

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І.І.МЕЧНИКОВА

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**СЕМЕНОВ АНДРІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ**

УДК 538.956, 537.9, 544.72.05, 544.77

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**  
**БАГАТОФАЗНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ**

01.04.02 — теоретична фізика

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

---

Науковий керівник:

Сушко Мирослав Ярославович,  
кандидат фізико-математичних наук, доцент

Одеса — 2020

## АНОТАЦІЯ

**Семенов А.К. Електрофізичні властивості багатофазних дисперсних систем.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика. – Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, МОН України, Одеса, 2020.

В роботі побудовано модель квазістатичного електричного відгуку не-впорядкованих тривимірних систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка. Оболонки в загальному випадку вважалися електрично неоднорідними; при їх перекриванні локальне значення комплексної діелектричної проникності визначалося властивостями оболонки найближчого до заданої точки ядра. Обчислення виконано на базі методу компактних груп неоднорідностей. Вимога виконання для гомогенізованого середовища відомих граничних умов для нормальних компонент комплексних полей дозволила зробити теорію замкненою.

Для тестування теоретичних результатів були використані існуючі дані числових симуляцій зі статичної провідності вказаних систем з різними діаметрами ядер та товщин електрично однорідних та неоднорідних оболонок. Беручи до уваги особливості алгоритму симуляцій та пов'язані з цим проблеми відображення результатів моделі на дані симуляцій, показано, що теорія спроможна повністю відтворити ці дані.

Продемонстровано застосовність моделі для опису електричної провідності реальних твердих композитних та полімерних композитних електролітів. Проаналізовано фізичний зміст отриманих за результатами обробки експерименту модельних профілів провідності оболонок та наведено аргументи, що різні їх ділянки ефективно відображають внески фізико-хімічних ефектів, що домінують на відповідних інтервалах концентрацій.

Модель також застосовано для аналізу електричної перколяції в системі типу ізолятор–провідник з міжфазним шаром. Проаналізовано поведінку еле-

ктричної провідності та діелектричної проникності, встановлено, що в рамках моделі поріг перколяції залежить лише від відносної товщини оболонки, тоді як ефективні критичні індекси залежать не лише від геометричних та електричних параметрів компонентів, але й від способу обробки даних.

Використаний в роботі теоретичний підхід застосовано для критичного аналізу диференціальної схеми обчислення ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем. Показано, що вона є застосовною лише для систем з малими різницями діелектричних проникностей компонентів та у вузьких концентраційних інтервалах.

**Ключові слова:** метод компактних груп, модель ядро-оболонка, електрична провідність, діелектрична проникність, дисперсна система, перколяція, композитні електроліти, нанокompозити, диференціальний метод

## ABSTRACT

**Semenov A.K. Electrophysical properties of multiphase disperse systems.** – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for a Candidate of Science in Physics and Mathematics (Philosophy Doctor) degree by specialty 01.04.02 – theoretical physics. – Odesa I.I. Mechnikov National University, the MES of Ukraine, Odesa, Ukraine, 2020.

We have developed a model for quasi-static electric response of random 3-D systems of particles with a hard-core–penetrable-shell morphology. The shells were in general electrically inhomogeneous. The derivations were carried out using the method of compact groups of inhomogeneities. The requirement that the known boundary conditions for the normal component of complex fields be valid for the homogenized medium allowed us to close the theory.

The theory was tested using existing simulation data for the system under consideration. Taking into account the peculiarities of the simulations, it was shown to be capable of reproducing the data fully.

The theory was shown to be applicable for the description of real solid composite and polymer composite electrolytes. A physical interpretation was discussed of different parts of the shell’s conductivity profile obtained by fitting the experimental data.

The theory was also used to analyze electric percolation in insulator/conductor systems. It was shown that within the model, the percolation threshold depends only on the relative thickness of the shell, whereas the effective critical exponents depend not only on the geometric and electrical parameters of the components, but also on the widths of the processed concentration intervals.

It was also shown that existing differential schemes for calculating the effective quasi-static electric parameters of dispersed systems are applicable only for systems with slightly differing dielectric constants of the components and within narrow concentration ranges.

**Key words:** compact group approach, core-shell model, electric conductivity, dielectric permittivity, disperse system, percolation, composite electrolytes, nanocomposites, differential scheme

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

### *Публікації в наукових журналах:*

- [1\*] Sushko M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Cond. Matter Phys. — 2013 — Vol. 16 — No. 1 — 13401 — P. 1-10. (SJR Q3)  
doi: 10.5488/CMP.16.13401
- [2\*] Semenov A. K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A. K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — No. 3 — 035045. — P. 1-8.  
doi: 10.1088/2399-6528/aab060
- [3\*] Sushko M. Ya. A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes. / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // J. Mol. Liq. — 2019. — Vol. 279 — P. 677-686. (SJR Q1)  
doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.009
- [4\*] Sushko M. Ya. Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Phys. Rev. E — 2019. — Vol. 100. — 052601. — P. 1-14. (SJR Q1)  
doi: 10.1103/PhysRevE.100.052601
- [5\*] Семенов А. К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А. К. Семенов // Фізика аеродисперсних систем. — 2020. — Т. 58. — прийнято до друку.

### *Тези доповідей на наукових конференціях:*

1. Semenov A. Complex permittivity of disperse systems with penetrable particle-host interphase / A. Semenov, M. Sushko // 4-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, abstract – Lviv (Ukraine), 2012. — P. 175.

2. Семенов А.К. Роль межфазной границы в формировании проводимости и диэлектрической проницаемости мелкодисперсных систем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 25-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2012. – P. 221.
3. Sushko M. Ya. Finding the parameters of the interphase layers in fine dispersions with dielectric spectroscopy studies near the electrical percolation threshold / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Symposium: Methods and Applications of Computational Chemistry, abstract – Kharkiv (Ukraine), 2013. – P. 44.
4. Sushko M. Ya. Effect of interphase on the effective electrophysical parameters of fine dispersions and nanofluids / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 6-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2014. – P. 177.
5. Семенов А. К. Диэлектрическая проницаемость и проводимость дисперсных систем с неоднородной межфазной границей / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 26-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2014. – P. 163.
6. Semenov A. K. A model for conductivity and permittivity of heterogeneous systems with complex microstructures / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, abstract – Dnipropetrovsk (Ukraine), 2015. – P. 1.  
doi: 10.1109/YSF.2015.7333251
7. Бабий К. А Особенности электрической проводимости дисперсных систем на основе полимерных матриц / К.А. Бабий, А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 27-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2016. – P. 28.
8. Семенов А. К. Роль міжфазних шарів у формуванні провідних та діелектричних властивостей дисперсноподібних систем: модель та застосування / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // International conference: The development of innovation in Engineering, Physical and Mathematical Sciences, abstract –

Mykolayiv (Ukraine), 2016. – P. 21.

9. Sushko M. Ya. Effective electrical conductivity of composite polymer electrolytes / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 8-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2018. – P. 81.
10. Sushko M. Ya. Recent developments in the theory of electrodynamic homogenization of random particulate systems / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, abstract – Lviv (Ukraine), 2019. – P. 160.
11. Semenov A. K. Hard-core–penetrable-shell model for effective electric parameters of random particulate systems / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 7-th International Conference: Nanotechnologies and Nanomaterials, abstract – Lviv (Ukraine), 2019. – P. 257.
12. Семенов А. К. Моделирование электрофизического відгуку дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 28-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2019. – P. 90.



## ЗМІСТ

СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ . . .	11
ВСТУП . . . . .	12
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ . . .	18
1.1. Теорія перколяції . . . . .	18
1.2. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана . . . . .	20
1.2.1. Теорія Накамури Нана Вічорека . . . . .	23
1.3. Асиметрична модель Бруггемана та диференціальний підхід . .	25
1.4. Межі Хашина-Штрікмана . . . . .	27
1.5. Теорія сильних флуктуацій . . . . .	30
1.6. Метод компактних груп неоднорідностей . . . . .	35
1.7. Висновки . . . . .	39
РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖУВАНА МОДЕЛЬ . . . . .	41
2.1. Узагальнення МКГ для провідних систем . . . . .	41
2.2. Знаходження $\hat{\epsilon}_f$ . . . . .	45
2.3. Застосування МКГ для моделі тверде ядро–проникна оболонка	46
2.3.1. Узагальнення на електрично неоднорідні оболонки . . . . .	49
2.4. Висновки . . . . .	52
РОЗДІЛ 3. ТЕСТУВАННЯ Й ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО АНА-	
ЛІЗУ ПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	54
3.1. Тестування моделі на існуючих результатах симуляцій RRN . .	54
3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій . . . . .	56
3.1.2. Тестування моделі . . . . .	58
3.2. Застосування до твердих композитних електролітів . . . . .	64
3.2.1. Процедура обробки експериментальних даних . . . . .	64
3.2.2. Результати обробки концентраційної залежності . . . . .	66

3.3.	Застосування до полімерних композитних електролітів . . . . .	69
3.3.1.	Процедура обробки експериментальних даних . . . . .	70
3.3.2.	Результати обробки концентраційних залежностей . . . . .	70
3.3.3.	Результати обробки температурних залежностей . . . . .	74
3.4.	Висновки . . . . .	77

## РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРИЧНА ПЕРКОЛЯЦІЯ В СИСТЕМАХ ТИПУ ІЗО- ЛЯТОР–ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ . . . . . 78

4.1.	Аналіз провідності моделі . . . . .	78
4.1.1.	Поріг електричної перколяції . . . . .	78
4.1.2.	Ефективні критичні індекси провідності . . . . .	80
4.1.3.	Ефект “подвійної” перколяції . . . . .	81
4.1.4.	Аналіз для випадку електрично неоднорідних оболонок . . . . .	82
4.2.	Поведінка квазістатичної ефективної проникності . . . . .	85
4.3.	Порівняння з експериментальними даними . . . . .	88
4.4.	Висновки . . . . .	92

## РОЗДІЛ 5. КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХО- ДУ В РАМКАХ МКГ . . . . . 94

5.1.	Побудова диференціальної схеми та аналіз результатів . . . . .	94
5.1.1.	Переформулювання МКГ . . . . .	94
5.1.2.	Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ . . . . .	98
5.1.3.	Спроба уточнення підходу АМБ . . . . .	100
5.2.	Порівняння отриманих результатів з межами Хашина-Штрікмана	101
5.3.	Висновки . . . . .	103

## ВИСНОВКИ . . . . . 105

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . . 107

## ДОДАТОК А. ТАБЛИЦІ ДОПОМІЖНИХ ЧИСЛОВИХ ДАНИХ . . . 119

## ДОДАТОК Б. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ТА АПРОБА- ЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ . . . . . 122

## СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

МКГ – метод компактних груп

СМБ – симетрична модель Бруггемана

АМБ – асиметрична модель Бруггемана

RRN – Random Resistor Network

$\hat{\varepsilon}$  – комплексна діелектрична проникність

$\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  – ефективна комплексна діелектрична проникність

$\hat{\varepsilon}_f$  – комплексна діелектрична проникність матриці  $\mathcal{M}$  допоміжної системи  $\mathcal{S}$

$\varepsilon$  – дійсна квазістатична частина діелектричної проникності

$\sigma$  – квазістатична електрична провідність

$\omega$  – циклічна частота тестуючого поля

$c$  – об’ємна концентрація твердих ядер частинок

$\phi$  – об’ємна концентрація ядер разом з оболонками

$c_c$  – положення порогу перколяції відносно концентрації ядер

$\delta, \delta_M$  – відношення товщини оболонки до радіусу ядра

$\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  – локальні відхилення комплексної проникності за рахунок компактної групи поблизу точки  $\mathbf{r}$

## ВСТУП

### **Актуальність теми.**

Актуальність роботи визначається як нагальними практичними задачами створення та застосування нових композитних матеріалів з бажаними та контрольованими електрофізичними властивостями (наприклад, тверді композитні та полімерні композитні електроліти), суттєво відмінними від властивостей природних речовин, так і необхідністю побудови і вдосконалення надійних теоретичних моделей для кількісного опису та діагностики їх характеристик.

Робота присвячена побудові та аналізу теоретичної моделі для опису найменш дослідженого, але найбільш поширеного типу тривимірних неупорядкованих систем, утворених диспергуванням частинок наповнювача в несучу матрицю. Ключовими проблемами, далекими до свого розв'язання, при створенні послідовної теорії таких систем є врахування різного роду міжфазних ефектів (нерегулярність форми частинок; контактний опір; утворення оксидних шарів; формування високопровідних областей з підвищеною концентрацією дефектів чи іонів; аморфізація полімерної матриці тощо), змін властивостей самої матриці (внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо) та послідовний розрахунок багаточастинкових поляризаційних та кореляційних ефектів.

Побудована в дисертаційній роботі аналітична теорія ефективного квазістатичного електричного відгуку неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка є багаточастинковою та дозволяє враховувати вплив міжфазних та матричних ефектів через моделювання одночастинкового електричного профілю комплексної діелектричної проникності оболонок. Здобуті основні теоретичні співвідношення між ефективною статичною електричною провідністю системи та електричними і геометричними

ми параметрами компонентів підтверджуються результатами їх порівняння з існуючими даними симуляцій методом Random Resistor Network (RRN) та спроможністю адекватно описувати широкі масиви експериментальних даних для ефективної квазістатичної провідності твердих композитних і полімерних композитних електролітів, ефективних електричної провідності та діелектричної проникності в околі порогу електричної перколяції в системі діелектрик-провідник із міжфазним шаром. Теорія також дозволяє показати непослідовність та обмеженість поширеної диференціальної схеми для обчислення ефективних електричних параметрів гетерогенних систем.

### **Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі теоретичної фізики і астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, а також є складовою частиною досліджень, які проводились за держбюджетною темою “Дослідження термодинамічних, критичних та кінетичних властивостей рідких металів та їх сплавів” No 0118U000202, а також за держбюджетною темою “Рівняння стану, термодинамічні та кінетичні властивості нанофлюїдів. Дослідження структурування нанофлюїдів на основі кореляційної спектроскопії та спектроскопії діелектричної проникності” No 113U000374.

### **Мета і задачі дослідження.**

*Метою* роботи є побудова теорії ефективних електричних властивостей неупорядкованих дисперсних систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка. У зв'язку з цим були поставлені *задачі*:

1. Розробити теорію електродинамічної гомогенізації неупорядкованих систем провідних частинок у рамках методу компактних груп (МКГ) [1–4], для чого узагальнити та замкнути МКГ на випадок провідних частинок.
2. Проаналізувати в рамках цієї теорії ефективні електричні властивості неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка та протестувати теорію шляхом порівняння отри-

маних результатів з даними числових симуляцій.

3. Дослідити застосовність теорії до опису електричних властивостей твердих та полімерних композитних електролітів.
4. Дослідити застосовність теорії до опису електричної перколяції в дисперсноподібних композитах.
5. Виконати критичний аналіз диференціальної схеми обчислення ефективних електрофізичних параметрів гетерогенних систем

### **Об'єкт, предмет та методи дослідження.**

*Об'єкт дослідження:* невпорядковані дисперсні системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка.

*Предмет дослідження:* ефективні електрична провідність та діелектрична проникність.

*Методи дослідження.* У роботі був використаний метод компактних груп неоднорідностей [1–4], який дозволяє врахувати багаточастинкові поляризаційні і кореляційні ефекти в довгохвильовому наближенні без їх надмірної модельної деталізації.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

В роботі отримано наступні результати:

- В рамках методу компактних груп неоднорідностей побудовано внутрішньо замкнену статистичну модель квазістатичного електричного відгуку макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем частинок з морфологією типу тверде ядро–проникна оболонка.
- Показано адекватність моделі для опису концентраційних залежностей статичної провідності, отриманих методом числових симуляцій RRN для модельних систем з електрично однорідними та неоднорідними оболонками, та її суттєві переваги над моделям Максвелла-Гарнетта, Бруггемана та Накамури-Нана-Вечорика.
- Показано застосовність теорії до кількісного опису експериментальних даних з ефективної провідності твердих композитних та полімер-

них композитних електролітів та аналізу ролі різних фізико-хімічних механізмів у її формуванні. Внески останніх можна ефективно врахувати через модельний профіль комплексної діелектричної проникності проникних оболонок.

- Показано застосовність теорії до кількісного опису ефективних електричної провідності та діелектричної проникності твердих неупорядкованих композитів з міжфазним проникним шаром в околі порогу електричної перколяції. Встановлено залежність положення порогу перколяції від геометричних параметрів оболонки. Продемонстровано залежність ефективних критичних індексів для таких систем від геометричних та електричних параметрів компонентів та способу обробки експериментальних даних.
- Показано загальну обмеженість диференціальної схеми для аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Розвинута теорія може розглядатися як новий гнучкий інструмент для аналізу та діагностики ефективних електрофізичних параметрів широкого кола практично важливих неупорядкованих композитних систем, включаючи тверді композитні та полімерні композитні електроліти, системи типу ізолятор–провідник з міжфазним шаром, колоїди тощо. Методи, використані в роботі, можуть бути застосовані до розвитку нових теоретичних моделей ефективних електрофізичних властивостей інших багатофазних систем зі складною мікроструктурою.

### **Особистий внесок здобувача.**

Три статті [1\*, 3\*, 4\*] виконані у співавторстві з науковим керівником. Загальна постановка задач статей [1\*, 3\*, 4\*] та метод компактних груп неоднорідностей належать доц. Сушку М.Я. При роботі над цими статтями здобувач брав участь в пошуку та аналізі пов'язаних з ними теоретичних матеріалів та експериментальних даних, виконував з науковим керівником паралельні

взаємоконтролюючі теоретичні розрахунки та обробки даних симуляцій та експерименту, брав участь в аналізі, інтерпретації результатів та підготовці їх до опублікування. Також здобувачем було виказано ідею про використання крайових умов для замикання процедури гомогенізації, виявлено проблеми, що виникають при відображенні результатів досліджуваної моделі на результати існуючих комп'ютерних симуляцій, запропоновано спосіб відновлення провідності реальної матриці через параметри дальньої частини модельного профілю провідності оболонки.

Постановка задач статей [2\*, 5\*] та їх розв'язання належать здобувачеві.

### **Апробація результатів дисертації.**

Результати дисертації доповідалися на семінарах кафедри теоретичної фізики, а також були представлені автором на наукових конференціях/школах/семінарах, з яких дванадцять міжнародних:

1. 4-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine, 2012.
2. 25-th International Conference: Disperse Systems, Odesa, Ukraine, 2012.
3. 5-th International Symposium: Methods and Applications of Computational Chemistry, Kharkiv, Ukraine, 2013.
4. 6-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, 2014.
5. 26-th International Conference: Disperse Systems, Odesa, Ukraine, 2014.
6. 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, Dnipropetrovsk, Ukraine, 2015.
7. 27-th International Conference: Disperse Systems, Odesa, Ukraine, 2016.
8. International conference: The development of innovation in Engineering, Physical and Mathematical Sciences, Mykolayiv, Ukraine, 2016.
9. 8-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, 2018.
10. 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine, 2019.



11. 7-th International Conference: Nanotechnologies and Nanomaterials, Lviv, Ukraine, 2019.
12. 28-th International Conference: Disperse Systems, Odesa, Ukraine, 2019.

### **Структура та обсяг роботи.**

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел, що містить ?? посилання. Загальний обсяг дисертації – ??? сторінок друкованого тексту.

## РОЗДІЛ 1

### СУЧАСНИЙ СТАН ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даному розділі надається огляд деяких з основних результатів теоретичного дослідження електрофізичних властивостей (діелектричної проникності та електричної провідності) неупорядкованих дисперсних систем. Для опису суті методів та демонстрації структур співвідношень, якщо не буде зазначено інше, буде розглянута статистично однорідна та ізотропна двофазна система  $\mathcal{D}_0$ , що складається з  $N$  сферичних частинок, які мають дійсну квазістатичну діелектричну проникність  $\varepsilon_1$  (електричну провідність  $\sigma_1$ ), диспергованих в однорідному середовищі (матриці) з проникністю  $\varepsilon_0$  (провідністю  $\sigma_0$ ). У даному розділі й надалі буде використовуватись система СГС(Е).

#### 1.1. Теорія перколяції

Термін “перколяція” (percolation – англ.), або “протікання” вперше з’явився у роботі Бродбента і Хаммерслі у 1957 році [5], де математично вивчалася загальна задача проходження “рідини” через “пористий матеріал”. Суть цих термінів змінюється в залежності від задачі [6]: аномальний ріст електричної провідності в дисперсних системах типу ізолятор-провідник [7, 8] та композитних електролітах [9–11], зміна модулю пружності в залежності від концентрації розколів [12], розкол гетерогенних структур [13], розповсюдження епідемій [14, 15] тощо. Через те, що такі процеси дуже розповсюджені, теорія перколяції досить швидко отримала сильну математичну базу (див. [6, 16–21]). Далі перколяція буде розглянута з точки зору вивчення електричних характеристик дисперсних систем [22], тобто в якості “рідини” буде виступати електричний струм, в якості “пористого матеріалу” – дисперсна система, в якості самих “пор” – провідні частинки дисперсної фази.

класи задач: ґраткова перколяція, неперервна перколяція, задачі random

site (rPercolation)

Для таких систем ефект електричної перколяції головним чином проявляється у вигляді різкої зміни провідності на вузьких концентраційних інтервалах за рахунок формування високопровідних шляхів (перколяційних кластерів). Останні можуть бути сформовані як за рахунок міжфазних шарів, так і самих частинок. Концентрацію частинок, при якій виникає перколяція, називають порогом перколяції  $c_c$ . В околі цієї точки провідність системи зазвичай інтерполують степеневими законами:

$$\sigma \sim \begin{cases} (c_c - c)^{-s}, & c < c_c; \\ (c - c_c)^t, & c > c_c, \end{cases}$$

Однією з нагальних сучасних задач матеріалознавства та виробництва є створення дисперсних систем з наперед заданими електричними характеристиками. Типовий фактор, що слід враховувати, є формування міжфазних шарів навколо частинок дисперсної фази: оксидні шари на поверхні металевих частинок [1,2], області просторового заряду в твердих композитних електrolітах [3,4] та аморфізованого полімеру в полімерних композитних електrolітах [5], подвійні електричні шари в колоїдах [6] тощо. Електричні властивості таких шарів та їх можливе об'єднання істотним чином впливають на формування ефективних характеристик таких систем [7]. Зокрема, якщо питома провідність таких шарів більша за питому провідність матриці, то вони можуть приводити до появи ефекту електричної перколяції [8].

Вплив міжфазних шарів на перколяційні характеристики системи є мало вивченим через те, що перколяція – суттєво багато-частинковий ефект, тому для його опису потрібно знати кореляційні та поляризаційні внески вищих порядків. Це є нетривіальною задачею вже для електрично однорідних шарів, та робить вивчення більш розповсюдженого випадку неоднорідних шарів однією з нагальних задач теорії електричної перколяції в дисперсних системах

МОДЕЛЬ СЕРЕДНЬОГО ПОЛЯ

## 1.2. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана

Одним з перших спроб опису ефективних характеристик дисперсних систем був підхід Максвелла-Гарнетта (МГ) [23, 24], який базується на ідеї, що при низьких концентраціях у квазістатичному режимі кожен частинку системи можна розглядати в матриці окремо від інших (нехтуючи кореляційними та поляризаційними ефектами, викликаними наявністю інших частинок). Для того, щоб отримати формальний вигляд підходу МГ простіше всього скористатися підходом Клаузіуса-Массотті для розріджених газів в середовищі з проникністю  $\varepsilon_0$ :

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_0} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_i, \quad (1.1)$$

де підсумування ведеться по всім типам молекул газу  $j$ , що мають поляризованість  $\alpha_i$ . В рамках методу МГ поляризованість молекул замінюється поляризованістю частинок дисперсної фази (див. [25]); для двофазної системи шарів отримаємо:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{eff}}} = c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_1}, \quad (1.2)$$

де  $\varepsilon_1$  – проникність дисперсної фази, що має об'ємну концентрацію  $c$ . Аналогічний результат можна отримати й для провідності розглядаючи відповідну модифікацію підходу (1.1).

Судячи вже з визначення підходу МГ можна зробити висновок, що він є суттєво одночастинковим наближенням, та не може використовуватися на концентраціях при яких міжчастинковими ефектами не можна знехтувати. Саме через цей факт підхід МГ неспроможний дати ефект перколяції для двофазних систем з істотним контрастом провідностей ( $\sigma_1/\sigma_0 \gg 1$ ). Крім цього, підхід МГ для систем еліпсоїдальних частинок в межі великих концентрацій ( $c \rightarrow 1$ ) дає нефізичні результати. Нарешті, якщо йде мова про багатofазні системи, підхід МГ також дає нефізичні результати: при концентраціях включень, що відповідають стану коли вся система повинна бути зайнята лише дисперсною фазою, ефективні характеристики, в рамках підходу МГ, будуть також залежати й від матриці. Різноманітні узагальнення та полі-

пшення цього піходу можна знайти в [26]. Зокрема, узагальнення формули (1.2) на комплексні значення проникностей носить назву підходу Максвелла-Вагнера [27].

Бругеману вдалося [28,29] обійти ряд недоліків підходу Максвелла-Гарнетта, розглядаючи дисперсну систему симетричним чином. Розглянемо ту ж саму двофазну систему діелектричних шарів. В рамках моделі Бругемана кожна з компонент системи (включаючи матрицю) розглядається окремо в ефективному середовищі,  $\varepsilon_{\text{eff}}$  якого формується всіма іншими компонентами; при цьому вважається, що середній за об'ємом стрибок значення потоку електричного поля крізь  $i$ -ті компоненти системи  $\Delta\Phi_i$  дорівнює нулю:

$$(1 - c)\Delta\Phi_0 + c\Delta\Phi_1 = 0. \quad (1.3)$$

Для сферичних включень напруженості поля всередині  $\mathbf{E}_{\text{in}}$  та зовні  $\mathbf{E}_{\text{out}}$   $i$ -ї компоненти мають вигляд (див. [30]):

$$\mathbf{E}_{\text{in}} = \frac{3\varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_i} E_0 (\cos\theta \mathbf{r} - \sin\theta \vartheta),$$

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \left(1 + 2\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_i} \frac{R^3}{r^3}\right) E_0 \cos\theta \mathbf{r} + \left(-1 + \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_i} \frac{R^3}{r^3}\right) E_0 \sin\theta \vartheta,$$

де  $\mathbf{r}$  та  $\vartheta$  – орти сферичної системи координат;  $\mathbf{E}_0$  – прикладене однорідне поле. Тоді

$$\Delta\Phi_i = 2\pi \left[ \int_0^R dr r \varepsilon_i E_{\text{in}} - \int_0^R dr r \varepsilon_{\text{eff}} E_{\text{out}} \right] = 2\pi R^2 \varepsilon_{\text{eff}} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_i} E_0. \quad (1.4)$$

Підставляючи (1.4) до (1.3) отримуємо правило Бругемана для знаходження  $\varepsilon_{\text{eff}}$  двофазної дисперсної системи діелектричних шарів:

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1} = 0. \quad (1.5)$$

Аналогічним чином, розглядаючи провідні та слабо-провідні системи, можна знайти рівняння для знаходження  $\sigma_{\text{eff}}$  та  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{eff}} + i4\pi\sigma_{\text{eff}}/\omega$ , що матимуть таку ж саму структуру, що й (1.5) [31].

Через такий спосіб моделювання системи цей підхід отримав назву підходу ефективного середовища Бругемана; він легко узагальнюється на системи несферичних та анізотропних частинок, багатофазні та нелінійні системи, та став основою для цілого ряду теорій, що досі застосовуються та розвиваються [25, 31, 32].

Зазначимо, що у наближенні низьких концентрацій ( $c \rightarrow 0$ ) підхід Бругемана зводиться до підходу МГ, але невідмінну від останнього для провідних систем з  $\sigma_1/\sigma_0 \gg 1$  він показує перколяційну поведінку провідності:

$$\sigma_{\text{eff}} \propto \begin{cases} (c_c - c)^{-s}, & c < c_c, \\ (c - c_c)^t, & c > c_c, \end{cases}$$

де  $c_c$  – поріг перколяції, що дорівнює  $1/3$  для сферичних частинок;  $s$  та  $t$  – критичні індекси перколяції, що в рамках теорії ефективного середовища дорівнюють одиниці. Виходячи зі стандартної теорії перколяції [6, 16, 18, 20–22, 33, 34] такі значення  $c_c$ ,  $s$  та  $t$  відповідають наближенню середнього поля. Це пов'язано з тим, що при усередненні стрибка потоку поля нехтують міжчастинковими ефектами, призводячи до того, що властивості ефективного середовища, в якому розглядається кожна з компонент системи, формуються всіма іншими компонентами еквівалентним чином незалежно від їх відстані до розглядуваного компонента.

Інший істотний недолік цього підходу проявляється при розгляданні системи еліпсоїдальних частинок [35]: крім того, що як і для моделі МГ, модель Бругемана дає нефізичні результати, він передбачає залежність порогу перколяції від форми самих частинок. Це суперечить результатам аналізу перколяційної поведінки таких систем [36], що свідчать про незалежність порогу перколяції від форми включень – концепція універсальності. Це, як і для підходу МГ, також є наслідком розглядання кожної частинки окремо від інших. Тут також треба зазначити, що для несферичних частинок компонента матриці, в рамках моделі Бругемана, має таку ж саму форму, що фізично не виправдано [37]. Ці та інші питання щодо недоліків та границь застосування підходу Бругемана можна знайти в [25].

Підхід ефективного середовища Бруггемана відноситься до класу так званих симетричних підходів розглядання мікроструктури гетерогенної системи, в рамках яких кожна з компонент системи (матриця та частинки дисперсної фази) розглядаються еквівалентним чином. Через це надалі, як прийнято, цей підхід будемо називати симетричною моделлю Бруггемана (СМБ). Класичним прикладом асиметричного підходу є підхід МГ, де при розгляданні системи робиться чітке розмежування між термінами “матриця” та “частинки”.

### 1.2.1. Теорія Накамури Нана Вічорека

Спроба модифікувати підхід СМБ на випадок систем частинок, що мають проникні оболонки був вперше запропонований Наном для твердих двофазних композитних електролітів [9, 38, 39]. Цей підхід базується на емпіричному методі Накамури [40], що по суті є ще одною спробою модифікації підходу Бруггемана задля поліпшення його перколяційної поведінки.

В рамках методу Накамури робиться припущення, що двофазна дисперсна система може бути розглянута за законом Бруггемана, але для того, щоб у граничних випадках малих та високих концентрацій ефективна провідність задовільняла правилу Максвелла-Гарнетта, провідність матриці замінювалась нижньою границею Хашіна-Штрікмана (5.21), а провідність частинок – верхньою (5.20). Якщо ж йде мова про частинки з проникною оболонкою, то такі системи, за припущенням Нана, можна розглядати в рамках методу Накамури в двох концентраційних областях, до та після максимуму провідності, наступним чином.

1. Трьохфазна система матриця-ядро-оболонка розглядається як квазі-двофазна – матриця-дисперсна фаза, де провідність останньої дорівнює ефективній провідності  $\sigma_{cs}$  частинки (радіусом  $R$  та провідністю  $\sigma_1$ ) з оболонкою (товщиною  $t$  та провідністю  $\sigma_2$ ); ця провідність розраховується за правилом Максвелла-Гарнетта [41, 42]:

$$\sigma_{cs} = \sigma_1 \frac{2\sigma_1 + \sigma_2 + 2\psi(\sigma_2 - \sigma_1)}{2\sigma_1 + \sigma_2 - \psi(\sigma_2 - \sigma_1)},$$

де  $\psi = (1 + \delta)^{-3}$ ;  $\delta = t/R$ .

2. До максимуму провідності ( $c \leq c^*$ ) вважається, що частинки можуть перекриватися, тому поріг перколяції дорівнює  $c_c \approx 0.28$  [9]. Ефективна провідність  $\sigma_{\text{eff}}$  системи знаходиться з рівняння:

$$(1 - \phi_t) \frac{\sigma_0^- - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c_c(\sigma_0^- - \sigma_{\text{eff}})} + \phi_t \frac{\sigma_1^- - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c_c(\sigma_1^- - \sigma_{\text{eff}})} = 0,$$

де  $\sigma_0^-$  дорівнює нижній границі Хашіна-Штрікмана при нульовій провідності другої фази ( $\sigma_0$  – провідність матриці):

$$\sigma_0^- = 2\sigma_0 \frac{1 - \phi_t}{2 + \phi_t};$$

$\sigma_1^-$  розраховується за верхню межею Хашіна-Штрікмана, де провідність матриці вважається нульовою:

$$\sigma_1^- = 2\sigma_{cs} \frac{\phi_t}{3 - \phi_t}.$$

3. Максимум провідності, в рамках підходу Накамури-Нана, досягається при  $\phi_t = 1$ , або  $c^* = \psi$ . Після максимуму провідності ( $c > c^*$ ) вважається, що весь матеріал початкової матриці був витіснений матеріалом оболонки частинок, тому в цій області, в рамках підходу Накамури-Нана, розглядається двофазна система твердих частинок у матриці, що має властивості поверхневих шарів, тому поріг перколяції тепер приймається за  $c'_c = 0.15$  [9];  $\sigma_{\text{eff}}$  знаходиться з рівняння:

$$(1 - c) \frac{\sigma_0^+ - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c'_c(\sigma_0^+ - \sigma_{\text{eff}})} + (c - \psi) \frac{\sigma_1^+ - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c'_c(\sigma_1^+ - \sigma_{\text{eff}})} = 0.$$

Тут  $\sigma_0^+$  знаходиться як верхня границя Хашіна-Штрікмана для системи, що складається з матриці  $\sigma_c$  та включень з нульовою провідністю:

$$\sigma_0^+ = 2\sigma_c \frac{1 - c + \psi}{2(1 + c) - \psi};$$

$\sigma_2^+$  знаходиться як нижня межа Хашіна-Штрікмана для системи з нульовою матрицею та включеннями провідністю  $\sigma_1$ :

$$\sigma_1^+ = 2\sigma_1 \frac{c - \psi}{3 - c + \psi}.$$



Такий частково-гладкий підхід дозволяє отримати максимум провідності, але знову ж таки має ряд недоліків: 1) це емпіричний підхід, що має в якості бази дуже грубі фізичні міркування; 2) хоча й з міркувань слідує, що частинки перекриваються, формально вони є непроникними, а сама властивість проникності враховується за рахунок різних значень порогів перколяції та використання границь Хашіна-Штрікмана для різних типів систем; 3) оболонки можуть бути лише електрично однорідними. Останній фактор дуже звужує клас систем, до яких можна застосувати це наближення.

Однією з вдалих спроб розширення цієї теорії на клас систем типу полімерних композитних електролітів був запропонований Вічореком та колегами [11,43,44]. Для того щоб взяти до уваги проникність оболонок було запропоновано ввести залежність відносної товщини оболонки  $\delta$  від концентрації частинок  $c$ ; електрична неоднорідність оболонки враховувалась за рахунок представлення у вигляді поліному другого ступеня за  $c$  параметра  $T_g$ , який пов'язаний з провідністю через емпіричний закон Фогеля-Таммана-Фульхера [ССЫЛКИ!!!], що часто використовується для обробки температурної залежності полімерів:

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp \left[ -\frac{B}{T - T_0} \right], \quad (1.6)$$

де  $A$ ,  $B$  та  $T_0$  – підгінні параметри;  $T_0$  зазвичай беруть на 30-50 градусів нижче ніж  $T_g$  [44].

### 1.3. Асиметрична модель Бруггемана та диференціальний підхід

Ідею асиметричного розгляду системи також можна реалізувати й в рамках підходу ефективного середовища. Розглянемо діелектричну систему, та припустимо, що значення ефективної проникності відомо при деякій концентрації  $c$  включень та дорівнює  $\varepsilon$ . Ставиться задача знаходження ефективної проникності  $\varepsilon' = \varepsilon + \Delta\varepsilon$  цієї системи після збільшення концентрації частинок на малу величину  $\Delta c$  (див. рис. 1.1a), вважаючи розподіл частинок до та після додавання рівноважним. Одним з можливих варіантів вирішення

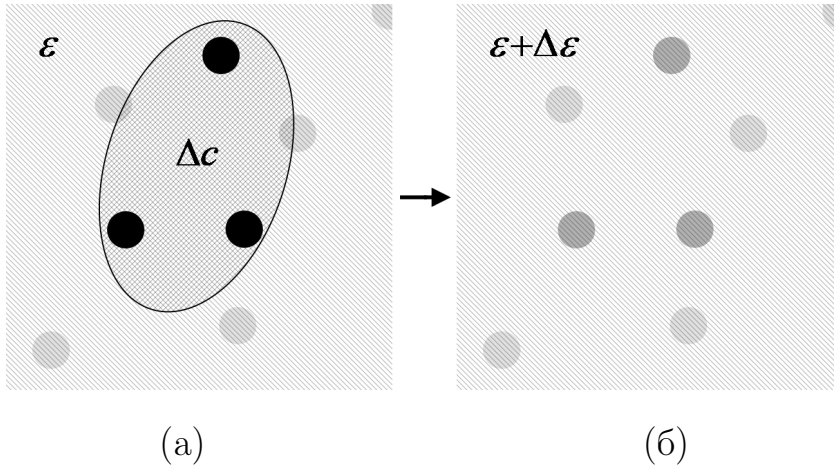


Рис. 1.1: Схематичне представлення диференціального алгоритму АМБ: (а) додавання порції нових частинок з концентрацією  $\Delta c/(1 - c)$  у вільній від частинок області в дане ефективне середовище з проникністю  $\varepsilon$  (світліша область) призводить до (б) формування нового ефективного середовища з проникністю  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ , що грає роль матриці для наступної порції включень. Таким чином, попередні порції електрично взаємодіють з новими тільки за рахунок ефективного середовища (нові частинки зображені темнішим кольором).

цієї задачі є асиметрична модель Бругемана [28] (АМБ): вважається, що нова порція частинок (з концентрацією  $\Delta c/(1 - c)$  у вільній від вже присутніх в системі частинок області) після її додавання може розглядатися окремо на фоні ефективної проникності  $\varepsilon$ . Іншими словами, робиться припущення, що для будь-якого значення  $c$  взаємодія між старими частинками та новими може бути замінена взаємодією нових частинок з ефективним середовищем, сформованим старими частинками (див. рис. 1.1б). Тому вважаючи концентрацію  $\Delta c/(1 - c)$  достатньо малою, нову проникність  $\varepsilon'$  можна шукати за стандартним законом Максвела-Гарнетта (1.2) для нової порції частинок в матриці з проникністю  $\varepsilon$ :

$$\frac{\Delta c}{1 - c} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon'} = \frac{\Delta\varepsilon}{3\varepsilon + \Delta\varepsilon} \quad (1.7)$$

З цих припущень видно, що в рамках АМБ при будь-якій концентрації ефективна проникність формується рекурсивним чином, крок за кроком за за-

коном Максвела-Гарнетта. Числові методи вирішення рівняння (1.7) носять назву поступового (“інкрементного”) підходу Максвела-Гарнетта (incremental Maxwell-Garnett formalism) [45, 46].

Переходячи до нескінченно малих в (1.7), отримуємо диференціальне рівняння:

$$\frac{dc}{1-c} = \frac{d\varepsilon (2\varepsilon + \varepsilon_1)}{3\varepsilon (\varepsilon_1 - \varepsilon)}, \quad (1.8)$$

що має особливість в точці  $c = 1$ , а рішення в цій точці має задовольняти рівності  $\varepsilon = \varepsilon_1$ . Закон АМБ отримуємо інтегруючи ліву частину (1.8) в межах від нуля до  $c$  та праву – від  $\varepsilon_0$  до шуканого значення  $\varepsilon_{\text{eff}}$ :

$$1 - c = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} \left( \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \quad (1.9)$$

Аналогічним чином знаходиться рівняння АМБ для випадку, коли включеннями вважаються порції матеріалу матриці, що зменшують кількість частинок [47]:

$$-\frac{dc}{c} = \frac{d\varepsilon (2\varepsilon + \varepsilon_0)}{3\varepsilon (\varepsilon_0 - \varepsilon)}; \quad (1.10)$$

$$c = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \quad (1.11)$$

Узагальнення цього методу для комплексних проникностей носить назву моделі Бруггемана-Ханая або Максвела-Вагнера-Ханая [47, 48]).

Ці підходи добре описують емульсії типу вода-олія/олія-вода при частотах тестуючого поля порядку ГГц, але їх границі застосування не чітко видно з визначення. У Розділі 5 буде доведено, що ці схеми моделювання дисперсних систем у довгохвильовому наближенні не є повним, як вже частково зазначалося в літературі [37], та повинні використовуватись на практиці з обережністю. Загальну схему отримання співвідношень для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  виходячи з диференціальних рівнянь будемо називати диференціальним підходом.

#### 1.4. Межі Хашина-Штрікмана

Ефективні діелектрична проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  та провідність  $\sigma_{\text{eff}}$  будь-якої дисперсної системи знаходяться у деяких межах  $[a^-; a^+]$  ( $a$  – узагальнене по-

значення для  $\varepsilon$  та  $\sigma$ ), при цьому чим більше інформації відомо про систему (мікроструктура системи, значення її макропараметрів, тощо) тим точнішими будуть границі. Історично перші границі для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  та  $\sigma_{\text{eff}}$  були отримані Вінером [49], який розглянув два граничних випадки мікроструктури двофазної системи (див. рис. 1.2): (а) паралельно впорядковані пластини, що мають характеристики  $a_1$  й  $a_2$  та об'ємні долі  $c_1$  та  $c_2 = 1 - c_1$  (верхня границя); (б) ті ж самі пластини, але послідовно впорядковані (нижня границя).

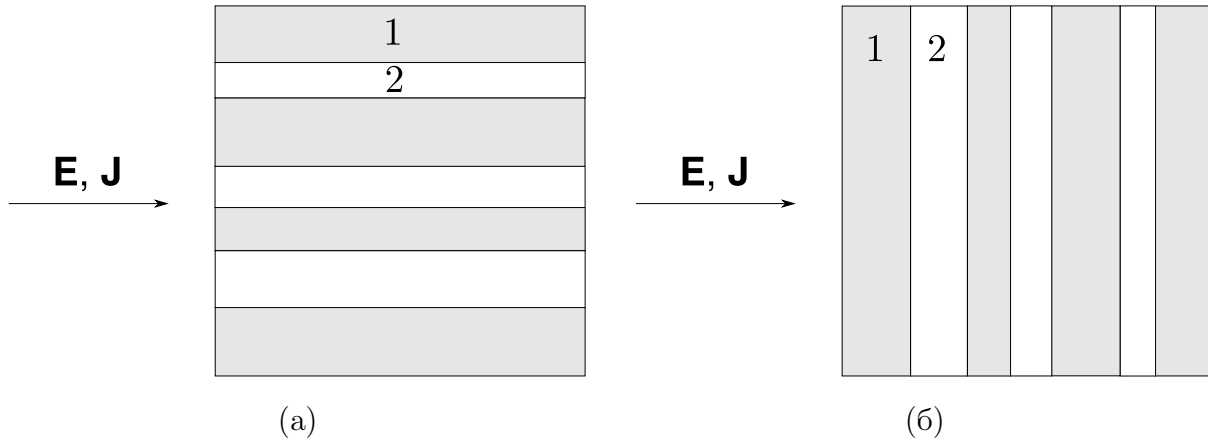


Рис. 1.2: Фізична інтерпретація границь Вінера двофазної системи (номера областей позначають індекси фаз в тексті): (а) верхня границя – плоско-паралельні пластини по відношенню до поля; (б) нижня границя – послідовно впорядковані пластини по відношенню до поля.

Тоді, вирішуючи відповідні електростатичні задачі, можна легко показати, що  $a^-$  та  $a^+$  будуть мати наступний вигляд:

$$a^- = \left( \frac{c_1}{a_1} + \frac{c_2}{a_2} \right)^{-1}$$

$$a^+ = c_1 a_1 + c_2 a_2.$$

Більш строгий підхід знаходження границь ефективних характеристик дисперсних систем був запропонований Хашиним та Штрікманом в рамках варіаційного принципу [50]:

$$a^- = a_1 + \frac{3c_2 a_1 (a_2 - a_1)}{3a_1 + c_2 (a_2 - a_1)}$$

$$a^+ = a_2 + \frac{3c_1 a_2 (a_1 - a_2)}{3a_2 + c_1 (a_1 - a_2)}.$$
(1.12)

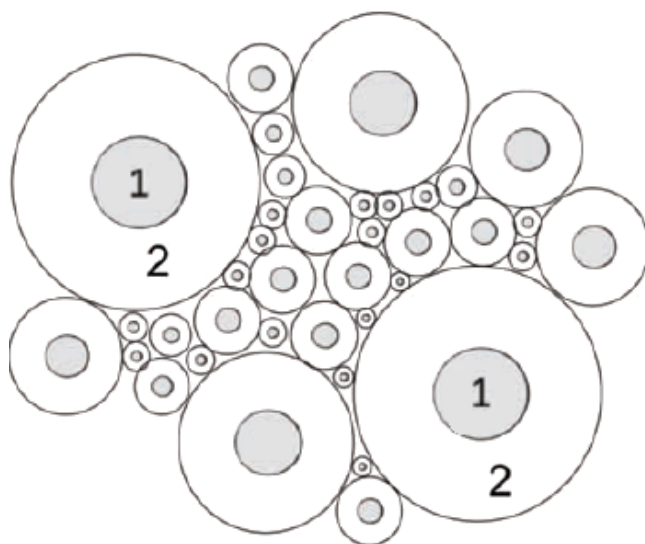


Рис. 1.3: Фізична інтерпретація границь Хашина-Штрікмана двофазної системи (номера областей позначають індекси фаз в тексті): дисперсна система, що складається зі сфер із зовнішньою непроникною оболонкою; верхня границя досягається при  $a_2 > a_1$ , а нижня – при  $a_2 < a_1$ .

Фізично ці границі відповідають ефективним значенням  $a$  системи, що складається з щільно упакованих взаємо-непроникних шарів різного діаметру, які мають структуру типу ядро-оболонка (див. рис. 1.3). Якщо фаза ядра “1” має більш високе значення  $a$  ніж фаза оболонки “2” ( $a_1 > a_2$ ) досягається нижня границя значення  $a_{\text{eff}}$ ; якщо  $a_2 > a_1$  отримуємо верхню границю. Не зважаючи на таку просту фізичну інтерпретацію, границі Хашина-Штрікмана (ГХШ) досі є одними з найбільш загальних результатів для ефективних параметрів дисперсних систем через те, що вони базуються на варіаційному принципі, який може бути сформульований для низки ефективних параметрів системи (коефіцієнт теплопровідності, намагніченість, стисливість, та ін.).

Більш докладна інформація щодо отримання границь дисперсних систем з урахуванням їх мікроструктури, внутрішньої симетрії, високочастотних ефектів та специфікацій процесів, що присутні в даному класі дисперсних систем, може бути знайдена в розділах математичної теорії гомогенізації [51, 52].

### 1.5. Теорія сильних флуктуацій

Одними з перших засновників підходу теорії сильних флуктуацій (ТСФ) властивостей (англ. – strong-property-fluctuation theory) у 1960-их роках були Бюрре [53] та група радянських вчених – Рижов, Тамойкін та Татарський [54, 55], далі теорія розвивалася в роботах Тсанга [56], Жука [57] та ін., та отримала остаточний розвиток в роботах Маки, Лакхтакії та Вейглохфера [58–60] у 2000-их роках. Останні автори в побудові теорії спираліся на результати Тсанга [56] розробивши схему вирішення загальної задачі про знаходження ефективних електромагнітних характеристик сприйнятливості в неоднорідних стахостичних середовищах, користуючись узагальненим розкладом Борна перенормованого на сингулярний вклад електричного поля [61]. При цьому задля найшвидшого збігання ряду та уникнення розбіжностей в теорії закладалась рівність нулю першого моменту стахостичної змінної, що задає локальні значення характеристик системи. Задля демонстрації загальної структури підходу розглянемо лише задачу розрахунку ефективної комплексної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)$  в макроскопічно однорідних та ізотропних непровідних та немагнітних середовищах у так званому білокальному наближенні [56] (наближенні Бюрре [53]): з точністю до другого порядку малості за відношенням лінійного розміру частинки  $a$  до довжини хвилі  $\lambda$  в середовищі. Ефективна проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  моделюється як коефіцієнт пропорційності між середніми індукцією  $\mathbf{D}$  та напруженістю  $\mathbf{E}$  електричного поля у припущенні, що ці поля залежать від часу як  $\sim \exp(i\omega t)$ <sup>1</sup>:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (1.13)$$

де  $\varepsilon(\mathbf{r})$  – локальне значення діелектричної проникності в середовищі; кутові дужки позначають статистичне усереднення. Поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  знаходиться, як рішення рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в середовищі (див. [54, 56]), вважаючи, що джерело випромінювання знаходиться досить

---

<sup>1</sup>Можна розглянути й загальний випадок часової залежності, але він все одно зведеться до даного за рахунок переходу до Фур'є образів за часом.

далеко від розглянутої області:

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \text{grad div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2 \varepsilon_f \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2 [\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f] \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (1.14)$$

де  $\Delta$  – оператор Лапласу;  $k_0 = \omega/c$  – модуль хвильового вектора в вакуумі ( $\omega$  – циклічна частота падаючої хвилі;  $c$  – швидкість світла в вакуумі);  $\varepsilon_f$  – допоміжна проникність, що не залежить від координат (її введення дозволяє позбутися розбіжних вкладів в розкладі Борна для ТСФ [56], як буде показано далі). Далі, запишемо це рівняння в інтегральному вигляді

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\varepsilon(\mathbf{r}') - \varepsilon_f] \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (1.15)$$

Тут  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ ;  $\mathbf{E}_0$ ,  $\mathbf{k} = \sqrt{\varepsilon_f} \mathbf{k}_0$  – відповідно, амплітуда та хвильовий вектор падаючої хвилі в середовищі з проникністю  $\varepsilon_f$ ;  $T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  – тензор Гріна (пропагатор) рівняння (1.14). Для макроскопічно однорідного та ізотропного середовища декартові компоненти

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = -(k^2 \delta_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha \nabla_\beta) \frac{e^{ikr}}{4\pi k^2 r}, \quad k = |\mathbf{k}|. \quad (1.16)$$

цього тензору можуть бути записані в еквівалентному вигляді [62–64]:

$$\tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{3k^2} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \mathcal{P} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \quad (1.17)$$

$$\mathcal{P} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi k^2} \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) e^{ikr} - \frac{1}{4\pi r} (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta) e^{ikr}, \quad (1.18)$$

розглядаючи виколоту сферичну область радіусу  $a \rightarrow 0$  у співвідношенні

$$\int_V d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) \tilde{T}(\mathbf{r}),$$

де  $\psi$  – фінітна обмежена кусково-гладка скалярна функція; символ  $\mathcal{P}$  позначає головну частину (principal value) в сенсі інтегрування;  $e_\alpha = r_\alpha/r$  – нормовані компоненти радіус-вектору  $\mathbf{r}$ ;  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронекера;  $\delta(\mathbf{r})$  – дельта-функція Дірака. В рамках ТСФ симетрія сингулярної (квазістатичної) частини пропагатора повинна збігатися з симетрією кореляційної функцій середовища [56]. Іншими словами, сингулярна частина пропагатора (1.17) відповідає

перевипромінюванням на частинках, тому форма виколотої області повинна співпадати з формою частинок в системі [59]. Однак, в роботі [57] показано, що цю вимогу можна обійти. Головна частина (1.18) пропагатора в рамках ТСФ відповідає міжчастинковим перевипромінюванням. Ми розглянемо лише сферично-симетричний випадок частинок радіусу  $a$ .

Підставляючи (1.17) до (1.15) та користуючись явним виглядом сингулярної частини пропагатора, перенормуємо поле  $\mathbf{E}$ :

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - 3\varepsilon_f k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' \mathcal{P}\tilde{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \xi(\mathbf{r}') \mathbf{F}(\mathbf{r}'), \quad (1.19)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \frac{2\varepsilon_f + \varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f} \mathbf{E}(\mathbf{r}); \quad \xi(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon(\mathbf{r})}.$$

З фізичної точки зору,  $\xi(\mathbf{r})$  співпадає з поляризацією сфери проникністю  $\varepsilon(\mathbf{r})$ , що знаходиться в середовищі з проникністю  $\varepsilon_f$ . При цьому поля  $\mathbf{F}$  та  $\mathbf{E}$  грають роль зовнішнього та внутрішнього полів, відповідно. Ці вирази також можна знайти, якщо застосувати одразу ітераційну процедуру для сингулярних вкладів пропагатора [55].

Рівняння (1.19) вирішується методом ітерацій (розклад Борна), вслід за чим кожний член ряду окремо усереднюється [61]. Щоб позбавитись від розбіжних доданків, накладається наступна умова [54, 56]:

$$\langle \xi(\mathbf{r}) \rangle = 0, \quad (1.20)$$

що гарантує найшвидше збігання ітераційного ряду. З цього рівняння визначається значення  $\varepsilon_f$ , що дорівнює  $\varepsilon_{\text{eff}}$  у статичному наближенні (як буде явно показано далі для системи  $\mathcal{D}_0$ ). Це можна побачити, підставляючи (1.19) до (1.13) у наближенні  $k_0\sqrt{\varepsilon_f} \rightarrow 0$ .

Після усереднення ітераційного ряду використовується метод підсумування Фейнманівських діаграм, добре відомий з квантової теорії поля, що дає інтегральне рівняння Дайсонівського типу для середнього поля  $\langle \mathbf{F} \rangle$  [55]:

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \varepsilon_f \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \mathcal{P}\tilde{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \xi_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_2) \rangle,$$



де

$$\xi_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{k_0^2 \varepsilon_f} \Sigma(\mathbf{r}).$$

Тут  $\Sigma$  – так званий масовий оператор, що складається з нескінченного ряду незвідних Фейнманівських діаграм. У випадку гаусового характеру стохастичної величини  $\xi(\mathbf{r})$  (поле флуктуації вважається однорідним), масовий оператор буде мати наступний вигляд [55]:

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = & k_0^4 \varepsilon_f^2 \langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_2) \rangle \mathcal{P}\tilde{T}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \\ & + k_0^8 \varepsilon_f^4 \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \mathcal{P}\tilde{T}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \mathcal{P}\tilde{T}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4) \mathcal{P}\tilde{T}(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2) \times \\ & \times [\langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_2) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}_3) \xi(\mathbf{r}_4) \rangle + \langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_3) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}_2) \xi(\mathbf{r}_4) \rangle + \\ & + \langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_4) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}_2) \xi(\mathbf{r}_3) \rangle] + \dots \end{aligned} \quad (1.21)$$

У білокальному наближенні у розрахунках обмежуються лише першим вкладом в масовий оператор.

Строго кажучи, вкладами вищих порядків можна знехтувати за умовою [55]:

$$\langle \xi^2 \rangle k_0 \sqrt{\varepsilon_f} a \ll 1$$

для великомасштабних неоднорідностей ( $k_0 a \gg 1$ , де  $a$  – лінійний розмір неоднорідностей  $\xi(\mathbf{r})$ ), та

$$\langle \xi^2 \rangle k_0^2 \varepsilon_f a^2 \ll 1$$

для мало-масштабних неоднорідностей. З останнього випадку видно, що у граничному випадку мало-масштабних неоднорідностей накладаються достатньо слабкі умови на величину флуктуацій  $\xi(\mathbf{r})$  (а, як наслідок, й на  $\varepsilon(\mathbf{r})$ ), щоб дозволити виконання нерівності  $\langle \xi^2 \rangle \gtrsim 1$ , тобто сильних флуктуацій<sup>2</sup>. Іншими словами, рамках ТСФ можна обмежитись білокальним наближенням, якщо довжина тестуючого поля набагато більша ніж лінійні розміри неоднорідностей.

---

<sup>2</sup>Під слабкими флуктуаціями маються на увазі такі відхилення локальної проникності від  $\varepsilon_f$ , що виконується нерівність  $\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle / \langle \varepsilon \rangle^2 \ll 1$  [55, 56]. Для них розв'язок  $\varepsilon_f = 0$  може мати місце.

Для розрахунку (1.21) в білокальному наближенні треба знайти наступний корелятор:

$$\langle \xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2) \rangle = D_\xi R_\xi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

де  $D_\xi$  – дисперсія  $\xi(\mathbf{r})$ , а  $R_\xi(r)$  – нормована кореляційна функція  $\xi$  ( $R_\xi(0) = 1$ ) [56]. У цьому наближенні ефективна проникність визначається як [56]:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_f + \frac{1}{4\pi} \xi_{\text{eff}}^{(0)},$$

де  $\xi_{\text{eff}}^{(0)}$  – Фур'є образ  $\xi_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  в нулі:

$$\xi_{\text{eff}}^{(0)} = D_\xi k_0^2 \varepsilon_f \int d\mathbf{r} \mathcal{P}\tilde{T}(r) R_\xi(r). \quad (1.22)$$

Для простоти далі буде використана тривіальна кореляційна функція:

$$R_\xi(r) = \theta(a - r),$$

де  $\theta(r)$  – функція Хевісайда. Підставляючи це до (1.22), отримаємо [56]:

$$\xi_{\text{eff}}^{(0)} = D_\xi k_0^2 \varepsilon_f \frac{2}{3} \left( \frac{a^2}{2} + \frac{ik_0 \sqrt{\varepsilon_f} a^3}{3} \right).$$

Таким чином рівняння для знаходження  $\varepsilon_{\text{eff}}$  прийме вигляд:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_f + D_\xi k_0^2 \varepsilon_f \frac{2}{3} \left( \frac{a^2}{2} + \frac{ik_0 \sqrt{\varepsilon_f} a^3}{3} \right),$$

де проникність  $\hat{\varepsilon}_f$  визначається з рівняння (1.20), тобто:

$$\left\langle \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0.$$

Розглядаючи систему  $\mathcal{D}_0$ , в прийнятих позначеннях ТСФ, ми будемо мати два значення випадкової величини  $\varepsilon(\mathbf{r})$ :  $\varepsilon_0$  та  $\varepsilon_1$  з ймовірностями  $(1 - c)$  та  $c$ , відповідно. Тоді співвідношення для знаходження  $\varepsilon_f$  зведеться до рівняння типу СМБ:

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = 0; \quad (1.23)$$

дисперсія буде мати вигляд [56]:

$$D_\xi = 9\varepsilon_f^2 \left[ (1 - c) \left( \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} \right)^2 + c \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} \right)^2 \right]. \quad (1.24)$$

В загальному випадку ТСФ можна розвинути для анізотропних середовищ, при цьому розраховуючи також й ефективну намагніченість системи [55, 59].

### 1.6. Метод компактних груп неоднорідностей

Метод компактних груп неоднорідностей (МКГ) був розроблений М. Я. Сушко досить недавно [1, 3, 4, 64], але вже зарекомендував себе як ефективний підхід до різних задач, пов'язаних з вивченням діелектричних характеристик статистично однорідних та ізотропних гетерогенних систем  $\mathcal{D}$ , таких як вивчення діелектричні властивості систем анізотропних частинок [3] та неоднорідних повністю проникних частинок [4], опис оптичних властивостей рідин поблизу критичної точки [65, 66] тощо. Під терміном “компактна група” розуміється макроскопічна область неоднорідної системи, що має розміри набагато менші ніж довжина хвилі тестуючого поля. По відношенню до поля ці групи ведуть себе як точкові неоднорідності, що дозволяє звести задачу розрахунку напруженості електромагнітного поля у неоднорідному середовищі до підсумування ітераційних рядів лише від сингулярних вкладів в пропагатор. Зокрема, для дисперсних систем у квазістатичному наближенні таким чином вдається ефективно врахувати всі багаточастинкові кореляційні та поляризаційні вклади, уникаючи прямого розрахунку  $n$ -частинкових вкладів.

В рамках МКГ шукана ефективна діелектрична проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}$  визначається рівнянням (1.13). Зазначимо, що для макроскопічно однорідних та ізотропних систем, згідно ергодичної гіпотези [17, 30], статистичне усереднення та усереднення за об'ємом еквівалентні [4].

Знаходження середніх полів  $\langle \mathbf{D} \rangle$  та  $\langle \mathbf{E} \rangle$  в  $\mathcal{D}$  в рамках МКГ здійснюється наступним чином. Вважається, що ефективний відгук системи  $\mathcal{D}$  еквівалентний відгуку допоміжної системи  $\mathcal{S}$ , що складається з компонентів системи  $\mathcal{D}$ , розташованих у деякій однорідній матриці  $\mathcal{M}$  з поки невідомою проникністю  $\varepsilon_f$ . Просторовий розподіл компонентів в  $\mathcal{S}$  такий самий, що й в  $\mathcal{D}$ . Система  $\mathcal{S}$  розглядається як сукупність макроскопічних областей (компактних груп)

з лінійними розмірами  $d$ , набагато меншими за довжину хвилі  $\lambda$  в системі, але досить великими, щоб мати властивості всієї  $\mathcal{S}$ . Тоді локальне значення проникності в  $\mathcal{S}$  можна записати наступним чином:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r}), \quad (1.25)$$

де  $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$  – кусково-гладка функція локальних відхилень проникності, викликаних компактною групою в околі точки  $\mathbf{r}$ . Явний вигляд  $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$  залежить від розглядуваної системи.

Середні поля в  $\mathcal{S}$  знаходяться як довгохвильове наближення ітераційного рішення інтегрального представлення (1.15) рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі (1.14), де члени в квадратних дужках в правій частині є внесками компактних груп  $\delta\varepsilon$ . В рамках МКГ сингулярний внесок в пропагатор (1.17) та перший внесок в його головну частину (1.18) описують ближні перевипромінювання всередині компактної групи; другий внесок в головну частину описує дальні перевипромінювання між компактними групами [1, 4].

Ітераційне рішення рівняння (1.14) має наступний вигляд [1]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^{\infty} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}), \quad \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1.26)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = & (-k_0)^{2s} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_s \tilde{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) \dots \tilde{T}(|\mathbf{r}_{s-1} - \mathbf{r}_s|) \times \\ & \times \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1) \dots \delta\varepsilon(\mathbf{r}_s) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_s), \end{aligned} \quad (1.27)$$

де  $\mathbf{E}_0$ ,  $\mathbf{k} = \sqrt{\varepsilon_f} \mathbf{k}_0$  – відповідно, амплітуда та хвильовий вектор падаючої хвилі в середовищі  $\mathcal{M}$ . Підставляючи явний вигляд (1.17) пропагатора  $\tilde{T}$  в  $s$ -ий вклад в ітераційного рішення (1.27), останній можна записати у наступному вигляді [1]:

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_s^{(1)} + \mathbf{E}_s^{(1,2)} + \mathbf{E}_s^{(1,2,3)}, \quad (1.28)$$

де перший доданок включає лише сингулярні внески в (1.17) та після зведення дельта-функцій має вигляд:

$$\mathbf{E}_s^{(1)}(\mathbf{r}) = \left( -\frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{3\varepsilon_f} \right)^s (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s \mathbf{E}_0(\mathbf{r}); \quad (1.29)$$

другий доданок містить сингулярні внески в (1.17) та перші внески в головну частину (1.18); третій містить всі внески в (1.17). Усереднюючи (1.26), можна показати [1, 4], що останній доданок в (1.28) дає вклад не більший ніж  $(\varepsilon_f k_0^2 L^3/d)^s$ , де  $L$  – лінійний розмір системи та  $d$  – характерний лінійний розмір компактної групи. Цей вираз можна зробити скільки завгодно малим шляхом відповідного вибору  $\sqrt{\varepsilon_f} k_0$ , при умові скінчених розмірів  $L$ . Другий доданок зануляється за рахунок особливості функціональної форми його кутової частини та макроскопічної однорідності та ізотропності досліджуваних систем [1, 4].

Таким чином, переходячи до квазістатичного наближення  $\omega \rightarrow 0$ , розрахунок  $\langle \mathbf{E} \rangle$  та  $\langle \mathbf{D} \rangle$  зводиться до усереднення за об’ємом ітераційного ряду (1.26), що складається лише з доданків (1.29) [1, 4]:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = [1 + \langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0; \quad \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f [1 - 2\langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0, \quad (1.30)$$

де

$$Q(\mathbf{r}) \equiv \sum_{s=1}^{\infty} \left( -\frac{1}{3\varepsilon_f} \right)^s (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s. \quad (1.31)$$

Підставляючи ці вирази до (1.13) отримаємо наступне рівняння для  $\varepsilon_{\text{eff}}$ :

$$\langle Q(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}, \quad (1.32)$$

що залежить від поки невідомого значення  $\varepsilon_f$  та явного вигляду  $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ .

Для розглядуваної системи  $\mathcal{D}_0$  функцію  $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$  можна записати використовуючи характеристичні функції кожної  $a$ -ої частинки  $\chi_1^{(a)}$ , які для сферичних частинок радіусу  $R_1$  можна записати використовуючи ступінчаті функції Хевісайда  $\theta(r)$  [1, 2, 4]:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \Delta\varepsilon_0 \left[ 1 - \sum_{a=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|) \right] + \Delta\varepsilon_1 \sum_{a=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|), \quad (1.33)$$

де  $\Delta\varepsilon_j = [\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{eff}}]$  ( $j = 0, 1$ ). Користуючись тим, що всі частинки тверді, можна одразу записати наступний вираз для моментів:

$$\langle (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s \rangle = (1 - c)(\Delta\varepsilon_0)^s + c(\Delta\varepsilon_1)^s,$$

де  $c \equiv N\langle\theta(R_1 - r)\rangle$  – об’ємна концентрація частинок. Після підстановки цього виразу до (1.30) задача зводиться до розрахунку суми ряду (1.31), що за умови  $|\Delta\varepsilon_j/3\varepsilon_{\text{eff}}| < 1$  збігається, як сума геометричної прогресії:

$$\sum_{s=1}^{\infty} \left( -\frac{\Delta\varepsilon_j}{3\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^s = -\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_j}.$$

Якщо зазначена нерівність не виконується, ліву частину наведеного виразу можна трактувати як асимптотичний розклад правої частини (див. [4, 55]).

Таким чином, рівняння (1.32) для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}_0$  має наступний вигляд:

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}. \quad (1.34)$$

Поклавши  $\varepsilon_f = \varepsilon_0$  ми одразу отримаємо співвідношення Максвелла-Гарнета (1.2), а при  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  – співвідношення СМБ (1.5). В роботі [4] в рамках варіаційного принципу Хашина-Штрікмана [50] показано, що тільки останній вибір значення  $\varepsilon_f$  є сумісним з МКГ. Таким чином  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}_0$  в рамках МКГ знаходиться із співвідношення (1.5).

Формально отриманий результат співпадає з (1.5), але за свою суттю МКГ якісно відрізняється. В рамках СМБ кожна з компонент  $\mathcal{D}_0$  (частинки та матриця) розглядаються як окремі частинки в ефективному середовищі з шуканою проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , тобто поляризація кожної частинки знаходиться індивідуально в ефективному середовищі, при цьому вважається, що матриця поляризується таким же чином, що й частинки [67]. Умова  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  є основним припущенням СМБ. Крім цього, використання цих двох умов для систем несферичних частинок не є послідовним [37]. В рамках МКГ, в ефективному середовищі розглядаються макроскопічні області – компактні групи, міжчастинкові кореляційні та поляризаційні ефекти в яких й формують  $\varepsilon_{\text{eff}}$  у квазістатичному наближенні [4].

Зазначимо, що МКГ дуже схожий на ТСФ, більш того в [4] показано, що рівняння (1.32) разом з умовою  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  можна подати у наступному вигляді:

$$\left\langle \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0, \quad (1.35)$$

що в точності відповідає умові ТСФ (1.20) для поля  $\xi$ . Нагадаємо, що в рамках ТСФ співвідношення (1.35) є постулатом, а форма виколотої області при знаходженні представлення пропагатора повинна відповідати симетрії кореляційної функції  $\langle \xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2) \rangle$ . В рамках МКГ, (1.35) знаходиться застосовуючи варіаційний принцип Хашина-Штрікмана [4]; форма виколотої області відповідає симетрії компактних груп, що збігається з макроскопічною симетрією всієї системи, а форма частинок починає грати роль лише на етапі розрахунку моментів  $\langle (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s \rangle$ . Для макроскопічно однорідних ізотропних систем сферичних частинок в квазістатичному наближенні результати ТСФ (1.23) та МКГ (1.34) збігаються, але вже для систем еліпсоїдальних частинок з тією ж самою макроскопічною симетрією результати будуть різні (див. [3, 56]).

### 1.7. Висновки

Класичні підходи Максвелла-Гарнетта, Бруггемана та їх модифікації є насамперед одночастинковими підходами, а тому при спробі розвинення моделі тверде ядро–проникна оболонка в рамках цих підходів одразу виникає питання: що вважати під терміном “окрема частинка” – кожне ядро зі своєю оболонкою чи кластери частинок, оболонки яких перетинаються. Ще більші труднощі виникають при описі ефекту електричної перколяції для такої моделі; не зважаючи на те, що СМБ враховує цей ефект, поріг та критичні індекси фіксовані та відповідають підходу середнього поля, тому для використання зазначеної моделі в рамках СМБ, зокрема для композитних електролітів, необхідно використовувати комбінації декількох методів, що не є фізично послідовним підходом.

ТСФ та МКГ в цьому плані показали себе, як найбільш розвинені: вони дають можливість послідовним чином побудувати зазначену модель вирішуючи задачу розповсюдження поля в неоднорідному середовищі. ТСФ передбачає необхідність розрахунку окремих міжчастинкових вкладів, що веде до суттєвих труднощів при спробі розвинення моделі, а саме в білокальному наближенні виникає потреба розрахунку всіх багаточастинкових кореляцій-

них внесків. В квазістатичному наближенні, як вже зазначалося, результати ТСФ збігаються з результатами МКГ для сферичних частинок розподілених в системі однорідним чином, але МКГ вже в цьому наближенні є багаточастинковим, а для замкнення теорії використовує фізичні міркування. Через це, МКГ в даній роботі обрано в якості бази для побудови зазначеної моделі.



## РОЗДІЛ 2

### ДОСЛІДЖУВАНА МОДЕЛЬ

В даному розділі МКГ узагальнюється на провідні системи з комплексною діелектричною проникністю та застосовується до моделі частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка. Ця модель відома в літературі [17], однак, у порівнянні з моделлю частинок тверде ядро–тверда оболонка, набагато менше досліджена аналітично оскільки, по-перше, унаслідок перекривання оболонок поняття поляризованості окремої частинки стає невизначеним та, по-друге, вже для помірних товщин оболонок теорія стає суттєво багато-частинковою навіть при малих концентраціях. Ми очікуємо, що за допомогою такої моделі можна краще відобразити прояви різноманітних фізико-хімічних процесів в системі, зокрема міжфазні ефекти (формування оксидних оболонок, областей з високою концентрацією дефектів, подвійних електричних шарів, областей аморфізованого полімеру тощо) та матричні ефекти (зміни властивості самої матриці внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо). Ефективний аналіз моделі можливий в рамках МКГ, який дозволяє уникнути надлишкової деталізації процесів в системі.

#### 2.1. Узагальнення МКГ для провідних систем

Розглянемо рівняння Максвелла та рівняння неперервності у Фур'є представленні для плоскої монохроматичної хвилі у тривимірній статистично однорідній та ізотропній дисперсній системі  $\mathcal{D}$ , з електрично провідними немагнітними компонентами, вважаючи частоти тестуючого поля  $\omega$  достатньо малими, щоб внесками діелектричних втрат можна було знехтувати (квазістатичне наближення):

$$\operatorname{div} \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = 4\pi\rho(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = 0,$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i \frac{\omega}{c} \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.2)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) - i \frac{\omega}{c} \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega); \quad (2.3)$$

$$-i\omega\rho(\mathbf{r}, \omega) + \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (2.4)$$

$\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  та  $\mathbf{j}$  – вектори напруженості та індукції електричного поля, вектор індукції магнітного поля та вектор щільності струму в дисперсній системі;  $\rho$  – щільність вільних зарядів. Поля  $\mathbf{D}$  та  $\mathbf{j}$  визначаються з матеріальних рівнянь для лінійного відгуку системи:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega); \quad (2.5)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.6)$$

де  $\varepsilon(\mathbf{r})$ ,  $\sigma(\mathbf{r})$  – локальні значення квазістатичних проникності та провідності, відповідно.

Для знаходження рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в  $\mathcal{D}$  типу (1.14), спочатку, знайдемо визначення для комплексної проникності  $\hat{\varepsilon}$  в таких системах. Підставляючи  $\rho$  із першого рівняння Максвелла (2.1) до рівняння неперервності (2.4) та використовуючи матеріальні рівняння (2.5) та (2.6), можна знайти наступне визначення щільності комплексного струму  $\mathbf{J}$  в  $\mathcal{D}$ :

$$\operatorname{div} \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = 0,$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = \hat{\sigma}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.7)$$

де комплексна діелектрична проникність має вигляд [30]:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}) + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

та пов'язана з комплексною провідністю  $\hat{\sigma}$  наступним чином [68]:

$$\hat{\sigma}(\mathbf{r}, \omega) = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\mathbf{r}) - i \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

Дійсно, при переході до статичного наближення ( $\omega \rightarrow 0$ ), рівняння (2.7) дає стандартний закон Ома для щільності статичного струму  $\mathbf{j}$ :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{j}(\mathbf{r}, 0) = \sigma(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, 0).$$

Зазначимо, що співвідношення (2.7) можна також знайти підставляючи рівняння матеріальні рівняння (2.5), (2.6) до четвертого рівняння Максвелла (2.3).

Працювати з комплексною провідністю зручніше ніж з проникністю, через відсутність у першій точок неаналітичності у статичному наближенні ( $\omega \rightarrow 0$ ). Тому задачу знаходження ефективної комплексної проникності  $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}$  будемо формулювати в термінах комплексної провідності  $\hat{\sigma}_{\text{eff}}$  у сенсі співвідношення (2.9), як коефіцієнт пропорційності між середніми щільністю комплексного струму  $\langle \mathbf{J} \rangle$  та напруженістю електричного поля  $\langle \mathbf{E} \rangle$ :

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \langle \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\epsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.10)$$

Середні  $\langle \mathbf{J} \rangle$  та  $\langle \mathbf{E} \rangle$  в рамках МКГ, як і для діелектричних систем, знаходяться як квазістатичне наближення ітераційного рішення рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в допоміжній системі  $\mathcal{S}$ , яку представимо як сукупність компактних груп з локальним значенням комплексної проникності типу (1.25):

$$\hat{\epsilon}(\mathbf{r}) = \hat{\epsilon}_f + \delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}).$$

Це рівняння за своєю структурою співпадає з (1.14) та може бути отримано, підстановкою  $\mathbf{H}$  з третього рівняння Максвелла (2.2) до четвертого (2.3):

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \text{grad div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2 \hat{\epsilon}_f \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2 \delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}),$$

звідки

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (2.11)$$

Пропагатор  $T$  має вигляд (1.16) та еквівалентне представлення  $\tilde{T}$  (1.17) з  $\mathbf{k} = \sqrt{\hat{\epsilon}_f} \mathbf{k}_0$ . Повторюючи далі такі ж самі розрахунки, що й в розділі 1.6, знаходження середніх електричного поля та комплексного струму зводиться до

усереднення ітераційного ряду, що складається лише з сингулярних внесків, після зведення яких отримуємо:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left[ 1 + \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0; \quad (2.12)$$

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega \hat{\varepsilon}_f}{4\pi} \left[ 1 - 2 \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0, \quad (2.13)$$

де

$$\hat{Q}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{\infty} \left( -\frac{1}{3\hat{\varepsilon}_f} \right)^s (\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}))^s. \quad (2.14)$$

Можна показати, що цей ряд є асимптотичним наступним чином.

Якщо перейти до квазістатичного наближення одразу після введення  $\tilde{T}$ , залишаючи лише перші порядки за  $\omega$  у виразі для  $\mathbf{E}$ , компоненти пропагатора (1.17) можна переписати:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} k^2 \tilde{T}_{\alpha\beta} = \tau_{\alpha\beta}^{(1)} + \tau_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{3} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta}{4\pi r^3}.$$

Підставляючи цей вираз до (2.11), одразу виділяючи сингулярну частину та після простих алгебраїчних маніпуляцій усереднюючи, отримуємо наступні вирази для середніх полів:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{3\hat{\varepsilon}_f}{3\hat{\varepsilon}_f + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})} \right\rangle \mathbf{E}_0 - 3 \int_V d\mathbf{r}' \tau^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}')}{3\hat{\varepsilon}_f + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle, \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = & -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\varepsilon}_f \left[ 1 + 2 \left\langle \frac{\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})}{3\hat{\varepsilon}_f + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})} \right\rangle \right] \mathbf{E}_0 \\ & + i \frac{3}{4\pi} \int_V d\mathbf{r}' \tau^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\omega \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}')}{3\hat{\varepsilon}_f + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Для макроскопічно однорідних та ізотропних систем статистичні середні під інтегралами залежать лише від  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . Тому зважаючи на форму кутової частини  $\tau_{\alpha\beta}^{(2)}$ , інтеграли в (2.15) та (2.16) зануляються. Використовуючи (2.15), (2.16) разом з (2.10), отримуємо рівняння (2.12) та (2.13), де  $\hat{Q}$  має вигляд:

$$\hat{Q}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})}{3\hat{\varepsilon}_f + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})}.$$

Розклавши в ряд Маклорена праву частину цього рівняння за  $\delta\hat{\varepsilon}$  отримаємо вираз (2.14).

Підставляючи вирази для середніх полів (2.12), (2.13) до (2.10) отримаємо наступне рівняння для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ , що залежить лише від  $\hat{\varepsilon}_f$  та вигляду  $\delta\hat{\varepsilon}$ :

$$\langle\hat{Q}\rangle = \frac{\hat{\varepsilon}_f - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_f + \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}. \quad (2.17)$$

## 2.2. Знаходження $\hat{\varepsilon}_f$

Можна показати, що за умови, коли вкладками діелектричних втрат можна знехтувати, тобто з точністю до другого порядку за  $\omega$  в розкладі комплексної провідності, сумісною з МКГ є гомогенізація типу Бруггемана  $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ . Дійсно, згадаємо граничні умови для нормальних компонент комплексних полів на границі розділу допоміжної матриці  $\mathcal{M}$  та гомогенізованим середовищем  $\mathcal{D}$  [69]:

$$\hat{\varepsilon}_f \mathbf{E}_{0n} = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_n. \quad (2.18)$$

Користуючись цією рівністю та виразом (2.12), отримаємо

$$\langle\hat{Q}\rangle = \frac{\hat{\varepsilon}_f - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}},$$

що разом з (2.17) дає рівняння для заходження  $\hat{\varepsilon}_f$  та  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ . Відкидаючи фізично непослідовний розв'язок  $\hat{\varepsilon}_f = 0$ , отримуємо

$$\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}};$$

$$\langle\hat{Q}(\mathbf{r})\rangle = 0. \quad (2.19)$$

Ця рівність може бути отримана й з варіаційного принципу Хашина-Штрікмана, як вже зазначалось в розділі 1.6 для діелектричних систем, розглядаючи окремо проникність та провідність.

Рівняння (2.19) є точним у наближенні  $\omega \rightarrow 0$ . Для його використання та отримання значення  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  треба певним чином змоделювати  $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  для нагальної системи та підсумувати ряди в (2.14).

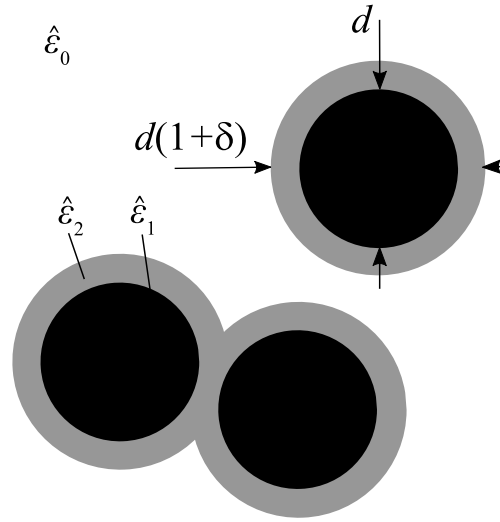


Рис. 2.1: Модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, диспергованих в однорідній матриці з проникністю  $\hat{\epsilon}_0$  (біла область). Кожна частинка має радіус  $R_2$  та складається з твердого ядра радіусом  $R_1 = d/2$  та проникністю  $\hat{\epsilon}_1$  (чорні області) та концентричної проникної оболонки товщиною  $R_1\delta$  та проникністю  $\hat{\epsilon}_2$  (сірі області). Всі проникності комплексні та мають структуру (2.8). Локальне значення проникності визначається відстанню від даної точки до центра найближчої частинки.

### 2.3. Застосування МКГ для моделі тверде ядро–проникна оболонка

Розглянемо тривимірну макроскопічно однорідну та ізотропну систему частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка (див. рис. 2.1). Локальне значення проникності  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  такої моделі можна подати у вигляді ступінчатої функції, що залежить від відстані  $l = \min_{1 \leq a \leq N} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|$  від даної точки  $\mathbf{r}$  до найближчої частинки та для електрично однорідних оболонок приймає вигляд:

$$\hat{\epsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\epsilon}_0, & l > R_2 \\ \hat{\epsilon}_1, & l < R_1 \\ \hat{\epsilon}_2, & R_1 < l < R_2. \end{cases}$$

Внесок компактних груп  $\delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  для такого розподілу  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$  можна записати у наступному вигляді, використовуючи характеристичні функції  $\Pi_1$  та  $\Pi_2$ ,

областей, що зайняті, відповідно, всіма ядрами (всі чорні області на рис. 2.1) та всіма ядрами разом з їх оболонками (всі чорні та сірі області):

$$\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = (1 - \Pi_2(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_0 + \Pi_1(\mathbf{r})\Delta\hat{\varepsilon}_1 + (\Pi_2(\mathbf{r}) - \Pi_1(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_2,$$

де  $\Delta\hat{\varepsilon}_j = [\hat{\varepsilon}_j - \hat{\varepsilon}_f]$  ( $j = 0, 1, 2$ ).

Для цих характеристичних функцій виконується рівність

$$\Pi_1(\mathbf{r}) \Pi_2(\mathbf{r}) = \Pi_1(\mathbf{r}),$$

використовуючи яку моменти  $\delta\hat{\varepsilon}$  можна записати у наступному вигляді:

$$\langle (\delta\hat{\varepsilon})^s \rangle = (1 - \phi)(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + (\phi - c)(\Delta\hat{\varepsilon}_2)^s, \quad (2.20)$$

де  $c = \langle \Pi_1(\mathbf{r}) \rangle$  та  $\phi = \langle \Pi_2(\mathbf{r}) \rangle$  – об’ємні концентрації, відповідно, тільки ядер та ядер разом з їх оболонками. Для  $N$  твердих сферичних ядер,  $\Pi_1$  можна записати, використовуючи функції Хевісайда  $\theta$ , як це було зроблено у розділі 1.6:

$$\Pi_1(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|);$$

явний вигляд  $\Pi_2$  можна записати у наступному вигляді [17, 70]:

$$\Pi_2(\mathbf{r}) = 1 - \prod_{a=1}^N [1 - \chi_2^{(a)}(\mathbf{r})] = \sum_{a=1}^N \chi_2^{(a)}(\mathbf{r}) - \sum_{a < b} \chi_2^{(a)}(\mathbf{r}) \chi_2^{(b)}(\mathbf{r}) + \dots, \quad (2.21)$$

використовуючи одночастинкові характеристичні функції  $\chi_2^{(a)}$  областей, зайнятих кожним  $a$ -им ядром разом з його оболонкою, які для сферичних частинок можна записати через функції Хевісайда:  $\chi_2^{(a)}(\mathbf{r}) = \theta(R_2 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|)$ . Для розрахунку об’ємної концентрації

$$\phi = 1 - \left\langle \prod_{a=1}^N [1 - \chi_2^{(a)}(\mathbf{r})] \right\rangle = N \langle \chi_2^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle - \frac{N(N-1)}{2} \langle \chi_2^{(1)}(\mathbf{r}) \chi_2^{(2)}(\mathbf{r}) \rangle + \dots$$

таких частинок необхідно знати багаточастинкові функції розподілу  $F_n(\mathbf{r}; \mathbf{r}^n)$  ( $\mathbf{r}^n \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$ ).

Для обраної моделі сферичних частинок з твердими ядрами та вільно проникними оболонками у статистичній рівновазі можна використовувати функції розподілу системі твердих сфер з радіусом  $R_1$  [71, 72], які в рамках теорії масштабованих частинок (scaled particle theory [73]) в парному наближенні дають наступний результат для  $\phi$  [74]:

$$\begin{aligned} \phi(c, \delta) = 1 - (1 - c) \exp \left[ -\frac{(1 - \psi)\phi_t}{1 - c} \right] \times \\ \times \exp \left[ -\frac{3c\phi_t}{2(1 - c)^3} \left( 2 - 3\psi^{1/3} + \psi - c \left( 3\psi^{1/3} - 6\psi^{2/3} + 3\psi \right) \right) \right], \end{aligned} \quad (2.22)$$

де  $\psi = (1 + \delta)^{-3}$ ;

$$\phi_t = c(1 + \delta)^3 = c/\psi \quad (2.23)$$

є об'ємною концентрацією ядер з твердими оболонками тієї ж товщини. Цей результат добре узгоджується з розрахунками методами Монте-Карло [75] та використовується надалі для розрахунків.

Для знаходження остаточного рівняння для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ , підставимо вираз (2.20) для моментів  $\delta\hat{\varepsilon}$  до (2.19) та підсумуємо отриманий ряд, що в результаті дає наступний результат для макроскопічно однорідної та ізотропної тривимірної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна електрично однорідна оболонка:

$$(1 - \phi(c, \delta)) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + (\phi(c, \delta) - c) \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2} = 0. \quad (2.24)$$

Через те, що  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  шукається у квазістатичному наближенні та має форму (2.8), це рівняння можна спростити користуючись методами теорії збурень. Зокрема, якщо виконуються нерівності

$$\begin{aligned} |\sigma_j - \sigma_{\text{eff}}| &\gg \frac{\omega}{4\pi} |\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{eff}}|, \\ |\sigma_j + 2\sigma_{\text{eff}}| &\gg \frac{\omega}{4\pi} |\varepsilon_j + 2\varepsilon_{\text{eff}}|, \end{aligned} \quad (2.25)$$

для всіх компонент системи ( $j = 0, 1, 2$ ), рівняння (2.24) зводиться до систем дійсних рівнянь для ефективних квазістатичних провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  та діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , відповідно:

$$(1 - \phi) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + (\phi - c) \frac{\sigma_2 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2} = 0, \quad (2.26a)$$



$$(1 - \phi) \frac{\varepsilon_0 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0)^2} + c \frac{\varepsilon_1 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1)^2} + (\phi - c) \frac{\varepsilon_2 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_2}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2)^2} = 0. \quad (2.266)$$

Рівняння (2.26а) для електричної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  стає строгим у статичному наближенні ( $\omega \rightarrow 0$ ); у квазістатичному наближенні, з урахуванням умов (2.25), його можна використовувати, якщо виконується нерівність:

$$|\sigma_j - \sigma_{\text{eff}}| \gg \frac{\omega}{4\pi} |\varepsilon_j + 2\varepsilon_{\text{eff}}| / 4\pi, \quad j = 0, 1, 2.$$

За інших умов, для отримання вірних співвідношень для квазістатичних  $\sigma_{\text{eff}}$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$  потрібен додатковий аналіз рівняння (2.24).

### 2.3.1. Узагальнення на електрично неоднорідні оболонки

Розглянемо тривимірну макроскопічно однорідну та ізотропну систему частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, де оболонки складаються з  $M$  концентричних шарів, при перекритті яких пріоритетними є ближчі до ядра оболонки (див. рис. 2.2). Кожен  $m$ -ий шар ( $1 \leq m \leq M$ ) має зовнішній радіус  $R_{2,m} = R_1(1 + \delta_m)$  по відношенню до центру ядра частинки ( $R_{2,m-1} < R_{2,m}$ ) та проникність  $\hat{\varepsilon}_{2,m}$ . Локальне значення проникності в такій системі можна записати у наступному вигляді, використовуючи те ж саме означення  $l$ :

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\varepsilon}_0, & l > R_{2,M} \\ \hat{\varepsilon}_1, & l < R_1 \\ \hat{\varepsilon}_{2,1}, & R_1 < l < R_{2,1} \\ \hat{\varepsilon}_{2,m}, & R_{2,m-1} < l < R_{2,m}, \quad 2 \leq m \leq M \end{cases}$$

Внески компактних груп  $\delta\hat{\varepsilon}$  запишемо, використовуючи характеристичні функції  $\Pi_1$  та  $\Pi_{2,m}$  областей, зайнятих ядрами та ядрами разом з  $m$  найближчими шарами їх оболонок, відповідно:

$$\begin{aligned} \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = & (1 - \Pi_{2,M}(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_0 + \Pi_1(\mathbf{r})\Delta\hat{\varepsilon}_1 + (\Pi_{2,1}(\mathbf{r}) - \Pi_1(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_{2,1} + \\ & + \sum_{m=2}^M (\Pi_{2,m}(\mathbf{r}) - \Pi_{2,m-1}(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m}, \end{aligned}$$

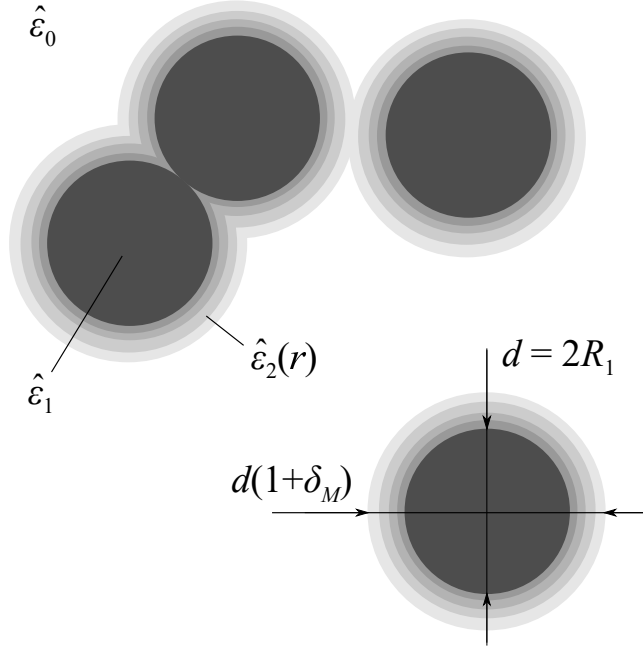


Рис. 2.2: Модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка, де оболонки складаються з  $M$  концентричних шарів. Всі частинки знаходяться в однорідній матриці з проникністю  $\hat{\epsilon}_0$  (біла область) та складаються з твердого ядра радіусом  $R_1 = d/2$  та проникністю  $\hat{\epsilon}_1$  (чорні області) та концентричної проникної оболонки товщиною  $R_1 \delta_M$  (сірі області). Всі проникності комплексні та мають структуру (2.8). Локальне значення проникності визначається відстанню від даної точки до центра найближчої частинки.

де  $\Delta \hat{\epsilon}_{2,m} = [\hat{\epsilon}_{2,m} - \hat{\epsilon}_f]$ . Характеристичні функції  $\Pi_{2,m}$  мають ту саму форму, що й для однорідних оболонок (2.21):

$$\Pi_{2,m}(\mathbf{r}) = 1 - \prod_{a=1}^N \left(1 - \chi_{2,m}^{(a)}(\mathbf{r})\right)$$

та задовільняють наступним тотожностям ( $l < m$ ):

$$\Pi_{2,m} \Pi_1 = \Pi_1, \quad \Pi_{2,l} \Pi_{2,m} = \Pi_{2,l}.$$

Використовуючи останні, моменти  $\delta\hat{\varepsilon}$  можна записати у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \langle (\delta\hat{\varepsilon})^s \rangle = & (1 - \phi(c, \delta_M))(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + (\phi(c, \delta_1) - c)(\Delta\hat{\varepsilon}_{2,1})^s \\ & + \sum_{m=2}^M (\phi(c, \delta_m) - \phi(c, \delta_{m-1}))(\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m})^s, \end{aligned} \quad (2.27)$$

де  $\phi(c, \delta_m) = \langle \Pi_{2,m}(\mathbf{r}) \rangle$  – об’ємна концентрація областей всіх ядер разом з  $m$  найближчими шарами їх оболонок, що для сферичних частинок дається виразом (2.22). Підставляючи моменти (2.27) до (2.19), отримаємо співвідношення для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  макроскопічно однорідної та ізотропної системи твердих ядер, покритих  $M$  концентричними шарами:

$$\begin{aligned} [1 - \phi(c, \delta_M)] \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + [\phi(c, \delta_1) - c] \frac{\hat{\varepsilon}_{2,1} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_{2,1}} + \\ + \sum_{m=2}^M [\phi(c, \delta_m) - \phi(c, \delta_{m-1})] \frac{\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_{2,m}} = 0. \end{aligned}$$

Переходячи до границь  $M \rightarrow \infty$ ,  $|\delta_{2,m} - \delta_{2,m-1}| \rightarrow 0$  при  $\delta_M = \text{const}$  та вимагаючи, щоб  $\phi(c, u)$  була диференційована за  $u$ , отримуємо наступне інтегральне рівняння для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, де оболонки мають кусково-гладкий радіальний профіль проникності  $\hat{\varepsilon}_2(r)$ , а локальні значення проникності при їх перекритті визначається профілем найближчої до даної точки частинки:

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\hat{\varepsilon}_2(u) - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2(u)} du = 0. \quad (2.28)$$

де функція  $\hat{\varepsilon}_2(r)$  виражена в термінах змінної  $u = (r - R_1)/R_1$ , а  $\delta_M$  відповідає зовнішньому радіусу оболонки. Таке ж саме співвідношення можна отримати перейшовши до зазначених границь у виразі для моментів  $\delta\hat{\varepsilon}$  (2.27):

$$\langle (\delta\hat{\varepsilon})^s \rangle = (1 - \phi(c, \delta))(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} (\Delta\hat{\varepsilon}_2(u))^s du, \quad (2.29)$$

та підставляючи цей вираз до (2.19). Для електрично однорідної оболонки ( $\hat{\varepsilon}_2(u) = \text{const}$ ) співвідношення (2.28) зводиться до (2.24) при  $\delta = \delta_M$ .

Якщо виконуються нерівності (2.25), в рамках теорії збурень рівняння (2.29) можна звести до системи двох рівнянь для  $\sigma_{\text{eff}}$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , відповідно:

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u)} du = 0, \quad (2.30a)$$

$$(1 - \phi) \frac{\varepsilon_0 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0)^2} + c \frac{\varepsilon_1 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1)^2} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\varepsilon_2(u) \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_2(u)}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u))^2} du = 0.$$

Зазначимо, що якщо ми не будемо використовувати граничні умови (2.18), з'являється свобода у виборі значення  $\hat{\varepsilon}_f$ . Його різні значення будуть давати різні співвідношення для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  згідно (2.17); так, наприклад, поклавши  $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_0$  (див. [1,2,4]) отримаємо співвідношення типу Максвелла-Гарнетта для систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка:

$$\frac{\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} - \hat{\varepsilon}_0}{2\hat{\varepsilon}_0 + \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}} = c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_0}{2\hat{\varepsilon}_0 + \hat{\varepsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\hat{\varepsilon}_2(u) - \hat{\varepsilon}_0}{2\hat{\varepsilon}_0 + \hat{\varepsilon}_2(u)} du,$$

що у квазістатичному наближенні дає наступне співвідношення для  $\sigma_{\text{eff}}$ :

$$\frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_{\text{eff}}} = c \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_2(u)} du. \quad (2.31)$$

## 2.4. Висновки

Побудовано електродинамічну модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи немагнітних частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка на базі узагальненого на провідні системи МКГ, використовуючи граничні умови для нормальних компонент полів для її замкнення. Оболонки, в загальному випадку, мають радіально-симетричний профіль комплексної проникності, а при їх перекритті локальне значення проникності визначається профілем найближчої до даної точки частинки. Форма частинок грала роль лише на етапі вибору їх статистичного розподілу, тобто вибору функції  $\phi$ ; в загальному випадку, результати (2.24) та (2.28) можуть бути застосовані до будь-яких багатозфазних макроскопічно однорідних та ізотропних систем у

довгохвильовому наближенні, з відповідною функцією  $\phi$ . Очікується, що запропонована модель спроможна ефективно врахувати основні фізико-хімічні механізми в системі, які грають роль у формуванні її лінійного відгуку у квазістатичному наближенні.

Загальний розв'язок рівняння (2.24) робиться за допомогою формул Кардано, а (2.28) – тільки використовуючи спеціальний вигляд  $\hat{\varepsilon}_2(u)$ , однак аналіз основних характеристик моделі більш практично робити для окремих класів систем.

Результати розділу представлено в публікаціях [76, 77].

## РОЗДІЛ 3

### ТЕСТУВАННЯ Й ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО АНАЛІЗУ ПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Щоб протестувати строгість отриманого співвідношення між ефективною статичною провідністю та геометричними й електричними параметрами системи, уникаючи урахування неконтрольованих експериментальних похибок та різноманітних ефектів й механізмів, що можуть виникати у конкретній системі, спочатку використовувалися результати числових симуляцій для обраної моделі. Широкий масив даних для тривимірних систем був отриманий в літературі рамках алгоритму Random Resistor Network (RRN) [78–80].

Далі розроблена модель застосовується для обробки експериментальних даних для ефективної квазістатичної провідності як функції від концентрації для неупорядкованих ТКЕ на основі LiI з частинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [81], та функції концентрації й температури для неупорядкованих ПКЕ на основі поліетиленоксиду (PEO) та оксиметилен-поліетиленоксиду (OMPEO) з частинками NASICON (“Na super ionic conductor”  $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$ ) [11],  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$  [44] та поліакріламід (ПААМ) [11, 44] з додаванням солей NaI або  $\text{LiClO}_4$ .

#### 3.1. Тестування моделі на існуючих результатах симуляцій RRN

Алгоритм Random Resistor Network (RRN) [78–80] складається з трьох наступних кроків (див рис. 3.1):

- а) Генерація досліджуваної тривимірної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка. Розглядається тривимірний замкнутий простір із заданими розмірами та періодичними граничними умовами. Центри ядер кожної частинки розташовуються по черзі наступним чином: координати центру поточного ядра генеруються за

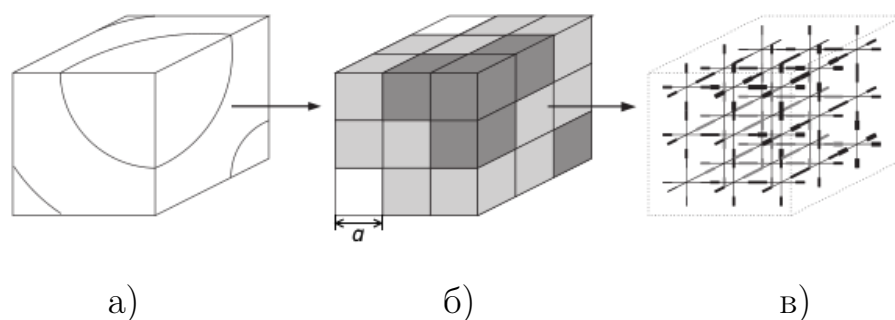


Рис. 3.1: Схематичне зображення алгоритму RRN: а) модельна система типу тверде ядро–проникна оболонка; б) її апроксимація системою кубів; в) отримана тривимірна кубічна ґратка резисторів. Рисунок взято з [80].

рівномірним розподілом; якщо ці координати належать області деякого попередньо доданого ядра, або ж передбачають перекриття двох ядер, то поточні координати відкидаються та генеруються нові. Цей процес повторюється доки не буде отримана бажана об'ємна концентрація ядер  $s$ . Далі вважається, що навколо кожного ядра існує проникна оболонка з деякою товщиною та розподілом провідності (у останньому випадку задаються також правила перекриття оболонок).

- б) Генерація системи кубічних комірок виходячи з попередньо згенерованої моделі. Для цього розглядається тривимірний простір з тими ж розмірами, розбитий на комірки із заданою довжиною ребра. Далі цей простір накладається на попередньо згенеровану модель. Якщо центр комірки попадає в область ядра, вважається, що він має ті ж самі електричні властивості що й ядро. Те ж саме для оболонки та матриці. При цьому алгоритм побудований так, що виконуються умова рівності отриманої об'ємної концентрації  $s'$  комірок, що відповідають ядрам, та  $s$ .
- в) Побудова ґратки резисторів на основі отриманої системи комірок за наступними правилами. Центр кожної комірки є вузлом вихідної ґратки. Кожні дві сусідні комірки розбиваються на дві рівні частини, з яких утворюється плоско-паралельний конденсатор, що має лінійні

розміри однієї комірки. Далі такий конденсатор замінюється резистором між відповідними вузлами ґратки з імпедансом поточного конденсатора. Вважається, що ефективні електричні властивості отриманої ґратки еквівалентні властивостям вхідної моделі.

Щоб протестувати розвинуту теорію на результатах цих симуляцій треба спочатку врахувати особливості переходу від системи а) до системи б).

### 3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій

#### 3.1.1.1. Зміна геометричних параметрів оболонок

Можна помітити, що в рамках алгоритму RRN при заданій абсолютній товщині оболонок  $t$  їх відносна товщина  $\delta$  після переходу від а) до б) змінюється, за умови, що при цьому об'ємна концентрація ядер зберігається ( $c = c'$ ). Дійсно, розглянемо  $N$  сферичних ядер з радіусом  $R_1 = a/2$  та товщиною оболонок  $t$  в об'ємі  $V$ ; тоді  $c = (\pi/6)a^3N/V$  та  $\delta = 2t/a$ . Розглянемо тривіальний випадок, коли на одну кульку припадає одна комірка з довжиною ребра  $a'$ . Для того, щоб задовільнити вимозі  $c = c'$  ( $c' = a'^3N/V$ ) потрібно, щоб  $a' = (\pi/6)^{1/3}a$ . Відповідно, відносна товщина після переходу  $\delta' = 2t/a'$  буде дорівнювати

$$\delta' = K^{-1}\delta, \quad (3.1)$$

де наразі  $K = k \equiv (\pi/6)^{1/3} \approx 0.806$ . Вважаючи параметр  $K$  підгінним, можна узагальнити (3.1) на випадок, коли на одну кульку припадає більше ніж одна комірка. Чим більша кількість цих комірок, тим ближче  $K$  до одиниці. Таким чином у загальному випадку виконується нерівність:

$$k \leq K \leq 1 \approx 1.241k.$$

Відзначимо, що в числових експериментах [78–80], що розглядалися в даній роботі, лінійні розміри комірки  $a'$  були 0.5 мкм, а ядра  $a \leq 11$  мкм, тож відхилення  $K$  від одиниці повинні бути помітними.

Щоб підтвердити необхідність використання параметру  $K$ , порівняємо теоретичні розрахунки  $(\phi - c)$  за (2.22) та відповідні дані симуляції в рамках



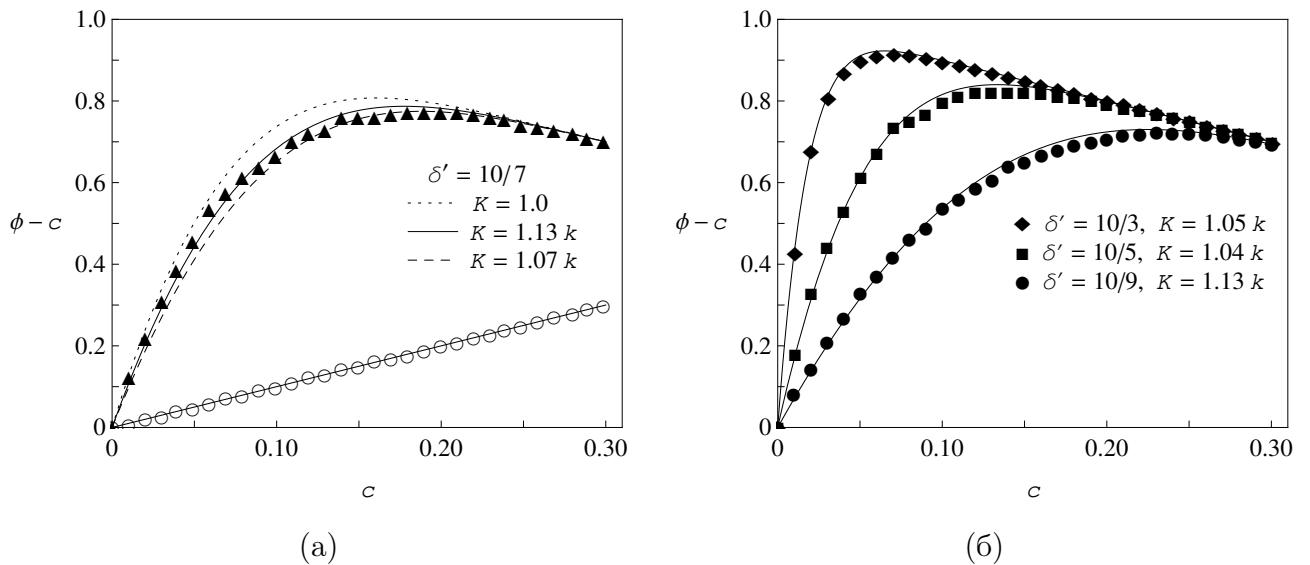


Рис. 3.2: Дані [80] з об'ємної концентрації оболонок як функції концентрації ядер  $c$  та їх обробка за (2.22) для різних  $K$  в (3.1) при  $t = 5$  мкм та (а)  $d = 7$  (▲), (б)  $d = 3$  (◆), 5 (■), та 9 (●) мкм; пусті точки (○) на рис. (а) – отримані після симуляції дані для  $c'$  (середньоквадратична похибка дорівнювала  $\approx 0.0024$ ). Неперервні лінії – найкращі результати обробки.

алгоритму RRN [80] (див. рис. 3.2). Видно, що тільки за відповідним вибором  $K$  ми можемо кількісно описати дані симуляцій. Найбільша середньоквадратична похибка представлених найкращих обробок (неперервні лінії) дорівнює  $\approx 0.014$  (при  $d = 7$  мкм,  $K = 1.13k \approx 0.91$ ). Також зазначимо, що знайдені значення  $K$  лежать близько до наведених вище оцінок.

### 3.1.1.2. Зміна електричних параметрів неоднорідних оболонок

У роботі [79] профіль провідності оболонок моделювався у вигляді гаусового сферично-симетричного розподілу, максимум  $\sigma_{\max}$  якого знаходився на відстані  $t/2$  від поверхні ядра, а на зовнішніх границях оболонки він приймав мінімального значення  $\sigma_{\min}$  (див. Таблицю 3.1). Явний вигляд цієї функції та правило її апроксимації, за яким кожній комірці області оболонки ставилось у відповідність значення провідності, не були зазначені у роботі [79].

Базуючись на даному визначенні цієї функції, у найпростішій формі вона

має наступний вигляд:

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\max} \exp \left[ -\frac{4(u - \delta/2)^2}{\delta^2} \ln \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \right) \right]. \quad (3.2)$$

Нехай  $n = t/a$  є середнє число комірок, що припадають на радіальну товщину оболонки, з центрами у точках  $u_i = (2i - 1)\delta'/2n$ ,  $i = 1..n$ . Якщо провідність  $i$ -ої комірки визначалася як значення функції  $\sigma_2(u)$  у точці  $u_i$ , тоді значення параметрів  $\sigma'_{\max}$ ,  $\sigma'_{\min}$  в симуляціях [79] та  $\sigma_{\max}$ ,  $\sigma_{\min}$  в рамках нашої моделі, пов'язані наступним чином:

$$\sigma_{\max} = \sigma_2(u_{n/2}) = \sigma_2(u_{n/2+1}) = \sigma'_{\max} \left( \frac{\sigma'_{\max}}{\sigma'_{\min}} \right)^{-1/n^2},$$

$$\sigma_{\min} = \sigma_2(u_1) = \sigma_2(u_n) = \sigma'_{\max} \left( \frac{\sigma'_{\max}}{\sigma'_{\min}} \right)^{-(n-1)^2/n^2}.$$

У наближенні  $n \rightarrow \infty$ :  $\sigma_{\max} = \sigma'_{\max}$  та  $\sigma_{\min} = \sigma'_{\min}$ ; для скінченних  $n$ :  $\sigma_{\max} < \sigma'_{\max}$ ,  $\sigma_{\min} > \sigma'_{\min}$ , та

$$\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} = \left( \frac{\sigma'_{\max}}{\sigma'_{\min}} \right)^{(n-2)/n}.$$

Тобто значення параметрів профілю (3.2) після апроксимації залежать від деталей самої апроксимації. У даному випадку ці деталі не були зазначені в роботі [79], тому для обробки даних використовуючи (3.2) один з параметрів можна вибрати підгінним, а інший – зафіксувати у значенні з Таблиці 3.1; наразі  $\sigma_{\max}$  був вибраний у якості підгінного.

### 3.1.2. Тестування моделі

#### 3.1.2.1. Випадок однорідних оболонок

Спираючись на отриманий результат ми можемо приступити до тестування рівняння (2.26а) для провідності систем частинок з однорідними оболонками на даних симуляцій RRN [80]. При цьому результат (2.26а) можна використовувати, спираючись як на аналітичний вигляд (рівняння (2.22), (3.1)), так і на експериментальні дані залежності  $(\phi - c)$  від  $c$ .

**Значення провідності відповідних компонент системи в С/см, що використовувались в числових експериментах RRN [78–80].**

Експерименти	$\sigma_0$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma'_{\min}$	$\sigma'_{\max}$
[78, 80]	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-4}$		
[79]	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-12}$		$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$

В рамках алгоритму RRN вивчалися залежності провідності досліджуваних систем від об'ємної концентрації ядер при різних діаметрах ядер та товщинах оболонок для двох випадків: електрично однорідні оболонки [78, 80] та електрично неоднорідними оболонками, де провідність залежить від відстані до поверхні ядра за Гаусовим законом [79], а локальне значення провідності при перекритті підкоряється тим самим правилам, що були описані в підрозділі 2.3.1. Використані параметри підсумовані в Таблиці 3.1.

Отримані таким чином результати, разом з результатами симуляцій [80] представлені на рис. 3.3. При  $c \gtrsim 0.07$  дані дуже добре узгоджуються з теорією (максимальна середньоквадратична відносна похибка  $\Delta_\sigma$  дорівнює  $\approx 0.065$ ). Нижче цієї концентрації наша теорія передбачає перколяційну поведінку провідності, поріг перколяції  $c_c$  якої може бути оцінений із співвідношення  $\phi(c_c, \delta) = 1/3$  (див. Розділ 1.1). Для розглянутих даних, згідно з рівнянь (2.22) та (3.1),  $c_c = 0.020$  ( $K/k = 1.04$ ),  $0.034$  ( $K/k = 1.07$ ) та  $0.046$  ( $K/k = 1.13$ ). При цьому сама провідність, виходячи з даних симуляцій, швидко росте при концентраціях набагато нижчих ніж ці значення. Ця ситуація типова для симуляцій на обмежених системах, де поріг перколяції є випадковою негаусовою величиною [82].

Використовуючи отриманий результат (3.1) та (2.26a), ми можемо також відновити дані всіх десятих серій симуляцій [78] (див. рис. 3.4), що є дуже серйозним аргументом на користь розробленої моделі.

За умовою  $\sigma_1 \ll \sigma_0 \ll \sigma_2$ , що типові для розглянутих симуляцій (та композитних електролітів в цілому), рівняння (2.26a) може бути спрощене

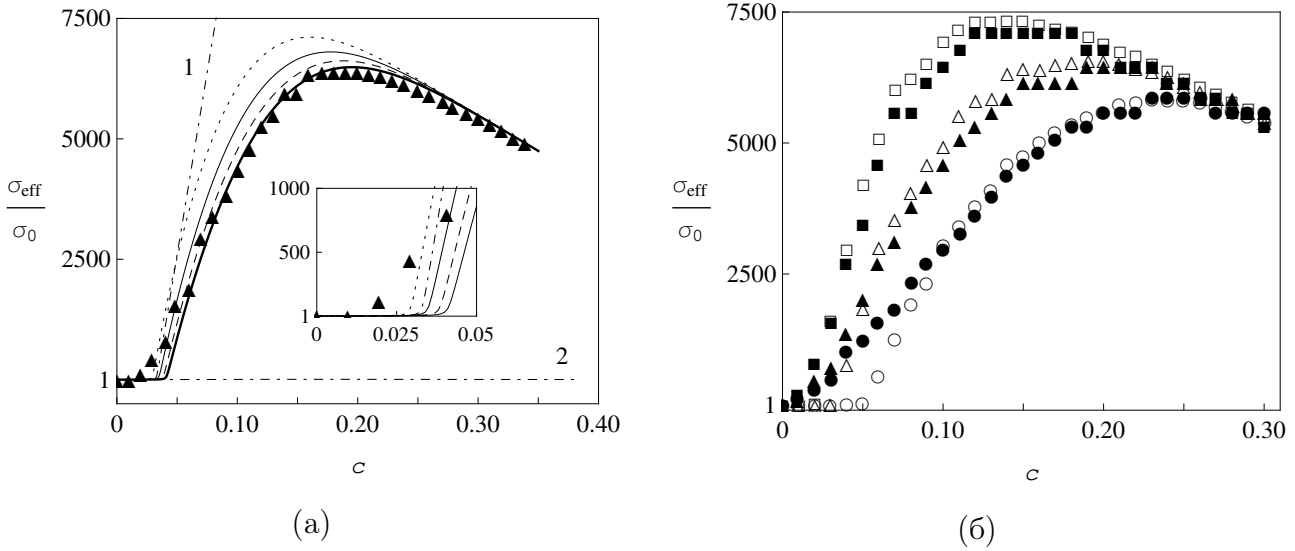


Рис. 3.3: Дані симуляцій [80] з провідності як функції концентрації ядер  $c$  та їх обробка за (2.26а) при  $t = 5$  мкм та (а) різних  $K$  (у відповідних позначеннях ліній з рис. 3.2(а); товста неперервна ліня –  $K = 1.03k$ ) й  $d = 7$  ( $\blacktriangle$ ); (б)  $d = 5$  ( $\blacklozenge$ ),  $7$  ( $\blacksquare$ ), and  $9$  ( $\bullet$ ) мкм, пусті точки – отримані результати для відповідних  $\delta$  при  $\phi$  взятому з симуляцій на рис. 3.2(б). Лінія 1 –  $\sigma_{\text{eff}}$  використовуючи  $\phi$  для твердих оболонок (2.23) при  $K = 1.07k$ ; лінія 2 – розрахунок  $\sigma_{\text{eff}}$  за отриманим рівняння типу Максвелла-Гарнетта (2.31) при  $K = 1.03k$ .

переходячи до границі  $\sigma_1 \rightarrow 0$ :

$$4\sigma_{\text{eff}}^3 - 2[(2 - 3\phi)\sigma_0 - (1 + 3c - 3\phi)\sigma_2]\sigma_{\text{eff}}^2 - (2 - 3c)\sigma_0\sigma_2\sigma_{\text{eff}} = 0. \quad (3.3)$$

Нетривіальне фізично обґрунтоване рішення цього рівняння є

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{3}{4} \left( A + \sqrt{B + A^2} \right), \quad (3.4)$$

де

$$A \equiv \left( \frac{2}{3} - \phi \right) \sigma_0 + \left( \phi - c - \frac{1}{3} \right) \sigma_2, \\ B \equiv \frac{4}{3} \left( \frac{2}{3} - c \right) \sigma_0 \sigma_2.$$

Для серій експериментів на рис. 3.4 графіки залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $c$  за (2.26а) та (3.4) не відрізняються.

Положення максимумів провідності  $c_{\text{max}}$  знаходиться за співвідношенням  $\partial\sigma_{\text{eff}}/\partial c = 0$  та  $\partial^2\sigma_{\text{eff}}/\partial c^2 < 0$ . Через те, що біля цих максимумів виконується

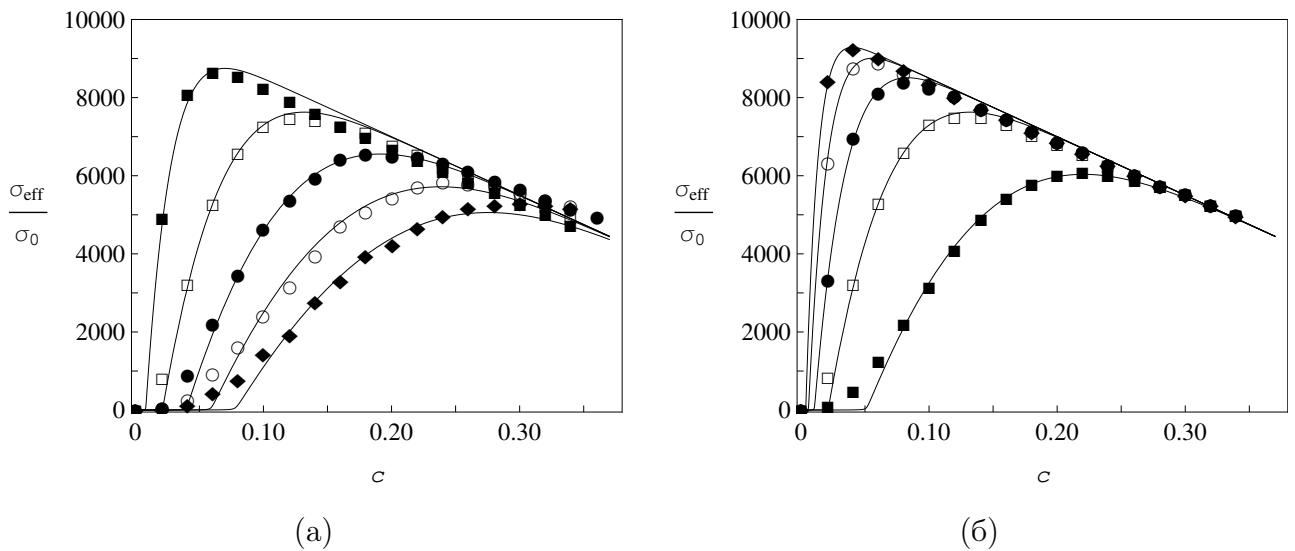


Рис. 3.4: Дані симуляцій [80] з провідності як функції концентрації ядер  $c$  при (а)  $t = 5$  мкм та  $d = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б)  $d = 5$  мкм та  $t = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Використані параметри наведені в Таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

**Використані параметри для обробки даних симуляцій,  
зображених на рис. 3.4 за формулою (2.26а).**

(а)	$d$ , мкм	3	5	7	9	11
	$K/k$	1.0	1.05	1.05	1.07	1.10
(б)	$t$ , мкм	3	5	7	9	11
	$K/k$	1.08	1.05	1.06	1.07	1.06

умова  $\sigma_{\text{eff}} \gg \sigma_0$ , з рівняння (3.3) дістаємо для першої умови:

$$\left. \frac{\partial \phi(c, \delta)}{\partial c} \right|_{c=c_{\text{max}}} = 1, \quad (3.6)$$

а похідні  $\partial^2 \sigma_{\text{eff}} / \partial c^2$  та  $\partial^2 \phi / \partial c^2$  мають однаковий знак у точці  $c = c_{\text{max}}$ . Згідно з рівняння (2.22),  $\partial^2 \sigma_{\text{eff}} / \partial c^2 < 0$  для  $\delta > 0$ . Таким чином, у точці  $c = c_{\text{max}}$ , що знаходиться з умови (3.6), провідність дійсно досягає свого максимального значення, яке можна знайти з (3.4).

Залежність  $c_{\text{max}}$  від  $c$  згідно (3.6) зображена на рис. 3.5(а). Вона дуже добре (як? похибки?) узгоджується з даними симуляцій [78]. Цей факт від-

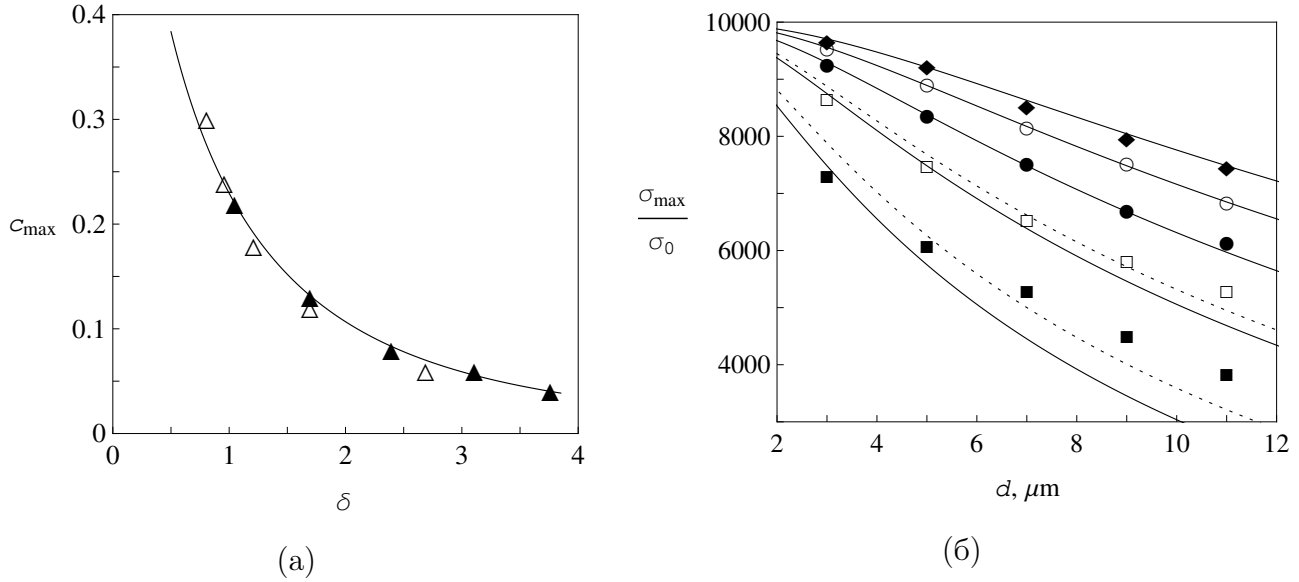


Рис. 3.5: Результати симуляцій [78]: (а) положення максимумів провідності  $c_{\max}$  як функція  $\delta$ , взяті з даних рис. 3.4 ( $\Delta$  – (а) та  $\blacktriangle$  – (б)), та побудовані згідно (3.6), (2.22) та (3.1) (неперервна лінія); (б) значення  $\sigma_{\max}$  як функції діаметру  $d$  при фіксованих  $\sigma_2$  та  $t = 3$  ( $\blacksquare$ ), 5 ( $\square$ ), 7 ( $\bullet$ ), 9 ( $\circ$ ) та 11 ( $\blacklozenge$ ) мкм, оброблені (неперервні лінії) в рамках (3.4), (3.6) та (3.1) при  $K = k$  (точкові лінії – те ж саме для  $t = 3$  та 5 мкм при  $K/k = 1.15$  та 1.07, відповідно).

ображає внутрішню послідовність приведеної процедури обробки даних. Залежність  $\sigma_{\max}$  від діаметру частинок  $d$  (тобто  $\delta$ ) зображена на рис. 3.5(б). Видно, що приведена теорія відновлює майже всі дані симуляцій, крім даних з найменшими  $\delta$ , тобто де похибка алгоритму апроксимації (а тому й результатів симуляцій) максимальна.

Треба зазначити, що за умовою  $\sigma_1 \ll \sigma_0 \ll \sigma_2$ , рівняння (3.6) та нерівність  $\partial^2 \phi / \partial c^2 < 0$  можуть розглядатися як умови знаходження максимуму об'ємної концентрації оболонок  $\phi - c$ . Якщо частинки проникні, то показано, що цей максимум з'являється у точці  $c = c_{\max}$ , на відміну від випадку твердих оболонок, для яких  $\phi$  знаходиться з рівняння (??), а  $\sigma_{\text{eff}}$  немає локальних максимумів. Один із способів виходу із даної ситуації це робота в рамках підходу Накамури-Нана-Сміта, що був розглянутий у першому Розділі, де частинка із оболонкою замінялися однорідною твердою частинкою, а положення максимуму провідності визначалося як підгінний параметр з експерименту.

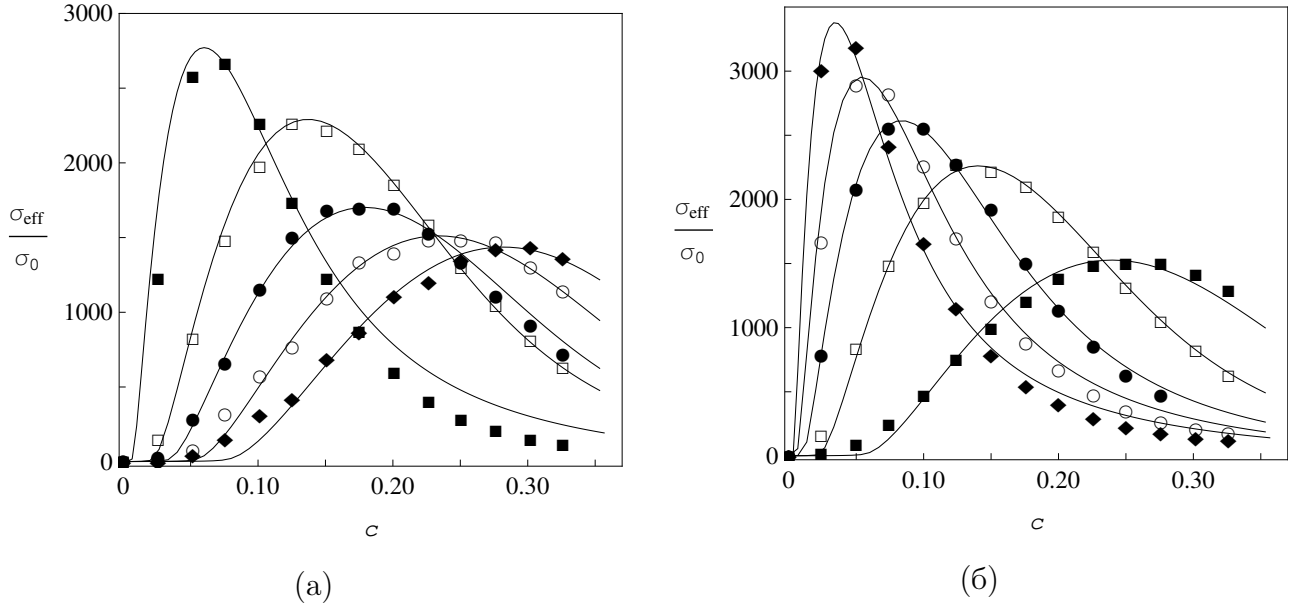


Рис. 3.6: Точки: результати симуляцій [79] концентраційної залежності провідності систем частинок з гаусовим профілем оболонок при (а)  $t = 5$  мкм та  $d = 3$  (■),  $5$  (□),  $7$  (●),  $9$  (○) та  $11$  (◆) мкм; (б)  $d = 5$  мкм та  $t = 3$  (■),  $5$  (□),  $7$  (●),  $9$  (○) та  $11$  (◆) мкм. Неперервні лінії: теоретичні результати (2.30а) в рамках профілю (3.2) з параметрами, що представлені у Таблиці 3.3.

### 3.1.2.2. Випадок неоднорідних оболонок

Тестування результату (2.30а) проводиться на основі результатів симуляцій RRN [79]. На рис. 3.6 продемонстрована обробка даних симуляцій [79] використовуючи рівняння (2.30а), де  $\phi(c, \delta)$ ,  $\delta$  та  $\sigma_2(u)$  представлені у виді, відповідно, (2.22), (3.1) та (3.2). Використані значення  $K$  та  $\sigma_{\max}$  подані у Таблиці 3.3. Як видно за рисунку та даних середньоквадратичної похибки, теорія спроможна відновити дані симуляції у досить доброму наближенні. Зазначимо, що згідно з наданими аргументами для даних значень  $\sigma'_{\max}/\sigma'_{\min}$ ,  $\log_{10}(\sigma'_{\max}/\sigma'_{\min}) = 2(n - 2)/n$ . У випадках  $t = 9$  мкм ( $n = 18$ ) та  $t = 11$  мкм ( $n = 22$ ), що дають найкращі результати, зазначене рівняння дає  $\log_{10}(\sigma'_{\max}/\sigma'_{\min}) \approx 1.78$  та  $1.82$ , відповідно. Ці дані відрізняються від отриманих з підгонки не більш ніж на 17 та 12%, відповідно.

Використані параметри для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 3.6 за формулою (2.30а) з Гаусовим профілем (3.2) оболонок при  $\sigma'_{\min} = \sigma_{\min}$ ,  $\sigma_0 = 10^{-8}$  С/см,  $\sigma_1 = 10^{-12}$  С/см.

(а)	$d$ , мкм	3	5	7	9	11
	$K/k$	1.09	1.02	1.13	1.11	1.09
	$\log_{10}(\sigma_{\max}/\sigma_{\min})$	1.83	1.89	1.82	1.88	1.98
(б)	$t$ , мкм	3	5	7	9	11
	$K/k$	1.00	1.00	1.05	1.07	1.13
	$\log_{10}(\sigma_{\max}/\sigma_{\min})$	1.90	1.89	1.85	1.85	1.87

### 3.2. Застосування до твердих композитних електролітів

Експериментальні зразки ТКЕ LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> виготовлялися наступним чином [81]. Суміш порошків безводного LiI та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, висушеного при 600°C, у різних співвідношеннях перемішувались, запікалась при 550°C приблизно 17 годин, гасилась до кімнатної температури та дробилася. Все це виконувалось в сухій ємності, заповненій гелієм. Далі, для того щоб виготовити комірку конденсатора, відповідна зважена кількість порошку LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пресувалась до гранули у сталій матриці діаметром приблизно 1.5 см під тиском 690 МПа. Геометричні параметри гранули вимірювались поки вона ще знаходилась у матриці. До обох боків гранули були підключені літєві електроди зі сталйними колекторами під тиском у 345 МПа. Вимірювання провідності отриманої комірки проводилися при 1 кГц.

#### 3.2.1. Процедура обробки експериментальних даних

Процедура аналізу даних [81] складається з наступних кроків.

1) Обробка даних за допомогою рівняння (2.30а), вважаючи ядра частинок непровідними ( $x_1 \rightarrow 0$ ), з наступними трьома типами профілів оболонок  $x_2 = x_2(u)$ :



а) однорідна оболонка:

$$x_2(u) = x_{2,1} + (1 - x_{2,1})\theta(u - \delta_1); \quad (3.7)$$

б) подвійна оболонка:

$$x_2(u) = x_{2,1} + (x_{2,2} - x_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (1 - x_{2,2})\theta(u - \delta_2); \quad (3.8)$$

в) неперервна гладка оболонка типу сигмоїди, що є більш послідовною з фізичної точки зору, ніж попередні:

$$x_2(u) = X_{2,1} + \frac{X_{2,2} - X_{2,1}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_1}{\alpha}\right)} + \frac{1 - X_{2,2}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_2}{\alpha}\right)}. \quad (3.9)$$

Тут:  $x_{2,i} = \sigma_{2,i}/\sigma_0$  – відносні провідності оболонок з відносними товщинами  $\delta_i$ ;  $X_{2,i}$ ,  $\Delta_i$  та  $\alpha$  виступають в ролі параметрів функції профілю оболонки. У наближенні  $\alpha \rightarrow 0$  параметри  $X_{2,i}$ ,  $\Delta_i$  прямують до  $x_{2,i}$  та  $\delta_i$ , відповідно, а рівняння (3.9) приймає вигляд (3.8).

Всі параметри оболонок вважалися підгінними.

2) Аналіз та фізична інтерпретація отриманих профілів провідності. Об'ємна концентрація різних частин оболонки має максимум у різних концентраційних інтервалах, тож саме в останніх вклади відповідних частин профілю оболонки будуть домінуючими: в області малих концентрацій після порогу перколяції найбільш вагомим є вклад дальньої від ядра частини профілю; при збільшенні концентрації починають грати роль все ближчі частини. За рахунок цього, вважається, що різні частини профілю можуть ефективно враховувати вклади процесів та механізмів, що впливають на формування ефективних електрофізичних властивостей системи на відповідному концентраційному проміжку. У цьому сенсі на практиці зручно використовувати модель зі ступінчатою функцією профілю (наприклад, (3.8)): концентраційний проміжок  $(c_{c,j}, c_{c,j-1})$ , що відповідає  $j$ -ій оболонці ( $j > 1$ ), можна визначити як інтервал між порогом перколяції  $c_{c,j}$ , що відповідає формуванню перколяційного кластеру за рахунок даної оболонки та знаходиться зі співвідношення  $\phi(c_{c,j}, \delta_j) = 1/3$ , та  $c_{c,j-1}$ , що відповідає формуванню перколяційного кластеру за рахунок сусідньої, ближчої до ядра, оболонки (при  $j = 1$ ,  $c_{c,0} = 1/3$ ).

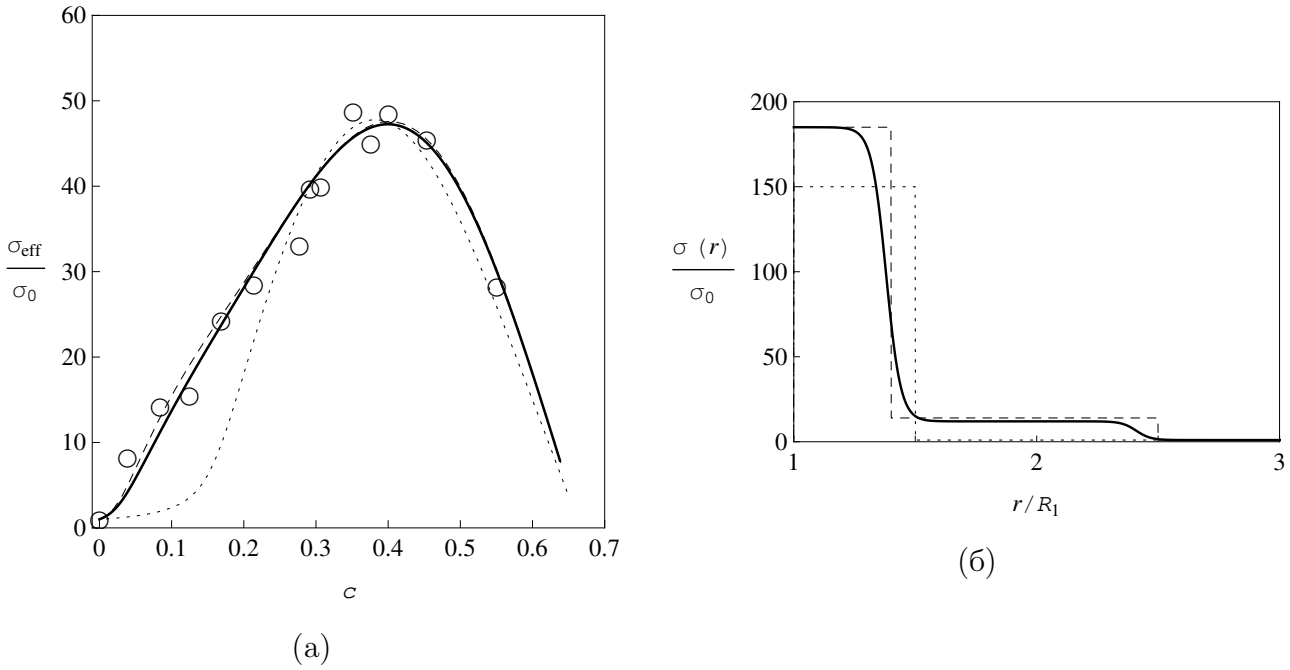


Рис. 3.7: (а) Експериментальні дані [81] ( $\circ$ ) з  $\sigma_{\text{eff}}$  для ТКЕ  $\text{LiI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та їх обробка в рамках а) однорідної (3.7) (точкова лінія), б) подвійної (3.8) (штрихована лінія) та в) сигмної (3.9) (неперервна лінія) моделей профілів  $\sigma_2(r)$ . Використані параметри приведені в Таблиці 3.4. Відповідні профілі оболонок представлені на рис. (б).

чим більша різниця між провідностями сусідніх оболонок тим помітнішим буде вплив. З фізичної точки зору, якщо різниця між відносними провідностями сусідніх частин оболонки істотна, ці частини можна трактувати як ефективний прояв різних процесів.

### 3.2.2. Результати обробки концентраційної залежності

Результати обробки представлені на рис. 3.7 та у Таблиці 3.4. Добрі результати досягаються при умові, що  $\sigma_2(r)$  можна розділити на дві істотно різні частини, суть яких полягає у наступному. По-перше, зазначимо, що застосована модель проникних оболонок є зручним методом моделювання ефективної мікроструктури та провідності системи, та способом аналізу можливих механізмів формування провідності; реальна провідність навколо твердих оболонок може відрізнятися від  $\sigma_2(r)$ .

Параметри, що використовувались для обробки даних [81] з  $\sigma_{\text{eff}}$  для ТКЕ LiI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в рамках однорідної (3.7), подвійної (3.8), та сигмийної (3.9) моделей профілів  $\sigma_2(r)$ ;  $\sigma_0 = 2.5 \times 10^{-7}$  S/cm,  $x_1 = 0$ .

а)	$x_2$	$\delta$			
	150	0.5			
б)	$x_{2,1}$	$x_{2,2}$	$\delta_1$	$\delta_2$	
	185	14	0.40	1.50	
в)	$x_{2,1}^*$	$x_{2,2}^*$	$\delta_1^*$	$\delta_2^*$	$\alpha$
	185	12	0.38	1.41	0.03

Розглянемо, наприклад, модель (3.8), що адекватно описує всю множину розглянутих даних. В рамках цієї моделі, рівняння (2.30а) може бути еквівалентно представлено у виді системи двох рівнянь:

$$[1 - \phi(c, \delta_1)] \frac{\sigma_0(c) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0(c)} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + [\phi(c, \delta_1) - c] \frac{\sigma_{2,1} - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_{2,1}} = 0,$$

$$(1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{\sigma_0(c) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0(c)} = (1 - \phi(c, \delta_2)) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + (\phi(c, \delta_2) - \phi(c, \delta_1)) \frac{\sigma_{2,2} - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_{2,2}}, \quad (3.10)$$

перше з яких можна вважати рівнянням для знаходження  $\sigma_{\text{eff}}$  в рамках моделі однорідної оболонки (3.7) для системи, де провідність матриці залежить від концентрації частинок за законом (3.10). При низьких концентраціях має місце  $\sigma_{\text{eff}} \approx \sigma_0(c)$ , тобто  $\sigma_{\text{eff}}$  визначається через  $\sigma_0(c)$ , що в свою чергу залежить від параметрів зовнішньої частини профілю  $\sigma_2(r)$ .

Залежність  $\sigma_0(c)$ , знайдена з рівняння (3.10), для ТКЕ LiCl – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [81] показана на рис. 3.8. Для  $c \lesssim 0.1$  ця залежність дуже схожа на низькоконцентраційну область залежності  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $c$  на рис. 3.7. Це означає, внутрішні оболонки  $\sigma_2(r)$  не вносять свій вклад в  $\sigma_{\text{eff}}$  в цій області, не зважаючи на їх велике значення провідності. Ситуація змінюється поблизу порогу перколяції  $c_c \approx 0.126$  (що визначається за товщиною внутрішньої оболонки  $\delta_1$ ) – значну

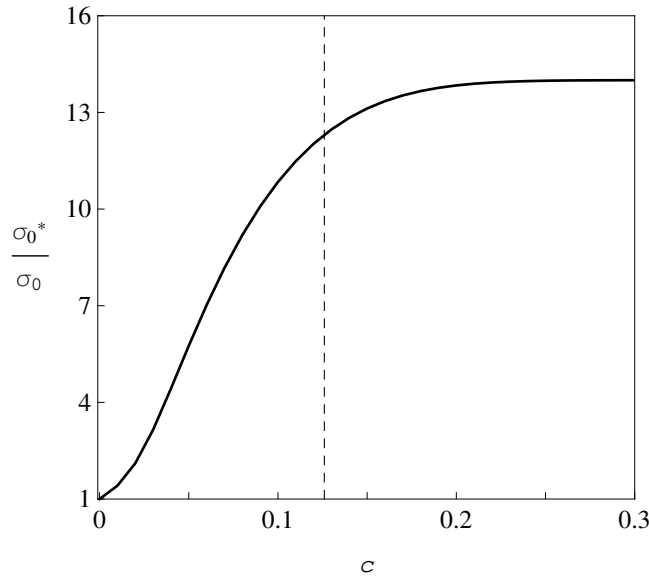


Рис. 3.8: Залежність провідності матриці від  $c$  (неперервна лінія), згідно рівняння (3.10) для подвійного профілю на рис. 3.7(б) (та його параметрів у стрічці б) Таблиці 3.4). Штрихована лінія: поріг перколяції  $c_c \approx 0.126$  у системі з внутрішньою оболонкою.

роль починає грати внутрішня частина  $\sigma_2(r)$ .

Процеси в матриці, що збільшують провідність, можуть включати: формування поблизу поверхні частинок області просторового заряду за рахунок високої концентрації дефектів в полікристалічній матриці [83]; розвинення високопровідної мережі зв'язаних дислокацій, що викликані механічним або термальним шляхом [84–86]; швидкий іонний транспорт уздовж поверхні розділу матриця-частинки та/або дислокацій [87, 88]; однорідне добування матриці за рахунок розчинення неоднорідностей та малих частинок [89–91].

Типовими прикладами міжфазних процесів, що призводять до високої провідності областей навколо частинок є: формування за рахунок адсорбції (десорбції) області просторового заряду – великої концентрації точкових дефектів [92]; швидкий іонний транспорт уздовж границі частинка-матриця за рахунок пошкодження структури матриці [87, 93]; стабілізація провідних нерівноважних станів за рахунок прилеглих частинок [43, 94]; формування нової “суперструктури” за рахунок хімічних реакцій у міжфазній області [95]. Для ТКЕ LiI –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , внутрішня частина  $\sigma_2(r)$  може бути асоційована з обла-

стю просторового заряду. Дійсно, наші значення  $\delta_1 = 0.4$  та  $x_{2,1} = 185$  добре корелюють з результатами Джіанга та Вагнера  $\delta = 0.4$ ,  $x_2 = 324$  [96, 97] отриманих для області просторового заряду, моделюючи систему у вигляді кубічної ґратки з ідеальним розподілом частинок; надані оцінки отримані в рамках комбінування методів теорії перколяції та моделі просторового заряду.

Для інших типів композитних електролітів, у формуванні провідності оболонки та матриці можуть грати й інші механізми.

### 3.3. Застосування до полімерних композитних електролітів

В дисертаційній роботі проаналізовано ефективну квазістатичну провідність двох типі ПKE: з неорганічною дисперсною фазою (NASICON [11],  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$  [44]), на основі PEO з додаванням NaI, та з органічною дисперсною фазою (РААМ), на основі PEO [11, 44] та OMPEO [44] з додаванням  $\text{LiClO}_4$ .

Для виготовлення КPE полімерна матриця та сіль розчинялися у ацетонітрилі куди додавалися частинки дисперсної фази. Отримана суспензія перемішувалась до видимої однорідності та поміщалась на плоску скляну або тефлонову підкладку. Розчинник випарювався під вакуумом у вакуумному ексікаторі. Далі отримані композити висушувалися при  $60^\circ\text{C}$  приблизно 48 годин до будь-яких вимірювань. РААМ отримувався полімеризацією акриламідів в ацетонітрильному розчині використовуючи пероксид бензолу. Далі він висушувався при  $100^\circ\text{C}$  48 годин. Всі етапи проходили у наповненій аргоном сухій ємності.

Провідність зразків вимірювалась методами імпедансної спектроскопії у частотному проміжку 5 Гц–13 Гц. Мікроструктура зразків вивчалася рентгенівською дифрактометрією. Для отримання рівня кристалізованості використовували метод диференційної скануючої калориметрії.

### 3.3.1. Процедура обробки експериментальних даних

Процедура обробки експериментів складається з наступних кроків:

1) (**ДОПИСАТИ**) Для обробки даних [81] використовувалось рівняння (2.30а) для випадку непровідних ядер ( $x_1 \rightarrow 0$ ) для наступних трьох типів профілів оболонок  $x_2 = x_2(u)$  ( $u > 0$ ):

а) потрійна оболонка:

$$x_2(u) = x_{2,1} + (x_{2,2} - x_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (x_{2,3} - x_{2,2})\theta(u - \delta_2) + (1 - x_{2,3})\theta(u - \delta_3); \quad (3.11)$$

б) неперервна гладка оболонка типу сигмоїди:

$$x_2(u) = x_{2,1}^* + \frac{x_{2,2}^* - x_{2,1}^*}{1 + \exp\left(-\frac{u - \delta_1^*}{\alpha}\right)} + \frac{x_{2,3}^* - x_{2,2}^*}{1 + \exp\left(-\frac{u - \delta_2^*}{\alpha}\right)} + \frac{1 - x_{2,3}^*}{1 + \exp\left(-\frac{u - \delta_3^*}{\alpha}\right)}. \quad (3.12)$$

Тут:  $x_{2,i} = \sigma_{2,i}/\sigma_0$  – відносні провідності оболонок з відносними товщинами  $\delta_i$  (відносні відстані зовнішнього радіусу  $i$ -ої оболонки до поверхні ядра);  $x_{2,i}^*$ ,  $\delta_i^*$  та  $\alpha$  виступають в ролі параметрів функції профілю оболонки. У наближенні  $\alpha \rightarrow 0$  параметри  $x_{2,i}^*$ ,  $\delta_i^*$  прямують до  $x_{2,i}$  та  $\delta_i$ , відповідно, а рівняння (3.9) приймає вигляд (3.8). Верхня межа інтегрування  $\delta_M$  була зафіксована у значенні 5, що не впливало на остаточні результати розрахунку.

Для початку розглянемо застосування теорії до одних з перших експериментальних результатів з провідності композитних електролітів [81].

### 3.3.2. Результати обробки концентраційних залежностей

Експериментальні дані [11, 44] для декількох типів ПКЕ на основі РЕО та ОМРЕО свідчать про немонотонну залежність  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $c$ , з максимумом  $\sigma_{\text{eff}}$ , що знаходиться у межах значень  $c$  від 0.05 до 0.1 для РЕО–NaI–NASICON та (РЕО)<sub>10</sub>–NaI– $\theta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (див. рис. 3.9а), та від 0.2 до 0.3 для РЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ та ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (рис. 3.10а), та з можливим мінімумом  $\sigma_{\text{eff}}$  при значенні  $c$  близького до 0.1 для ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ. Результати наших підгонок (див. рис. 3.9а, 3.10а та Таблицю ??) для різних видів  $\sigma(r)$  оболонки (рис. 3.9б та 3.10б, відповідно) дають явну якісну уяву про електричну

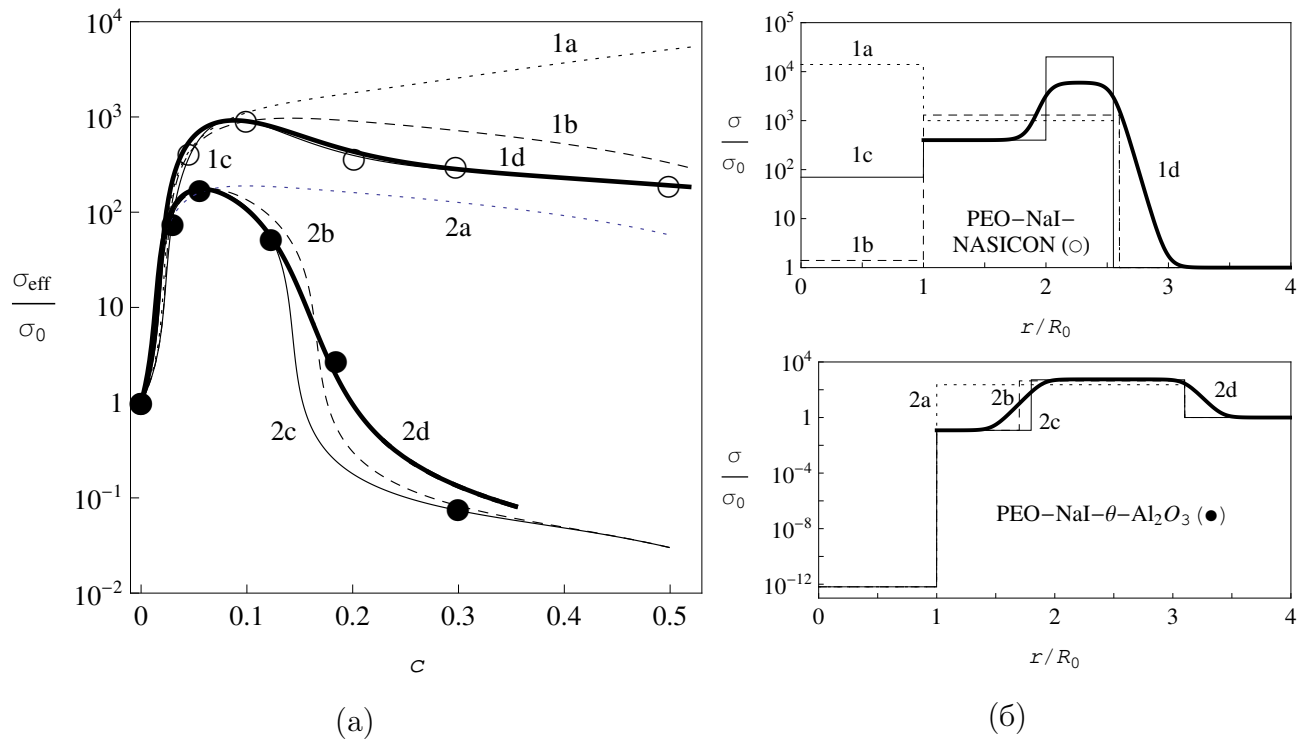


Рис. 3.9: (а) Експериментальні дані з  $\sigma_{\text{eff}}$  як функції від  $c$  для ПКЕ PEO-NaI-NASICON [11] ( $\circ$ ) та (PEO)<sub>10</sub>-NaI- $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [44] ( $\bullet$ ), та їх підгонки в рамках моделей однорідної, подвійної та неперервної оболонок. Позначення вказують на відповідні параметри, що приведені у Таблиці ???. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності, що були використані для моделювання мезоскопічної структури ПКЕ.

структуру її неоднорідності: добре узгодження теорії з даними [11, 44] (див. рис. ?? – відсоткове відхилення експериментальних даних від представлених підгонок за параметрами та відповідними значеннями  $R^2$  з Таблиці ??) досягається в рамках моделі подвійної оболонки для ПКЕ з неорганічними провідними (NASICON) та непровідними ( $\theta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) доданками, та моделі потрійної оболонки для ПКЕ з органічними (РААМ) доданками.

Використання моделі неперервної оболонки, що з фізичної точки зору здається більш адекватним, може істотно змінити форму профілів провідності оболонки, які стають дуже схожими на Гаусів профіль, що був розглянутий у Розділі 3.2. Однак, щонайменш для зазначених ПКЕ, такі профілі не призводять до значного покращення результатів для  $\sigma_{\text{eff}}$  у порівнянні з дис-

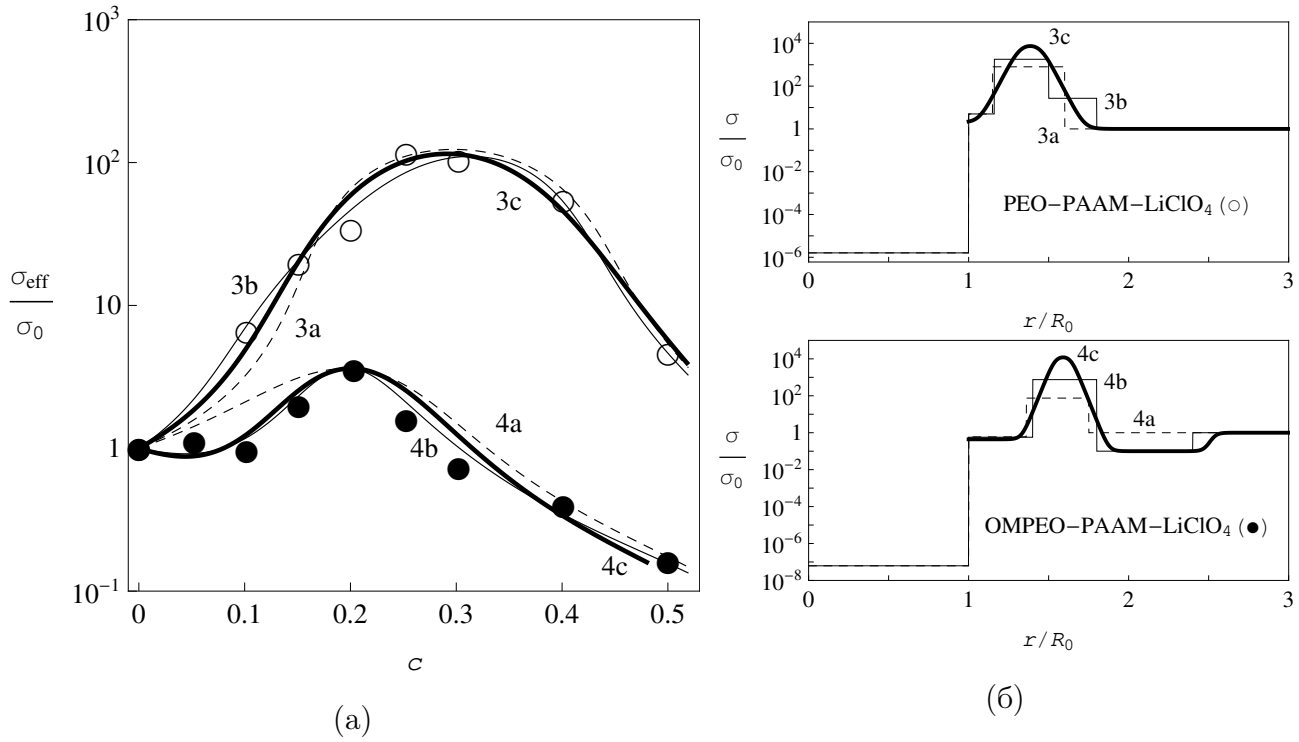


Рис. 3.10: (а) Експериментальні дані з  $\sigma_{\text{eff}}$  як функції від  $c$  для ПКЕ РЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ [11, 44] (○) та ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ [44] (●), та їх підгонки в рамках моделей подвійної, потрійної та неперервної оболонки. Позначення вказують на відповідні параметри, що приведені у Таблиці ???. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності, що були використані для моделювання мезоскопічної структури ПКЕ.

кретними профілями оболонки, але дещо покращують значення  $R^2$ . Це дає підставу застосовувати модель дискретних профілів до аналізу температурної залежності  $\sigma_{\text{eff}}$  (див. наступний Розділ).

Базуючись на отриманих значеннях (Таблиця ??), можна зробити висновок, що  $\sigma_{\text{eff}}$  формується на основі декількох наступних механізмів:

1. Аморфізація полімерної матриці навколо частинок дисперсної фази, що суть формування аморфної високопровідної (за рахунок значної рухливості полімерних молекул та, як наслідок, підвищеної іонної провідності) полімерної фази у області границі полімер-доданок. Цей ефект пояснюється уповільненням кристалізації полімеру поблизу поверхні частинок, що грають ролі як центрів зародження полімерної фази,



так й механічних перешкод для росту полімерних кристалітів.

2. Вплив твердості дисперсної фази на аморфну фазу матриці, що проявляються у зниженні гнучкості сегментів полімерних ланок та, як наслідок, пониженні іонної рухливості в околі розділу дисперсної та полімерної фаз. Це призводить до зниження локального значення провідності  $\sigma_{2,1}$  у порівнянні зі значеннями на більших відстанях від поверхні розділу. Вважається також, що найближча до поверхні розділу оболонка, з провідністю  $\sigma_{2,1}$ , бере до уваги ефекти, пов'язані з несферичною формою частинок (наприклад, для полімерних глобул РААМ).
3. Ефективне зниження (у порівнянні з чистим матеріалом) провідності високопровідних частинок в ПКЕ за рахунок формування низькопровідного шару на межі розділу дисперсної та полімерної фаз.

Також цікавий той факт, що КПЕ на основі ОМРЕО демонструють пік з подальшою западиною у той час, як КПЕ на основі РЕО демонструють тільки пік (див. рис. 3.9б та 3.10б) у поведінці профілів їх оболонок. Для того щоб це пояснити, повернемося до визначення проникних оболонок та зазначимо, що їх профілі провідності не еквівалентні реальному розподілу провідності навколо частинок, а представляють собою зручний спосіб моделювання ефективної мікроструктури реальних КПЕ. Електричні властивості зовнішніх частин оболонок визначають поведінку  $\sigma_{\text{eff}}$  при малих значеннях  $s$ , коли на  $\sigma_{\text{eff}}$  у значній мірі впливає матриця. Якщо чистий полімер, з якого складається матриця, має відносно високу провідність (наприклад, аморфний ОМРЕО по відношенню до напівкристалічного РЕО), тоді додавання низькопровідного полімеру (такого як РААМ) може істотно знизити його провідність (наприклад, за рахунок формування комплексів катіонів  $\text{Li}^+$  та РААМ). В рамках запропонованого підходу цей ефект можна взяти до уваги за рахунок мінімуму у дальній частині модельного профілю  $\sigma_2(r)$ . Зі зростанням  $s$  все більшу роль починають грати високопровідні аморфні області навколо частинок, що призводить до зростання  $\sigma_{\text{eff}}$ .

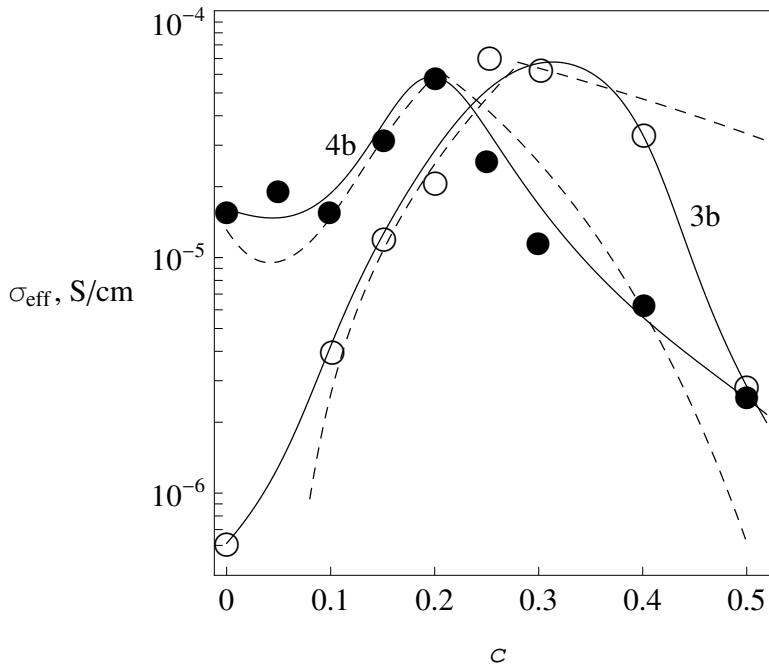


Рис. 3.11: Порівняння результатів потрійної моделі (неперервні лінії 3b та 4b, див. Таблицю ??) з модифікованою для ПKE теорією Накамури-Нана [44] (штрихована лінія, див. Таблицю 7 та рис. 10 у [44]), відносно обробки даних [44] для PEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (○) та OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (після отжигу) (●) при 25°C (концентрація LiClO<sub>4</sub> дорівнювала 10 mol % по відношенню до концентрації ефіру кисню).

На останок, порівняємо результати модифікованої для ПKE теорії Накамури-Нана та розвинутої теорії для двох систем з рис. 3.10 (див. рис. 3.11). З рисунку явно видно, що розвинута теорія більш гнучка при кількісному описі електричної провідності ПKE.

### 3.3.3. Результати обробки температурних залежностей

Результати застосування моделі потрійної оболонки до трьох изотерм концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  [44] для ПKE OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (з концентрацією LiClO<sub>4</sub> 10 mol %, після отжигу) представлені на рис. 3.12, ?? та у Таблиці А.3; параметри  $\delta_1 = 0.40$ ,  $\delta_2 = 0.80$  та  $\delta_3 = 1.40$  (див. Таблицю ??) вважалися не залежними від температури (що, в загальному випадку, не є вірним). Підгінні значення параметрів  $\sigma_0$  та  $\sigma_{2,i}$  були використані для оцінки параметрів рівняння ФТФ для відповідних компонент ПKE; вони представ-

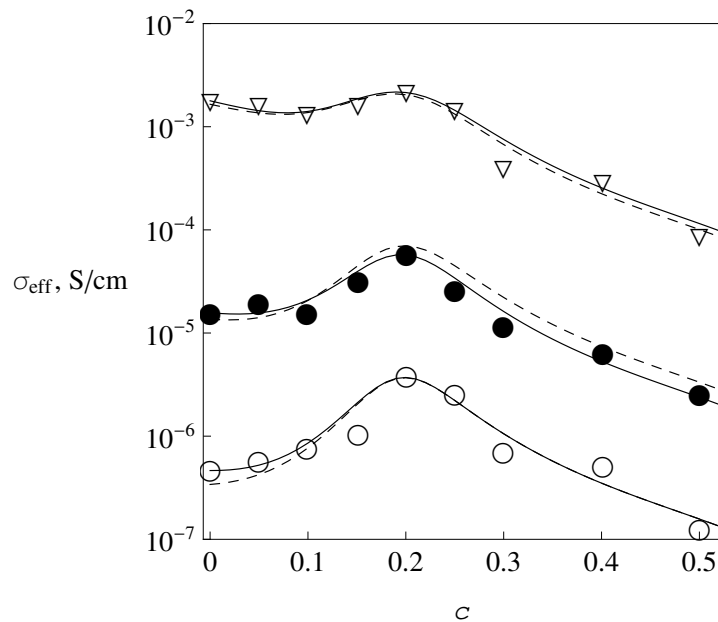


Рис. 3.12: Експериментальні дані [44] при  $t = 0^\circ\text{C}$  ( $\circ$ ),  $25^\circ\text{C}$  ( $\bullet$ ) та  $100^\circ\text{C}$  ( $\nabla$ ) ізотерм  $\sigma_{\text{eff}}$  для ПКЕ ОМРЕО– $\text{LiClO}_4$ –РААМ як функції концентрації РААМ. Штриховані лінії: підгонки за законом ФТФ [44] за параметрами, що вказані у Таблиці 5 в [44]. Неперервні лінії: підгонки з використанням моделі потрійної оболонки; параметри вказані в Таблиці А.3. Відносні відхилення цих даних та значення  $R^2$  для підгонок в рамках запропонованої моделі представлені на рис. ??.

лені у Таблиці А.4. Ці дані були використані для того, щоб відновити температурні залежності  $\sigma_{\text{eff}}$ , що представлені в [44], використовуючи рівняння (1.6) у рамках моделі трьох оболонок; ці результати представлені на рис. 3.13 та ??.

Зважаючи на отримані результати, треба зробити декілька зауважень:

1. Наші оцінки  $B = 1270\text{K}$  та  $T_0 = 190\text{K}$  для чистого ОМРЕО дуже близькі за значенням до оцінок, отриманих в [44]:  $B = 1200\text{K}$  та  $T_0 = 195\text{K}$ . Однак преєкспоненціальний множник  $A$ , в рамках наших оцінок, істотно відрізняється від значень [44]:  $A = 36.1$  та  $27.0\text{См}\cdot\text{K}^{1/2}/\text{см}$ , відповідно. Ураховуючи той факт, що наші теоретичні криві краще відновлюють експериментальні дані, цей результат може свідчити про те, що ефективні електричні властивості полімерної матриці можуть

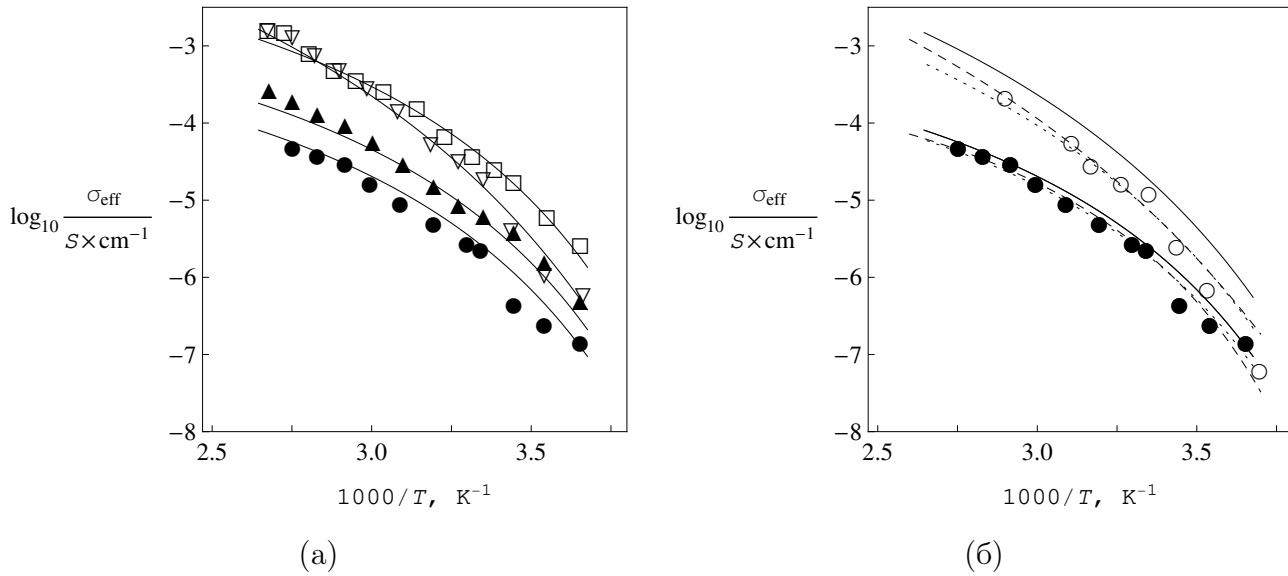


Рис. 3.13: Експериментальні дані [44] для температурної залежності  $\sigma_{\text{eff}}$  ПКЕ ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (з молярною концентрацією LiClO<sub>4</sub> 10 %, після отжигу) з 5 ( $\nabla$ ), 10 ( $\circ$ ), 25 ( $\square$ ), 40 ( $\blacktriangle$ ) та 50 ( $\bullet$ ) % об'ємної концентрації РААМ. Штриховані лінії, (b): підгонки за ФТФ, використовуючи параметри з Таблиці 5 в [44], що запропоновані відповідними авторами для цих ПКЕ при 10 та 50 % РААМ. Неперервні лінії: результати наших розрахунків в рамках моделі трьох оболонок, вважаючи, що провідності складових підкоряються закону ФТФ (1.6) з параметрами, представленими у Таблиці А.4. Точкові лінії, (b): те ж саме, але з використанням сталого множника для  $\sigma_{\text{eff}}$ :  $0.40 \sigma_{\text{eff}}$  та  $0.75 \sigma_{\text{eff}}$  для ПКЕ з 10 та 50 % РААМ, відповідно. Відносні відхилення представлених даних від експериментальних та значення  $R^2$  для розрахованих кривих представлені на рис. 3.13.

змінюватися в процесі приготування ПКЕ, можливість чого вже була показана для ТКЕ.

2. Всі наші оцінки параметрів ФТФ для оболонок лягають у допустимі границі, вказані у [44] для всіх зразків ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ. З цієї точки зору наші результати узгоджені.
3. Беручи до уваги початкові неточності в значеннях провідності оболонок, що були отримані підгонкою ізотерм, можна зробити висновок, що експериментальні дані для зразків з 5, 25 та 40 % вмісту РААМ

достатньо добре відновлюються нашою теорією. Дані зразків з 10 та 50 % вмісту РААМ відновлюються якісно; істотного покращення можна досягти за рахунок домноження теоретичних результатів на сталий множник. Цей факт можна пояснити зазначеними розбіжностями в значеннях  $A$  для провідності матриці.

### 3.4. Висновки

В даному Розділі модель ядро-оболонка в рамках МКГ була застосована до вивчення ефективної квазістатичної провідності композитних електролітів на основі неорганічних та органічних (полімерних) матриць. Спершу модель було протестовано на числових результатах симуляцій RRN для однорідного та неоднорідного шарів. Показано, що алгоритм RRN не є достатньо точним в сенсі апроксимації неперервної системи шарів системою кубів. Для уточнення опису реальної системи вводився параметр апроксимації, що дозволив з достатньою точністю відновити дані на всьому проміжку концентрацій. Значні похибки виникали лише в області перколяцій провідності через те, що поріг перколяції в обмежених системах не є точним, а носить складний негаусів характер. Далі модель

Результати розділу представлено в публікаціях [77, 98].

## РОЗДІЛ 4

### ЕЛЕКТРИЧНА ПЕРКОЛЯЦІЯ В СИСТЕМАХ ТИПУ ІЗОЛЯТОР–ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ

В даному розділі аналізується ефект електричної перколяції в рамках розробленої моделі для систем типу ізолятор-провідник, що складаються з непровідної матриці та провідних частинок з однорідною оболонкою за умови  $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$ . Зокрема, аналізуються залежності порогу перколяції та критичних індексів провідності від характеристик системи та типовий метод знаходження останніх з наявних експериментальних даних. Досліджується вплив неоднорідності профілю електричної провідності міжфазного шару на прикладі експоненціально-спадних (з різними степенями відстані від поверхні частинки до заданої точки в показнику експоненти) профілів. Проводиться порівняння результатів з експериментальними даними систем на основі КСІ з частинками Ag, покритими проникним оксидним шаром.

#### 4.1. Аналіз провідності моделі

Для зручності аналізу перейдемо до безрозмірних змінних  $x = \sigma_{\text{eff}}/\sigma_1$ ,  $x_i = \sigma_i/\sigma_1$ , ( $i = 0, 1, 2$ ). Спочатку розглянемо випадок електрично однорідних оболонок ( $\sigma_2(u) = \text{const}$ ):

$$(1 - \phi(c, \delta)) \frac{x_0 - x}{2x + x_0} + c \frac{1 - x}{2x + 1} + (\phi(c, \delta) - c) \frac{x_2 - x}{2x + x_2} = 0. \quad (4.1)$$

##### 4.1.1. Поріг електричної перколяції

Положення порогу перколяції визначається в системі з непровідною матрицею ( $x_0 = 0$ ) та провідними компонентами, як мінімальна концентрація  $c_c$ , при якій провідність не дорівнює нулю. Рівняння (4.1) для такої системи має наступні розв'язки: при  $c < c_c$  розв'язок тривіальний  $x = 0$ ; при  $c > c_c$

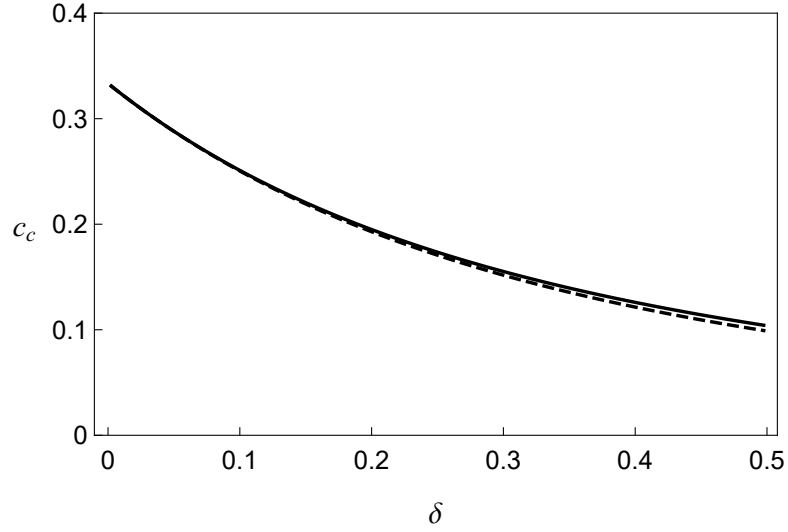


Рис. 4.1: Залежність положення порогу перколяції  $c_c$  від  $\delta$  в рамках співвідношення (4.3) для функції  $\phi$  (2.22) для системи з проникними оболонками (неперервна лінія) та (2.23) для системи з твердими оболонками (штрихована лінія).

ненульовим фізично послідовним розв'язком (4.1) є

$$x = \frac{3}{4} \left[ \left( c - \frac{1}{3} \right) + \left( \phi - c - \frac{1}{3} \right) x_2 + \sqrt{\frac{4}{3} \left( \phi - \frac{1}{3} \right) x_2 + \left[ \left( c - \frac{1}{3} \right) + \left( \phi - c - \frac{1}{3} \right) x_2 \right]^2} \right]. \quad (4.2)$$

Зшивка цих розв'язків при  $x_2 > 0$  у точці  $c = c_c$  можлива лише за умови, що

$$\phi(c_c, \delta) = \frac{1}{3}. \quad (4.3)$$

Це співвідношення й визначає положення порогу перколяції  $c_c$  ефективної провідності. Значення  $c_c$  визначається лише геометрією поверхневого шару та не залежить від його провідності або проникності. Переходячи до границі  $x_2 \rightarrow 0$  або  $\delta \rightarrow 0$ , отримуємо значення порогу перколяції для СМБ  $c_c = 1/3$ .

Залежність  $c_c$  від  $\delta$  в рамках співвідношення (4.3) для функції  $\phi$  (2.22) частинок з проникними оболонками показані на рис. 4.1 (неперервна лінія). Аналіз показав, що для реалістичних значень концентрації  $c \lesssim 0.5$ , для знаходження  $c_c$  може бути використана функція  $\phi$  (2.23) для твердих оболонок (штрихована лінія).

#### 4.1.2. Ефективні критичні індекси провідності

За визначенням (див. розділ 1.1), перколяційний критичний індекс провідності  $t$  вводиться при нульовій провідності матриці ( $x_0 = 0$ ). За цієї умови в околі порогу перколяції ( $c \rightarrow c_c + 0$ ) для ненульових  $\delta$ , рішення (4.2) для  $x$  приймає вигляд

$$x \approx \frac{3}{4}x_2 \left[ 1 + \frac{\frac{1}{3} + c(1 - x_2)}{\frac{1}{3} - c(1 - x_2)} \right] \left( \phi - \frac{1}{3} \right). \quad (4.4)$$

З цього рівняння видно, що перколяційний критичний індекс  $t$  ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  в рамках моделі дорівнює одиниці.

Критичний індекс  $s$  визначається для систем з ненульовою провідністю ( $x_0 \neq 0$ ), в яких виконується нерівність  $x_0 \ll x_2, 1$ . Для таких систем перколяційна поведінка  $x$  в залежності від  $c$  змінюється на гладку функцію, з різко зростаючим кутом нахилу при наближенні до  $c_c$ . Якщо для  $c < c_c$  виконуються нерівності  $x \ll x_2 \ll 1$ , рівняння (4.1) дає наступне рішення для  $x$  в цій області концентрацій:

$$x \approx \frac{x_0}{3} \left( \frac{1}{3} - \phi \right)^{-1}, \quad (4.5)$$

звідки видно, що індекс  $s$  в рамках моделі також дорівнює одиниці.

На практиці, як поріг перколяції  $c_c$  так і критичні індекси  $t$  та  $s$  знаходяться шляхом інтерполяції експериментальних даних з концентраційної залежності провідності, отриманих для деякого інтервалу  $c \in [c_1, c_2]$  поблизу  $c_c$ , використовуючи скейлінгові закони (??), (??). При цьому вважається, що коефіцієнт пропорційності в цих законах та самі індекси не залежать від  $c$ .

Згідно з асимптотиками (4.4) та (4.5), коефіцієнти пропорційності для індексів  $t$  та  $s$  залежать від  $c$ , а тому зазначені припущення є вірними тільки для дуже вузьких концентраційних інтервалів поблизу  $c_c$ . Таким чином, значення цих індексів, що знаходяться з експериментальних даних, у більшості випадках носять ефективний характер та залежать від інтервалу концентрацій, на якому вони вимірюються (рис. 4.2, 4.3):

$$t_{\text{eff}} = \lg \frac{\sigma(c_2)}{\sigma(c_1)} \bigg/ \lg \frac{c_2 - c_c}{c_1 - c_c}; \quad (4.6a)$$



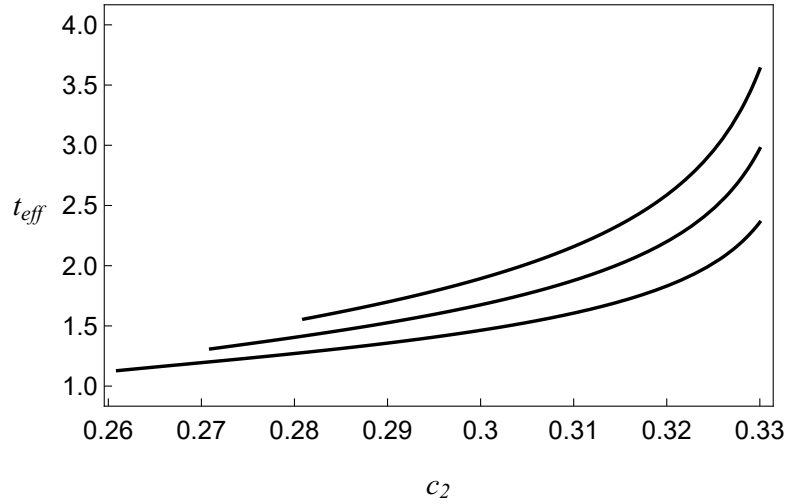


Рис. 4.2: Залежність ефективного критичного індексу провідності  $t_{eff}$  від  $c_2$  при фіксованих  $c_1$ ,  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx 0.251$ ) та  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$ , що розрахований за формулами (4.2) та (4.6а). Знизу догори,  $c_1 = 0.26, 0.27, 0.28$ .

$$s_{eff} = -\lg \frac{\sigma(c_2)}{\sigma(c_1)} \bigg/ \lg \frac{c_c - c_2}{c_c - c_1}. \quad (4.66)$$

Для фіксованого  $\delta \neq 0$ , значення  $t_{eff}$  зростає з розширенням (при фіксованому значенні  $c_1$ ) чи зсувом (при фіксованій ширині) інтервалу  $[c_1, c_2]$ . Отримані значення узгоджуються з теоретичними ( $1.3 \div 1.7$  [34],  $1.9, 2.14$  [99, 100]) та експериментальними ( $1.5 \div 2$  [9]) результатами. Експериментально можуть бути отримані значення навіть в два рази вище [9, 101]. Зазначимо, що поріг перколяцій, знайдений згідно цієї процедури, може перевищувати його дійсне значення.

Наші оцінки для  $s_{eff}$  за формулами (4.66) та (4.1) добре корелюють з типовими теоретичними [99, 100] та експериментальними [9] значеннями значеннями  $0.75$  та  $0.7 \div 1.0$ , відповідно.

#### 4.1.3. Ефект “подвійної” перколяції

Для проміжних значень  $x_2$  ( $x_0 \ll x_2 \ll 1$ ) можливий ефект подвійної перколяції, що полягає у появі явно виражених двох послідовних перколяційних переходів  $x$  (рис. 4.4). Перший з’являється за рахунок утворення перколяційного кластеру з проникних оболонок; другий – за рахунок прямого контакту більш провідних ядер. Цей ефект може спостерігатися наприклад для си-

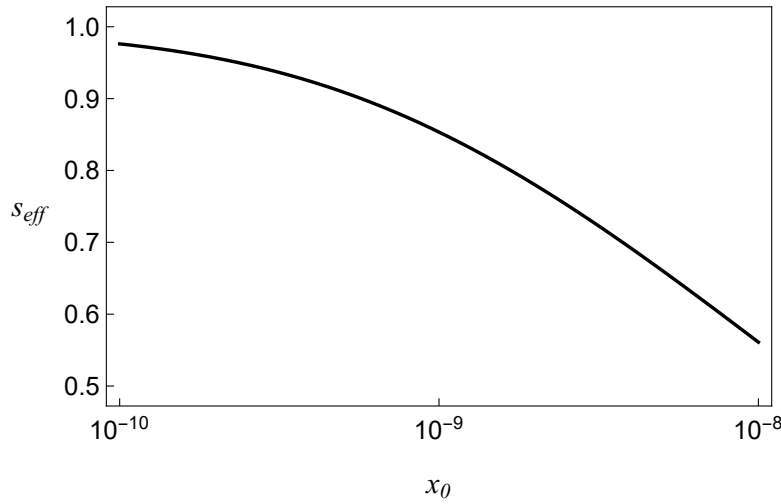


Рис. 4.3: Залежність ефективного критичного індексу  $s$  як функція  $x_0$  для  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx 0.251$ ) та  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$ , розрахована за формулами (2.26а) та (4.6б) при  $c_1 = 0.24$  та  $c_2 = 0.25$ .

стем багатостінних нанотрубок [102], або при використанні двокомпонентної матриці [103, 104].

Поріг перколяції  $c_c$  для першого переходу знаходиться із співвідношення (4.3), а критичні індекси дорівнюють одиниці; положення другого порогу  $c'_c$  та відповідні критичні індекси знайдемо розклавши в ряд рішення (4.2) за  $x_2$  з точністю до першого порядку:

$$x \approx \frac{3}{2} \left( c - \frac{1}{3} \right) + \frac{3}{2} \left[ \left( \phi - c - \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{3} \frac{\phi - 1/3}{c - 1/3} \right] x_2. \quad (4.7)$$

Для концентрацій  $c > c'_c$  виконується  $x \gg x_2$ , тому домінуючим в (4.7) буде перший доданок. Таким чином, поріг для другого перколяційного переходу дорівнює  $c'_c = 1/3$ , а критичний індекс  $t = 1$ . Для  $c < c'_c$  виконується  $x \sim x_2$  та при наближенні до  $c'_c$  ( $c \rightarrow c'_c - 0$ ) домінуючим буде другий доданок у квадратних дужках, тож  $s = 1$ .

#### 4.1.4. Аналіз для випадку електрично неоднорідних оболонок

Для знаходження порогу перколяції  $c_c$  розглянемо, як і у випадку однорідної оболонки, систему з непровідною матрицею ( $x_0 = 0$ ) в рамках рівняння

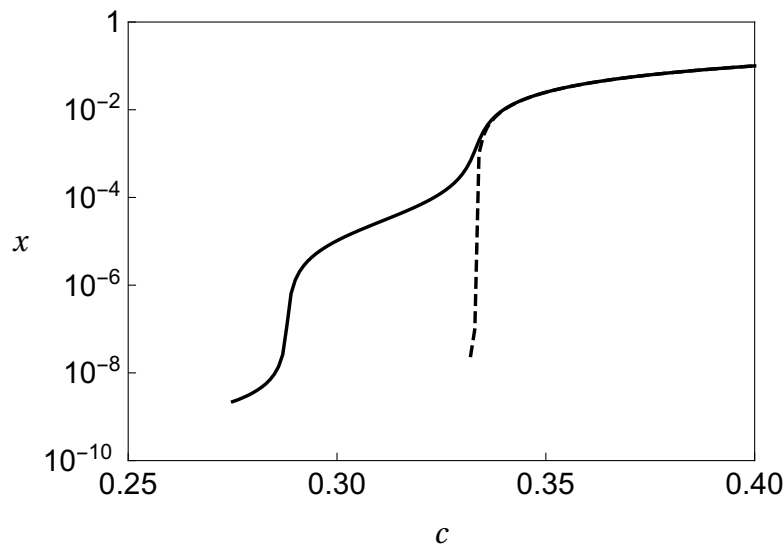


Рис. 4.4: Ефекти перколяції (штрихована лінія,  $\delta = 0$ ) та “подвійної” перколяції (неперервна лінія,  $\delta = 0.05$ );  $x_0 = 1 \times 10^{-10}$ ,  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$ .

(2.30a) у зазначених безрозмірних змінних:

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{x_0 - x}{2x + x_0} + c \frac{1 - x}{2x + 1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{x_2(u) - x}{2x + x_2(u)} du = 0. \quad (4.8)$$

Для такої системи фізичний розв’язок рівняння (4.8), знову ж таки, складається з двох віток, що відповідають наступним концентраційним інтервалам: 1) при  $c < c_c$  розв’язок тривіальний  $x = 0$ ; 2) при  $c > c_c$  ненульова ефективна провідність  $x$  знаходиться із співвідношення:

$$-\frac{1}{2}(1 - \phi(c, \delta_M)) + c \frac{1 - x}{2x + 1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{x_2(u) - x}{2x + x_2(u)} du = 0. \quad (4.9)$$

Виходячи з умови неперервного зшивання цих двох віток у точці  $c_c$ , для знаходження положення останньої достатньо покласти у (4.9)  $x = 0$  та  $c = c_c$ :

$$-\frac{1}{2}(1 - \phi(c_c, \delta_M)) + c_c + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c_c, u)}{\partial u} du = 0.$$

що дає рівняння (4.3) для знаходження  $c_c$ . Цей результат підкреслює, що поріг перколяції не залежить від величини і розподілу провідності міжфазних шарів, а визначається лише їх лінійним розміром.

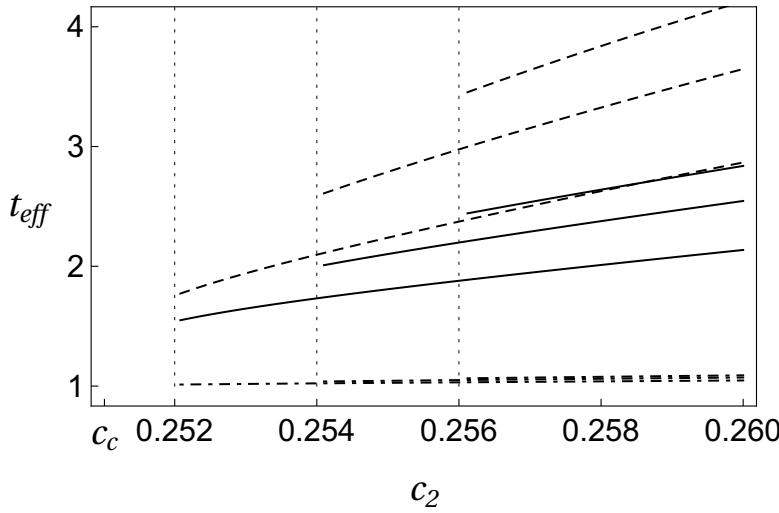


Рис. 4.5: Залежність індексу  $t_{\text{eff}}$  від  $c_2$  при  $x_0 = 0$ ,  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx 0.251$ ) та різних значеннях  $c_1$ , що вказані вертикальними точковими лініями. Штрих-пунктирні лінії – дані для однорідного профілю при  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$ ; неперервні та штриховані – результати для профілю (4.10) з доданком  $(-\sigma_{\min})$ , для  $p = 1$  та  $p = 2$ , відповідно, при  $\sigma_{\min} = 10^{-10}\sigma_1$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$ .

Аналіз критичних індексів будемо проводити на прикладі профілю провідності оболонок виду:

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\max} \exp \left[ - \left( \frac{u}{\delta} \right)^p \ln \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \right) \right] \quad (4.10)$$

при різних значеннях степеня  $p \geq 1$ ;  $\sigma_{\max}$  та  $\sigma_{\min}$  – значення провідності оболонки при  $u = 0$  та  $u = \delta$ , відповідно. Для електрично однорідних оболонок залежності індексу  $t_{\text{eff}}$  від  $c_2$  та індексу  $s_{\text{eff}}$  від  $x_0$  представлені на рис. 4.5, 4.6 (штрих-пунктирні лінії). Профіль (4.10) при аналізі індексу  $t_{\text{eff}}$  розглядався при  $\sigma_{\min} = 10^{-10}\sigma_1$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$  для двох значень  $p = 1$  та  $p = 2$  (неперервна та штрихована лінії, відповідно). Цей індекс, за визначенням, вводиться при нульовій провідності матриці, тому щоб справджувалася рівність  $\sigma_2(\delta) = \sigma_0$ , до профілю додавалось  $(-\sigma_{\min})$ . Індекс  $s_{\text{eff}}$ , за визначенням, вводиться для систем з  $x_0 \ll x_2, 1$ , тому значення параметрів профілю (4.10) були  $\sigma_{\min} = 10^{-5}\sigma_1$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$  для значень  $p = 1$  та  $p = 2$ , при зміні  $x_0$  від  $10^{-10}$  до  $10^{-8}$ . У порівнянні із залежністю для однорідної оболонки, залежність  $t_{\text{eff}}$  для профілю (4.10) має більший кут нахилу, що зростає при збільшенні значення

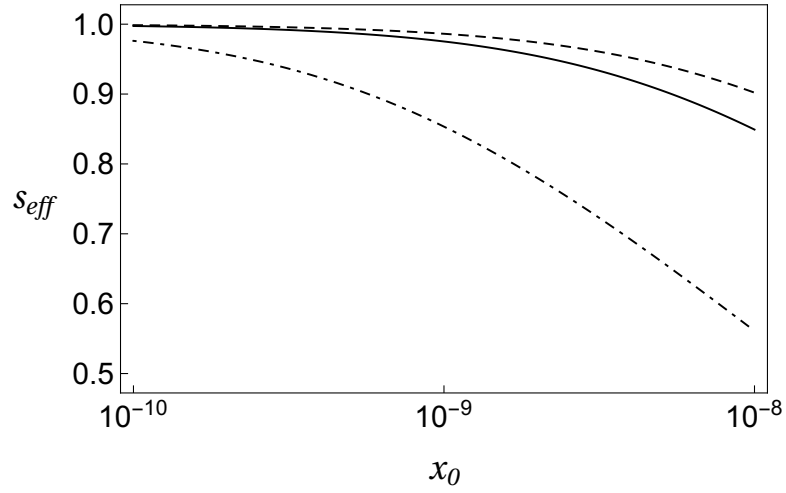


Рис. 4.6: Залежність індексу  $s_{\text{eff}}$  від  $x_0$  при  $c_1 = 0.24$ ,  $c_2 = 0.25$ ,  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx 0.251$ ). Штрих-пунктирна лінія – дані для однорідного профілю при  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$ ; неперервна та штрихована – результати для профілю (4.10), для  $p = 1$  та  $p = 2$ , відповідно, при  $\sigma_{\min} = 10^{-5}\sigma_1$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$ .

$p$  та дозволяє покрити більшу область значень на фіксованому концентраційному інтервалі. Для  $s_{\text{eff}}$  якісна поведінка теж зберігається; змінюється лише область його значень.

#### 4.2. Поведінка квазістатичної ефективної проникності

Згідно з рівнянням (2.26б) ефективна проникність у безрозмірних змінних  $y = \varepsilon_{\text{eff}}/\varepsilon_0$ ,  $y_i = \varepsilon_i/\varepsilon_0$  розраховується наступним чином:

$$y = x \frac{(1 - \phi) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_0)^2} y_0 + c y_1 + (\phi - c) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_2)^2} y_2}{(1 - \phi) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_0)^2} x_0 + c + (\phi - c) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_2)^2} x_2}. \quad (4.11)$$

Для розглядуваних систем розглянемо наступні чотири можливі випадки поведінки  $y$  поблизу порогу перколяції за умови  $x \ll 1$ .

1. Система знаходиться вище порогу перколяції ( $c > c_c$ ) та виконуються нерівності  $x \gg \sqrt{x_0}$ ,  $x < x_2$  (тобто  $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$ ,  $\sigma_{\text{eff}} < \sigma_2$ ). При  $x_0 = 0$  ефективна проникність  $y$  при наближенні  $c$  до  $c_c$  зверху ( $c \rightarrow c_c + 0$ )

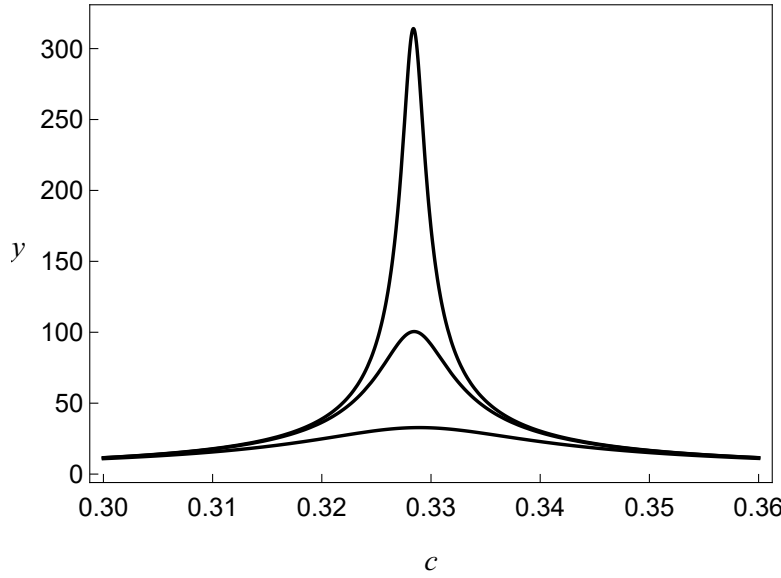


Рис. 4.7: Вплив провідності матриці на ефективну провідність. Згори донизу,  $x_0 = 1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ , та  $1 \times 10^{-4}$ . Інші параметри:  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $x_2 = 0.05$ ,  $\delta = 0.005$ .

аномально росте:

$$y \approx x \frac{(1 - \phi) \frac{1}{4x^2} y_0 + c y_1 + (\phi - c) \frac{1}{(2x + x_2)^2} y_2}{c + (\phi - c) \frac{1}{(2x + x_2)^2} x_2} \sim \frac{1}{x} \sim (c - c_c)^{-t},$$

що відповідає наведеним у [22] аргументам. При  $x_0 \neq 0$  перший доданок чисельника (4.11) стає аналітичним в точці  $c = c_c$ , а максимальне значення  $y$  – обмеженим зверху та спадає з ростом  $x_0$  (рис. 4.7). Положення максимуму зсувається до менших концентрацій з ростом  $\delta$  (рис. 4.8). Через те, що положення порогу перколяції обумовлене лише геометричними та статистичними характеристиками структури системи, положення максимуму  $y$  не буде залежати від електричних характеристик компонент.

2. Система знаходиться вище порогу перколяції ( $c \geq 1/3$ ) та виконуються нерівності  $x \gg \sqrt{x_0}$ ,  $x \gg \sqrt{x_2}$ ,  $x \gg x_2$  (тобто  $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$ ,  $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$ ,  $\sigma_{\text{eff}} \gg \sigma_2$ ). У даному випадку, домінуючими є перший та

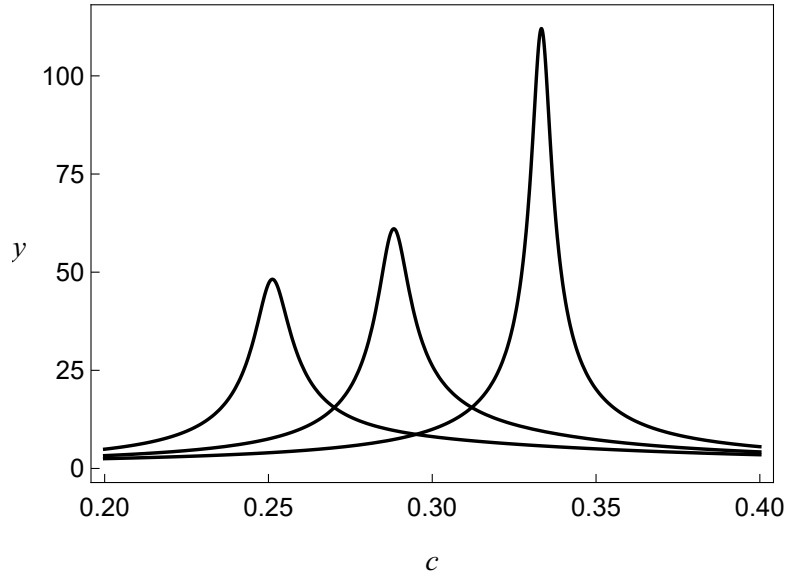


Рис. 4.8: Вплив товщини оболонки на ефективну провідність. З права наліво,  $\delta = 0, 0.05$  та  $0.10$ . Інші параметри:  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $x_0 = 1 \times 10^{-5}$ ,  $x_2 = 0.05$ .

третій доданки в чисельнику та другий внесок у знаменнику в (4.11):

$$y \approx x \left[ \frac{(1-\phi)}{c} \frac{1}{4x^2} y_0 + \frac{(\phi-c)}{c} \frac{1}{4x^2} y_2 \right] \sim \frac{1}{x} \sim (c - 1/3)^{-t}.$$

3. Система знаходиться нижче порогу перколяції ( $c < c_c$ ) за умов  $x \ll \sqrt{x_0}$ ,  $x \ll \sqrt{x_0 x_2}$ ,  $x \ll x_2$  (тобто  $\sigma_{\text{eff}} \ll \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$ ,  $\sigma_{\text{eff}} \ll \sqrt{\sigma_0 \sigma_2}$  та  $\sigma_{\text{eff}} \ll \sigma_2$ ). Тепер домінуючими є перші доданки в чисельнику та знаменнику:

$$y \approx x \frac{(1-\phi) \frac{1}{(2x+x_0)^2} y_0}{(1-\phi) \frac{1}{(2x+x_0)^2} x_0} \sim x \sim (c_c - c)^{-s}.$$

Критичні індекси у двох попередніх степеневих залежностях  $y$  не залежать від проникностей  $y_i$  компонент системи та дорівнюють одиниці.

4. Система знаходиться в околі порогу перколяції та  $x \gg \sqrt{x_0}$  та  $x \gg x_2$  ( $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$ ,  $\sigma_{\text{eff}} \gg \sigma_2$ ). Тоді чисельник майже не залежить від  $x$ , а у знаменнику домінуючими є перший та третій доданки, тож очікується, що проникність веде себе як  $y = ax/(1+bx^2)$ , де коефіцієнти  $a$ ,  $b$  легко знайти з (4.11).

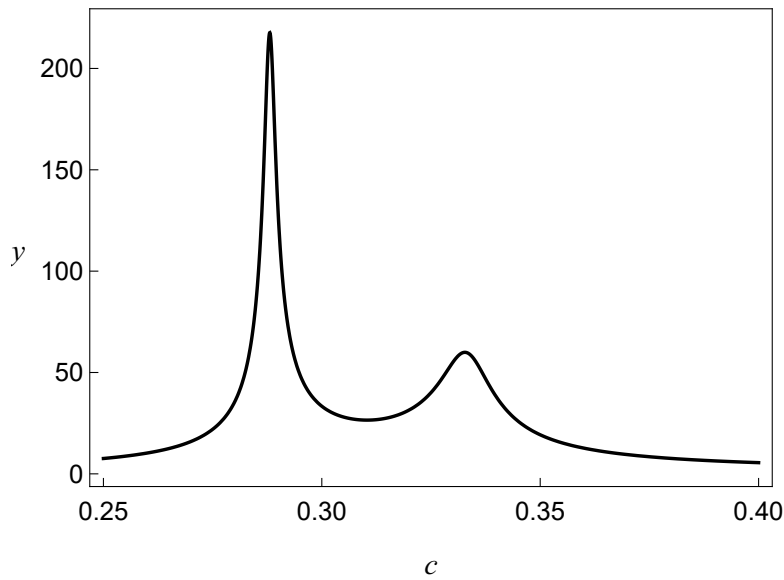


Рис. 4.9: Ефективна проникність при подвійній перколяції;  $x_0 = 1 \times 10^{-8}$ ,  $x_2 = 5 \times 10^{-4}$ ,  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $\delta = 0.05$ .

Якщо порогів перколяції декілька (див. рис. 4.4), то така поведінка проникності виникає поблизу кожного з них (рис. 4.9).

### 4.3. Порівняння з експериментальними даними

В роботах [105,106] представлені експериментальні дані з концентраційної залежності ефективних квазістатичних діелектричної проникності та статичної електричної провідності систем на основі KCl з частинками Ag із середнім радіусом приблизно 10 нм. Частинки були виготовлені шляхом випаровування Ag у присутності аргону та кисню задля формування на поверхні частинок тонкої (приблизно 1 нм,  $\delta \approx 0.10$ ) оксидної плівки, що перешкоджала частинкам злипатися, але була достатньо тонка та проникна для виникнення контактів метал-метал під великим тиском. Ці частинки додавалися до порошку KCl, перемішувалися та пресувалися під тиском до твердих зразків. Параметри матриці KCl не були визначені в роботі.

На рис. 4.10 представлено обробку даних для двох серій експериментальних вимірювань ефективної діелектричної проникності розглядуваних систем при частоті тестуючого поля 1 кГц. Дані були отримані для інтервалу концентрацій  $c < c_c$ , на якому внутрішня структура оболонки не проявляється,



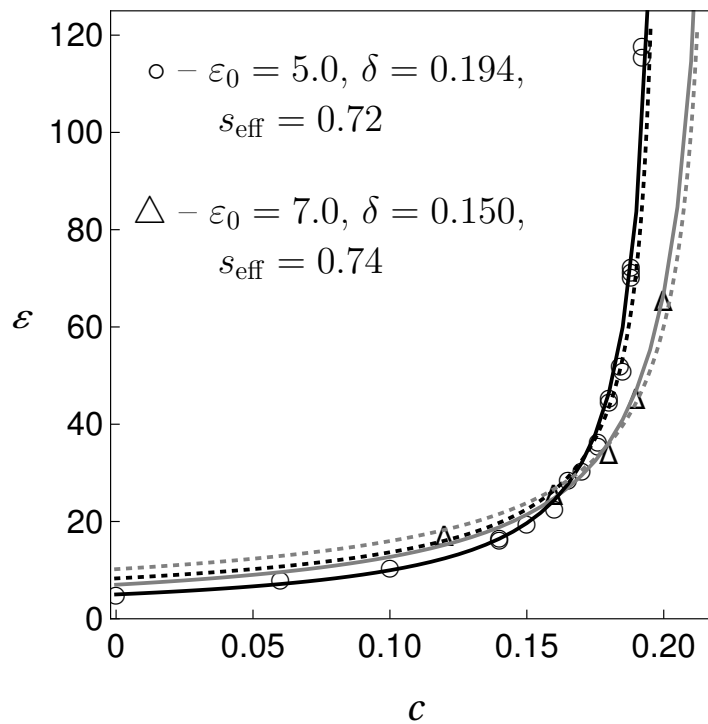


Рис. 4.10: Залежності ефективної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  наноконкомпозитів KCl – Ag від концентрації частинок Ag за експериментальними даними [105]. Неперервні лінії – обробки за (2.26б); точкові лінії – скейлінгові підгонки, запропоновані в [105] для даних при  $c > 0.11$ . Використані параметри:  $\sigma_0 \approx 3.13 \times 10^{-8}$  См/м,  $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$  См/м,  $\sigma_2 \approx 250$  См/м.

тому для обробки цих даних достатньо використовувати модель з однорідною оболонкою (2.26б), яка дає кращі результати ніж скейлінгові закони (точкові лінії).

Дані для електричної провідності були отримані в околі порогу перколяції, де провідність росте на 7 порядків, у той час як концентрація змінюється лише на 1%. На рис. 4.11 представлено обробку цих даних в рамках моделей з однорідною оболонкою (2.26а) (штрих-пунктирна лінія) та неоднорідною оболонкою (2.30а) (неперервна лінія) з профілем провідності (4.10) при  $p = 3.2$ ,  $\sigma_{\text{max}} = \sigma_1$ ,  $\sigma_{\text{min}} = 1$  См/м. Значення  $\sigma_{\text{min}}$  відповідає за порядком величини значенню провідності суміші порошків AgO та Ag<sub>2</sub>O [107]. Електрично неоднорідна структура профілю може відображати ефект тунелювання електронів, для якого залежність провідності від відстані між двома частинками

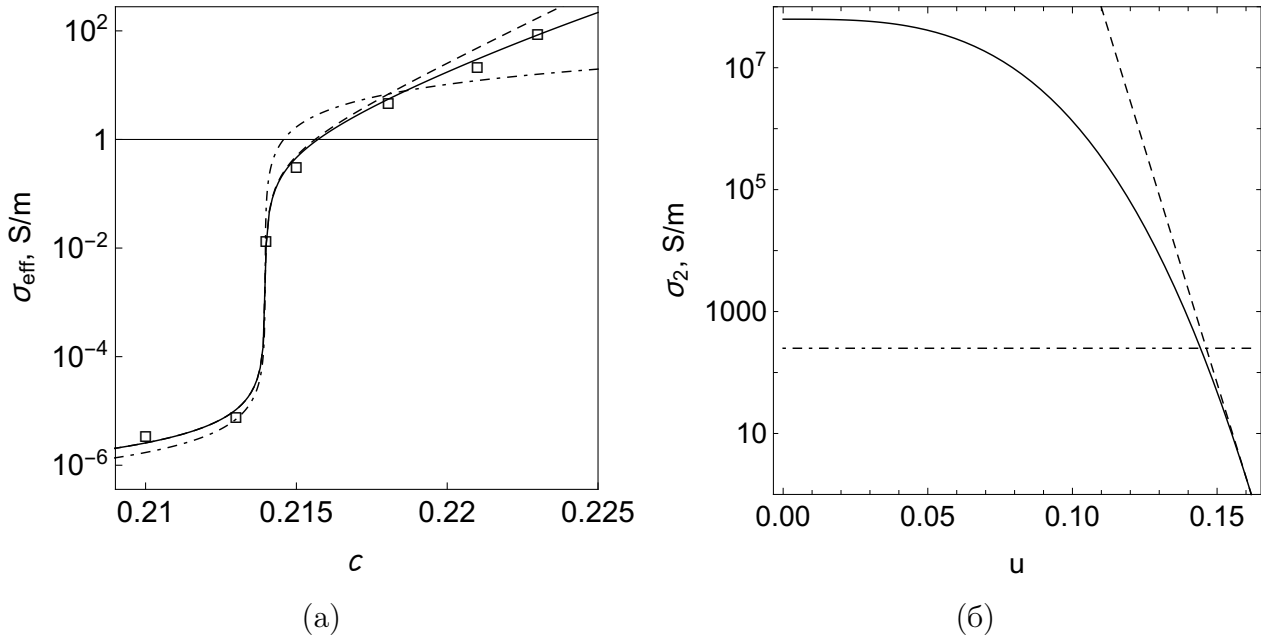


Рис. 4.11: а) Залежність ефективної провідності систем KCl-Ag [106] від концентрації частинок Ag в околі порогу перколяції та результати її обробки, використовуючи однорідний профіль при  $x_2 = 4 \times 10^{-6}$ ,  $x_0 = 5 \times 10^{-16}$  (штрихпунктирна лінія, рис. б) та неоднорідні профілі (4.10) та (4.12) при  $p = 3.2$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$ ,  $\sigma_{\min} = 1$  См/м,  $x_0 = 7.5 \times 10^{-16}$  (неперервна та штрихована лінії, відповідно, рис. б). Інші параметри:  $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$  См/м,  $\delta \approx 0.162$  ( $c_c \approx 0.214$ ).

виражається у вигляді експоненціального закону [101]:

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\text{cont}} \exp \left[ -\frac{4u}{\delta_h} \right],$$

де  $\sigma_{\text{cont}}$  – контактна провідність між частинками;  $\xi = R_1 \delta_h$  – характерна довжина тунелювання, що має величину порядку кількох нанометрів. Оцінки значення  $\xi$  за знайденими параметрами знаходяться у межах від 0.4 до 1.0 нанометра для значень  $\sigma_{\text{cont}} = \sigma_1 \div 10^{-5} \sigma_1$ , відповідно. Як буде показано далі, поблизу точки  $u = \delta$  профіль (4.10) для досліджуваних даних можна досить добре апроксимувати експоненціальним. Для металевих наночастинок відомим є також так званий spill-out ефект [108] з характерною товщиною шару spill-out електронів порядку сотих нанометра, що відповідає найближчій до ядра області профілю. Як було показано в розділі 3.2, різні області профілю

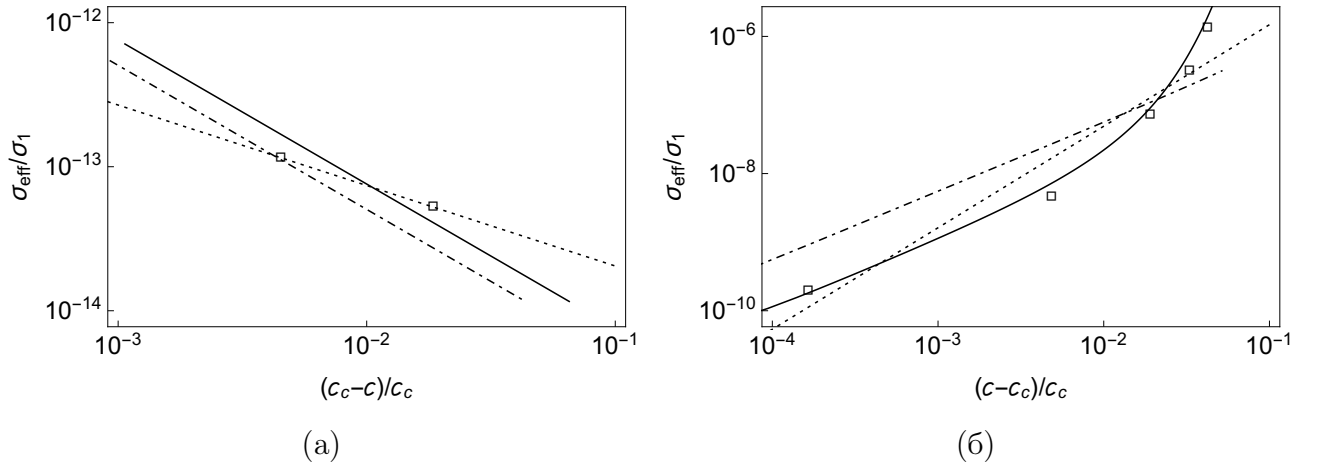


Рис. 4.12: Залежність (у логарифмічних масштабах) відносної ефективної провідності систем KCl-Ag [106] від відстані до порогу перколяції в областях а)  $c < c_c$  та б)  $c > c_c$ . Неперервні ( $s_{\text{eff}} \approx -0.99$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$ ) та штрихпунктирні ( $s_{\text{eff}} \approx -0.68$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.00 \div 1.01$ ) лінії – їх обробки, що були представлені на рис. 4.11; точкові лінії – підгонки методом найменших квадратів ( $s_{\text{eff}} \approx -0.56$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.48$ ).

мають домінуючу роль на різних інтервалах концентрацій. Зокрема, інтервал, що відповідає найближчій до ядра області, виходить за рамки досліджуваного на експерименті, тож прояв spill-out ефекту в даному випадку не може бути зафіксований за результатами обробки цих експериментальних даних нашою теорією. Дійсно, якщо ми обмежимося лінійним членом у розкладі показника експоненти в (4.10) в ряд за  $u - \delta$  в околі  $u = \delta$  (див. рис. 4.11б, штрихована лінія), то отримаємо профіль

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\min} \exp \left[ -p \ln \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \right) \frac{u - \delta}{\delta} \right]. \quad (4.12)$$

При розрахунку  $\sigma_{\text{eff}}$  для цього профілю з тими самими параметрами, що були використані для профілю (4.10), ми отримаємо досить добре узгодження з експериментом (див. рис. 4.11а, штрихована лінія), яке можна покращити, зменшивши значення  $p$ . Однак профіль (4.12) при малих значеннях  $u$  та  $p \neq 1$  має асимптотику, відмінну від асимптотики профілю (4.10).

Ефективні критичні індекси провідності для цих даних можна відновити із залежності логарифму відносної ефективної провідності від логарифму

відстані по концентрації від порогу перколяції в областях  $c < c_c$  та  $c > c_c$  (див. рис. 4.12). Для індексу  $s_{\text{eff}}$  результат підгонки методом найменших квадратів  $s_{\text{eff}} \approx -0.56$  та результат для однорідної оболонки  $s_{\text{eff}} \approx -0.68$  лежать досить близько. Результат для неоднорідного профілю  $s_{\text{eff}} \approx -0.99$  є близьким до результату моделі самоузгодженого поля в теорії перколяції (див. розділ 1.1). Для індексу  $t_{\text{eff}}$  результат методу найменших квадратів  $t_{\text{eff}} \approx 1.48$  лежить у межах значень, отриманих для неоднорідного профілю,  $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$ ; однорідний профіль дає результат моделі самоузгодженого поля  $t_{\text{eff}} \approx 1.00 \div 1.01$ . Всі критичні індекси розраховані для інтервалів  $[c_1, c_2]$ , де значення концентрацій відповідають експериментальним точкам. Відзначимо, що це лише інтерполяційні оцінки, знайдені для дуже незначної кількості точок.

#### 4.4. Висновки

Показано, що положення порогу перколяції в системах типу ізолятор-провідник з міжфазним провідним шаром залежить лише від товщини оболонки. Теоретично продемонстровано неуніверсальність перколяційних критичних індексів провідності для розглянутих модельних систем [101, 109] та їх залежність від області, на якій вони вимірюються, та характеру неоднорідності профілю шару. Модель передбачає виникнення ефекту подвійної перколяції, який виникає у системах з проміжним значенням провідності шару ( $\sigma_0 \ll \sigma_2 \ll \sigma_1$ ), наприклад, в рідко-кристалічних системах, що містять нанотрубки в якості наповнювача [102].

Продemonстровано, що неоднорідність профілю провідності оболонок грає суттєву роль у поведінці ефективної провідності дисперсної системи в околі порогу електричної перколяції. За допомогою обробки експериментальних даних можна встановити, щонайменше якісно, структуру цього профілю та дати інтерпретацію його фізичної природи. Зокрема, в розглянутому нанокompозиті KCl – Ag неоднорідна структура профілю провідності оксидної оболонки може бути результатом механізму тунелювання електронів, що під-

тверджується виявленою формою профілю провідності оболонки та оцінками характерної довжини тунелювання. Внески в профіль ефектів, які грають роль на високих концентраціях, що не входили в досліджений на експерименті інтервал (наприклад, spill-out ефект), неможливо виявити внаслідок браку необхідних експериментальних даних. Ефективність теорії підтверджується результатами її застосування до обробки експериментальних даних.

Результати розділу представлено в публікаціях [76, 110].

## РОЗДІЛ 5

### КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХОДУ В РАМКАХ МКГ

В даному розділі МКГ застосовується для критичного аналізу диференціальних схем обчислення ефективної діелектричної проникності (електричної провідності) неупорядкованих систем та на прикладі системи твердих діелектричних куль в діелектричній матриці демонструється їх обмеженість у квазістатичному наближенні. Для цього, спершу показується як відновити класичну АМБ в рамках рівняння (5.7). Далі, це рівняння використовується для побудови загальних диференціальних рівнянь для діелектричної проникності. Показується, що спроби покращити ці підходи порушують межі Хашина-Штрікмана, що свідчить про їх обмеженість та неможливість екстраполяції розв'язків диференціальних рівнянь, побудованих для вузьких концентраційних інтервалів, на весь концентраційний інтервал.

#### 5.1. Побудова диференціальної схеми та аналіз результатів

##### 5.1.1. Переформулювання МКГ

В рамках МКГ при  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  для розбавлених систем [30,111] також можуть бути отримані й інші класичні співвідношення, наприклад, наступні рівняння Луенги [112] та Лихтенекера [113], відповідно:

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{1/3} = (1 - c)\varepsilon_0^{1/3} + c\varepsilon_1^{1/3},$$

$$\log \varepsilon_{\text{eff}} = (1 - c) \log \varepsilon_0 + c \log \varepsilon_1,$$

використовуючи в якості  $\delta\varepsilon$  формальний вираз

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \Delta f(\varepsilon_0) \left[ 1 - \sum_{a=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|) \right] + \Delta f(\varepsilon_1) \sum_{a=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|),$$

залишаючи тільки перші порядки за  $\Delta f(\varepsilon_j) = |f(\varepsilon_j) - f(\varepsilon_{\text{eff}})|$  ( $j = 0, 1$ ). Тут  $f(x) = x^{1/3}$  для співвідношення Луенги та  $f(x) = \log x$  для Лихтенекера.

Для випадку діелектричних систем компоненти пропатора електричного поля (??) в системі у довгохвильовому наближенні ( $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ ) будуть мати наступний вигляд

$$k_0^2 \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{r}) + \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\varepsilon_f} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_f r^3} \left( \delta_{\alpha\beta} - 3 \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right).$$

Підставляючи цей вираз до інтегрального рівняння для електричного поля (1.15)

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f} \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \int_V d\mathbf{r}' \tilde{T}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta\varepsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}'),$$

переносячи сингулярний вклад у ліву сторону, поділивши на  $(1 + \delta\varepsilon/3\varepsilon_f)$  та усереднюючи, отримаємо наступне рівняння:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{3\varepsilon_f}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle \mathbf{E}_0 - 3\varepsilon_f \int_V d\mathbf{r}' \tilde{T}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r}')}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle. \quad (5.1)$$

Для макроскопічно однорідних та ізотропних систем статистичне середнє під інтегралом залежить лише від  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ , тож, зважаючи на специфіку кутової частини  $\tilde{T}^{(2)}$ , інтеграл зануляється, а рівняння (5.1) можна записати наступним чином:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \eta \mathbf{E}_0, \quad \eta = \left\langle \frac{3\varepsilon_f}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle. \quad (5.2)$$

Ефективну діелектричну проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  знаходимо як коефіцієнт пропорційності між середніми індукцією  $\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle$  та напруженістю  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$  електричного поля:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f \eta \mathbf{E}_0 + \langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (5.3)$$

Записуючи  $\langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$  у явному вигляді

$$\langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = 3\varepsilon_f \left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle \mathbf{E}_0 = 3\varepsilon_f \xi \mathbf{E}_0$$

рівняння (5.3) можна переписати:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f (1 + 2\xi) \mathbf{E}_0 = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (5.4)$$

де було взято до уваги, що

$$\xi + \eta = 1. \quad (5.5)$$

Зазначемо, що розкладаючи в ряд Маклорена  $\xi$  та  $\eta$  за параметром  $(-\delta\varepsilon(\mathbf{r})/3\varepsilon_f)$  ми отримаємо ітераційні рішення МКГ (??) та (??) [1, 2].

Підставляючи (5.2) у праву частину (5.4), беручи до уваги (5.5), отримаємо

$$\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f = (\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_f)\xi. \quad (5.6)$$

Щоб знайти невідоме  $\varepsilon_f$  користуємося граничними рівняннями нормальної компоненти індукції на межі дотику гомогенізованого середовища та однорідної матриці з проникністю  $\varepsilon_f$ :

$$\varepsilon_f \mathbf{E}_{0n} = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E} \rangle_n = \varepsilon_{\text{eff}} \eta \mathbf{E}_{0n}.$$

Користуючись (5.5), знаходимо, що

$$\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}} \xi.$$

тож, з урахуванням (5.6),

$$\xi = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{\varepsilon_{\text{eff}}}.$$

Це рівняння має два корені: 1)  $\varepsilon_f = 0$ ; 2)  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$ , що збігаються зі знайденими у Розділі 1. Тож беручи до уваги друге рішення отимуємо  $\xi|_{\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}} = 0$ , тобто

$$\left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_{\text{eff}} + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0. \quad (5.7)$$

Цей результат можна знайти використовуючи варіаційний принцип Хашина-Штрікмана [4], або стандартними методами теорії ефективного середовища [25] (але нагадаємо, що результати будуть формально співпадати лише у випадку неупорядкованої системи кульок).

Зазначимо, що аналогічний підхід був використаний у розглянутому в Розділі ?? підході сильних флуктуацій [54–56, 59], але в рамках нього вибір електродинамічної гомогенізації був обумовлений вимогою найкращої збі-



жності ітераційного ряду. В рамках МКГ система розглядається з макроскопічної точки зору, а вибір гомогенізації є наслідком граничних умов накладених на систему.

Для отримання співвідношень АМБ (1.9), (1.11) в рамках МКГ будемо виходити з тих же припущень, що були розглянуті в Розділі 1.3. Нехай значення ефективної проникності  $\varepsilon$  відомо при деякій концентрації включень  $c = \langle \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \rangle$  ( $\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})$  – характеристична функція всіх частинок). При додаванні порції нових включень з концентрацією  $\Delta c = \langle \Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \rangle$  ( $\tilde{\chi}_1 \cdot \Delta \tilde{\chi}_1 = 0$ ) до системи (виділена область на рис. 1.1(а)) проникність системи зміниться на  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$  (рис. 1.1(б)). До та після додавання розподіл всіх включень в системі є рівноважним. Вважається, що наявне ефективне середовище слугує однорідною матрицею для цієї порції частинок та не містить попередніх. Останнє означає, що характеристичну функцію такої матриці можна записати у вигляді  $(1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))$ . Тоді  $\delta\varepsilon$  після додавання можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx -\Delta\varepsilon[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.8)$$

де були залишені тільки перші порядки малості за  $\Delta \tilde{\chi}_1$  (у сенсі його середнього значення) та  $\Delta\varepsilon$ ;  $\varepsilon$  в (5.7) також потрібно замінити на  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ :

$$\left\langle \frac{\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})} \right\rangle = 0; \quad (5.9)$$

верхній індекс  $l$  у (5.8) підкреслює, що ми працюємо починаючи з області малих концентрацій включень. Підставляючи (5.8) до (5.9), беручи до уваги умову ортогональності для характеристичних функцій  $(1 - \tilde{\chi}_1 - \Delta \tilde{\chi}_1)\Delta \tilde{\chi}_1 = 0$  та ергодичну гіпотезу, статистичне усереднення в (5.9) може бути розбито на усереднення по області, що займає матриця, та усереднення по області, що займають нові включення:

$$\begin{aligned} & - \left\langle \frac{\Delta\varepsilon[1 - \tilde{\chi}_1 - \Delta \tilde{\chi}_1]}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \Delta\varepsilon[1 - \tilde{\chi}_1 - \Delta \tilde{\chi}_1]} \right\rangle + \left\langle \frac{(\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta \tilde{\chi}_1}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta \tilde{\chi}_1} \right\rangle \approx \\ & \approx -\frac{\Delta\varepsilon}{3\varepsilon}(1 - c) + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1}\Delta c = 0, \end{aligned}$$

де знову були залишені перші порядки малості за тими ж самими змінними. Переходячи до інфінітезимальних змінних  $d\varepsilon$  та  $dc$  отримуємо диференціальне рівняння (1.8).

За такою ж схемою можливо отримати рівняння (1.10), розглядаючи зменшення кількості включень, як додавання порцій матеріалу матриці. Тепер включення розглядаються в якості “матриці”, а матриця – в якості “включень” з характеристичною функцією  $\tilde{\chi}_0 = (1 - \tilde{\chi}_1)$ . Порція “включень” з характеристичною функцією  $\Delta\tilde{\chi}_0 = -\Delta\tilde{\chi}_1$  додається у “матрицю” у вільну від інших “включень” область з характеристичною функцією  $(1 - \tilde{\chi}_0 - \Delta\tilde{\chi}_0)$ . Відповідно,

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon_{\text{АВМ}}^{(h)}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx -[1 - \tilde{\chi}_0(\mathbf{r})]\Delta\varepsilon + (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_0(\mathbf{r}) = \\ &= -\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta\varepsilon - (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Підставляючи (??) до (5.9) та переходячи до нескінченно малих, отримаємо шукане диференціальне рівняння АМБ (1.10).

Можливість отримати АМБ в рамках МКГ дає змогу побудувати та проаналізувати загальну диференціальну схему вивчення ефективних характеристик неупорядкованих дисперсних систем.

### 5.1.2. Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ

Для системи діелектричних куль в діелектричній матриці локальні відхилення діелектричної проникності в системі за рахунок компактної групи в околі точки  $\mathbf{r}$  визначаються розподілом (1.33):

$$\delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) = (\varepsilon_0 - \varepsilon)[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}), \quad (5.10)$$

де  $\varepsilon$  – ефективна діелектрична проникність, сформована наявними компактними групами при деякій концентрації включень  $c = \langle \tilde{\chi}_1 \rangle$ . Припустимо, що інфінітезимальна зміна кількості включень в системі викликають малі

зміни їх концентрації  $\Delta c = \langle \Delta \tilde{\chi}_1 \rangle$  та ефективної проникності  $\Delta \varepsilon$ . Тоді, розподіл (5.10) та співвідношення (5.7) приймуть наступний вигляд, відповідно:

$$\begin{aligned} \tilde{\delta \varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) = & (\varepsilon_0 - (\varepsilon + \Delta \varepsilon)) [1 - (\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + \Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))] + \\ & + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta \varepsilon)) [\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + \Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})]; \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\left\langle \frac{\tilde{\delta \varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r})}{3(\varepsilon + \Delta \varepsilon) + \tilde{\delta \varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r})} \right\rangle = 0. \quad (5.12)$$

Нехтуючи другими порядками малості за  $\Delta c$  та  $\Delta \varepsilon$ , (5.11) можна записати у вигляді суми трьох доданків:

$$\begin{aligned} \tilde{\delta \varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) \approx & (\varepsilon_0 - \varepsilon) [1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] - (\varepsilon_0 - \varepsilon) \Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - [1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] \Delta \varepsilon \\ & + (\varepsilon_1 - \varepsilon) \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + (\varepsilon_1 - \varepsilon) \Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \Delta \varepsilon = \\ = & \delta \varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.13)$$

де  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r})$  – внесок (5.10) заданої компактної групи;  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})$  – внесок (5.8), що враховує вплив нових частинок на  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ ;  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r})$  – внесок (??), що враховує вплив зміни матриці  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ . Підставляючи (5.13) до (5.12) та переходячи до інфінітезимальних змінних отримуємо наступне диференціальне рівняння:

$$\left[ dc \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} - (1 - c) d\varepsilon \frac{3\varepsilon_0}{(2\varepsilon + \varepsilon_0)^2} \right] - \left[ dc \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_0} + c d\varepsilon \frac{3\varepsilon_1}{(2\varepsilon + \varepsilon_1)^2} \right] = 0, \quad (5.14)$$

що є диференціальною формою рівняння (1.5).

Таким чином, в рамках МКГ, зміни  $\varepsilon$ , що викликані додаванням малої порції включень, не зводяться лише до внесків, викликаних тільки цими включеннями ( $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$ , як в АМБ), але ще й обумовлені змінами в самій матриці (внесок  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ ) та станом системи до додавання даної порції (внесок  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ ). Класичні співвідношення АМБ (1.9), (1.11) отримаємо, якщо знехтувати внесками  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$  та  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$  або  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$  та  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ , відповідно.

Внеском  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$  можна знехтувати, якщо розглядати область достатньо малих концентрацій частинок  $c$ . Дійсно, якщо значення  $c$  на стільки мале, що  $c\Delta \varepsilon$  можна вважати величиною другого порядку малості, можна знехтувати першим доданком в (??); це ж саме припущення гарантує виконання

рівності  $\varepsilon \approx \varepsilon_0 + O(c)$ , що дозволяє знехтувати й другим доданком в (??). Внесок  $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$  стає першого порядку малості. Зазначимо, що зроблене припущення дозволяє знехтувати обома доданками у другій квадратній дужці в (5.14) та формально звести його до шуканого (1.8), використовуючи рівність  $\varepsilon \approx \varepsilon_0 + O(c)$ . Однак це не дозволяє знехтувати внеском  $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$  частинок до додавання нової порції. Додатково припустивши, що різниця між діелектричними проникностями компонентів  $|\varepsilon_0 - \varepsilon_1|$  мала, можна знехтувати другим доданком в (5.10), що робить  $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$  порядку  $O(c)$ . Тобто внесок компактної групи, утвореної частинками до додавання нової порції, стає малою величиною, що разом з рівністю  $\varepsilon \approx \varepsilon_0 + O(c)$  (матрицею для нових порцій є поточне ефективне середовище) відповідає припущенням АМБ.

Аналогічні викладки дають такий самий результат й для випадку великих концентрацій, коли можна знехтувати внеском  $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$ .

Таким чином, співвідношення АМБ (1.9), (1.11) мають місце тільки коли концентрація компоненту, що додається, досить мала; самі ж припущення АМБ неповні та можливі лише за умов, що

- 1) концентрація компоненту, що додається, мала;
- 2) різниця між діелектричними проникностями компонентів малі.

Розглядаючи тільки умову, ми можемо спробувати уточнити класичні співвідношення АМБ, знехтувавши тільки другою (або першою, для високих концентрацій) квадратною дужкою в (5.14).

### 5.1.3. Спроба уточнення підходу АМБ

Спершу розглянемо низькоконцентраційних випадок:

$$\tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}^{(l)} \approx \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)} + \delta\varepsilon_{\text{CGA}}, \quad (5.15)$$

та знехтуємо лише другою квадратною дужкою в (5.14), що дає наступне диференціальне рівняння:

$$\frac{dc}{1-c} = d\varepsilon \frac{3\varepsilon_0(2\varepsilon + \varepsilon_1)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon)(2\varepsilon + \varepsilon_0)^2}. \quad (5.16)$$

Це рівняння також може бути отримано прямою підстановкою (5.15) до (5.12).

Аналогічна процедура для висококонцентраційного наближення дає

$$\begin{aligned}\tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}^{(h)} &\approx \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)} + \delta\varepsilon_{\text{CGA}}, \\ \frac{dc}{c} &= -d\varepsilon \frac{3\varepsilon_1(2\varepsilon + \varepsilon_0)}{(\varepsilon_0 - \varepsilon)(2\varepsilon + \varepsilon_1)^2}.\end{aligned}\quad (5.17)$$

Рівняння (5.16) та (5.17) є покращеними диференціальними рівняннями у тому сенсі, що вони частково враховують взаємодію між частинками нової порції та складовими системи до її додавання, за рахунок вкладу  $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$ . Після інтегрування цих рівнянь отримаємо наступні рівняння для низько- та високо- концентраційних наближень, відповідно:

$$\ln(1 - c) = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_1}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_0)^2} \ln \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0)} - \frac{2(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{eff}})}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_0)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0)}; \quad (5.18)$$

$$\ln c = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_1}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)^2} \ln \frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1)} - \frac{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}})}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1)}. \quad (5.19)$$

## 5.2. Порівняння отриманих результатів з межами

### Хашина-Штрікмана

В порівнянні зі співвідношеннями АМБ очікується, що отримані рівняння (5.18), (5.19) є більш точними та враховують більшу кількість ефектів. Для перевірки цих результатів, розглянемо верхню та нижню МХШ (1.12) для діелектричної проникності

$$\varepsilon^+ = \varepsilon_1 + \frac{3(1 - c)\varepsilon_1(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{3\varepsilon_1 + c(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}, \quad (5.20)$$

$$\varepsilon^- = \varepsilon_0 + \frac{3c\varepsilon_0(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{3\varepsilon_0 + (1 - c)(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}. \quad (5.21)$$

Легко показати, що рівняння (5.18) та (5.19) не задовільняють цим границям. Дійсно, розглянемо (5.18) для випадку  $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_0$  при концентраціях коли  $\varepsilon_{\text{eff}} \sim \varepsilon_1$  ( $|\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1| \sim \varepsilon_1$ ):

$$\ln(1 - c) \approx \frac{9\varepsilon_0}{4\varepsilon_1} \ln \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}})}{2\varepsilon_{\text{eff}}\varepsilon_1} - \frac{\varepsilon_1\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0(\varepsilon_1 + \varepsilon_{\text{eff}})}{2\varepsilon_1\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0(\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1)} \approx -\frac{1}{2}.$$

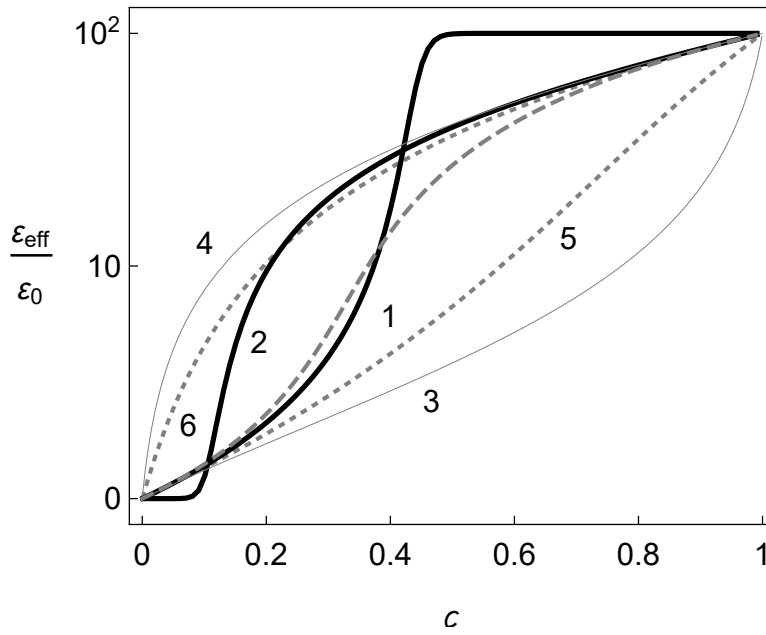


Рис. 5.1: Концентраційні залежності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  згідно з: новими низько- (5.18) та високо- (5.19) концентраційними законами (лінії 1 та 2, відповідно); нижня (5.21) та верхня (5.20) МХШ (лінії 3, 4); МКГ (1.5) (штрихована лінія); класичні низько- (1.9) та високо- (1.11) концентраційні підходи АМБ (лінії 5, 6). Було використано значення  $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$ .

Таким чином,  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_1$  для  $c > (1 - e^{-1/2}) \approx 0.393$ , що лежить вище ніж верхня МХШ (5.20) для тих самих концентрацій ( $\varepsilon^+/\varepsilon_1 \approx 0.3$ ). В області низьких концентрацій (5.18) збігається з (1.9) та лежить в рамках МХШ.

Розглядаючи співвідношення (5.19) для того ж самого випадку при концентраціях коли  $\varepsilon_{\text{eff}} \sim \varepsilon_0$  аналогічним чином отримаємо:

$$\ln c \approx \frac{9\varepsilon_0}{\varepsilon_1} \ln \frac{3(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0)}{\varepsilon_1} - 2 \approx -2.$$

Тобто при  $c < e^{-2} \approx 0.135$ , маємо  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_0$ , що нижче ніж нижня МХШ (5.21) при даній концентрації ( $\varepsilon^-/\varepsilon_0 \approx 2$ ).

Для довільних значень  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_0$  концентрації, для яких порушуються МХШ, залежать від відношення  $\varepsilon_1/\varepsilon_0$ . Рисунок 5.1 демонструє випадок коли  $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$ . Помітимо, що оригінальні співвідношення АМБ (1.9) та (1.11) задовільняють МХШ. Згідно з вище приведеними аргументами, цей факт ще не значить, що вони кращі ніж їх модифікації (5.18) та (5.19), а відображає вза-

ємозв'язок між  $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})$ ,  $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r})$  та  $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r})$ , що грає роль в формуванні  $\varepsilon_{\text{eff}}$  при зміні  $c$ . Іншими словами, проста екстраполяція уточненого підходу на вузькому концентраційному інтервалі не дозволяє взяти до уваги всі ефекти, що грають роль у формуванні  $\varepsilon_{\text{eff}}$  при інших концентраціях.

Зазначимо, що наведені результати кількісно підтверджують відомі якісні аргументи [37, 114] про те, що на високих концентраціях підходи АМБ та Максвелла-Вагнера-Ханая не повністю беруть до уваги міжчастинкові поляризаційні ефекти. Вони також пояснюють чому часто потрібно модифікувати класичні диференціальні підходи, або навіть вводити допоміжні підгінні параметри, щоб розширити область застосування моделей [115, 116]. Також вони задовольняють результатам методу кінцевих елементів [117], який показує, що при малих концентраціях зміни ефективної проникності, викликані додаванням нових порцій частинок, більші ніж ті, що передбачають диференціальні методи.

### 5.3. Висновки

Аналіз класичної диференціальної схеми, реалізованої в рамках переформульованого МКГ для простих діелектричних макроскопічно однорідних та ізотропних систем в квазістатичному наближенні, показав:

1. Класичні диференціальні підходи АМБ можуть бути отримані в рамках МКГ тільки за умови, якщо електродинамічна взаємодія нової порції частинок з вже присутніми заміняється на взаємодію з даним ефективним середовищем. Таким чином, припущення класичних підходів АМБ, в загальному випадку, фізично не послідовні та, строго кажучи, можуть використовуватися лише для розбавлених (відносно однієї з компонент) систем з близькими значеннями їх складових. Співвідношення АМБ можна використовувати для будь-яких розбавлених (відносно однієї з компонент) систем.
2. Повна зміна  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , викликана додаванням інфінітесимальних порцій наповнювача, викликана як обома компонентами та залежить від стану

системи перед додаванням. Ігноруючи вклад одного з компонентів ми отримуємо узагальнення класичних законів АМБ.

3. Нові узагальнені закони, знову ж таки, можуть бути використані тільки на визначених концентраційних інтервалах, за межами яких порушуються границі Хашина-Штрікмана. Це значить, що за формування  $\varepsilon_{\text{eff}}$  відповідають різні механізми на різних концентраційних інтервалах. Просто екстраполяція результатів, отриманих на одному з інтервалів, не бере до уваги всіх механізмів необхідних для формування  $\varepsilon_{\text{eff}}$  на всьому концентраційному інтервалі.

Отримані результати можуть бути узагальнені на випадок макроскопічно однорідних та ізотропних систем з комплексними проникностями компонент (беручи до уваги такі ефекти як поляризація Максвела-Вагера).

Тобто класичні припущення АМБ, в загальному випадку, є фізично не послідовними, а співвідношення (1.9), (1.11) застосовні лише у вузьких концентраційних інтервалах.

Результати розділу представлено в публікації [118].



## ВИСНОВКИ

Основні висновки з результатів роботи наступні.

- Адекватний опис макроскопічних електричних властивостей реальних дисперсних систем вимагає виходу за межі двофазних моделей. Зокрема, він може ефективно здійснюватися в рамках статистичної моделі ефективного електричного відгуку неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, побудованої в роботі шляхом узагальнення методу компактних груп на системи провідних частинок.
- Отримані рівняння для ефективної статичної провідності розглянутих модельних систем підтверджуються результатами порівняння їх розв’язків з даними симуляцій, отриманих методом Random Resistor Network як для електрично однорідних, так і неоднорідних проникних оболонок.
- При відповідному виборі одночастинкових профілів провідності оболонок модель кількісно описує експериментальні дані для квазістатичної провідності різних типів твердих композитних та полімерних композитних електролітів. Ці профілі ефективно враховують вплив основних міжфазних та матричних фізико-хімічних механізмів в системі на формування її електричних властивостей та можуть бути використані для аналізу цих механізмів.
- Також модель кількісно описує поведінку ефективних провідності та діелектричної проникності твердих неупорядкованих композитів типу діелектрик–провідник з проникним міжфазним шаром. Положення порогу електричної перколяції в моделі визначається відносною товщиною оболонки, а значення ефективних критичних індексів залежать як від геометричних та електричних параметрів компонентів,

так і способу обробки експериментальних даних, а тому демонструють широкий спектр значень, спостережуваних на експерименті.

- Диференціальна схема аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем застосовна лише для систем з малими різницями діелектричних проникностей компонентів у вузьких концентраційних інтервалах диспергованих компонентів.

Таким чином, розроблена модель є новим гнучким інструментом для електроспектроскопічного аналізу багатофазних дисперсних систем.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Сушко, М.Я. О диэлектрической проницаемости суспензий / М.Я. Сушко // ЖЭТФ. — 2007. — Т. 132. — С. 478–484.
- [2] Сушко, М.Я. Метод компактных групп в теории диэлектрической проницаемости гетерогенных систем / М.Я. Сушко, С.К. Криськив // ЖТФ. — 2009. — Т. 79. — С. 97–101.
- [3] Sushko, M.Ya. Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles / M.Ya. Sushko // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2009. — Vol. 42. — P. 155410, 9pp.
- [4] Sushko, M.Ya. Effective dielectric response of dispersions of graded particles / M.Ya. Sushko // Phys. Rev. E. — 2017. — Vol. 96. — P. 062121, 8pp.
- [5] Broadbent, S. R. Percolation processes. I. Crystals and mazes. / S. R. Broadbent, J. M Hammersley // Proc. Cambridge Philos. Soc. — 1957. — Vol. 53. — P. 629.
- [6] Sahimi, M. Applications of percolation theory / M. Sahimi. — CRC Press, 1994.
- [7] Chen, L. Materials for solid state batteries / L. Chen. — World Scientific, Singapore, 1986.
- [8] Sotskov, V.A. Electrical Characteristics of Insulator-Conductor and Insulator-Semiconductor Macrosystems / V.A. Sotskov // Semiconductors. — 2005. — Vol. 39. — P. 254.
- [9] Nan, C.-W. Physics of inhomogeneous inorganic materials / C.-W. Nan // Prog. Mater. Sci. — 1993. — Vol. 37. — P. 1–116.
- [10] Dudney, N. Composite electrolytes / N. Dudney // Annu. Rev. Mater. Sci. — 1989. — Vol. 19. — P. 103–120.

- [11] Przyluski, J. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes / J. Przyluski, M. Siekierski, W. Wieczorek // *Electrichimica A.* — 1995. — Vol. 40. — P. 2101–2108.
- [12] Davis, P. M. The elastic modulus, percolation, and disaggregation of strongly interacting, intersecting antiplane cracks / P. M. Davis, L. Knopoff // *PNAS.* — 2009. — Vol. 106. — P. 12634.
- [13] Chelidze, T.L. Percolation and fracture / T.L. Chelidze // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* — 1982. — Vol. 28. — P. 93.
- [14] Cardy, J. L. Epidemic models and percolation / J. L. Cardy, P. Grassberger // *J. Phys. A: Math. Gen.* — 1985. — Vol. 18. — P. L267.
- [15] Miller, J. C. Percolation and epidemics in random clustered networks / J. C. Miller // *Phys. Rev. E.* — 2009. — Vol. 80. — P. 020901.
- [16] Introduction to percolation theory. — 2nd edition.
- [17] Torquato, S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties / S. Torquato. — Springer, New York, 2002.
- [18] Sahimi, M. Heterogeneous materials I: Linear transport and optical properties / M. Sahimi. — Springer-Verlag, 2003.
- [19] Bollobas, B. Random graphs / B. Bollobas. — 2nd edition. — Cambridge university press, 2001.
- [20] Meester, R. Continuum percolation / R. Meester, R. Roy. — Cambridge university press, 1996.
- [21] Hunt, A. Percolation Theory for Flow in Porous Media / A. Hunt, R. Ewing. — Springer-Verlag, 2009.
- [22] Efros, A. Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold / A. Efros, B. Shklovskii // *Phys. Stat. Sol. B.* — 1976. — Vol. 76. — P. 475.
- [23] Maxwell-Garnett, J. Colours in metal glasses and metallic films / J. Maxwell-Garnett // *Trans. R. Soc. Lond.* — 1904. — Vol. 203. — P. 385.
- [24] Landauer, R. Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media / R. Landauer / Ed. by J.C. Garland, D. B. Tanner. —

- Woodbury, New York: American Institute of Physics, 1967. — P. 2–43.
- [25] Choy, T. C. Effective medium theory. Principles and applications / T. C. Choy; Ed. by J. Birman, S.F. Edwards, R. Friend et al. — 2 edition. — Oxford University Press, 2016.
- [26] Sihvola, A. Mixing rules with complex dielectric coefficients / A. Sihvola // Subsurface Sensing Technologies and Applications. — 2000. — Vol. 1. — P. 393.
- [27] Wagner, K.W. / K.W. Wagner // Arch. Elektrotech. — 1914. — Vol. 2. — P. 371.
- [28] Bruggeman, D. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen / D. Bruggeman // Ann. Phys. — 1935. — Vol. 416. — P. 636.
- [29] Landauer, R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures / R. Landauer // J. Appl. Phys. — 1952. — Vol. 23. — P. 779.
- [30] Ландау, Л.Д. Теоретическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — ФИЗМАТЛИТ, 2005.
- [31] Stroud, D. The effective medium approximations: some recent developments / D. Stroud // Superlattices and Microstructures. — 1998. — Vol. 23. — P. 567.
- [32] Milton, G. W. The theory of composites / G. W. Milton; Ed. by P.G. Ciarlet, A. Iserles, R.V. Kohn, M.H. Wright. — Cambridge University Press, 2004.
- [33] Stauffer, D. Introduction to Percolation Theory (2nd revised ed) / D. Stauffer, A. Aharony. — Taylor & Francis, 2003.
- [34] Kirkpatrick, S. Percolation and Conduction / S. Kirkpatrick // Rev. Mod. Phys. — 1973. — Vol. 45. — P. 574.
- [35] Brouers, F. Percolation threshold and conductivity in metal-insulator composite mean-field theories / F. Brouers // J. Phys. C: Solid State

- Phys. — 1986. — Vol. 19. — P. 7183–7193. — <http://iopscience.iop.org/0022-3719/19/36/010>.
- [36] Kirkpatrick, S. Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories / S. Kirkpatrick // Phys. Rev. Lett. — 1971. — Vol. 27. — P. 1722.
- [37] Челидзе, Т. Л. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем / Т. Л. Челидзе, А. И. Деревянко, О. Д. Куриленко. — Наукова думка, Київ, 1977.
- [38] Nan, C.-W. Conduction theory of ionic conductor containing dispersed second phase / C.-W. Nan // Acta Physica Sinica. — 1987. — Vol. 36. — P. 191.
- [39] Nan, C.-W. A.c. electrical properties of composite solid electrolytes / C.-W. Nan, D.M. Smith // Mat. Sci. Eng. B. — 1991. — Vol. 10. — P. 99.
- [40] Nakamura, M. Conductivity for the site-percolation problem by an improved effective-medium theory / M. Nakamura // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 29. — P. 3691.
- [41] Brailsford, A. D. A phenomenological classification of the electrical conductivity of dispersed solid electrolyte systems / A. D. Brailsford // Solid State Ionics. — 1986. — Vol. 21. — P. 159.
- [42] Chettiar, U. Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere / U. Chettiar, N. Engheta // Optics Express. — 2012. — Vol. 20. — P. 22976.
- [43] Wiecek, W. / W. Wiecek, et al. // Solid State Ionics. — 1989. — Vol. 36. — P. 255.
- [44] Wiecek, W. Polyether, Polyacrylamide, LiClO<sub>4</sub> Composite Electrolytes with Enhanced Conductivity / W. Wiecek, K. Such, Z. Florjanczyk, J.R. Stevens // J. Phys. Chem. — 1994. — Vol. 98. — P. 6840–6850.
- [45] Lakhtakia, A. Incremental Maxwell Garnett formalism for homogenizing particulate composite media / A. Lakhtakia // Microw. Opt. Technol.

- Lett. — 1998. — Vol. 17. — P. 276.
- [46] Michel, B. Incremental and differential Maxwell Garnett formalisms for bi-anisotropic composites / B. Michel, A. Lakhtakia, W.S. Weiglhofer, T.G. Mackay // *Composites Science and Technology*. — 2001. — Vol. 61. — P. 13.
- [47] Sen, P. A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads / P. Sen, C. Scala, M. Cohen // *Geophysics*. — 1981. — Vol. 46. — P. 781.
- [48] Hanai, T. Theory of the Dielectric Dispersion due to the Interfacial Polarization and its Application to Emulsions / T. Hanai // *Kolloid-Zeitschrift*. — 1960. — Vol. 171. — P. 23.
- [49] Wiener, O. Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der Stationären Strömung / O. Wiener // *Abh. Math. Phys. Kl Königl. Sächs. Ges.* — 1912. — Vol. 32. — P. 509.
- [50] Hashin, Z. A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials / Z. Hashin, S. Shtrikman // *J. Appl. Phys.* — 1962. — Vol. 33. — P. 3125.
- [51] Cioranescu, D. Introduction to homogenization / D. Cioranescu, P. Donato. — Oxford university press, 1999.
- [52] Jikov, V.V. Homogenization of differential operators and integral functionals / V.V. Jikov, S.M. Kozlov, O.A. Oleinik. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [53] Bourret, R. C. Stochastically perturbed fields, with applications to wave propagation in random media / R. C. Bourret // *Nuovo Cimento*. — 1962. — Vol. 26. — P. 1.
- [54] Ryzhov, Yu. A. Spacial dispersion of inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, V. V. Tamoikin, V. I. Tatarskii // *Sov. Phys. JETP*. — 1965. — Vol. 21. — P. 433–438.
- [55] Ryzhov, Yu. A. Radiation and propagation of electromagnetic waves in randomly inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, Tamoikin // *Radio-*

- phys. Quantum Electron. — 1970. — Vol. 13. — P. 273–300.
- [56] Tsang, L. Scattering of electromagnetic waves from random media with strong permittivity fluctuations / L. Tsang, J. A. Kong // Radio Sci. — 1981. — Vol. 16. — P. 303.
- [57] Zhuk, N. P. Strong-fluctuation theory for a mean electromagnetic field in a statistically homogeneous random medium with arbitrary anisotropy of electrical and statistical properties / N. P. Zhuk // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50. — P. 15636–15645.
- [58] Michel, B. Strong-property-fluctuation theory for homogenizing chiral particulate composites / B. Michel, A. Lakhtakia // Phys. Rev. E. — 1995. — Vol. 51. — P. 5701–5707.
- [59] Mackay, T. Strong-property-fluctuation theory for homogenization of bianisotropic composites: Formulation / T. Mackay, A. Lakhtakia, W. Weiglhofer // Phys. Rev. E. — 2000. — Vol. 65. — P. 6052.
- [60] Mackay, T. G. Third-order implementation and convergence of the strong-property-fluctuation theory in electromagnetic homogenization / T. G. Mackay, A. Lakhtakia, W. S. Weiglhofer // Phys. Rev. E. — 2001. — Vol. 64. — P. 066616.
- [61] Dence, D. Probabilistic methods in applied mathematics / D. Dence, J.E. Spence; Ed. by A.T. Bharucha-Reid. — Academic Press, 1973. — Vol. 2.
- [62] Weiglhofer, W. Delta function identities and electromagnetic field singularities / W. Weiglhofer // Am. J. Phys. — 1989. — Vol. 57. — P. 455–456.
- [63] Weiglhofer, W. On Singularities of Dyadic Green Functions and Long Wavelength Scattering / W. Weiglhofer, A. Lakhtakia // Electromagnetics. — 1995. — Vol. 15. — P. 209–222.
- [64] Сушко, М.Я. О молекулярном рассеянии света кратности 1.5 / М.Я. Сушко // ЖЭТФ. — 2004. — Т. 126. — С. 1355–1361.
- [65] Sushko, M. Ya. Compact group approach to the analysis of dielectric and optical characteristics of finely dispersed systems and liquids /



- M. Ya. Sushko // Journal of Physical Studies. — 2009. — Vol. 13, no. 4. — P. 4708. — <http://physics.lnu.edu.ua/jps/2009/4/abs/a4708-5.html>.
- [66] Sushko, M. Ya. Experimental observation of triple correlations in fluids / M. Ya. Sushko // Cond. Matter Phys. — 2013. — Vol. 16. — P. 13003.
- [67] Banhegyi, G. / G. Banhegyi // Colloid Polym. Sci. — 1986. — Vol. 264. — P. 1030.
- [68] Broadband Dielectric Spectroscopy / Ed. by F. Kremer, A. Schönhal. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.
- [69] Sillars, R.W. The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes / R.W. Sillars // J. Inst. El. Eng. — 1937. — Vol. 80. — P. 378.
- [70] Torquato, S. Bulk properties of twophase disordered media. I. Cluster expansion for the effective dielectric constant of dispersions of penetrable spheres / S. Torquato // J. Chem. Phys. — 1984. — Vol. 81. — P. 5079.
- [71] Wertheim, M. S. Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres / M. S. Wertheim // Phys. Rev. Lett. — 1963. — Vol. 10. — P. 321.
- [72] Lebowitz, J. L. Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres / J. L. Lebowitz // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 133. — P. A895.
- [73] Reiss, H. Statistical Mechanics of Rigid Spheres / H. Reiss, H. L. Frisch, J. L. Lebowitz // J. Chem. Phys. — 1959. — Vol. 31. — P. 369–380.
- [74] Rikvold, P. D-dimensional interpenetrable-sphere models of random two-phase media: Microstructure and an application to chromatography / P. Rikvold, G. Stell // J. Coll. and Int. Sci. — 1985. — Vol. 108. — P. 158–173.
- [75] Rotterreau, M. 3d Monte Carlo simulation of site-bond continuum percolation of spheres / M. Rotterreau, J. Gimel, T. Nicolai, D. Durand // Eur. Phys. J. E. — 2003. — Vol. 11. — P. 61–64.

- [76] Sushko, M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // *Cond. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 16. — P. 13401.
- [77] Sushko, M. Ya. Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // *Phys. Rev. E.* — 2019. — Vol. 100. — P. 052601.
- [78] Siekierski, M. Modeling of conductivity in composites with random resistor networks / M. Siekierski, K. Nadara // *Electrochimica Acta.* — 2005. — Vol. 50. — P. 3796–3804.
- [79] Siekierski, M. Conductivity simulation in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara, P. Rzeszutarski // *J. New Mat. Electrochem. Systems.* — 2006. — Vol. 9. — P. 375–390.
- [80] Siekierski, M. Mesoscale models of ac conductivity in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara // *J. Pow. Sour.* — 2007. — Vol. 173. — P. 748–754.
- [81] Liang, C. C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes / C. C. Liang // *J. Electrochem. Soc.* — 1973. — Vol. 120. — P. 1289–1292.
- [82] Berlyand, L. Non-Gaussian Limiting Behavior of the Percolation Threshold in a Large System / L. Berlyand, J. Wehr // *Commun. Math. Phys.* — 1997. — Vol. 185. — P. 73.
- [83] Maier, J. On conductivity of polycrystalline materials / J. Maier // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* — 1986. — Vol. 90. — P. 26.
- [84] Dudney, N. J. Enhanced ionic conduction in  $\text{AgCl} - \text{Al}_2\text{O}_3$  composites induced by plastic deformation / N. J. Dudney // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1987. — Vol. 70. — P. 65.
- [85] Dudney, N. J. Enhanced ionic conductivity composite electrolytes / N. J. Dudney // *Solid State Ionics.* — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1065.

- [86] The Ionic Conductivity Profile of Thin Evaporated AgCl Films on a Planar Sapphire Substrate / S. M'uhlherr, K. L'auger, E. Schreck et al. // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1495.
- [87] Phipps, J.B. Effect of composition and imperfections on ion transport in lithium iodine / J.B. Phipps, D.L. Johnson, D.H. Whitmore // Solid State Ionics. — 1981. — Vol. 5. — P. 393.
- [88] Atkinson, A. Surface and Interface Mass Transport in Ionic Materials / A. Atkinson // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1377.
- [89] Wen, T. L. On the co-ionic conductivity in  $\text{CaF}_2$  / T. L. Wen, R. A. Huggins, A. Rabenau, W. Weppner // Revue de Chimie Minerale. — 1983. — Vol. 20. — P. 643.
- [90] Dupree, R. NMR Studies of Lithium Iodide Based Solid Electrolytes / R. Dupree, J. R. Howells, A. Hooper, F. W. Poulsen // Solid State Ionics. — 1983. — Vol. 9/10. — P. 131.
- [91] Dudney, N. J. Effect of Interfacial Space-Charge Polarization on the Ionic Conductivity of Composite Electrolytes / N. J. Dudney // J. Am. Ceram. Soc. — 1985. — Vol. 68. — P. 538.
- [92] Jow, T. The effect of dispersed alumina particles on the electrical conductivity of cuprous chloride / T. Jow, J. B. Jr. Wagner // J. Electrochem. Soc. — 1979. — Vol. 126. — P. 1963.
- [93] Phipps, J. B. Ioin Transport in  $\text{LiI} - \text{SiO}_2$  Composites / J. B. Phipps, D. H. Whitmore // Solid State Ionics. — 1983. — Vol. 9/10. — P. 123.
- [94] Plocharski, J. PEO Based Composite Solid Electrolyte Containing NASICON / J. Plocharski, W. Wieczorek // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28-30. — P. 979–982.
- [95] Schmidt, J.A. Interaction of AgI with  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  / J.A. Schmidt, J.C. Bazán, L. Vico // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 27. — P. 1.
- [96] Jiang, Sh. A theoretical model for composite electrolytes - I. Space charge layer as a cause for charge-carrier enhancement / Sh. Jiang, B. Jr. Wagner // J. Phys. Chem. Solids. — 1995. — Vol. 56. — P. 1101–1111.

- [97] Jiang, Sh. A theoretical model for composite electrolytes - II. Percolation model for ionic conductivity enhancement / Sh. Jiang, B. Jr. Wagner // J. Phys. Chem. Solids. — 1995. — Vol. 56. — P. 1113–1124.
- [98] Sushko, M. Ya. A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // J. Mol. Liq. — 2019. — Vol. 279. — P. 677.
- [99] Bernasconi, J. Real-space renormalization of bond-disordered conductance lattices / J. Bernasconi // Phys. Rev. B. — 1978. — Vol. 18. — P. 2185.
- [100] Luck, J. M. A real-space renormalisation group approach to electrical and noise properties of percolation clusters / J. M. Luck // J. Phys. A: Math. Gen. — 1985. — Vol. 47. — P. 5371.
- [101] Balberg, I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials / I. Balberg // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 59. — P. 1305–1308.
- [102] Tomylko, S. Two-step electrical percolation in nematic liquid crystal filled by multiwalled carbon nanotubes / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, N. Lebovka // Phys. Rev. E. — 2015. — Vol. 92. — P. 012502, 8pp.
- [103] Al-Saleh, M. Nanostructured carbon black filled polypropylene/polystyrene blends containing styrene-butadiene-styrene copolymer: Influence of morphology on electrical resistivity / M. Al-Saleh, U. Sundararaj // Eur. Pol. J. — 2008. — Vol. 44. — P. 1931.
- [104] Konishi, Y. Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites / Y. Konishi, M. Cakmak // Polymer. — 2006. — Vol. 47. — P. 5371.
- [105] Grannan, D. Critical Behavior of the Dielectric Constant of a Random Composite near the Percolation Threshold / D. Grannan, J. Garland, D. Tanner // Phys. Rev. Lett. — 1981. — Vol. 46. — P. 375–378.
- [106] Chen, I.-G. Electrical conductivity of random silver-potassium chloride composites / I.-G. Chen, W. Johnson // J. Mat. Sci. — 1986. — Vol. 21. — P. 3162–3166.

- [107] Tvarusko, A. The electric resistivity of AgO / A. Tvarusko // J. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 115. — P. 1105–1110.
- [108] Weick G. Ingold G.-L., Jalabert R.A. Weinmann D. Surface plasmon in metallic nanoparticles: renormalization effects due to electron-hole excitations / Jalabert R.A. Weinmann D. Weick G., Ingold G.-L. // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 74. — P. 165421, 14pp.
- [109] Myroshnychenko, V. Possible manifestation of nonuniversality in some continuum percolation systems / V. Myroshnychenko, C. Brosseau // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2008. — Vol. 41. — P. 095401, 8pp.
- [110] Семенов, А.К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А.К. Семенов // Фізика аеродисперсних систем. — 2020. — Т. 58.
- [111] Simpkin, R. Derivation of Lichtenecker's Logarithmic Mixture Formula From Maxwell's Equations / R. Simpkin // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. — 2010. — Vol. 58. — P. 545.
- [112] Looyenga, H. / H. Looyenga // Physica. — 1965. — Vol. 31. — P. 401.
- [113] Lichtenecker, K. Dielectric constant of natural and synthetic mixtures / K. Lichtenecker // Physik. Z. — 1926. — Vol. 27. — P. 115.
- [114] Chelidze, T. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review - I. Theoretical models / T. Chelidze, Y. Gueguen // Geophys. J. Int. — 1999. — Vol. 137. — P. 1.
- [115] Davis, B. W. Encyclopedia of Emulsion Technology: Basic Theory, Measurement, Applications / B. W. Davis; Ed. by P. Becher. — Marcel Dekker Inc., 1987. — Vol. 3.
- [116] Jylhä, L. Equation for the effective permittivity of particle-filled composites for material design applications / L. Jylhä, A. Sihvola // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2007. — Vol. 40. — P. 4966.
- [117] Mejdoubi, A. Controllable effective complex permittivity of functionally graded composite materials: A numerical investigation / A. Mejdoubi, C. Brosseau // J. Appl. Phys. — 2007. — Vol. 102. — P. 094105.

- [118] Semenov, A.K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A.K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — P. 035045.

## Додаток А

## Таблиці допоміжних числових даних

*Параметри, використані для обробки експериментальних даних для полімерних композитних електролітів:*

Таблиця А.1

Параметри, що були використані для обробки даних [11, 44] з концентраційних залежностей для ПКЕ при  $t = 25^\circ\text{C}$  в рамках моделей дискретних (рівняння (3.7)) та неперервних (рівняння (3.9)) оболонок та значення  $R^2$  для найкращих результатів.

Оболонка	L <sup>a</sup>	$x_1$	$\delta_1^b$ $\delta_1^{*c}$	$\delta_2^b$ $\delta_2^{*c}$	$x_{21}^b$ $x_{21}^{*c}$	$x_{22}^b$ $x_{22}^{*c}$	$R^2, \%$
PEO–NaI–NASICON ( $\sigma_0 \approx 9.86 \times 10^{-9}$ S/cm)							
однорідна	1a	$1.4 \times 10^4$	1.6	—	1000	—	—
однорідна	1b	1.4	1.6	—	1300	—	—
подвійна	1c	70	1.0	1.55	400	20000	99.4
неперервна, $\alpha = 0.05$	1d	70	1.0	1.55	400	6000	95.5
(PEO) <sub>10</sub> –NaI– $\theta$ –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\sigma_0 \approx 1.54 \times 10^{-8}$ S/cm)							
однорідна	2a		2.1	—	230	—	—
подвійна	2b		0.7	2.1	0.12	435	92.8
подвійна	2c	$6.5 \times 10^{-13}$	0.8	2.1	0.12	520	98.6
неперервна, $\alpha = 0.05$	2d		0.9	2.1	0.12	560	95.0

<sup>a</sup> Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.

<sup>b</sup> Параметри для моделей дискретних оболонок.

<sup>c</sup> Параметри для моделей неперервних оболонок.

Таблиця А.2

Параметри, що були використані для обробки даних [11, 44] з концентраційних залежностей для ПКЕ при  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  в рамках моделей дискретних (рівняння (3.11)) та неперервних (рівняння (3.12)) оболонок та значення  $R^2$  для найкращих результатів.

Оболонка	L <sup>a</sup>	$x_1$	$\delta_1^b$ $\delta_1^{*c}$	$\delta_2^b$ $\delta_2^{*c}$	$\delta_3^b$ $\delta_3^{*c}$	$x_{21}^b$ $x_{21}^{*c}$	$x_{22}^b$ $x_{22}^{*c}$	$x_{23}^b$ $x_{23}^{*c}$	$R^2, \%$
PEO–LiClO <sub>4</sub> –РААМ ( $\sigma_0 \approx 6.12 \times 10^{-7}$ S/cm)									
подвійна	3a	$1.6 \times 10^{-6}$	0.15	0.60	–	5.0	800	–	88.7
потрійна	3b		0.16	0.50	0.80	5.0	1800	27	92.3
неперервна, $\alpha = 0.03$	3c		0.32	0.45	0.48	2.0	9400	27	92.9
OMPEO–LiClO <sub>4</sub> –РААМ, після отжигу ( $\sigma_0 \approx 1.61 \times 10^{-5}$ S/cm)									
подвійна	4a	$6.2 \times 10^{-8}$	0.36	0.75	–	0.60	75	–	46.3
потрійна	4b		0.40	0.80	1.40	0.57	750	0.10	93.8
неперервна, $\alpha = 0.02$	4c		0.54	0.64	1.53	0.44	14200	0.10	81.7

<sup>a</sup> Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.  
<sup>b</sup> Параметри для моделей дискретних оболонок.  
<sup>c</sup> Параметри для моделей неперервних оболонок.



Таблиця А.3

Значення провідності, в См/см, що були використані для підгонок ізотерм концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  для ПКЕ ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ <sup>a,b</sup> (див. рис. 3.12).

Складова	$t = 0^\circ\text{C}$	$t = 25^\circ\text{C}$	$t = 100^\circ\text{C}$
Матриця, $\sigma_0$	$4.64 \times 10^{-7}$	$1.57 \times 10^{-5}$	$1.78 \times 10^{-3}$
Перша оболонка, $\sigma_{21}$	$5.75 \times 10^{-7}$	$8.70 \times 10^{-6}$	$4.21 \times 10^{-4}$
Друга оболонка, $\sigma_{22}$	$1.025 \times 10^{-3}$	$7.74 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-1}$
Третя оболонка, $\sigma_{23}$	$1.07 \times 10^{-7}$	$3.12 \times 10^{-6}$	$1.36 \times 10^{-4}$

<sup>a</sup> З молярною долею LiClO<sub>4</sub> 10 %.

<sup>b</sup> За рахунок формування комплексів катіонів Li<sup>+</sup> з ланцюгами РААМ, ядра РААМ–LiClO<sub>4</sub> непровідні, та мають при кімнатній температурі провідність  $\sigma_1 \sim 1 \times 10^{-12}$  См/см [44]. Це значення й було використано в наших розрахунках. Зростання  $\sigma_1$  на декілька порядків не вплинуло на отримані результати (у границях потрібної точності).

Таблиця А.4

Параметри ФТФ, що отримані для ПКЕ ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ <sup>a</sup>

Складова	$A, \text{См} \cdot \text{K}^{1/2} / \text{см}$	$B, \text{K}$	$T_0, \text{K}$
Матриця, $\sigma_0$	36.1 <sup>a</sup>	1270	190
Перша оболонка, $\sigma_{21}$	4.33	1210	180
Друга оболонка, $\sigma_{22}$	71.1	634	197
Третя оболонка, $\sigma_{23}$	0.229	720	212

<sup>a</sup> З молярною долею LiClO<sub>4</sub> 10 %.

## Додаток Б

### Список публікацій здобувача та апробація результатів дисертації

#### *Публікації в наукових журналах:*

- [1\*] Sushko M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Cond. Matter Phys. — 2013 — Vol. 16 — No. 1 — 13401 — P. 1-10. (SJR Q3)  
doi: 10.5488/CMP.16.13401
- [2\*] Semenov A. K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A. K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — No. 3 — 035045. — P. 1-8.  
doi: 10.1088/2399-6528/aab060
- [3\*] Sushko M. Ya. A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes. / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // J. Mol. Liq. — 2019. — Vol. 279 — P. 677-686. (SJR Q1)  
doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.009
- [4\*] Sushko M. Ya. Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Phys. Rev. E — 2019. — Vol. 100. — 052601. — P. 1-14. (SJR Q1)  
doi: 10.1103/PhysRevE.100.052601
- [5\*] Семенов А. К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А. К. Семенов // Фізика аеродисперсних систем. — 2020. — Т. 58. — прийнято до друку.

#### *Тези доповідей на наукових конференціях:*

1. Semenov A. Complex permittivity of disperse systems with penetrable particle-

- host interphase / A. Semenov, M. Sushko // 4-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, abstract – Lviv (Ukraine), 2012. – P. 175.
2. Семенов А.К. Роль межфазной границы в формировании проводимости и диэлектрической проницаемости мелкодисперсных систем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 25-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2012. – P. 221.
  3. Sushko M. Ya. Finding the parameters of the interphase layers in fine dispersions with dielectric spectroscopy studies near the electrical percolation threshold / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Symposium: Methods and Applications of Computational Chemistry, abstract – Kharkiv (Ukraine), 2013. – P. 44.
  4. Sushko M. Ya. Effect of interphase on the effective electrophysical parameters of fine dispersions and nanofluids / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 6-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2014. – P. 177.
  5. Семенов А. К. Диэлектрическая проницаемость и проводимость дисперсных систем с неоднородной межфазной границей / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 26-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2014. – P. 163.
  6. Semenov A. K. A model for conductivity and permittivity of heterogeneous systems with complex microstructures / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, abstract – Dnipropetrovsk (Ukraine), 2015. – P. 1.  
doi: 10.1109/YSF.2015.7333251
  7. Бабий К. А Особенности электрической проводимости дисперсных систем на основе полимерных матриц / К.А. Бабий, А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 27-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2016. – P. 28.
  8. Семенов А. К. Роль міжфазних шарів у формуванні провідних та діеле-

- ктричних властивостей дисперсноподібних систем: модель та застосування / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // International conference: The development of innovation in Engineering, Physical and Mathematical Sciences, abstract – Mykolayiv (Ukraine), 2016. – P. 21.
9. Sushko M. Ya. Effective electrical conductivity of composite polymer electrolytes / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 8-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2018. – P. 81.
  10. Sushko M. Ya. Recent developments in the theory of electrodynamic homogenization of random particulate systems / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, abstract – Lviv (Ukraine), 2019. – P. 160.
  11. Semenov A. K. Hard-core–penetrable-shell model for effective electric parameters of random particulate systems / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 7-th International Conference: Nanotechnologies and Nanomaterials, abstract – Lviv (Ukraine), 2019. – P. 257.
  12. Семенов А. К. Моделирование электрофизического відгуку дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 28-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2019. – P. 90.