ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І.І.МЕЧНИКОВА

Кваліфікаційна наукова праця

на правах рукопису

СЕМЕНОВ АНДРІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ

Прим. № ____

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 — 2019

АННОТАЦІЯ

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, 2019.

Теоретичне вивчення електрофізичних властивостей статистично однорідних та ізотропних багатофазних дисперсних систем є нетривіальною та далекою від свого точного розв'язання задачею, оскільки характеристики таких систем, як правило, є результатом дії різних структурних та фізико-хімічних факторів і механізмів. Типовими прикладами останніх є: нерегулярність форми диспергованих частинок та їх дисперсія за розмірами; утворення областей просторового заряду навколо частинок (області високої концентрації дислокацій в твердих композитних електролітах; області аморфного полімеру в полімерних композитних електролітах; подвійний електричний шар в колоїдах); формування міжфазних шарів (оксидні оболонки на поверхні металевих частинок); неконтрольоване легування матриці тощо. Вже лише спроба включити їх в єдину модель системи є нетривіальною проблемою, яка після переходу до задачі гомогенізації додатково ускладнюється необхідністю врахування багаточастинкових поляризацій і кореляцій.

Існуючи методи вирішення таких задач можна умовно розділити на три класи: 1) числові симуляції; 2) математичні підходи; 3) методи, що базуються на класичних фізичних підходах. Числові методи дозволяють дуже

В даній роботі представлено замкнений теоретичний підхід [1] до опису квазістатичних коефіцієнтів провідності , діелектричної проникності та діелектричних втрат дисперсних систем із твердою матрицею. Мезоструктура системи моделюється в термінах моделі частинок з морфологією тверде ядро – проникна оболонка, диспергованих в однорідну матрицю. Оболонки є, у загальному випадку, електрично неоднорідними та підкоряються певним правилам домінування, що

визначають локальні значення електричних параметрів у системі після перекривання оболонок з ядрами та матрицею. Властивості різних частин оболонок ефективно проявляються в різних концентраційних інтервалах, що дозволяє ефективно відобразити через них роль відповідних механізмів у формуванні перелічених коефіцієнтів на цих інтервалах. Електродинамічна гомогенізація моделі здійснюється в рамках методу компактних груп неоднорідностей (див., наприклад, [2]) без модельної деталізації поляризаційних і кореляційних процесів.

We present results [1-3], derived within the compact group approach (CGA) which effectively incorporates many-particle polarization and correlation effects, for the effective quasistatic dielectric constant/electrical conductivity of model dispersions of hard-core–penetrable-shell particles embedded in a continuous matrix. Both the cores and shells are characterized by radially symmetrical distributions of their electric parameters. The local properties of overlapping constituents are governed by the distance from a given point to the nearest particle.

Let x be an electric parameter of a system $\mathcal{D}$ and x_{eff} its effective value. The key points behind [1-3] are as follows:

(1) $\mathcal{D}$ is electrically equivalent to an auxiliary system $\mathcal{S}$ formed by embedding $\mathcal{D}$'s constituents into a uniform host with $x = x_{\text{f}}$. $\mathcal{S}$ is a set of macroscopic regions (compact groups) large enough to have the properties of the entire $\mathcal{S}$, but point-like relative to the probing field;

(2) x_{eff} is found as the proportionality coefficient in the relevant constitutive relation between the averaged induction/current and field. These averages are expressed through the statistical moments $\langle (x - x_{\text{f}})^n \rangle$;

(3) Combining the CGA with the Hashin-Shtrikman variational theorem or the boundary conditions for electric fields, x_{f} is proven to equal x_{eff}. This result makes the homogenization procedure internally closed;

(4) Finally, x_{eff}, as a functional of $\mathcal{D}$'s constituents? conductivities and volume concentrations, is shown to obey an integral relation, rigorous in the quasistatic limit.

We demonstrate the validity of our results by: (a) contrasting them with analytical and numerical results for dispersions of graded dielectric spheres with power-law permittivity profiles; (b) mapping them onto extensive random resistor network simulation data for composite polymer electrolytes; and (c) applying them to real composite electrolytes.

Ефективність підходу демонструється порівнянням його результатів з даними симуляцій для композитних полімерних електролітів та експериментальними даними для , , композитів, утворених частинками термографіту, CuO, Fe2O3, Fe та Al в парафіні.

які перспективи

We present the basic ideas and further developments of a new many-particle homogenization theory [1] for the electrical parameters (quasistatic conductivity, dielectric permittivity, and dielectric loss coefficient) of statistically homogeneous and isotropic particulate systems. The system's microstructure is formulated in terms of the model of hard-core–penetrable-shell spheres. The cores are associated with particles. The shells account for different types of interfacial and matrix effects and are in general inhomogeneous. The desired parameters are calculated using the compact groups approach (CGA) [2] and internally-closed homogenization procedure. The former allows one to efficiently estimate many-particle polarization and correlation contributions without explicit detailing of the processes involved. The latter follows immediately from the requirement that the CGA and the boundary conditions for the complex electric field be consistent. The theory has been used to process experimental data [3] for paraffin-based dispersed systems with embedded semiconductor (Fe2O3, CuO) or conductor (thermographite, Fe, Al) filler particles. It proves to describe the experiment surprisingly well in the entire range of filler particle concentrations. The physical nature of the effects incorporated by the shells is discussed. These may include: irregularities of particles' shapes; contact resistance; formation and destruction of oxide layers; impurification of the host in the course of sample preparation; and others.

It has been shown numerically [1] that the effective electrical conductivity of composite polymer electrolytes can be adequately described by considering such systems as dispersions of hard-core–penetrable-shell particles. The shells are introduced to account for the formation of highly conductive amorphous (with a decreased degree of crystallinity) regions around the filler particles. We use the compact-group approach [2,3] to give a self-consistent analytical solution to this model in the case where (a) the shells are inhomogeneous and characterized by an isotropic conductivity profile, and (b) the local value of the conductivity in the system is determined by the shortest distance from the point of interest to the nearest particle. The effective conductivity is expressed in terms of the constituents' conductivities and volume concentrations; the latter are determined by the statistical microstructure of the system. Our theory effectively incorporates many-particle effects and is expected to be rigorous in the quasistatic limit. Using the well-tested statistical physics results for the shell volume concentration, we support this conclusion by mapping our solution on 3D random resistor network simulations [1]. Finally, we apply our theory to a number of real PEO- and OMPEO-based polymer electrolytes to describe the nontrivial behavior of their effective conductivities as functions of the filler concentration and temperature.

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

ABSTRACT

Semenov A.K. Electrophysical properties of multiphase disperse systems. –

Qualification scientific paper, manuscript.

Candidate degree (PhD) thesis in Physics and Mathematics Sciences. Speciality 01.04.02 – theoretical physics. – Odesa I.I. Mechnikov National University, the MES of Ukraine, Odesa, 2019.

Manyphase disperse systems are macroscopic

Key words: compact group approach, core-shell model, 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 — P. 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 — P. 035045.
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.
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. — P. 052601.

Тези доповідей на наукових конференціях:

5. Semenov A. K. Complex permittivity of disperse systems with penetrable particle-host interphase / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 4-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, 3-6 Jul., 2012: abstract - Lviv (Ukraine), 2012.
6. 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, 17-21 Sept., 2012: abstract - Odesa (Ukraine), 2012.
7. 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, 1-5 Jul., 2013: abstract - Kharkiv (Ukraine), 2013.

8. 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, 23-27 May, 2014: abstract - Kyiv (Ukraine), 2014.
9. 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, 22-26 Sept., 2014: abstract - Odesa (Ukraine), 2014.
10. Semenov A. K. A model for conductivity and permittivity of heterogeneous systems with complex microstructuress / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, 29 Sept.-2 Oct., 2015: abstract - Dnipropetrovsk (Ukraine), 2015.
11. Семенов А. К. Особенности электрических свойств дисперсных систем на основе полимерной матрицы / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 27-th International Conference: Disperse Systems, 19-23 Sept., 2016: abstract - Odesa (Ukraine), 2016.
12. Сушко М. Я. Роль міжфазних шарів у формуванні провідних та діелектричних властивостей дісперсноподібних систем: модель та застосування / М.Я. Сушко, А.К. Семенов // International conference: Development of innovation in the technical, physical and mathematical fields of sciences, 22-24 Sept., 2016: abstract - Mykolayiv (Ukraine), 2016.
13. Semenov A. K. Is the classical differential scheme for permittivity of emulsions consistent? / A.K. Semenov // IX Conference of Young Scientists "Problems of Theoretical Physics", 04-05 Dec., 2018: abstract - Kyiv (Ukraine), 2018.
14. 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, 18-22 May, 2018: abstract - Kyiv (Ukraine), 2018.
15. 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, 3-6 Jul., 2019: abstract - Lviv (Ukraine), 2019.

16. 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, 27-30 Aug., 2019: abstract - Lviv (Ukraine), 2019.
17. Семенов А. К. Моделювання електрофізичного відгуку дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 28-th International Conference: Disperse Systems, 16-20 Sept., 2019: abstract - Odesa (Ukraine), 2019.

ЗМІСТ

СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

МКГ – метод компактних груп

ММГ – модель Максвела-Гарнетта

СМБ – симетрична модель Бругемана

АМБ – асиметрична модель Бругемана

УПЕС – узагальнений підхід ефективного середовища

ХШ – Хашин-Штрікман

ТСФ – теорія сильних флуктуацій

RRN – random resistor network

ε – дійсна частина квазістатичної діелектричної проникності

σ – статична провідність

ω – циклічна частота падаючого поля

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

c – об'ємна концентрація твердих частинок (ядер)

ϕ – об'ємна концентрація ядер разом з оболонками

δ – відношення товщини оболонки до радіусу ядра

$\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ – локальні відхилення комплексної проникності, створювані компактними групами

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 невпорядкованих 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 невпорядкованих 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 параметрами компонентів підтверджуються результатами їх порівняння з існуючими даними симуляцій методом Random Resistor Network 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, задачі, об'єкт, предмет та методи досліджень. **Метою** роботи є побудова теорії ефективних електричних властивостей невпорядкованих дисперсних систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка. У зв'язку з цим були поставлені **задачі**:

1. Розробити теорію електродинамічної гомогенізації невпорядкованих систем провідних частинок у рамках методу компактних груп [1–4], для чого узагальнити та замкнути МКГ на випадок провідних частинок.
2. Проаналізувати в рамках цієї теорії ефективні електричні властивості невпорядкованих систем частинок з морфологією тверде–проникна оболонка та протестувати теорію шляхом порівняння отриманих 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 дослідження. Модельна макроскопічно однорідна та ізотропна система частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка.

Предмет дослідження. Квазістатична комплексна діелектрична проникність систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка.

Методи дослідження. У роботі був використаний метод компактних груп неоднорідностей [1–4], який дозволяє врахувати багаточастинкові поляризаційні і кореляційні ефекти в довгохвильовому межі, уникаючи деталізації їх розрахунку.

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.

— Показано застосовність теорії до кількісного опису експериментальних даних з ефективної провідності твердих композитних та полімерних композитних електролітів та аналізу ролі різних фізико-хімічних механізмів у її формуванні. Внески останніх можна ефективно врахувати через профіль комплексної діелектричної проникності проникних оболонок.

— Показано застосовність теорії до кількісного опису ефективних електричної провідності та діелектричної проникності твердих невпорядкованих композитів 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 внутрішню непослідовність та загальну обмеженість диференціальної схеми для аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів диспесних систем.

Практичне значення отриманих результатів. Розвинута теорія може розглядатися як новий гнучкий інструмент для аналізу та діагностики як ефективних електрофізичних параметрів невпорядкованих композитних систем, так і існуючих методів їх вивчення.

Особистий внесок здобувача. Три статті [5–7] виконані у співавторстві з науковим керівником. Загальна постановка задач статей [5–7] належить 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 інтерпретації, аналізі результатів та підготовці їх до опублікування. Також здобувачем було виказано ідею про використання крайових умов для замикання процедури гомогенізації, проаналізовано проблему відображення результатів досліджуваної моделі на результати існуючих комп'ютерних симуляцій, розв'язано задачу відновлення провідності реальної матриці через параметри дальньої частини модельного профілю провідності оболонки.

Задачу статті [8] та її повне розв'язання належать здобувачу.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації доповідалися на семінарах кафедри теоретичної фізики, а також були представлені автором на наукових конференціях/школах/семінарах, з яких тринадцять 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: Development of innovation in the technical, physical and mathematical fields of sciences, Mykolayiv, Ukraine, 2016.
9. IX Conference of Young Scientists "Problems of Theoretical Physics", Kyiv, Ukraine, 2018.
10. 8-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, 2018.
11. 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine, 2019.
12. 7-th International Conference: Nanotechnologies and Nanomaterials, Lviv, Ukraine, 2019.
13. 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 81 посилання. Загальний обсяг дисертації – 115 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 провідності) макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем. Надалі під терміном “дисперсна система” або “композит” будуть вважатися лише системи даного типу, а частинки дисперсної фази будуть вважатися сферичними, якщо не буде зазначено інше. Весь формалізм у даному Розділі й надалі буде записаний в системі СГС(Е).

1.1. Теорія перколяції

1.2. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бругемана

Одним з перших спроб опису ефективних характеристик дисперсних систем був підхід Максвелла-Гарнетта (МГ) [9, 10], який базується на ідеї, що при низьких концентраціях у квазістатичному режимі кожну 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 ε_0:

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

де підсумування ведеться по всім типам молекул газу j, що мають поляризовність α_i. В рамках методу МГ поляризованість молекул замінюється поляризованістю частинок дисперсної фази (див. [11]); для двофазної системи шарів отримаємо:

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

де ε_1 – проникність дисперсної фази, що має обємну 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 неспроможній 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 ($c \to 1$) дає нефізичні результати. Нарешті, якщо йде мова про багатофазні 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 поліпшення цього піходу можна знайти в [12]. Зокрема, узагальнення формули (1.2) на комплексні значення проникностей носить назву підходу Максвела-Вагнера [13].

Бругеману вдалося [14, 15] 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, ε_{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:

$$(1-c)\Delta\Phi_0 + c\Delta\Phi_1 = 0. \tag{1.3}$$

Для сферичних включень напруженості поля всередині $\mathbf{E}_{\text{in}}$ та зовні $\mathbf{E}_{\text{out}}$ i-ої компоненти мають вигляд (див. [16]):

$$\mathbf{E}_{\text{in}} = \frac{3\varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_i} E_0 \left(\cos\theta\, \mathbf{r} - \sin\theta\, \vartheta\right), \tag{1.4}$$

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \left(1 + 2\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_i}\frac{R^3}{r^3}\right) E_0 \cos\theta\, \mathbf{r} + \left(-1 + \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_i}\frac{R^3}{r^3}\right) E_0 \sin\theta\, \vartheta, \tag{1.5}$$

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

$$\Delta\Phi_i = 2\pi \left[\int_0^R drr\varepsilon_i E_{\text{in}} - \int_0^R drr\varepsilon_{\text{eff}} E_{\text{out}} \right] = 2\pi R^2 \varepsilon_{\text{eff}} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_i} E_0. \tag{1.6}$$

Підставляючи (1.6) до (1.3) отримуємо правило Бругемана для знаходження ε_{eff} двофазної дисперсної системи діелектричних шарів:

$$(1-c)\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0} + c\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1} = 0. \tag{1.7}$$

Аналогічним чином, розглядаючи провідні та слабко-провідні системи, можна знайти рівняння для знаходження σ_{eff} та $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{eff}} + i4\pi\sigma_{\text{eff}}/\omega$, що матимуть таку ж саму структуру, що й (1.7) [17].

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 (див. наприклад [11, 17, 18]).

Зазначимо, що у наближенні низьких концентрацій ($c \to 0$) 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:

$$\sigma_{\text{eff}} \propto \begin{cases} (c_{\text{c}} - c)^{-s}, & c < c_{\text{c}}, \\ (c - c_{\text{c}})^t, & c > c_{\text{c}}, \end{cases} \tag{1.8}$$

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 [19–26] 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 істотній недолік цього підходу проявляється при розгляданні системи еліпсоїдальних частинок [27]: 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 [28], 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 невиправдано [29]. Ці та інші питання щодо недоліків та границь застосування підходу Бругемана можна знайти в [11].

1.2.1. Емпіричний "узагальнений" підхід ефективного середовища Маклачлана

Як було показано для систем з сильним контрастом провідностей компонент підхід Бругемана передбачає існування явища перколяції. Як вже було зазначено, істотним недоліком цього підходу є те, що зазвичай поріг та критичні індекси перколяції в реальних системах не є фіксованими, та більше того, не збігаються з типовими результатами теорії перколяції. У 80-их роках було Д. Маклачланом був запропонований емпіричний "узагальнений" підхід ефективного середовища (УПЕС) [30–33], що поєднує в собі асимптотичну поведінку згідно теорії перколяції (1.8) та підхід Бругемана для комплексної провідності $\hat{\sigma}$:

$$(1-c)\frac{\hat{\sigma}_0^{1/s}-\hat{\sigma}_{\text{eff}}^{1/s}}{A\hat{\sigma}_{\text{eff}}^{1/s}+\hat{\sigma}_0^{1/s}}+c\frac{\hat{\sigma}_1^{1/t}-\hat{\sigma}_{\text{eff}}^{1/t}}{A\hat{\sigma}_{\text{eff}}^{1/t}+\hat{\sigma}_1^{1/t}}=0, \tag{1.9}$$

де $A=(1-c_c)/c_c$. Не зважаючи на те, що цей підхід виявився дуже гнучким для обробки експериментальних даних, він має ряд суттєвих недоліків [34, 35]. По-перше, цей підхід не має строгої математичної або фізичної бази; він є чисто емпіричним. Тому не зрозуміло до якого класу систем цей підхід може бути застосований; це вирішується "методом проб". Наприклад, УПЕС не здатний описати результати симуляцій проникності для двовимірної системи дисків при $c>c_c$ [35]. По-друге, він ніяк не пояснює фізичної природи процесів, що впливають на значення критичних індексів та порогу перколяції, таких як природа та розподіл електричних контактів між включеннями дисперсної фази, неідеальність їх форми, тунелювання та нерівномірність розподілу, міжфазні та матричні ефекти, тощо (див. наприклад [36–38]). Наприклад, через те що цей підхід неспроможен взяти до уваги наявність високопровідних оболонок навколо частинок, відновити концентраційну залежність провідності композитних електролітів навіть якісно не вдається. Не зважаючи на це, УПЕС досі використовується як простий та гнучкий метод інтерполяції експериментальних даних.

1.2.2. Теорія Накамури-Нана

Спроба модифікувати підхід ефективного середовища Бругемана на випадок систем частинок, що мають проникні оболонки був вперше запропонований Наном для твердих двофазних композитних електролітів [39–41]. Цей підхід базується на емпіричному методі Накамури [42], що по суті є ще одною спробою модифікації підходу Бругемана задля поліпшення його перколяційної поведінки.

В рамках методу Накамури робиться припущення, що двофазна дисперсна система може бути розглянута за законом Бругемана, але для того, щоб у граничних випадках малих та високих концентрацій ефективна провідність задовільняла правилу Максвела-Гарнетта, провідність матриці замінювалась нижньою границею Хашіна-Штрікмана (5.24), а провідність частинок – верхньою (5.23). 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 квазідвофазна – матриця-дисперсна фаза, де провідність останньої дорівнює ефективній провідності σ_{cs} частинки (радіусом R та провідністю σ_1) з оболонкою (товщиною t та провідністю σ_2); ця провідність розраховується за правилом Максвела-Гарнетта [43, 44]:

$$\sigma_{cs} = \sigma_1 \frac{2\sigma_1 + \sigma_2 + 2\psi(\sigma_2 - \sigma_1)}{2\sigma_1 + \sigma_2 - \psi(\sigma_2 - \sigma_1)}, \tag{1.10}$$

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

2. До максимуму провідності ($c \leqslant c^*$) вважається, що частинки можуть перекриватися, тому поріг перколяції дорівнює $c_c \approx 0.28$ [41]. Ефективна провідність σ_{eff} системи знаходиться з рівняння:

$$(1-\phi_t)\,\frac{\sigma_0^- - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c_c(\sigma_0^- - \sigma_{\text{eff}})} + \phi_t \frac{\sigma_1^- - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c_c(\sigma_1^- - \sigma_{\text{eff}})} = 0, \tag{1.11}$$

де σ_0^- дорівнює нижній границі Хашіна-Штрікмана при нульовій провідності другої фази (σ_0 – провідність матриці):

$$\sigma_0^- = 2\sigma_0 \frac{1-\phi_t}{2+\phi_t}; \tag{1.12}$$

σ_1^- розраховується за верхнею межею Хашіна-Штрікмана, де провідність матриці вважається нульовою:

$$\sigma_1^- = 2\sigma_{cs} \frac{\phi_t}{3-\phi_t}. \tag{1.13}$$

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 $c_c' = 0.15$ [41]; σ_{eff} знаходиться з рівняння:

$$(1-c)\frac{\sigma_0^+ - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c_c'(\sigma_0^+ - \sigma_{\text{eff}})} + (c-\psi)\,\frac{\sigma_1^+ - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c_c'(\sigma_1^+ - \sigma_{\text{eff}})} = 0. \tag{1.14}$$

Тут σ_0^+ знаходиться як верхня границя Хашіна-Штрікмана для системи, що складається з матриці σ_c та включень з нульовою провідністю:

$$\sigma_0^+ = 2\sigma_c \frac{1-c+\psi}{2(1+c)-\psi}; \tag{1.15}$$

σ_2^+ знаходиться як нижня межа Хашіна-Штрікмана для системи з нульовою матрицею та включеннями провідністю σ_1:

$$\sigma_1^+ = 2\sigma_1 \frac{c-\psi}{3-c+\psi}. \tag{1.16}$$

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 [45–47]. Для того щоб взяти до уваги проникність оболонок було запропоновано ввести залежність відносної товщини оболонки δ 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, що часто використовується для обробки температурної залежності полімерів:

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left[-\frac{B}{T - T_0}\right], \tag{1.17}$$

де A, B та T_0 – підгінні параметри; T_0 зазвичай беруть на 30-50 градусів нижче ніж T_g [46].

1.3. Диференціальний та поступовий ("інкрементний") підходи

Підхід ефективного середовища Бругемана, що був розглянутий у попередньому Розділі, відноситься до класу так званих симетричних підходів моделювання 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 Бругемана (СМБ). Класичним прикладом асиметричного підходу є розглянутий підхід Максвела-Гарнетта, де при розгляданні системи робиться чітке розмежування між термінами "матриця" та "частинки". Диференціальний [14, 48, 49] та інкрементальний [50, 51] підходи по суті є розвинення ідеї Максвела-Гарнетта на клас підходів ефективного середовища.

Розглянемо найпростішу діелектричну систему невпорядкованих кульок з дійсною проникністю ε_1 розташованих в матриці з проникністю ε_0, та припустимо, що значення ефективної проникності відомо при деякій концентрації c включень та дорівнює ε (див. рис. 1.1(а)). В рамках диференціального підходу ставиться задача знайдення зміни ефективної проникності $\Delta\varepsilon$ цієї системи при збільшенні концентрації частинок на малу величину Δc. Одним з можливих варіантів вирішення цієї задачі є асиметрична модель Бругемана [14] (АМБ) (для комплексних проникностей – модель Бругемана-Ханая або Максвела-Вагнера-Ханая [48, 49]): вважається, що нова порція частинок (з концентрацією $\Delta c/(1-c)$ у вільній від інших частинок системи області) після її додавання без втрати загальності може розглядатися лише на фоні ефективної проникності ε. Іншими словами, робиться припущення, що взаємодія між старими частинками та новими може бути замінена взаємодією нових частинок з ефективним середовищем, сформованим старими частинками. Те ж саме стосуються, звичайно, й початкової концентрації $c = 0$. Через те, що Δc вважається малою величиною, нову проникність $\varepsilon' \equiv \varepsilon + \Delta\varepsilon$ можна шукати за стандартним законом Максвела-Гарнетта (1.2) (нехтуючи поправками малих величин другого та старших порядків):

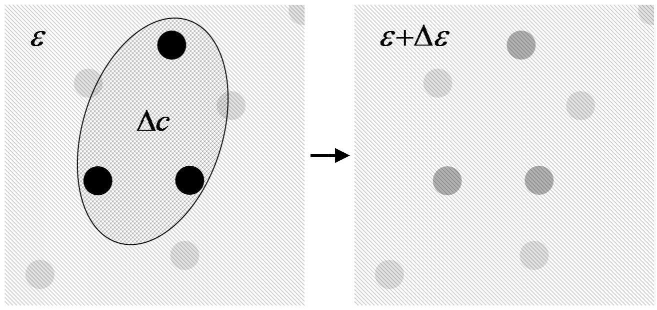
$$\frac{\Delta c}{1-c}\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon'} \approx \frac{\Delta\varepsilon}{3\varepsilon}. \tag{1.18}$$

З цих припущень видно, що в рамках АМБ при будь-якій концентрації ефективна проникність формується рекурсивним (“інкрементним”, поступовим) чином, крок за кроком по законом Максвела-Гарнетта (див. рис. 1.1(б)). Числові методи вирішення рівняння (1.18) носять назву поступового (“інкрементного”) підходу Максвела-Гарнетта (incremental Maxwell-Garnett formalism) [50, 51].

Переходячи до нескінченно малих в (1.18), отримуємо диференціальне рівняння:

$$\frac{dc}{1-c} = \frac{d\varepsilon}{3\varepsilon}\frac{(2\varepsilon + \varepsilon_1)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon)}, \tag{1.19}$$

що має особливість в точці $c = 1$, а рішення в цій точці має задовольняти рівності



(а) (б)

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 ε (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).

$\varepsilon = \varepsilon_1$. Закон АМБ отримуємо інтегруючи ліву частину (1.19) в межах від нуля до c та праву – від ε_0 до ε_{eff}:

$$1 - c = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \tag{1.20}$$

Аналогічним чином знаходиться рівняння АМБ для випадку високих концентрацій, вважаючи включеннями порції матеріалу матриці, що зменшують кількість частинок [49]:

$$c = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \tag{1.21}$$

ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЄМУЛЬСИЙ, ГРАФИКИ, ГДЕ РАБОТАЕТ ГДЕ НЕТ

Підходи (1.20) та (1.21) дають непогані результати лише при, відповідно, малих та високих концентраціях включень або на частотах порядку гігагерц. У Розділі 5 буде доведено, що диференціальна та поступова схеми моделювання дисперсних систем у довгохвильовому наближенні не є повним, як вже частково зазначалося в літературі [29], та повинні використовуватись на практиці з обережністю.

1.4. Теорія сильних флуктуацій

Одними з перших засновників підходу теорії сильних флуктуацій (ТСФ) у 1960-их роках були Бюрре [52] та група радянських вчених – Рижов, Тамойкін та Татарський [53, 54], далі теорія розвивалася в роботах Тсанга [55] та ін., та отримала остаточну назву в роботах Маки, Лакхтакії та Вейглхофера [56,57] у 2000-их роках. Останні автори в побудові теорії спиралися на результати Тсанга [55] розробивши схему вирішення загальної задачі про знаходження ефективних електромагнітних характеристик сприйнятливості в неоднорідних стахостичних середовищах, користуючись узагальненим розкладом Дайсона перенормованого на сингулярний вклад електричного поля [58]. 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 середовищ у так званому білокальному наближенні [55] (наближенні Бюрре [52]): з точністю до другого порядку малості за відношенням лінійного розміру частинки a до довжини хвилі λ в середовищі. Ефективна проникність ε_{eff} моделюється як коефіцієнт пропорційності між середніми індукцією $\mathbf{D}$ та напруженістю $\mathbf{E}$ електричного поля у припущені, що ці поля залежать від часу як $\sim \exp(i\omega t)$[1]:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \tag{1.22}$$

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. [53, 55]), вважаючи, що джерело випромінювання знаходиться досить далеко від розглянутої області:

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2 \varepsilon_{\text{f}} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2 [\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\text{f}}] \mathbf{E}(\mathbf{r}), \tag{1.23}$$

[1] Можна розглянути й загальний випадок часової залежності, але він все одно зведеться до даного за рахунок взяття Фур'є образів за часом.

де Δ – оператор Лапласу; k_0 – модуль хвильового вектора в вакуумі; $\varepsilon_{\rm f}$ – допоміжна проникність, що не залежить від координат (її величина та зміст, в рамках ТСФ, стане зрозумілим пізнише). Далі запишемо це рівняння в інтегральному вигляді

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int\limits_V d\mathbf{r}'\, \mathrm{T}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)[\varepsilon(\mathbf{r}') - \varepsilon_{\rm f}]\, \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \tag{1.24}$$

Тут $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{kr}}$; $\mathbf{E}_0$, $\mathbf{k} = \sqrt{\varepsilon_{\rm f}}\,\mathbf{k}_0$ – відповідно, амплітуда та хвильовий вектор падаючої хвилі в середовищі з $\varepsilon_{\rm f}$; T – тензор Гріна (пропагатор) рівняння (1.23). Декартові компоненти тензора T, відносно фінітної обмеженої скалярної функції ψ у сенсі рівності

$$\int\limits_V d\mathbf{r}\psi(\mathbf{r})\mathrm{T}(\mathbf{r}) = \int\limits_V d\mathbf{r}\psi(\mathbf{r})\widetilde{\mathrm{T}}(\mathbf{r}),$$

можуть бути записані у наступному еквівалентному вигляді [59, 60]:

$$\widetilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = S_{\alpha\beta}\delta(\mathbf{r}) + \mathcal{P}\widetilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \tag{1.25}$$

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

де квазістатична частина (для сферичної виколотої області) $S_{\alpha\beta} = (3k_0^2\varepsilon_{\rm f})^{-1}\delta_{\alpha\beta}\, e^{ikr}$; символ $\mathcal{P}$ позначає головну частину тензора (principal value); $e_\alpha = r_\alpha/r$ – нормовані компоненти радіус-вектору $\mathbf{r}$; $k = \sqrt{\varepsilon_{\rm f}}k_0$ – модуль хвильового вектора в середовищі з проникністю $\varepsilon_{\rm f}$; $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера; $\delta(\mathbf{r})$ – дельта-функція Дірака. Підставляючи (1.25) до (1.24) та користуючись явним виглядом сингулярної частини пропагатора, перенормуємо поле $\mathbf{E}$:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - 3\varepsilon_{\rm f}k_0^2 \int\limits_V d\mathbf{r}'\, \mathcal{P}\widetilde{\mathrm{T}}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\xi(\mathbf{r}')\, \mathbf{F}(\mathbf{r}'); \tag{1.26}$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \frac{2\varepsilon_{\rm f} + \varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_{\rm f}}\mathbf{E}(\mathbf{r}), \qquad \xi(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\rm f}}{2\varepsilon_{\rm f} + \varepsilon(\mathbf{r})}.$$

З фізичної точки зору, $\xi(\mathbf{r})$ спів-падає з поляризацією сфери проникністю $\varepsilon(\mathbf{r})$, що знаходиться в середовищі з проникністю $\varepsilon_{\rm f}$. 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 [54].

Рівняння (1.26) вирішується методом ітерацій (також відомим як або розклад Борна, що базується на принципі стискуючого відображення), слідуючи за чим проходить усереднення кожного члена ряду окремо [58]. Задля найшвидшого збігання ряду та щоб позбавитись від секулярних (розбіжних) доданків, накладається наступна умова [53, 55]:

$$\langle\xi(\mathbf{r})\rangle = 0. \tag{1.27}$$

З цього рівняння визначається значення ε_{f}, що виступає квазістатичної частини проникності. Крім цієї вимоги накладається умова на пропагатор: симетрія сингулярної (квазістатичної) частини $S_{\alpha\beta}$ пропагатора повинна збігатися з симетрією кореляційної функцій середовища [55]. Ми розглянемо лише сферично-симетричний випадок.

Після усереднення ітераційного ряду використовується метод підсумування Фейнманівських діаграм, що добре відомий з квантової теорії поля, остаточно ми отримаємо інтегральне рівняння Дайсоновського типу для середнього поля $\langle\mathbf{F}\rangle$:

$$\langle\mathbf{F}(\mathbf{r})\rangle = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \mathcal{P}\widetilde{\mathrm{T}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\xi_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\langle\mathbf{F}(\mathbf{r}_2)\rangle, \tag{1.28}$$

де

$$\xi_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{k_0^2}\mathrm{Q}(\mathbf{r}), \tag{1.29}$$

та Q – 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 [54]:

$$\begin{aligned}\mathrm{Q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2) \;=\; & k_0^4\langle\xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2)\rangle\mathcal{P}\widetilde{\mathrm{T}}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2) + k_0^8\int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \mathcal{P}\widetilde{\mathrm{T}}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3)\mathcal{P}\widetilde{\mathrm{T}}(\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_4)\mathcal{P}\widetilde{\mathrm{T}}(\mathbf{r}_4 - \\ & \times[\langle\xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2)\rangle\langle\xi(\mathbf{r}_3)\xi(\mathbf{r}_4)\rangle + \langle\xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_3)\rangle\langle\xi(\mathbf{r}_2)\xi(\mathbf{r}_4) + \\ & +\langle\xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_4)\rangle\langle\xi(\mathbf{r}_2)\xi(\mathbf{r}_3)\rangle\rangle] + \ldots\end{aligned}$$

У білокальному наближенні у розрахунках обмежуються лише першим вкладом в масовий оператор. Строго кажучи, вкладами вищих порядків можна знехтувати за умовою:

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

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

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

для мало-масштабних неоднорідностей [61]. З останнього випадку видно, що граничний випадок малих неоднорідностей накладає дуже слабкі умови на величину флуктуацій ξ: остання нерівність дозволяє значення $\langle \xi^2 \rangle \gtrsim 1$ (сильні флуктуації).

Для розрахунку (1.37) в білокальному наближенні треба знайти наступний корелятор:

$$\langle \xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2) \rangle = D_\xi R_\xi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), \tag{1.31}$$

де D_ξ – дисперсія $\xi(\mathbf{r})$, а $R_\xi(r)$ – нормована кореляційна функція ξ ($R_\xi(0) = 1$). У низькочастотному наближенні ефективна проникність визначається як [55]:

$$\varepsilon_{\mathrm{eff}} = \varepsilon_{\mathrm{f}} + \frac{1}{4\pi}\xi_{\mathrm{eff}}^{(0)}, \tag{1.32}$$

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

$$\xi_{\mathrm{eff}}^{(0)} = D_\xi k_0^2 \int d\mathbf{r} \mathcal{P}\widetilde{\mathrm{T}}(r) R_\xi(r). \tag{1.33}$$

Для простоти далі буде використана тривіальна кореляційна функція:

$$R_\xi(r) = \theta(a - r), \tag{1.34}$$

де $\theta(r)$ – функція Хевісайда. Підставляючи це до (1.33), отримаємо [55]:

$$\xi_{\mathrm{eff}}^{(0)} = D_\xi k_0^2 \frac{2}{3}\left(\frac{a^2}{2} + \frac{ik_0\sqrt{\varepsilon_{\mathrm{f}}}a^3}{3}\right). \tag{1.35}$$

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

$$\varepsilon_{\mathrm{eff}} = \varepsilon_{\mathrm{f}} + D_\xi k_0^2 \frac{2}{3}\left(\frac{a^2}{2} + \frac{ik_0\sqrt{\varepsilon_{\mathrm{f}}}a^3}{3}\right), \tag{1.36}$$

де проникність $\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}$ визначається з рівняння (1.27), тобто:

$$\left\langle \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\mathrm{f}}}{2\varepsilon_{\mathrm{f}} + \varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0. \tag{1.37}$$

Якщо ми маємо два значення випадкової величини $\varepsilon(\mathbf{r})$: ε_0 та ε_1 з ймовірностями $(1-c)$ та c, відповідно, (випадок двофазної системи) рівняння для знаходження ε_f зведеться до рівняння Бругеманівського типу:

$$(1-c)\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\mathrm{f}}{2\varepsilon_\mathrm{f}+\varepsilon_0}+c\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_\mathrm{f}}{2\varepsilon_\mathrm{f}+\varepsilon_1}=0, \tag{1.38}$$

тоді як дисперсія буде мати вигляд:

$$D_\xi=9\varepsilon_\mathrm{f}^2\left[(1-c)\left(\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\mathrm{f}}{2\varepsilon_\mathrm{f}+\varepsilon_0}\right)^2+c\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_\mathrm{f}}{2\varepsilon_\mathrm{f}+\varepsilon_1}\right)^2\right]. \tag{1.39}$$

Як видно з (1.36), у квазістатичному наближенні ми отримаємо гомогенізацію теорії ефективного середовища, тож ефективна проникність буде знаходитися за (1.38).

В загальному випадку ТСФ можна розвинути для анізотропних середовищ, при цьому розраховуючи також й ефективну намагніченість системи [54, 56].

1.5. Метод компактних груп неоднорідностей

Метод компактних груп неоднорідностей (МКГ) був розроблений М. Я. Сушко досить недавно [1, 60], але він вже зарекомендував себе як ефективний підхід до опису довгохвильових діелектричних характеристик статистично однорідних та ізотропних гетерогенних систем різного типу: діелектричні властивості систем анізотропних частинок [3] та неоднорідних повністю проникних частинок [4], електричні характеристики нанокомпозитів [5] та нанофлюїдів [62], опис оптичних властивостей рідин поблизу критичної точки [63, 64]. 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. Таким чином у довгохвильовому наближенні вдається взяти до уваги всі багаточастинкові кореляційні та поляризаційні вклади, уникаючи прямого розрахунку n-частинкових вкладів.

Для того, щоб описати загальну суть МКГ обмежимося розгляданням статичного випадку макроскопічно однорідної та ізотропної системи $\mathcal{D}$ однакових діелектричних шарів проникністю ε_1, що знаходяться в однорідному середовищі (матриці) з проникністю ε_0. Шукана ефективна діелектрична проникність ε_{eff} моделюється, як коефіцієнт пропорціональності між середніми напруженістю та індукцією електричного поля в середовищі:

$$\overline{\mathbf{D}(\mathbf{r})} = \overline{\varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})} = \varepsilon_{\text{eff}}\overline{\mathbf{E}(\mathbf{r})}, \tag{1.40}$$

де $\varepsilon(\mathbf{r})$ – локальне значення діелектричної проникності; риска зверху позначає усереднення за об'ємом[2].

Для знаходження середніх $\overline{\mathbf{D}}$ та $\overline{\mathbf{E}}$ в рамках МКГ розглянемо допоміжну систему $\mathcal{S}$, що складається з реальної системи $\mathcal{D}$, розташованій у деякій однорідній матриці $\mathcal{M}$ з поки невідомою проникністю ε_{f}. В рамках МКГ вважається, що у довгохвильовому наближенні відгук $\mathcal{S}$ еквівалентний відгуку $\mathcal{D}$ [2, 4, 7], тобто ε_{f} є параметром електродинамічної гомогенізації системи. Сама ж система $\mathcal{S}$ розглядається як сукупність областей (компактних груп) з лінійними розмірами d, набагато меншими за довжину хвилі λ в системі, але досить великими, щоб мати властивості всієї $\mathcal{S}$. Тоді локальне значення проникності можна записати наступним чином:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{f}} + \delta\varepsilon(\mathbf{r}), \tag{1.41}$$

де $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ – частково гладка функція локальних відхилень проникності, викликаних компактною групою в околі точки $\mathbf{r}$. Середні поля знаходяться як довгохвильове наближення ітераційного рішення рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі (1.23) в $\mathcal{S}$, та може бути записано наступним чином [2]:

$$\Delta\mathbf{E}(\mathbf{r}) - \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2\varepsilon_{\text{f}}\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2\delta\varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}), \tag{1.42}$$

що в еквівалентній інтегральній формі має вигляд, схожий на (1.24) для ТСФ:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2\int\limits_V d\mathbf{r}'\,\mathrm{T}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\delta\varepsilon(\mathbf{r}')\,\mathbf{E}(\mathbf{r}'). \tag{1.43}$$

[2]Далі буде показано, що для даних систем згідно з ергодичною гіпотезою статистичне усереднення та усереднення за об'ємом еквівалентні (див. Розділ 2.1.)

Пропагатор (1.25) надалі в даному Розділі будемо записувати у наступному вигляді [1,2]:

$$\begin{aligned}
\widetilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &= \widetilde{T}^{(1)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \widetilde{T}^{(2)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \widetilde{T}^{(3)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \\
\widetilde{T}^{(1)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{3k^2}\delta_{\alpha\beta}\delta(\mathbf{r})\, e^{ikr}, \\
\widetilde{T}^{(2)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi k^2}\left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2}\right)(\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta)\; e^{ikr}, \\
\widetilde{T}^{(3)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{4\pi r}\,(\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta)\; e^{ikr}.
\end{aligned} \tag{1.44}$$

Тут перший доданок описує ближні перевипромінювання всередині компактної групи, другий та третій доданки – дільні перевипромінювання між компактними групами.

Ітераційне рішення рівняння (1.23) має наступний вигляд:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^{\infty} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}), \tag{1.45}$$

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = (-k_0)^{2s} \int\limits_V d\mathbf{r_1} \int\limits_V d\mathbf{r}_2 \ldots \int\limits_V d\mathbf{r}_s \mathrm{T}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|)\mathrm{T}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|) \ldots \mathrm{T}(|\mathbf{r}_{s-1}-\mathbf{r}_s|)\delta\varepsilon(\mathbf{r}_1)\delta\varepsilon(\mathbf{r}_2) \ldots \delta$$

Підставляючи (2.13) в (2.12), s-ий вклад в ітераційного рішення (2.14) можна записати у наступному вигляді:

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_s^{(1)} + \mathbf{E}_s^{(1,2)} + \mathbf{E}_s^{(1,2,3)}, \tag{1.46}$$

де перший доданок включає лише вклад $\widetilde{\mathrm{T}}^{(1)}$, другий – $\widetilde{\mathrm{T}}^{(1)}$ і $\widetilde{\mathrm{T}}^{(2)}$, третій – всі три вклади. Усереднюючи цей вираз за об'ємом системи, можна показати [1], що останній доданок в (2.15) дає вклад не більший ніж $(\varepsilon_{\mathrm{f}} k_0^2 L^3/d)^s$, де L – лінійний розмір системи та d – характерний лінійний розмір компактної групи. Цей вираз можна зробити скільки завгодно малим шляхом відповідного вибору ω, при умові скінчених розмірів L. Другий доданок $\overline{\mathbf{E}_s^{(1,2)}}$ зануляється за рахунок особливості функціональної форми його кутової частини та макроскопічної однорідності та ізотропності досліджуваних систем [1,2]. Таким чином, переходячи до квазістатичного наближення $\omega \to 0$, розрахунок середнього електричного поля та індукції зводиться до усереднення за об'ємом ітераційного ряду, що складається лише з сингулярних доданків, після інтегрування яких вирази для полів можна записати наступним чином:

$$\overline{\mathbf{E}(\mathbf{r})} = \left[1 + \overline{Q(\mathbf{r})}\right] \mathbf{E}_0; \tag{1.47}$$

$$\overline{\mathbf{D}(\mathbf{r})} = \varepsilon_{\mathrm{f}} \left[1 - 2\overline{Q(\mathbf{r})}\right] \mathbf{E}_0, \tag{1.48}$$

де

$$Q(\mathbf{r}) \equiv \sum_{s=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\varepsilon_{\mathrm{f}}}\right)^s (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s. \tag{1.49}$$

Підставляючи ці вирази до (1.40) отримаємо:

$$\overline{Q(\mathbf{r})} = -\frac{\varepsilon_{\mathrm{eff}} - \varepsilon_{\mathrm{f}}}{2\varepsilon_{\mathrm{f}} + \varepsilon_{\mathrm{eff}}}. \tag{1.50}$$

Таким чином, щоб розрахувати середні поля та знайти $\varepsilon_{\mathrm{eff}}$ треба знати значення ε_{f} та явний вид $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$.

У якості прикладу розглянемо просту двофазну систему N твердих (непроникних) частинок проникністю ε_1 розташованих в матриці з проникністю ε_0. Для неї $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ матиме наступний вигляд:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = [1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})]\, \Delta\varepsilon_0 + \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\, \Delta\varepsilon_1, \tag{1.51}$$

де $\Delta\varepsilon_j = [\varepsilon_j - \varepsilon_{\mathrm{eff}}]$ $(j = \{0, 1\})$; $\tilde{\chi}_1$ – характеристична функція області всіх N частинок. Явний вид $\tilde{\chi}_1$ можна записати через одночастинкові характеристичні функції $\chi_1^{(a)}$:

$$\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^{N} \chi_1^{(a)}(\mathbf{r}), \tag{1.52}$$

користуючись властивістю їх непроникності:

$$\chi_1^{(a)}(\mathbf{r})\chi_1^{(b)}(\mathbf{r}) = \delta_{a,b},$$

де $\delta_{a,b}$ – символ Кронекера. Користуючись цими виразами, моменти розраховуються досить просто:

$$\overline{(\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s} = (1 - c)(\Delta\varepsilon_0)^s + c(\Delta\varepsilon_1)^s, \tag{1.53}$$

де $c \equiv \overline{\tilde{\chi}_1}$ – об'ємна концентрація частинок. Після підстановки цього виразу до (1.47) та (1.48) задача зводиться до розрахунку середніх від ряду (1.49), що за умови $|\Delta\varepsilon_j/3\varepsilon_{\mathrm{eff}}| < 1$ збігаються, як сума геометричної прогресії:

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

Якщо зазначена нерівність не виконується, ліву частину наведеного виразу можна трактувати як асимптотичний розклад правої частини [7, 54], як це буде показано далі. Таким чином вимогою $|\Delta\varepsilon_j/3\varepsilon_{\mathrm{eff}}| < 1$ можна знехтувати, а остаточне рівняння для знаходження $\varepsilon_{\mathrm{eff}}$ матиме наступний вигляд:

$$(1-c)\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\mathrm{f}}}{2\varepsilon_{\mathrm{f}} + \varepsilon_0} + c\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\mathrm{f}}}{2\varepsilon_{\mathrm{f}} + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_{\mathrm{eff}} - \varepsilon_{\mathrm{f}}}{2\varepsilon_{\mathrm{f}} + \varepsilon_{\mathrm{eff}}}. \tag{1.54}$$

Єдиним невідомим параметром залишається ε_{f}, що визначає електродинамічну гомогенізацію неоднорідного середовища. Наприклад, поклавши $\varepsilon_{\mathrm{f}} = \varepsilon_0$ ми одразу отримаємо правило Максвела-Гарнета (1.2), а при $\varepsilon_{\mathrm{f}} = \varepsilon_{\mathrm{eff}}$ – правило ефективного середовища СМБ (1.7). Насправді тільки останній вибір ε_{f} є сумісним з МКГ; це можна показати кількома способами: використовуючи варіаційний принцип Хашіна-Штрікмана [65] для енергії електричного поля в системі [4], або з граничних умов для нормальних компонент електричного струму та індукції [8], як буде показано далі в Розділі 2.

В рамках МКГ за прийнятою гомогенізацією СМБ для низькоконцентрованих систем [16, 66] також можуть бути отримані й інші класичні закони Луєнги [67] та Лихтенекера [68]:

$$\varepsilon_{\mathrm{eff}}^{1/3} = (1-c)\varepsilon_0^{1/3} + c\varepsilon_1^{1/3}, \tag{1.55}$$

$$\log\varepsilon_{\mathrm{eff}} = (1-c)\log\varepsilon_0 + c\log\varepsilon_1, \tag{1.56}$$

використовуючи в якості $\delta\varepsilon$ формальний вираз

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = (f(\varepsilon_0) - f(\varepsilon_{\mathrm{eff}}))(1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})) + (f(\varepsilon_1) - f(\varepsilon_{\mathrm{eff}}))\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}), \tag{1.57}$$

де $f(x) = \{x^{1/3}, \log x\}$, відповідно, та залишаючи тільки перші порядки за $|f(\varepsilon_i) - f(\varepsilon_{\mathrm{eff}})|$ $(i = 0, 1)$. Однак, ці $\delta\varepsilon$ навряд мають прозорий фізичний зміст.

Зазначимо, що формально отриманий результат співпадає з (1.7), а сам підхід дуже схожий на ТСФ, але по суті МКГ якісно відрізняється. В рамках СМБ кожна з домішок (разом із матрицею) розглядаються окремо в ефективному середовищі з шуканою проникністю ε_{eff}, тобто поляризація кожної частинки знаходиться індивідуально в ефективному середовищі, при цьому вважається, що матриця поляризується таким же чином, що й частинки [69]. Умова гомогенізації $\varepsilon_{\text{f}} = \varepsilon_{\text{eff}}$ є основним припущенням цієї моделі. Використання цих двох умов для систем несферичних частинок не є послідовним [29]. В рамках ТСФ система розглядається як сильно флуктуююче середовище на фоні середовища $\mathcal{M}$[3], при цьому кількість значень амплітуд флуктуацій співпадають з кількістю компонент в системі, а їх геометрична структура задається однаковим чином. При цьому кожний кореляційний внесок повинен розраховуватись окремо. Зазначимо, що у одночастинковому наближенні ТСФ завжди зводиться до СМБ. В рамках МКГ розглядаються локальні відхилення, що створені макроскопічними компактними групами на фоні $\mathcal{M}$, а остаточні результати, з точністю до вкладів $o(\omega^2)$ як буде показано далі, будуть збігатися тільки для випадку сферичних частинок; це не буде відбуватися вже при розгляданні, наприклад, макроскопічно-однорідних систем еліпсоїдальних частинок [3, 55].

1.6. Границі Вінера та Хашина-Штрікмана

Ефективні діелектрична проникність ε_{eff} та провідність σ_{eff} будь-якої дисперсної системи знаходяться у деяких межах $[a^-; a^+]$ (a – узагальнене позначення для ε та σ), при цьому чим більше інформації відомо про систему (мікроструктура системи, значення її макропараметрів, тощо) тим точнішими будуть границі. Історично перші границі для ε_{eff} та σ_{eff} були отримані Вінером [70], 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

[3] Під слабкими флуктуаціями маються на увазі такі відхилення локальної проникності від ε_{f}, що виконується нерівність $\langle \Delta\varepsilon^2 \rangle / \langle \varepsilon \rangle^2 \ll 1$ [54, 55]. Для них розв'язок $\varepsilon_{\text{f}} = 0$ може мати місце.

впорядковані (нижня границя).

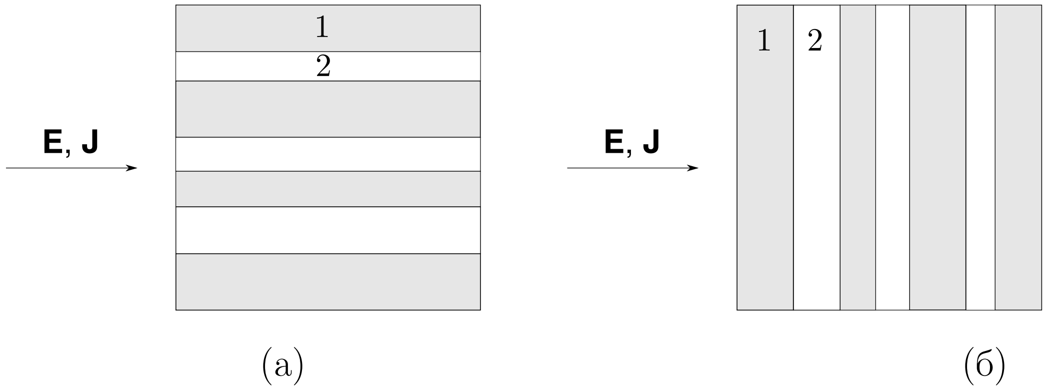


Рис. 1.2: Фізична інтерпретація границь Вінера двофазної системи (номера областей позначають індекси фаз в тексті): (а) верхня границя – плоско-паралельні пластини по відношенню до поля; (б) нижня границя – послідовно впорядковані пластини по відношенню до поля.

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

$$\begin{aligned} a^- &= \left(\frac{c_1}{a_1} + \frac{c_2}{a_2}\right)^{-1} \\ a^+ &= c_1 a_1 + c_2 a_2. \end{aligned} \tag{1.58}$$

Більш строгий підхід знаходження границь ефективних характеристик дисперсних систем був запропонований Хашиним та Штрікманом в рамках варіаційного принципу [65]:

$$\begin{aligned} a^- &= a_1 + \frac{3c_2 a_1(a_2 - a_1)}{3a_1 + c_2(a_2 - a_1)} \\ a^+ &= a_2 + \frac{3c_1 a_2(a_1 - a_2)}{3a_2 + c_1(a_1 - a_2)}. \end{aligned} \tag{1.59}$$

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_{eff}; якщо $a_2 > a_1$ отримуємо верхню границю. Не зважаючи на таку просту фізичну інтерпретацію, границі Хашина-Штрікмана (ГХШ) досі є одними

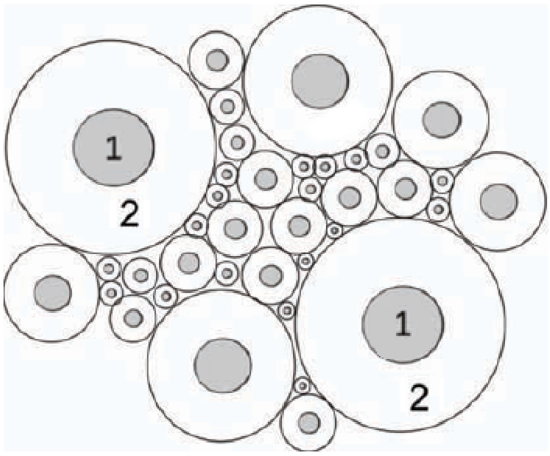


Рис. 1.3: Фізична інтерпретація границь Хашина-Штрікмана двофазної системи (номера областей позначають індекси фаз в тексті): дисперсна система, що складається зі сфер із зовнішньою непроникною оболонкою; верхня границя досягається при $a_2 > a_1$, а нижня – при $a_2 < a_1$.

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 [71, 72].

1.7. Висновки

У даному Розділі розглянуті основні класичні та сучасні підходи до теоретичного вивчення ефективної комплексної проникності макроскопічно однорідних та ізотропних систем у квазістатичному наближенні. Зазначено, що класична теорія перколяції та чисельні методи хоч й дуже розвинуті, але потребують уточнень, введення допоміжних параметрів, та достатніх комп'ютерних потужностей для коректного аналізу реальних систем. Класичні підходи та їх різноманітні модифікації є насамперед одночастинковими підходами, та часто не беруть до уваги основні ефекти, що грають роль в тій чи іншій системі. Теорія сильних флуктуацій на даний момент є одним з найрозвинутіших підходів, але вона передбачає мікроскопічний підхід до задачі, тобто розрахунок багаточастинкових кореляційних вкладів (що будуть ускладнюватись в рамках моделі ядро-оболонка), та електродинамічна гомогенізація системи обґрунтована лише математично без фізичних підстав. Тому для подальшого аналізу був вибраний метод компактних груп неоднорідностей через те, що він є 1) багаточастинковим у довгохвильовому наближенні, 2) дуже гнучким в сенсі моделювання системи, що дозволяє легко використати модель ядро-оболонка для взяття до уваги міжфазних ефектів, як вже було зазначено у Вступі, 3) дозволяє визначити електричну гомогенізацію спираючись на фізичні основи.

РОЗДІЛ 2
ТЕОРЕТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ МОДЕЛІ ТВЕРДЕ ЯДРО–ПРОНИКНА ОБОЛОНКА В РАМКАХ МКГ ДЛЯ КВАЗІСТАТИЧНОЇ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ НЕВПОРЯДКОВАНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

В даному Розділі описується застосування теорії МКГ до аналізу низькочастотної комплексної діелектричної проникності невпорядкованих дисперсних систем зі сферичними частинками типу ядро-оболонка. Зокрема, приводиться переформулювання МКГ у низькочастотному наближенні для провідних систем. Далі знаходиться тип електродинамічної гомогенізації згідно з граничних умов на межі розділу гомогенізованої та негомогенізованої систем. Після цього моделюється профіль провідності системи для моделі однорідної оболонки, що потім узагальнюється на випадок радіально неоднорідного шару. Та нарешті ми отримаємо загальний результат для квазістатичних ефективних провідності та проникності системи.

2.1. Узагальнення МКГ для квазістатичної комплексної діелектричної проникності

Розглянемо статистично однорідну та ізотропну дисперсну систему $\mathcal{D}$, з компонентами, що мають ненульову провідність, у квазістатичному наближенні[1]. У цьому наближенні комплексну діелектрична проникність записується у вигляді

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon + i\,\frac{4\pi\sigma}{\omega}, \tag{2.1}$$

де ε, σ – відповідно, низькочастотні дійсна частина діелектричної проникності та провідність; символ “хатки” над символом позначає комплексність коефіцієнта.

[1]Розглядається частота тестуючого поля ω достатньо мала, щоб вкладами діелектричних втрат можна було знехтувати.

Щоб уникнути точок неаналітичності, пов'язаними з граничним переходом $\omega \to 0$ при аналізі квазістатичного лінійного відгуку системи, зручніше користуватися комплексною провідністю $\hat{\sigma}$, що пов'язана з $\hat{\varepsilon}$ наступним чином [73]:

$$\hat{\sigma} = -i\,\frac{\omega}{4\pi}\,\hat{\varepsilon} = \sigma - i\,\frac{\omega}{4\pi}\,\varepsilon. \tag{2.2}$$

Цей зв'язок знаходиться при розгляданні макроскопічних рівнянь Максвелла

$$\operatorname{div}\mathbf{D} = 4\pi\rho, \quad \operatorname{div}\mathbf{H} = 0, \tag{2.3}$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = i\frac{\omega}{\mathrm{c}}\mathbf{H}, \quad \operatorname{rot}\mathbf{H} = \frac{4\pi}{\mathrm{c}}\,\mathbf{J} - i\frac{\omega}{\mathrm{c}}\mathbf{D}, \tag{2.4}$$

та рівняння неперервності

$$-\,i\omega\rho + \operatorname{div}\mathbf{j} = 0, \tag{2.5}$$

де всі рівняння записані в Фур'є-представленні за часом; $\mathbf{E}$, $\mathbf{D}$, $\mathbf{H}$ та $\mathbf{j}$ – вектори напруженості та індукції електричного поля, вектор індукції магнітного поля та вектор щільності струму в дисперсній системі; ρ – щільність вільних зарядів; c – швидкість світла в вакуумі. Розглядаючи лише лінійний відгук системи

$$\mathbf{D} = \varepsilon\,\mathbf{E}, \quad \mathbf{j} = \sigma\,\mathbf{E}, \tag{2.6}$$

де $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{r})$, $\sigma = \sigma(\mathbf{r})$ – локальні значення проникності та провідності, відповідно, та використовуючи (2.5) й перше рівняння в (2.3), знайдемо наступне співвідношення для щільності комплексного струму в системі $\mathbf{J}$:

$$\operatorname{div}\mathbf{J} = 0, \qquad \mathbf{J} = \hat{\sigma}\,\mathbf{E} = -i\frac{\omega}{4\pi}\,\hat{\varepsilon}\,\mathbf{E}. \tag{2.7}$$

Співвідношення (2.7) можна також знайти використовуючи (2.6) та друге рівняння у (2.4).

Задача полягає в знаходженні ефективної квазістатичної комплексної провідності $\hat{\sigma}_{\mathrm{eff}}$ (чи проникності $\hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}$, в рамках співвідношення (2.2)) системи $\mathcal{D}$. Будемо її шукати як коефіцієнт пропорційності між середніми щільністю комплексного струму $\langle\mathbf{J}\rangle$ та напруженістю електричного поля $\langle\mathbf{E}\rangle$:

$$\langle\mathbf{J}(\mathbf{r})\rangle = -i\frac{\omega}{4\pi}\langle\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle = -i\frac{\omega}{4\pi}\hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}\langle\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle, \tag{2.8}$$

де $\mathbf{J}(\mathbf{r})$, $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ та $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ є локальними значеннями, відповідно, щільності комплексного струму, напруженості електричного поля та комплексної діелектричної проникності в системі; кутові дужки відповідають за статистичне усереднення. Переходячи до границі $\omega \to 0$ (2.8) зводиться до класичного закону Ома для неоднорідних систем:

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \sigma(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \sigma_{\mathrm{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle. \tag{2.9}$$

Для знаходження середніх $\langle \mathbf{J} \rangle$ та $\langle \mathbf{E} \rangle$ у квазістатичному наближенні в рамках МКГ будемо розглядати допоміжну систему $\mathcal{S}$, що складається з реальної системи $\mathcal{D}$, яка розташована у деякій однорідній матриці $\mathcal{M}$ з поки що невідомою проникністю $\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}$. В рамках МКГ вважається, що у довгохвильовому наближенні відгук $\mathcal{S}$ еквівалентний відгуку $\mathcal{D}$ [4, 7], тобто $\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}$ є параметр електродинамічної гомогенізації системи. Сама ж система $\mathcal{S}$ розглядається як сукупність областей (компактних груп) з лінійними розмірами d, набагато меньшими за довжину хвилі λ в системі, але досить великими, щоб мати властивості всієї $\mathcal{S}$. Тоді локальне значення комплексної проникності можна записати наступним чином:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}} + \delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}), \tag{2.10}$$

де $\delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ – частково гладка функція локальних відхилень проникності, викликаних компактною групою у точці $\mathbf{r}$.

Середні поля знаходяться як довгохвильове наближення рішення рівняння розповсюдження електромагнитної хвилі в $\mathcal{S}$ [1, 7]. Це рівняння формально співпадає з (1.23) та може бути отримано з (2.4), беручи ротор від першого рівняння та підставляючи до нього друге:

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \mathrm{grad}\,\mathrm{div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2 \hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2 \delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}), \tag{2.11}$$

що може бути записано в еквівалентній інтегральній формі:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int\limits_V d\mathbf{r}'\, \mathrm{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}')\, \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \tag{2.12}$$

Тут: $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{kr}}$; $\mathbf{E}_0$, $\mathbf{k} = \sqrt{\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}}\, \mathbf{k}_0$ $(\mathrm{Im} \sqrt{\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}} \geqslant 0)$ – відповідно, амплітуда та хвильовий вектор падуючої хвилі в $\mathcal{M}$; T – тензор Гріна (пропагатор) рівняння

(2.11), що має вигляд (1.25). Далі буде зручно скористатися наступним записом (1.25):

$$\widetilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \widetilde{T}^{(1)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \widetilde{T}^{(2)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \widetilde{T}^{(3)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{3k^2}\delta_{\alpha\beta}\delta(\mathbf{r})\, e^{ikr} + \\ + \frac{1}{4\pi k^2}\left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2}\right)(\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta)\; e^{ikr} - \frac{1}{4\pi r}(\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta)\; e^{ikr}, \tag{2.13}$$

де $e_\alpha = r_\alpha / r$ – нормовані компоненти радіус-вектору $\mathbf{r}$; $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера; $\delta(\mathbf{r})$ – дельта-функція Дірака.

Ітераційне рішення цього рівняння має наступний вигляд:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^{\infty} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}), \tag{2.14}$$

де

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = (-k_0)^{2s} \int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 \ldots \int_V d\mathbf{r}_s \mathrm{T}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|)\mathrm{T}(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|) \ldots \mathrm{T}(|\mathbf{r}_{s-1}-\mathbf{r}_s|)\delta\varepsilon(\mathbf{r}_1)\delta\varepsilon(\mathbf{r}_2) \ldots \delta$$

Підставляючи (1.25) в (2.12), s-ий вклад в ітераційного рішення (2.14) прийме вигляд

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_s^{(1)} + \mathbf{E}_s^{(1,2)} + \mathbf{E}_s^{(1,2,3)}, \tag{2.15}$$

де перший доданок включає лише $\widetilde{\mathrm{T}}^{(1)}$, другий – $\widetilde{\mathrm{T}}^{(1)}$ і $\widetilde{\mathrm{T}}^{(2)}$, третій – всі три вклади.

Статистичне середнє цього виразу зводиться до інтегрування за об'ємом всієї системи за рахунок ергодичної гіпотези [16, 74] для макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем. Другий доданок $\langle \mathbf{E}_s^{(1,2)} \rangle$ зануляється за рахунок особливості функціональної форми його кутової частини та макроскопічної однорідності та ізотропності досліджуваних систем [1, 7, 8]. Можна показати [1, 7], що останній доданок (2.15) дає вклад за модулем не більший ніж $(|\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}| k_0^2 L^3/d)^s$ (за умовою, що вкладами діелектричних втрат можна знехтувати), де L – лінійний розмір системи та d – характерний розмір компактної групи. Цей вираз можна зробити скільки завгодно малим шляхом відповідного вибору ω, при умові скінчених розмірів L. Такий вибір ω гарантує відсутність вкладів у $\langle \mathbf{E} \rangle$, що залежать від ω, що узгоджується з вибором форми запису (2.1) для комплексних проникностей.

Таким чином, переходячи до квазістатичного наближення $\omega \to 0$, розрахунок середнього електричного поля та комплексного струму зводиться до усереднення за об'ємом ітераційного ряду, що складається лише з сингулярних доданків, після інтегрування яких вирази для полів можна записати наступним чином:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left[1 + \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle\right] \mathbf{E}_0; \tag{2.16}$$

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i\frac{\omega \hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}}{4\pi} \left[1 - 2\langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle\right] \mathbf{E}_0, \tag{2.17}$$

де

$$\hat{Q}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}}\right)^s (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s. \tag{2.18}$$

Можна показати [7], що цей ряд є асимптотичним у наступному плані.

Якщо одразу перейти до границі $\omega \to 0$, залишаючи лише перші порядки за ω, вираз для компонентів пропагатора (2.13) можна переписати:

$$\lim_{\omega \to 0} k_0^2 \hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}} \widetilde{T}_{\alpha\beta} = \tau_{\alpha\beta}^{(1)} + \tau_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{3}\delta(\mathbf{r})\delta_{\alpha\beta} + \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta}{4\pi r^3}. \tag{2.19}$$

Підставляючи цей вираз до (2.12), роблячи прості алгебраїчні маніпуляції та статистично усереднюючи, з урахуванням $\omega \to 0$ отримаємо наступні вирази для середніх полів:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{3\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}}{3\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}} + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})} \right\rangle \mathbf{E}_0 - 3 \int\limits_V d\mathbf{r}' \tau^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}')}{3\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}} + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle, \tag{2.20}$$

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i\frac{\omega}{4\pi}\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}} \left[1 + 2\left\langle \frac{\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})}{3\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}} + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})} \right\rangle\right] \mathbf{E}_0 + i\frac{3}{4\pi} \int\limits_V d\mathbf{r}' \tau^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\omega\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}')}{3\hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}} + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle. \tag{2.21}$$

Для макроскопічно однорідних та ізотропних систем статистичні середні залежать лише від $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Тому, знову ж таки, зважаючи на форму кутової частини $\tau_{\alpha\beta}^{(2)}$, інтеграли в (2.20) та (2.21) зануляються. Використовуючи (2.20), (2.21) разом з (2.8), отримуємо рівняння (2.16) та (2.17), де $\hat{Q}$ визначається як:

$$\hat{Q}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})}{3\varepsilon_{\mathrm{f}} + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})}. \tag{2.22}$$

Розклавши в ряд Маклорена праву частину цього рівняння за $\delta\hat{\varepsilon}$ отримаємо вираз (2.18).

Підставляючи вирази для середніх полів (2.16), (2.17) до (2.8) отримаємо наступне рівняння для ε_{eff}, що залежить лише від $\hat{\varepsilon}_{\text{f}}$ та $\delta\hat{\varepsilon}$:

$$\langle\hat{Q}\rangle = \frac{\hat{\varepsilon}_{\text{f}} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{f}} + \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}. \tag{2.23}$$

2.2. Вибір електродинамічної гомогенізації

Можна показати, що за умовою, коли вкладами діелектричних втрат можна знехтувати, тобто з точністю до другого порядку за ω в розкладі комплексної провідності, сумісною з МКГ є гомогенізація типу Бруггемана $\hat{\varepsilon}_{\text{f}} = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ [7]. Дійсно, згадаємо граничні умови для нормальних компонент комплексних полів на границі розділу двох матеріалів [75], допоміжної матриці $\mathcal{M}$ та гомогенізованим середовищем:

$$\hat{\varepsilon}_{\text{f}}\mathbf{E}_0 = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}\langle\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle. \tag{2.24}$$

Користуючись цією рівністю та виразом (2.16), отримаємо

$$\langle\hat{Q}\rangle = \frac{\hat{\varepsilon}_{\text{f}} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}, \tag{2.25}$$

що разом з (2.23) дає рівняння для заходження $\hat{\varepsilon}_{\text{f}}$ та $\hat{\varepsilon}_{\text{f}}$. Відкидаючи фізично непослідовний розв'язок $\hat{\varepsilon}_{\text{f}} = 0$, отримуємо

$$\hat{\varepsilon}_{\text{f}} = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}; \tag{2.26}$$

$$\langle\hat{Q}(\mathbf{r})\rangle = 0. \tag{2.27}$$

Ця рівність, як вже було зазначено, може бути отримана окремо для дійсної та уявної частин використовуючи теорему Хашіна-Штрікмана [65] в рамках МКГ, як було зроблено в роботі [4], розглядаючи крім чисто діелектричних систем провідні системи, будуючи функціонал $U_{\mathbf{T}}$ від $\mathbf{T} = \mathbf{j} - \sigma_{\text{f}}\mathbf{E}$, та трактуючи його стаціонарне значення за Джоулеві втрати $U^s_{\mathbf{T}} = \langle\mathbf{E}\rangle\langle\mathbf{j}\rangle V/8\pi$.

Рівняння (2.27) є точним у наближенні $\omega \to 0$. Моделюючи $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ для відповідних мікроструктур, та підсумовуючи ряди (2.18) отримуємо явний вигляд

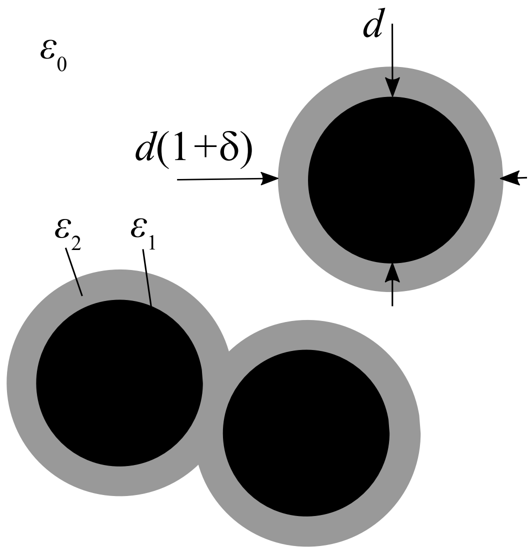


Рис. 2.1: Схематичне зображення моделі ядро-оболонка: чорні області – непроникні ядра; сірі – проникна оболонка; біла область – матриця.

рівняння для $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$. Але функціональна форма $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ не фіксована; в залежності від її вигляду ми можемо отримати ту чи іншу модель (наприклад, СМБ або АМБ). Модель ядро-оболонка буде розвинена в рамках симетричного підходу через те, що він не робить додаткових припущень щодо моделювання компонентів, може бути застосований для всієї концентраційної області та, як буде показано у Розділі 5, є більш послідовним ніж асиметричний диференціальний підхід.

2.3. Модель ядро-оболонка

Розглянемо макроскопічно однорідну та ізотропну систему сферичних частинок, що знаходяться в однорідній матриці з проникністю $\hat{\varepsilon}_0$ (див. рис. 2.1). Кожна частинка складається з твердого (непроникного) ядра радіусом $R_1 = d/2$ та проникністю $\hat{\varepsilon}_1$, покритого електрично однорідною концентричною проникною оболонкою із зовнішнім радіусом $R_2 = R_1(1+\delta)$ та проникністю $\hat{\varepsilon}_2$. Всі проникності комплексні та мають форму (2.1).

Локальне значення проникності $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ такої моделі можна подати у вигляді ступінчатої функції, що залежить від відстані $l = \min\limits_{1\leqslant a\leqslant N} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|$ від даної точки $\mathbf{r}$ до найближчої частинки:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\varepsilon}_0, & l > R_2 \\ \hat{\varepsilon}_1, & l < R_1 \\ \hat{\varepsilon}_2, & R_1 < l < R_2. \end{cases} \tag{2.28}$$

Користуючись цим виразом, $\delta\hat{\varepsilon}$ можна записати в термінах характеристичних функцій відповідних областей:

$$\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = (1 - \tilde{\chi}_2(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_0 + \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta\hat{\varepsilon}_1 + (\tilde{\chi}_2(\mathbf{r}) - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_2, \tag{2.29}$$

де $\Delta\hat{\varepsilon}_j = [\hat{\varepsilon}_j - \hat{\varepsilon}_\mathrm{f}]$ $(j = \{0, 1, 2\})$; $\tilde{\chi}_1$ та $\tilde{\chi}_2$ – характеристичні функції, відповідно, всіх ядер (всієї чорної області на рис. 2.1) та частинок разом з їх оболонками (всі чорні та сірі області). Зазначимо, що для цих функцій виконується рівність $\tilde{\chi}_1\tilde{\chi}_2 = \tilde{\chi}_1$.

Явний вид $\tilde{\chi}_1$ для непроникних ядер має форму (1.52). Явний вигляд $\tilde{\chi}_2$ можна записати використовуючи одночастинкові характеристичні функції $\chi_2^{(a)}$ області a-ої частинки, що складається з області ядра та його оболонки [7, 76]:

$$\tilde{\chi}_2(\mathbf{r}) = 1 - \prod_{a=1}^{N}\left(1 - \chi_2^{(a)}(\mathbf{r})\right) = \sum_{a=1}^{N}\chi_2^{(a)}(\mathbf{r}) - \sum_{a<b}\chi_2^{(a)}(\mathbf{r})\chi_2^{(b)}(\mathbf{r}) + \sum_{a<b<c}\chi_2^{(a)}(\mathbf{r})\chi_2^{(b)}(\mathbf{r})\chi_2^{(c)}(\mathbf{r}) - \tag{2.30}$$

Використовуючи властивості цих характеристичних функцій, моменти $\delta\hat{\varepsilon}$ можна записати у наступному вигляді:

$$\langle(\delta\hat{\varepsilon})^s\rangle = (1 - \phi)(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + (\phi - c)(\Delta\hat{\varepsilon}_2)^s, \tag{2.31}$$

де

$$\phi = \langle\tilde{\chi}_2(\mathbf{r})\rangle = N\langle\chi_2^{(1)}(\mathbf{r})\rangle - \frac{N(N-1)}{2}\langle\chi_2^{(1)}(\mathbf{r})\chi_2^{(2)}(\mathbf{r})\rangle + ... \tag{2.32}$$

є об'ємною концентрацією всіх частинок разом з їх оболонками. Задля розрахунку ϕ для обраної моделі потрібно знати багаточастинкові функції розподілу $F_n(\mathbf{r}; \mathbf{r}^n)$ $(\mathbf{r}^n \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_n\})$ для відповідної мікроструктури.

Для обраної нами моделі системи сферичних частинок з вільно проникною оболонкою та твердими ядрами у статистичній рівновазі (див. рис. 2.1) треба брати функції розподілу, що відповідають системі твердих частинок з радіусом

R_1 [77, 78]. Розрахунок функції ϕ можна дуже спростити, якщо скористатися суперпозиційним наближенням Кірквуда, в рамках якого всіма незвідними вкладами вище другого порядку нехтують. У цьому наближенні ϕ для сферичних частинок матиме наступний вигляд ($\psi = (1+\delta)^{-3}$, $\phi_t = c/\psi$) [79]:

$$\begin{aligned}\phi(c,\delta) &= 1-(1-c)\exp\left[-\frac{(1-\psi)\phi_t}{1-c}\right]\times \\ &\times\exp\left[-\frac{3c\phi_t}{2(1-c)^3}\left(2-3\psi^{1/3}+\psi-c\left(3\psi^{1/3}-6\psi^{2/3}+3\psi\right)\right)\right] \qquad (2.33)\end{aligned}$$

Цей результат добре узгоджується з розрахунками методами Монте-Карло [80], а для товщин $\delta < [(\cos\pi/6)^{-1}-1] \approx 0.16$ стає строгим через те, що для них неможливі перекриття трьох та більше оболонок, тож незвідні кореляційні вклади порядків $n > 2$ зануляються.

2.3.1. Узагальнення на електрично неоднорідні оболонки

Розвинений підхід легко узагальнити на випадок електрично неоднорідних радіально-симетричних оболонок з кусково-гладким профілем $\hat{\varepsilon}_2(r)$. Розглянемо спершу випадок системи частинок типу ядро-оболонка, аналогічний розглянутому у попередньому підрозділі, але тепер ядро буде оточено M концентричними оболонками (див. рис. 2.2). Кожна m-а оболонка ($1 \leqslant m \leqslant M$) має зовнішній радіус $R_{2,m} = R_1(1+\delta_m)$ ($R_{2,m-1} < R_{2,m}$) та проникність $\hat{\varepsilon}_{2,m}$. Правило перекриття оболонок таке ж саме, що й у попередньому випадку, тому локальне значення проникності можна записати у наступному вигляді, використовуючи те ж саме означення l:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\varepsilon}_0, & l > R_{2,M} \\ \hat{\varepsilon}_1, & l < R_1 \\ \hat{\varepsilon}_{2,1}, & R_1 < l < R_{2,1} \\ \hat{\varepsilon}_{2,m}, & R_{2,m-1} < l < R_{2,m},\ 2 \leqslant m \leqslant M \end{cases} \qquad (2.34)$$

Нехай $\chi_{2,m}^{(a)}$ – характеристична функція області, що складається з області ядра a-ої частинки та всіх областей його перших m оболонок. Тоді характеристична

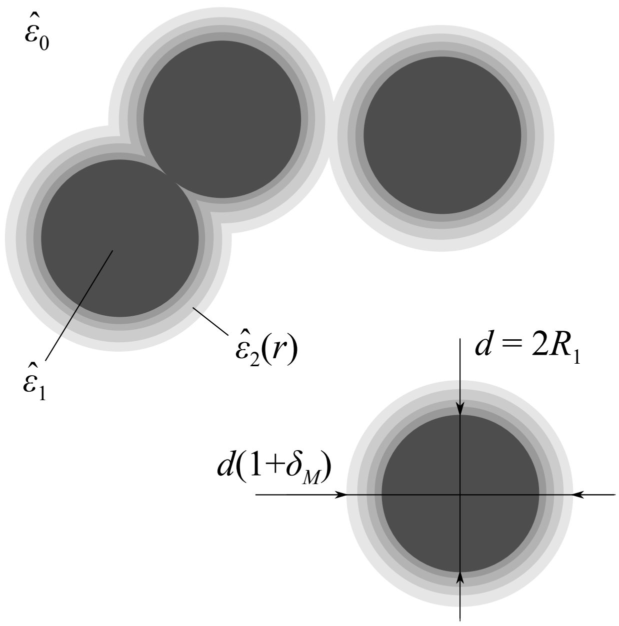


Рис. 2.2: Схематичне зображення моделі M-оболонок. Білі області – матриця; темні – непроникні ядра; сірі концентричні області – M оболонок навколо кожного ядра.

функція всіх таких областей $\tilde{\chi}_{2,m}$ матиме вигляд аналогічний (2.30):

$$\tilde{\chi}_{2,m}(\mathbf{r}) = 1 - \prod_{a=1}^{N} \left(1 - \chi_{2,m}^{(a)}(\mathbf{r})\right). \tag{2.35}$$

Для цих функцій виконуються тотожності: (1) $\tilde{\chi}_{2,m}\tilde{\chi}_1 = \tilde{\chi}_1$; (2) $\tilde{\chi}_{2,l}\tilde{\chi}_{2,m} = \tilde{\chi}_{2,\min(l,m)}$. Використовуючи функції (2.35), перепишемо вираз (2.34) в термінах $\delta\hat{\varepsilon}$:

$$\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = (1-\tilde{\chi}_{2,M}(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_0+\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta\hat{\varepsilon}_1+(\tilde{\chi}_{2,1}(\mathbf{r})-\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_{2,1}+\sum_{m=2}^{M}(\tilde{\chi}_{2,m}(\mathbf{r})-\tilde{\chi}_{2,m-1}(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m} \tag{2.36}$$

де $\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m} = [\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}]$. Користуючись властивостями характеристичних функцій відповідних областей, моменти $\delta\hat{\varepsilon}$ можна записати у наступному вигляді:

$$\langle(\delta\hat{\varepsilon})^s\rangle = (1-\phi(c,\delta))(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + \sum_{m=1}^{M}(\phi(c,\delta_m)-\phi(c,\delta_{m-1}))(\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m})^s, \tag{2.37}$$

де було введено позначення $\delta_0 = 0$ ($\phi(c,\delta_0) = c$), та $\phi(c,\delta_m) \equiv \langle\tilde{\chi}_{2,m}(\mathbf{r})\rangle$ – об'ємна концентрація областей всіх ядер разом з їх першими m найближчими оболонками, що для сферичних частинок дається виразом (2.33) при $\delta = \delta_m$. Нарешті переходячи до границь $M \to \infty$, $|\delta_{2,m} - \delta_{2,m-1}| \to 0$, ($\delta_M = \mathrm{const}$) та вимагаючи, щоб

$\phi(c,\delta)$ була диференційована за δ, для систем частинок з кусково-гладкої функції профілю оболонки $\hat{\varepsilon}_2(r)$ отримуємо:

$$\langle(\delta\hat{\varepsilon})^s\rangle = (1-\phi(c,\delta))(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + \int_0^{\delta_m} \frac{\partial\phi(c,u)}{\partial u}(\Delta\hat{\varepsilon}_2(u))^s\,du, \tag{2.38}$$

де $\Delta\hat{\varepsilon}_2(u)$ є функція $\hat{\varepsilon}_2(r) - \hat{\varepsilon}_{\mathrm{f}}$, що виражена в термінах змінної $u = (r-R_1)/R_1$, а δ_M відповідає зовнішній границі оболонки. Для однорідної оболонки ($\Delta\hat{\varepsilon}_2(u) = \mathrm{const}$) вираз (2.38) одразу зводиться до (2.31) при $\delta = \delta_M = \delta_1$.

2.4. Основні теоретичні результати

Для знаходження остаточного рівняння для $\hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}$ потрібно підставити вираз для моментів $\delta\hat{\varepsilon}$ для відповідної моделі до (2.27) з урахуванням (2.26) та підсумувати отриманий ряд. Так для моделі з однорідними оболонками (2.31) отримаємо:

$$(1-\phi)\frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c\frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + (\phi - c)\frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}} + \hat{\varepsilon}_2} = 0; \tag{2.39}$$

для моделі з неоднорідними оболонками (2.38):

$$(1-\phi)\frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c\frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial\phi(c,u)}{\partial u}\frac{\hat{\varepsilon}_2(u) - \hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}} + \hat{\varepsilon}_2(u)}du = 0. \tag{2.40}$$

Зазначимо, що форма частинок грала роль лише на етапі вибору їх статистичного розподілу, тобто вибору функції ϕ; в загальному випадку, результати (2.39) та (2.40) можуть бути застосовані до будь-яких багатофазних макроскопічно однорідних та ізотропних систем у довгохвильовому наближенні, відповідним чином вибираючи функцію ϕ.

Через те, що, за визначенням моделі, $\hat{\varepsilon}_{\mathrm{eff}}$ шукається у формі (2.1), ці рівняння можна спростити користуючись методами теорії збурень, а саме залишаючи лише перші порядки за ω. Таким чином, комплексні рівняння (2.39) та (2.40) зведуться до систем дійсних рівнянь для ефективних квазістатичних провідності σ_{eff} та діелектричної проникності $\varepsilon_{\mathrm{eff}}$, відповідно:

$$(1-\phi)\frac{\sigma_0 - \sigma_{\mathrm{eff}}}{2\sigma_{\mathrm{eff}} + \sigma_0} + c\frac{\sigma_1 - \sigma_{\mathrm{eff}}}{2\sigma_{\mathrm{eff}} + \sigma_1} + (\phi - c)\frac{\sigma_2 - \sigma_{\mathrm{eff}}}{2\sigma_{\mathrm{eff}} + \sigma_2} = 0, \tag{2.41a}$$

$$(1-\phi)\frac{\varepsilon_0\sigma_{\text{eff}}-\varepsilon_{\text{eff}}\sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_0)^2}+c\frac{\varepsilon_1\sigma_{\text{eff}}-\varepsilon_{\text{eff}}\sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_1)^2}+(\phi-c)\frac{\varepsilon_2\sigma_{\text{eff}}-\varepsilon_{\text{eff}}\sigma_2}{(2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_2)^2}=0. \tag{2.41б}$$

$$(1-\phi)\frac{\sigma_0-\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_0}+c\frac{\sigma_1-\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_1}+\int\limits_0^{\delta_M}\frac{\partial\phi(c,u)}{\partial u}\frac{\sigma_2(u)-\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_2(u)}du=0, \tag{2.42а}$$

$$(1-\phi)\frac{\varepsilon_0\sigma_{\text{eff}}-\varepsilon_{\text{eff}}\sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_0)^2}+c\frac{\varepsilon_1\sigma_{\text{eff}}-\varepsilon_{\text{eff}}\sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_1)^2}+\int\limits_0^{\delta_M}\frac{\partial\phi(c,u)}{\partial u}\frac{\varepsilon_2(u)\sigma_{\text{eff}}-\varepsilon_{\text{eff}}\sigma_2(u)}{(2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_2(u))^2}du=0. \tag{2.42б}$$

Такий розклад можливий лише за умов

$$|\sigma_i-\sigma_{\text{eff}}|\gg\epsilon_0\omega(\varepsilon_i+2\varepsilon_{\text{eff}}) \tag{2.43}$$

для всіх складових системи ($i=0,1,2$). За інших умов рівняння (2.41а) та (2.42а) треба трактувати як рівняння на знаходження ефективної статичної провідності системи, а рівняння (2.41б) та (2.42б) для квазістатичної проникності вже не є вірними. Для провідних систем на достатньо малих частотах, з якими ми будемо працювати, можна вважати, що (2.43) виконуються.

Загальний розв'язок рівняння (2.39) робиться за допомогою формул Кардано, а (2.40) – тільки використовуючи спеціальний вигляд $\hat{\varepsilon}_2(u)$, однак аналіз основних характеристик моделі більш практично робити для окремих класів систем.

2.5. Висновки

В даному Розділі МКГ був узагальнений на випадок провідних систем в квазістатичному наближенні, тобто на частотах коли можна знехтувати вкладами діелектричних втрат. МКГ було застосовано для розвинення теорії знаходження ефективної квазістатичної комплексної діелектричної проникності немагнітних макроскопічно однорідних та ізотропних систем сферичних частинок типу тверде-ядро–проникна-оболонка. Оболонка в загальному випадку має радіально-симетричний неоднорідний профіль електричної провідності. Запропоновано фізично обґрунтований метод знаходження типу електричної гомогенізації системи.

В рамках цього методу показано, що єдиним сумісним типом гомогенізації в рамках МКГ є гомогенізація типу ефективного середовища Бругемана. На основі цих результатів отримані рівняння для знаходження ефективної комплексної проникності систем з електрично однорідними та неоднорідними оболонками. Ці результати зведені до систем дійсних рівнянь на ефективні квазістатичні провідності та проникності відповідних систем.

Показано, що в рамках МКГ тільки функція ϕ відповідає за форму частинок, тож загальний результат може бути застосовано для будь-яких макроскопічно однорідних та ізотропних систем у вибраному частотному діапазоні, вибираючи відповідним чином ϕ.

РОЗДІЛ 3
СИСТЕМИ ТИПУ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

В даному розділі розроблена модель застосовується та аналізується для невпорядкованих систем типу композитних електролітів на неорганічній та полімерній основі. Характерною властивістю цих систем є наявність навколо дисперсної фази областей, що мають велику провідність у порівнянні з іншими компонентами системи. В рамках розробленої моделі ці області моделюються проникними оболонками навколо ядер частинок дисперсної фази. Спершу, теорія тестується у порівнянні з числовим результатами методу RRN для моделей електрично однорідного та неоднорідного профілів для того, щоб показати застосовність теорії. Після цього модель застосовується до опису відомих результатів з провідності реальних композитних електролітів.

3.1. Модель ядро-оболонка для систем типу композитних електролітів

Як вже було сказано у Вступі, композитні електроліти, з точки зору електроспектроскопії структури системи, відрізняються від звичайних композитних систем тим, що провідність оболонок, які формуються в процесі створення зразка, набагато вища за провідності ядра та матриці ($\sigma_1 \ll \sigma_0 \ll \sigma_2$). Крім цього, провідність ядер у багатьох випадках є найнижчою, за рахунок можливих змін провідності матриці. Завдяки цьому такі системи мають нетривіальну поведінку ефективної провідності: остання спочатку зростає, досягаючи насичення, а потім спадає. Зростання провідності може бути пов'язано з ростом об'ємної долі провідної компоненти та можливими змінами провідності матриці; спад – із зменшенням об'ємної долі провідних компонент за рахунок збільшення концентрації непровідних ядер.

Для аналізу основних характеристик концентраційної поведінки ефективної провідності таких систем розглянемо найпростішу модель композиту з однорідною оболонкою (2.41a), яка в рамках вказаної нерівності для композитних електролітів спроститься, та переходячи до границі $\sigma_1 \to 0$ запишеться у вигляді:

$$4\sigma_{\text{eff}}^3 - \frac{2}{3}\left[\left(\frac{2}{3} - \phi\right)\sigma_0 + \left(\phi - c - \frac{1}{3}\right)\sigma_2\right]\sigma_{\text{eff}}^2 - (2 - 3c)\sigma_0\sigma_2\sigma_{\text{eff}} = 0. \tag{3.1}$$

Нетривіальне фізично змістовне рішення цього рівняння буде мати вигляд:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{3}{4}\left(A + \sqrt{A^2 + B}\right), \tag{3.2}$$

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

Поріг перколяції знаходиться стандартним чином: переходячи до границі $\sigma_0 \to 0$, видно що ненульова провідність досягається за умови

$$\phi(c, \delta) - c = \frac{1}{3}. \tag{3.3}$$

Як буде показано далі, ця умова істотно відрізняється від умови положення порогу перколяції в композитних системах з $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_0$ (4.2) через те, що об'ємна концентрація оболонок $(\phi - c)$ має максимум, як буде показано далі, тож в залежності від δ, (3.3) може мати щонайбільш два корені: перший $c_c^{(1)}$ відповідає порогу перколяції за рахунок формування перколяційного кластера з проникних оболонок, а другий $c_c^{(2)}$ – повному блокуванню цього кластеру за рахунок непровідних ядер частинок. Мінімальне значення δ_{min}, що необхідне для існування хоча б одного кореня знаходиться як рішення наступного рівняння:

За рахунок того, що поблизу максимуму ефективної провідності $\sigma_{\text{eff}} \gg \sigma_0$, виходячи з (3.2) легко показати, що умови максимуму σ_{eff}

$$\frac{\partial \sigma_{\text{eff}}(c_{max}, \delta)}{\partial c_{max}} = 1; \quad \frac{\partial^2 \sigma_{\text{eff}}(c_{max}, \delta)}{\partial c_{max}^2} < 0$$

зводиться до умов (**??**). Критичні індекси перколяції в таких системах зазвичай не вивчаються, тож ми не будемо їх розглядати.

Щоб уникнути урахування експериментальних похибок спочатку модель тестувалася у порівнянні з результатами числових експериментів алгоритму RRN (Random Resistor Network).

Таблиця 3.1

Значення провідності відповідних компонент системи в С/см, що використовувались в числових експериментах RRN [81–83].

Експерименти	σ_0	σ_1	σ_2	$\sigma'_{\min}$	$\sigma'_{\max}$
[81, 83]	1×10^{-8}	1×10^{-12}	1×10^{-4}		
[82]	1×10^{-8}	1×10^{-12}		1×10^{-6}	1×10^{-4}

3.2. Тестування теорії на числових результатах RRN

Алгоритм RRN [81–83] складається з трьох кроків.

В рамках алгоритму RRN, були розглянуті системи типу композитних електролітів, що складалися з непроникних куль (ядер) та їх концентричних проникних оболонок. Вивчалися залежності провідності таких систем від об'ємної концентрації ядер при різних товщинах оболонок для двох типів моделей: модель з електрично однорідними оболонками [81, 83] та модель з неоднорідними оболонками, де провідність залежить від відстані до поверхні ядра за Гаусовим законом [82]. Використані параметри підсумовані в Таблиці 3.1.

Щоб протестувати розвинуту теорію на результатах цих симуляцій треба спочатку врахувати особливості апроксимації реальної системи вибраним алгоритмом. Для цього спершу аналізується та перевіряється метод апроксимації неперервної системи куль дискретною системою комірок, а потім, з урахуванням знайдених результатів, проводиться тестування моделі.

3.2.1. Відображення неперервної моделі на її дискретний аналог

Можна помітити, що в рамках алгоритму RRN при заданій абсолютній товщині оболонок t відносна товщина δ після апроксимації змінюється (за умовою, що об'ємна концентрація ядер c зберігається: $c = c'$). Дійсно, розглянемо N сферичних кульок з радіусом $a/2$ 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

$c = c' = a'^3 N/V$ потрібно, щоб $a' = (\pi/6)^{1/3} a$. Відповідно, відносна товщина після апроксимації $\delta' = 2t/a'$ буде дорівнювати

$$\delta' = K^{-1}\delta, \tag{3.4}$$

де, у даному випадку, $K = k \equiv (\pi/6)^{1/3} \approx 0.806$. Вважаючи параметр K підгінним, можна узагальнити (3.4) 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:

$$k \leqslant K \lesssim 1.241\, k.$$

Відзначимо, що в числових експериментах [81–83], що розглядалися в даній роботі, $a = 0.5$ мкм, тож відхилення K від одиниці повинні бути помітними.

Результати застосування рівнянь (2.33) та (3.4) до результатів з об'ємної концентрації ядер та оболонок після апроксимацій RRN [83] моделі з однорідними оболонками при різних c представлені на рис. 3.1 (неперервні лінії – найкращі результати обробки). Найбільша середньоквадратична похибка представлених найкращих обробок була отримана для даних залежності $(\phi - c)$ при $d = 7$ мкм, $K = 1.13\, k \approx 0.91$, та дорівнювала ≈ 0.014. Також зазначимо, що знайдені значення K лежать близько до наведених вище оцінок.

3.2.2. Порівняння з числовими даними з провідності

Спираючись на отриманий результат ми можемо приступити до тестування рівняння (2.41a) для провідності систем частинок з однорідними оболонками на даних симуляцій RRN [83]. При цьому результат (2.41a) можна використовувати, спираючись як на аналітичний вигляд (рівняння (2.33), (3.4)), так і на експериментальні дані залежності $(\phi - c)$ від c.

Отримані таким чином результати, разом з результатами симуляцій [83] представлені на рис. 3.2. При $c \gtrsim 0.07$ дані дуже добре узгоджуються з теорією (максимальна середньоквадратична відносна похибка Δ_σ дорівнює ≈ 0.065). Нижче цієї концентрації наша теорія передбачає перколяційну поведінку провідності, поріг перколяції c_c якої може бути оцінений із співвідношення $\phi(c_c, \delta) = 1/3$ [5].

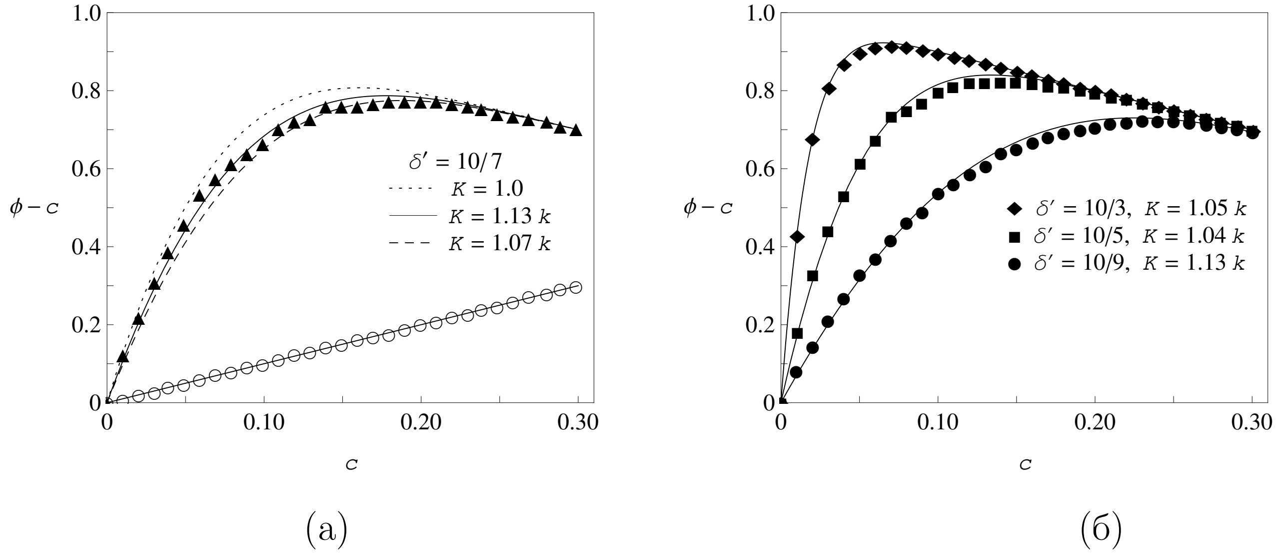


Рис. 3.1: Дані [83] з об'ємної концентрації оболонок як функції концентрації ядер c та їх обробка за (2.33) для різних K в (3.4) при $t = 5$ мкм та (а) $d = 7$ (▲), (б) $d = 3$ (♦), 5 (■), та 9 (●) мкм; пусті точки (○) на рис. (а) – отримані після симуляції дані для c' (середньоквадратична похибка дорівнювала ≈ 0.0024).

Для розглянутих даних, згідно з рівнянь (2.33) та (3.4), $c_c = 0.020$ ($K/k = 1.04$), 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 [84].

Використовуючи отриманий результат (3.4) та (2.41а), ми можемо також відновити дані всіх десятьох серій симуляцій [81] (див. рис. 3.3), що є дуже серйозним аргументом на користь розробленої моделі.

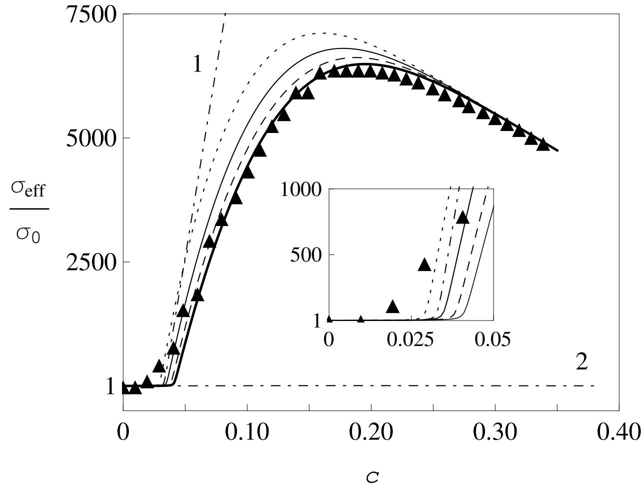
3.2.2.1. Знаходження положень максимумів провідності.

За умовою $\sigma_1 \ll \sigma_0 \ll \sigma_2$, що типові для розглянутих симуляцій (та композитних електролітів в цілому), рівняння (2.41а) може бути спрощене переходячи до границі $\sigma_1 \to 0$:

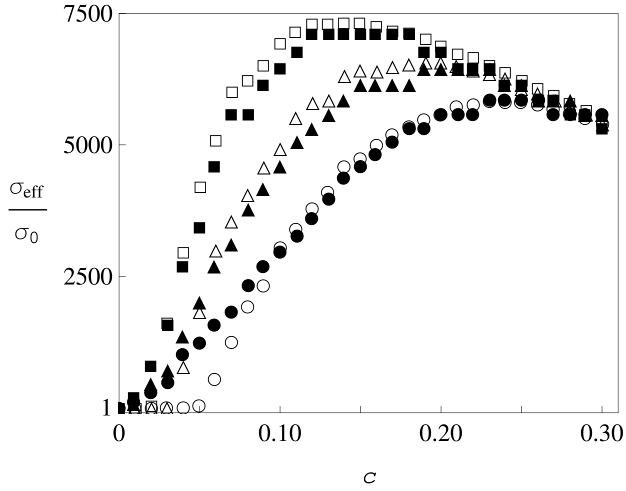
$$4\sigma_{\text{eff}}^3 - 2\left[(2-3\phi)\sigma_0 - (1+3c-3\phi)\sigma_2\right]\sigma_{\text{eff}}^2 - (2-3c)\sigma_0\sigma_2\sigma_{\text{eff}} = 0. \tag{3.5}$$

Нетривіальне фізично обґрунтоване рішення цього рівняння є

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{3}{4}\left(A + \sqrt{B + A^2}\right), \tag{3.6}$$



(а)



(б)

Рис. 3.2: Дані симуляцій [83] з провідності як функції концентрації ядер c та їх обробка за (2.41а) для різних K в (3.4) при $t = 5$ мкм та (а) $d = 7$ (▲), (б) $d = 5$ (♦), 7 (□), and 9 (●) мкм.

де

$$A \equiv \left(\frac{2}{3} - \phi\right)\sigma_0 + \left(\phi - c - \frac{1}{3}\right)\sigma_2, \tag{3.7а}$$

$$B \equiv \frac{4}{3}\left(\frac{2}{3} - c\right)\sigma_0\sigma_2. \tag{3.7б}$$

Для серій експериментів на рис. 3.3 графіки залежностей σ_{eff} від c за (2.41а) та (3.6) не відрізняються.

Положення максимумів провідності $c_{\max}$ 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 умова $\sigma_{\text{eff}} \gg \sigma_0$, з рівняння (3.5) дістаємо для першої умови:

$$\left.\frac{\partial\phi(c,\delta)}{\partial c}\right|_{c=c_{\max}} = 1, \tag{3.8}$$

а похідні $\partial^2\sigma_{\text{eff}}/\partial c^2$ та $\partial^2\phi/\partial c^2$ мають однаковий знак у точці $c = c_{\max}$. Згідно з рівняння (2.33), $\partial^2\sigma_{\text{eff}}/\partial c^2 < 0$ для $\delta > 0$. Таким чином, у точці $c = c_{\max}$, що знаходиться з умови (3.8), провідність дійсно досягає свого максимального значення, яке можна знайти з (3.6).

Залежність $c_{\max}$ від c згідно (3.8) зображена на рис. 3.4(а). Вона дуже добре (**як? похибки?**) узгоджується з даними симуляцій [81]. Цей факт відображає внутрішню послідовність приведеної процедури обробки даних. Залежність $\sigma_{\max}$ від діаметру частинок d (тобто δ) зображена на рис. 3.4(б). Видно, що приведена теорія відновлює майже всі дані симуляцій, крім даних з найменшими δ, 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 (3.8) 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 ϕ знаходиться з рівняння (**??**), а σ_{eff} немає локальних максимумів. Один із способів виходу із даної ситуації це робота рамках підходу Накамури-Нана-Сміта, що був розглянутий у першому Розділі, де частинка із оболонкою замінялися однорідною твердою частинкою, а положення максимума провідності визначалося як підгінний параметр з експерименту.

3.2.3. Тестування моделі для випадку неоднорідних оболонок

Тестування результату (2.42a) проводиться на основі результатів симуляцій RRN [82]. У цій роботі профіль провідності оболонок моделювався у виді 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 [82].

Базуючись на даному визначенні цієї функції, у найпростішій формі вона має наступний вигляд:

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\max} \exp\left[-\frac{4\,(u-\delta/2)^2}{\delta^2}\ln\left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}}\right)\right]. \tag{3.9}$$

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 [82] 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 $n \to \infty$: $\sigma_{\max} = \sigma'_{\max}$ 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 (3.9) після апроксимації залежать від деталей самої апроксимації. У даному випадку ці деталі не були зазначені в роботі [82], тому для обробки даних використовуючи (3.9) один з параметрів можна вибрати підгінним, а інший – зафіксувати у значенні з Таблиці 3.1; наразі $\sigma_{\max}$ був вибраний у якості підгінного.

Таблиця 3.2

Використані параметри для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 3.5 за формулою (2.42а) з Гаусовим профілем (3.9) 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

На рис. 3.5 продемонстрована обробка даних симуляцій [82] використовуючи рівняння (2.42а), де $\phi(c, \delta)$, δ та $\sigma_2(u)$ представлені у виді, відповідно, (2.33), (3.4) та (3.9). Використані значення K та $\sigma_{\max}$ подані у Таблиці 3.2. 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.

3.3. Порівняння з експериментальними даними з провідності

Показавши здатність теорії належним чином відображати концентраційну поведінку ефективної провідності модельних композитних електролітів, застосуємо її для опису експериментальних даних реальних систем: твердих композитних електролітів (ТКЕ) типу $\mathrm{LiI}-\,-\mathrm{Al_2O_3}$ [85], та полімерних композитних електролітів (ПКЕ) на основі поліетиленоксиду (PEO) та оксіметилен-поліетиленоксиду (OMPEO) з частинками NASICON ("Na super ionic conductor" $\mathrm{Na_{3.2}Zr_2P_{0.8}Si_{2.2}O_{12}}$) [47], $\theta-\mathrm{Al_2O_3}$ [46] та поліакріламіду (PAAM) [46,47] з додаванням солей NaI та $\mathrm{LiClO_4}$. Для демонстрування гнучкості та простоти застосування моделі всі підгінні параметри для цих систем були знайдені "руками"; процедура обробки експериментів складається з наступних кроків:

1) (**ДОПИСАТИ**) Для обробки даних [85] використовувалось рівняння (2.42a) для випадку непровідних ядер ($x_1 \to 0$) для наступних трьох типів профілів оболонок $x_2 = x_2(u)$ ($u > 0$):

а) однорідна оболонка з провідністю $x_{2,1} = \sigma_{2,1}/\sigma_0$ та товщиною δ_1:

$$x_2(u) = x_{2,1} + (1 - x_{2,1})\theta(u - \delta_1); \tag{3.10}$$

б) подвійна оболонка:

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

в) потрійна оболонка:

$$x_2(u) = x_{2,1} + (x_{2,2} - x_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (x_{2,3} - x_{2,2})\theta(u - \delta_2) + (1 - x_{2,3})\theta(u - \delta_3); \tag{3.12}$$

г) неперервна гладка оболонка типу сигмоїди:

$$x_2(u) = x^*_{2,1} + \frac{x^*_{2,2} - x^*_{2,1}}{1 + \exp\left(-\frac{u-\delta^*_1}{\alpha}\right)} + \frac{1 - x^*_{2,2}}{1 + \exp\left(-\frac{u-\delta^*_2}{\alpha}\right)}, \tag{3.13}$$

$$x_2(u) = x_{2,1}^* + \frac{x_{2,2}^* - x_{2,1}^*}{1+\exp\left(-\frac{u-\delta_1^*}{\alpha}\right)} + \frac{x_{2,3}^* - x_{2,2}^*}{1+\exp\left(-\frac{u-\delta_2^*}{\alpha}\right)} + \frac{1 - x_{2,3}^*}{1+\exp\left(-\frac{u-\delta_3^*}{\alpha}\right)}. \tag{3.14}$$

Тут: $x_{2,i} = \sigma_{2,i}/\sigma_0$ – відносні провідності оболонок з відносними товщинами δ_i (відносні відстані зовнішнього радіусу i-ої оболонки до поверхні ядра); $x_{2,i}^*$, δ_i^* та α виступають в ролі параметрів функції профілю оболонки. У наближенні $\alpha \to 0$ параметри $x_{2,i}^*$, δ_i^* прямують до $x_{2,i}$ та δ_i, відповідно, а рівняння (3.13) приймає вигляд (3.11). Верхня межа інтегрування δ_M була зафіксована у значенні 5, що не вливало на остаточні результати розрахунку.

Для початку розглянемо застосування теорії до одних з перших експериментальних результатів з провідності композитних електролітів [85].

3.3.1. Тверді композитні електроліти

(**описати експеримент**)

Результати обробки представлені на рис. 3.6 та у Таблиці 3.3. 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 $\sigma_2(r)$.

Розглянемо, наприклад, модель (3.11), що адекватно описує всю множину розглянутих даних. В рамках цієї моделі, рівняння (2.42a) може бути еквівалентно представлено у виді системи двох рівнянь:

$$[1-\phi(c,\delta_1)]\,\frac{\sigma_0(c)-\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_0(c)} + c\,\frac{\sigma_1-\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_1} + [\phi(c,\delta_1)-c]\,\frac{\sigma_{2,1}-\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_{2,1}} = 0, \tag{3.15}$$

$$(1-\phi(c,\delta_1))\frac{\sigma_0(c)-\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_0(c)} = (1-\phi(c,\delta_2))\frac{\sigma_0-\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_0} + (\phi(c,\delta_2)-\phi(c,\delta_1))\frac{\sigma_{2,2}-\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}}+\sigma_{2,2}}, \tag{3.16}$$

Таблиця 3.3

Параметри, що використовувались для обробки даних [85] з σ_{eff} для ТКЕ $\mathrm{LiI/Al_2O_3}$ в рамках однорідної (3.10), подвійної (3.11), та сигмойдної (3.13) моделей профілів $\sigma_2(r)$; $\sigma_0 = 2.5 \times 10^{-7}\,\mathrm{S/cm}$, $x_1 = 0$.

а)	x_2 150	δ 0.5			
б)	$x_{2,1}$ 185	$x_{2,2}$ 14	δ_1 0.40	δ_2 1.50	
в)	$x_{2,1}^*$ 185	$x_{2,2}^*$ 12	δ_1^* 0.38	δ_2^* 1.41	α 0.03

перше з яких можна вважати рівнянням для знаходження σ_{eff} в рамках моделі однорідної оболонки (3.10) для системи, де провідність матриці залежить від концентрації частинок за законом (3.16). При низьких концентраціях має місце $\sigma_{\text{eff}} \approx \sigma_0(c)$, тобто σ_{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 (3.16), для ТКЕ $\mathrm{LiCl} - -\mathrm{Al_2O_3}$ [85] показана на рис. 3.7. Для $c \lesssim 0.1$ ця залежність дуже схожа на низькоконцентраційну область залежності σ_{eff} від c на рис. 3.6. Це означає, внутрішні оболонки $\sigma_2(r)$ не вносять свій вклад в σ_{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 δ_1) – значну роль починає грати внутрішня частина $\sigma_2(r)$.

Інший результат цього аналізу полягає у вираженні якості самоподібності моделі. Дійсно, (**НУЖНО ЛИ**)

Процеси в матриці, що збільшують провідність, можуть включати: формування поблизу поверхні частинок області просторового заряду за рахунок високої концентрації дефектів в полікристалічній матриці [86]; розвинення високопровідної мережі зв'язаних дислокацій, що викликані механічним або термальним шляхом [87–89]; швидкий іонний транспорт уздовж поверхні розділу матриця-частинки та/або дислокацій [90, 91]; однорідне добування матриці за рахунок розчинення неоднорідностей та малих частинок [92–94].

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 [95]; швидкий іонний транспорт уздовж границі частинка-матриця за рахунок пошкодження структури матриці [90, 96]; стабілізація провідних нерівноважних станів за рахунок прилеглих частинок [45, 97]; формування нової "суперструктури" за рахунок хімічних реакцій у міжфазній області [98]. Для ТКЕ $\mathrm{LiI} - -\mathrm{Al_2O_3}$, внутрішня частина $\sigma_2(r)$ може бути асоційована з областю просторового заряду. Дійсно, наші значення $\delta_1 = 0.4$ та $x_{2,1} = 185$ добре корелюють з результатами Джіанга та Вагнера $\delta = 0.4$, $x_2 = 324$ [99, 100] отриманих для області просторового заряду, моделюючи систему у вигляді кубічної гратки 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.

3.3.2. Полімерні композитні електроліти

(**ОПИСАТЬ ЕКСП**)

3.3.2.1. Концентраційна залежність.

Експериментальні дані [46, 47] для декількох типів ПКЕ на основі PEO та OMPEO свідчать про немонотонну залежність σ_{eff} від c, з максимумом σ_{eff}, що знаходиться у межах значень c від 0.05 до 0.1 для PEO–NaI–NASICON та $\mathrm{(PEO)_{10}}$–NaI–$\theta\mathrm{Al_2O_3}$ (див. рис. 3.8а), та від 0.2 до 0.3 для PEO–$\mathrm{LiClO_4}$–PAAM та OMPEO–$\mathrm{LiClO_4}$–PAAM (рис. 3.9а), та з можливим мінімумом σ_{eff} при значенні c близького до 0.1 для OMPEO–$\mathrm{LiClO_4}$–PAAM. Результати наших підгонок (див. рис. 3.8а, 3.9а та Таблицю 3.4) для різних видів $\sigma(r)$ оболонки (рис. 3.8б та 3.9б, відповідно) дають явну якісну уяву електричну структуру її неоднорідності: добре узгодження теорії з даними [46,47] (див. рис. 3.10 – відсоткове відхилення експериментальних даних від представлених підгонок за параметрами та відповідними значеннями R^2 з Таблиці 3.4) досягається в рамках моделі подвійної оболонки для ПКЕ з неорганічними провідними (NASICON) та непровідними (θAl_2O_3) доданками, та моделі потрійної оболонки для ПКЕ з органічними (PAAM) 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 3.3.1. Однак, щонайменш для зазначених ПКЕ, такі профілі не призводять до значного покращення результатів для σ_{eff} у порівнянні з дискретними профілями оболонки, але дещо покращують значення R^2. Це дає підставу застосовувати модель дискретних профілів до аналізу температурної залежності σ_{eff} (див. наступний Розділ).

Базуючись на отриманих значеннях (Таблиця 3.4), можна зробити висновок, що σ_{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 PAAM).

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 OMPEO демонструють пік з подальшою западиною у той час, як КПЕ на основі PEO демонструють тільки пік (див. рис. 3.8б та 3.9б) 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 σ_{eff} при малих значеннях c, коли на σ_{eff} у значній мірі впливає матриця. Якщо чистий полімер, з якого складається матриця, має відносно високу провідність (наприклад, аморфний OMPEO по відношенню до напівкристалічного PEO), тоді додавання низькопровідного полімеру (такого як PAAM) може істотно знизити його провідність (наприклад, за рахунок формування комплексів катіонів Li^+ та PAAM). В рамках запропонованого підходу цей ефект можна взяти до уваги за рахунок мінімуму у дальній частині модельного профілю $\sigma_2(r)$. Зі зростанням c все більшу роль починають грати високопровідні аморфні області навколо частинок, що призводить до зростання σ_{eff}.

На останок, порівняємо результати модифікованої для ПКЕ теорії Накамури-Нана та розвинутої теорії для двох систем з рис. 3.9 (див. рис. 3.11). З рисунку явно видно, що розвинута теорія більш гнучка при кількісному описі електричної провідності ПКЕ.

3.3.2.2. Температурна залежність.

Результати застосування моделі потрійної оболонки до трьох изотерм концентраційних залежностей σ_{eff} [46] для ПКЕ OMPEO–$LiClO_4$–PAAM (з концентрацією $LiClO_4$ 10 mol %, після отжигу) представлені на рис. 3.12, 3.13 та у Таблиці 3.5; параметри $\delta_1 = 0.40$, $\delta_2 = 0.80$ та $\delta_3 = 1.40$ (див. Таблицю 3.4) вважалися не залежними від температури (що, в загальному випадку, не є вірним). Підгінні значення параметрів σ_0 та $\sigma_{2,i}$ були використані для оцінки параметрів рівняння

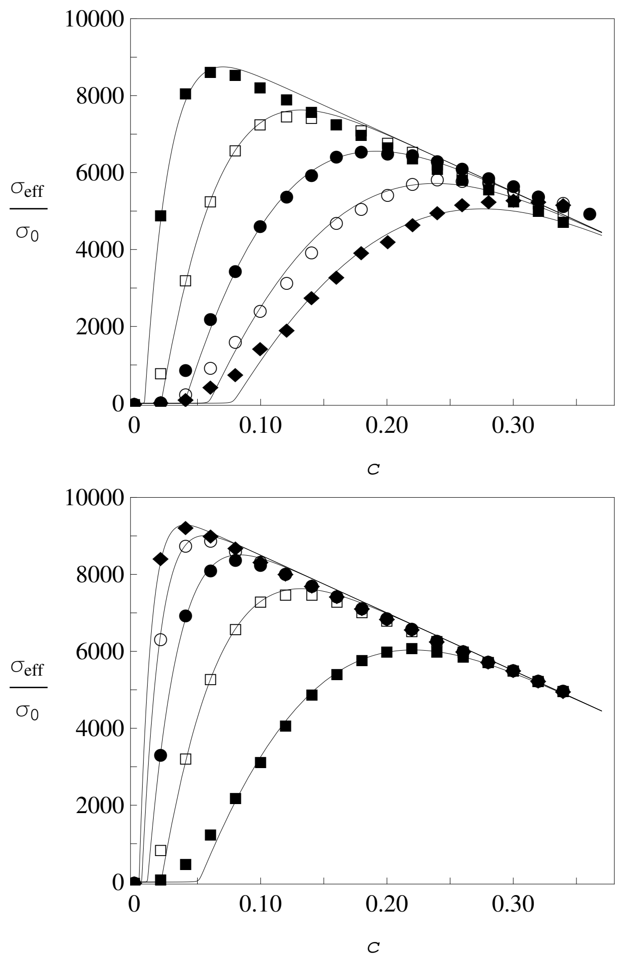
ФТФ для відповідних компонент ПКЕ; вони представлені у Таблиці 3.6. Ці дані були використані для того, щоб відновити температурні залежності $\sigma_{\rm eff}$, що представлені в [46], використовуючи рівняння (1.17) у рамках моделі трьох оболонок; ці результати представлені на рис. 3.14 та 3.15.

Зважаючи на отримані результати, треба зробити декілька зауважень:

1. Наші оцінки $B = 1270$K та $T_0 = 190$K для чистого OMPEO дуже близькі за значенням до оцінок, отриманих в [46]: $B = 1200$K та $T_0 = 195$K. Однак преекспоненцальний множник A, в рамках наших оцінок, істотно відрізняється від значень [46]: $A = 36.1$ та $27.0\,$См$\cdot$К$^{1/2}$/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 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 [46] для всіх зразків OMPEO–$LiClO_4$–PAAM. З цієї точки зору наші результати узгоджені.
3. Беручи до уваги початкові неточності в значеннях порвідності оболонок, що були отримані підгонкою ізотерм, можна зробити висновок, що експериментальні дані для зразків з 5, 25 та 40 % вмісту PAAM достатньо добре відновлюються нашою теорією. Дані зразків з 10 та 50 % вмісту PAAM 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.

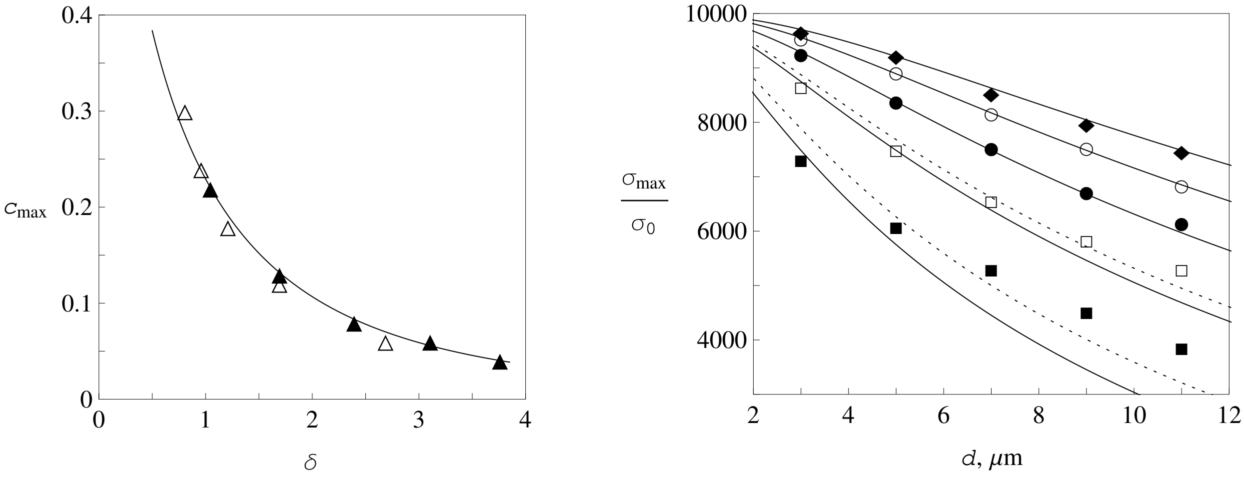
3.4. Висновки

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



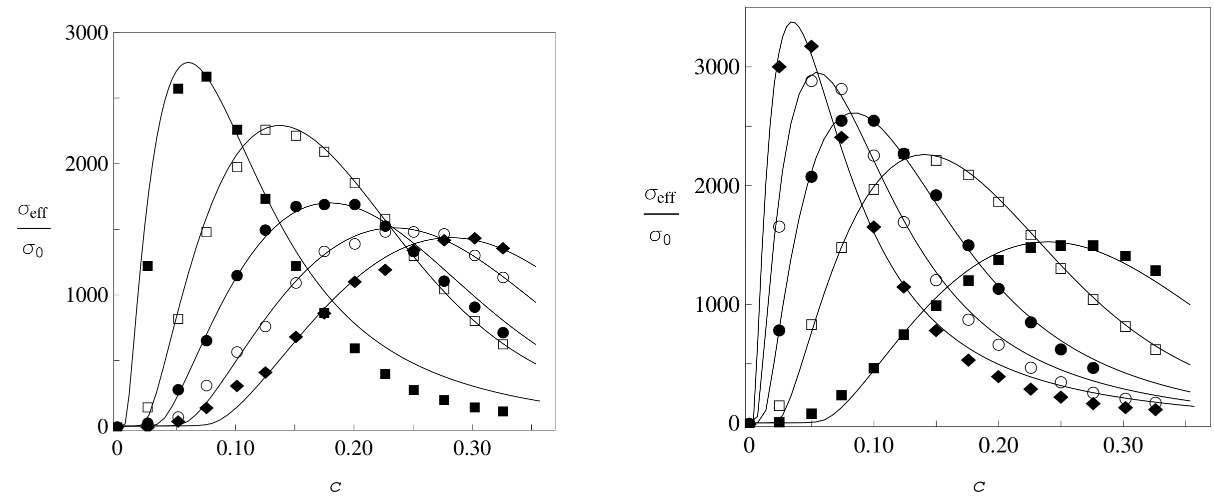
(а) (б)

Рис. 3.3: Дані симуляцій [83] 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. Неперервні лінії: теоретичні результати (2.41a) при (а) $K/k = 1$, 1.05, 1.05, 1.07 та 1.10, відповідно; (б) $K/k = 1.08$, 1.05, 1.06, 1.07 та 1.06, відповідно.



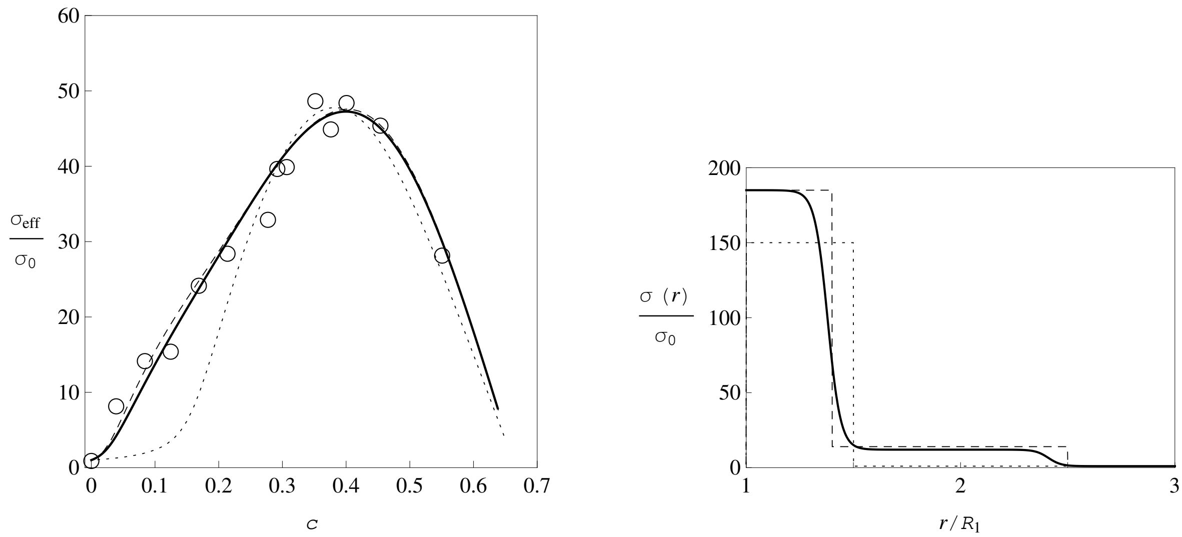
(а) (б)

Рис. 3.4: Результати симуляцій [81]: (а) положення максимумів провідності $c_{\max}$ як функція δ, взяті з даних рис. 3.3 ($\triangle$ – (а) та $\blacktriangle$ – (б)), та побудовані згідно (3.8), (2.33) та (3.4) (неперервна лінія); (б) значення $\sigma_{\max}$ як функції діаметру d при фіксованих σ_2 та $t = 3$ ($\blacksquare$), 5 ($\square$), 7 ($\bullet$), 9 ($\circ$) та 11 ($\blacklozenge$) мкм, оброблені (неперервні лінії) в рамках (3.6), (3.8) та (3.4) при $K = k$ (точкові лінії – те ж саме для $t = 3$ та 5 мкм при $K/k = 1.15$ та 1.07, відповідно).



(а) (б)

Рис. 3.5: Точки: результати симуляцій [82] концентраційної залежності провідності систем частинок з гаусовим профілем оболонок при (а) $t = 5$ мкм та $d = 3$ ($\blacksquare$), 5 ($\square$), 7 ($\bullet$), 9 ($\circ$) та 11 ($\blacklozenge$) мкм; (б) $d = 5$ мкм та $t = 3$ ($\blacksquare$), 5 ($\square$), 7 ($\bullet$), 9 ($\circ$) та 11 ($\blacklozenge$) мкм. Неперервні лінії: теоретичні результати (2.42а) в рамках профілю (3.9) з параметрами, що представлені у Таблиці 3.2.



(а) (б)

Рис. 3.6: (а) Експериментальні дані [85] (○) з σ_{eff} для ТКЕ LiI/Al_2O_3 та їх обробка в рамках а) однорідної (3.10) (точкова лінія), б) подвійної (3.11) (штрихована лінія) та в) сигмойдної (3.13) (неперервна лінія) моделей профілів $\sigma_2(r)$. Використані параметри приведені в Таблиці 3.3. Відповідні профілі оболонок представлені на рис. (б).

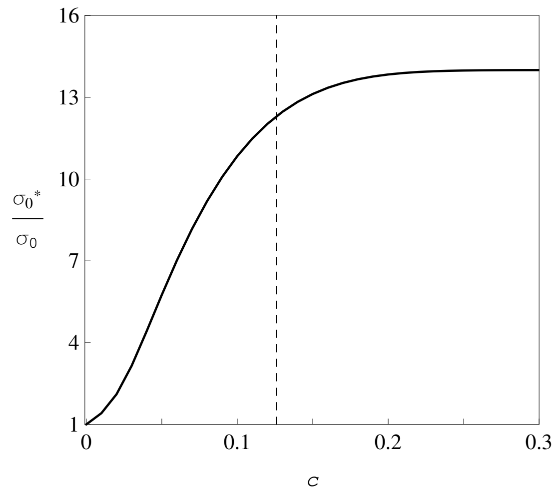
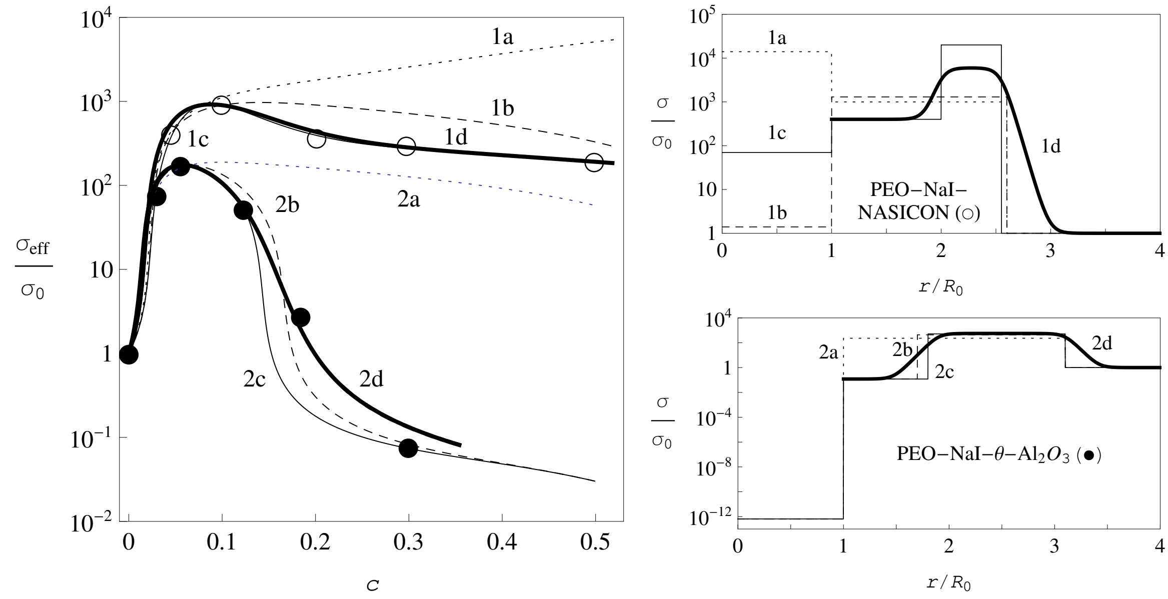
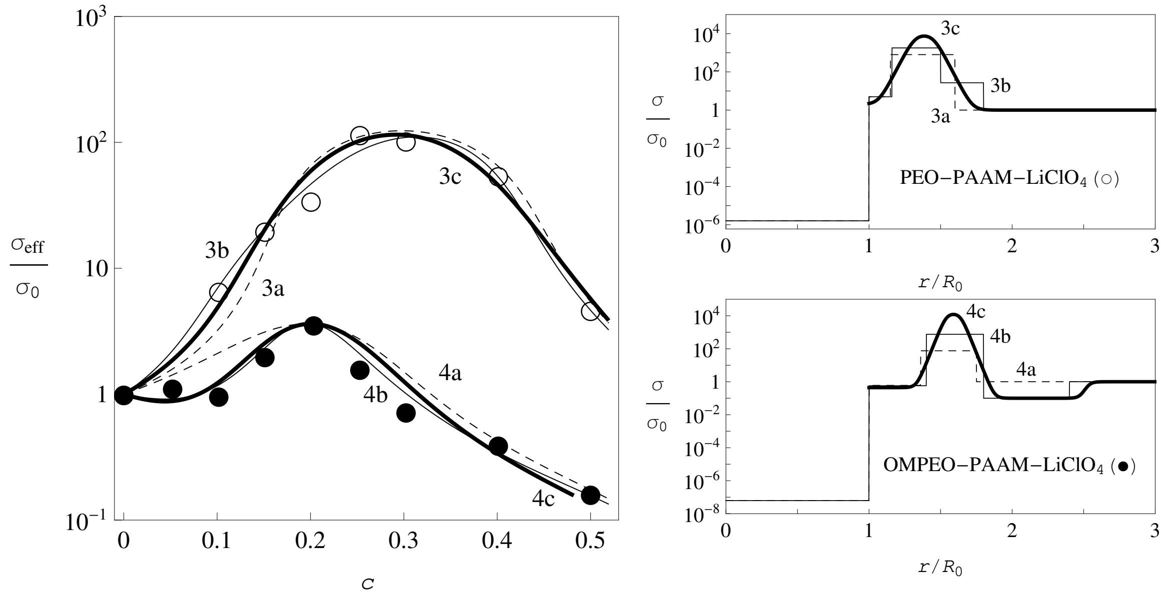


Рис. 3.7: Залежність провідності матриці від c (неперервна лінія), згідно рівняння (3.16) для подвійного профілю на рис. 3.6(б) (та його параметрів у стрічці б) Таблиці 3.3). Штрихована лінія: поріг перколяції $c_c \approx 0.126$ у системі з внутрішньою оболонкою.



(а) (б)

Рис. 3.8: (а) Експериментальні дані з σ_{eff} як функції від c для ПКЕ PEO–NaI–NASICON [47] (∘) та $(PEO)_{10}$–NaI–θ-Al_2O_3 [46] (•), та їх підгонки в рамках моделей однорідної, подвійної та неперервної оболонок. Позначення вказують на відповідні параметри, що приведені у Таблиці 3.4. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності, що були використані для моделювання мезоскопічної структури ПКЕ.



(а)

(б)

Рис. 3.9: (а) Експериментальні дані з σ_{eff} як функції від c для ПКЕ PEO–LiClO$_4$–PAAM [46, 47] (○) та OMPEO–LiClO$_4$–PAAM [46] (●), та їх підгонки в рамках моделей подвійної, потрійної та неперервної оболонок. Позначення вказують на відповідні параметри, що приведені у Таблиці 3.4. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності, що були використані для моделювання мезоскопічної структури ПКЕ.

Таблиця 3.4: Параметри, що були використані для обробки даних [46, 47] з концентраційних залежностей для ПКЕ при $t = 25\,^{\circ}$C в рамках моделей дискретних (рівняння (3.10)–(3.12)) та неперервних (рівняння (3.13), (3.14)) оболонок та значення R^2 для найкращих результатів.

Оболонка	L[a]	σ_0, S/cm	x_1	δ_1[b] δ_1^{*}[c]	δ_2[b] δ_2^{*}[c]	δ_3[b] δ_3^{*}[c]	x_{21}[b] x_{21}^{*}[c]	x_{22}[b] x_{22}^{*}[c]	x_{23}[b] x_{23}^{*}[c]	R^2,
			PEO–NaI–NASICON							
однорідна	1a		1.4×10^4	1.6	–	–	1000	–	–	–
однорідна	1b		1.4	1.6	–	–	1300	–	–	–
подвійна	1c	9.86×10^{-9}	70	1.0	1.55	–	400	20000	–	99.4
неперервна, $\alpha = 0.05$	1d		70	1.0	1.55	–	400	6000	–	95.5
			$(PEO)_{10}$–NaI–θ-Al_2O_3							
однорідна	2a			2.1	–	–	230	–	–	–
подвійна	2b			0.7	2.1	–	0.12	435	–	92.8
подвійна	2c	1.54×10^{-8}	6.5×10^{-13}	0.8	2.1	–	0.12	520	–	98.6
неперервна, $\alpha = 0.05$	2d			0.9	2.1	–	0.12	560	–	95.0
			PEO–$LiClO_4$–PAAM							
подвійна	3a			0.15	0.60	–	5.0	800	–	88.7
потрійна	3b	6.12×10^{-7}	1.6×10^{-6}	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–$LiClO_4$–PAAM, після отжигу							
подвійна	4a			0.36	0.75	–	0.60	75	–	46.3
потрійна	4b	1.61×10^{-5}	6.2×10^{-8}	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

[a] Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.

[b] Параметри для моделей дискретних оболонок.

[c] Параметри для моделей неперервних оболонок.

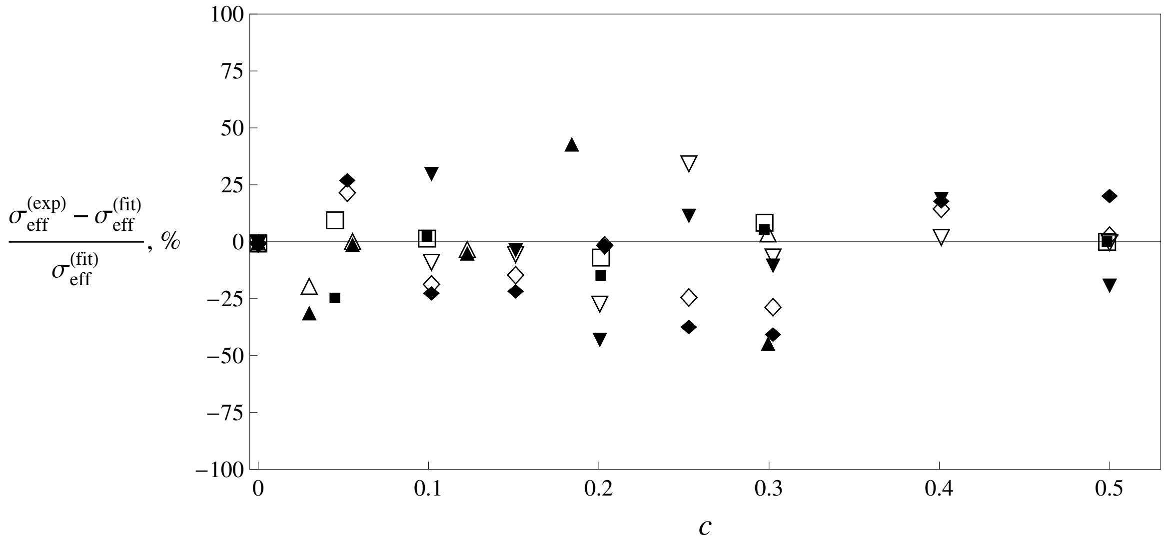


Рис. 3.10: Відносні відхилення експериментальних даних з залежностей σ_{eff} від c для ПКЕ PEO–NaI–NASICON [47], $(\text{PEO})_{10}$–NaI–θ-Al_2O_3 [46], PEO–LiClO_4–PAAM [46, 47] та OMPEO–LiClO_4–PAAM [46] від підгінних кривих 1c (□), 2c (△), 3b (▽) та 4b (◊), відповідно (див рис. 3.8 та 3.9). Замальовані точки: те ж саме для кривих 1d, 2d, 3c, and 4c, відповідно. Процентне відхилення $\approx 1040\,\%$ експериментальної точки $c \approx 0.18$, $x_{\text{eff}} \approx 2.8$ для $(\text{PEO})_{10}$–NaI–θ-Al_2O_3 (п'ята • на рис. 3.8) від кривої 2c не показана. Значення R^2 для вказаних підгонок приведені у Таблиці 3.4.

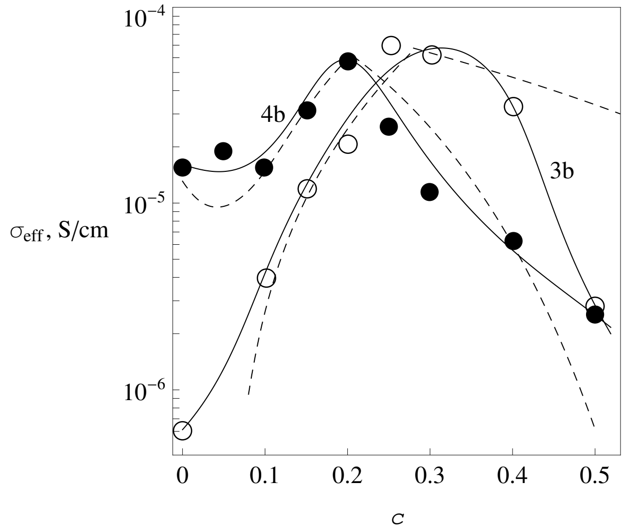


Рис. 3.11: Порівняння результатів потрійної моделі (неперервні лінії 3b та 4b, див. Таблицю 3.4) з модифікованою для ПКЕ теорією Накамури-Нана [46] (штрихована лінія, див. Таблицю 7 та рис. 10 у [46]), відносно обробки даних [46] для PEO–$LiClO_4$–PAAM (∘) та OMPEO–$LiClO_4$–PAAM (після отжигу) (•) при 25°C (концентрація $LiClO_4$ дорівнювала 10 mol % по відношенню до концентрації ефіру кисню).

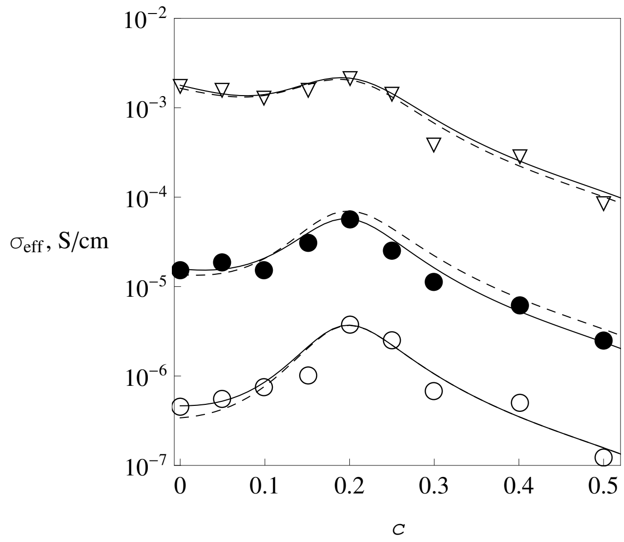


Рис. 3.12: Експериментальні дані [46] при $t = 0^{\circ}$C (∘), 25°C (•) та 100°C (∇) ізотерм σ_{eff} для ПКЕ OMPEO–$LiClO_4$–PAAM як функції концентрації PAAM. Штриховані лінії: підгонки за законом ФТФ [46] за параметрами, що вказані у Таблиці 5 в [46]. Неперервні лінії: підгонки з використанням моделі потрійної оболонки; параметри вказані в Таблиці 3.5. Відносні відхилення цих даних та значення R^2 для підгонок в рамках запропонованої моделі представлені на рис. 3.13.

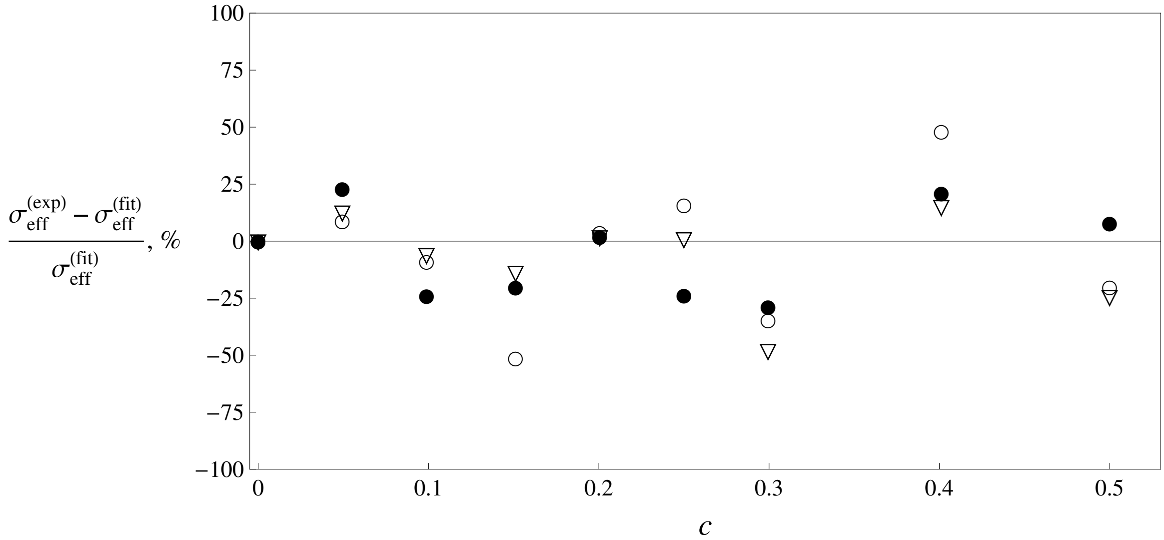


Рис. 3.13: Відносні відхилення даних [46] експериментальних концентраційних залежностей σ_{eff} для трьох ізотерм ПКЕ OMPEO–$LiClO_4$–PAAM від підгонок за приведеною теорією, що представлені на рис. 3.12. Позначення $\circ$, $\bullet$ та ∇ відповідають тим самим даним, що на рис. 3.12. Значення R^2 для цих підгонок 87.2, 91.4 та 94.5 %, відповідно.

Таблиця 3.5: Значення провідності, в См/см, що були використані для підгонок ізотерм концентраційних залежностей σ_{eff} для ПКЕ OMPEO–$LiClO_4$–PAAM [a,b] (див. рис. 3.12).

Складова	$t = 0\,^\circ$C	$t = 25\,^\circ$C	$t = 100\,^\circ$C
Матриця, σ_0	4.64×10^{-7}	1.57×10^{-5}	1.78×10^{-3}
Перша оболонка, σ_{21}	5.75×10^{-7}	8.70×10^{-6}	4.21×10^{-4}
Друга оболонка, σ_{22}	1.025×10^{-3}	7.74×10^{-3}	1.00×10^{-1}
Третя оболонка, σ_{23}	1.07×10^{-7}	3.12×10^{-6}	1.36×10^{-4}

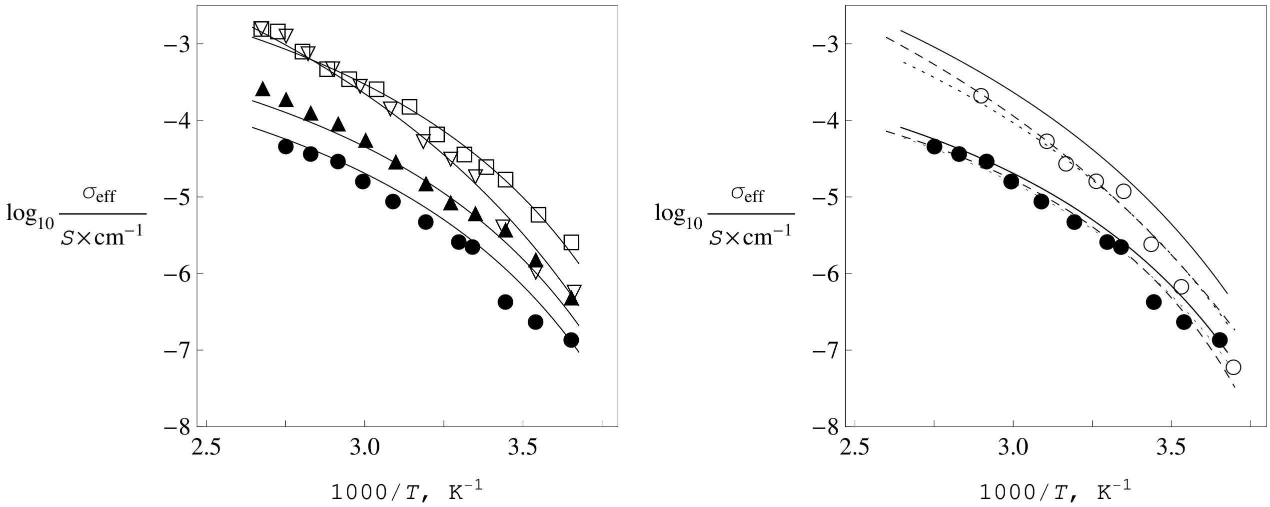
[a] З молярною долею $LiClO_4$ 10 %.

[b] За рахунок формування комплексів катіонів Li^+ з ланцюгами PAAM, ядра PAAM–$LiClO_4$ непровідні, та мають при кімнатній температурі провідність $\sigma_1 \sim 1 \times 10^{-12}$ См/см [46]. Це значення й було використано в наших розрахунках. Зростання σ_1 на декілька порядків не вплинуло на отримані результати (у границях потрібної точності).

Таблиця 3.6: Параметри ФТФ, що отримані для ПКЕ OMPEO–$LiClO_4$–PAAM [a]

Складова	A, См·$K^{1/2}$/см	B, K	T_0, K
Матриця, σ_0	36.1[a]	1270	190
Перша оболонка, σ_{21}	4.33	1210	180
Друга оболонка, σ_{22}	71.1	634	197
Третя оболонка, σ_{23}	0.229	720	212

[a] З молярною долею $LiClO_4$ 10 %.



(a) (b)

Рис. 3.14: Експериментальні дані [46] для температурної залежності $\sigma_{\rm eff}$ ПКЕ OMPEO–$LiClO_4$–PAAM (з молярною концентрацією $LiClO_4$ 10 %, після отжигу) з 5 (∇), 10 ($\circ$), 25 ($\square$), 40 ($\blacktriangle$) та 50 ($\bullet$) % об'ємної концентрації PAAM. Штриховані лінії, (b): підгонки за ФТФ, використовуючи параметри з Таблиці 5 в [46], що запропоновані відповідними авторами для цих ПКЕ при 10 та 50 % PAAM. Неперервні лінії: результати наших розрахунків в рамках моделі трьох оболонок, вважаючи, що провідності складових підкоряються закону ФТФ (1.17) з параметрами, представленими у Таблиці 3.6. Точкові лінії, (b): те ж саме, але з використанням сталого множнику для $\sigma_{\rm eff}$: $0.40\,\sigma_{\rm eff}$ та $0.75\,\sigma_{\rm eff}$ для ПКЕ з 10 та 50 % PAAM, відповідно. Відносні відхилення представлених даних від експериментальних та значення R^2 для розрахованих кривих представлені на рис. 3.14.

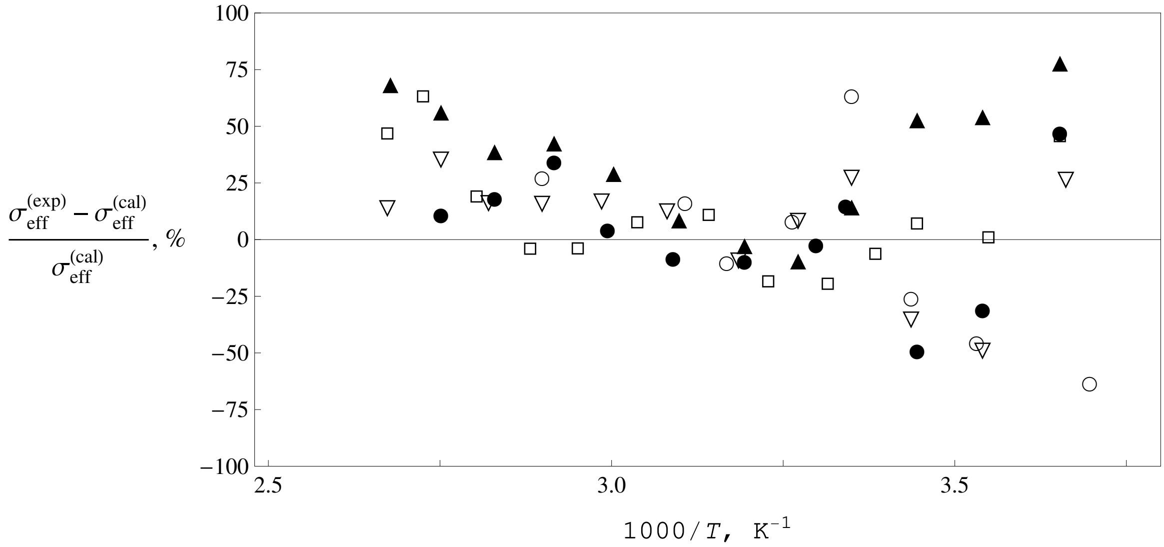


Рис. 3.15: Відносні відхилення температурних залежностей даних σ_{eff} [46] для ПКЕ OMPEO–$LiClO_4$–PAAM (з молярною концентрацією $LiClO_4$ 10 %, після отжигу) від розрахованих кривих, зображених на рис. 3.14. Відхилення розраховані для всіх зразків ПКЕ з 5 (∇), 10 ($\circ$), 25 ($\square$), 40 ($\blacktriangle$) та 50 ($\bullet$) % PAAM. Значення R^2 для зазначених кривих дорівнюють, відповідно, 94.8, 94.0, 83.4, 77.5 та 96.0 %.

РОЗДІЛ 4
КОМПОЗИТИ ТИПУ ДІЕЛЕКТРИК-ПРОВІДНИК

В даному розділі аналізується класичний ефект електричної перколяції в рамках найпростішої системи непровідної матриці та провідних частинок з однорідною оболонкою за умови $\sigma_0 < \sigma_2 < \sigma_1$. Знаходиться залежність порогу перколяції від характеристик системи. Знаходяться критичні індекси системи та аналізується метод їх порівняння з експериментально знайденими (ефективними) критичними індексами. Проводиться порівняння результатів результатів з експериментаьними даними систем на основі KCl з частинками Ag, покритими проникним оксидним шаром, та систем на основі парафіну с частинками термографіту, заліза, алюмінію, CuO та Fe2O3. Аналізується ефект подвійної перколяції.

4.1. Аналіз моделі з електрично однорідною оболонкою

Загальний розв'язок рівняння (2.41б) робиться за допомогою формул Кардано, однак аналіз основних характеристик моделі можна зробити виходячи з простіших міркувань. Для зручності в (2.41а) та (2.41б) перейдемо до обезрозмірених змінних $x = \sigma_{\text{eff}}/\sigma_1$, $y = \varepsilon_{\text{eff}}/\varepsilon_0$, та $x_i = \sigma_i/\sigma_1$, $y_i = \varepsilon_i/\varepsilon_0$ $(i = 0, 1, 2)$. Будемо розглядати системи з $x_0 << 1$ та $y \geqslant 1$.

4.1.1. Ефект електричної перколяції

У наближені непровідної матриці ($x_0 \to 0$) рівняння (2.41а) має три розв'язки: $x = 0$ та

$$x = \frac{3}{4}\left[\left(c - \frac{1}{3}\right) + \left(\phi - c - \frac{1}{3}\right) \pm \sqrt{\frac{4}{3}\left(\phi - \frac{1}{3}\right)x_2 + \left[\left(c - \frac{1}{3}\right) + \left(\phi - c - \frac{1}{3}\right)x_2\right]^2}\right]. \tag{4.1}$$

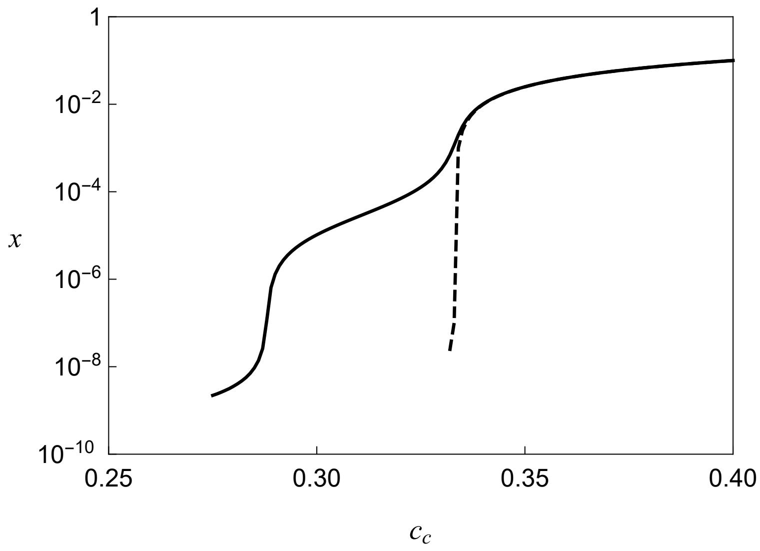


Рис. 4.1: Ефекти перколяції (штрихована лінія, $\delta = 0$) та "подвійної" перколяції (неперервна лінія, $\delta = 0.05$); $x_0 = 1 \times 10^{-10}$, $x_2 = 5 \times 10^{-5}$.

Через те, що $x_2 > 0$, фізично послідовний нетривіальний результат (зі знаком плюс перед коренем) з'являється тільки за умови, що

$$\phi(c_c, \delta) = \frac{1}{3} \tag{4.2}$$

та не залежить від x_2.

Відношення (4.2) визначає поріг перколяції c_c ефективної провідності. Його значення визначається лише геометрією поверхневого шару та не залежить від його провідності або проникності. Переходячи до границі $x_2 \to 0$ або $\delta \to 0$, отримуємо відоме значення порогу перколяції для СМБ.

Наші розрахунки c_c як функції δ показані на рис. 4.2 для виду (2.33) функції ϕ. Аналіз показав, що для реалістичних значень концентрації $c \lesssim 0.5$, для знаходження порогу може бути використане співвідношення $c_c = \frac{1}{3}(1+\delta)^{-3}$.

У околі порогу перколяції c_c ($c \to c_c + 0$) для ненульових δ, формула (4.1) приймає форму

$$x \approx \frac{3}{4} x_2 \left[1 + \frac{\frac{1}{3} + c(1-x_2)}{\frac{1}{3} - c(1-x_2)} \right] \left(\phi - \frac{1}{3} \right). \tag{4.3}$$

Відповідно, ефективна провідність $\sigma \propto (c - c_c)^t$, де критична експонента $t \approx 1$. Ефективна проникність, як це видно з рівняння (2.41б) аномально росте при $x_0 \to 0$. Останній факт відповідає аргументам наведеним у [21].

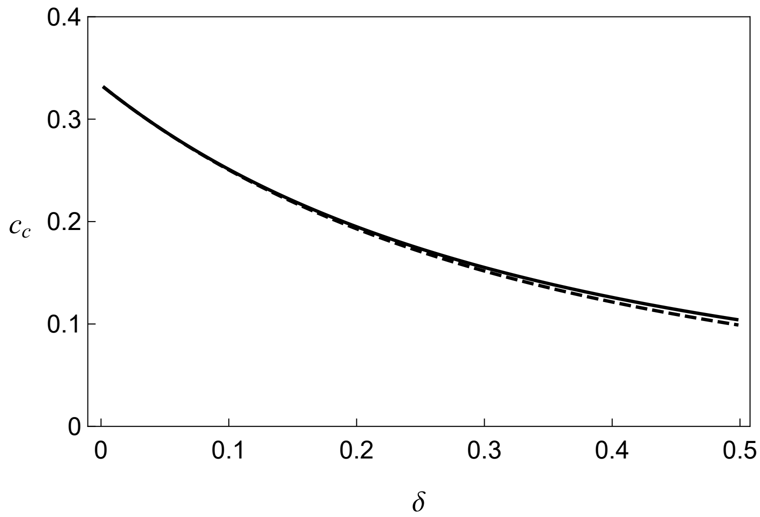


Рис. 4.2: Ефекти перколяції (штрихована лінія, $\delta = 0$) та "подвійної" перколяції (неперервна лінія, $\delta = 0.05$); $x_0 = 1 \times 10^{-10}$, $x_2 = 5 \times 10^{-5}$.

4.1.2. Ефективні критичні індекси провідності

На практиці, як поріг перколяції c_c так і критичний індекс t знаходяться шляхом інтерполяції експериментальних даних з провідності $\sigma = \sigma(c)$, отриманих для деякого інтервалу концентрацій $c \in [c_1, c_2]$ поблизу c_c ($c_1 \to c_c + 0$), за скейлінговим законом $\sigma = A(c - c_c)^t$, де A і t не залежать від c. Тоді,

$$t_{eff} = \lg \frac{\sigma(c_2)}{\sigma(c_1)} \Big/ \lg \frac{c_2 - c_c}{c_1 - c_c}, \tag{4.4}$$

та воно вважається не залежним від c, в той час як, згідно з асимптотикою (4.3), навіть малі відхилення c від c_c викликають значні зміни виразу в квадратних дужках, який в свою чергу пропорційний до A. Це значить, що пряме використання зазначеної процедури та формули (4.4) до системи з провідністю (4.1) призведе до залежності ефективного (вимірюваного на експерименті) критичного індексу t_{eff} до параметрів c_1 та c_2 (рис. 4.3). Зокрема, для даного $\delta \neq 0$, t_{eff} зростає зі змінами інтервалу $[c_1, c_2]$ ($c_2 < 1/3$): (а) зсув до більших значень c (при фіксованій ширині інтервалу); (б) розширення інтервалу з фіксованим значенням c_1. Зазначимо, що поріг перколяцій, знайдений згідно цієї процедури, буде перевищувати c_c.

Різні тривимірні моделі перколяції [20] та розрахунки ренорм групи [101, 102] дають оцінки для $t \approx 1.3 \div 1.7$ та $\approx 1.9, 2.14$, відповідно. Експериментальні значення t зазвичай лежать у проміжку $1.5 \div 2$ та іноді можуть бути навіть в два

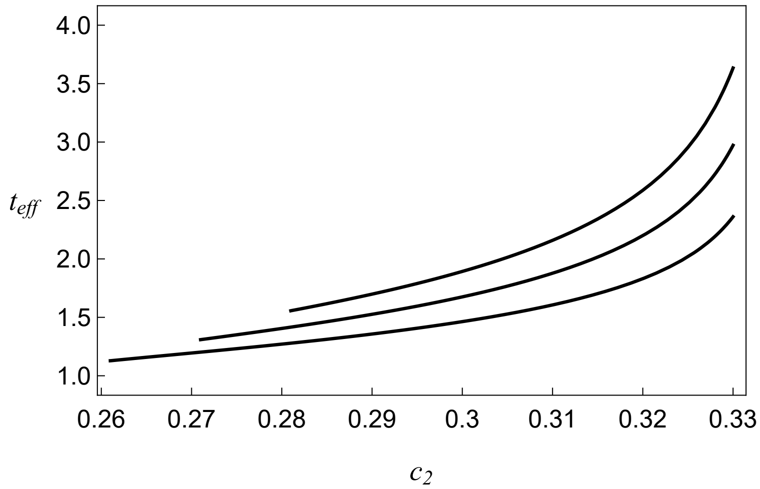


Рис. 4.3: Ефективний критичний індекс провідності як функція c_2 при фіксованому c_1, $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$) та $x_2 = 5 \times 10^{-5}$, розрахований за формулами (4.1) та (4.4). Знизу догори, $c_1 = 0.26, 0.27, 0.28$.

рази вище [41]. Як видно з рис. 4.3 наша теорія може відновити всі ці значення.

Для реальних систем $x_0 \neq 0$, хоча й може бути дуже малим. Взявши це до уваги перколяційна поведінка x в залежності від c змінюється на гладку функцію, з різко зростаючим кутом нахилу поблизу c_c. Водночас, максимальне значення y стає обмеженим зверху та спадає з ростом x_0 (рис. 4.4). Положення максимуму зсувається до менших концентрацій з ростом δ (рис. 4.5). Розрахунки показують, що воно практично не залежить від x_2 та насправді співпадає з c_c.

Нижче порогу перколяції ефективна провідність зазвичай апроксимується скейлінговим законом $\sigma = B(c_c - c)^{-s}$. За наявності експериментальних даних на деякому інтервалі $[c_1, c_2]$ ($c_2 \to c_c - 0$) ефективні значення s_{eff} критичного індексу s знаходяться зі співвідношення:

$$s_{eff} = -\lg \frac{\sigma(c_2)}{\sigma(c_1)} \Big/ \lg \frac{c_c - c_2}{c_c - c_1}. \tag{4.5}$$

Наші оцінки s_{eff} згідно з формулами (2.41а) та (4.5) показані на рисунку 4.6. Вони добре корелюють з типовими теоретичними [101,102] та експериментальними значеннями [41] значеннями 0.75 та 0.7÷1.0, відповідно.

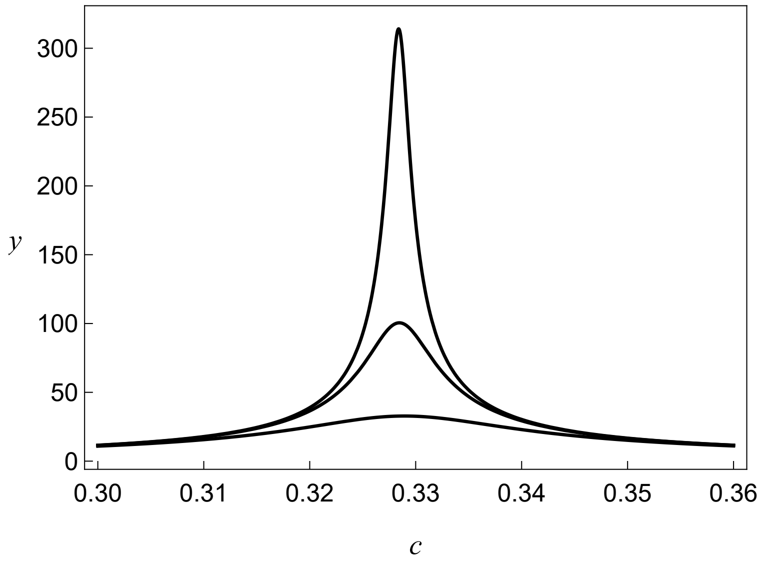


Рис. 4.4: Вплив провідності матриці на ефективну провідність. Згори донизу, $x_0 = 1 \times 10^{-6}$, 1×10^{-5}, та 1×10^{-4}. Інші параметри: $y_1 = 1.5$, $y_2 = 1$, $x_2 = 0.05$, $\delta = 0.005$.

4.1.3. Поведінка квазістатичної ефективної проникності

Згідно з рівнянням (2.41б) ефективна проникність розраховується наступним чином:

$$\varepsilon = x \frac{(1-\phi)\,\varepsilon_0 + c\dfrac{(2x+x_0)^2}{(2x+1)^2}\varepsilon_1 + (\phi - c)\dfrac{(2x+x_0)^2}{(2x+x_2)^2}\varepsilon_2}{(1-\phi)\,x_0 + c\dfrac{(2x+x_0)^2}{(2x+1)^2} + (\phi - c)\dfrac{(2x+x_0)^2}{(2x+x_2)^2}x_2}. \tag{4.6}$$

Для слабо провідних систем ($x_0 \to 0$) та за умовою $x \ll 1$, зазначимо три наступних випадки.

1. Система знаходиться нижче порогу перколяції 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 $\sigma_{\text{eff}} \ll \sigma_2$). Тоді основний вклад в чисельник та знаменник вносять перші доданки, тож очікується, що $\varepsilon_{\text{eff}} \sim x \sim (c_c - c)^{-s}$.
2. Система вище порогу перколяції та $x \gg \sqrt{x_0}$, $x \gg \sqrt{x_2}$, $x \gg x_2$ ($\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$, $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$ та $\sigma_{\text{eff}} \gg \sigma_2$). Тепер основний вклад вносять перший та третій доданки в чисельнику (останній майже не залежить від x) та другий вклад у знаменнику. Відповідно, залежність ε_{eff} від c очікується

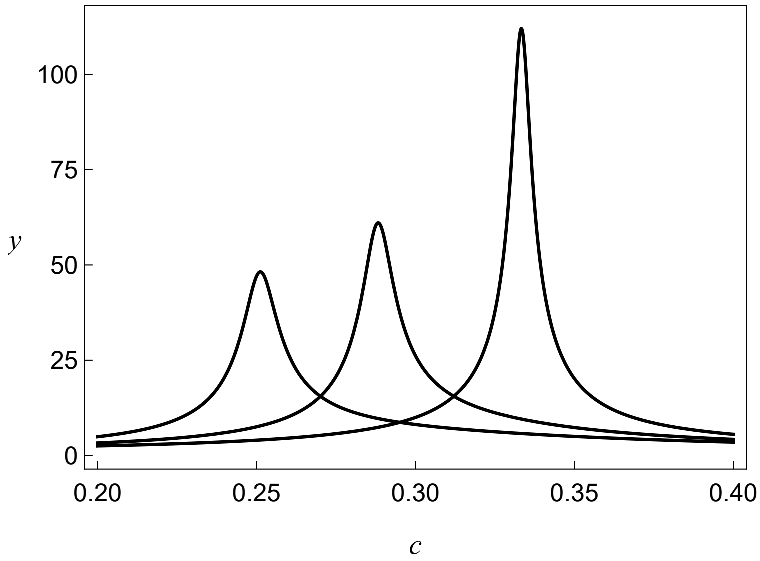


Рис. 4.5: Вплив товщини оболонки на ефективну провідність. З права наліво, $\delta = 0$, 0.05 та 0.10. Інші параметри: $y_1 = 1.5$, $y_2 = 1$, $x_0 = 1 \times 10^{-5}$, $x_2 = 0.05$.

близькою до $\varepsilon_{\text{eff}} \sim x^{-1} \sim (c - c_c)^t$ з константою пропорціональності слабко залежною від c.

Критичні індекси у двох попередніх скейлінгових залежностях не залежать від проникностей ε_i компонент системи.

3. Система знаходиться близько до порогу перколяції, $x \gg \sqrt{x_0}$ 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, в той час як найголовнішими є другий та третій доданки у знаменнику. залежність ε_{eff} від x приймає вигляд $\varepsilon_{\text{eff}} \sim ax/(1 + bx^2)$ (коефіцієнти a та b легко відновити використовуючи (4.6)).

Якщо порогів перколяції декілька (див. далі), то така поведінка проникності виникає поблизу кожного з них в системах з великими різницями провідностей типу матриця$\ll$оболонка$\ll$ядро.

4.1.4. Ефект подвійної перколяції

Для проміжних значень x_2 ($x_0 \ll x_2 \ll x_1$) можливий ефект подвійної перколяції, що полягає у послідовному різкому зростанню x (рис. 4.1); така поведінка супроводжується появою нового піку на концентраційній залежності ефективної проникності (рис. 4.7). Фізика цього феномену досить проста – у концентрованій

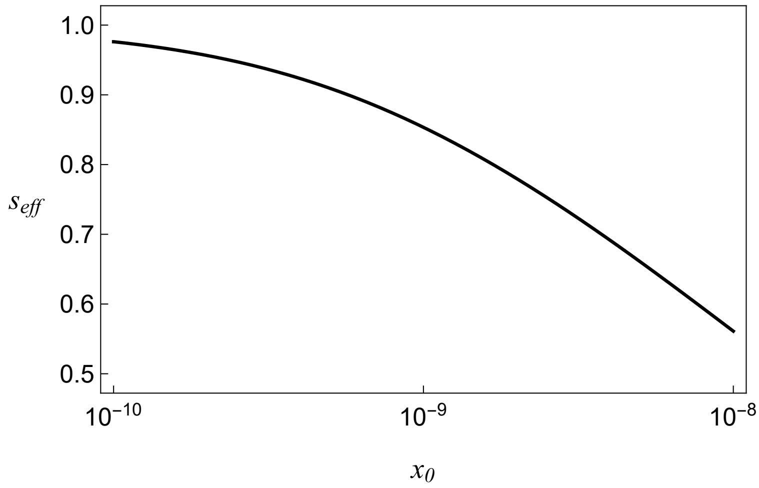


Рис. 4.6: Ефективний критичний індекс провідності нижче c_c як функція x_0 для $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$) та $x_2 = 5 \times 10^{-5}$, розрахована за формулами (2.41a) та (4.5) при $c_1 = 0.24$ та $c_2 = 0.25$.

системі тверді ядра частинок з проникними оболонками починають контактувати та утворюють перколяційний кластер, що дає свій внесок у поведінку провідності та проникності. Цей ефект може спостерігатися наприклад для систем багатостінних нанотрубок [103], або при використанні двокомпонентної матриці [104, 105].

Поріг подвійної перколяції c_c' близький до значення $1/3$. В області $|c - 1/3| \ll x_2 \ll 1$, залежність ефективної провідності (4.1) представлена кореневою залежністю:

$$x = \frac{1}{2}(3x_2)^{1/2}\left[\phi(c,\delta) - \frac{1}{3}\right]^{1/2} + O(x_2) = \frac{1}{2}\left[3x_2\phi'(c_{\mathrm{c}},\delta)\right]^{1/2}(c - c_{\mathrm{c}})^{1/2} + O(x_2), \quad (4.7)$$

де ϕ' – похідна від ϕ за c. Для концентрацій, що задовільняють умові $c - 1/3 \gg x_2$, ця залежність стає лінійною:

$$x = \frac{3}{2}\left(c - \frac{1}{3}\right) + O(x_2), \quad (4.8)$$

з істотно більшою амплітудою ніж у (4.3) та (4.7). Тобто поріг перколяції дорівнює $c_c = 1/3$.

Також можна показати, що спад x відбувається при $c \sim c_c'$ в системах з $x_2 \gg 1$. Цей ефект буде розглянуто далі для систем композитних електролітів з високопровідною оболонкою [41, 47, 83].

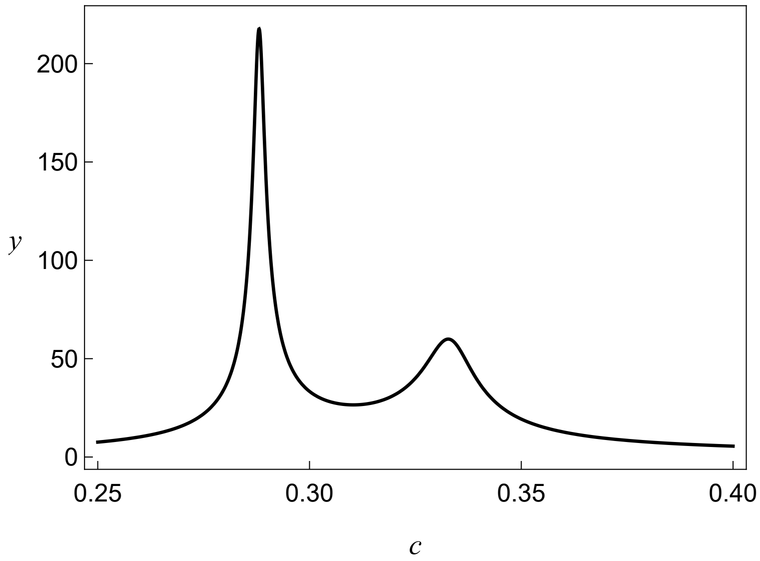


Рис. 4.7: Ефективна проникність при подвійній перколяції; $x_0 = 1 \times 10^{-8}$, $x_2 = 5 \times 10^{-4}$, $y_1 = 1.5$, $y_2 = 1$, $\delta = 0.05$.

4.2. Порівняння з експериментальними даними

Рисунок 4.8 показує результат обробки за формулою (4.6) експериментальних даних [106] з ефективної проникності композитів, виготовлених шляхом додавання сферичних частинок Ag (маючих середній радіус ≈ 10 нм) у матрицю з KCl. Частинки були виготовлені шляхом випаровування Ag у присутності газів аргону та оксигену, щоб створити на них тонку (згідно з оцінками авторів 1 нм, $\delta \approx 0.1$) оболонку оксиду. Ця оболонка не давала частинкам злипатися, але була достатньо тонкою для того, щоб дозволити контакт метал-метал під великим тиском.

Як видно з рис. 4.8, формула (4.6) не тільки відновлює дані [106] на всьому розглянутому проміжку концентрацій Ag, але й дає оцінки $\delta \approx 0.14 \div 0.19$, дуже близьких до очікуваних значень.

Дані з провідності (опору ρ_{eff}) для декількох зразків композитів KCl-Ag, виготовлених згідно із зазначеним вище методом, подані у [107]. Вивчалася дуже вузька область в околі порогу перколяції, де ρ_{eff} спадає на 7 порядків з ростом концентрації Ag лише на 1%; параметри матриці KCl не були визначені в роботі. Як показує рис. 4.9, формула (2.41а) може досить добре відновити дані роботи [107]. Кращі підгонки можуть бути отримані задаючи неоднорідність оболонки або залежність від c параметрів моделі. Ці факти можуть позначати, що крім екс-

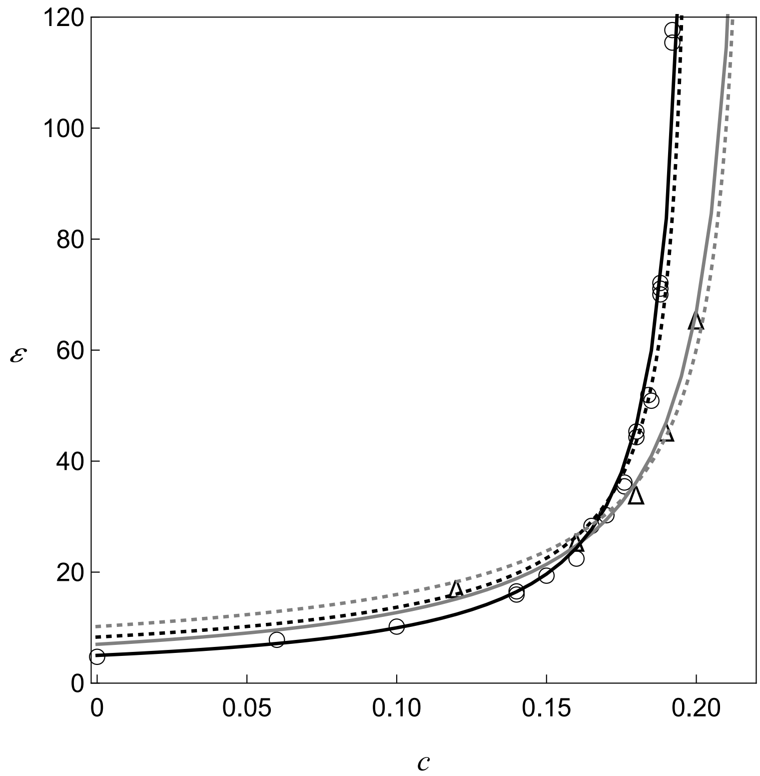


Рис. 4.8: Дані з ефективної проникності [106] для двох серій зразків композитів KCl-Ag (кружки та трикутники) нижче порогу перколяції та їх обробка за формулою (4.6) при $\varepsilon_0 = 5$, $\delta = 0.186$ (чорна лінія, для кружків) та $\varepsilon_0 = 7.0$, $\delta = 0.145$ (сіра лінія, для трикутників). Точкові лінії – скейлінгові підгонки (при $c_c = 0.20$, $s_{eff} = 0.72$ та $c_c = 0.22$, $s_{eff} = 0.74$, відповідно) запропоновані в [106] для даних при $c > 0.11$.

периментальних похибок різноманітні фактори та ефекти (неточність функції ϕ для несферичних частинок, розподіл частинок за розмірами, ефекти поляризації, локальні пробої матриці тощо) починають грати важливу роль при наближенні до c_c. Їх аналіз залежить від специфіки компонент та процесу виготовлення системи та виходить за рамки розглядуваної теми.

4.3. Висновки

У даному Розділі виведена модель ядро-оболонка в рамках МКГ, та проаналізовані особливості її перколяційних характеристик. Показано, що положення порогу перколяції у такій моделі залежить лише від геометричних характеристик

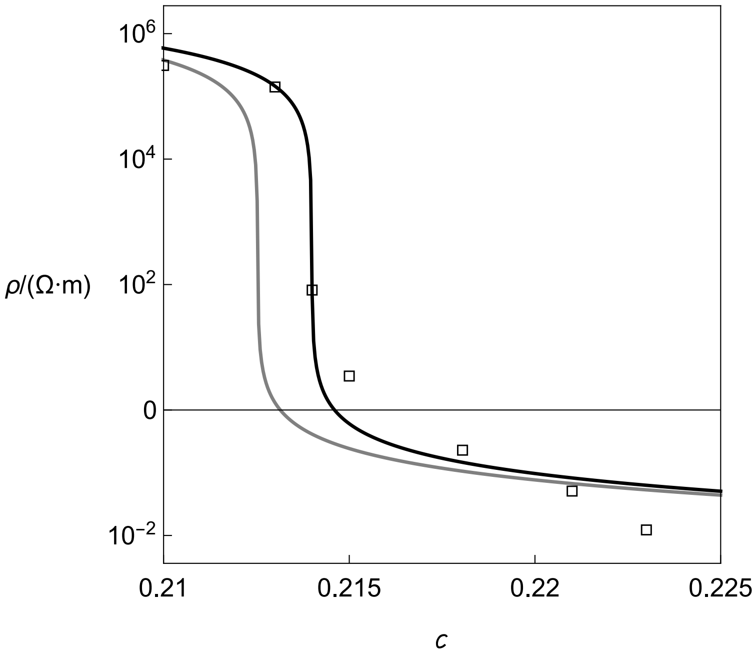


Рис. 4.9: Дані з ефективного опору [107] для зразків композитів KCl-Ag (квадрати) нижче порогу перколяції та їх обробка за формулою (2.41a) при $\delta = 0.162$ ($c_c \approx 0.214$), $\sigma_1 = 6.3 \times 10^7$ См/м, $x_0 = 5 \times 10^{-16}$, $x_2 = 4 \times 10^{-6}$. Чорна лінія (з права) – модель з проникною оболонкою (2.33), сіра (зліва) – модель з твердою оболонкою (**??**).

стик оболонки; критичні індекси провідності не носять універсальний характер, а залежать від області, на якій вони вимірюються. Модель передбачає виникнення ефекту подвійної перколяції, що має місце у системах нанотрубок. Зроблено узагальнення моделі на системи частинок з подвійну концентричною оболонкою.

Показано, що дана модель спроможна не тільки відновити експериментальні дані різних систем типу діелектрик-провідник краще ніж перколяційна модель та УПЕС, але й дозволяє робити деякі висновки про мікроструктуру досліджуваних систем.

РОЗДІЛ 5
АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХОДУ В РАМКАХ МКГ

В даному розділі наведено доказ загальної непослідовності класичної диференціальної схеми опису електрофізичних характеристик дисперсних систем у низькочастотному наближенні. Доказ наведено на прикладі найпростішої діелектричної системи невпорядкованих куль. Задля доказу цього факту, МКГ було переформульовано у більш зручну, для подальшого аналізу, форму. У цій формі була розвинута та проаналізована класична диференціальна схема. В рамках цієї схеми отримані узагальнення класичного асиметричного підходу Бругемана, які тестувалися у порівнянні з границями Хашина-Штрікмана.

5.1. Формулювання МКГ для діелектричних систем безітераційним методом

Для випадку діелектричних систем компоненти пропогатора електричного поля (1.25) в системі у довгохвильовому наближенні ($|\mathbf{k}| \to 0$) будуть мати наступний вигляд

$$k_0^2 \widetilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \widetilde{T}^{(1)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \widetilde{T}^{(2)}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\varepsilon_{\mathrm{f}}}\delta(\mathbf{r})\delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_{\mathrm{f}} r^3}\left(\delta_{\alpha\beta} - 3\frac{r_\alpha r_\beta}{r^2}\right). \tag{5.1}$$

Підставляючи цей вираз до інтегрального рівняння розподілу електричного поля (2.12)

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_{\mathrm{f}}}\mathbf{E}(\mathbf{r}) - \int\limits_V d\mathbf{r}'\widetilde{\mathrm{T}}^{(2)}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\delta\varepsilon(\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}'),$$

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

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle = \left\langle \frac{3\varepsilon_{\mathrm{f}}}{3\varepsilon_{\mathrm{f}}+\delta\varepsilon(\mathbf{r})}\right\rangle \mathbf{E}_0 - 3\varepsilon_{\mathrm{f}}\int\limits_V d\mathbf{r}'\widetilde{\mathrm{T}}^{(2)}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r}')}{3\varepsilon_{\mathrm{f}}+\delta\varepsilon(\mathbf{r})}\mathbf{E}(\mathbf{r}')\right\rangle. \tag{5.2}$$

Для макроскопічно однорідних та ізотропних систем статистичне середнє під інтегралом залежить лише від $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$, тож, зважаючи на специфіку кутової частини $\widetilde{\mathrm{T}}^{(2)}$, інтеграл зануляється, а рівняння (5.2) можна записати наступним чином:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle = \eta \mathbf{E}_0, \quad \eta = \left\langle \frac{3\varepsilon_{\mathrm{f}}}{3\varepsilon_{\mathrm{f}} + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle. \tag{5.3}$$

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

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_{\mathrm{f}}\eta \mathbf{E}_0 + \langle \delta\varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_{\mathrm{eff}}\langle \mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle. \tag{5.4}$$

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

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

рівняння (5.4) можна переписати:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_{\mathrm{f}}(1+2\xi)\mathbf{E}_0 = \varepsilon_{\mathrm{eff}}\langle \mathbf{E}(\mathbf{r})\rangle, \tag{5.5}$$

де було взято до уваги, що

$$\xi + \eta = 1. \tag{5.6}$$

Зазначемо, що розкладуючи в ряд Маклорена ξ та η за параметром $(-\delta\varepsilon(\mathbf{r})/3\varepsilon_{\mathrm{f}})$ ми отримаємо ітараційні рішення МКГ (**??**) та (2.16) [1,2].

Підставляючи (5.3) у праву частину (5.5), беручи до уваги (5.6), отримаємо

$$\varepsilon_{\mathrm{eff}} - \varepsilon_{\mathrm{f}} = (\varepsilon_{\mathrm{eff}} + 2\varepsilon_{\mathrm{f}})\xi. \tag{5.7}$$

Щоб знайти невідоме ε_{f} користуємося граничними рівняннями нормальної компоненти індукції на межі дотику гомогенізованого середовища та однорідної матриці з проникністю ε_{f}:

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

Користуючись (5.6), знаходимо, що

$$\varepsilon_{\mathrm{eff}} - \varepsilon_{\mathrm{f}} = \varepsilon_{\mathrm{eff}}\xi.$$

тож, з урахуванням (5.7),

$$\xi = \frac{\varepsilon_{\mathrm{eff}} - \varepsilon_{\mathrm{f}}}{2\varepsilon_{\mathrm{f}} + \varepsilon_{\mathrm{eff}}} = \frac{\varepsilon_{\mathrm{eff}} - \varepsilon_{\mathrm{f}}}{\varepsilon_{\mathrm{eff}}}. \tag{5.8}$$

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

$$\left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_{\mathrm{eff}} + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0. \tag{5.9}$$

Цей результат можна знайти використовуючи варіаційний принцип Хашина-Штрікмана або стандартними методами теорії ефективного середовища [11] (але нагадаємо, що результати будуть формально співпадати лише у випадку невпорядкованої системи кульок).

Зазначимо, що аналогічний підхід був використаний у розглянутому в Розділі **??** підході сильних флуктуацій [53,55,56], але в рамках нього вибір електродинамічної гомогенізації був обумовлений вимогою найкращої збіжності ітераційного ряду. В рамках МКГ система розглядається з макроскопічної точки зору, а вибір гомогенизації є наслідком граничних умов накладених на систему.

5.2. Розвинення АМБ в рамках МКГ для діелектричних систем

Розглянемо систему, що розглядалася в Розділі 1.3 при отриманні АМБ, та знову ж припустимо, що значення ефективної проникності відомо при деякій кількості включень та дорівнює ε (див. рис. 1.1(а)). Дане ефективне середовище вважається матрицею для нових включень, та припускається, що воно не містить попередніх включень, тож її характеристична функція має вигляд $(1-\tilde{\chi}_1-\Delta\tilde{\chi}_1)$. Якщо додати малу порцію включень з характеристичною функцією $\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})$ ($\tilde{\chi}_1 {\cdot} \Delta\tilde{\chi}_1 = 0$) до системи (виділена область на рис. 1.1(а)) проникність системи зміниться на $\Delta\varepsilon$ (рис. 1.1(б)). В термінах $\delta\varepsilon$ це можна записати наступним чином:

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon^{(l)}_{\mathrm{ABM}}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx -\Delta\varepsilon[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}), \end{aligned} \tag{5.10}$$

де були залишені тільки перші порядки малості за $\Delta\tilde{\chi}_1$ (у сенсі його середнього значення) та $\Delta\varepsilon$; ε в (5.9) також потрібно замінити на $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, однак для даного випадку це не грає суттєвою ролі; верхній індекс l у (5.10) підкреслює, що ми працюємо в області малих концентрації. Підставляючи (5.10) до (5.9), беручи до уваги ергодичну гіпотезу та умову ортогональності $(1 - \tilde{\chi}_1 - \Delta\tilde{\chi}_1)\Delta\tilde{\chi}_1 = 0$ для характеристичних функцій, усереднення в (5.9) може бути розбито на усереднення по області, що займає матриця, та усереднення по області, що займають нові включення:

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

де знову були залишені перші порядки малості за тими ж самими змінними. Переходячи до інфінітезимальних змінних $d\varepsilon$ та dc отримуємо диференціальне рівняння (1.19).

За такою ж схемою можливо отримати правило для високих концентрацій. 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 $\Delta\tilde{\chi}_0 = -\Delta\tilde{\chi}_1$ вводиться до "матриці" у вільну від "включень" область з характеристичною функцією $(1 - \tilde{\chi}_0 - \Delta\tilde{\chi}_0)$. Відповідно,

$$\delta\varepsilon^{(h)}_{\text{ABM}}(\mathbf{r}) \approx -[1 - \tilde{\chi}_0(\mathbf{r})]\Delta\varepsilon + (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_0(\mathbf{r}) = -\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta\varepsilon - (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \quad (5.11)$$

Підставляючи (5.11) до (5.9) та беручи відповідні інтеграли отримаємо правило (1.21).

Зауважемо, що c тут грає роль концентрації включень, як і у (1.20), навідміну від класичного підходу, де вона вважається концентрацією матриці ("включень" на великих концентраціях) [49].

В рамках такого переформування формалізму МКГ вдається побудувати загальну диференціальну схему, в рамках якої можливо отримати (1.20) та (1.21) припускаючи виконання відповідних умов. Також ця схема дозволяє знайти узагальнюючі модифікації цих підходів, та дослідити їх межі застосування.

5.3. Диференціальна схема в рамках МКГ та її аналіз

Припустимо, що інфінітизимальна зміна кількості включень в системі викликають малі зміни їх концентрації Δc та ефективної проникності $\Delta\varepsilon$, відповідно. Тоді, розподіл проникності в діелектричній системі, при даній ефективній проникності ε,

$$\delta\varepsilon_{\mathrm{CGA}}(\mathbf{r}) = (\varepsilon_0 - \varepsilon)[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \tag{5.12}$$

приймає вигляд

$$\widetilde{\delta\varepsilon}_{\mathrm{CGA}}(\mathbf{r}) = (\varepsilon_0 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - (\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))] + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})], \tag{5.13}$$

а ε в (5.9) змінюється на $\varepsilon+\Delta\varepsilon$. Легко довести, що наступний запис еквівалентний рівнянню (5.13):

$$\widetilde{\delta\varepsilon}_{\mathrm{CGA}}(\mathbf{r}) = \delta\varepsilon^{(l)}_{\mathrm{ABM}}(\mathbf{r}) + \delta\varepsilon^{(h)}_{\mathrm{ABM}}(\mathbf{r}) + \delta\varepsilon_{\mathrm{CGA}}(\mathbf{r}). \tag{5.14}$$

Таким чином, в рамках МКГ, зміни ε, що викликані додаванням малої порції включень, не зводяться лише до вкладів, викликаних тільки цими включеннями (вклад $\delta\varepsilon^{(l)}_{\mathrm{ABM}}$ (5.10), як в АМБ), але ще й обумовлені змінами в самій матриці (вклад $\delta\varepsilon^{(h)}_{\mathrm{ABM}}$ (5.11)) та станом системи до додавання даної порції (вклад $\delta\varepsilon_{\mathrm{CGA}}$ (5.12)). Виходячи с цього можна одразу зробити висновок, що класична диференціальна схема, що стоїть за підходом АМБ [48, 49, 108], не повна.

Підставляючи (5.14) до (5.9) та переходячи до інфінітизимальних змінних отримуємо наступне диференціальне рівняння:

$$\left[dc\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} - (1-c)\,d\varepsilon\frac{3\varepsilon_0}{(2\varepsilon+\varepsilon_0)^2}\right] + \left[-dc\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_0} - c\,d\varepsilon\frac{3\varepsilon_1}{(2\varepsilon+\varepsilon_1)^2}\right] = 0, \tag{5.15}$$

що насправді є диференціальною формою рівняння (**??**) для діелектричних систем:

$$(1-c)\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_0} + c\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} = 0. \tag{5.16}$$

Таку форму запису зручно використовувати для аналізу та отримання нових низько- та високо-концентраційних модифікацій класичних АМБ.

5.3.1. Модифікації класичних підходів АМБ

Спершу розглянемо низькоконцентраційних випадок, коли c та $(\varepsilon_0-\varepsilon)$ можуть вважатися того ж порядку малості, що й Δc та $\Delta\varepsilon$. Тоді $\delta\varepsilon^{(h)}_{\mathrm{ABM}}$ та другий доданок у квадратних дужках у (5.15) будуть другого порядку малості, та ними можна знехтувати. Відповідно, $\widetilde{\delta\varepsilon}_{\mathrm{CGA}}$ визначається тільки першим та третім вкладами в (5.14):

$$\widetilde{\delta\varepsilon}^{(l)}_{\mathrm{CGA}} \approx \delta\varepsilon^{(l)}_{\mathrm{ABM}} + \delta\varepsilon_{\mathrm{CGA}}, \tag{5.17}$$

та першим вкладом у квадратних дужках у (5.15). Тож отримуємо наступне диференціальне рівняння:

$$\frac{dc}{1-c} = d\varepsilon\frac{3\varepsilon_0(2\varepsilon+\varepsilon_1)}{(\varepsilon_1-\varepsilon)(2\varepsilon+\varepsilon_0)^2}. \tag{5.18}$$

Це рівняння також може бути отримано прямою підстановкою (5.17) до (5.9), зберігаючи лише перші порядки малості та переходячи до інфінітизимальних змінних dc та $d\varepsilon$.

Аналогічна процедура для висококонцентраційного наближення дає

$$\widetilde{\delta\varepsilon}^{(h)}_{\mathrm{CGA}} \approx \delta\varepsilon^{(h)}_{\mathrm{ABM}} + \delta\varepsilon_{\mathrm{CGA}}, \tag{5.19}$$

$$\frac{dc}{c} = -d\varepsilon\frac{3\varepsilon_1(2\varepsilon+\varepsilon_0)}{(\varepsilon_0-\varepsilon)(2\varepsilon+\varepsilon_1)^2}. \tag{5.20}$$

Вклад $\delta\varepsilon_{\mathrm{CGA}}$ дуже відрізняє наближення (5.17) та (5.19) від відповідних для АМБ (5.10) та (5.11), але зводиться до них при наступних умовах: (1) $\varepsilon_0 \approx \varepsilon$ та $\varepsilon_1 \approx \varepsilon$, відповідно; (2) мала концентрація частинок; (3) вклад $|\varepsilon_1-\varepsilon_0|$ також малий. Тобто оригінальні правила АМБ, в загальному випадку, є фізично не послідовними. На практиці, у низькочастотному наближенні їх можна застосовувати лише для систем близькими значеннями проникностей їх складових.

Рівняння (5.18) та (5.20) покращенні диференціальні рівняння у тому сенсі, що вони частково беруть до уваги взаємодію між складовими системи, за рахунок вкладу $\delta\varepsilon_{\mathrm{CGA}}$. Після їх інтегрування отримаємо наступні рівняння для низько- та високо- концентраційних наближень, відповідно:

$$\ln(1-c) = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_1}{(2\varepsilon_1+\varepsilon_0)^2}\ln\left[\frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_{\mathrm{eff}}-\varepsilon_1)}{(\varepsilon_0-\varepsilon_1)(2\varepsilon_{\mathrm{eff}}+\varepsilon_0)}\right] - \frac{2(\varepsilon_0-\varepsilon_1)(\varepsilon_0-\varepsilon_{\mathrm{eff}})}{(2\varepsilon_1+\varepsilon_0)(2\varepsilon_{\mathrm{eff}}+\varepsilon_0)}; \tag{5.21}$$

$$\ln c = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_1}{(2\varepsilon_0+\varepsilon_1)^2}\ln\left[\frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_{\text{eff}}-\varepsilon_0)}{(\varepsilon_1-\varepsilon_0)(2\varepsilon_{\text{eff}}+\varepsilon_1)}\right] - \frac{2(\varepsilon_1-\varepsilon_0)(\varepsilon_1-\varepsilon_{\text{eff}})}{(2\varepsilon_0+\varepsilon_1)(2\varepsilon_{\text{eff}}+\varepsilon_1)}. \qquad (5.22)$$

В порівнянні з АМБ очікується, що ці рівняння є більш точними та придатні до більш широкої області концентрацій. Однак, беручи до уваги (5.17) та (5.19), вони досі є наближеними. Щоб довести цей факт, розглянемо верхню та нижню ГХШ (1.59) для діелектричної проникності

$$\varepsilon^+ = \varepsilon_1 + \frac{3(1-c)\varepsilon_1(\varepsilon_0-\varepsilon_1)}{3\varepsilon_1+c(\varepsilon_0-\varepsilon_1)}, \qquad (5.23)$$

$$\varepsilon^- = \varepsilon_0 + \frac{3c\varepsilon_0(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}{3\varepsilon_0+(1-c)(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}. \qquad (5.24)$$

Легко показати, що рівняння (5.21) та (5.22) не задовільняють цим границям (див. рис. 5.1). Дійсно, розглянемо (5.21) для випадку $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_0$. Для $c > (1-e^{-1/2}) \approx 0.393$, маємо $\varepsilon \to \varepsilon_1$, що що лежить вище ніж верхня ГХШ (5.23) для тих самих концентрацій. В області низьких концентрацій (5.21) ближче до (5.16) ніж до (1.20), та лежить між ГХШ. Так само для (5.22) та $c < e^{-2} \approx 0.135$: $\varepsilon \to \varepsilon_0$, що нижче ніж нижня ГХШ (5.24).

Для довільних значень ε_1 та ε_0 концентрації, для яких порушуються ГХШ, залежать від відношення $\varepsilon_1/\varepsilon_0$. Рисунок 5.1 демонструє випадок коли $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$. Помітимо, що оригінальні підходи АМБ (1.20) та (1.21) задовільняють ГХШ. Згідно з вище приведеними аргументами, цей факт ще не значить, що вони кращі ніж їх модифікації (5.21) та (5.22), а відображає взаємозв'язок між $\delta\varepsilon^{(l)}_{\text{ABM}}(\mathbf{r})$, $\delta\varepsilon^{(h)}_{\text{ABM}}(\mathbf{r})$, та $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r})$, що грає роль в формуванні ε_{eff} при зміні c. Іншими словами, проста екстраполяція поліпшеного підходу на вузькому концентраційному інтервалі не дозволяє взяти до уваги всі ефекти, що грають роль у формуванні ε_{eff} при інших концентраціях.

Зазначимо, що наведені результати кількісно підтверджують відомі якісні аргументи [29,109] 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 диференційні підходи, або навіть вводити допоміжні підгонні параметри, щоб розширити область застосування моделей [110, 111]. Також вони задовольняють результатам

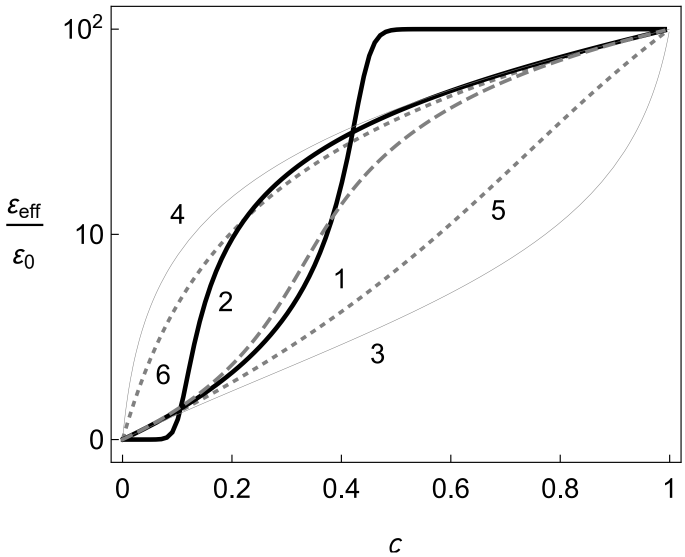


Рис. 5.1: Концентраційні залежності ε_{eff} згідно з: новими низько- (5.21) та високо- (5.22) концентраційними законами (лінії 1 та 2, відповідно); нижня (5.24) та верхня (5.23) ГХШ (лінії 3, 4); МКГ (5.16) (штрихована лінія); оригінальні низько- (1.20) та високо- (1.21) концентраційні підходи АМБ (лінії 5, 6). Було використано єдиний параметр $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$.

методу кінцевих елементів [112], що показує, що при малих концентраціях малі зміни ефективної проникності, викликані додаванням нових порцій частинок, більші ніж ті, що дають диференціальні методи.

5.4. Висновки

Аналіз класичної диференціальної схеми, реалізованої в рамках переформульованого МКГ для простих діелектричних макроскопічно однорідних та ізотропних систем в низькочастотному 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, класичні підходи 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.

2. Повна зміна ε_{eff}, викликана додаванням інфінітизимальних порцій наповнювача, викликана як обома компонентами та залежить від стану системи перед додаванням. Ігноруючи вклад одного з компонентів ми отримуємо узагальнені версії 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 ε_{eff} відповідають різні механізми на різних концентраційних інтервалах. Просто екстраполяція результатів, отриманих на одному з інтервалів, не бере до уваги всіх механізмів необхідниих для формування ε_{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).

ВИСНОВКИ

У дисертаційний роботі в рамках методу компактних груп неоднорідностей побудована та проаналізована модель дисперсної системи типу тверде-ядро–проникна-оболонка, що була далі застосована для обробки експериментальних даних залежностей квазістатичних діелектричної проникності та провідності як функцій об'ємної концентрації компонент системи та температури.

Основні висновки з результатів роботи наступні.

— Макроскопічні електричні властивості дисперсних систем суттєвим чином визначаються геометриними та електричними параметрами міжфазних шарів та можуть бути кількісно описані в рамках статистичної моделі ефективного електричного відгуку невпорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, побудованої в роботі шляхом узагальнення методу компактних груп на такі модельні системи.

— Отримані рівняння для ефективної статичної провідності в достатній мірі точні для розглянутих модельних систем, що підтверджуються результатами порівняння їх розв‘язків з даними симуляцій, отриманими методом Random Resistor Network.

— Отримані з кількісного опису експериментальних даних для квазістатичної провідності різних типів твердих композитних та полімерних композитних електролітів та провідності й проникності композитів типу діелектрик–провідник одночастинкові профілі провідності враховують вплив основних фізико-хімічних механізмів в системі та можуть бути використані для їх аналізу.

— 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.

— Диференціальна схема аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів диспесних систем є внутрішньо непослідовою та застосовною лише для систем з малими різницями діелектричних проникностей компонентів та вузьких концентраційних інтервалів диспергованих частинок.

Розроблена модель є гнучким інструментом для обробки та електроспектроскопічного аналізу даних дисперсних систем різного типу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Sushko, M. Dielectric permittivity of suspensions / M.Ya. Sushko // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 2007. — Vol. 132. — P. 478. — [*JETP* **105**, 426 (2007)].

[2] Sushko, M. Compact group method in the theory of permittivity of heterogeneous systems / M.Ya. Sushko, S.K. Kriskiv // Zh. Tekh. Fiz. — 2009. — Vol. 79. — P. 97. — [*Tech. Phys.* **54**, 423 (2009)].

[3] Sushko, M. Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles / M.Ya. Sushko // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2009. — Vol. 42. — P. 155410.

[4] Sushko, M. Effective dielectric response of dispersions of graded particles / M.Ya. Sushko // Phys. Rev. E. — 2017. — Vol. 96. — P. 062121.

[5] Sushko, M. Y. 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.

[6] Sushko, M. Y. 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.

[7] Sushko, M. Y. 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.

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

[9] Maxwell-Garnett, J. Colours in metal glasses and metalic films / J. Maxwell-Garnett // Trans. R. Soc. Lond. — 1904. — Vol. 203. — P. 385.

[10] 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.

[11] 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.

[12] Sihvola, A. Mixing rules with complex dielectric coefficients / A. Sihvola // Subsurface Sensing Technologies and Applications. — 2000. — Vol. 1. — P. 393.

[13] Wagner, K. / K.W. Wagner // Arch. Elektrotech. — 1914. — Vol. 2. — P. 371.

[14] 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.

[15] Landauer, R. The electrical resistance of binary metallic mixtures / R. Landauer // J. Appl. Phys. — 1952. — Vol. 23. — P. 779.

[16] Landau, L. D. Electrodynamics of continuous media. Vol. 8. / L. D. Landau, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii. — Nauka, 1984.

[17] Stroud, D. The effective medium approximations: some recent developments / D. Stroud // Superlattices and Microstructures. — 1998. — Vol. 23. — P. 567.

[18] 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.

[19] Stauffer, D. Introduction to Percolation Theory (2nd revised ed) / D. Stauffer, A. Aharony. — Taylor & Francis, 2003.

[20] Kirkpatrick, S. Percolation and conduction / S. Kirkpatrick // Rev. Mod. Phys. — 1973. — Vol. 45. — P. 574.

[21] 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.

[22] Meester, R. Continuum percolation / R. Meester, R. Roy. — Cambridge university press, 1996.

[23] Sahimi, M. Heterogeneous materials I: Linear transport and optical properties / M. Sahimi. — Springer-Verlag, 2003.

[24] Sahimi, M. Applications of percolation theory / M. Sahimi. — CRC Press, 1994.

[25] Hunt, A. Percolation Theory for Flow in Porous Media / A. Hunt, R. Ewing. — Springer-Verlag, 2009.

[26] Introduction to percolation theory. — 2nd edition.

[27] 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.

[28] Kirkpatrick, S. Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories / S. Kirkpatrick // Phys. Rev. Lett. — 1971. — Vol. 27. — P. 1722.

[29] Челидзе, Т.. Л.. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем / Т. Л. Челидзе, А. И. Деревянко, О. Д. Куриленко. — Наукова думка, Київ, 1977.

[30] McLachlan, D. An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures / D. McLachlan // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1987. — Vol. 20. — P. 865.

[31] McLachlan, D. Electrical resistivity of composites / D. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73. — P. 2187.

[32] Wu, J. Electrical resistivity of composites / J. Wu, D. S. McLachlan // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73. — P. 2187.

[33] Chiteme, C. ac and dc conductivity, magnetoresistance, and scaling in cellular percolation systems / C. Chiteme, D. S. McLachlan // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 67. — P. 024206.

[34] Brosseau, C. Generalized effective medium theory and dielectric relaxation in particle-filled polymeric resins / C. Brosseau // J. Appl. Phys. — 2002. — Vol. 91. — P. 3197.

[35] Myroshnychenko, V. Effective complex permittivity and continuum percolation analysis of two-phase composite media / V. Myroshnychenko,

C. Brosseau // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. — 2009. — Vol. 16. — P. 1209.

[36] Excluded volume and its relation to the onset of percolation / I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 30. — P. 3933.

[37] Feng, S. Transport properties of continuum systems near the percolation threshold / S. Feng, B. Halperin, P. Sen // Phys. Rev. B. — 1987. — Vol. 35. — P. 197.

[38] Lee, S. B. Monte carlo study of correlated continuum percolation: Universality and percolation thresholds / S. B. Lee, S. Torquato // Phys. Rev. A. — 1990. — Vol. 41. — P. 5338.

[39] Nan, C.-W. Conduction theory of ionic conductor containing dispersed second phase / C.-W. Nan // Acta Physica Sinica. — 1987. — Vol. 36. — P. 191.

[40] 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.

[41] Nan, C.-W. Physics of inhomogeneous inorganic materials / C.-W. Nan // Prog. Mater. Sci. — 1993. — Vol. 37. — P. 1–116.

[42] Nakamura, M. Conductivity for the site-percolation problem by an improved effective-medium theory / M. Nakamura // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 29. — P. 3691.

[43] 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.

[44] Chettiar, U. Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere / U. Chettiar, N. Engheta // Optics Express. — 2012. — Vol. 20. — P. 22976.

[45] Wieczorek, W. / W. Wieczorek, et al. // Solid State Ionics. — 1989. — Vol. 36. — P. 255.

[46] Polyether, polyacrylamide, liclo4 composite electrolytes with enhanced conductivity / W. Wieczorek, K. Such, Z. Florjanczyk, J. R. Stevens // J. Phys.

Chem. — 1994. — Vol. 98. — P. 6840.

[47] 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.

[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] 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.

[50] Lakhtakia, A. Incremental maxwell garnett formalism for homogenizing particulate composite media / A. Lakhtakia // Microw. Opt. Technol. Lett. — 1998. — Vol. 17. — P. 276.

[51] 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.

[52] Bourret, R. C. Stochastically perturbed fields, with applications to wave propagation in random media / R. C. Bourret // Nuovo Cimento. — 1962. — Vol. 26. — P. 1.

[53] Ryzhov, Y. A. Spacal dispersion of inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, V. V. Tamoĭkin, V. I. Tatarskiĭ // Zh. Exp. Teor. Phys. — 1965. — Vol. 48. — P. 656. — [Sov. Phys. JETP **21** (1965) 433].

[54] Ryzhov, Y. A. Radiation and propagation of electromagnetic waves in randomly inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, Tamoikin // Radiophys. Quantum Electron. — 1970. — Vol. 13. — P. 273.

[55] 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.

[56] Mackay, T. Strong-property-fluctuation theory for homogenization of bianisotropic composites: Formulation / T. Mackay, A. Lakhtakia, W. Weigl-

hofer // Phys. Rev. E. — 2000. — Vol. 65. — P. 6052.

[57] 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.

[58] Dence, D. Probabilistic methods in applied mathematics / D. Dence, J.E. Spence; Ed. by A.T. Bharucha-Reid. — Academic Press, 1973. — Vol. 2.

[59] Weiglhofer, W. On singularities of dyadic green functions and long wavelength scattering / W. Weiglhofer, A. Lakhtakia // Electromagnetics. — 1995. — Vol. 15. — P. 209.

[60] Sushko, M. Molecular light scattering of multiplicity 1.5 / M.Ya. Sushko // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 2004. — Vol. 126. — P. 1355. — [*JETP* **99**, 1183 (2004)].

[61] Ryzhov, Y. A. The effective permittivity tensor of strongly inhomogeneous anisotropic media / Yu. A. Ryzhov // Izv. VUZ., Radiofiz. — 1966. — Vol. 9. — P. 39.

[62] Sushko, M. Finding the effective structure parameters for suspensions of nano-sized insulating particles from low-frequency impedance measurements / M.Ya. Sushko, V.Ya. Gotsulskiy, M.V. Stiranets // Journal of Molecular Liquids. — 2016. — Vol. 222. — P. 1051.

[63] Sushko, M. Y. 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.

[64] Sushko, M. Y. Experimental observation of triple correlations in fluids / M. Ya. Sushko // Cond. Matter Phys. — 2013. — Vol. 16. — P. 13003.

[65] 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.

[66] 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.

[67] Looyenga, H. / H. Looyenga // Physica. — 1965. — Vol. 31. — P. 401.

[68] Lichtenecker, K. Dielectric constant of natural and synthetic mixtures / K. Lichtenecker // Physik. Z. — 1926. — Vol. 27. — P. 115.

[69] Banhegyi, G. / G. Banhegyi // Colloid Polym. Sci. — 1986. — Vol. 264. — P. 1030.

[70] Wiener, O. Die theorie des mischkörpers für das feld der stationären strömung / O. Wiener // Abh. Math. Phys. K1 Königl. Sächs. Ges. — 1912. — Vol. 32. — P. 509.

[71] Cioranescu, D. Introduction to homogenization / D. Cioranescu, P. Donato. — Oxford university press, 1999.

[72] Jikov, V. Homogenization of differential operators and integral functionals / V.V. Jikov, S.M. Kozlov, O.A. Oleinik. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.

[73] Broadband Dielectric Spectroscopy / Ed. by F. Kremer, A. Schönhals. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.

[74] Torquato, S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Propertie / S. Torquato. — Springer, New York, 2002.

[75] Sillars, R. The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes / R.W. Sillars // J. Inst. El. Eng. — 1937. — Vol. 80. — P. 378.

[76] 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.

[77] 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.

[78] 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.

[79] 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.

[80] 3d monte carlo simulation of site-bond continuum percolation of spheres / M. Rottereau, J. Gimel, T. Nicolai, D. Durand // Eur. Phys. J. E. — 2003. — Vol. 11. — P. 61.

[81] Siekierski, M. Modeling of conductivity in composites with random resistor networks / M. Siekierski, K. Nadara // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 50. — P. 3796.

[82] Siekierski, M. Conductivity simulation in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara, P. Rzeszotarski // J. New Mat. Electrochem. Systems. — 2006. — Vol. 9. — P. 375.

[83] Siekierski, M. Mesoscale models of ac conductivity in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara // J. Pow. Sour. — 2007. — Vol. 173. — P. 748.

[84] 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.

[85] Liang, C. C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes / C. C. Liang // J. Electrochem. Soc. — 1973. — Vol. 120. — P. 1289.

[86] Maier, J. On conductivity of polycrystalline materials / J. Maier // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1986. — Vol. 90. — P. 26.

[87] Dudney, N. J. Enhanced ionic conduction in agcl $-$ al_2o_3 composites induced by plastic deformation / N. J. Dudney // J. Am. Ceram. Soc. — 1987. — Vol. 70. — P. 65.

[88] Dudney, N. J. Enhanced ionic conductivity composite electrolytes / N. J. Dudney // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1065.

[89] The ionic conductivity profile of thin evaporated agci 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.

[90] Phipps, J. 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.

[91] Atkinson, A. Surface and interface mass transport in ionic materials / A. Atkinson // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1377.

[92] On the co-ionic conductivity in caf_2 / T. L. Wen, R. A. Huggins, A. Rabenau, W. Weppner // Revue de Chimie Minerale. — 1983. — Vol. 20. — P. 643.

[93] 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.

[94] 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.

[95] 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.

[96] Phipps, J. B. Ioin transport in $lii - sio_2$ composites / J. B. Phipps, D. H. Whitmore // Solid State Ionics. — 1983. — Vol. 9/10. — P. 123.

[97] Plocharski, J. PEO based composite solid electrolyte containing nasicon / J. Plocharski, W. Wieczorek // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28-30. — P. 979.

[98] Schmidt, J. Interaction of agi with $\gamma - al_2o_3$ / J.A. Schmidt, J.C. Bazán, L. Vico // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 27. — P. 1.

[99] Jiang, S. 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.

[100] Jiang, S. A theoretical model for composite electrolytes - ii. percolation model for ionic conductivity enhamcement / Sh. Jiang, B. Jr. Wagner // J. Phys. Chem. Solids. — 1995. — Vol. 56. — P. 1113.

[101] Bernasconi, J. Real-space renormalization of bond-disordered conductance lattices / J. Bernasconi // Phys. Rev. B. — 1978. — Vol. 18. — P. 2185.

[102] M., L. J. A real-space renormalisation group approach to electrical and noise properties of percolation clusters / Luck J. M. // J. Phys. A: Math. Gen. — 1985. — Vol. 47. — P. 5371.

[103] 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.

[104] 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.

[105] Konishi Y., C. M. Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites / Cakmak M. Konishi Y. // Polymer. — 2006. — Vol. 47. — P. 5371.

[106] Grannan D. Garland J., T. D. Critical behavior of the dielectric constant of a random composite near the percolation threshold / Tanner D. Grannan D., Garland J. // Phys. Rev. Lett. — 1981. — Vol. 46. — P. 375.

[107] Chen, L. Materials for solid state batteries / L. Chen. — World Scientific, Singapore, 1986.

[108] Asami, K. Dielectric approach to suspensions of ellipsoidal particles covered with a shell in particular reference to biological cells / K. Asami, T. Hanai, N. Koizumi // Jpn. J. Appl. Phys. — 1980. — Vol. 19. — P. 359.

[109] Chelidze, T. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review - I. Theoretical models / T. Chelidze, Y. Gueguen // Geophys. J. Int. — 1999. — Vol. 137. — P. 1.

[110] Davis, B. W. Encyclopedia of Emulsion Technology: Basic Theory, Measurement, Applications / B. W. Davis; Ed. by P. Becher. — Marcel Dekker Inc., 1987. — Vol. 3.

[111] 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.

[112] 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.

Додаток 1

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 — P. 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 — P. 035045.
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.
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. — P. 052601.

Тези доповідей на наукових конференціях:

5. Semenov A. K. Complex permittivity of disperse systems with penetrable particle-host interphase / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 4-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, 3-6 Jul., 2012: abstract - Lviv (Ukraine), 2012.
6. 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, 17-21 Sept., 2012: abstract - Odesa (Ukraine), 2012.
7. 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, 1-5 Jul., 2013: abstract - Kharkiv (Ukraine), 2013.

8. 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, 23-27 May, 2014: abstract - Kyiv (Ukraine), 2014.
9. 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, 22-26 Sept., 2014: abstract - Odesa (Ukraine), 2014.
10. Semenov A. K. A model for conductivity and permittivity of heterogeneous systems with complex microstructuress / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, 29 Sept.-2 Oct., 2015: abstract - Dnipropetrovsk (Ukraine), 2015.
11. Семенов А. К. Особенности электрических свойств дисперсных систем на основе полимерной матрицы / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 27-th International Conference: Disperse Systems, 19-23 Sept., 2016: abstract - Odesa (Ukraine), 2016.
12. Сушко М. Я. Роль міжфазних шарів у формуванні провідних та діелектричних властивостей дісперсноподібних систем: модель та застосування / М.Я. Сушко, А.К. Семенов // International conference: Development of innovation in the technical, physical and mathematical fields of sciences, 22-24 Sept., 2016: abstract - Mykolayiv (Ukraine), 2016.
13. Semenov A. K. Is the classical differential scheme for permittivity of emulsions consistent? / A.K. Semenov // IX Conference of Young Scientists "Problems of Theoretical Physics", 04-05 Dec., 2018: abstract - Kyiv (Ukraine), 2018.
14. 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, 18-22 May, 2018: abstract - Kyiv (Ukraine), 2018.
15. Sushko M. Ya. Recent developments in the theory of electrodynamic homogenizati-

on of random particulate systems / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, 3-6 Jul., 2019: abstract - Lviv (Ukraine), 2019.

16. 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, 27-30 Aug., 2019: abstract - Lviv (Ukraine), 2019.
17. Семенов А. К. Моделювання електрофізичного відгуку дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 28-th International Conference: Disperse Systems, 16-20 Sept., 2019: abstract - Odesa (Ukraine), 2019.