor potenţiale, acest studiu vizează spectroscopia dielectrică a LM, controlul conductometric al procesului lor de preparare, controlul dielectrometric în audiofrecvenţă al calităţii LM în instalaţiile tehnologice, micromotoare de relaxaţie dielectrică utilizînd particule ferocoloidale, senzori/traductoare bazate pe efectele magnetodielectrice în LM etc.

Teza de doctorat conţine următoarele *contribuţii originale ale autorului:*

- descrierea microscopică a polarizării statice a SDE ataşat particulelor coloidale din LM;
- definiţia teoretică şi expresiile de calcul alternative ale permitivităţii statice efective a LM;
- modelul teoretic electrodifuziv al polarizării statice a LM conţinînd particule coloidale sferice cu SDE de tip Stern ataşat;
- calculul momentului electric dipolar rezultant, indus în particula coloidală sferică dintr-un dublet, respectiv dintr-un lanţ rigid lung;

-studiul teoretic în coordonate sferoidale al polarizării statice a LM conţinînd particule coloidale anizometrice cu şi fără SDE de tip Stern ataşat;

- interpretarea microscopică şi deducerea expresiei de calcul ale conductivităţii electrice (de regim staţionar) efective a LM;

- definiţiile teoretică şi experimentală ale conductivităţii electrice generalizate (complexe) efective a LM;

- studiul teoretic al comportării în cîmp electric armonic şi uniform a LM conţinînd particule coloidale sferice cu SDE de tip Stern ataşat;

- calculul în coordonate sferoidale al conductivităţii electrice generalizate (complexe) efective a LM conţinînd particule coloidale anizometrice cu strat Stern subţire;

- realizarea unei instalaţii de măsurare în audiofrecvenţă a parametrilor (dielectrici şi magnetodielectrici) ε_r' şi tgδ specifici LM;

- studiul teoretic bidimensional al efectului magnetodielectric paralel corespunzător permitivităţii statice efective a LM cu dublete de particule coloidale sferice;

- calculul anizotropiei magnetodielectrice corespunzătoare permitivităţii statice efective a LM cu lanţuri rigide lungi de particule coloidale sferice;

- realizarea unei instalaţii de înaltă tensiune pentru studiul experimental al efectului magnetodielectric perpendicular corespunzător rigidităţii dielectrice a LM.

Se consideră că efortul de cercetare al autorului tezei de faţă ar putea fi continuat în viitor prin:

- luarea în considerare a mişcării browniene a particulelor coloidale în studiul teoretic al proprietăţilor electrodinamice ale LM;

- extinderea la regimul nestaţionar a studiului teoretic al efectelor magnetodielectrice în LM;

- studiul experimental al proprietăţilor dielectrice şi magnetodielectrice ale LM în regim static, respectiv armonic de foarte joasă frecvenţă;

studiul viscozităţii (postefectului) dielectrice şi magnetodielectrice specifice LM;

- concepţia şi realizarea practică a unor traductoare bazate pe efectele magnetodielectrice în LM, respectiv a unor micromotoare de relaxație dielectrică utilizînd particule ferocoloidale. În sfîrșit, ca perspectivă generală, se prevede extinderea studiului proprietăților electrofizice la LM concentrate, precum și la alte clase de LM cu imagini electrochimice mai complexe.

BIBLIOGRAFIE

[A1] ABRAMOWITZ, M., SEGUN, I. A., eds., *Handbook of mathematical functions*, Dover Publications, Inc., New-York, 1965

[A2] ANGOT, A., *Complemente de matematici pentru inginerii din electrotehnică şi din telecomunicaţii* (traducere din limba franceză), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.

[A3] ARAMIAN, M. A., KARAPETIAN, M. A., *K rascetu dielektriceskoi proniţaemosti dispersnoi sistemî*, Kolloidnîi Jurnal, 51 (1989), 5, 963-968.

[A4] AYOUB, N. Y. ş.a., *A "pair orientation" model of the magnetodielectric anisotropy in ferrofluids*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 65 (1987), 185-187.

[B1] BÖTTCHER, C. I. F. ş.a., *Theory of electric polarization*, vol. I-II, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.

[B2] BICA, D., *Asupra obţinerii unor lichide magnetice nepolare şi polare*, Conferinţa de Maşini Hidraulice şi Hidrodinamică, vol. VI -Lichide Magnetice, Timişoara 1990, 19-26.

[B3] BARNA, R., LIŢĂ, M., *Analiza distribuţiei dimensionale a particulelor coloidale din lichide magnetice*. Conferinţa de Maşini Hidraulice şi Hidrodinamică, vol. VI -Lichide Magnetice, Timişoara 1990, 19-26.

[B4] BOBBERT, P. A., VLIEGER, I., *The polarizability of a spheroidal particle on a substrate*, Physica A, 147(1987), 115-141.

[B5] BERGMAN, D. I., *The dielectric constant of a composite material - A problem in classical physics*, Physics Reports, 43(1978), 9, 377-407.

[B6] BUSH, G. C., *Calculation of dipole moments for nonspherical particles*, IEEE Transactions on Magnetics, 25 (1989), 4, 2928-2930.

[C1] COLŢEU, A., *Proprietăţi ale lichidelor magnetice în cîmpuri electromagnetice staţionare*, Teză de doctorat, I. P. Timişoara, 1981.

[C2] COLŢEU, A., *Polarisations of magnetic fluids*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 39 (1983), 85-87

[C3] CHANTRELL, R. W., *Dielectric behaviour of magnetic fluids*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 45 (1984), 100-106.

[C4] CHANTRELL, R. W., *Some aspects of texture in ferrofluids*, Journal of Physique, C6, 46 (1985), 271-278.

[C5] CHANTRELL, R. W. ş.a., *Birefringence of weakly interacting fine particles*, Journal of Applied Physics, 57 (1985), 1, 4268-4270.

[C6] CHANTRELL, R. W., ş.a., *Determination of the magnetic anisotropy of ferrofluids from torque magnetometry data*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 38(1983), 83-92.

[C7] COTAE,C., *Asupra comportării coloizilor magnetici în cîmp magnetic*, Teză de doctorat, Centrul de Fizică Tehnică Iaşi , 1982.

[C8] COTAE,C., *Dielectric anisotropy in ferrofluids*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 39 (1983), 88-90.

[C9] COTAE,C., CĂLUGĂRU,G., *Magneto-dielectric properties of unpolar ferrofluids*, Czechoslovak Journal of Physics, B31 (1981) ,6, 639-643.

[D1] DIUPOVKIN,N.I., ORLOV,D.V., *Issledovanie elektriceskih svoistv magnitnîh jidkostei*. Magnitnîe jidkosti: naucinîe i prikladnîe issledovaniia (ed. E.F. Nogotov ş.a.), Akad.Nauk BSSR, Minsk, 1983, 26-32.

[D2] DUKHIN,S.S., SHILOV,V.N., *Dielectric phenomena and the double layer in disperse systems and polyelectrolytes*, Keter Publishing House, Jerusalem, 1974.

[D3] DE SABATA,I., COLŢEU,A., *Sur la théorie macroscopique des champs électrocinétiques distribués sur des surfaces*, Buletinul ştiinţific şi tehnic al Inst. Politehnic "Traian Vuia" Timişoara, seria Electrotehnică, 23 (1978), 2, 155-160.

[D4] DE SABATA,I., *Bazele electrotehnicii*, vol.I, Inst. Polit. Timişoara, 1980.

[D5] DE SABATA,I., FRÄNKEL,D., *Asupra formelor locale ale legilor electrodinamicii Maxwell-Hertz la frontiera dintre corpuri în mişcare*, Conferinţa Naţională de Electrotehnică şi Electroenergetică, Craiova 20-21 sept. 1984, vol.I -Bazele electrotehnicii. Probleme de cîmp, pg.33-42.

[D6] DUKHIN,S.S., SHILOV,V.N., *Kinetic aspects of electrochemistry of disperse systems*, Advances in Colloid and Interface Science, 13(1980), 153-195.

[D7] DE MUNCK,J.C., *The potential distribution in a layered isotropic spheroidal volume conductor*, Journal of Applied Physics, 64(1988), 2, 464-469.

[D8] DE LACEY,E.H.B., WHITE,L.R., *Dielectric response and conductivity of dilute suspensions of colloidal particles*, Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions II, 77(1981), 11, 2007-2039.

[D9] DERRICHE,O. ş.a., *Magnetodielectric response of a ferrofluid at low temperature*, Journal of Magnetism and Magnetic materials 102 (1991), 255-2

[E1] ESTRELA-LOPIS,V.R. ş.a., *Vzaimnaia poliarizaţiia v dublete ciastiţ pri ih proizvolnoi orientaţii otnositelno vektora poliia*, Kolloidnîi Jurnal, 48 (1986), 5, 988-993.

[E2] ESPURZ,A.ş.a., *Magnetically induced dielectric anisotropy in concentrated ferrofluids*, Journal of Physics - D: Applied Physics, 22 (1989), 1174-1178

[F1] FERTMAN, V. E., *Magnetic fluids guidebook : properties and applications*, Hemisphere Publ. Corp., New York, 1990.

[F2] FERTMAN, V. E., *Iz merenie koeffiţienta udelnoi elektro-provodnosti magnitnoi jidkosti*, Jurnal Tehniceskoi Fiziki, 51 (1982), 11, 2387-2388.

[F3] FRENKEL, J., *Kinetic theory of liquids*, Dover Publications Inc., New York, 1955.

[F4] FELDERHOF, B. U., JONES, R. B., *Effective dielectric constant of dilute polydisperse suspensions of spheres*, Zeitschrift der Physik, B62 (1986), 225-230.

[G1] GROSSE, C., BARCHINI, R., *On the permittivity of a suspension of charged spherical particles in an electrolyte*, Journal of Physics -D: Applied Physics, 91 (1986), 1113-1127.

[G2] GROSSE, C., FOSTER, K.R., *Permittivity of a suspension of charged spherical particles in electrolyte solution*, The Journal of Physical Chemistry, 91 (1987), 3073-3076.

[G3] GRANQVIST, C. G., BUHRMAN, R. A., *Ultrafine metal particles*, Journal of Applied Physics, 47 (1976), 5, 2200-2219.

[H1] HILL, N. E. ş.a., *Dielectric properties and molecular behaviour*, Van Nostrand Reinhold Co., London, 1969.

[H2] HOLZAPFEL, C. ş.a., *Rotation of cells in an alternating electric field: theory and experimental proof*, The Journal of Membrane Biology, 67 (1982), 13-26.

[I1] IANTOVSKI, E. I. ş.a., *Izmerenie dielektriceskoi proniţaemosti magnitnoi jidkosti v elektriceskom i magnitnom poliah*, Tezisî Dokladov-III Vsesoiuznoe Sovescianie po Fizike Magnitnîh Jidkostei, 23-25 sept. 1986, Stavropol, 125-126.

[J1] JONES, T. B. ş.a., *Multipolar interactions of dielectric spheres*, Journal of Electrostatics, 22 (1989), 231-244.

[K1] KAPLAN, B. Z., JACOBSON, D. M., *Electrical properties of magnetizable liquids*, Nature, 259 (1976), 654-656.

[L1] LANDAU, L. D., LIFŞIŢ, E. M., *Electrodinamica mediilor continue* (traducere din limba rusă), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968.

[L2] LYKLEMA, J. ş.a., *The relaxation of the double layer around colloidal particles and the low-frequency dielectric dispersion*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 143 (1983), 1-21.

[M1] MAILFERT, A. J., NAHOUNOU, B., *Dielectric behaviour of a ferrofluid subjected to a uniform magnetic field*, IEEE Transactions on Magnetics, 16(1980), 2, 254-257.

[M2] MÂNDRU, I., LECA, M., *Chimia macromoleculelor şi a coloizilor*, EDP, Bucureşti, 1977.

[M3] MÎNDRU, GH., RĂDULESCU, M. M., *Analiza numerică a cîmpului electromagnetic*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1986.

[M4] MEKIDECHE, M., BEROUAC, A., *Losses in dielectric liquids in linear and nonlinear modes of conduction*, Archiwum Elektrotechniki, 36 (1987), 93-96.

[N1] NIKITIN, L. V., TULINOV, A. A., *The odd magneto-optical effects in magnetic fluids*, IEEE Transactions on Magnetics 25(1989), 5, 3863-3865.

[O1] O'BRIEN, R. W., *The electrical conductivity of a dilute suspension of charged particles*, Journal of Colloid and Interface Science, 81(1981), 1, 234-248.

[O2] O'BRIEN, R. W., *The response of a colloidal suspension to an alternating electric field*, Advances in Colloid and Interface Science, 16(1982), 281-320.

[O3] O'BRIEN, R. W., *The high-frequency dielectric dispersion of a colloid*, Journal of Colloid and Interface Science, 113(1986), 1, 81-93.

[O4] O'GRADY, K., BRADBURY, A., *Particle size analysis in ferrofluids*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 39(1983), 91-94.

[P1] PIETRZYK, W., *Zachowanie sie sferoidy wydluzonej w jednorodnym polu elektrostatyczuym*, Archiwum Elektrotechniki, 35(1986), 2, 553-565.

[P2] PURCELL, E. M., *Electricitate şi magnetism*, (traducere din limba engleză), EDP, Bucureşti, 1982.

[P3] PEI-YING, XU ş.a., *Caracteristicile dielectrice ale ferofluidelor*, (în chineză), Acta Physica Sinica, 37 (1988), 7, 1192-1196.

[P4] PETRIKEVICI, A. U., RAIHER, Iu., *Relaxaţionîi dielektriceskii spektr magnitnoi jidkosti*, Tezisî Dokladov -III Vsesoiuznoe Sovescianie po Fizike Magnitnîh Jidkostei, 23-25 sept. 1986, Stavropol, pg. 84-85.

[P5] PISKOUNOV, N., *Calcul differentiel et integral*, vol. I, Editions Mir, Moscou, 1972.

[R1] RĂDULESCU, M. M., *Permitivitatea electrică a lichidelor magnetice*, Referat de doctorat, 1986.

[R2] RĂDULESCU, M. M., MICU, D., *Ecuaţii de tip Clausius-Mossotti pentru lichide magnetice*, Buletinul ştiinţific al Institutului Politehnic Cluj-Napoca, seria Electrotehnică-Energetică-Informatică, 29(1986), 44-48.

[R3] RĂDULESCU, M. M., *Metode experimentale de studiu al proprietăţilor electrice ale lichidelor magnetice*, Referat de doctorat, 1987.

[R4] RĂDULESCU,M.M. ş.a., *Studiul experimental al proprietăţilor electrice ale lichidelor magnetice pe bază de alcooli*, Contract de cercetare ştiinţifică nr.138/1987 între I.P.Cluj-Napoca şi I.P.Timişoara.

[R5] RĂDULESCU,M.M., *Tehnică de măsurare a permitivităţii dielectrice complexe a ferofluidelor*, Lucrările Simpozionului Naţional "Realizări şi perspective în domeniul traductoarelor pentru echipamente de măsură", Cluj-Napoca, 3-5 nov. 1988, 161-166.

[R6] RĂDULESCU,M.M., *Mecanismele electroconducţiei şi polarizării ferofluidelor cu particule de magnetită în petrol*, Seminarul Tehnico Ştiinţific "Lichidele magnetice -baza unor tehnologii de vîrf", Timişoara, 21-22 oct. 1988.

[R7] RĂDULESCU,M.M. ş.a., *Cercetări asupra proprietăţilor electrice ale unor tipuri de fluide magnetice*, Contract de cercetare ştiinţifică nr.104/1989 între I.P. Cluj-Napoca şi I.P. Timişoara.

[R8] RĂDULESCU,M.M., *Low-frequency dielectric losses in ferrofluids containing magnetite particles in kerosene*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 85 (1990), 144-146.

[R9] RĂDULESCU,M.M., *Low-frequency dielectric dispersion of surfacted ferrofluids containing anisometric colloidal particles*, Lucrare prezentată la 6th. International Conference on Magnetic Fluids, Paris 20-24 iulie, 1992.

[R10] RĂDULESCU,M.M., *Permanent-magnet field problems in ferrohydrostatics*, Lucrare prezentată la Seminarul ştiinţific al Departamentului de Inginerie Electrică, Università di Pavia, 8 martie, 1991.

[R11] RĂDULEŢ,R., *Bazele electrotehnicii*. Probleme, vol.I, EDP Bucureşti, 1981.

[R12] RAIKHER,Yu.L., PETRIKEVICH,A.V., *Permittivity of a magnetic fluid*, Magnetohydrodynamics, 23(1987), 2, 158-165.

[R13] REYNOLDS,J.A., HOUGH,J.M. *Formulae for dielectric constant of mixtures*, The Procedings of the Physical Society, B 70(1957), 8, 769-775.

[R14] ROCCHICCIOLI- DELTCHEFF,C. ş.a., *Surfacted ferrofluids: interactions at the surfactant-magnetic iron oxide interface*, Journal of Chemical Research (S), 1987 5, 126-127.

[R15] ROSENSWEIG,R.E., *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.

[R16] ROST,A., *Messung dielektrischer Stoffeigenschaften*, Akademie-Verlag, Berlin, 1978.

[S1] SAVINI, A. ş.a., *Measurement of permittivity through ponderomotive force determination*, Proceedings IEE, 125(1978), 9, 905-908.

[S2] STRATTON, J. A., *Electromagnetic theory*, McGraw-Hill, New York, 1941.

[S3] SCHWARZ, G., *A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution*, The Journal of Physical Chemistry, 66 (1962), 12, 2636-2642.

[S4] SCHWARZ, G., *On the orientation of nonspherical particles in an alternating electrical field*, The Journal of Chemical Physics, 43(1965), 10, 3562-3569.

[S5] SMOLEANSKI, M. L., *Tabele de integrale nedefinite* (traducere din limba rusă), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972.

[S6] SANCHO, M. ş.a., *Multipole interaction between dielectric particles*, Journal of Electrostatics, 21(1988), 135-144.

[S7] **SHIKHMURZAEV, Yu.D.**, *On AC electrodynamic properties of magnetic fluids*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 87 (1990), 387-393.

[T1] TAMM, I. E., *Fundamentals of the theory of electricity*, Mir Publishers, Moscow, 1979, ch.2.

[T2] TIMOTIN, A., ş.a., *Lecţii de bazele electrotehnicii*, EDP, Bucureşti, 1970.

[T3] TAREEV, B., *Physics of dielectric materials*, Mir Publishers, Moscow, 1975.

[T4] TIMOTIN, A., *Procese de conducţie ionică*, Electrotehnică, Electronică şi Automatică- Informatică şi Electronică, 28(1984), 4, 130-139.

[V1] VAN VLECK, J. H., *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford 1965.

[V2] VAN DE VEN, T. G. M., BALOCH, M. K., *Frequency dependence of electrically induced alignment of anisometric colloidal particles*, Journal of Colloidal and Interface Science, 136(1990), 2, 494-508.

[Z1] ZUBKO, V. I., SULOEVA, L. V., *Primenenie metoda dielektriceskoi spectroskopii dlia diagnostiki magnetnîh jidkostei*, Tezisî Dokladov - III Vsesoiuznoe Sovescianie po Fizike Magnitnîh Jidkostei, 23-25 sept., 1986, Stavropol, 52-53.

[Z2] ZUBKO, V. I. ş.a., *Electrical properties of magnetic fluids* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 85 (1990), 151-153.