

Релаксационные явления в разбавленных, заряженных растворах

Б. Тимофеев⁺, В. Шикин^{*1)}⁺Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии
имени почетного академика Н. Ф. Гамалеи, 123098 Москва, Россия^{*}Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела
имени Ю. А. Осипяна РАН (ИФТТ РАН), 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 7 августа 2024 г.

После переработки 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 28 октября 2024 г.

Импедансная диагностика регулярно присутствует в изучении транспортных явлений проводящих сред разной мерности. Общей причиной, заставляющей прибегать к *ac*-усложнениям на фоне сравнительно простых методических возможностей *dc*-режима, является желание исключить влияние на вольт-амперную характеристику контактных явлений, сопутствующих *dc*-измерениям. Анализ деталей релаксационных явлений в электролитах с линейной по плотности n_d легирующей примеси электрогидродинамикой предлагается в данной работе.

Показано, что требование линейности по n_d электрогидродинамики разбавленных растворов не может выполняться с использованием известной теории проводимости электролитов Дебая–Хюккеля–Онсагера. Предложена ее линейная альтернатива с привлечением основных положений теории транспорта в мелко дисперсных двухфазных системах, именуемой в литературе формализмом Максвелла. Отмечены возникающие при этом согласованные возможности трактовать наблюдаемое время релаксации τ_c в форме $\tau_c \simeq RC$. Здесь R – сопротивление объемной части ячейки с электролитом в терминах формализма Максвелла, C – электролитические емкости переходных областей металл-электролит, возникающие на ее управляющих электродах. Обсуждаются примеры успешного использования RC согласованной *ac*-диагностики.

DOI: 10.31857/S0370274X24120096, EDN: BVYRPF

Хорошо известно, что транспортные *dc*-измерения в проводящих средах разной природы мало эффективны (мешают экранирующие свойства проводников (в частности электролитов), см. содержательную, частично обзорную работу [1]). Более последовательна *ac*-диагностика электролитов с выявлением свойств различных времен релаксации τ_c , чему, собственно, и посвящена работа [1].

На деле постановка задачи о релаксации содержит ряд требований, удовлетворение которым проблематично. Формализм [1] нуждается в линейном по плотности n_d легирующей примеси законе Ома. Линейную электрогидродинамику, используемую авторами [1], принято называть симметричной, бинарной (1 : 1) версией теории. Она содержит важные для электролитов эффекты экранирования проводящей средой внешних возмущений, но оставляет без внимания возможность экранировки центрально-симметричных полей каждого из ионов коллективной реакцией окружающих его заряженных соседей. Кроме того, этот формализм игнорирует собствен-

ную проводимость разбавленных растворов, фактор, заметно влияющий на конечные результаты.

Популярная модификация теории, учитывающая кулоновское взаимодействие ионов между собой, содержится в работах Дебая–Хюккеля–Онсагера [2–4] (см. основные руководства по тематике [5–11]). В этом варианте теории подвижность ионов $\zeta_{\pm}(n_d)$, участвующих в формировании потоков заряженных частиц, начинает зависеть от n_d (подробнее см. ниже, формула (10)). Как следствие, закон Ома для плотности тока $\mathbf{j}$ в форме $\mathbf{j}_{\pm} = \pm e n_d \zeta_{\pm}(n_d) \mathbf{E}$ не может быть линейной функцией n_d и, к сожалению, непригоден для нужд теории [1].

Существующее положение дел дает возможность согласованно разобраться с возникающими к *ac*-диагностике вопросами. Детали ответов представлены в данной работе.

А. Микроскопическим по отношению к задачам о релаксации в заряженных средах считается анализ системы уравнений, содержащей гидродинамическое уравнение неразрывности, закон Ома для плотности тока $\mathbf{j}_{\pm}$ в электрохимическом представлении

$$e\mathbf{j}_{\pm} + \text{div}\mathbf{j}_{\pm} = 0, \quad |e|\mathbf{j}_{\pm} = \sigma_{\pm}\nabla\mu_{\pm}, \quad (1)$$

¹⁾e-mail: shikin@issp.ac.ru

и уравнение Пуассона, связывающее локальные значения электропотенциала φ с плотностью подвижных зарядов $n_{\pm}$ в этой же области. Здесь: $\sigma_{\pm}$ – проводимости подвижных заряженных компонент электролита, $\mu_{\pm}(n_{\pm}, \varphi)$ – явный вид электрохимического потенциала.

Конечные результаты [1], следующие из (1) для заряда $q(t)$, нормированного удобным для авторов [1] способом (указано в подписи к рис. 1), со ступенча-

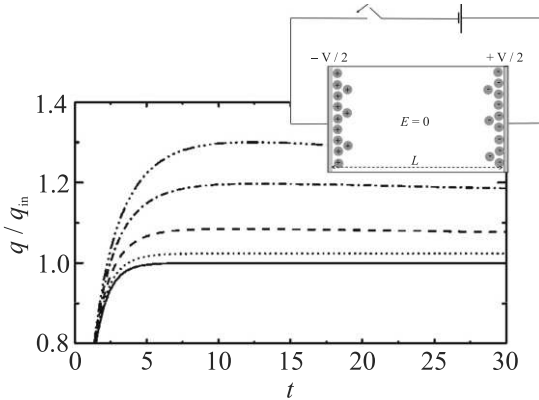


Рис. 1. (Цветной онлайн) Безразмерные значения аккумуляционного заряда $q(t)/q_{\text{in}}$ в единицах $2zeC_0L$ (e – единичный заряд, z – число зарядов на отдельном ионе, C_0 – концентрация легирующей примеси, L – размеры кюветы в нормальном управляющем электродам направлении) в функции от безразмерного времени $t = t/\tau_c$ для ячейки с “запертыми электродами” из [1]. Определение τ_c см. (2). Численные результаты для $q(t)$ при разных значениях $v = eV_g/T$ управляющего напряжения V_g : $v = 1$ (dot); $v = 2$ (dash); $v = 3$ (dot-dash); $v = 4$ (dot-dot-dot-dash) – сравниваются с линейной в смысле [1] кинетикой $q_{\text{in}}(t)$ (формализм линейен, если $\lambda_D/L \rightarrow 0$, где λ_D – дебаевская длина данного легированного электролита; в расчетах для рис. 1 $\lambda_D/L = 0.05$). На вставке, модельная схема, получившая название “ячейка с запертыми электродами”. Вся электрогидродинамика здесь реализуется в объеме кюветы между управляющими электродами. Полагается, что внешнее оформление измерительной ячейки (как это сделано на рис. 2) мало существенно. Схематически обозначены зоны с образованием аккумуляционных слоев

тым по времени возбуждением на обкладках управляющего конденсатора ячейки рис. 1 с “запертыми концами” (см. вставку к рис. 1) собраны на рис. 1. Они говорят о том, что в интересующем нас пределе массивной жидкости ($\lambda_D/L \ll 1$, λ_D – длина Дебая для данного электролита, L – размеры плоской кюветы в направлении возмущающего электрического поля) функция $q(t/\tau_c)$ начинается с нуля, монотонна

во времени, содержит одно время релаксации τ_c (2) и в области $t \geq \tau_c$ ведет себя экспоненциально

$$\tau_c \simeq \lambda_D L / D_{\pm}, \quad \lambda_D^2 = \frac{\epsilon T}{2z^2 e^2 n_d}, \quad \zeta_{\pm} = |e| D_{\pm} / T, \quad (2)$$

$$\delta q(t > \tau_c) = [q_{\infty} - q(t \geq \tau_c)] \propto \exp(-t/\tau_c). \quad (3)$$

Здесь q_{∞} – асимптотика $q(t)$ в области $t \gg \tau_c$, ϵ – диэлектрическая постоянная электролита (точнее, ее независимая от плотности $n_{\pm}$ часть), T – температура в энергетических единицах, $D_{\pm}$ – коэффициенты диффузии в системе $\pm$ – ионов электролита, $\zeta_{\pm}$ – их подвижность, связанная с $D_{\pm}$ соотношением Эйнштейна, z – количество элементарных зарядов на отдельном ионе.

Авторы [1] объясняют происхождение времени τ_c следующими оценками: $\tau_c = \sqrt{\tau_L \tau_D}$; $\tau_L = L^2/D$ – характерное диффузионное время на расстоянии L между управляющими электродами; $\tau_D = \lambda_D^2/D$ – характерное время формирования аккумуляционного слоя.

Отметим также следующую из данных рис. 1 и качественно важную для верификации следствий формализма [1] зависимость времени τ_c от амплитуды V_g возбуждающего поля.

Согласно определению τ_c (3), интересующие нас данные относительно свойств $D_{\pm}$ (читай, проводимости $\sigma_{\pm}$) возникают в связке с деталями задачи, формирующими длину экранирования λ_D . Другими словами, одних измерений вида рис. 1 недостаточно для определения свойств $D_{\pm}$ в ac -режиме. Нужна независимая информация относительно λ_D , экспериментальная, либо расчетная! При этом следует иметь в виду уточнения относительно свойств экранирующей длины $\lambda_0 \neq \lambda_D$ в разбавленных электролитах, возникшие в последнее время (см. [12]).

Базисная в приложениях процедура выделения времени τ_c из экспериментальных данных относительно $Q(t)$ не реализована пока сообществом из обзоров [1, 13–15] ни в качестве проверочной к выводам теории [1], ни в изучении свойств каких-либо реальных разбавленных растворов (точнее, нам такие работы неизвестны). В этой связи обращают на себя внимание эксперименты [16] с использованием в качестве ячейки с “запертыми концами” (терминология [1]) RC -цепочки с участием стандартного электролитического конденсатора (2×1500 мкФ, 35 В).

Схема модельной ячейки из [16], содержащей электролитический конденсатор C_d и калиброванные внешние сопротивления R_i , мешающие (в том числе) появлению больших токов на ранних стадиях процесса релаксации, представлена на рис. 2. В отличие

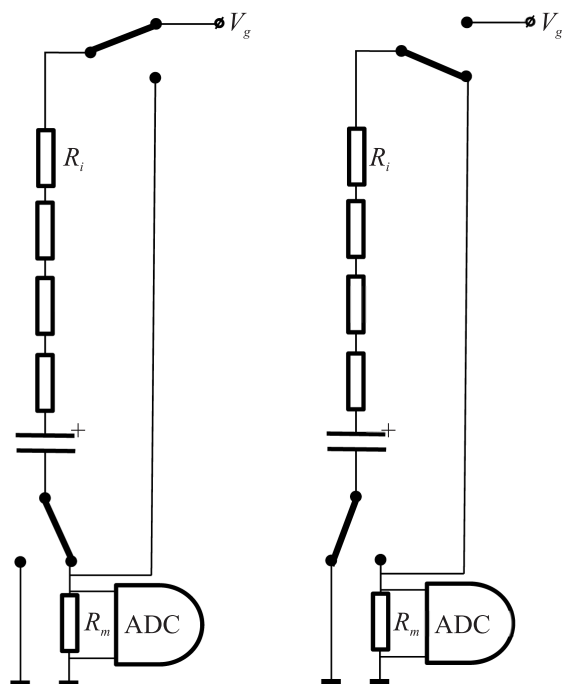


Рис. 2. Схема RC цепочки, реализованная с участием электролитического конденсатора C_d типа ЕСАР (K50-35) и калиброванных внешних сопротивлений R_i – прецизионных резисторов типа C2-29 (высокоточные, с малым температурным коэффициентом сопротивления) для измерения константы RC методом закорачивания соответствующих резисторов. Левая часть схемы отвечает зарядке емкости C_d от источника напряжения V_g . Правая часть – ее разрядке (перебросом контактов заряд уходит на “землю”). Зависящие от времени значения полного заряда $Q(t)$ на пластинах конденсатора вычисляются с использованием данных о протекании тока через эталонное сопротивление $R_m = 24.9$ Ом и последующей их ADC (Analog-to-Digital Converter) обработкой (пояснения к аббревиатуре – в тексте работы [16]). Полученные на этом пути величины $Q(t)$, представлены на рис. 3. Наблюдаемый гистерезис данных в цикле “зарядка–разрядка” незначителен (масштабы разброса иллюстрируются данными рис. 3)

от идеализированной ячейки рис. 1, схема рис. 2 дает возможность проследить за влиянием внешнего оформления кюветы с электролитом на формирование времени τ_c .

Поведение заряда $Q_i(t)$ в экспериментах с ячейкой рис. 2 при варьировании величины V_g представлено на рис. 3. Сравнение данных для $Q_i(t)$ рис. 1 и 3 показывает, что внешние условия влияют на локальное поведение интересующей нас функции, оставляя открытым вопрос о существовании понятия времени τ_c (3). Нужны дополнительные усилия в освоении информации рис. 3.

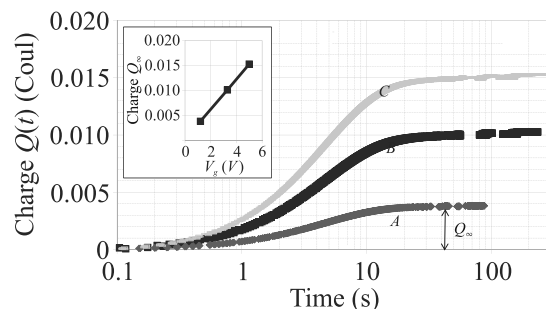


Рис. 3. (Цветной онлайн) Заряды $Q_i(t)$ в ячейке рис. 2 при ступенчатом нагружении конденсатора разными по величине напряжениями: (a) – $V_g = 1.2$ В; (b) – $V_g = 3.3$ В; (c) – $V_g = 5.0$ В (индекс i поясняет принадлежность $Q_i(t)$ данному значению V_g^i). Сопротивление внешней цепи – 1592.9 Ом. По оси ординат – заряд $Q_i(t)$ в Кулонах; вдоль абсциссы время в секундах с логарифмической шкалой. Каждая линия $Q_i(t)$ при фиксированном постоянном напряжении V_g регистрировалась 4 раза в 2 цикла заряд/разряд. В результате точки на графиках принадлежат всем 4-м кривым. При этом гистерезис характеристик в цикле заряд/разряд не наблюдался. Вертикальными стрелками поясняется определение Q_i^∞ , используемое по тексту для обезразмеривания. Кроме того, на вставке приведена зависимость $Q_i^\infty(V_g)$, подчеркивающая линейность по V_g рассматриваемых процессов релаксации (нелинейные эффекты начинаются для данного типа конденсаторов в области $V_g > 10$ В)

Обработка данных $Q_i(V_g^i, t)$ рис. 3 в координатах $(\ln[1 - q_i(t)], t)$ (наводящие соображения стимулируются формой асимптотики (3)) при управляющем напряжении $V_g^1 = 1.2$ В предлагается на рис. 4. Значения внешних сопротивлений R_i : а) – квадраты, $R_1 = 1592.9$; б) – ромбы, $R_2 = 1260.9$; в) – звезды, $R_3 = 928.9$; д) – треугольники, $R_4 = 569.9$.

Графики указывают на формирование двух режимов с “уплощениями”, отвечающими релаксационному поведению $Q_i(V_g^i, t)$. Сценарий с использованием закона Ома в силовом приближении имеет место в зоне “1” и в данной работе подробно не обсуждается (детали см. [16]). Вариант с использованием закона Ома в электрохимическом представлении (1) – в зоне “2”. Параметры уплощений получены обработкой линейных частей графиков с использованием асимптотики (2) и численной процедуры определения производных (подробности в тексте [16]). Соответствующие числа (среди них данные относительно $\tau_c^{(1,2)}$ (с)) приведены ниже в табл. 1.

Совокупность графиков $\ln[1 - q_i(t)]$ с формированием режимов: “1” и “2” – при управляющем напряжении $V_g^{(2)} = 3.3$ В – собрана на рис. 5. Обозначения

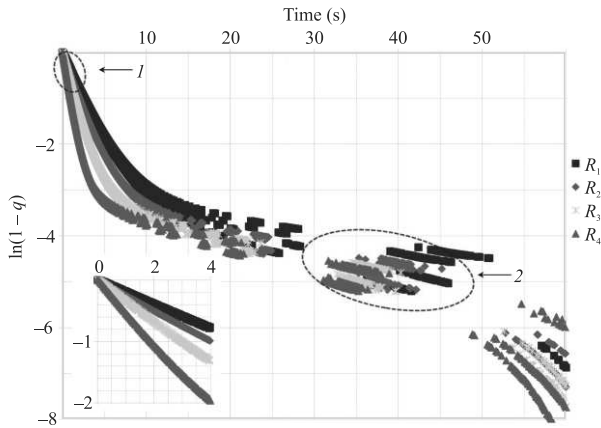


Рис. 4. (Цветной онлайн) Графики $Q_1(V_g^1, t)$ рис. 3 в координатах $(\ln[1 - q_1(t)], t)$ при управляющем напряжении $V_g^{(1)} = 1.2$ В. $q_1(t) = Q_1(V_g^{(1)}, t)/Q_\infty(V_g)$. Кривые демонстрируют формирование двух режимов: зоны “1” и “2” – допускающих введение понятия экспоненциального времени релаксации вида (3). Второй из них слабо зависит от деталей внешнего оформления ячейки рис. 2 и может быть использован для определения времени τ_c

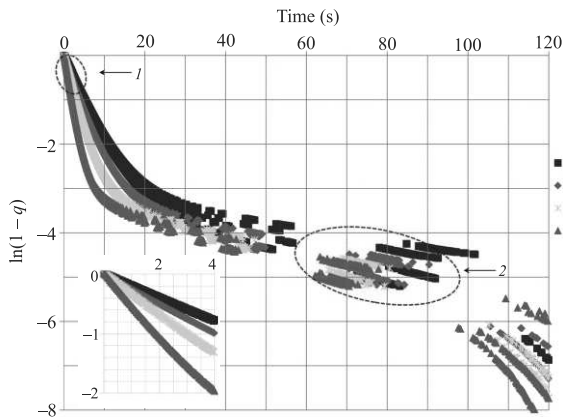


Рис. 5. (Цветной онлайн) Серия графиков $\ln[1 - q_2(t)]$ с формированием режимов: “1” and “2” – в условиях $V_g^{(2)} = 3.3$ В. Вставка поясняет детали образования зоны “1” (аналогично процессам на рис. 4). Эпицентр зоны “2” ориентирован на перевальные точки, в которых d^2Q_2/dt^2 меняет знак

точек с внешними сопротивлениями R_i аналогичны рис. 4. Вставка поясняет детали зоны “1” (аналогично рис. 3). Эпицентр зоны “2” ориентирован на перевальные точки, в которых d^2Q_2/dt^2 меняет знак. Данные относительно $\tau_c^{(3.3)}$ (с) приведены в табл. 1.

В этой таблице представлена сводка чисел при обработке данных рис. 4 и 5, отвечающих разным значениям управляющих напряжений: $V_g = 1.2$ В и $V_g = 3.3$ В. Первая строка – значения внешних сопротивлений R_i в Омах, используемых при записи

Таблица 1. $V_g^{(1)} = 1.2$ В; $V_g^{(2)} = 3.3$ В

R_i (Ом)	569.9	928.9	1200.9	592.9
$\tau_c^{(1.2)}$ (с)	17.4	14.8	14.2	15.6
$\tau_c^{(3.3)}$ (с)	43.7	44.7	45.8	51.5

$Q_i(t)$. Вторая и третья горизонтали – времена τ_c , следующие из анализа наклонов плато в режиме “2”. Эти времена не должны зависеть от R_i (эксперимент [16] подтверждает такую независимость) и, согласно расчетам [1], растут с увеличением V_g (что, судя по данным рис. 4, 5, также качественно верно).

Резюмируя, релаксационная теория [1] свойств ячейки рис. 1, заполненной (1 : 1) электролитом в режиме с $\theta(t)$ накачкой, находит свое подтверждение в модельных экспериментах с электролитическим конденсатором, интегрированным в импедансную цепь рис. 2. Показано, что время релаксации τ_c со сложной структурой (2), действительно, существует. С этой целью следует привлекать информацию, возникающую в зонах “2” графиков рис. 4 и 5. Оправданы импедансные упрощения, используемые авторами [1] для описания свойств ячейки с “запертыми концами”. Становится понятной логика привлечения импедансного RC -языка, традиционно используемого ac -диагностикой разбавленных электролитов в задачах с периодической накачкой. Все известные RC -методики: (5), (7), (9) – имеют своей основой уравнение (4). Но лишь одна из них, за номером (5), согласована с выводами микротехники (1)–(3), использующей в своих выкладках $V_g\theta(t)$ – возбуждающий потенциал. Переход к периодической накачке нетривиален с формальной точки зрения и пока не исследован на микроуровне. Тем не менее, имеющиеся экспериментальные данные подтверждают эффективность методик (7), (9). Вопрос модифицируется. Пока нельзя утверждать, что разные методики дают “на выходе” одинаковые значения RC .

В. Свойства функции $Q(t)$ рис. 1 успешно мажорируются зависимостью $Q(t)$, полученной решением (5) уравнения (4) в условиях $V_g(t) = V_g\theta(t)$.

$$R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C_0} = V_g(t), \quad C_0 \simeq S/\lambda^*. \quad (4)$$

Если $V_g(t) = V_g\theta(t)$

$$Q(t) = C_0 V_g [1 - \exp(-t/\tau_{rc})], \quad Q(0) = 0, \quad \tau_{rc} = RC_0, \quad \lambda^* \ll L. \quad (5)$$

Здесь R – сопротивление объемной части ячейки с электролитом, C_0 – статическая электролитическая емкость на границах металл–электролит,

S имеет смысл площади контактирующих электродов в плоско-параллельной геометрии, λ^* – эффективная длина экранирования на границах металл–электролит (в общем случае $\lambda^* \neq \lambda_D$).

Феноменологическое уравнение для $Q(t)$ (4) известно со времен Гоу (1909), (1910) and Шарпан (1913) (ретроспективные детали см. в [1]), реально способствуя введению характерного времени $\tau_{rc} = RC$ (лишь в такой комбинации проводимость электролита $\sigma \propto R^{-1}$ доступна измерениям в *ас*-режиме). Разница между (1) и (4) заключается в модельном предположении о существовании емкости C_0 (4) на всем временном интервале, включая начальную стадию возмущения $V_g(t) = V_g\theta(t)$. В этом пределе за правильным поведением $Q(t)$ можно следить лишь с помощью уравнений (1). Формализм из [1] для того и привлечен к решению задачи (1), чтобы “на выходе” в области $t \geq \tau_c$ получить ответ на вопрос, имеется ли единое характерное время τ_c , наличие которого доступно наблюдениям? Ответ (3) для τ_c оказывается положительным, и в этом – залог возможностей использования релаксационных процессов (1), (2) в задаче о релаксационных процессах в электролитах. Очень кстати и совпадение масштабов времен τ_c из (3) и $\tau_{rc} = RC$ из (5).

$$\tau_c/\tau_{rc} = 1. \quad (6)$$

Это утверждение специально отмечено авторами [1], хотя настаивать на численном коэффициенте $\simeq 1$ в оценке (6) нет оснований. Естественно, проверка (6) имеет отношение в полной мере лишь к задаче (5) с $V_g(t) = V_g\theta(t)$ накачкой.

Измерения рис. 4, 5, а также формулы (5) ясно показывают, где, на какой стадии сложного процесса релаксации нагляднее всего извлекать информацию относительно времени τ_c . Речь идет о его приближении к стационару (3), $Q(t) \rightarrow Q_\infty$. Что касается феноменологии (4), (5), она говорит об экспоненциальном затухании $\delta Q(t)$ на всей временной оси.

Продолжая тему, популярны *ас*-методики с использованием периодической накачки. Вариант с полем в форме $V_g(t) = V_g \exp(i\omega t)$ дает

$$i\omega\tau_{rc}Q_0 + Q_0 = C_0V_g, \text{ или, } Q_0(\omega) = \frac{C_0V_g}{1+i\omega\tau_{rc}}, \quad (7)$$

$$\text{Im } Q_0(\omega) \propto \frac{\omega\tau_{rc}}{1+\omega^2\tau_{rc}^2}.$$

Экстремум мнимой части $\text{Im } Q_0(\omega)$ по частоте находится в точке $\omega_{\max}\tau_{rc} = 1$. Как и в (5), вариант определения τ_{rc} в задаче с периодической накачкой дает информацию относительно комбинации $\tau_{rc} = RC$.

Возможна альтернатива сценарию (7) с использованием фазовых соотношений между $V(t)$ и $J(t)$.

Если $V(t) = V_g \cos(\omega t)$, соответствующий ток $J(t)$ равен

$$J(t) = \frac{U_0 \cos(\omega t - \theta)}{\sqrt{R^2 + \omega^{-2}C^{-2}}}. \quad (8)$$

Существуют приборы, способные измерять согласованно мнимую и вещественную части импеданса. Как следствие имеем следующее определение для сдвига фаз $\tan \theta$ между током $J(t)$ и управляющим напряжением $V(t)$

$$\tan \theta(\omega) = 1/(\omega RC). \quad (9)$$

Измеряя $\theta(\omega)$ и представляя $-\tan \theta(\omega)$ в функции $1/\omega$, можно выделить RC -комбинацию из имеющихся данных (9). Как и в (5), (7) обработка (9) дает информацию об RC -комбинации.

Очевидная привлекательность методик (7), (9) (примеры их использования обсуждаются ниже) на фоне более громоздкого способа (5) нивелируется отсутствием микроскопической поддержки уровня [1] феноменологии (4), (5) в условиях $\theta(t)$ накачки. Задача (1) с периодической накачкой пока не решена.

Важное, отмеченное во Введении, замечание касается реальных свойств проводимости электролита. Электрогидродинамика [1] в рамках (1) подтверждает существование уравнения (4) при условии, что проводимость $\sigma_\pm$ ионов электролита является линейной функцией их плотности $n_\pm$ (иначе не работает вторая из формул (1), следующая из правил Эйнштейна). Теория Дебая, Хюккеля, Онсагера [2–4] устроена сложнее. В самом деле, проводимость $\sigma_\pm = e_\pm n_\pm \zeta_\pm$, где $\zeta_\pm$ – подвижность свободных носителей заряда, содержащая две поправки: релаксационную и электрофоретическую – к своему базовому значению, зависящие от плотности $n_\pm$. Вторая из них ζ_{ef} , более простая по структуре, одинакова для ионов всех сортов и равна (формула (20.29) из [11])

$$\zeta_{ef} = -1.(6\pi\eta\lambda_D). \quad (10)$$

Здесь η – динамическая вязкость жидкости, λ_D – длина Дебая. Эта длина уменьшается с ростом n_d , что и определяет общее падение проводимости электролита с увеличением степени его легирования.

Возвращаясь к формуле (4), полезно отметить, что влияние плотности легирующей примеси на подвижность ионов должно сопровождаться появлением зависимости $R(Q)$. Уравнение (4) становится нелинейным, что должно качественно отражаться на структуре его решения. Вместо экспоненциального (5), оно может оказаться частично степенным (см. к примеру, комментарии в [17] о свойствах нелинейных релаксационных уравнений). Такая модифика-

ция доступна наблюдениям. По этой причине исследование свойств асимптотики $\delta Q(t \geq \tau_{rc})$, наряду с определением свойств τ_{rc} , позволяет судить о степени линейности уравнения (4).

С. Наличие в семействе графиков рис. 4, 5 указаний на линейность в поведении проводимости исследуемого электролита стимулирует поиски альтернативы механизму переноса зарядов по Дебаю–Хюккелю–Онсагеру [2–4]. Подходящий сценарий со ссылкой на работы Максвелла намечается с использованием аналогии между транспортными свойствами разбавленных двухфазных смесей и аналогичных характеристик для сред, заполненных нейтральными (суспензии), либо заряженными (электролиты) нанообразованиями.

Проводимость $\sigma(\phi)$ мелкодисперсных двухфазных смесей определяется формулами Максвелла [18]

$$\frac{\sigma(\phi)}{\sigma_0} = 1 + \frac{3(\sigma_{\odot}/\sigma_0 - 1)\phi}{\sigma_{\odot}/\sigma_0 + 2 - (\sigma_{\odot}/\sigma_0 - 1)\phi}, \quad \phi = n_{\odot}R_0^3 \leq 1, \quad (11)$$

где $\sigma_{\odot}$ – эффективная проводимость включения, σ_0 – проводимость исходной *basic liquid* (вода, спирты), ϕ – безразмерная плотность (*volume fraction*) для смеси двух фаз с одинаковым типом подвижных носителей заряда, затравочный радиус R_0 обозначен на рис. 6.

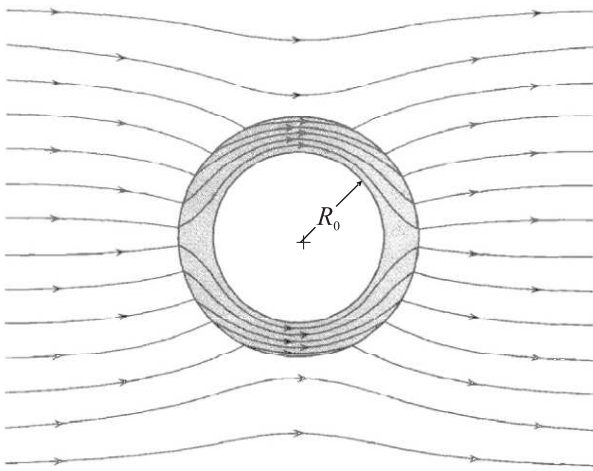


Рис. 6. Схема линий тока при обтекании ионами сферической суспензии радиуса R_0 . Задача решается с использованием уравнений: $\text{div } \mathbf{j} = 0$; $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ – и граничных условий, отвечающих сшивке нормальных компонент тока на границах сфер с разными значениями проводимости, т.е. $j_{\perp}^{(1)} = j_{\perp}^{(2)}$

При выводе формулы (11), справедливой в линейной области $\phi \ll 1$, полагается, что с включением внешнего поля нанокластеры остаются непо-

движными. Их присутствие искажает линии тока *basic liquid* (для наглядности см. рис. 6). Это обстоятельство влияет на эффективную проводимость $\sigma(\phi)$ (11). Нелинейность по ϕ общей формулы (11) в пределе $\phi \rightarrow 1$ имеет символическое происхождение (отношение $\sigma(\phi)/\sigma_0$ построено таким образом, чтобы оно стремилось к единице при $\phi \rightarrow 1$).

Топография линий тока рис. 6 имеет отношение к нанокластерам разной природы. В случае фазовых вкраплений в виде сферических включений шуба (серая зона) занимает весь объем каждой из сфер. Мелкие (однозарядные) примеси радиуса $R_0 \simeq R_{\text{Bohr}}$ окружены экранирующей шубой с повышенной плотностью противоионов, что на языке Максвелла эквивалентно фазовому вкраплению с повышенной проводимостью. Для популярных многозарядных образований (так называемые *DLVO*-коллоиды; аббревиатура складывается из инициалов авторов оригинальных работ [19, 20]) радиус R_0 центрального заряженного ядра заметно превосходит радиус Бора R_{Bohr} ($R_0 \gg R_{\text{Bohr}}$). Затравка окружена шаровым экранирующим слоем толщины λ_0 с возможными вариантами: $R_0 \geq \lambda_0$, либо $R_0 \leq \lambda_0$. Внутри хорошо проводящего слоя плотность противоионов повышена (превышает объемную), и, как следствие, $\sigma_{\odot}/\sigma_0 > 1$. В случае суспензий центральная часть нанокластера (диэлектрик, либо металл радиуса R_0) лишены ионной проводимости. Но на границах этих гранул имеют место силы изображения электростатического происхождения. Как следствие, диэлектрические наносуспензии окружены шубой с недостатком собственных ионов растворителя, так что $\sigma_{\odot}/\sigma_0 < 1$. А металлические гранулы, притягивая к себе ионы растворителя, имеют эффективную проводимость $\sigma_{\odot}/\sigma_0 > 1$.

В области малых $\phi \ll 1$ добавка $[\sigma(\phi) - \sigma_0]$ к проводимости основной жидкости линейна по ϕ . Эти, привлекательные для теории детали в поведении $\sigma(\phi)$, естественно, следуют из общей формулы (10), а в предельных случаях полезны и самостоятельно. Так, если $\sigma_{\odot}/\sigma_0 \rightarrow \infty$

$$\frac{\sigma(\phi)}{\sigma_0} \Big|_{\max} \leq (1 + 3\phi). \quad (12)$$

В противном случае $\sigma_{\odot}/\sigma_0 \rightarrow 0$

$$\frac{\sigma(\phi)}{\sigma_0} \Big|_{\min} \geq (1 - 3\phi/2). \quad (13)$$

Прямая связь формализма Максвелла с транспортом в электролитах, на первый взгляд, не рассматривается. В электролитах речь идет о движении зарядов под действием однородного внешнего поля,

без проблем создаваемого в объеме проводящей среды. Транспорт по Максвеллу имеет дело с влиянием нейтральных включений конечной объемной плотности на проводимость σ_0 собственного электролита (механизм влияния схематически изображен на рис. 6). Задачи перекрываются между собой, если принять во внимание экранирующие свойства собственного электролита. В этом случае каждый примесный заряд, возникающий в растворе за счет диссоциации легирующей примеси, должен экранироваться ионами собственного электролита. Как следствие, пробный заряд превращается в нейтральное образование, схематически изображенное на рис. 6.

Процессы нейтрализации ионов, возникающих при диссоциации легирующей примеси, обнаруживают себя разными способами. Напомним результаты [21, 22] о поведении пробных зарядов вблизи границы раздела двух сред с разными значениями диэлектрической постоянной, структуру *DLVO*-коллоидов в объеме разбавленного электролита и на границе металл–электролит [23, 24], а также прямые расчеты проводимости по Максвеллу для разбавленных коллоидных растворов [25, 26].

В случае [21, 22] речь идет о закономерности $F_{\text{wos}}(z)$

$$F_{\text{wos}}(z) \simeq F_{\epsilon}(z) \exp(-2z/\lambda_0),$$

$$F_{\epsilon}(z) = \frac{q^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)z^2}, \quad (14)$$

обнаруженной авторами отмеченных работ. Здесь $F_{\epsilon}(z)$ – классическая сила изображения для пробного, точечного заряда q [27]. λ_0 – эффективная длина экранирования. Величины ϵ_i отвечают значениям диэлектрических постоянных контактирующих сред. λ_0 – эффективная длина экранирования. Очевидно, заряд q , проявляя себя классически в зоне $z < \lambda_0$, самоэкранируется от взаимодействия с границей (и вообще, от своего ближайшего окружения, свойство, характерное для среды с проводимостью по Максвеллу) на расстояниях $z > \lambda_0$. Силы $F_{\text{wos}}(z)$ эффективно проявляют себя в задаче о свойствах поверхностного натяжения на границе вакуум–электролит, заметно перенормируя его значение [28].

Перефразируем результат (14) для нужд *DLVO* кластерной электростатики [23, 24]. Эти интегрально нейтральные образования (типичный *DLVO*-коллоид радиуса R_0 имеет заряженное до значений $Q = Ze$, $Z \gg 1$ ядро, полностью экранированное противоионами собственного электролита), приближаясь к границе раздела из объема электролита, должны приобретать конечный заряд, “оголяясь” частично

до состояния $Q_* = Z^*e \ll Q$ в меру $R_0 \gg \lambda_0$. Семейство *DLVO*-коллоидов, осевшее на границе металл–электролит, изображено на рис. 7.

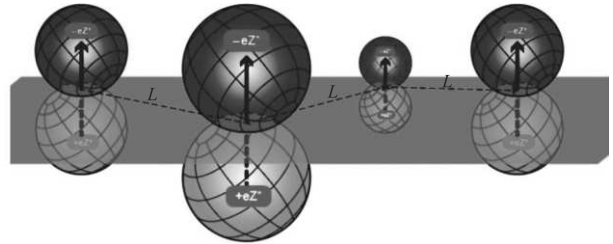


Рис. 7. (Цветной онлайн) *DLVO*-коллоиды вблизи границы металл–электролит. Эти нейтральные, сферически симметричные в объеме электролита образования (см. рис. 6), соприкасаясь с границей (голубая плоскость) приобретают конечный заряд $Q_* = Z^*e \ll Q = Ze$, $Z \gg 1$ в меру $R_0 \gg \lambda_0$. Вместе с зарядами изображений: $Q_*^- = Q_*^+$ – *DLVO*-коллоиды на границе металл–электролит приобретают свойства электрических диполей, взаимодействуя между собой со знаком отталкивания (факты, наблюдаемые экспериментально [23, 24])

Заканчивая данный раздел обсуждением возможностей формализма Максвелла, естественно привести успешные примеры его использования. Рисунок 8 с данными [13] содержит для проводимости

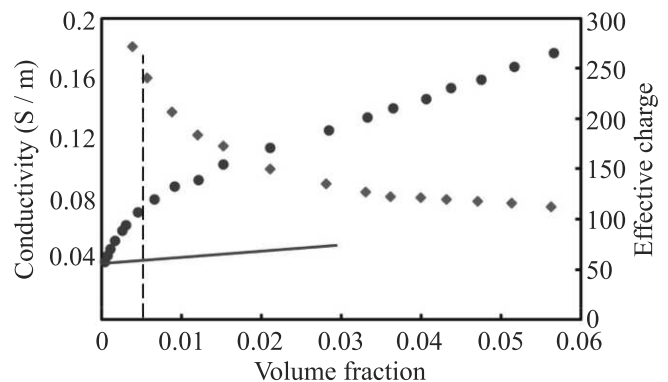


Рис. 8. (Цветной онлайн) Проводимость *DLVO* коллоидного раствора – в функции от ϕ – синие кружки. Избыточный заряд (зеленые ромбики), возникающий, согласно *MSA* теории [29–31] на каждом из коллоидов при движении в слабом электрическом поле. Вертикальный штрих-пунктир отмечает посчитанную в [13] границу $n_0 R_0^3 \sim 1$. Красная линия символизирует максимально возможный наклон зависимости $\sigma_{\odot}(\phi)$ в ее трактовке “по Максвеллу”

$\sigma_{\odot}/\sigma_0$ переходную (помеченную вертикальной меткой) область ϕ , для которой $n_0 R_0^3 \sim 1$ (см. (11)). Левее вертикальной риски в области $n_0 R_0^3 \leq 1$ со-

седние экранирующие сферы не касаются друг друга. В этой области согласно (12) $\sigma_{\odot}/\sigma_0$ должно быть линейно по ϕ . Правее метки нарастает взаимное перекрытие шуб $DLVO$ -коллоидов, и, по мнению авторов [29–31] (см. также [32]), в полной мере срабатывают закономерности предлагаемого ими MSA формализма (*Mean Spherical Approximation*). В его рамках наблюдаемые (голубые) данные рис. 8 находят свое количественное объяснение ценой появления на каждом из движущихся $DLVO$ коллоидов динамического заряда eZ_{din} (зеленые ромбики, правая ордината), значения которого растут с уменьшением ϕ . Как отмечено выше, эффективная проводимость среды с такими свойствами не может быть линейной функцией плотности легирующей примеси.

Продвижение налево, в сторону $\phi \ll 1$, представленное данными для отношения $\sigma(\phi)/\sigma_0$ рис. 9 в

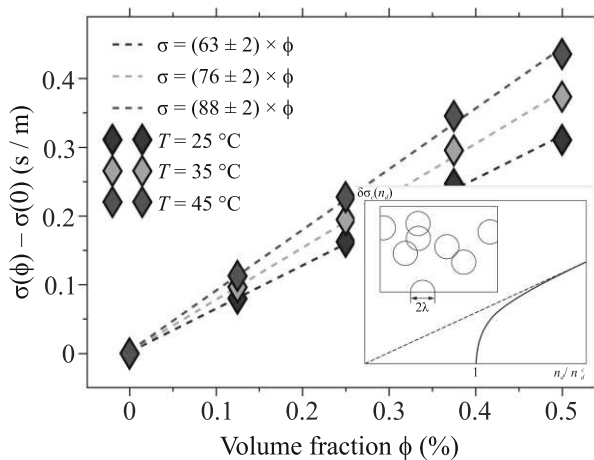


Рис. 9. (Цветной онлайн) Данные [33] о проводимости коллоидного раствора со свойствами, аналогичными приведенным на рис. 8. Линейное поведение $\sigma(\phi)$ согласованно с начальным участком такой зависимости (данные левее вертикальной метки $\phi_c \simeq 0.005$ на рис. 8). На вставке – альтернатива формализму Максвелла, имеющая место в условиях $\sigma_0 = 0$ (задача о перколяции [34])

аналогичной (как и в [13]) коллоидной среде из [33], ожидаемо линейно по ϕ . Такое, регулярно наблюдаемое поведение в линейном транспорте коллоидных сред резко контрастирует с хорошо известной перколяционной картиной проводимости слабо легированной среды в условиях $\sigma_0 \rightarrow 0$ (см на этот предмет книгу [34]; схематически проводимость среды с конечным порогом протекания представлена на вставке к рис. 9). Уже этих возможностей теории Максвелла достаточно для ее привлечения к пониманию происходящего с проводимостью $\sigma(\phi)/\sigma_0$ в разбавленных растворах.

Однако успешность максвелловской трактовки проводимости $DLVO$ коллоидных растворов [13, 33] с наглядными иллюстрациями рис. 8, 9, переплетается с быстро нарастающим комплексом вопросов относительно аномалий проводимости по Максвеллу в разбавленных коллоидных растворах и особенно в наносuspensions (см. обзоры [13–15]).

Д. Современные наносuspensions – высококачественный продукт с паспортной ответственностью за химический состав и геометрическую калибровку гранул. Эксперименты с транспортом в разбавленных наносuspensions интересны разнообразными приложениями. Одно из направлений касается исследований в таких средах аномалий проводимости по Максвеллу.

Как показано разными авторами с привлечением различных наносuspensions (см. обзоры [14, 15]), измерение стандартными средствами проводимости разбавленных сред ведет к неожиданному результату. Значения проводимости $\sigma(\phi)$ линейно растут с увеличением параметра ϕ в соответствии с ожиданиями (11), по Максвеллу. Но этот рост аномально велик по сравнению с предсказаниями теории в форме оценки (12). К примеру, данные о проводимости $DLVO$ -коллоидного раствора на водной основе из [13] представлены на рис. 8. Красная линия отвечает предельной асимптотике $\sigma_{\text{max}}(\phi)$, отвечающей определению (12). Эксперимент рис. 8 в области левее вертикальной метки демонстрирует $\sigma(\phi)/\sigma_0 \simeq (1 + 50\phi)$ с наклоном $d\sigma(\phi)/d\phi$, в десятки раз превышающем возможности формализма Максвелла.

Для информации, на этом же рис. 8 собраны детали, имеющие отношение к MSA формализму [29–31] и аналогичной по содержанию деятельности [32]. Эти теории, развивая идеи Дебая–Хюккеля–Онсагера [2–4], объясняют данные [13] на рис. 8 гораздо лучше, чем это представляется возможным в приближении Максвелла. Но, как будет видно далее, аномалия по Максвеллу для данных левее вертикальной метки (область с $\phi_c \simeq 1$) находит свое естественное объяснение в рамках RC трактовки происходящего. Что касается нелинейной области правее метки, на самом деле не ясно, каким образом привлечена эта информация из данных [13] в области $\phi \geq \phi_c$ с внешними параметрами, не позволяющими использовать достоинства RC -диагностики (доказательство [1] существования времени τ_c в этой области перестает быть “легитимным”, ибо уравнение вида (3) становится нелинейным).

В самом деле, наблюдаемые данные (синие кружки рис. 8) представлены в форме, противоречащей изложенным выше RC -представлениям об

ас-возможностях импедансных методик (данные эксперимента не содержат прямой зависимости $\sigma_{\odot}(\phi)$), и авторы [13] в пояснениях к рис. 8 понимают это. Измерения свойств раствора проводились с помощью прибора *Wagne-Kerr bridge* (модель 6425 A) на четырех частотах: 1, 2, 5 и 10 кГц – с дальнейшей экстраполяцией результатов в область $\omega^{-1} \rightarrow 0$. Другими словами, речь идет о методике (8), (9), дающей возможность извлечь RC -информацию, пользуясь наблюдаемым сдвигом фаз. Осталось понять, как эти данные преобразуются в зависимость $\sigma_{\odot}(\phi)$ рис. 8 без объяснений о поведении емкости $C(\phi)$ при варьировании ϕ ? В работе [13] эта информация опущена. И напрасно, см данные рис. 11 и комментарии на этот предмет.

Особенно вызывающе аномалия выглядит для алмазной пудры в спирте (средний размер R_0 алмазных нано-частиц примерно $R_0 \simeq 4$ нм). Согласно данным авторов [34] (с привлечением рассуждений (13) к рис. 6 о природе проводящих свойств диэлектрических нановключений), диэлектрическое легирование спирта вместо падения проводимости суспензии согласно (11), (13) ведет к ее возрастанию примерно на три порядка (см. рис. 10, где $\sigma(\phi)/\sigma_0 \simeq 1 + 3734\phi$)! Становится ясно, что дело не только в свойствах проводимости (11). Нужны дополнительные факторы, способствующие порождению аномалии.

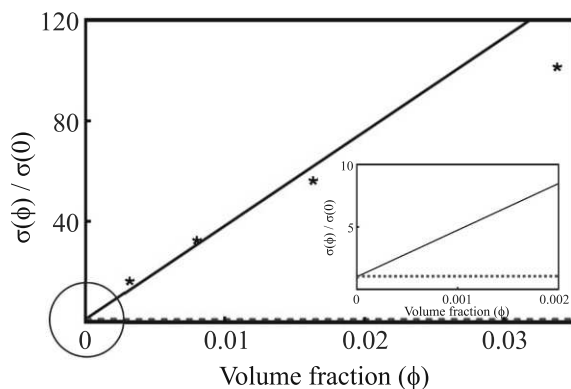


Рис. 10. (Цветной онлайн) Аномалия проводимости $\sigma(\phi)$ по Максвеллу для суспензии спирт с алмазной пудрой [35] Вместо падения, присущего согласно формуле (13) суспензиям с диэлектрическим дегированием (эта зависимость для наглядности помечена кружком) проводимость демонстрирует положительную аномалию: $\sigma(\phi)/\sigma_0 \simeq 1 + 3734\phi$

Конструктивные предложения содержатся в работах [36, 37]. Здесь резонно отметили, что согласно (3)–(7) в линейной ас-диагностике измеряется не проводимость среды, а время $\tau_{rc} = RC$. В таких условиях чувствительным к параметру ϕ может быть не

только сопротивление $R(\phi)$, но и электролитическая емкость $C(\phi)$ границ металл–спирт, неизбежно присутствующих в измерительном процессе. И если само определение времени τ_{rc} в форме $\tau_{rc} \simeq RC$ принималось во внимание уже первопроходцами освоения методик аккуратных измерений проводимости $\sigma(\phi) \propto R(\phi)^{-1}$ (детали см., к примеру, в классической книге по тематике [5]), природа зависимости $C(\phi)$ и ее влияние на свойства τ_{rc} до сих пор не обсуждались (точнее, нам такие публикации неизвестны).

Нагляднее всего появление зависимости $C(\phi)$ дает себя знать в экспериментах с диэлектрическими нановключениями. Исходные *basic liquid* (вода, спирт), среди прочего, способствуют появлению на границе металл–электролит огромной электролитической емкости $C_0 \propto S/\lambda_{aq}$, где λ_{aq} – характерная длина экранирования для данного растворителя. Появление в суспензии конечной плотности “ ϕ ” нановключений сопровождается (в том числе) их адсорбцией на границу металл–электролит. Развитие такого обратимого процесса с вариациями: однослойная адсорбция по Лэнгмюру, либо ее многослойное обобщение (*BET-theory* [38]) – ведет для нейтральных нановключений к появлению на металлической границе диэлектрической прослойки толщиной $d(\phi)$, монотонно растущей с увеличением степени легирования “ ϕ ” суспензии. Появляется возможность представить емкость $C(\phi)$ в форме

$$C(\phi) \simeq \frac{S}{\lambda_{aq} + d(\phi)}. \quad (15)$$

Согласно (15) в области $d(\phi) \geq \lambda_{aq}$ должно возникать монотонное падение емкости $C(\phi)$ с ростом толщины пленки $d(\phi)$. Наличие падения оптимально для наблюдений, если исходная емкость $C_0 \propto S/\lambda_{aq}$ достаточно велика (вопрос о качестве границы металл–электролит) и размеры R_0 нановключений сравнительно малы, $R_0 \leq \lambda_{aq}$. Реализация необходимых условий вполне возможна на современном уровне технологии в приготовлении наносуспензий (см. [14, 15]).

В ряду публикаций по тематике работа [35] содержит данные, подтверждающие справедливость гипотезы [36, 37]. Здесь сохранен первоисточник информации (данные рис. 11) для своих конечных результатов, собранных на рис. 10 (как правило, авторы работ, собранных в обзорах [14, 15], таких откровений себе не позволяют, считая, по-видимому, информацию рис. 11 вспомогательным, промежуточным материалом). Речь идет о релаксационных резонансах (7) в линейной ас-диагностике на базе уравнения (4) при наличии периодической накачки, аккуратно ис-

следованных авторами работы [35] и представленных на рис. 11.

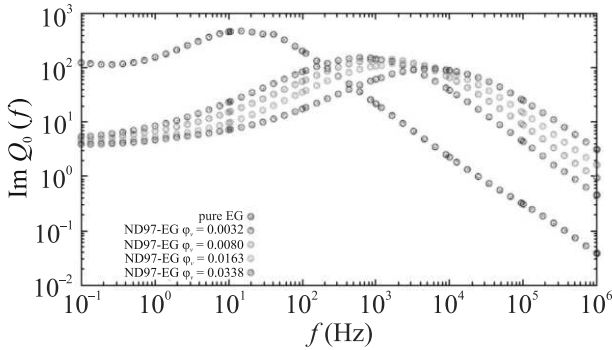


Рис. 11. (Цветной онлайн) Данные [35] для $\text{Im } Q_0(f)$, $\omega = 2\pi f$ в суспензии “спирт + алмазная пудра” с параметрами образца ND97

Среди имеющихся сценариев: (5), (7), (9) – определения времени релаксации τ_{rc} методика (7) смотрится нагляднее других. Но ее обоснование из первых принципов (1) пока отсутствует.

Значения τ_{rc} , следующие из данных рис. 11, и аналогичная информация для суспензии с пудрой ND87 собраны в табл. 2. Два набора данных о релаксационных резонансах вида рис. 11 для представленных в табл. 2 суспензий со слегка разными легирующими компонентами приводятся с целью продемонстрировать чувствительность методики к составу используемой алмазной пудры.

Таблица 2. Данные для величин $t_{rc}(\phi)$ в ячейке, заполненной двумя разными суспензиями. Варьируются свойства легирующих алмазных порошков: (ND97-EG – Nano.Diamond 97–EthilenGlycol; ND87-EG – Nano.Diamond 87–EthilenGlycol) данные [35]

ϕ	ND97-EG τ_{rc} (с)	ND87-EG τ_{rc} (с)
0.0000	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$
0.0032	$2.64 \cdot 10^{-4}$	$2.64 \cdot 10^{-4}$
0.0080	$9.63 \cdot 10^{-5}$	$1.89 \cdot 10^{-4}$
0.0163	$6.68 \cdot 10^{-5}$	$9.63 \cdot 10^{-5}$
0.0338	$2.51 \cdot 10^{-5}$	$9.63 \cdot 10^{-5}$

Данные табл. 2 демонстрируют резкое уменьшение времени τ_{rc} с ростом параметра ϕ в обоих вариантах легирования. Дальнейшее в работе с такими данными зависит от общего отношения авторов измерений к происходящему. Если следовать традициям, присущим полю деятельности из обзоров [13–15], при варьировании ϕ импедансная емкость не испытывает серьезных изменений, т.е. $C(\phi) \simeq \text{const}$. В этом случае, как и в большинстве работ, собранных в об-

зорах [14, 15], имеем финал работы [35] в виде рис. 9 с гигантской аномалией проводимости по Максвеллу.

Возможная альтернатива однозначна. Полагаем, что никаких аномалий с проводимостью электролита не возникает. В этом случае основная нагрузка в объяснении поведения $\tau_{rc}(\phi)$ из табл. 2 падает на $C(\phi) \neq \text{const}$. График этой зависимости с учетом асимптотики $\sigma(\phi)$ в форме (12) приведен на рис. 12.

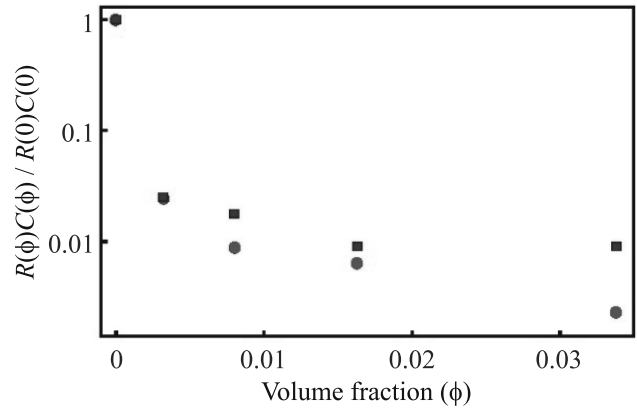


Рис. 12. (Цветной онлайн) Емкость $C(\phi)$ на границе металл–электролит для суспензии этилен-гликоль с алмазной пудрой. Красные точки – ND97-EG – Nano.Diamond 97–EthilenGlycol; Синие точки ND87-EG – Nano.Diamond 87–EthilenGlycol. Данные [35], взято из [37]

Осталось пояснить: откуда берется резкая зависимость емкости от степени легирования суспензии разными наночастицами (в том числе алмазными нановключениями [35])? Ответ на этот вопрос смотрится одним из основных достижений работ [36, 37] и, в целом, уже представлен достаточно полно пояснениями к формуле (15). Предлагаемое дополнение касается наблюдаемых тенденций, способствующих пониманию происходящего с проводимостью диэлектрической суспензии при варьировании размеров R_0 отдельных нановключений. Речь идет о представленных на рис. 13 данных [39], предшествующих публикации [35] и стимулирующих продвижение исследований в область с возможно меньшими значениями размеров R_0 нанодиэлектрической пудры (в экспериментах Zyla et al. [35] этот порог сдвинут в область $R_0 \simeq 4$ нм, см. рис. 10).

Содержание данных рис. 13 несколько неожиданно. Однослойная теория адсорбции Ленгемюра и ее многослойное обобщение (*BET-theory* [38]) приучают к мысли о том, что равновесно сформированный слой адсорбента имеет толщину, управляемую размером R_0 , ($\langle d(R_0) \rangle \sim R_0$). Результаты рис. 13 демонстрируют обратное. Чем меньше R_0 , тем толще $\langle d(R_0) \rangle$.

Вопрос заслуживает специального внимания и решается средствами, уже использованными в теории поверхностных явлений на границе металл–электролит (см. дискуссию вокруг данных рис. 7).

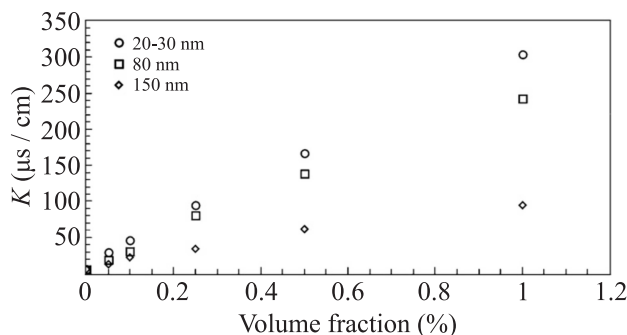


Рис. 13. Влияние размеров R_0 nano-частиц на зависимость $\sigma(\phi)$ для суспензии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ нанопудры с водой. Круги, $R_0 = (20-30)$ нм; квадраты $R_0 = 80$ нм; ромбики $R_0 = 150$ нм [39]

Если примесная наночастица в растворе взаимодействует с границей раздела по закону $V(z)$, больцмановское распределение $n(z)$ таких частиц (как и в (1)) вблизи границы имеет вид

$$n(z) = n_0 \exp [\pm V(z)/T], \quad V(z) \geq 0, \quad (16)$$

где плотность n_0 отвечает ее значению в объеме раствора, там, где $V(z) \rightarrow 0$. Знак “+” в этом выражении отвечает притяжению частиц к границе, знак “–” означает отталкивание.

Прецедент, которым мы намерены воспользоваться, возник в работах Вагнера, Онсагера, Самараса [21, 22] введением поверхностной плотности N_s примесей по формуле

$$N_s = \int_0^\infty dz [n(z) - n_0] \quad (17)$$

с интегралом, за свойствами которого надо аккуратно следить, ибо характерные потенциалы $V(z)$, возникающие в теории адсорбции, сингулярны на границе раздела: $V(z) \propto z^{-n}$; $n = 1, 2, 3$. Приближение (17) было успешно использовано авторами [21, 22] для описания влияния свойств электролита на поверхностное натяжение границы электролит–вакуум. Мы привлекаем эту идеологию для того, чтобы разобраться с происходящим на границе металл–электролит. В основном, речь идет о трактовке аномалий проводимости “по Максвеллу”. Их определение само нуждается в использовании набора понятий, согласованно возникающих ниже.

Неинтегрируемая сингулярность в определении N_s (17) преодолевается на классическом уровне лишь

одним способом. Надо полагать, что легирующая примесь имеет конечные минимальные размеры R_0 . В таком случае из (17) имеем

$$N_s \simeq \int_{R_0}^\infty dz [n(z) - n_0], \quad V(z) = \gamma/z^n, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \langle d(R_0) \rangle &\simeq n_0 R_0 [\exp [V(R_0)/T] - 1]/n_0 = \\ &= R_0 \exp [V(R_0)/T] \gg R_0. \end{aligned} \quad (19)$$

Формула (19), имеющая “больцмановскую основу”, решает вопрос о роли параметра R_0 в формировании толщины $\langle d(R_0) \rangle$, подтверждая согласованность наблюдений, представленных на рис. 13.

Резюме. Предложена согласованная система уравнений, дающая возможность последовательно трактовать релаксационные явления в разбавленных коллоидных растворах и наносуспензиях. Показано, что в роли закона Ома, с необходимостью присутствующего в системе определений, может привлекаться его модификация из теории Максвелла для транспорта в мелко дисперсных двухфазных средах.

Отмечено, что в рамках линейной (по Максвеллу) теории релаксации характерное время τ_{rc} извлекается из экспериментальных данных в комбинации $\tau_{rc}(\phi) \simeq R(\phi)C(\phi)$. Здесь $R(\phi)$ – омическое сопротивление объема разбавленного электролита, $C(\phi)$ – электролитическая емкость границы “металл–электролит”, зависящая от режима накачки ($\theta(t)$ -образное, либо периодическое возбуждение) и безразмерной плотности “ ϕ ” легирующей примеси наночастиц в данном разбавленном электролите. Монотонно наращивая плотность “ ϕ ” легирующей примеси, мы стимулируем не только изменение $R(\phi)$, но, временами, и величину емкости $C(\phi)$, причем, весьма существенно. Как следствие, процедура извлечения информации относительно $R(\phi)$ из данных для τ_{rc} нуждается в независимых данных о свойствах $C(\phi)$. Эта задача решается относительно легко для суспензий с диэлектрической начинкой. Детали происходящего в таком сценарии обсуждаются на примере суспензии “спирт + нано алмазная пудра”.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ИФТТ РАН им. Осипьяна (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН)). Никаких дополнительных гарнетов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Z. Martin, Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari, *Phys. Rev. E* **70**, 021506 (2004).
2. P. Debye and E. Huckel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
3. P. Debye and E. Huckel, *Phys. Z.* **24**, 305 (1923).
4. L. Onsager, *Transactions of the Faraday Society* **23**, 341 (1927).
5. С. Глестон, *Введение в электрохимию*, Издательство Иностранная литература, М. (1951), 756 с.
6. Г. Харнет, Б. Оуэн, *Физическая химия растворов и электролитов*, Издательство Иностранная литература, М. (1952), 628 с.
7. В. Левич, *Физико-химическая гидродинамика*, Издательство Академии Наук СССР, М. (1952), 538 с.
8. R. Robinson and R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London (1959).
9. A. Bard and L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, N.Y. (1980).
10. J. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1991).
11. Е. Лифшиц, Л. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, М. (1979), 528 с.
12. В. Шикин, *Письма ЖЭТФ* **118**, 346 (2023).
13. I. T. Lucas, S. Durand-Vidal, O. Bernard, V. Dahirel, E. Dubois, J.-F. Dufrêche, S. Gourdin-Bertin, M. Jardat, G. Meriguet, and G. Roger, *Mol. Phys.* **112**, 1463 (2014).
14. A. Minea, *Nanomaterials* **9**, 1592 (2019).
15. G. K. Poongavanam, S. Duraisamy, V. S. Vigneswaran, and V. Ramalingam, *Materiales Today, Proceedings, Recent development* **39**, 1532 (2021).
16. I. Chikina, B. Timofeev, and V. Shikin, *LTP* **47**, 611 (2021).
17. Н. Боголюбов, Ю. Митропольский, *Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний*, Физматгиз, М. (1963), 410 с.
18. J. Maxwell, *A Treatise of Electricity and Magnetism*, 3rd ed, Oxford University Press, London, UK (1892), v. 1, part II.
19. B. Deryagin and L. Landau, *ZhETF* **11**, 802 (1941).
20. E. Verwey and J. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layers*, Elsevier, Amsterdam (1948).
21. C. Wagner, *Phys. Z.* **25**, 474 (1924).
22. L. Onsager and N. Samaras, *J. Chem. Phys.* **2**, 528 (1934).
23. I. Chikina, S. Nakamae, V. Shikin, and A. Varlamov, *Colloids and Surfaces* **6**, 25 (2022).
24. Ю. Шикина, В. Шикин, *Электрохимия* **59**, 56 (2023).
25. I. Chikina, V. Shikin, and A. Varlamov, *Entropy* **22**, 225 (2020).
26. Ю. Шикина, В. Шикин, *Электрохимия* **57**, 529 (2021).
27. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Физматгиз, М. (1959), 532 с.
28. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, М. (1995), 696 с.
29. J.-F. Dufrêche, O. Bernard, S. Durand-Vidal, and P. Turq, *J. Phys. Chem. B* **109**, 9873 (2005).
30. S. Durand-Vidal, M. Jardat, V. Dahirel, O. Bernard, K. Perrigaud, and P. Turq, *J. Phys. Chem. B* **110**(31), 1542 (2006).
31. M. Jardat, V. Dahirel, S. Durand-Vidal, I. T. Lucas, O. Bernard, and P. Turq, *Mol. Phys.* **104**(22–29), 3667 (2006).
32. Y. Avni, R. M. Adar, D. Andelman, and H. Orland, *Phys. Rev. Lett.* **128**, 098002 (2022).
33. E. Sani, M. R. Martina, Th. J. Salez, S. Nakamae, E. Dubois, and V. Peyre, *Nano-Matter.* **11**, 1031 (2021).
34. Б. Шкловский, А. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, М. (1979), 416 с.
35. G. Żyła, J. P. Vallejo, J. Fal, and L. Lugo, *Int. J. Heat Mass Transf.* **121**, 1201 (2018).
36. I. Chikina, S. Nakamae, and A. Varlamov, *Colloids Surf.* **7**, 58 (2023).
37. I. Chikina and A. Varlamov, *Colloids Surf.* **8**, 34 (2024).
38. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**(2), 309 (1938).
39. K. Sarojini, S. Manoj, P. Singh, T. Pradeep, and S. Das, *Colloids and Surf.: A Physicochemical and Engineering Aspects* **417**, 39 (2013).