Теория эффективной среды (феноменологический подход)

Более реалистичную зависимость от концентрации включений дает теория эффективной среды (ТЭС),. Так же как и теория Гарнетта это одночастичное приближение но в отличии от последнего ТЭС является самосогласованной теорией. Так же как и в теории Гарнета рассмотрим одну частицу, но погруженную не в среду матрицы а в некоторую однородную эффективную среду. Предполагается, что, во-первых проводимость эффективной среды равна эффективной проводимости смеси и, во-вторых, что отличие проводимости эффективной среды от проводимости матрицы полностью описывает влияние оставшихся включений на рассматриваемое. Величина эффективной проводимости находится из условия, что "в среднем" включения не вносят возмущение в эффективную среду. Под усреднением в данном случае подразумевается усреднение по ансамблю.

Проиллюстрируем эти довольно абстрактные рассуждения на примере бинарной смеси сферических включений, состоящей из включений проводимости σ_m, присутствующих с концентрацией p, и из включений проводимости σ_d, присутствующих с концентрацией (1-p). Пусть система помещена во внешнее поле $\vec{E}_o$.

Условие самосогласования

$$\langle \vec{E} \rangle = \vec{E}_0$$

$$\langle \vec{D} \rangle = \varepsilon_{eff} \langle \vec{E} \rangle = \varepsilon_{eff} \vec{E}_0$$

$$\langle \alpha \rangle = 0$$

$$p \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_m} + (1-p) \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_d} = 1$$

$$p\,\frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff}+\varepsilon_m}+(1-p)\,\frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff}+\varepsilon_d}=1$$

$$3p\left(2\,\varepsilon_{eff}+\varepsilon_d\right)\varepsilon_{eff}+(1-p)\left(2\,\varepsilon_{eff}+\varepsilon_m\right)3\,\varepsilon_{eff}=$$

$$=\left(2\,\varepsilon_{eff}+\varepsilon_d\right)\left(2\,\varepsilon_{eff}+\varepsilon_m\right)$$

$$6p\varepsilon_{eff}^2+3p\varepsilon_{eff}\varepsilon_d+6(1-p)\varepsilon_{eff}^2+3(1-p)\varepsilon_{eff}\varepsilon_m=$$

$$=4\varepsilon_{eff}^2+2\left(\varepsilon_d+\varepsilon_m\right)\varepsilon_{eff}+\varepsilon_d\varepsilon_m$$

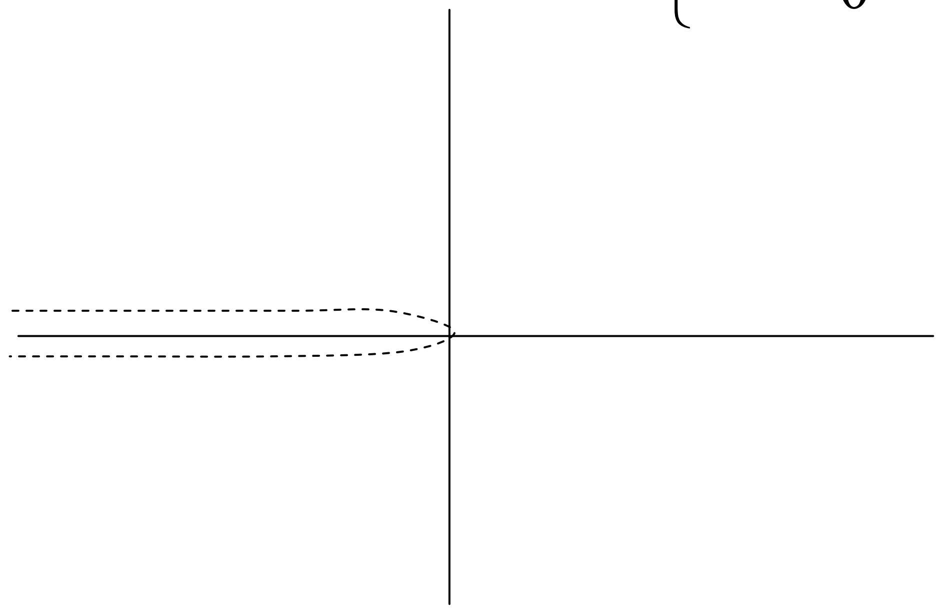
$$\left[6p-4+6-6p\right]\varepsilon_{eff}^2+\left[3p\varepsilon_d-2\varepsilon_d+3(1-p)\varepsilon_m-2\varepsilon_m\right]\varepsilon_{eff}-\varepsilon_d\varepsilon_m=0$$

$$2\varepsilon_{eff}^2+[3\left(p-2/3\right)\varepsilon_d-3\left(p-1/3\right)]\varepsilon_{eff}-\varepsilon_d\varepsilon_m=0$$

$$\varepsilon_{eff}=\frac{-[3\left(p-\frac{2}{3}\right)\varepsilon_d-3\left(p-\frac{1}{3}\right)]\pm\sqrt{[3\left(p-\frac{2}{3}\right)\varepsilon_d-3\left(p-\frac{1}{3}\right)]^2+8\varepsilon_d\varepsilon_m}}{4}$$

$$\varepsilon_d \to 0$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{3\left(p-\frac{1}{3}\right)\varepsilon_m + \sqrt{\left[3\left(p-\frac{1}{3}\right)\varepsilon_m\right]^2}}{4} = \begin{cases} \frac{3}{2}\left(p-\frac{1}{3}\right)\varepsilon_m & \left(p-\frac{1}{3}\right)\varepsilon_m > 0 \\ 0 & \left(p-\frac{1}{3}\right)\varepsilon_m < 0 \end{cases}$$



Для отрицательных ε_m надо брать другую ветвь!!

$$p\frac{3\sigma_{eff}}{2\sigma_{eff}+\sigma_m}+(1-p)\frac{3\sigma_{eff}}{2\sigma_{eff}+\sigma_d}=1$$

$$\sigma_d=0$$

$$p\frac{3\sigma_{eff}}{2\sigma_{eff}+\sigma_m}+(1-p)\frac{3}{2}=1 \quad \Rightarrow \frac{3p\sigma_{eff}}{2\sigma_{eff}+\sigma_m}=\frac{3p-1}{2}$$

$$6p\sigma_{eff}=\left(3p-1\right)\left(2\sigma_{eff}+\sigma_m\right) \Rightarrow 6p\sigma_{eff}-2\sigma_{eff}-\left(3p-1\right)\sigma_m$$

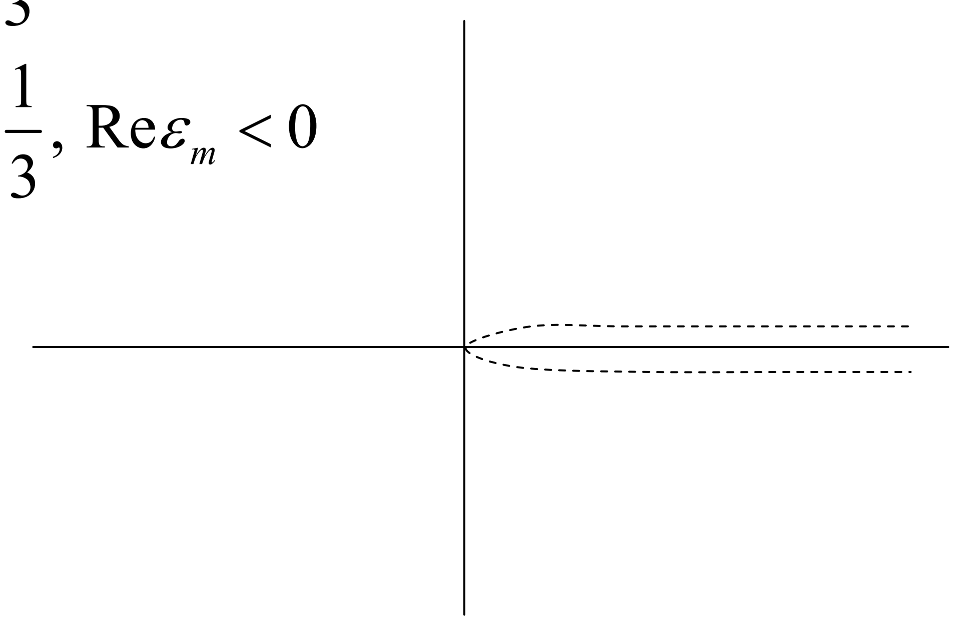
$$\sigma_{eff}=\begin{cases} 0 & p<1/3 \\ \sigma_m\dfrac{3p-1}{2}\sim\sigma_m(p-1/3) & p>1/3 \end{cases}$$

$$\sigma_{eff}\sim\sigma_m(p-p_c)^t, \quad t=1$$

$$\varepsilon_d \to 0$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{3\left(p-\frac{1}{3}\right)\varepsilon_m + \operatorname{sign}\left(\mathrm{Re}\,\varepsilon_m\right)\sqrt{[3\left(p-\frac{1}{3}\right)\varepsilon_m]^2}}{4}$$

$$= \begin{cases} \dfrac{3\varepsilon_m}{2}\left(p-\dfrac{1}{3}\right) & p > \dfrac{1}{3},\ \ \mathrm{Re}\,\varepsilon_m > 0 \\ 0 & p < \dfrac{1}{3},\ \ \mathrm{Re}\,\varepsilon_m > 0 \\ \dfrac{3\varepsilon_m}{2}\left(p-\dfrac{1}{3}\right) & p > \dfrac{1}{3},\ \mathrm{Re}\,\varepsilon_m < 0 \\ 0 & p < \dfrac{1}{3},\ \mathrm{Re}\,\varepsilon_m < 0 \end{cases}$$



$$\sigma_m = \infty$$

$$p\frac{3\sigma_{eff}}{2\sigma_{eff}+\sigma_m} + (1-p)\frac{3\sigma_{eff}}{2\sigma_{eff}+\sigma_d} = 1 \;\Rightarrow 3\sigma_{eff} - 3p\sigma_{eff} = 2\sigma_{eff} + \sigma_d$$

$$\left(1-3p\right)\sigma_{eff} = \sigma_d$$

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_d /(1-3p) \sim \varepsilon_d \left(p_c - p\right)^{-q}, \qquad q = 1$$

$$p = p_c = 1/3$$

$$\frac{(\sigma_m - \sigma_{eff})}{2\sigma_{eff}+\sigma_m} + \frac{2(\sigma_d - \sigma_{eff})}{2\sigma_{eff}+\sigma_d} = 0$$

$$2(\sigma_{eff})^2 - \sigma_d\sigma_{eff} - \sigma_d\sigma_m = 0$$

$$h = \frac{\sigma_d}{\sigma_m} << 1 \qquad \sigma_{eff}/\sigma_m = 0.5(h + \sqrt{h^2+8h}) \underset{h<<1}{\propto} \sqrt{h} \qquad s = 0.5$$

Д. Локальное поле в непрерывной среде. Теория эффективной среды

Рассмотрим систему с флуктуирующими значениями диэлектрической проницаемости

$$\operatorname{div}\left(\varepsilon E\right)=0 \qquad \operatorname{rot}\ \vec{E}=0 \ \Rightarrow \ \vec{E}=-\nabla\psi$$

Предполагается, что после гомогенизации (усреднения по масштабу флуктуаций) макроскопическое поле будет подчиняться следующим уравнениям

$$\operatorname{div}\left(\varepsilon_0 E_0\right)=0 \qquad \operatorname{rot}\ \vec{E}_0=0 \ \Rightarrow \ \vec{E}_0=-\nabla\psi_0$$

$$\left\langle \varepsilon E\right\rangle=\varepsilon_0 E_0$$

$$\operatorname{div}\left(\varepsilon E\right)=0 \ \Rightarrow \ \operatorname{div}\left(\varepsilon\pm\varepsilon_0\right)E=0 \ \Rightarrow \ -\operatorname{div}\left[\left(\varepsilon-\varepsilon_0\right)E\right]=\operatorname{div}\left(\varepsilon_0 E\right)$$

$$\operatorname{div}\left(\varepsilon_0 E\right)=\operatorname{div}\left(\varepsilon_0 E-\varepsilon_0 E_0\right)=\varepsilon_0\operatorname{div}\left(E-E_0\right)=-\varepsilon_0\Delta\varphi \qquad \varphi=\psi-\psi_0$$

$$\boxed{\varepsilon_0 \Delta\varphi = \operatorname{div}\left[\left(\varepsilon - \varepsilon_0\right) E\right]}$$

$$\varphi(r) = -\frac{1}{4\pi\sqrt{\operatorname{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}} \iiint \frac{\frac{\partial}{\partial r_i'}\left[\left(\varepsilon\delta_{ij} - \varepsilon_{(0)ij}\right) E_j\right]}{\sqrt{\left(r_l - r_l'\right)\varepsilon^{-1}_{(0)lm}\left(r_m - r_m'\right)}} d^3 r' =$$

$$= -\frac{1}{4\pi\sqrt{\operatorname{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}} \iiint \left(\frac{\partial}{\partial r_i'}\left[\frac{\left(\varepsilon\delta_{ij} - \varepsilon_{(0)ij}\right) E_j}{\sqrt{\left(r_l - r_l'\right)\varepsilon^{-1}_{(0)lm}\left(r_m - r_m'\right)}}\right] - \left[\left(\varepsilon\delta_{ij} - \varepsilon_{(0)ij}\right) E_j\right] \frac{\partial}{\partial r_i'} \frac{1}{\sqrt{\left(r_l - r_l'\right)\varepsilon^{-1}_{(0)lm}\left(r_m - r_m'\right)}} \right) d^3 r' =$$

$$= -\frac{1}{4\pi\sqrt{\operatorname{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}} \iiint \left(\left[\left(\varepsilon\delta_{ij} - \varepsilon_{(0)ij}\right) E_j\right] \frac{\partial}{\partial r_i'} \frac{1}{\sqrt{\left(r_l - r_l'\right)\varepsilon^{-1}_{(0)lm}\left(r_m - r_m'\right)}} \right) d^3 r'$$

$$+ \frac{1}{4\pi\sqrt{\operatorname{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}} \iint \left[\frac{\left(\varepsilon\delta_{ij} - \varepsilon_{(\mathrm{eff})ij}\right) E_j}{\sqrt{\left(r_l - r_l'\right)\varepsilon^{-1}_{(0)lm}\left(r_m - r_m'\right)}} \right] ds_i'$$

$$E_i - E_{0i} = -\frac{\partial}{\partial r_i}\varphi(r) =$$

$$= - \frac{\frac{\partial}{\partial r_i}\iiint\left(\left[\left(\varepsilon\delta_{kj} - \varepsilon_{(0)kj}\right)E_j\right]\frac{\partial}{\partial r_{ki}'}\frac{1}{\sqrt{\left(r_l - r_l'\right)\varepsilon^{-1}_{(0)lm}\left(r_m - r_m'\right)}}\right)d^3r'}{4\pi\sqrt{\mathrm{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}}$$

$$+\frac{1}{4\pi\sqrt{\mathrm{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}}\frac{\partial}{\partial r_i}\iint\left[\frac{\left(\varepsilon\delta_{ij} - \varepsilon_{(0)ij}\right)E_j}{\sqrt{\left(r_l - r_l'\right)\varepsilon^{-1}_{(0)lm}\left(r_m - r_m'\right)}}\right]ds_i'$$

Чтобы упростить математику, рассмотрим несколько модифицированную геометрию задачи. Пусть наше неоднородное вещество занимает конечный объем. Все остальное пространство будем считать заполненным материалом с эффективной восприимчивостью. Распространяя область интегрирования на однородное вещество мы обращаем в ноль поверхностный интеграл.

Для придания данному уравнению удобного в дальнейшем вида нужно поменять местами операции дифференцирования и интегрирования. Нетривиальность этой процедуры заключается в том, после внесения производных под знак интеграла, получившийся интеграл не существует в классическом смысле. Для его определения используют процедуру аналогичную той, что используется при определении главного значения однократного несобственного интеграла.

$$\frac{\dfrac{\partial}{\partial r_i}\iiint_{V-\delta V}\left(\left[\left(\varepsilon\left(r'\right)\delta_{kj}-\varepsilon_{(0)kj}\right)E_j\right]\dfrac{\partial}{\partial r_{ki}'}\dfrac{1}{\sqrt{\left(r_l-r_l'\right)\varepsilon^{-1}_{(0)lm}\left(r_m-r_m'\right)}}\right)d^3r'}{4\pi\sqrt{\mathrm{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}}=$$

$$\frac{\iiint_{V-\delta V}\left(\dfrac{\partial}{\partial r_i}\left[\left(\varepsilon\left(r-r''\right)\delta_{kj}-\varepsilon_{(0)kj}\right)E_j\left(r-r''\right)\right]\dfrac{\partial}{\partial r_k''}\dfrac{1}{\sqrt{r''_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r''_m}}\right)d^3r''}{4\pi\sqrt{\mathrm{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}}=$$

$$-\frac{\iiint_{V-\delta V}\left(\dfrac{\partial}{\partial r''_i}\left[\left(\varepsilon\left(r-r''\right)\delta_{kj}-\varepsilon_{(0)kj}\right)E_j\left(r-r''\right)\right]\dfrac{\partial}{\partial r_k''}\dfrac{1}{\sqrt{r''_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r''_m}}\right)d^3r''}{4\pi\sqrt{\mathrm{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}}$$

Далее перепишем подынтегральное выражение в виде

$$-\left[\frac{\partial}{\partial r_i''}\left[\left(\varepsilon\left(r-r''\right)\delta_{kj}-\varepsilon_{(0)kj}\right)E_j\left(r-r''\right)\right]\right]\left[\frac{\partial}{\partial r_k''}\frac{1}{\sqrt{r''_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r''_m}}\right]$$

$$=-\frac{\partial}{\partial r_i''}\left[\left(\varepsilon\left(r-r''\right)\delta_{kj}-\varepsilon_{(0)kj}\right)E_j\left(r-r''\right)\frac{\partial}{\partial r_k''}\frac{1}{\sqrt{r''_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r''_m}}\right]+$$

$$\left[\left(\varepsilon\left(r-r''\right)\delta_{kj}-\varepsilon_{(0)kj}\right)E_j\left(r-r''\right)\right]\frac{\partial}{\partial r_i''}\frac{\partial}{\partial r_k''}\frac{1}{\sqrt{r''_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r''_m}}$$

и используем интегральное тождество

$$\int\varphi d\vec{s}=\int\mathrm{grad}\varphi dV$$

$$E_j - E_{0j} =$$

$$= -\frac{\iiint\left(\begin{array}{l}\frac{\partial}{\partial r_i"}\left[\left(\varepsilon\left(r-r"\right)\delta_{kj}-\varepsilon_{(0)kn}\right)E_n\left(r-r"\right)\frac{\partial}{\partial r_k"}\frac{1}{\sqrt{r"_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r"_m}}\right]-\\ \left[\left(\varepsilon\left(r-r"\right)\delta_{kn}-\varepsilon_{(0)kn}\right)E_n\left(r-r"\right)\right]\frac{\partial}{\partial r_i"}\frac{\partial}{\partial r_k"}\frac{1}{\sqrt{r"_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r"_m}}\end{array}\right)d^3r"}{4\pi\sqrt{\mathrm{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}} =$$

$$= \frac{\iiint\left(\left[\left(\varepsilon\left(r-r"\right)\delta_{kn}-\varepsilon_{(0)kn}\right)E_n\left(r-r"\right)\right]\frac{\partial}{\partial r_j"}\frac{\partial}{\partial r"_k}\frac{1}{\sqrt{r"_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r"_m}}\right)d^3r"}{4\pi\sqrt{\mathrm{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}} -$$

$$-\frac{\iint\left[\left(\varepsilon\left(r-r"\right)\delta_{kn}-\varepsilon_{(0)kn}\right)E_n\left(r-r"\right)\frac{\partial}{\partial r"_k}\frac{1}{\sqrt{r"_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r"_m}}\right]dS_j}{4\pi\sqrt{\mathrm{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}}$$

Последний интеграл по поверхности при $\delta \to 0$

стремится к $\left(\varepsilon\left(r - r''\right)\delta_{kn} - \varepsilon_{(0)kn}\right)E_n\left(r - r''\right)L_{kj}^{(\delta)}$

$$L_{kj}^{(\delta)} = \frac{1}{4\pi\sqrt{\mathrm{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}}\iint_{S_\delta} \frac{\partial}{\partial r''_k}\frac{1}{\sqrt{r''_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r''_m}}\,dS_j =$$

$$= -\frac{1}{4\pi\sqrt{\mathrm{Det}[\varepsilon_{(0)lm}]}}\iint_{S_\delta} \frac{\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r''_m}{\left(r''_l\,\varepsilon^{-1}_{(0)lm}r''_m\right)^{3/2}}\,dS_j =$$

Для сферической полости

$$L_{\delta ij} = \frac{1}{3\pi}\delta_{ij}$$

$$E - E_0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} v.p. \iiint \left(\left[\left(\varepsilon - \varepsilon_0 \right) E \right] \nabla\nabla \frac{1}{|r - r'|} \right) d^3 r' - \frac{\left(\varepsilon - \varepsilon_0 \right) E}{3\varepsilon_0}$$

$$E - E_0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} v.p.\iiint\left(\left[\left(\varepsilon-\varepsilon_0\right)E\right]\nabla\nabla\frac{1}{|r-r'|}\right)d^3r' - \frac{\left(\varepsilon-\varepsilon_0\right)E}{3\varepsilon_0}$$

$$F = \left(\frac{2\varepsilon_0+\varepsilon}{3\varepsilon_0}\right)E \qquad\qquad \xi = 3\frac{\left(\varepsilon-\varepsilon_0\right)}{\left(2\varepsilon_0+\varepsilon\right)}$$

$$G_{ij} = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial x_j}\frac{1}{|r-r'|} = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\delta_{\mathrm{ij}}}{|r-r'|^3} - 3\frac{\left(r_i-r_i'\right)\left(r_j-r_j'\right)}{|r-r'|^5}\right)$$

$$F = E_0 + \iiint\left(\xi F\right)G d^3r'$$

Если это уравнение решать последовательными итерациями, то мы получим ряд по степеням $\xi = 3\left(\varepsilon-\varepsilon_0\right)/\left(2\varepsilon_0+\varepsilon\right)$

$$\langle F \rangle = \left(1 + \langle G\xi \rangle + \langle G\xi G\xi \rangle + \ldots\right) E_0$$

$$\langle \xi F \rangle = \left(\langle \xi \rangle + \langle \xi G\xi \rangle + \langle \xi G\xi G\xi \rangle + \ldots\right) E_0$$

Исключая E_0 получим $\langle \xi_{ij} F_j \rangle = \xi_{\mathrm{eff}} \langle F \rangle$

$$\xi_{effij} =$$

$$= \langle \xi \rangle \delta_{ij} + \sum_s \iiint \left(G_{ij_1}(x_1 - x_2) \ldots G_{j_{s-1}j}(x_{s-1} - x_s) K_s(x_1, \ldots, x_s) \right) dx_1 \ldots dx_s$$

$$K_2(\varepsilon_0) = \langle \xi_1 \xi_2 \rangle - \langle \xi_1 \rangle \langle \xi_2 \rangle =$$

$$= 9 \left\langle \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)} \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_2)} \right\rangle - 9 \left\langle \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)} \right\rangle \left\langle \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_2)} \right\rangle$$

Заметим, что ε_{eff} можно выразить через ξ_{eff}

$$F = \frac{2}{3}E + \frac{1}{3\varepsilon_0}\varepsilon E$$

$$\xi = 3\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon)}$$

$$\Rightarrow \qquad \xi F = 3\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0}\frac{\varepsilon + 2\varepsilon_0}{3\varepsilon_0}E = \frac{1}{\varepsilon_0}\varepsilon E - Es$$

$$\langle F \rangle = \frac{2}{3}\langle E \rangle + \frac{1}{3\varepsilon_0}\langle \varepsilon E \rangle = \frac{2}{3}\langle E \rangle + \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{3\varepsilon_0}\langle E \rangle$$

$$\xi_{\text{eff}}\langle F \rangle = \langle \xi F \rangle = \frac{1}{\varepsilon_0}\langle \varepsilon E \rangle - \langle E \rangle = \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_0}\langle E \rangle - \langle E \rangle$$

$$\langle \varepsilon E \rangle = \varepsilon_{eff}\langle E \rangle$$

$$\xi_{\text{eff}} = 3\frac{(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0)}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{eff}})}$$

$$\xi_{\mathrm{eff}} = 3\frac{\left(\varepsilon_{\mathrm{eff}} - \varepsilon_0\right)}{\left(2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\mathrm{eff}}\right)} \qquad \varepsilon_{\mathrm{eff}} = \varepsilon_0 \frac{3+2\xi_{\mathrm{eff}}}{3-\xi_{\mathrm{eff}}} = \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \frac{\xi_{\mathrm{eff}}}{1-\xi_{\mathrm{eff}}/3}$$

$$\xi_{effij} =$$

$$= \langle \xi \rangle \delta_{ij} + \sum{}_s \iiint \left(G_{ij_1}\left(x_1 - x_2\right) \ldots G_{j_{s-1}j}\left(x_{s-1} - x_s\right) K_s\left(x_1, \ldots, x_s\right)\right) dx_1 \ldots dx_s$$

$$\xi_{\text{эфф}} = \langle \xi \rangle = \left\langle 3\frac{\left(\varepsilon - \varepsilon_0\right)}{\left(2\varepsilon_0 + \varepsilon\right)} \right\rangle = 3p\frac{\left(\varepsilon_{\mathrm{incl}} - \varepsilon_{mat}\right)}{\left(2\varepsilon_{\mathrm{mat}} + \varepsilon_{\mathrm{incl}}\right)}$$

Теория возмущений $\qquad \varepsilon_{\mathrm{eff}} = \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \dfrac{\xi_{\mathrm{eff}}}{1-\xi_{\mathrm{eff}}/3} \approx \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \xi_{\mathrm{eff}}$

Гарнетт $\qquad \varepsilon_0 = \varepsilon_{\mathrm{mat}} \qquad \varepsilon_{\mathrm{eff}} = \varepsilon_{\mathrm{mat}} \dfrac{1 + 2p\dfrac{\left(\varepsilon_{incl} - \varepsilon_{\mathrm{mat}}\right)}{\left(2\varepsilon_{\mathrm{mat}} + \varepsilon_{\mathrm{incl}}\right)}}{1 - p\dfrac{\left(\varepsilon_{incl} - \varepsilon_{mat}\right)}{\left(2\varepsilon_{mat} + \varepsilon_{\mathrm{incl}}\right)}}$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{eff}} \qquad \xi_{\text{eff}} = 3\frac{\left(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0\right)}{\left(2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{eff}}\right)} \qquad \xi_{\text{eff}} = 0$$

$$\xi_{\text{eff}} = \left\langle \xi \right\rangle = 3p\frac{\left(\varepsilon_{\text{mat}} - \varepsilon_{\text{eff}}\right)}{\left(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_{\text{mat}}\right)} + 3(1-p)\frac{\left(\varepsilon_{\text{mat}} - \varepsilon_{\text{eff}}\right)}{\left(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_{\text{mat}}\right)} = 0$$

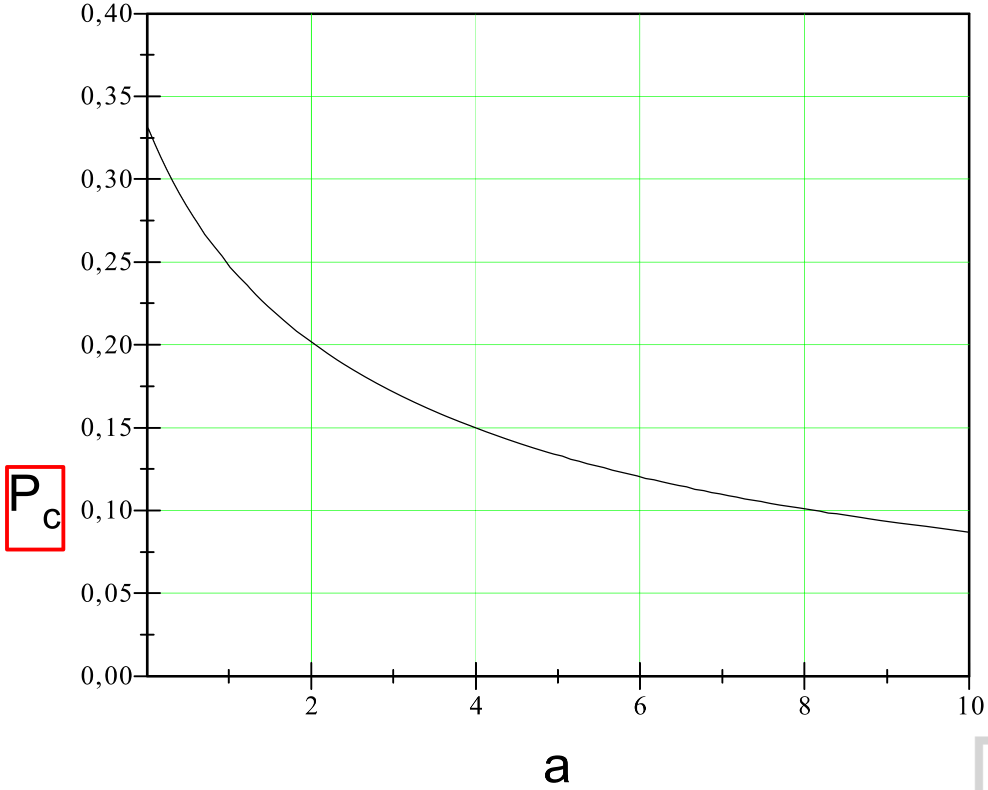
$$\iint G_{ij}\left(x_1 - x_2\right) K_2(x_1, x_2)\, dx_1 dx_2 = 0$$

$$K_4(x_1, \ldots, x_4) \sim \left\langle \xi^2 \right\rangle^2$$

$$\xi_{\text{eff}} = \left\langle \xi \right\rangle + a\left\langle \xi^2 \right\rangle^2 = 0$$

$$a = 81 Sp \sum\nolimits_s \iiint \left(G\left(x_1 - x_2\right) G\left(x_2 - x_3\right) G\left(x_3 - x_4\right) K_4(x_1, \ldots, x_4)\right) dx_1 \cdot \ldots \cdot dx_4$$

$$p_c = \frac{-\left(3a + 12\right) + \sqrt{\left(3a + 12\right)^2 + 72a + 9a^2}}{9a}$$


0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
P c
2
4
6
8
10
a

Как и ранее, рассмотрим локальное поле как сумму среднего поля и флуктуирующей части. Среднее значение $\vec{E}^{fl}(\vec{R})$ естественно равно нулю. Тогда эффективная проводимость определяется как: $\langle j_i \rangle = \sigma_{ik}^{ef} \langle E \rangle$ Очевидно, что как полное поле так и его флуктуирующая часть должны быть пропорциональны среднему полю.

$$E_i\left(\vec{R}\right) = \langle E_i \rangle + E_i^{fl}\left(\vec{R}\right) = \left[\delta_{ik} + B_{ik}\left(\vec{R}\right)\right]\langle E_k \rangle = A_{ik}\left(\vec{R}\right)\langle E_k \rangle$$

$$\langle A_{ik} - \delta_{ik} \rangle = \langle B_{ik} \rangle = 0$$

Как мы видели, бинарная смесь, состоящая из проводящих включений, наполняющих диэлектрическую матрицу с концентрацией p, имеет порог протекания. Ниже порога протекания система как целое является диэлектриком, выше порога протекания система обладает ненулевой проводимостью. Отметим, что проводимость вблизи порога протекания определяется скелетом БК, образованного проводящими включениями. В этом случае мертвые концы и конечные кластеры следует рассматривать как диэлектрический материал с нулевой проводимостью. Таким образом эффективная концентрация диэлектрика выше, чем $(1-p)$. В тоже время, если мы рассматриваем элемент скелета БК, то концентрация металла вокруг этого элемента выше, чем p. Действительно, данный элемент по крайней мере имеет металлических соседей, соединяющих его с остальным скелетом БК.

Как мы видели в ТЭС каждый элемент объема рассматривается как диполь с моментом B_{ik}. Поле, индуцируемое дополнительными (на фоне эффективной среды, диполями образует дополнительный вклад в локальное поле, которое можно учесть в рамках формулы ЛЛ.

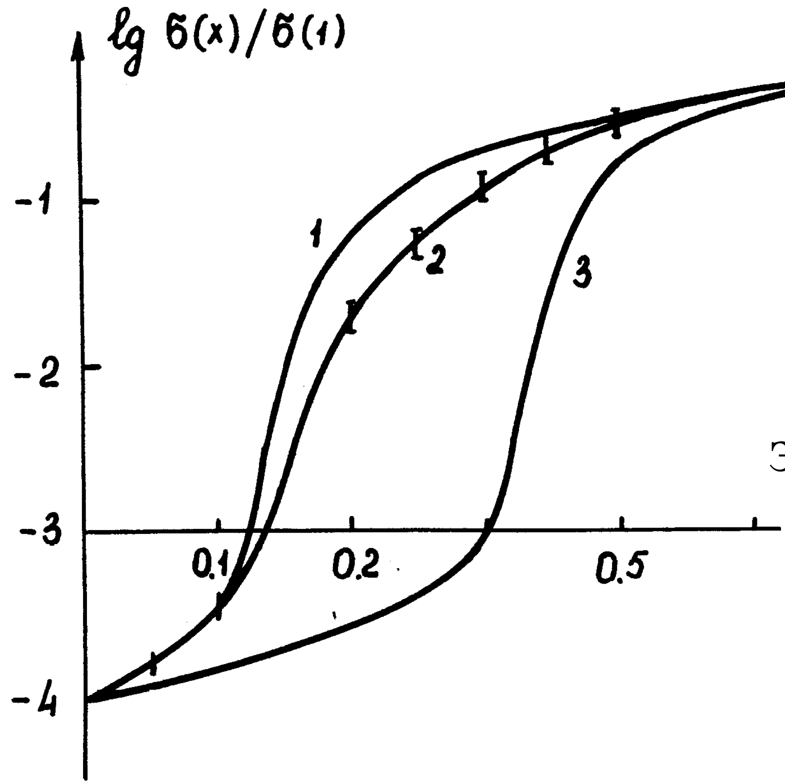
$$B_{qk} = B_{qt}^{EMT}\left[I - cB^{EMT}\right]_{tk}^{-1}$$

$$\left\langle \frac{B_{11}^{EMT}}{1-cB_{11}^{EMT}} \right\rangle = \left\langle \frac{B_{22}^{EMT}}{1-cB_{22}^{EMT}} \right\rangle = 0$$

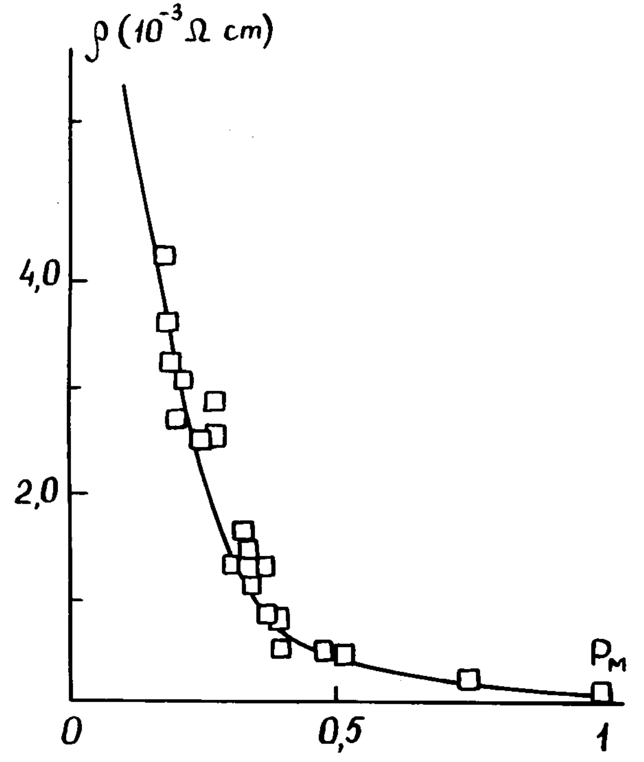
$$c = (1-3p_c)\left(p/p_c\right)^{p_c}\left[\left(1-p\right)/\left(1-p_c\right)\right]^{(1-p_c)}$$

$$P = N\alpha\left(E + \frac{4\pi}{3}P\right) \quad P = \frac{N\alpha}{1-N\alpha\left(\frac{4\pi}{3}\right)}E$$

решеточная задача связей. При генерации системы вероятность связи быть проводящей определялась не только концентрацией проводящих связей, и окружением данной связи. В результате порог протекания смещался до уровня $p_c = 0.145$· что существенно отличается от значения, предсказываемого ТЭС.

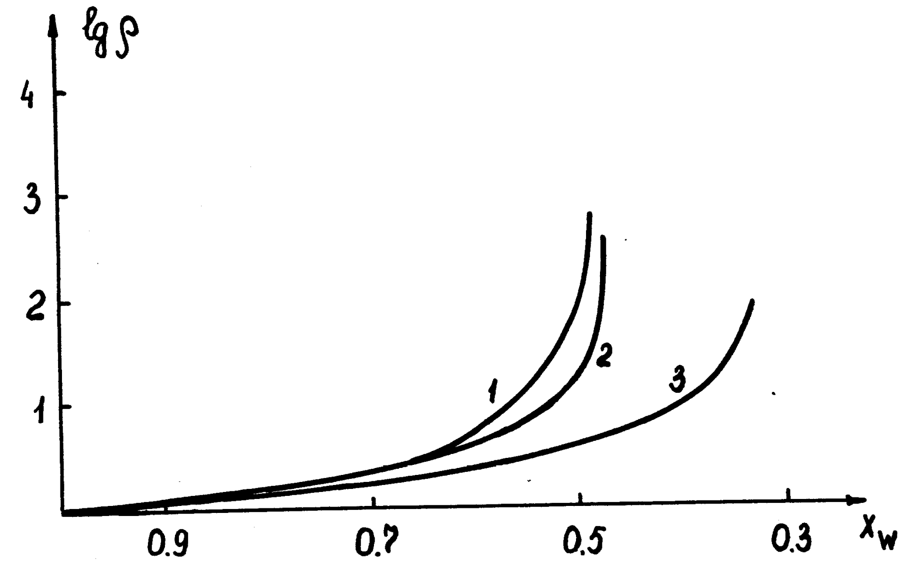


Кривая 1 – МТЭС, кривая 2 – численный эксперимент, кривая 3 – ТЭС композитный материал $ZrC - C$. Карбид циркония в этом случае выступает в качестве высокопроводящей фазы, а аморфный углерод представляет высокоомную фазу.



проводимость композитной смеси, где в качестве металла использовали вольфрам, а диэлектриком служил

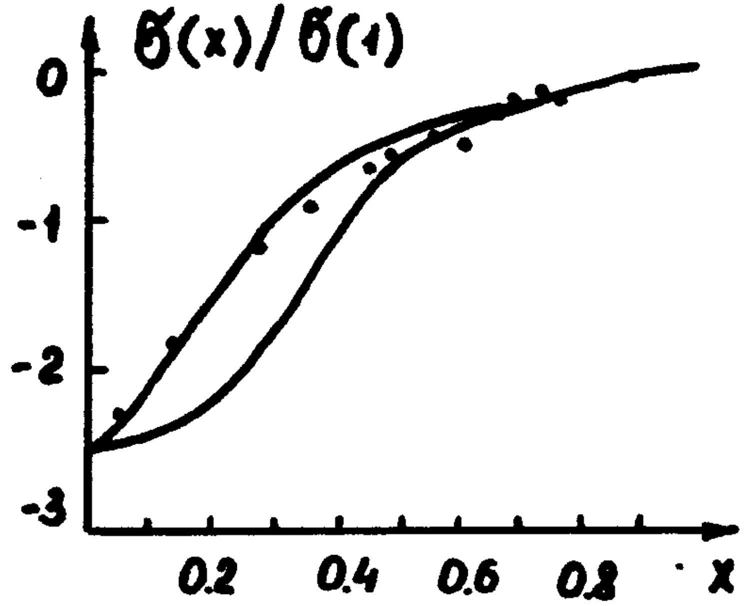
Al_2O_3



Результаты эксперимента (кривая I) и МТЭС (кривая 2), и ТЭС (кривая 3).

В растворах Na и Li в аммиаке проводимость меняется более чем на три порядка при изменении концентрации металла от I до 10% моль-содержания. Более того, это изменение носит столь резкий характер, что можно говорить о переходе металл-диэлектрик при изменении концентрации металла.

Было предложено описывать такую систему, в рамках модели, в которой предполагается наличие микрообластей с различным содержанием металла. Так как при концентрациях меньших 2.3 MPM система ведет себя как диэлектрик, а при концентрациях больших 9 MPM как металл, то была принята наиболее простая модель бинарной смеси: при любой концентрации раствор состоял из областей с концентрациями либо 2.3 MPM либо 9 MPM. Отношение объемов этих областей определяется полной концентрацией металла. Доля проводящих областей равна нулю при концентрации металла равной 2.3 MPM и равна единице при концентрации равной 9 MPM.


σ(x)/σ(1)
0
-1
-2
-3
0.2
0.4
0.6
0.8
x