

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

СЕМЕНОВ АНДРІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ

УДК 538.956, 537.9, 544.72.05, 544.77

ДИСЕРТАЦІЯ
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
БАГАТОФАЗНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

01.04.02 — теоретична фізика

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

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

Науковий керівник:

Сушко Мирослав Ярославович,
кандидат фізико-математичних наук, доцент

Одеса — 2020

АНОТАЦІЯ

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

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

Дисертаційна робота присвячена побудові та аналізу теоретичної моделі квазістатичного електричного відгуку тривимірних неупорядкованих систем, утворених диспергуванням частинок наповнювача в несучу матрицю. Ці системи є одними з найбільш розповсюджених, але найменш теоретично досліджених через необхідність врахування великої кількості різних ефектів, серед яких можна виділити міжфазні (формування оксидних оболонок, областей з високою концентрацією дефектів, подвійних електричних шарів, областей аморфізованого полімеру тощо) та пов'язані зі змінами властивостей матриці (внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо).

В першому розділі наведено критичний аналіз деяких з основних теорій, що використовуються для опису електрофізичних властивостей макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем. Для подальших розрахунків був вибраний метод компактних груп неоднорідностей, який дозволяє уникнути надлишкової деталізації процесів в системі.

Другий розділ дисертації присвячений узагальненню МКГ на провідні системи з комплексною діелектричною проникністю та його застосуванню до моделі частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка. При перетинанні оболонок локальне значення проникності визначається одночастинковим профілем проникності найближчої частинки. Ця модель відома в літературі, однак, у порівнянні з моделлю частинок тверде ядро–тверда оболонка, набагато менше досліджена аналітично оскільки. Ми очікуємо, що за допомогою такої моделі можна краще відобразити прояви зазначених фізико-хімічних процесів в системі. Основними результатами є співвідношення між

ефективною квазістатичною комплексною діелектричною проникністю $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ системи та проникностями її компонент $\hat{\epsilon}_q$ ($q = 0, 1, 2$) разом з їх об'ємними концентраціями. Отримане з цих результатів співвідношення для ефективної статичної провідності σ_{eff} системи вважається строгим.

В третьому розділі увага зосереджується на тестуванні та практичних застосуваннях результатів теорії для статичної провідності у випадку, коли провідності матриці та ядер частинок набагато менші ніж провідність оболонок ($\sigma_0, \sigma_1 \ll \sigma_2$), який є характерним для твердих композитних (ТКЕ) та полімерних композитних (ПКЕ) електролітів.

Тестування моделі виконується шляхом порівняння її результатів з широким масивом існуючих даних числових симуляцій в рамках алгоритму Random Resistor Network (RRN) для концентраційних залежностей об'ємної концентрації оболонок ϕ — c та статичної провідності σ_{eff} розглядуваної модельної системи для різних діаметрів ядер та товщин оболонок двох типів: електрично однорідних та електрично неоднорідних з гаусовим радіальним профілем провідності. Показано, що при урахуванні неточностей моделювання системи алгоритмом RRN, наша теорія спроможна відновити дані симуляцій на всьому концентраційному інтервалі із задовільною точністю.

Далі, описується загальний алгоритм використання розробленої моделі для аналізу експериментальних даних та наводяться результати її застосування до існуючих даних для квазістатичної провідності ТКЕ, утвореного диспергуванням частинок Al_2O_3 в полікристалічну матрицю LiI , та ПКЕ на основі поліетилен-оксиду (PEO) та PEO з приєднанням оксіметиленом (OMPEO) з додаванням солей NaI або LiClO_4 . В якості наповнювачів виступали провідні ($\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$ (NASICON)) чи непровідні ($\theta\text{Al}_2\text{O}_3$) частинки, або полімер іншого сорту (поліакриламід (РААМ)), що не зміщувався з полімером матриці. Робиться висновок, що параметри модельного профілю провідності оболонки $\sigma_2(r)$, отриманого з обробки експериментальних даних, ефективно описують вплив різних фізичних механізмів на формування σ_{eff} . Наявність кількох добре виражених ділянок на цьому профілі вказує на зміну відносної

ролі цих механізмів зі зміною концентрації диспергованих частинок – із зростанням концентрації ядер домінуючими стають ближчі до ядра шари.

Зокрема, для системи $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ зовнішня ділянка профілю $\sigma_2(r)$ враховує внесок матричних процесів у формуванні σ_{eff} . Ними можуть бути неконтрольоване легування матриці при підготовці експериментальних зразків, накопичення дислокацій та формування високопровідних шляхів для транспорту іонів тощо. Ближній шар може вказувати на існування високопровідного шару просторового заряду навколо частинок Al_2O_3 . Отримані нами оцінки характеристик цього шару добре узгоджуються з результатами інших авторів, отриманими поєднанням перколяційної теорії та моделі шару просторового заряду.

Результати для ПКЕ показують наявність двох-трьох чітко виражених ділянок на отриманих профілях провідності $\sigma_2(r)$. Центральна ділянка $\sigma_2(r)$ характеризується провідністю, що на кілька порядків перевищує провідність матриці. Цей результат узгоджується з експериментально перевіреним фактом про формування навколо частинок в ПКЕ аморфізованих областей з відносно високою провідністю, яка є результатом підвищеної сегментарної гнучкості полімерних ланцюгів та, відповідно, підвищеної рухливості іонів розчиненої солі в цих областях. Найближча до ядер ділянка $\sigma_2(r)$ описує сумарний ефект кількох можливих процесів: затrudнення, під впливом твердих частинок, руху сегментів полімерних ланцюгів в безпосередньому їх околі (так званий “stiffening effect” – ефект затвердіння), що веде до зниження локальної провідності; залежність цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нерегулярність форми частинок. Крім того, отримуване на основі наших обробок значення провідності $\sigma_1 \approx 0.690$ мкСм/см для частинок NASICON в ПКЕ суттєво відрізняється від провідності $\sigma_1 \approx 138$ мкСм/см до їх диспергування в ПКЕ. Цей результат вказує на формування на поверхні частинок тонкої слабкопровідної оболонки, що підтверджується даними аналізу експериментальних зразків. Найвіддаленіша ділянка $\sigma_2(r)$ ефективно відображає залежність провідності матриці σ_0

від концентрації ядер c . Зокрема, з наших результатів випливає, що σ_0 в ПКЕ ОМРЕО – LiClO_4 – РААМ знижується в порівнянні з провідністю чистого аморфного ОМРЕО. Це можна пояснити зв'язуванням іонів солі окремими ланцюжками РААМ, що залишилися поза межами глобул РААМ.

У силу різної фізичної природи задіяних механізмів параметри різних ділянок $\sigma_2(r)$ повинні по-різному залежати від температури. Це припущення відкриває додаткові можливості для подальшого тестування та розширення теорії та досліджується на прикладі відомих даних з температурної залежності σ_{eff} ПКЕ ОМРЕО – LiClO_4 – РААМ. Оскільки три ділянки профілю $\sigma_2(r)$ формуються процесами в областях з різним ступенем аморфності, температурна залежність параметрів цих ділянок моделюється за допомогою трипараметричного емпіричного закону Фогеля-Таммана-Фульхера (VTF). Відповідні параметри VTF для цих ділянок та матриці знаходяться шляхом обробки трьох ізотерм $\sigma_{\text{eff}}(c, T)$ в рамках тришарової моделі при фіксованих значеннях інших параметрів моделі. Отриманих значень виявляється достатньо, щоб повністю відновити температурні залежності σ_{eff} при різних значеннях концентрацій РААМ.

У четвертому розділі аналізуються властивості отриманих рівнянь для випадку $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$ та демонструються результати застосування цих рівнянь до опису явища електричної перколяції в реальних системах типу ізолятор-провідник з міжфазним шаром. Показано, що поведінка ефективних квазістатичних провідності σ_{eff} та діелектричної проникності ε_{eff} має перколяційний характер. Отримано, що поріг перколяції c_c , який відповідає утворенню перколяційного кластера в системі проникних оболонок, визначається з рівняння $\phi(c_c, \delta) = 1/3$ (ϕ – об'ємна концентрація ядер та оболонок; δ – товщина оболонки по відношенню до радіусу ядра). Перколяційні критичні індекси для розвинутої моделі не є універсальними, а залежать від концентраційного інтервалу, на якому вони визначаються, та значень відносної провідності матриці x_0 , що дозволяє пояснити широкий спектр їх відомих значень. За умови $\sigma_2 \ll \sigma_1$ провідність демонструє явище “подвійної перколяції”, яке спо-

стерігається, наприклад, в системах утворених диспергуванням нанотрубок в рідко-кристалічну матрицю. Діелектрична проникність в околі кожного з перелічених порогів перколяції має максимум.

Далі, показується, що модель однорідної оболонки при $c < c_c$ достатньо добре описує експериментальні дані для діелектричної проникності та електричної провідності спеціально підготовленої системи на основі KCl з наночастинками Ag з середнім радіусом $R \approx 10$ нм, покритими проникним оксидним шаром. Зокрема, теорія описує експериментальні дані краще за скейлінгові закони. При $c > c_c$ для відновлення даних з провідності використано степеневу залежності $\ln \sigma(r)$. Отримані оцінки для $\delta \approx 0.14 \div 0.18$ близькі до прогнозованих експериментаторами $\delta \approx 0.1$. Отримана неоднорідна структура профілю оксидної оболонки може бути результатом механізму тунелювання електронів, що підтверджується його формою та оцінками характерної довжини тунелювання ($0.4 \div 1$ нм). Внески в профіль ефектів, які грають роль на високих концентраціях, що не входили в досліджений на експерименті інтервал (наприклад, spill-out ефект), неможливо виявити внаслідок браку необхідних експериментальних даних.

В п'ятому розділі МКГ застосовується для критичного аналізу диференціальних схем обчислення ефективної діелектричної проникності невпорядкованих систем та на прикладі системи твердих діелектричних куль в діелектричній матриці демонструється їх обмеженість. Показано, що відому асиметричну модель Бруггемана (АМБ) можна отримати лише за наступних умов: а) концентрація компоненту, що додається, є малою; б) різниці між діелектричними проникностями компонентів малі. Якщо ж виконується тільки перша умова, що відповідає класичним твердженням АМБ, ми отримаємо уточнену АМБ. Показується, що отримані нові співвідношення не задовольняють межі Хашина-Штрікмана, що свідчить про їх обмеженість та неможливість екстраполяції розв'язків диференціальних рівнянь, побудованих для вузьких концентраційних інтервалів, на весь концентраційний інтервал. Формули АМБ задовольняють ці межі, але вони застосовні лише до дуже вузького класу

систем, що визначається зазначеними умовами а) та б).

Основні результати дисертації наступні:

- Побудовано замкнену статистичну модель квазістатичного електричного відгуку макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем частинок з морфологією типу тверде ядро–проникна оболонка на базі МКГ.
- Результати моделі для статичної провідності успішно протестовано на числових даних, отриманих в рамках алгоритму RRN для модельних систем з електрично однорідними та неоднорідними оболонками; продемонстровано суттєві переваги над моделям Максвелла-Гарнетта, Бруггемана та Накамури-Нана-Вєчорика.
- Продemonстровано 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.
- Продemonстровано застосовність теорії до кількісного опису ефективних електричної провідності та діелектричної проникності неупорядкованих композитів типу ізолятор–провідник. Встановлено залежність положення порогу перколяції від геометричних параметрів оболонки. Продemonстровано залежність ефективних критичних індексів для таких систем від геометричних та електричних параметрів компонентів та способу обробки експериментальних даних.
- Показано загальну обмеженість диференціальної схеми для аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем.

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

ABSTRACT

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

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

The thesis is focused on construction and analysis of the theoretical model for quasistatic electrical response of three-dimensional disordered particulate systems. These systems are one of the most common, but the least theoretically studied because one needs take into account a large number of different effects, among which are interphase effects (formation of oxide shells, areas with high defect concentration, double electric layers, regions of amorphous polymer, etc.) and processes related changes in the properties of the matrix (due to uncontrolled doping, contamination, changes in the internal structure, etc.).

In the first section we analyze some of the main theories, typically used to describe electrophysical properties of macroscopically homogeneous and isotropic disperse systems. The compact group of inhomogeneities approach (CGA) is chosen as a basis for further calculations, which allows to avoids excessive detailing of the processes in the system.

In the second section we generalize the CGA to conductive systems with complex dielectric permittivity and apply it to the model of particles with hard-core–penetrable-shell morphology. When the shells overlap, local permittivity is determined by one-particle permittivity profile of the nearest particle. This model is known in literature, however, in comparison with the hard-core–hard-shell particles model, is much less analytically studied. We expect that this model can reflect manifestations of the stated physicochemical processes in the system better. The main results are the relationships between the effective quasi-static complex dielectric permittivity $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ of the system and permittivities of its components $\hat{\epsilon}_q$ ($q = 0, 1, 2$) together with their volume concentrations.

The obtained from these results relationship for the effective static conductivity σ_{eff} is considered to be strict.

The third section is concentrated on testing and practical application of theoretical results for static conductivity, when the matrix's and cores' conductivities are much smaller than the shells' ones ($\sigma_0, \sigma_1 \ll \sigma_2$), which is a typical case for composite solid (CSE) and composite polymer (CPE) electrolytes.

Testing of the model is performed by comparing its results with a wide array of existing numerical simulation data, obtained within the Random Resistor Network (RRN) algorithm, for the concentration dependencies of the volume concentration of shells $\phi - c$ and the static conductivity σ_{eff} of the considered model system for different core diameters and thicknesses of the shells of two types: electrically homogeneous and electrically inhomogeneous with a Gaussian radial conductivity profile. We show, that by considering the system modeling inaccuracies of the RRN algorithm, our theory is able to restore simulation data over the entire concentration range with satisfactory accuracy.

Next, we describe a general algorithm for using the model for analysis of experimental data, and present the results of its application to existing data for the quasistatic conductivity of CSE formed by the dispersion of Al_2O_3 particles into LiI polycrystalline matrix and CPEs based on poly(ethylene oxide) (PEO) and oxymethylene-linked PEO (OMPEO) with the addition of NaI or LiClO_4 salts. The fillers were conductive ($\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$ (NASICON)) or non-conductive ($\theta\text{Al}_2\text{O}_3$) particles, or a polymer of another sort (polyacrylamid (PAAM)) that does not mix with the polymer matrix. It is concluded that the parameters of the model conductivity profile of the shell $\sigma_2(r)$, obtained from the experimental data processing, effectively incorporate effects of various physical mechanisms on the formation of σ_{eff} . The presence of several well-pronounced regions in the profile indicates a change in the relative role of these mechanisms with the change in the concentration of dispersed particles – as the cores' concentration increases, the regions closer to the core become more dominant.

In particular, for $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ the outer region of the profile $\sigma_2(r)$ incorporates the contribution of matrix processes in formation of σ_{eff} . It can be uncontrolled doping of the matrix during the experimental samples preparation step, accumulation of dislocations and formation of high-conductive paths for ion transport etc.. The inner region may indicate the existence of a high conducting space charge layer around Al_2O_3 particles. Our estimates for characteristics of this layer are in good agreement with the results of the other authors, obtained combining the percolation theory and the space charge layer model.

The results for the CPEs report the presence of two or three distinct regions in the obtained conductivity profiles $\sigma_2(r)$. The central region of $\sigma_2(r)$ has a conductivity value that is several orders of magnitude higher than the matrix's one. This result is consistent with the experimentally proven fact of formation around particles in the CPE of the amorphous regions with relatively high conductivity, which results from the increased segmental flexibility of the polymer chains and, respectively, the increased mobility of dissolved salt ions in these regions. The closest to the core region of $\sigma_2(r)$ describes the overall effect of several possible processes: the hindrance of movement of polymer chains' segments in the immediate vicinity of solid fillers (the so-called "stiffening effect"), which leads to a decrease in local conductivity; the dependence of the latter on the conductive properties of the particles, and therefore on the nature of the interfacial surface; irregularity of particles' shapes. In addition, the conductivity value $\sigma_1 \approx 0.690 \mu\text{S}/\text{cm}$ of NASICON particles in the CPE significantly differs from the conductivity $\sigma_1 \approx 138 \mu\text{S}/\text{cm}$ before their dispersion in the CPE. This result indicates formation of a thin weakly conductive shell on the surface of particles, which is confirmed by the analysis data for the experimental samples. The outermost region of $\sigma_2(r)$ effectively incorporates the dependence of the matrix's conductivity σ_0 on the cores concentration c . In particular, our results suggest that σ_0 in the $\text{OMPEO} - \text{LiClO}_4 - \text{PAAM}$ CPE decreases compared to the conductivity of a pure amorphous OMPEO. This can be explained by

binding of salt ions to solitary PAAM chains remaining outside the PAAM globules.

Due to the different physical nature of the mechanisms involved, the parameters of different sections of $\sigma_2(r)$ must depend on temperature differently. This assumption opens additional possibilities for further testing and extension of the theory, and is studied on example of the known data for temperature dependence of σ_{eff} of OMPEO – LiClO₄ – PAAM CPE. Since three parts of the profile $\sigma_2(r)$ are formed by the processes in regions with different degrees of amorphisation, the temperature dependence of these parts is modeled using the three-parameter empirical Vogel-Tamman-Fulcher law (VTF). The corresponding VTF parameters for these parts and the matrix are found from precessing results for three isotherms $\sigma_{\text{eff}}(c, T)$ within the three-layer model at fixed values of the other model's parameters. The obtained values are sufficient to completely restore the temperature dependencies of σ_{eff} at different values of PAAM concentrations.

In the fourth section we analyze properties of the theoretical results for the case $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$ and demonstrate results of their application for description of electrical percolation effect in the real insulator–conductor type systems with interphase. It is shown, that the effective quasistatic conductivity σ_{eff} and dielectric permittivity ε_{eff} has percolation type behavior. The percolation threshold c_c , which refers to formation of a percolation cluster by the penetrable shells, is found to be determined within the equation $\phi(c_c, \delta) = 1/3$ (ϕ is the volume concentration of the cores and the shells; δ is a thickness of a shell relative to the radius of its core). The percolation critical indices for the developed model are not universal, but depend on the concentration interval, where they are determined, and values of the relative matrix's conductivity x_0 , which explains a wide range of their values. The conductivity demonstrates “double percolation” under the condition $\sigma_2 \ll \sigma_1$, which is observed, for example, in systems formed by dispersing nanotubes in a liquid crystal matrix. The dielectric permittivity in the vicinity of an electric percolation thresholds

has a maximum.

Further, it is shown that the homogeneous shell model at $c < c_c$ describes sufficiently well the experimental data for the dielectric permittivity and electric conductivity of a specially prepared KCl-based system with Ag nanoparticles having an average radius of $R \approx 10$ nm and covered with a permeable oxide layer. In particular, the theory satisfies experimental data better than the scaling laws. For $c > c_c$, the power-law dependence of $\ln \sigma(r)$ was used to recover the known conductivity data. The estimates obtained for $\delta \approx 0.14 \div 0.18$ are close to those predicted by the experimenters $\delta \approx 0.1$. The obtained inhomogeneous structure of the oxide shell profile can be a result of an electron tunneling mechanism, which is confirmed by its shape and estimates of the characteristic tunneling length ($0.4 \div 1$ nm). Contributions in the profile of the effects noticeable at high concentrations, that were out of the experimental range (for example, the spill-out effect), cannot be detected due to the lack of required experimental data.

In the fifth section, we use the CGA to critically analyze differential scheme for calculating the effective dielectric permittivity of disordered systems, and demonstrates their limitations on example of the system of hard dielectric spheres in a dielectric matrix. It is shown that the known asymmetric Bruggeman model (AMB) can be obtained only under the following conditions: a) the concentration of the added component is low; b) the differences between the dielectric permittivities of the components are small. If, however, only the first condition, that satisfies the classical AMB statements, is fulfilled, we will obtain the improved AMB. It is shown that the new equations do not satisfy the Hashin-Shtrickman boundary conditions, which points to their limitation and inability to extrapolate the solutions of differential equations constructed for narrow concentration intervals on the entire concentration interval. The AMB formulas satisfy these conditions, but they are only applicable to a very narrow class of systems defined by conditions a) and b).

The main results of the thesis are as follows:

- A closed statistical model for quasistatic electrical response of macroscopically homogeneous and isotropic systems of particles with hard-core–penetrable-shell morphology is constructed based on the CGA.
- The results of the model for the static conductivity were successfully tested against numerical data obtained within the RRN algorithm for the model systems with electrically homogeneous and inhomogeneous shells; significant advantages over the Maxwell-Garnett, Bruggeman and Nakamura-Nan-Wieczorek models were demonstrated.
- We demonstrated applicability of the theory to quantitative processing of experimental data on the effective conductivity of composite solid and composite polymer electrolytes and to analysis of the role of various physico-chemical mechanisms in its formation.
- We demonstrated the theory’s applicability to the quantitative processing of the effective electric conductivity and dielectric permittivity of disordered insulator–conductor type composites. The dependence of the percolation threshold position on the geometric parameters of the shells was determined. The dependence of the effective critical indices for such systems on the geometric and electrical parameters of the components and the method of processing the experimental data is demonstrated.
- The general limitation of the differential scheme for analysis of the effective quasistatic electric parameters of disperse systems is shown.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Публікації в наукових журналах:

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

Тези доповідей на наукових конференціях:

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

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

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

ЗМІСТ

СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ . . .	19
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ . . .	26
1.1. Теорія перколяції	26
1.2. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана	29
1.2.1. Модель Накамури Нана Вічорека	32
1.3. Асиметрична модель Бруггемана та диференціальний підхід . . .	35
1.4. Межі Хашина-Штрікмана	37
1.5. Теорія сильних флуктуацій	39
1.6. Метод компактних груп неоднорідностей	44
1.7. Висновки	48
РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖУВАНА МОДЕЛЬ	50
2.1. Узагальнення МКГ для провідних систем	50
2.2. Знаходження $\hat{\epsilon}_f$	54
2.3. Застосування МКГ для моделі тверде ядро–проникна оболонка . . .	55
2.3.1. Узагальнення на електрично неоднорідні оболонки	58
2.4. Висновки	61
РОЗДІЛ 3. ТЕСТУВАННЯ Й ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО АНА-	
ЛІЗУ ПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ . . .	63
3.1. Тестування моделі на існуючих результатах симуляцій RRN . . .	64
3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій	65
3.1.2. Результати тестування	68
3.2. Застосування до твердих композитних електролітів	73
3.2.1. Процедура обробки та аналізу експериментальних даних . . .	74
3.2.2. Результати обробки концентраційної залежності	77

3.3.	Застосування до полімерних композитних електролітів	79
3.3.1.	Результати обробки концентраційних залежностей	80
3.3.2.	Відновлення температурних залежностей	86
3.4.	Висновки	88

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРИЧНА ПЕРКОЛЯЦІЯ В СИСТЕМАХ ТИПУ ІЗО-		
	ЛЯТОР–ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ	91
4.1.	Аналіз провідності моделі	91
4.1.1.	Поріг електричної перколяції	91
4.1.2.	Ефективні критичні індекси провідності	93
4.1.3.	Ефект “подвійної” перколяції	94
4.1.4.	Аналіз для випадку електрично неоднорідних оболонок	95
4.2.	Поведінка квазістатичної ефективної проникності	98
4.3.	Порівняння з експериментальними даними	100
4.4.	Висновки	105

РОЗДІЛ 5. КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХО-		
	ДУ В РАМКАХ МКГ	106
5.1.	Побудова диференціальної схеми та аналіз результатів	106
5.1.1.	Переформулювання МКГ	106
5.1.2.	Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ	110
5.1.3.	Спроба уточнення підходу АМБ	112
5.2.	Порівняння результатів з межами Хашина-Штрікмана	113
5.3.	Висновки	115

ВИСНОВКИ	117
--------------------	-----

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	119
--------------------------------------	-----

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ТА АПРОБА-	
ЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ	131

СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

МКГ – метод компактних груп

СМБ – симетрична модель Бруггемана

АМБ – асиметрична модель Бруггемана

RRN – Random Resistor Network

ТКЕ – тверді композитні електроліти

ПКЕ – полімерні композитні електроліти

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

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

ϵ – дійсна частина квазістатичної діелектричної проникності

σ – квазістатична електрична провідність

ω – циклічна частота тестуючого поля

c – об'ємна концентрація твердих ядер частинок

ϕ – об'ємна концентрація ядер разом з оболонками

c_c – положення порогу перколяції відносно концентрації ядер

d, R_1 – діаметр та радіус ядра, відповідно

t – товщина оболонки

δ, δ_M – відношення товщини оболонки t до радіусу ядра R_1

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

u – відносна відстань до даної точки від поверхні ядра розглядуваної частинки: $u = (r - R_1)/R_1$

ς – σ , обезрозмірена на провідність матриці σ_0 : $\varsigma = \sigma/\sigma_0$

x – σ , обезрозмірена на провідність ядра σ_1 : $x = \sigma/\sigma_1$

y – ϵ , обезрозмірена на проникність ядра ϵ_1 : $y = \epsilon/\epsilon_1$

ВСТУП

Актуальність теми.

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

Робота присвячена побудові та аналізу теоретичної моделі для опису найменш дослідженого, але найбільш поширеного типу тривимірних неупорядкованих систем, утворених диспергуванням частинок наповнювача в несучу матрицю. Ключовими, але далекими до свого розв'язання, проблемами 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), зміна властивостей самої матриці (внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, зміни внутрішньої структури тощо) та послідовне врахування багаточастинкових поляризаційних та кореляційних ефектів.

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

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

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.

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

Мета і задачі дослідження.

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

1. Розробити теорію електродинамічної гомогенізації неупорядкованих систем провідних частинок у рамках методу компактних груп (МКГ) [12–15], для чого узагальнити та замкнути МКГ для випадку провідних частинок.
2. Проаналізувати в рамках цієї теорії ефективні електричні властивості модельних неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро–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 в рамках МКГ критичний аналіз диференціальної схеми обчислення ефективних електрофізичних параметрів гетерогенних систем.

Об'єкт, предмет та методи дослідження.

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

Предмет дослідження: ефективні електрична провідність та діелектрична проникність.

Методи дослідження. У роботі був використаний метод компактних груп неоднорідностей [12–15], який дозволяє врахувати багаточастинкові поляризаційні і кореляційні ефекти в довгохвильовому наближенні без їх надмірної модельної деталізації.

Наукова новизна отриманих результатів.

В роботі отримано наступні результати:

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

них 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 модельний профіль комплексної діелектричної проникності проникних оболонок.

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

Практичне значення отриманих результатів.

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

Особистий внесок здобувача.

Три статті [1*, 3*, 4*] виконані у співавторстві з науковим керівником. Загальна постановка задач статей [1*, 3*, 4*] та метод компактних груп неоднорідностей належать доц. Сушку М.Я. При роботі над цими статтями здобувач

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

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

Апробація результатів дисертації.

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

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

10. 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine, 2019.
11. 7-th International Conference: Nanotechnologies and Nanomaterials, Lviv, Ukraine, 2019.
12. 28-th International Conference: Disperse Systems, Odesa, Ukraine, 2019.

Структура та обсяг роботи.

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатку. Загальний обсяг дисертації становить 133 сторінки, обсяг основного тексту – 99 сторінок. Робота містить 8 таблиць, 44 малюнки. Список використаних джерел включає 124 найменування.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даному розділі наведено критичний аналіз основних теорій, що використовуються для опису електрофізичних властивостей (діелектричної проникності та електричної провідності) макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем: теорія перколяції для квазістатичної провідності й проникності; класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана; теорія Накамури Нана Вечорека для опису композитних електролітів; диференціальний підхід; межі Хашина-Штрікмана для ефективної електричної провідності (діелектричної проникності) неупорядкованих дисперсних систем; теорія сильних флуктуацій властивостей (strong-property-fluctuation theory) та метод компактних груп неоднорідностей (МКГ), який кладеться за основу подальших досліджень.

Для опису суті методів та демонстрації структур співвідношень, якщо не буде зазначено інше, буде розглянута статистично однорідна та ізотропна двофазна система \mathcal{D}_0 , що складається з N сферичних частинок, які мають дійсну квазістатичну діелектричну проникність ε_1 (електричну провідність σ_1), диспергованих в однорідному середовищі (матриці) з проникністю ε_0 (провідністю σ_0). У даному розділі й надалі буде використовуватись система СГС(Е).

1.1. Теорія перколяції

Термін “перколяція” (percolation – англ.), або “протікання” вперше з’явився у роботі Бродбента і Хаммерслі у 1957 році [16], де математично вивчалася загальна задача проходження “рідини” через “пористий матеріал”. Суть цих термінів змінюється в залежності від задачі [17]: аномальний ріст електричної провідності в дисперсних системах типу ізолятор-провідник [18, 19] та композитних електролітах [5, 8, 20], зміна модулю пружності в залежності

від концентрації розколів [21], розкол гетерогенних структур [22], розповсюдження епідемій [23, 24] тощо. Через те, що такі процеси дуже розповсюджені, теорія перколяції досить швидко отримала сильну математичну базу (див. [17, 25–30]), але багато задач досі можуть бути вирішені тільки числовими методами. Далі перколяція буде розглянута з точки зору вивчення лише електричних характеристик дисперсних систем [31], тобто в якості “рідини” буде виступати електричний струм, в якості “пористого матеріалу” – дисперсна система, в якості самих “пор” – провідні частинки дисперсної фази.

Задачі перколяції поділяються на два загальних класи: ґраткова перколяція (lattice percolation) та неперервна перколяція (continuum percolation). Перший клас розглядає ґраткові системи, в яких з певною ймовірністю p випадково вибране ребро (задача перколяції на ребрах, bond percolation), або вузол (задача перколяції на вузлах, site percolation) ґратки має ненульову провідність; зазвичай вважається, що інші ребра/вузли не проводять струм (ідеальні діелектрики). Перші ребра/вузли називають відкритими, другі – закритими. Для нескінченних систем при деякій концентрації $p = p_c$ існує ненульова ймовірність формування кластеру відкритих ребер/вузлів, що простягається на всю систему – перколяційний кластер (spanning cluster); ймовірність p_c називають порогом перколяцій. В загальному випадку пороги перколяції для задачі ребер p_{cb} та задачі вузлів p_{cs} не співпадають, а їх розрахунок є дуже складною задачею, тому точні результати існують тільки для деяких типів ґраток. Наприклад, для кубічної тривимірної ґратки $p_{cb} \approx 0.2488$, $p_{cs} \approx 0.3116$; для ґратки Бетте існує точний результат: $p_{cb} = p_{cs} = 1/(Z - 1)$, де Z – координаційне число (див. [27]).

При $p \leq p_c$ ефективна провідність σ_{eff} ґратки є нульовою; при наближенні до p_c зверху провідність веде себе за скейлінговим законом:

$$\sigma_{\text{eff}} \sim (p_c - p)^t, \quad p \rightarrow p_c + 0, \quad (1.1)$$

де t є перколяційний критичний індекс провідності, існування якого строго не доведено, але майже всі числові експерименти це підтверджують. Вважа-

ється, що цей індекс, навідміну від порогу перколяції p_c , належить до класу універсальних, тобто він не залежить від морфології системи, а тільки від розмірності простору; для тривимірних систем результати числових симуляцій дають значення близькі до $t \approx 2$ [26] (1.9, 2.14 [32, 33]).

Якщо закриті ребра/вузли мають ненульовий опір (не є ідеальними діелектриками), а відкриті – нульовий (надпровідники), при $p > p_c$ система має нескінченну ефективну провідність; при наближенні до p_c знизу, σ_{eff} веде себе за наступним скейлінговим законом:

$$\sigma_{\text{eff}} \sim (p - p_c)^{-s}, \quad p \rightarrow p_c - 0, \quad (1.2)$$

де s є, так званим, перколяційним критичним індексом надпровідності й також вважається універсальним [26]. Для двовимірних систем можна показати [26], що цей індекс дорівнює t ; для тривимірних результати симуляцій свідчать про значення $s \approx 0.73$ [26] (≈ 0.75 [32, 33]).

Для скінченних систем ці індекси та p_c істотним чином залежать від розмірів системи [25–27].

Другий клас задач теорії перколяції розглядає системи, де в якості відкритих ребер/вузлів на ґратці виступають області в деякому N -вимірному просторі, та є більш застосовним до реальних систем [17, 25]. Об’ємна концентрація провідних областей c грає ту ж саму роль, що й ймовірність p в задачах на ґратках; поріг перколяції c_c – об’ємна концентрація провідних областей, при якій ймовірність появи перколяційного кластеру не є нульовою. Поріг перколяції в задачах неперервної перколяції c_c пов’язаний наступним емпіричним співвідношенням з порогом p_{cs} перколяції на вузлах ґратки [34]:

$$c_c = p_{cs} f_l,$$

де f_l – фактор заповнення ґратки, коли у вузлах останньої знаходяться центри твердих куль з діаметром, що дорівнює відстані між двома найближчими вузлами. Зокрема, для задачі рівномірно розподілених провідних твердих куль у непровідній матриці $f_l \approx 0.59$, $c_c \approx 0.183$ [35].

Вважається, що критичні індекси в цих задачах належать до того ж класу універсальності, що й відповідні величини в ґраткових задачах, за умови що кореляційна взаємодія достатньо короткодіюча [26], однак їх значення відрізняються, за рахунок різної топологічної структури задач. Якщо апроксимувати неперервні задачі ґратковими, зберігаючи внутрішню структуру (див. наприклад, теселяція Вороного [27, 28]), критичні індекси будуть мати близькі значення.

На практиці перколяційна поведінка провідності (а отже й індексів) істотним чином залежить від структури системи, про яку йде мова, фізико-хімічних ефектів та механізмів в ній, методу виготовлення зразків та вимірювання тощо. Так, значення індексу t може лежати у проміжку $1.5 \div 2$ [20], а в деяких експериментах можуть бути отримані й більші значення [20, 36]; значення індексу s зазвичай лежать у проміжку $0.7 \div 1.0$ [20]. Положення порогу перколяції в таких системах також залежить від цих факторів, наприклад в роботі [37] для двох серій однакових експериментів отримані два різних пороги перколяції.

1.2. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана

Одним з перших спроб опису ефективних характеристик дисперсних систем був підхід Максвелла-Гарнетта (МГ) [38, 39], який базується на ідеї, що при низьких концентраціях у квазістатичному режимі кожену 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 :

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_0} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_i, \quad (1.3)$$

де підсумування ведеться по всім типам молекул газу j , що мають поляризованість α_i . В рамках методу МГ поляризованість молекул замінюється поляризованістю частинок дисперсної фази (див. [40]); для двофазної системи

шарів отримаємо:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{eff}}} = c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_1}, \quad (1.4)$$

де ε_1 – проникність дисперсної фази, що має об'ємну концентрацію c . Аналогічний результат можна отримати й для провідності розглядаючи відповідну модифікацію підходу (1.3).

Судячи вже з визначення підходу МГ можна зробити висновок, що він є суттєво одночастинковим наближенням, та не може використовуватися на концентраціях при яких міжчастинковими ефектами не можна знехтувати. Саме через цей факт підхід МГ неспроможний демонструвати ефект перколяції для двофазних систем з істотною різницею між значеннями провідностей фаз ($\sigma_1/\sigma_0 \gg 1$). Крім цього, підхід МГ для систем еліпсоїдальних частинок для великих концентрацій ($c \rightarrow 1$) 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 підходу можна знайти в [41]. Зокрема, узагальнення формули (1.4) на комплексні значення проникностей носить назву підходу Максвелла-Вагнера [42].

Бругеману вдалося [43,44] обійти ряд недоліків підходу Максвелла-Гарнетта, розглядаючи дисперсну систему симетричним чином. 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:

$$(1 - c)\Delta\Phi_0 + c\Delta\Phi_1 = 0. \quad (1.5)$$

Для сферичних включень напруженості поля всередині \mathbf{E}_{in} та зовні \mathbf{E}_{out} i -ої компоненти мають вигляд (див. [45]):

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

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

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

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

Підставляючи (1.6) до (1.5) отримуємо правило Бругемана для знаходження ε_{eff} двофазної дисперсної системи діелектричних шарів:

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

Аналогічним чином, розглядаючи провідні та слабо-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) [46].

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 [40, 46, 47].

Зазначимо, що у наближенні низьких концентрацій ($c \rightarrow 0$) підхід Бругемана зводиться до підходу МГ, але невідмінну від останнього для провідних систем з $\sigma_1/\sigma_0 \gg 1$ він демонструє перколяційну поведінку провідності, та дає значення $c_c = 1/3$, $s = t = 1$. В рамках теорії перколяції [25–27, 30] такі значення відповідають наближенню середнього поля. Це пов'язано з тим, що при усередненні стрибка потоку поля нехтують міжчастинковими ефектами, призводячи до того, що властивості ефективного середовища, в якому розглядається кожна з компонент системи, формуються всіма іншими компонентами еквівалентним чином незалежно від їх відстані до розглядуваного компонента.

Інший істотний недолік цього підходу проявляється при розгляданні системи еліпсоїдальних частинок [50]: крім того, що, як і для моделі МГ, модель

Бругемана дає нефізичні результати, остання передбачає залежність порогу перколяції від форми самих частинок. Це суперечить результатам аналізу перколяційної поведінки таких систем [51], 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, формально має таку ж саму форму, що фізично не виправдано [52]. Ці та інші питання щодо недоліків та границь застосування підходу Бругемана можна знайти в [40].

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

1.2.1. Модель Накамури Нана Вічорека

Спроба модифікувати підхід СМБ на випадок систем частинок, що мають проникні оболонки був вперше запропонований Наном для твердих двофазних композитних електролітів [20, 53, 54]. Цей підхід базується на емпіричному методі Накамури [55], що по суті є однією зі спроб модифікувати підхід Бругемана задля поліпшення його застосовності до класу систем типу композитних електролітів.

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 – верх-

ньою (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 квазі-двофазна – 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 [56, 57]:

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

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

2. До максимуму провідності ($c \leq c^*$) вважається, що частинки можуть перекриватися, тому поріг перколяції дорівнює $c_c \approx 0.28$ [20]. Ефективна провідність σ_{eff} системи знаходиться з рівняння:

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

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

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

σ_1^- розраховується за верхню межу Хашіна-Штрікмана, де провідність матриці вважається нульовою:

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

3. Максимум провідності, в рамках підходу Накамури-Нана, досягається при $\phi_t = 1$, або $c^* = \psi$. Після максимуму провідності ($c > c^*$) вважається, що весь матеріал початкової матриці був витіснений матеріалом оболонки частинок, тому в цій області, в рамках підходу Накамури-Нана, розглядається двофазна система твердих частинок у матриці,

що має властивості поверхневих шарів, тому поріг перколяції тепер приймається за $c'_c = 0.15$ [20]; σ_{eff} знаходиться з рівняння:

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

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

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

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

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

Такий частково-гладкий підхід дозволяє якісно отримати шукану поведінку провідності, але 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 [8, 9, 58]. 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 [106], що часто використовується для обробки температурної залежності полімерів.

1.3. Асиметрична модель Бругемана та диференціальний підхід

Ідею асиметричного розгляду системи також можна реалізувати й в рамках підходу ефективного середовища. Розглянемо діелектричну систему, та припустимо, що значення ефективної проникності відомо при деякій концентрації c включень та дорівнює ε . Ставиться задача знаходження ефективної проникності $\varepsilon' = \varepsilon + \Delta\varepsilon$ цієї системи після збільшення концентрації частинок на малу величину Δc (див. рис. 1.1а), вважаючи розподіл частинок до та після додавання рівноважним. Одним з можливих варіантів вирішення цієї задачі є асиметрична модель Бругемана [43] (АМБ): вважається, що нова порція частинок (з концентрацією $\Delta c/(1 - c)$ у вільній від вже присутніх в системі частинок області) після її додавання може розглядатися окремо на фоні ефективної проникності ε . Іншими словами, робиться припущення, що для будь-якого значення c взаємодія між старими частинками та новими може бути замінена взаємодією нових частинок з ефективним середовищем, сформованим старими частинками (див. рис. 1.1б). Тому вважаючи концентрацію $\Delta c/(1 - c)$ достатньо малою, нову проникність ε' можна шукати за стандартним законом Максвела-Гарнетта (1.4) для нової порції частинок в матриці з проникністю ε :

$$\frac{\Delta c}{1 - c} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon'} = \frac{\Delta\varepsilon}{3\varepsilon + \Delta\varepsilon} \quad (1.8)$$

З цих припущень видно, що в рамках АМБ при будь-якій концентрації ефективна проникність формується рекурсивним чином, крок за кроком за законом Максвела-Гарнетта. Числові методи вирішення рівняння (1.8) носять назву поступового (“інкрементного”) підходу Максвела-Гарнетта (incremental Maxwell-Garnett formalism) [59, 60].

Переходячи до нескінченно малих в (1.8), отримуємо диференціальне рівняння:

$$\frac{dc}{1 - c} = \frac{d\varepsilon (2\varepsilon + \varepsilon_1)}{3\varepsilon (\varepsilon_1 - \varepsilon)}, \quad (1.9)$$

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

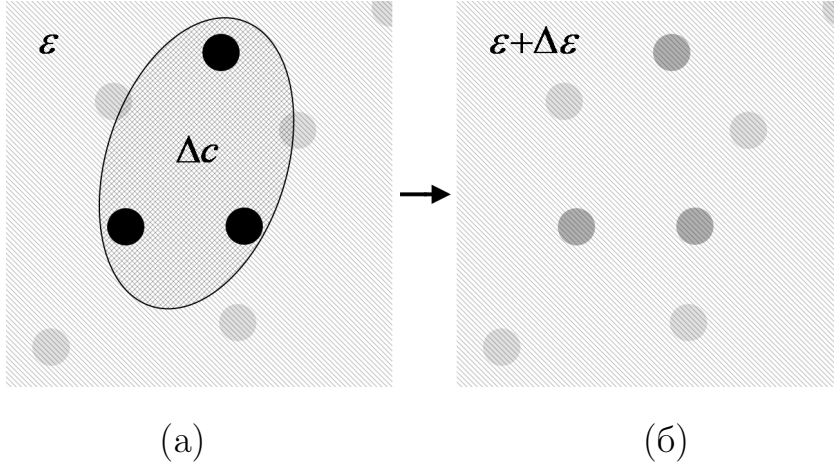


Рис. 1.1: Схематичне представлення диференціального алгоритму АМБ: (а) додавання порції нових частинок з концентрацією $\Delta c/(1 - c)$ у вільній від частинок області в дане ефективне середовище з проникністю ε (світліша область) призводить до (б) формування нового ефективного середовища з проникністю $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, 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).

рівності $\varepsilon = \varepsilon_1$. Закон АМБ отримуємо інтегруючи ліву частину (1.9) в межах від нуля до c та праву – від ε_0 до шуканого значення ε_{eff} :

$$1 - c = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \quad (1.10)$$

Аналогічним чином знаходиться рівняння АМБ для випадку, коли включеннями вважаються порції матеріалу матриці, що зменшують кількість частинок [61]:

$$-\frac{dc}{c} = \frac{d\varepsilon}{3\varepsilon} \frac{(2\varepsilon + \varepsilon_0)}{(\varepsilon_0 - \varepsilon)}; \quad (1.11)$$

$$c = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \quad (1.12)$$

Узагальнення цього методу для комплексних проникностей носить назву моделі Бруггемана-Ханая або Максвела-Вагнера-Ханая [61, 62]).

Ці підходи добре описують емульсії типу вода-олія/олія-вода при частотах тестуючого поля порядку ГГц, але їх границі застосування не чітко видно

з визначення. У Розділі 5 буде доведено, що ці схеми моделювання дисперсних систем у довгохвильовому наближенні не є повним, як вже частково зазначалося в літературі [52], та повинні використовуватись на практиці з обережністю. Загальну схему отримання співвідношень для ε_{eff} виходячи з диференціальних рівнянь будемо називати диференціальним підходом.

1.4. Межі 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 межі. Історично перші межі для ε_{eff} та σ_{eff} були отримані Вінером [63], який розглянув два граничних випадки мікроструктури двофазної системи (див. рис. 1.2): (а) паралельно впорядковані пластини, що мають характеристики a_1 й a_2 та об'ємні долі c_1 та $c_2 = 1 - c_1$ (верхня границя); (б) ті ж самі пластини, але послідовно впорядковані (нижня границя).

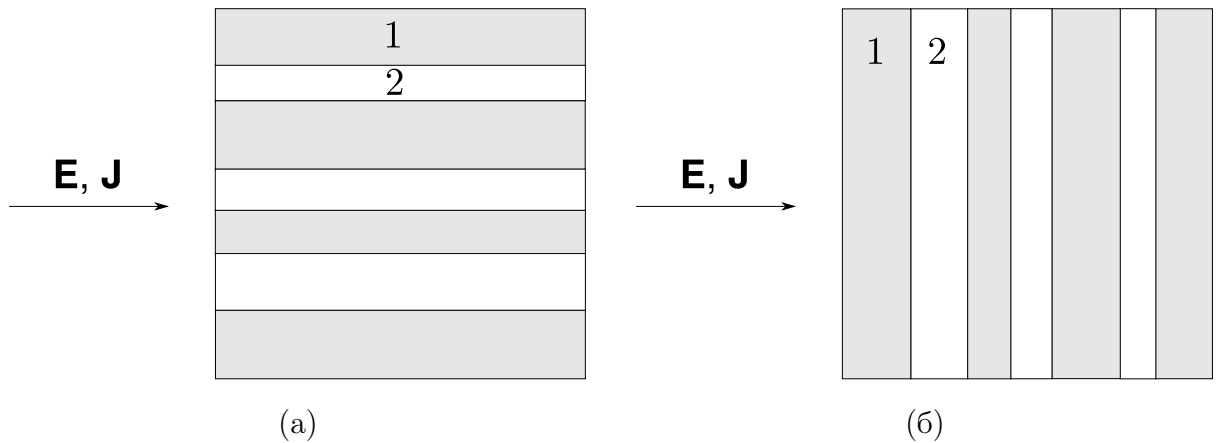


Рис. 1.2: Фізична інтерпретація границь Вінера двофазної системи (номера областей позначають індекси фаз в тексті): (а) верхня границя – плоско-паралельні пластини по відношенню до поля; (б) нижня границя – послідовно впорядковані пластини по відношенню до поля.

Тоді, вирішуючи відповідні електростатичні задачі, можна легко показа-

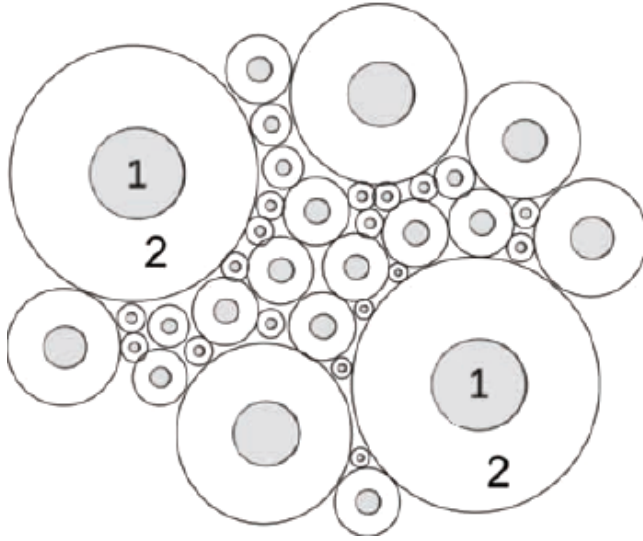


Рис. 1.3: Фізична інтерпретація границь Хашина-Штрікмана двофазної системи (номера областей позначають індекси фаз в тексті): дисперсна система, що складається зі сфер із зовнішньою непроникною оболонкою; верхня границя досягається при $a_2 > a_1$, а нижня – при $a_2 < a_1$.

ти, що a^- та a^+ будуть мати наступний вигляд:

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

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

Більш строгий підхід знаходження границь ефективних характеристик дисперсних систем був запропонований Хашиним та Штрікманом в рамках варіаційного принципу [64]:

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

$$a^+ = a_2 + \frac{3c_1 a_2 (a_1 - a_2)}{3a_2 + c_1 (a_1 - a_2)}.$$
(1.13)

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, межі Хашина-Штрікмана

досі є одними з найбільш загальних результатів для ефективних параметрів дисперсних систем через те, що вони базуються на варіаційному принципі, який може бути сформульований для низки ефективних параметрів системи (коефіцієнт теплопровідності, намагніченість, стисливість, та ін.).

Більш докладна інформація щодо отримання границь дисперсних систем з урахуванням їх мікроструктури, внутрішньої симетрії, високочастотних ефектів та специфікацій процесів, що присутні в даному класі дисперсних систем, може бути знайдена в розділах математичної теорії гомогенізації [65, 66].

1.5. Теорія сильних флуктуацій

Одними з перших засновників підходу теорії сильних флуктуацій (ТСФ) властивостей (англ. – strong-property-fluctuation theory) у 1960-их роках були Бюрре [67] та група радянських вчених – Рижов, Тамойкін та Татарський [68, 69], далі теорія розвивалася в роботах Тсанга [70], Жука [71] та ін., та отримала остаточний розвиток в роботах Маки, Лакхтакії та Вейглохфера [72–74] у 2000-их роках. Останні автори в побудові теорії спиралилися на результати Тсанга [70] розробивши схему вирішення загальної задачі про знаходження ефективних електромагнітних характеристик сприйнятливості в неоднорідних стахостичних середовищах, користуючись узагальненим розкладом Борна перенормованого на сингулярний вклад електричного поля [75]. При цьому задля найшвидшого збігання ряду та уникнення розбіжностей в теорії закладалась рівність нулю першого моменту стахостичної змінної, що задає локальні значення характеристик системи. Задля демонстрації загальної структури підходу розглянемо лише задачу розрахунку ефективної комплексної діелектричної проникності $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)$ в макроскопічно однорідних та ізотропних непровідних та немагнітних середовищах у так званому білокальному наближенні [70] (наближенні Бюрре [67]): 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:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (1.14)$$

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. [68, 70]), вважаючи, що джерело випромінювання знаходиться досить далеко від розглянутої області:

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \text{grad div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2 \varepsilon_f \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2 [\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f] \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

де Δ – оператор Лапласу; $k_0 = \omega/c$ – модуль хвильового вектора в вакуумі (ω – циклічна частота падаючої хвилі; c – швидкість світла в вакуумі); ε_f – допоміжна проникність, що не залежить від координат (її введення дозволяє позбутися розбіжних вкладів в розкладі Борна для ТСФ [70], як буде показано далі). Далі, запишемо це рівняння в інтегральному вигляді

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\varepsilon(\mathbf{r}') - \varepsilon_f] \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (1.16)$$

Тут $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$; \mathbf{E}_0 , $\mathbf{k} = \sqrt{\varepsilon_f} \mathbf{k}_0$ – відповідно, амплітуда та хвильовий вектор падаючої хвилі в середовищі з проникністю ε_f ; $T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ – тензор Гріна (пропагатор) рівняння (1.15). Для макроскопічно однорідного та ізотропного середовища декартові компоненти

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = -(k^2 \delta_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha \nabla_\beta) \frac{e^{ikr}}{4\pi k^2 r}, \quad k = |\mathbf{k}|. \quad (1.17)$$

цього тензору можуть бути записані в еквівалентному вигляді [76–78]:

$$\tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{3k^2} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \mathcal{P} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \quad (1.18)$$

$$\mathcal{P} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi k^2} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) e^{ikr} - \frac{1}{4\pi r} (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta) e^{ikr}, \quad (1.19)$$

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

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

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

де ψ – фінітна обмежена кусково-гладка скалярна функція; символ \mathcal{P} позначає головну частину (principal value) в сенсі інтегрування; $e_\alpha = r_\alpha/r$ – нормовані компоненти радіус-вектору \mathbf{r} ; $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера; $\delta(\mathbf{r})$ – дельта-функція Дірака. В рамках ТСФ симетрія сингулярної (квазістатичної) частини пропагатора повинна збігатися з симетрією кореляційної функцій середовища [70]. Іншими словами, сингулярна частина пропагатора (1.18) відповідає перевипромінюванням на частинках, тому форма виколотої області повинна співпадати з формою частинок в системі [73]. Однак, в роботі [71] показано, що цю вимогу можна обійти. Головна частина (1.19) пропагатора в рамках ТСФ відповідає міжчастинковим перевипромінюванням. Ми розглянемо лише сферично-симетричний випадок частинок радіусу a .

Підставляючи (1.18) до (1.16) та користуючись явним виглядом сингулярної частини пропагатора, перенормуємо поле \mathbf{E} :

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - 3\varepsilon_f k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' \mathcal{P} \tilde{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \xi(\mathbf{r}') \mathbf{F}(\mathbf{r}'), \quad (1.20)$$

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

З фізичної точки зору, $\xi(\mathbf{r})$ співпадає з поляризацією сфери проникністю $\varepsilon(\mathbf{r})$, що знаходиться в середовищі з проникністю ε_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 [69].

Рівняння (1.20) вирішується методом ітерацій (розклад Борна), вслід за чим кожний член ряду окремо усереднюється [75]. Щоб позбавитись від розбіжних доданків, накладається наступна умова [68, 70]:

$$\langle \xi(\mathbf{r}) \rangle = 0, \quad (1.21)$$

що гарантує найшвидше збігання ітераційного ряду. З цього рівняння визначається значення ε_f , що дорівнює ε_{eff} у статичному наближенні (як буде явно показано далі для системи \mathcal{D}_0). Це можна побачити, підставляючи (1.20) до (1.14) у наближенні $k_0\sqrt{\varepsilon_f} \rightarrow 0$.

Після усереднення ітераційного ряду використовується метод підсумування Фейнманівських діаграм, добре відомий з квантової теорії поля, що дає інтегральне рівняння Дайсонівського типу для середнього поля $\langle \mathbf{F} \rangle$ [69]:

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

де

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

Тут Σ – 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 [69]:

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = & k_0^4 \varepsilon_f^2 \langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_2) \rangle \mathcal{P}\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \\ & + k_0^8 \varepsilon_f^4 \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \mathcal{P}\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \mathcal{P}\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4) \mathcal{P}\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2) \times \\ & \times [\langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_2) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}_3) \xi(\mathbf{r}_4) \rangle + \langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_3) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}_2) \xi(\mathbf{r}_4) \rangle + \\ & + \langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_4) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}_2) \xi(\mathbf{r}_3) \rangle] + \dots \end{aligned} \quad (1.22)$$

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

Строго кажучи, вкладами вищих порядків можна знехтувати за умовою [69]:

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

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

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

для мало-масштабних неоднорідностей. З останнього випадку видно, що у граничному випадку мало-масштабних неоднорідностей накладаються достатньо слабкі умови на величину флуктуацій $\xi(\mathbf{r})$ (а, як наслідок, й на $\varepsilon(\mathbf{r})$), щоб дозволити виконання нерівності $\langle \xi^2 \rangle \gtrsim 1$, тобто сильних флуктуацій². Іншими словами, рамках ТСФ можна обмежитись білокальним наближенням, якщо довжина тестуючого поля набагато більша ніж лінійні розміри неоднорідностей.

Для розрахунку (1.22) в білокальному наближенні треба знайти наступний корелятор:

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

де D_ξ – дисперсія $\xi(\mathbf{r})$, а $R_\xi(r)$ – нормована кореляційна функція ξ ($R_\xi(0) = 1$) [70]. У цьому наближенні ефективна проникність визначається як [70]:

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

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

$$\xi_{\text{eff}}^{(0)} = D_\xi k_0^2 \varepsilon_f \int d\mathbf{r} \mathcal{P}\tilde{T}(r) R_\xi(r). \quad (1.23)$$

Для простоти далі буде використана тривіальна кореляційна функція:

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

де $\theta(r)$ – функція Хевісайда. Підставляючи це до (1.23), отримаємо [70]:

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

Таким чином рівняння для знаходження ε_{eff} прийме вигляд:

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

де проникність $\hat{\varepsilon}_f$ визначається з рівняння (1.21), тобто:

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

²Під слабкими флуктуаціями маються на увазі такі відхилення локальної проникності від ε_f , що виконується нерівність $\langle \Delta\varepsilon^2 \rangle / \langle \varepsilon \rangle^2 \ll 1$ [69, 70]. Для них розв'язок $\varepsilon_f = 0$ може мати місце.

Розглядаючи систему \mathcal{D}_0 , в прийнятих позначеннях ТСФ, ми будемо мати два значення випадкової величини $\varepsilon(\mathbf{r})$: ε_0 та ε_1 з ймовірностями $(1 - c)$ та c , відповідно. Тоді співвідношення для знаходження ε_f зведеться до рівняння типу СМБ:

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = 0; \quad (1.24)$$

дисперсія буде мати вигляд [70]:

$$D_\xi = 9\varepsilon_f^2 \left[(1 - c) \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} \right)^2 + c \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} \right)^2 \right]. \quad (1.25)$$

В загальному випадку ТСФ можна розвинути для анізотропних середовищ, при цьому розраховуючи також й ефективну намагніченість системи [69, 73].

1.6. Метод компактних груп неоднорідностей

Метод компактних груп неоднорідностей (МКГ) був розроблений М. Я. Сущо досить недавно [12, 14, 15, 78], але вже зарекомендував себе як ефективний підхід до різних задач, пов'язаних з вивченням діелектричних характеристик статистично однорідних та ізотропних гетерогенних систем \mathcal{D} , таких як вивчення діелектричні властивості систем анізотропних частинок [14] та неоднорідних повністю проникних частинок [15], опис оптичних властивостей рідин поблизу критичної точки [79, 80] тощо. Під терміном “компактна група” розуміється макроскопічна область неоднорідної системи, що має розміри набагато менші ніж довжина хвилі тестуючого поля. По відношенню до поля ці групи ведуть себе як точкові неоднорідності, що дозволяє звести задачу розрахунку напруженості електромагнітного поля у неоднорідному середовищі до підсумування ітераційних рядів лише від сингулярних вкладів в пропагатор. Зокрема, для дисперсних систем у квазістатичному наближенні таким чином вдається ефективно врахувати всі багаточастинкові кореляційні та поляризаційні вклади, уникаючи прямого розрахунку n -частинкових вкладів.

В рамках МКГ шукана ефективна діелектрична проникність ε_{eff} системи \mathcal{D} визначається рівнянням (1.14). Зазначимо, що для макроскопічно однорідних та ізотропних систем, згідно ергодичної гіпотези [26, 45], статистичне усереднення та усереднення за об'ємом еквівалентні [15].

Знаходження середніх полів $\langle \mathbf{D} \rangle$ та $\langle \mathbf{E} \rangle$ в \mathcal{D} в рамках МКГ здійснюється наступним чином. Вважається, що ефективний відгук системи \mathcal{D} еквівалентний відгуку допоміжної системи \mathcal{S} , що складається з компонентів системи \mathcal{D} , розташованих у деякій однорідній матриці \mathcal{M} з поки невідомою проникністю ε_f . Просторовий розподіл компонентів в \mathcal{S} такий самий, що й в \mathcal{D} . Система \mathcal{S} розглядається як сукупність макроскопічних областей (компактних груп) з лінійними розмірами d , набагато меншими за довжину хвилі λ в системі, але досить великими, щоб мати властивості всієї \mathcal{S} . Тоді локальне значення проникності в \mathcal{S} можна записати наступним чином:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r}), \quad (1.26)$$

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

Середні поля в \mathcal{S} знаходяться як довгохвильове наближення ітераційного рішення інтегрального представлення (1.16) рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі (1.15), де члени в квадратних дужках в правій частині є внесками компактних груп $\delta\varepsilon$. В рамках МКГ сингулярний внесок в пропагатор (1.18) та перший внесок в його головну частину (1.19) описують ближні перевипромінювання всередині компактної групи; другий внесок в головну частину описує дальні перевипромінювання між компактними групами [12, 15].

Ітераційне рішення рівняння (1.15) має наступний вигляд [12]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^{\infty} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}), \quad \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = & (-k_0)^{2s} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_s \tilde{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) \dots \tilde{T}(|\mathbf{r}_{s-1} - \mathbf{r}_s|) \times \\ & \times \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1) \dots \delta\varepsilon(\mathbf{r}_s) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_s), \end{aligned} \quad (1.28)$$

де \mathbf{E}_0 , $\mathbf{k} = \sqrt{\varepsilon_f} \mathbf{k}_0$ – відповідно, амплітуда та хвильовий вектор падаючої хвилі в середовищі \mathcal{M} . Підставляючи явний вигляд (1.18) пропагатора \tilde{T} в s -ий вклад в ітераційного рішення (1.28), останній можна записати у наступному вигляді [12]:

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_s^{(1)} + \mathbf{E}_s^{(1,2)} + \mathbf{E}_s^{(1,2,3)}, \quad (1.29)$$

де перший доданок включає лише сингулярні внески в (1.18) та після зведення дельта-функцій має вигляд:

$$\mathbf{E}_s^{(1)}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{e^{ikr}}{3\varepsilon_f} \right)^s (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s \mathbf{E}_0(\mathbf{r}); \quad (1.30)$$

другий доданок містить сингулярні внески в (1.18) та перші внески в головну частину (1.19); третій містить всі внески в (1.18). Усереднюючи (1.27), можна показати [12, 15], що останній доданок в (1.29) дає вклад не більший ніж $(\varepsilon_f k_0^2 L^3/d)^s$, де L – лінійний розмір системи та d – характерний лінійний розмір компактної групи. Цей вираз можна зробити скільки завгодно малим шляхом відповідного вибору $\sqrt{\varepsilon_f} k_0$, при умові скінчених розмірів L . Другий доданок зануляється за рахунок особливості функціональної форми його кутової частини та макроскопічної однорідності та ізотропності досліджуваних систем [12, 15].

Таким чином, переходячи до квазістатичного наближення $\omega \rightarrow 0$, розрахунок $\langle \mathbf{E} \rangle$ та $\langle \mathbf{D} \rangle$ зводиться до усереднення за об'ємом ітераційного ряду (1.27), що складається лише з доданків (1.30) [12, 15]:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = [1 + \langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0; \quad \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f [1 - 2\langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0, \quad (1.31)$$

де

$$Q(\mathbf{r}) \equiv \sum_{s=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\varepsilon_f} \right)^s (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s. \quad (1.32)$$

Підставляючи ці вирази до (1.14) отримаємо наступне рівняння для ε_{eff} :

$$\langle Q(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}, \quad (1.33)$$

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

Для розглядуваної системи \mathcal{D}_0 функцію $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ можна записати використовуючи характеристичні функції кожної a -ої частинки $\chi_1^{(a)}$, які для сферичних частинок радіусу R_1 можна записати використовуючи ступінчаті функції Хевісайда $\theta(r)$ [12, 13, 15]:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \Delta\varepsilon_0 \left[1 - \sum_{a=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|) \right] + \Delta\varepsilon_1 \sum_{a=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|), \quad (1.34)$$

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

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

де $c \equiv N\langle\theta(R_1 - r)\rangle$ – об’ємна концентрація частинок. Після підстановки цього виразу до (1.31) задача зводиться до розрахунку суми ряду (1.32), що за умови $|\Delta\varepsilon_j/3\varepsilon_{\text{eff}}| < 1$ збігається, як сума геометричної прогресії:

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

Якщо зазначена нерівність не виконується, ліву частину наведеного виразу можна трактувати як асимптотичний розклад правої частини (див. [15, 69]).

Таким чином, рівняння (1.33) для ε_{eff} системи \mathcal{D}_0 має наступний вигляд:

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}. \quad (1.35)$$

Поклавши $\varepsilon_f = \varepsilon_0$ ми одразу отримаємо співвідношення Максвела-Гарнета (1.4), а при $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$ – співвідношення СМБ (1.7). В роботі [15] в рамках варіаційного принципу Хашина-Штрікмана [64] показано, що тільки останній вибір значення ε_f є сумісним з МКГ. Таким чином ε_{eff} системи \mathcal{D}_0 в рамках МКГ знаходиться із співвідношення (1.7).

Формально отриманий результат співпадає з (1.7), але за свою суттю МКГ якісно відрізняється. В рамках СМБ кожна з компонент \mathcal{D}_0 (частинки та матриця) розглядаються як окремі частинки в ефективному середовищі з

шуканою проникністю ε_{eff} , тобто поляризація кожної частинки знаходиться індивідуально в ефективному середовищі, при цьому вважається, що матриця поляризується таким же чином, що й частинки [81]. Умова $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$ є основним припущенням СМБ. Крім цього, використання цих двох умов для систем несферичних частинок не є послідовним [52]. В рамках МКГ, в ефективному середовищі розглядаються макроскопічні області – компактні групи, міжчастинкові кореляційні та поляризаційні ефекти в яких й формують ε_{eff} у квазістатичному наближенні [15].

Зазначимо, що МКГ дуже схожий на ТСФ, більш того в [15] показано, що рівняння (1.33) разом з умовою $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$ можна подати у наступному вигляді:

$$\left\langle \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0, \quad (1.36)$$

що в точності відповідає умові ТСФ (1.21) для поля ξ . Нагадаємо, що в рамках ТСФ співвідношення (1.36) є постулатом, а форма виколотої області при знаходженні представлення пропагатора повинна відповідати симетрії кореляційної функції $\langle \xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2) \rangle$. В рамках МКГ, (1.36) знаходиться застосовуючи варіаційний принцип Хашина-Штрікмана [15]; форма виколотої області відповідає симетрії компактних груп, що збігається з макроскопічною симетрією всієї системи, а форма частинок починає грати роль лише на етапі розрахунку моментів $\langle (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s \rangle$. Для макроскопічно однорідних ізотропних систем сферичних частинок в квазістатичному наближенні результати ТСФ (1.24) та МКГ (1.35) збігаються, але вже для систем еліпсоїдальних частинок з тією ж самою макроскопічною симетрією результати будуть різні (див. [14, 70]).

1.7. Висновки

Не зважаючи на те, що теорія перколяції має достатньо твердий математичний фундамент, багато задач та результатів можуть бути розраховані та отримані тільки за допомогою комп'ютерних розрахунків. Вона дозволяє досить точно вивчати вплив ефекту перколяції (появи перколяційного кла-

стеру) на поведінку ефективних характеристик системи поблизу порогу перколяції, однак для застосування теорії до реальних систем треба коректно поставити задачу. Це потребує залучення окремих фізичних теорій для тих чи інших процесів в системі, що в більшості випадків точно не визначені. Крім цього, теорія перколяції не вирішує задачу опису характеристик системи за межами області перколяційного переходу. Але кожна фізична теорія, що претендує на такий опис, повинна передбачати ефект перколяції та узгоджуватися з результатами теорії, хоча б у деякому наближенні.

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

ТСФ та МКГ в цьому плані показали себе, як найбільш розвинені: вони дають можливість послідовним чином побудувати зазначену модель вирішуючи задачу розповсюдження поля в неоднорідному середовищі. ТСФ передбачає необхідність розрахунку окремих міжчастинкових вкладів, що веде до суттєвих труднощів при спробі розвинення моделі, а саме в білокальному наближенні виникає потреба розрахунку всіх багаточастинкових кореляційних внесків. В квазістатичному наближенні, як вже зазначалося, результати ТСФ збігаються з результатами МКГ для сферичних частинок розподілених в системі однорідним чином, але МКГ вже в цьому наближенні є багаточастинковим, а для замкнення теорії використовує фізичні міркування. Через це, МКГ в даній роботі обрано в якості бази для побудови зазначеної моделі.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖУВАНА МОДЕЛЬ

В даному розділі МКГ узагальнюється на провідні системи з комплексною діелектричною проникністю та застосовується до моделі частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка. Ця модель відома в літературі [26], однак, у порівнянні з моделлю частинок тверде ядро–тверда оболонка, набагато менше досліджена аналітично оскільки, по-перше, унаслідок перекривання оболонок поняття поляризованості окремої частинки стає невизначеним та, по-друге, вже для помірних товщин оболонок теорія стає суттєво багато-частинковою навіть при малих концентраціях. Ми очікуємо, що за допомогою такої моделі можна краще відобразити прояви різноманітних фізико-хімічних процесів в системі, зокрема міжфазні ефекти (формування оксидних оболонок, областей з високою концентрацією дефектів, подвійних електричних шарів, областей аморфізованого полімеру тощо) та матричні ефекти (зміни властивості самої матриці внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо). Ефективний аналіз моделі можливий в рамках МКГ, який дозволяє уникнути надлишкової деталізації процесів в системі.

2.1. Узагальнення МКГ для провідних систем

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Для знаходження рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в \mathcal{D} типу (1.15), спочатку, знайдемо визначення для комплексної проникності $\hat{\varepsilon}$ в таких системах. Підставляючи ρ із першого рівняння Максвелла (2.1) до рівняння неперервності (2.4) та використовуючи матеріальні рівняння (2.5) та (2.6), можна знайти наступне визначення щільності комплексного струму \mathbf{J} в \mathcal{D} :

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

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

де комплексна діелектрична проникність має вигляд [45]:

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

та пов'язана з комплексною провідністю $\hat{\sigma}$ наступним чином [82]:

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

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

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

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

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

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

Середні $\langle \mathbf{J} \rangle$ та $\langle \mathbf{E} \rangle$ в рамках МКГ, як і для діелектричних систем, знаходяться як квазістатичне наближення ітераційного рішення рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в допоміжній системі \mathcal{S} , яку представимо як сукупність компактних груп з локальним значенням комплексної проникності типу (1.26):

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

Це рівняння за своєю структурою співпадає з (1.15) та може бути отримано, підстановкою \mathbf{H} з третього рівняння Максвелла (2.2) до четвертого (2.3):

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

звідки

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

Пропагатор T має вигляд (1.17) та еквівалентне представлення \tilde{T} (1.18) з $\mathbf{k} = \sqrt{\hat{\epsilon}_f} \mathbf{k}_0$. Повторюючи далі такі ж самі розрахунки, що й в розділі 1.6, знаходження середніх електричного поля та комплексного струму зводиться до

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

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

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

де

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

Можна показати, що цей ряд є асимптотичним наступним чином.

Якщо перейти до квазістатичного наближення одразу після введення \tilde{T} , залишаючи лише перші порядки за ω у виразі для \mathbf{E} , компоненти пропагатора (1.18) можна переписати:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2. Знаходження $\hat{\epsilon}_f$

Можна показати, що за умови, коли вкладками діелектричних втрат можна знехтувати, тобто з точністю до другого порядку за ω в розкладі комплексної провідності, сумісною з МКГ є гомогенізація типу Бруггемана $\hat{\epsilon}_f = \hat{\epsilon}_{\text{eff}}$. Дійсно, згадаємо граничні умови для нормальних компонент комплексних полів на границі розділу допоміжної матриці \mathcal{M} та гомогенізованим середовищем \mathcal{D} [83]:

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

Користуючись цією рівністю та виразом (2.12), отримаємо

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

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

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

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

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

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

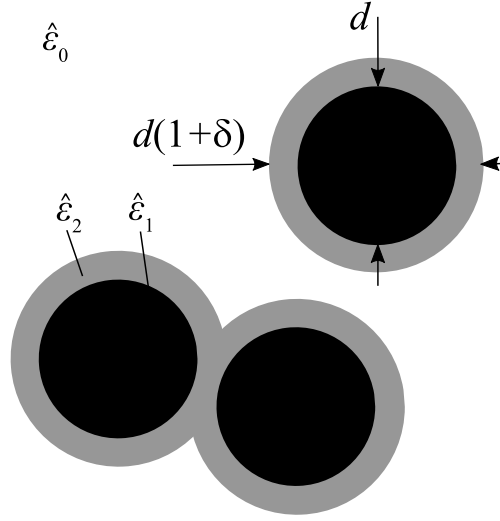


Рис. 2.1: Модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, диспергованих в однорідній матриці з проникністю $\hat{\varepsilon}_0$ (біла область). Кожна частинка має радіус R_2 та складається з твердого ядра радіусом $R_1 = d/2$ та проникністю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

2.3. Застосування МКГ для моделі тверде ядро–проникна оболонка

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

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

Внесок компактних груп $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ для такого розподілу $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ можна записати у наступному вигляді, використовуючи характеристичні функції Π_1 та Π_2 ,

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

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

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

Для цих характеристичних функцій виконується рівність

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

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

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

де $c = \langle \Pi_1(\mathbf{r}) \rangle$ та $\phi = \langle \Pi_2(\mathbf{r}) \rangle$ – об’ємні концентрації, відповідно, тільки ядер та ядер разом з їх оболонками. Для N твердих сферичних ядер, Π_1 можна записати, використовуючи функції Хевісайда θ , як це було зроблено у розділі 1.6:

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

явний вигляд Π_2 можна записати у наступному вигляді [26, 84]:

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

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

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

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

Для обраної моделі сферичних частинок з твердими ядрами та вільно проникними оболонками у статистичній рівновазі можна використовувати функції розподілу системи твердих сфер з радіусом R_1 [85,86], які в рамках теорії масштабованих частинок (scaled particle theory [87]) в парному наближенні дають наступний результат для ϕ [88]:

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

де $\psi = (1 + \delta)^{-3}$;

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

є об'ємною концентрацією ядер з твердими оболонками тієї ж товщини. Цей результат добре узгоджується з розрахунками методами Монте-Карло [89] та використовується надалі для розрахунків.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

За інших умов, для отримання вірних співвідношень для квазістатичних σ_{eff} та ε_{eff} потрібен додатковий аналіз рівняння (2.24).

2.3.1. Узагальнення на електрично неоднорідні оболонки

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

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

Внески компактних груп $\delta\hat{\varepsilon}$ запишемо, використовуючи характеристичні функції Π_1 та $\Pi_{2,m}$ областей, зайнятих ядрами та ядрами разом з m найближчими шарами їх оболонок, відповідно:

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

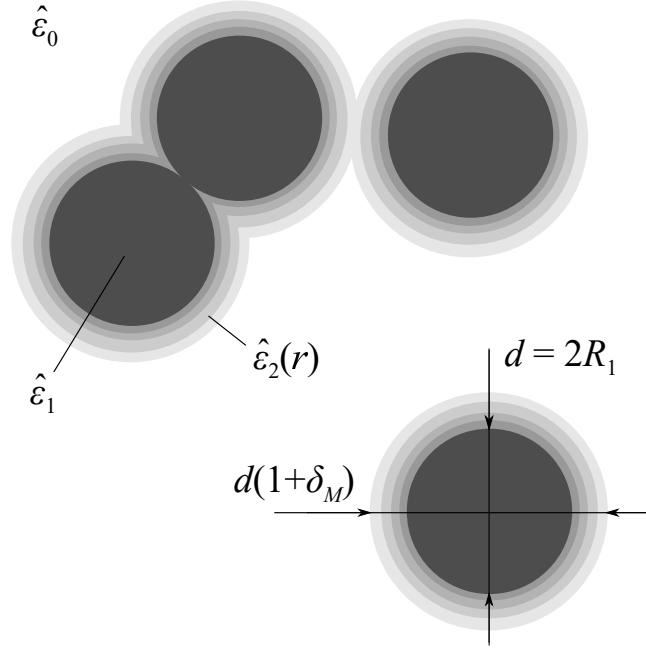


Рис. 2.2: Модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка, де оболонки складаються з M концентричних шарів. Всі частинки знаходяться в однорідній матриці з проникністю $\hat{\epsilon}_0$ (біла область) та складаються з твердого ядра радіусом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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} [1 - \phi(c, \delta_M)] \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + [\phi(c, \delta_1) - c] \frac{\hat{\varepsilon}_{2,1} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_{2,1}} + \\ + \sum_{m=2}^M [\phi(c, \delta_m) - \phi(c, \delta_{m-1})] \frac{\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_{2,m}} = 0. \end{aligned} \quad (2.28)$$

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

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\hat{\varepsilon}_2(u) - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2(u)} du = 0. \quad (2.29)$$

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

$$\langle (\delta\hat{\varepsilon})^s \rangle = (1 - \phi(c, \delta))(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} (\Delta\hat{\varepsilon}_2(u))^s du, \quad (2.30)$$

та підставляючи цей вираз до (2.19). Для електрично однорідної оболонки ($\hat{\varepsilon}_2(u) = \text{const}$) співвідношення (2.29) зводиться до (2.24) при $\delta = \delta_M$.

Якщо виконуються нерівності (2.25), в рамках теорії збурень рівняння (2.30) можна звести до системи двох рівнянь для σ_{eff} та ε_{eff} , відповідно:

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u)} du = 0, \quad (2.31a)$$

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

Зазначимо, що якщо ми не будемо використовувати граничні умови (2.18), з'являється свобода у виборі значення $\hat{\varepsilon}_f$. Його різні значення будуть давати різні співвідношення для $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ згідно (2.17); так, наприклад, поклавши $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_0$ (див. [12, 13, 15]) отримаємо співвідношення типу Максвелла-Гарнетта для систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка:

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

що у квазістатичному наближенні дає наступне співвідношення для σ_{eff} :

$$\frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_{\text{eff}}} = c \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_2(u)} du. \quad (2.32)$$

2.4. Висновки

Побудовано електродинамічну модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи немагнітних частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка на базі узагальненого на провідні системи МКГ, використовуючи граничні умови для нормальних компонент полів для її замкнення. Отримано співвідношення між ефективною квазістатичною комплексною проникністю та геометричними й діелектричними параметрами системи. Форма частинок грала роль лише на етапі вибору їх статистичного розподілу, тобто вибору функції ϕ ; в загальному випадку, результати (2.24) та (2.29) можуть бути застосовані до будь-яких багатофазних макроскопічно однорідних та ізотропних систем у довгохвильовому наближенні, з відповідною функцією

ϕ . Очікується, що запропонована модель спроможна ефективно врахувати основні фізико-хімічні механізми в системі, які грають роль у формуванні її лінійного відгуку у квазістатичному наближенні.

Загальний розв'язок рівняння (2.24) робиться за допомогою формул Кардано, а (2.29) – тільки використовуючи спеціальний вигляд $\hat{\varepsilon}_2(u)$, однак аналіз основних характеристик моделі більш практично робити для окремих класів систем.

Результати розділу представлено в публікаціях [90, 91].

РОЗДІЛ 3

ТЕСТУВАННЯ Й ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО АНАЛІЗУ ПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

В даному розділі увага зосереджується на тестуванні та практичних застосуваннях результатів (2.26а) та (2.31а) для квазістатичної електричної провідності у випадку, коли $\sigma_0, \sigma_1 \ll \sigma_2$, який є характерним для твердих композитних (ТКЕ) та полімерних композитних (ПКЕ) електролітів.

Тестування моделі виконується шляхом порівняння її результатів з широким масивом даних числових симуляцій [1–3] для залежностей об'ємної концентрації оболонок та статичної провідності розглядуваної модельної системи концентрації ядер для різних діаметрів ядер та товщин оболонок двох типів: електрично однорідних [1, 3] та електрично неоднорідних з гаусовим радіальним профілем провідності [2].

Далі модель використовується для обробки та аналізу експериментальних даних. Зокрема, наводяться результати її застосування до даних [4] для квазістатичної провідності ТКЕ, утвореного диспергуванням частинок Al_2O_3 в полікристалічну матрицю LiI , та аналізується питання фізичної інтерпретації цих результатів; наводяться результати застосування аналогічної процедури до опису експериментальних даних [8, 9] з концентраційних залежностей електричної провідності полімерних композитних електролітів на основі поліетилен-оксиду (PEO) та PEO з приєднаним оксиметиленом (OMPEO) з додаванням солей NaI або LiClO_4 . В якості наповнювачів виступали провідні (NASICON ($\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$)) чи непровідні ($\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$) частинки, або полімер іншого сорту (поліакриламід (РААМ)), що не змішувався з полімером матриці.

3.1. Тестування моделі на існуючих результатах симуляцій RRN

Алгоритм Random Resistor Network (RRN) [1–3] складається з наступних трьох кроків (див рис. 3.1).

- а) Генерація досліджуваної тривимірної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка. Розглядається тривимірний замкнутий простір із заданими розмірами та періодичними граничними умовами. Центри ядер кожної частинки розташовуються по черзі наступним чином: координати центру поточного ядра генеруються за рівномірним розподілом; якщо ці координати передбачають перекриття з будь-яким вже доданим ядром, вони відкидаються та генеруються нові. Цей процес повторюється доки не буде отримана бажана об’ємна концентрація ядер c . Вважається, що навколо кожного ядра існує проникна оболонка з деякою товщиною та радіальним розподілом провідності.
- б) Генерація системи кубічних комірок на базі попередньо згенерованої моделі. Для цього розглядається тривимірний простір з тими ж розмірами, що й в попередньому випадку, розбитий на кубічні комірки із заданою довжиною ребра a . Цей простір накладається на попередньо згенеровану модель. Якщо центр комірки попадає в область ядра, вва-

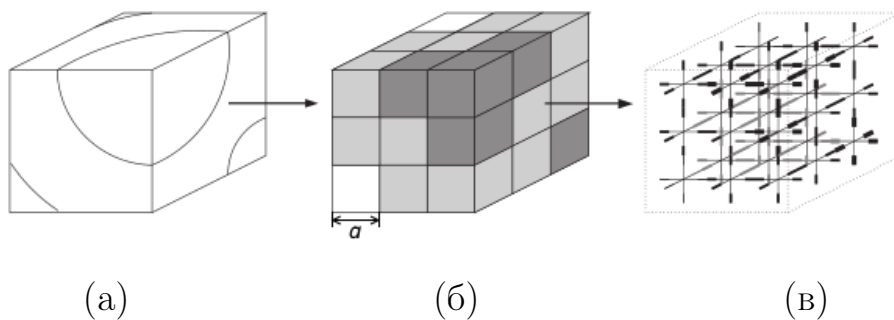


Рис. 3.1: Етапи алгоритму RRN: (а) модельна система частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка; (б) її апроксимація системою кубів; (в) отримана тривимірна кубічна ґратка резисторів. Рисунок взято з [3].

жається, що ця комірка має такі ж електричні властивості що й ядро. Аналогічно для оболонки та матриці. При цьому алгоритм побудовано так, що виконується умова рівності об'ємної концентрації c' комірок, що відповідають ядрам, та об'ємної концентрації самих ядер c .

- в) Побудова кубічної ґратки резисторів з отриманої системи комірок. Вважається, що центри кожної комірки є вузлами шуканої ґратки. Значення імпедансів резисторів (ребер ґратки) розраховуються, як для плоского конденсатора, утвореного послідовним з'єднанням половин кожних двох сусідніх комірок. Вважається, що ефективні електричні властивості отриманої ґратки еквівалентні властивостям початкової моделі.

Для адекватного тестування розвинутої теорії на результатах таких симуляцій треба врахувати особливості алгоритму.

3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій

3.1.1.1. Зміна геометричних параметрів оболонок

В рамках зазначеного алгоритму RRN при заданій абсолютній товщині оболонок t їх відносна товщина δ після переходу від системи (а) до системи (б) змінюється. Дійсно, розглянемо N частинок, ядра яких мають радіус $R_1 = a/2$, а оболонка – товщину t , в об'ємі V ; тоді $c = (\pi/6)a^3N/V$ та $\delta = 2t/a$. Нехай на одну кульку припадає одна комірка з довжиною ребра a' ($c' = a'^3N/V$). У такому випадку, вимога алгоритму $c = c'$ виконується, якщо $a' = (\pi/6)^{1/3}a$. Відповідно, відносна товщина після переходу $\delta' = 2t/a'$ буде дорівнювати

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

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

$$k \leq K \leq 1 \approx 1.241k. \quad (3.2)$$

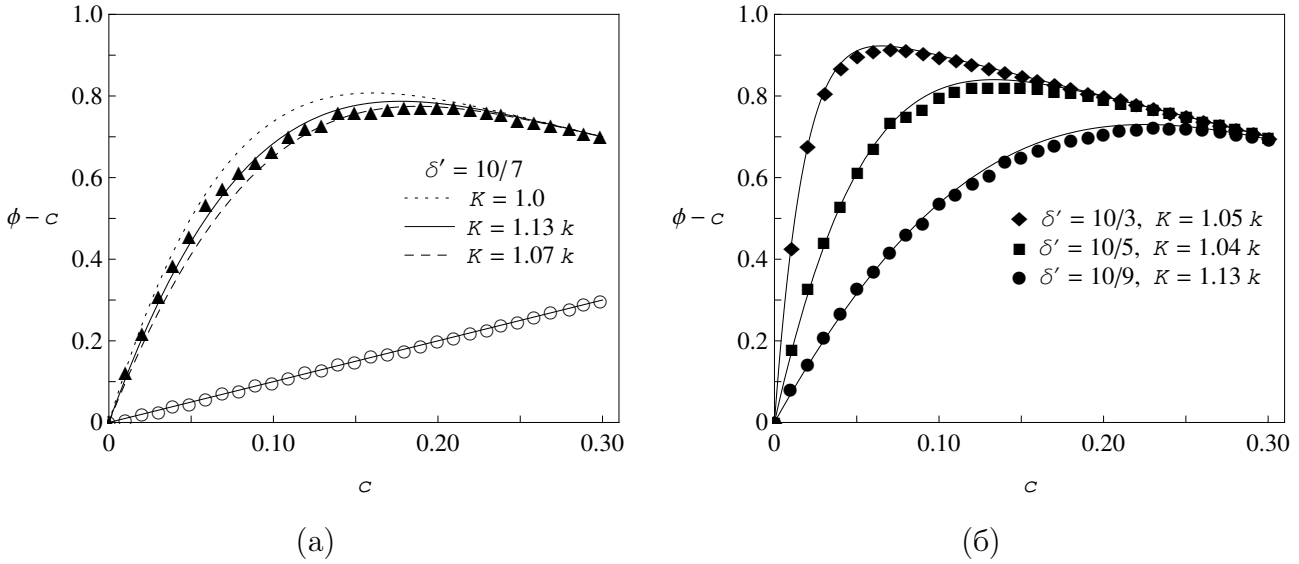


Рис. 3.2: Залежності об'ємних концентрацій оболонок $\phi - c$ від об'ємної концентрації ядер c [3] при фіксованій товщині $t = 5$ мкм та (а) $d = 7$ (▲), (б) $d = 3$ (◆), 5 (■), та 9 (●) мкм; пусті точки (○) на рис. (а) – дані для c' . Неперервні лінії – найкращі результати обробки за формулами (2.22) та (3.1); точкова лінія – обробка за (2.22) без використання K ($K = 1$).

В симуляціях [1–3], довжини ребер комірок a' були 0.5 мкм, а діаметри ядер варіювалися від 3 до 11 мкм, тож відхилення K від одиниці повинні бути помітними.

Необхідність використання параметру K підтверджується порівнянням розрахунків залежності об'ємної концентрації оболонок $\phi - c$ від об'ємної концентрації ядер c , отриманих в рамках RRN [3] та в рамках перевіреного теоретичного результату (2.22) (див. рис. 3.2). Найбільша середньоквадратична похибка представлених найкращих обробок (неперервні лінії) дорівнює ≈ 0.014 для даних при $d = 7$ мкм, $K = 1.13 k \approx 0.91$. Без цього параметру розрахунки за (2.22) дають завищений результат у порівнянні з отриманим в рамках RRN. Також зазначимо, що знайдені значення K задовільняють наведених вище нерівності (3.2).

3.1.1.2. Зміна електричних параметрів неоднорідних оболонок

У роботі [2] профіль провідності оболонок моделювався у вигляді гаусового сферично-симетричного розподілу, максимум σ_{\max} якого знаходився на

відстані $t/2$ від поверхні ядра, а мінімум σ_{\min} – на зовнішніх границях оболонки. Правило перекриття оболонок те ж саме, що й у досліджуваній моделі. Явний вигляд цієї функції та правило, за яким кожній комірці області оболонки ставилось у відповідність значення провідності, не були зазначені у роботі [2], але, базуючись на даному визначенні, у найпростішій формі її можна записати у наступному вигляді:

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\max} \exp \left[-\frac{4(u - \delta/2)^2}{\delta^2} \ln \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \right) \right]. \quad (3.3)$$

Нехай $n = t/a$ є середнє число комірок, що припадають на радіальну товщину оболонки; центр першої комірки знаходиться у точці $u_1 = \delta'/2n$, другої – $u_2 = u_1 + \delta'/n = 3u_1$ та, за індукцією, i -ої – $u_i = (2i - 1)u_1 = (2i - 1)\delta'/2n$, $i = 1..n$. Якщо провідність i -ої комірки визначалася як значення функції $\sigma_2(u)$ у точці u_i , тоді значення параметрів σ'_{\max} , σ'_{\min} в симуляціях [2] та σ_{\max} , σ_{\min} в рамках (3.3), пов'язані наступним чином:

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

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

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

$$\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} = \left(\frac{\sigma'_{\max}}{\sigma'_{\min}} \right)^{(n-2)/n}. \quad (3.4)$$

Тобто значення параметрів профілю (3.3) після переходу від системи (а) до системи (б) залежать від деталей самої алгоритму. Ці деталі не були зазначені в роботі [2], тому для обробки даних, використовуючи профіль (3.3), один з параметрів будемо вважати підгінним, а інший – фіксованим у значенні, даному в [2]; наразі σ_{\max} був вибраний у якості підгінного.

3.1.2. Результати тестування

3.1.2.1. Випадок однорідних оболонок

Спираючись на отриманий результат ми можемо приступити до тестування рівняння (2.26а) для провідності систем частинок з однорідними оболонками на даних симуляцій RRN [3]. На рис. 3.3 представлено результати обробки даних симуляцій [3] для концентраційних залежностей ефективної статичної провідності за (2.26а). Використані параметри підсумовані в Таблиці 3.1. Результати для σ_{eff} на рис. 3.3а, розраховані в рамках (2.26а) з використанням даних [3] для ϕ (див. рис. 3.2б), при $c \gtrsim 0.07$ добре узгоджуються з теорією (максимальна середньоквадратична відносна похибка дорівнює ≈ 0.065); нижче цієї концентрації наша теорія демонструє перколяційну поведінку з порогом перколяції c_c , що може бути знайдений із співвідношення (4.3) (див. розділ 4): $\blacksquare - c_c \approx 0.020$; $\blacktriangle - c_c \approx 0.034$; $\bullet - c_c \approx 0.046$. Згідно даних симуляцій, провідність повинна швидко рости при концентраціях, набагато нижчих за ці значення. Це можна пояснити тим, що в обмежених системах положення порогу не є чітко визначеною величиною та носить випадковий негаусів характер [92].

Результати на рис. 3.3б показують, що 1) використання в якості ϕ результату для моделі з твердими оболонками (2.23) навіть якісно не призводить до шуканої залежності (штрих-пунктирна лінія 1); 2) використання модифікованого рівняння типу Максвелла-Гарнетта якісно дає близьку залежність, але не кількісно (штрих-пунктирна лінія 2). Використанні трохи змінених значень K для відновлення даних для σ_{eff} у порівнянні зі значеннями K , використаними на рис. 3.3, можна пояснити тим, що при переході від системи (б) до системи (в) на межах розділу фаз з'являються перехідні шари, що мають проміжне значення імпедансу по відношенню до відповідних фаз. Цей ефект ми не враховували при обробці даних для σ_{eff} .

Використовуючи лише один підгінний параметр K , в рамках (3.1) та (2.26а), вдається відновити дані всіх десятих серій симуляцій [1] (див. рис. 3.4) для різних значень товщин оболонок та діаметрів ядер (максимальна сере-

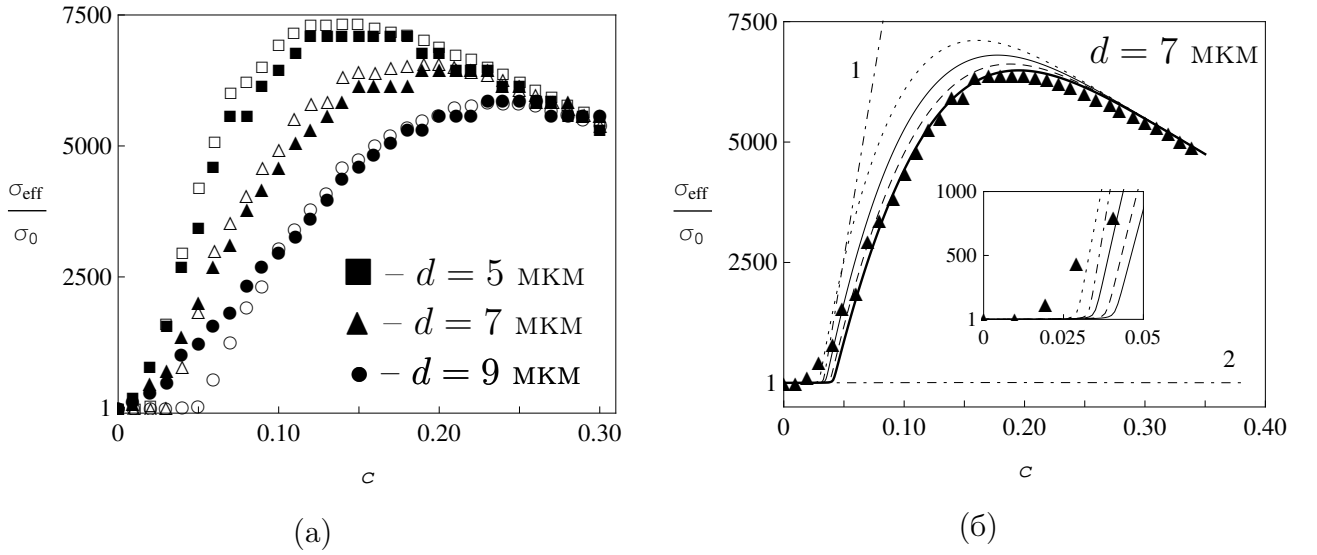


Рис. 3.3: Залежності ефективної статичної провідності від концентрації при фіксованій товщині оболонки $t = 5$ мкм та різних діаметрах ядер частинок з електрично однорідними оболонками [3] та їх обробка за (2.26а), використовуючи значення ϕ , що (а) були отримані в рамках симуляцій (рис. 3.2б) (пусті точки) та (б) розраховані в рамках моделей з твердою (2.23) (штрих-пунктирна лінія 1, $K = 1.07k$) та проникною (2.22) (товста неперервна лінія – $K = 1.03k$; значення K для інших ліній відповідають значенням на рис. 3.2а) оболонками. Штрих-пунктирна лінія 2 – результати, отримані в рамках рівняння типу Максвелла-Гарнетта (2.32).

дньоквадратична відносна похибка для $c \gtrsim c_c$ дорівнює ≈ 0.048), що є дуже серйозним аргументом на користь розробленої моделі.

3.1.2.2. Аналіз екстремальної поведінки провідності

Параметри компонентів модельної системи, що були використані в розглядуваних симуляціях (див. Таблицю 3.1) та характерні для деяких типів композитних електролітів, підкоряються умові $\sigma_1 \ll \sigma_0 \ll \sigma_2$, яка дозволяє істотно спростити (2.26а), переходячи до межі $\sigma_1 \rightarrow 0$:

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

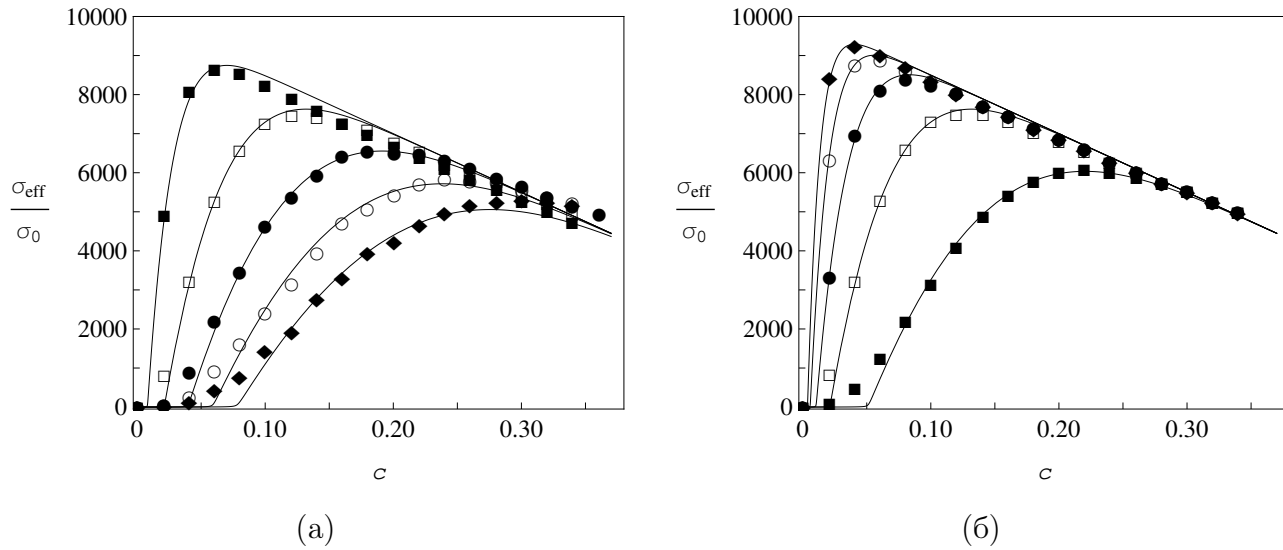


Рис. 3.4: Залежності ефективної провідності σ_{eff} від концентрації c , отримані в рамках симуляцій [1] для частинок з електрично однорідними оболонками при (а) $t = 5$ мкм та $d = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б) $d = 5$ мкм та $t = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії – їх обробка в рамках (2.26а), (2.22) та (3.1). Використані параметри наведені в Таблиці 3.2.

Це рівняння має два фізично-обґрунтованих рішення, з яких одне – тривіальне ($\sigma_{\text{eff}} = 0$), а друге:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{3}{4} \left(A + \sqrt{B + A^2} \right), \quad (3.5)$$

де

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

$$B = \frac{4}{3} \left(\frac{2}{3} - c \right) \sigma_0 \sigma_2.$$

Таблиця 3.1

Значення провідності відповідних компонент системи в См/см, що використовувались в числових експериментах RRN [1–3].

Експерименти	σ'_0	σ'_1	σ'_2	σ'_{\min}	σ'_{\max}
[1, 3]	1×10^{-8}	1×10^{-12}	1×10^{-4}		
[2]	1×10^{-8}	1×10^{-12}		1×10^{-6}	1×10^{-4}

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

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

Для серій експериментів [1] (рис. 3.4) графіки залежностей σ_{eff} від c , розраховані за (2.26а) та (3.5), не відрізняються.

Положення максимуму провідності c_{max} знаходиться із співвідношень

$$\left. \frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial c} \right|_{c=c_{\text{max}}} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 \sigma_{\text{eff}}}{\partial c^2} \right|_{c=c_{\text{max}}} < 0. \quad (3.7)$$

Біля максимуму виконується $\sigma_{\text{eff}} \sim \sigma_2 \gg \sigma_0$, тож рівняння (3.5) можна спростити:

$$\sigma_{\text{eff}} \approx \frac{3}{2} \left(\phi - c - \frac{1}{3} \right) \sigma_2,$$

звідки перша з (3.7) умов на положення максимуму c_{max} приймає вигляд:

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

Цю умову можна сприймати як необхідну умову на положення екстремуму об'ємної концентрації оболонок $\phi - c$. Через те, що ця функція неперервна, невід'ємна та для проникних оболонок приймає нульові значення на границях її області визначення $c \in [0, 1]$, шуканий екстремум відповідає її максимуму, а похідні $\partial^2 \sigma_{\text{eff}} / \partial c^2$ та $\partial^2 \phi / \partial c^2$ мають однаковий знак у точці $c = c_{\text{max}}$.

На рис. 3.5а представлено обробки даних симуляцій [1] залежностей c_{max} та $\sigma_{\text{max}} = \sigma_{\text{eff}}|_{c=c_{\text{max}}}$ від c за співвідношеннями (3.8) та (3.5), відповідно. Отримані теоретичні результати дуже добре узгоджуються з даними симуляцій, що відображає внутрішню послідовність приведеної процедури обробки даних.

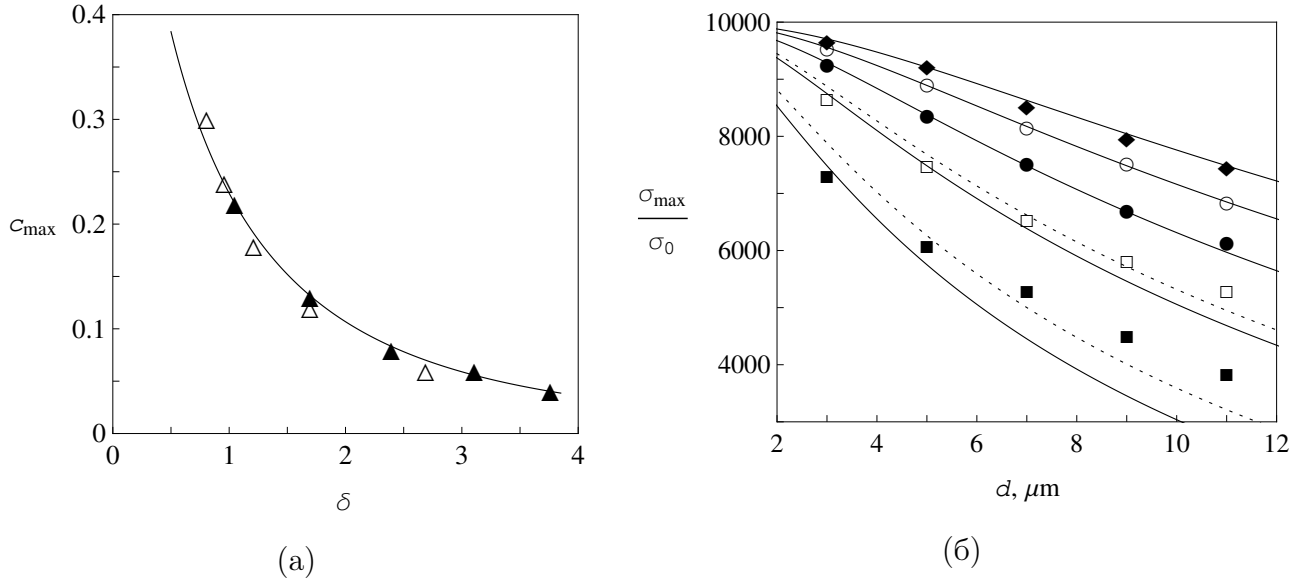


Рис. 3.5: Залежності [1] (а) положення максимуму провідності c_{\max} від δ , взяті з даних на рис. 3.4а (Δ) та 3.4б (\blacktriangle), та (б) значення $\sigma_{\text{eff}}|_{c_c}$ в цій точці від d при фіксованих σ_2 та $t = 3$ (\blacksquare), 5 (\square), 7 (\bullet), 9 (\circ) та 11 (\blacklozenge) мкм (див. рис. 3.4); неперервні лінії – їх обробки за (3.8), (3.5), (2.22) та (3.1) при $K = k$ (точкові лінії – те ж саме для $t = 3$ та 5 мкм при $K/k = 1.15$ та 1.07, відповідно).

3.1.2.3. Випадок неоднорідних оболонок

На рис. 3.6 представлено обробки даних симуляцій [2] для концентраційних залежностей σ_{eff} систем частинок з гаусовим профілем оболонки при різних значеннях її товщин та діаметрів ядер. Використовуючи в якості профілю провідності $\sigma_2(u)$ рівняння (3.3), за допомогою (2.31а), (2.22) та (3.1) вдається відновити весь спектр симуляцій із середньою середньоквадратичною відносною похибкою ≈ 0.092 при $s > s_c$ (максимальна середньоквадратична похибка дорівнює ≈ 0.54 для $t = 5$ мкм та $d = 3$ мкм (\blacksquare) на рис. 3.6б). Зазначимо, що у випадках $t = 9$ мкм ($n = 18$) та $t = 11$ мкм ($n = 22$) з найбільшою кількістю комірок, припадаючих на оболонку, рівняння (3.4) дає, відповідно, $\log_{10}(\sigma_{\max}/\sigma_{\min}) = 2(n - 2)/n \approx 1.78$ та 1.82 ($\sigma'_{\max}/\sigma'_{\min} = 100$). Ці дані відрізняються від отриманих з підгонки (див. Таблицю 3.3) не більш ніж на 17 та 12%, відповідно.

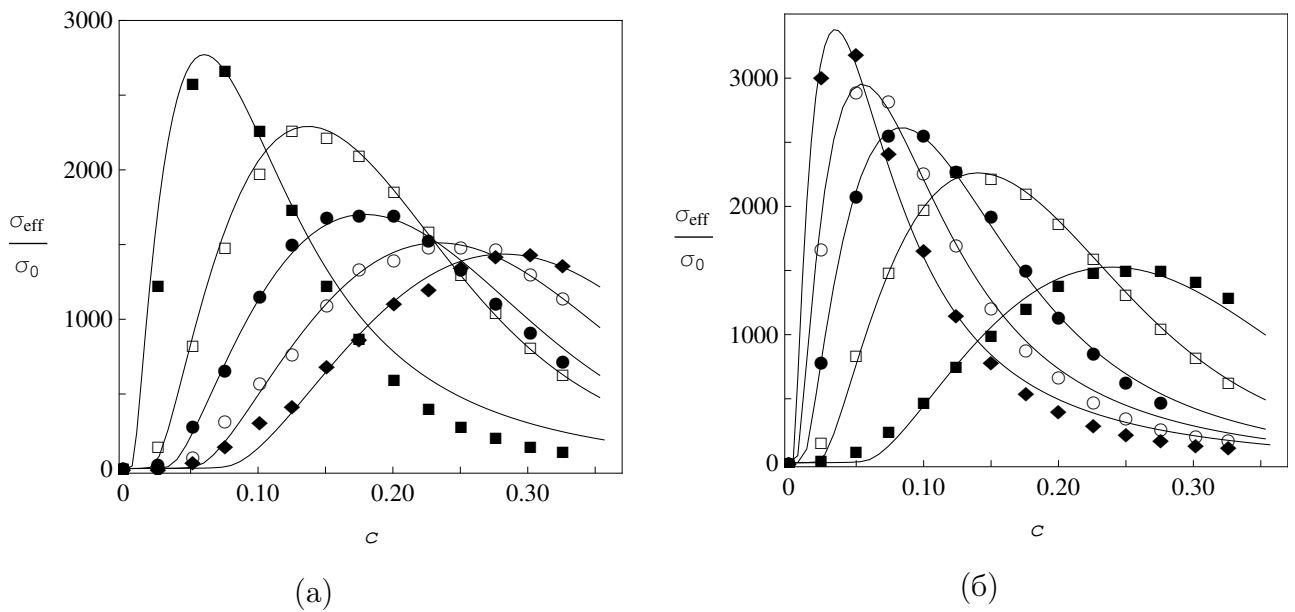


Рис. 3.6: Залежності ефективної провідності σ_{eff} від концентрації c , отримані в рамках симуляцій [2] для частинок з профілем провідності оболонок гаусового типу при (а) $t = 5$ мкм та $d = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б) $d = 5$ мкм та $t = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії – їх обробка в рамках профілю (3.3) та (2.31а), (2.22), (3.1), (3.4). Використані параметри наведені в Таблиці 3.2.

3.2. Застосування до твердих композитних електrolітів

Успішне тестування на числових даних симуляцій RRN дозволяє перейти до перевірки застосовності теорії для аналізу експериментальних даних для реальних систем. Спочатку розглянемо дані [4] для σ_{eff} ТКЕ LiI – Al₂O₃, що одними з перших демонстрували можливість отримання немонотонного характеру σ_{eff} в таких системах. Експериментальні зразки ТКЕ LiI – Al₂O₃ виготовлялися наступним чином. Суміш порошків безводного LiI та Al₂O₃ (“Fisher adsorption grade aluminum oxide” та “Alcoa F-1 activated aluminum oxide”), висушеного при 600°C, у різних співвідношеннях, перемішувалась, запікалась при 550°C приблизно 17 годин, гасилась до кімнатної температури та дробилася. Все це виконувалось в сухій ємності, заповненій гелієм (вміст H₂O та O₂ складав менше ніж 15 г/м³). Далі, відповідна зважена кількість порошку LiI – Al₂O₃ пресувалась до гранули у сталій матриці діаметром приблизно

Використані параметри для обробки даних симуляцій,
зображених на рис. 3.6 за формулою (2.31a) з Гаусовим профілем
(3.3) 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

1.5 см під тиском 690 МПа. Геометричні параметри гранули вимірювались поки вона ще знаходилась у матриці. До обох боків гранули були підключені літєві електроди зі стальними колекторами під тиском у 345 МПа. Вимірювання шуканої ефективної провідності σ_{eff} отриманої комірки проводилися при 1 кГц.

3.2.1. Процедура обробки та аналізу експериментальних даних

На першому етапі, обробка експериментальних даних виконується в рамках рівняння (2.31a) зі ступінчатим профілем провідності (що відповідає моделі багатошарової оболонки; див. рис. 2.2), структура якого поступово ускладнюється доки не будуть отримані достатньо добрі результати. Зокрема, для обробки даних ТКЕ LiI – Al₂O₃ були використані профілі $\varsigma_2(u) = \sigma_2(u)/\sigma_0$ однорідної та двошарової оболонок, які у безрозмірних змінних $\varsigma_{2,i} = \sigma_{2,i}/\sigma_0$ можуть бути записані наступним чином:

а) однорідна оболонка:

$$\varsigma_2(u) = \varsigma_{2,1} + (1 - \varsigma_{2,1})\theta(u - \delta_1), \quad (3.9)$$

що відповідає рішення (3.5) у безрозмірному вигляді з $\varsigma_{2,1} = \varsigma_2$;

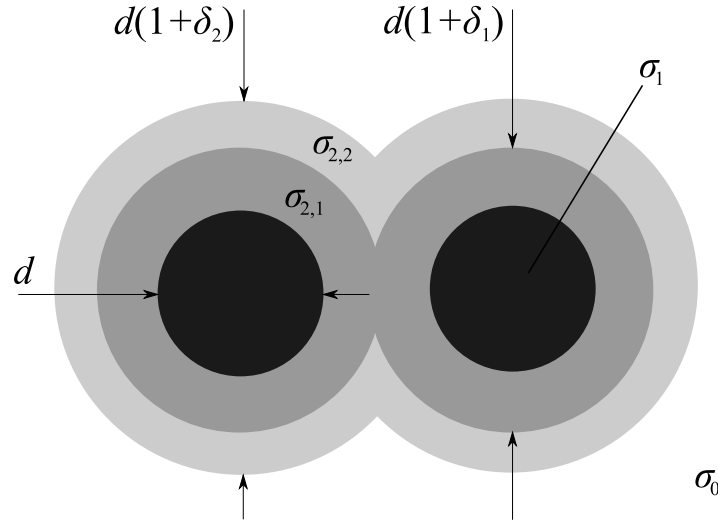


Рис. 3.7: Модель системи частинок, що складаються з ядер (чорні області) радіусом $R_1 = d/2$ та провідністю σ_1 та двох концентричних шарів (сірі області), що мають провідності $\sigma_{2,1}$, $\sigma_{2,2}$ та товщини $t_1 = R_1\delta_1$, $t_2 = R_1(\delta_2 - \delta_1)$, відповідно.

б) ступінчатий профіль двошарової оболонки:

$$\varsigma_2(u) = \varsigma_{2,1} + (\varsigma_{2,2} - \varsigma_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (1 - \varsigma_{2,2})\theta(u - \delta_2), \quad (3.10)$$

що дає рівняння (2.28) для ς_{eff} при $M = 2$.

Ступінчатий профіль (3.10) можна розглядати, як сукупність послідовних концентричних однорідних оболонок навколо ядра (див. рис. 3.7). Кожна i -та оболонка утворює перколяційний кластер при концентрації $c = c_{c,i}$, що знаходиться із рівняння (4.3) для δ_i , та має максимальний об'ємний внесок при концентрації $c = c_{m,i}$, яка визначається з рівняння

$$\left. \frac{\partial \phi_i}{\partial c} \right|_{c_{m,i}} = 0,$$

де $\phi_i \equiv [\phi(c, \delta_i) - \phi(c, \delta_{i-1})]$ ($\phi(c, \delta_0) \equiv c$) – об'ємна концентрація i -ої від ядра оболонки. Ефективна провідність ς_{eff} зростає на проміжку $(c_{c,i}; c_{m,i})$, якщо провідність $\varsigma_{2,i}$ цієї оболонки більша ніж провідність $\varsigma_{2,i+1}$ наступної більш далекої від ядра оболонки; якщо $\varsigma_{2,i} < \varsigma_{2,i+1}$, то ς_{eff} спадає. Якщо мова йде про найбільш далеку від ядра оболонку ($i = M$), тоді поведінка ς_{eff} на проміжку $(c_{c,M}; c_{m,M})$ визначається співвідношенням між $\varsigma_{2,M}$ та $\varsigma_0 \equiv 1$. На

проміжку $(c_{m,i}; c_{c,i-1})$ ς_{eff} зростає, якщо $\varsigma_{2,i} < \varsigma_{2,i-1}$, та спадає у протилежному випадку; для найбільш близької до ядра оболонки ($i = 1$) поведінка визначається співвідношенням між $\varsigma_{2,1}$ та ς_1 на проміжку $(c_{m,1}; c'_c)$, де $c'_c = 1/3$ – поріг перколяції для твердих ядер частинок (див. розділ 4). Використовуючи ці твердження за індукцією для кожної оболонки, можна зробити висновок, що концентраційний інтервал $(c_{c,M}, 1/3)$ для ступінчатого профілю можна розбити на M проміжків ($c_{c,0} \equiv 1/3$):

$$(c_{c,M}, 1/3) \simeq \bigcup_{i=M}^1 (c_{c,i}, c_{c,i-1}),$$

на кожному з яких ς_{eff} : а) має максимум при $c = c_{m,i}$, якщо $\varsigma_{2,i+1}, \varsigma_{2,i-1} < \varsigma_{2,i}$ ($\varsigma_{2,M+1} \equiv \varsigma_0$; $\varsigma_{2,0} \equiv \varsigma_1$), та мінімум у протилежному випадку; б) монотонно зростає, якщо $\varsigma_{2,i-1} > \varsigma_{2,i} > \varsigma_{2,i+1}$, та спадає у протилежному випадку. Зазначимо, що екстремальна поведінка ς_{eff} помітна лише для достатньо товстих оболонок.

Такий зв'язок між значеннями провідностей $\varsigma_{2,i}$ частин оболонки та поведінкою ς_{eff} на відповідних концентраційних інтервалах дозволяє аналізувати внески різних ефектів та механізмів, домінуючих на цих інтервалах. Зокрема, ми вважаємо, що якщо різниця між провідностями сусідніх оболонок істотна, ці оболонки відображають різні ефекти.

Гладкий профіль є більш послідовним, з фізичної точки зору, ніж ступінчатий, тому далі отриманий профіль згладжувався суперпозицією сигмоїд:

$$\varsigma_2(u) = \Sigma_{2,1} + \frac{\Sigma_{2,2} - \Sigma_{2,1}}{1 + \exp\left(-\frac{u-\Delta_1}{\alpha}\right)} + \frac{1 - \Sigma_{2,2}}{1 + \exp\left(-\frac{u-\Delta_2}{\alpha}\right)}, \quad (3.11)$$

де $\Sigma_{2,i}$, Δ_i та α виступають в ролі параметрів функції профілю оболонки. У наближенні $\alpha \rightarrow 0$ параметри $\Sigma_{2,i}$, Δ_i прямують до $\varsigma_{2,i}$ та δ_i , відповідно, а рівняння (3.11) приймає вигляд (3.10).

Всі параметри оболонок вважаються підгінними.

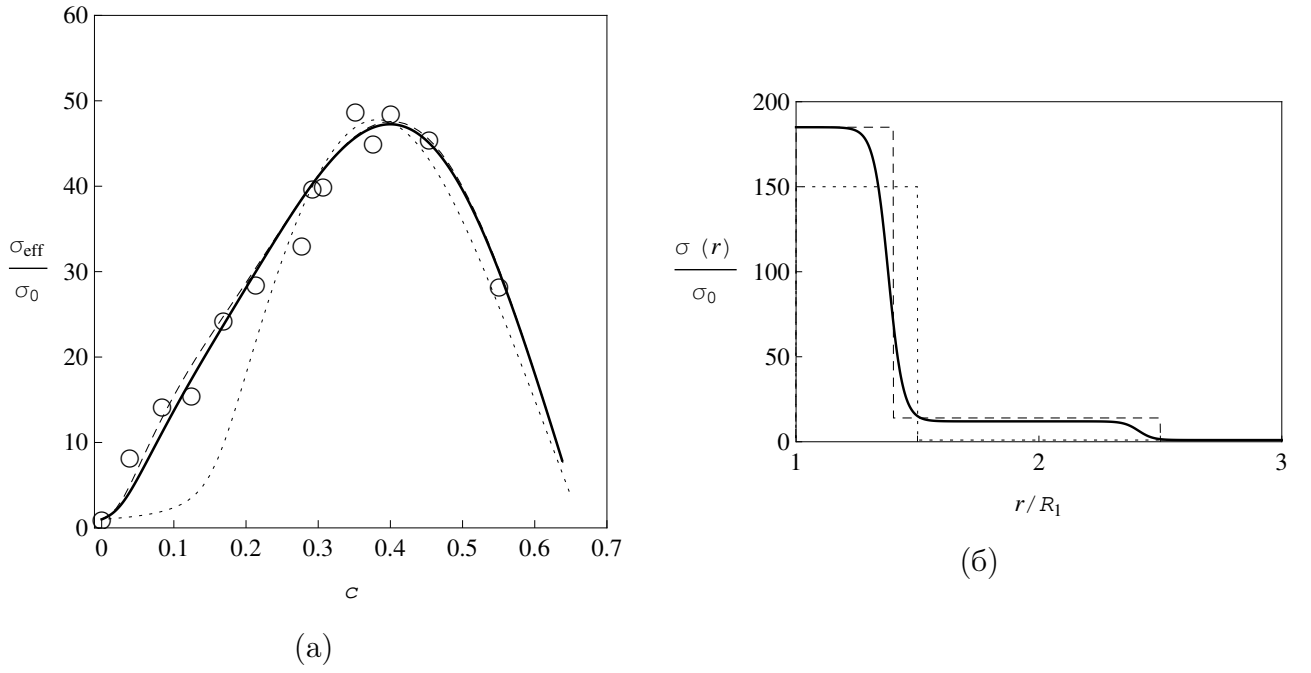


Рис. 3.8: (а) Залежність σ_{eff} від c для ТКЕ $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [4] та (б) використані для їх обробки одночастинкові профілі провідності частинки: точкові лінії – однорідний профіль (3.9); штриховані лінії – ступінчатий профіль (3.10); неперервні лінії – суперпозиція сигмоїд (3.11). Використані параметри приведені в Таблиці 3.4.

3.2.2. Результати обробки концентраційної залежності

Результати обробки даних [4] представлені на рис. 3.8 та у Таблиці 3.4. Достатньо добре відновити дані (середня середньоквадратична відносна похибка ≈ 0.15) вдається використовуючи моделі (3.10) та (3.11) (штрихована та неперервна лінії, відповідно). Модель (3.9) навіть якісно не відновлює дані в області $c \lesssim 0.3$ (точкова лінія).

Дальня частина отриманого профілю (рис. 3.8б) починає грати роль при концентраціях $c_{c,2} \approx 2.5\%$. Тобто вже при досить малих концентраціях ядер майже весь матеріал матриці витісняється дальньою частиною оболонки. Якщо формально представити рівняння (2.31а) у безрозмірних змінних з профілем (3.10) у вигляді системи двох рівнянь:

$$(1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{\zeta_0^*(c) - \zeta_{\text{eff}}}{2\zeta_{\text{eff}} + \zeta_0^*(c)} + c \frac{\zeta_1 - \zeta_{\text{eff}}}{2\zeta_{\text{eff}} + \zeta_1} + (\phi(c, \delta_1) - c) \frac{\zeta_{2,1} - \zeta_{\text{eff}}}{2\zeta_{\text{eff}} + \zeta_{2,1}} = 0,$$

Параметри, що використовувались для обробки даних [4] з σ_{eff} для ТКЕ $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в рамках однорідної (3.9), ступінчатої (3.10), та сигмийної (3.11) моделей профілів $\varsigma_2(u)$, $\varsigma_1 = 0$ та

$$\sigma_0 = 2.5 \times 10^{-7} \text{ См/см.}$$

а)	ς_2	δ			
	150	0.5			
б)	$\varsigma_{2,1}$	$\varsigma_{2,2}$	δ_1	δ_2	
	185	14	0.40	1.50	
в)	$\Sigma_{2,1}$	$\Sigma_{2,2}$	Δ_1	Δ_2	α
	185	12	0.38	1.41	0.03

$$(1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{\varsigma_0^*(c) - \varsigma_{\text{eff}}}{2\varsigma_{\text{eff}} + \varsigma_0^*(c)} = (1 - \phi(c, \delta_2)) \frac{1 - \varsigma_{\text{eff}}}{2\varsigma_{\text{eff}} + 1} + (\phi(c, \delta_2) - \phi(c, \delta_1)) \frac{\varsigma_{2,2} - \varsigma_{\text{eff}}}{2\varsigma_{\text{eff}} + \varsigma_{2,2}}, \quad (3.12)$$

то систему з таким профілем можна розглядати, як систему з однорідним профілем (3.9), провідність матриці ς_0^* в якій залежить від концентрації за законом (3.12). Ця залежність для ТКЕ $\text{LiCl} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [4] (див. Таблицю 3.4) показана на рис. 3.9. При низьких концентраціях ($c \lesssim c_{c,1} \approx 0.126$) виконується $\varsigma_{\text{eff}} \approx \varsigma_0^*$ (див. рис. 3.8), тобто σ_{eff} визначається тільки через параметри $\varsigma_{2,2}$ та δ_2 зовнішньої частини отриманого профілю; внутрішня частина оболонки починає грати роль лише поблизу $c_{c,1}$.

З фізичної точки зору, таку поведінку провідності матриці можуть викликати: формування поблизу поверхні частинок області просторового заряду за рахунок високої концентрації дефектів в полікристалічній матриці [93]; розвинення високопровідної мережі зв'язаних дислокацій, утворених механічним або термальним шляхом [94–96]; швидкий іонний транспорт уздовж поверхні розділу матриця-частинки та/або дислокацій [97, 98]; однорідне добування матриці за рахунок розчинення неоднорідностей та малих частинок [99–101].

Висока провідність найближчої до ядра оболонки може бути викликана:

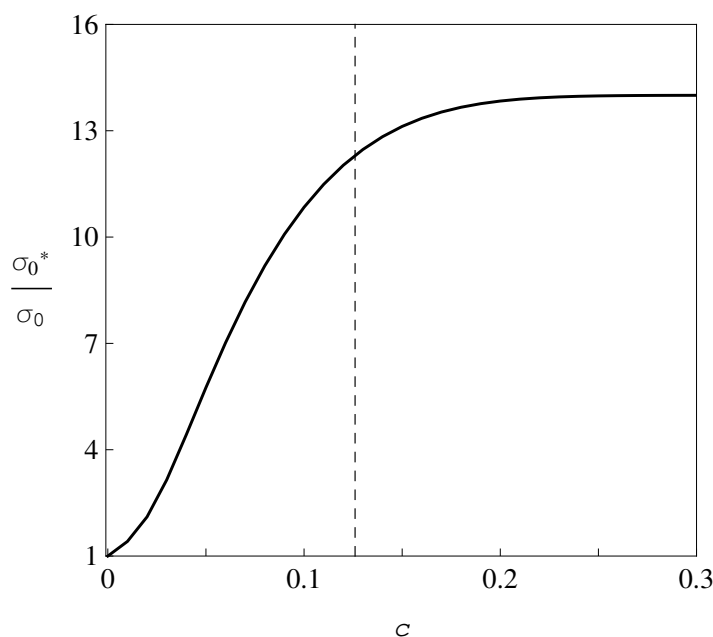


Рис. 3.9: Залежність провідності матриці ς_0^* від c (неперервна лінія), згідно рівняння (3.12) для ступінчатого профілю на рис. 3.8б (див. Таблицю 3.4); штрихована лінія – положення порогу перколяції $c_{c,1} \approx 0.126$ для внутрішньої оболонки.

формуванням за рахунок адсорбції (десорбції) області просторового заряду – великої концентрації точкових дефектів [102]; швидким іонний транспортом уздовж границь частинка-матриця за рахунок пошкодження структури матриці [97, 103]; стабілізацією провідних нерівноважних станів за рахунок прилеглих частинок [11, 58]; формуванням нової “суперструктури” за рахунок хімічних реакцій у міжфазній області [104]. Зокрема, для ТКЕ LiI – Al₂O₃ отримані оцінки ($\delta_1 = 0.4$ та $x_{2,1} = 185$) задовільняють результатам [7, 105] ($\delta = 0.4$, $x_2 = 324$), отриманим для кубічної ґратки з рівноважним розподілом частинок у припущенні, що висока провідність навколо останніх є наслідком утворення областей просторового заряду.

3.3. Застосування до полімерних композитних електролітів

Зразки розглядуваних ПКЕ [8, 9] виготовлялись наступним чином. Полімерна матриця та сіль розчинялись у ацетонітрилі, куди додавалися частинки дисперсної фази. Отримана суспензія перемішувалась до видимої однорідно-

сті та поміщалась на плоску скляну або тефлонову підкладку. Розчинник випарювався під вакуумом у вакуумному ексікаторі. Далі, отримані композити 48 годин висушувалися при температурі 60°C. РААМ отримувався полімеризацією акриламіда в ацетонітрильному розчині використовуючи пероксид бензолу, після чого він 48 годин висушувався при 100°C. Всі етапи проходили у наповненій аргоном сухій ємності.

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

Процедура обробки експериментальних даних з концентраційної залежності ς_{eff} збігається з використаною у попередньому підрозділі, додатково розглядаючи ступінчатий профіль тришарової моделі та відповідну суперпозицію сигмоїд:

$$\varsigma_2(u) = \varsigma_{2,1} + (\varsigma_{2,2} - \varsigma_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (\varsigma_{2,3} - \varsigma_{2,2})\theta(u - \delta_2) + (1 - \varsigma_{2,3})\theta(u - \delta_3); \quad (3.13)$$

$$\varsigma_2(u) = \Sigma_{2,1} + \frac{\Sigma_{2,2} - \Sigma_{2,1}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_1}{\alpha}\right)} + \frac{\Sigma_{2,3} - \Sigma_{2,2}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_2}{\alpha}\right)} + \frac{1 - \Sigma_{2,3}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_3}{\alpha}\right)}. \quad (3.14)$$

3.3.1. Результати обробки концентраційних залежностей

Результати обробки даних [8, 9] для ПКЕ на основі РЕО з частинками NASICON та $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ представлені на рис. 3.10а; використані параметри та відповідні значення R^2 подано у таблиці 3.5. Для отримання достатньо добрих результатів (мінімальне значення R^2 дорівнює 95%) необхідно використовувати моделі (3.10) або (3.11); модель (3.9) однорідної оболонки (лінії 1а, 2b, 2а) не спроможна навіть якісно відновити шукані залежності. Для ПКЕ з включеннями РААМ [8, 9] (див. рис. 3.11) потрібно використовувати ступінчатий профіль щонайменш тришарової оболонки (3.13) для отримання

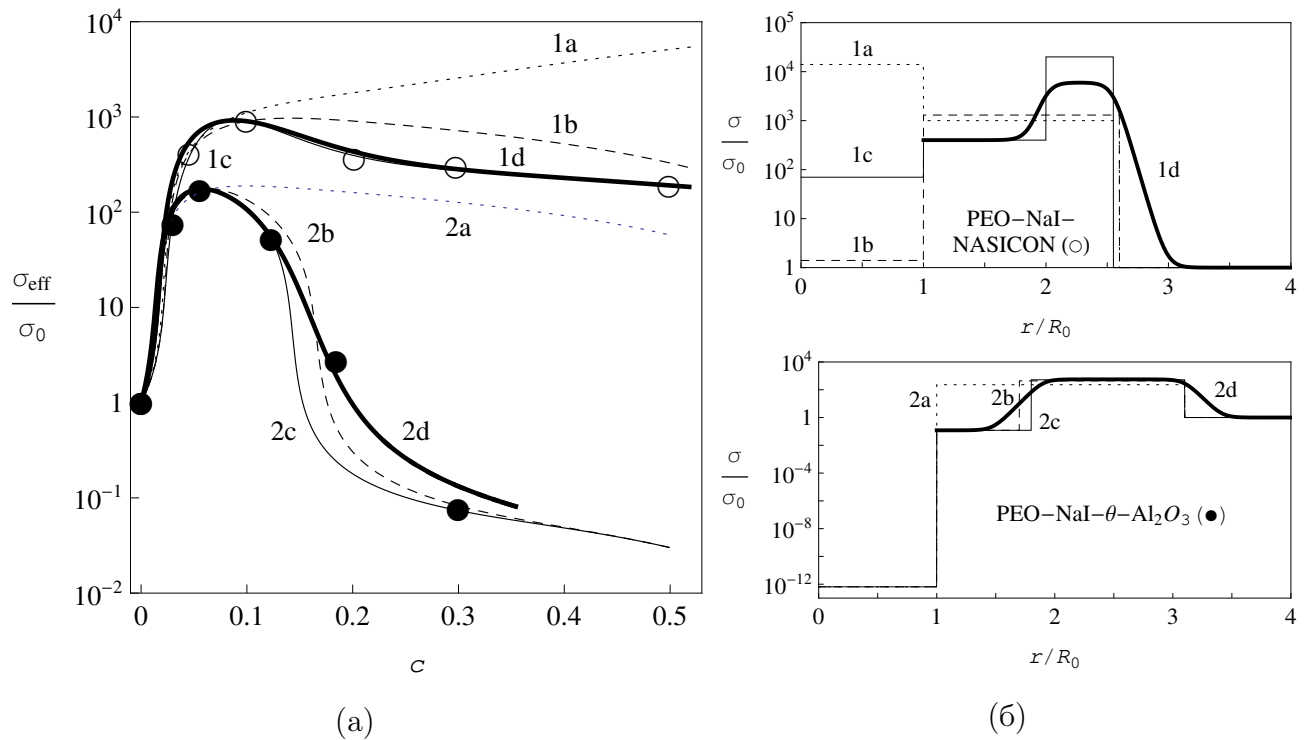


Рис. 3.10: (а) Залежності відносної ефективної провідності ζ_{eff} від об'ємної концентрації включень c для ПКЕ PEO-NaI-NASICON (\circ) [8] та (PEO)₁₀-NaI- θ -Al₂O₃ (\bullet) [9], та їх підгонки в рамках моделей однорідної (3.9), двошарової (3.10) та неперервної (3.11) оболонки. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності. Позначення вказують на використані з таблиці 3.5 параметри.

адекватних результатів (найменше значення $R^2 \approx 92.3\%$). Максимуми цих залежностей знаходяться при значеннях c від 0.05 до 0.1 для неорганічних включень та від 0.2 до 0.3 для органічних, з можливим мінімумом ζ_{eff} при значенні c близького до 0.1 для OMPEO-LiClO₄-PAAM.

Використання моделі неперервної оболонки дає змогу отримати форму профілю провідності оболонки (див. рис. 3.10б, 3.11б, неперервні лінії) дуже схожу на використаний в розділі 3.2 гаусів профіль (3.3). Однак, для розглянутих ПКЕ такі профілі не призводять до значного покращення результатів для ζ_{eff} у порівнянні зі ступінчастим профілем (див. значення R^2 в таблицях 3.5, 3.6).

Отримані ступінчасті профілі свідчать про наявність двох (для неоргані-

Параметри, що були використані для обробки даних [8, 9] з концентраційних залежностей для ПКЕ при $t = 25^\circ\text{C}$ в рамках моделей однорідної (3.9), двошарової (3.10) та неперервних (3.11) оболонок та значення R^2 для найкращих результатів.

Оболонка	L ^a	x_1	δ_1^b δ_1^{*c}	δ_2^b δ_2^{*c}	x_{21}^b x_{21}^{*c}	x_{22}^b x_{22}^{*c}	R^2 , %
PEO–NaI–NASICON ($\sigma_0 \approx 9.86 \times 10^{-9}$ S/cm)							
однорідна	1a	1.4×10^4	1.6	–	1000	–	–
однорідна	1b	1.4	1.6	–	1300	–	–
подвійна	1c	70	1.0	1.55	400	20000	99.4
неперервна, $\alpha = 0.05$	1d	70	1.0	1.55	400	6000	95.5
(PEO) ₁₀ –NaI– θ –Al ₂ O ₃ ($\sigma_0 \approx 1.54 \times 10^{-8}$ S/cm)							
однорідна	2a		2.1	–	230	–	–
подвійна	2b		0.7	2.1	0.12	435	92.8
подвійна	2c	6.5×10^{-13}	0.8	2.1	0.12	520	98.6
неперервна, $\alpha = 0.05$	2d		0.9	2.1	0.12	560	95.0

^a Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.

^b Параметри для моделей дискретних оболонок.

^c Параметри для моделей неперервних оболонок.

чних включень) та трьох (для органічних) чітко виражених ділянок (див. рис. 3.10б, 3.11б). Центральна ділянка $\varsigma_2(u)$ (дальня, для двошарової моделі) характеризується провідністю, що на кілька порядків перевищує провідність матриці. Цей результат узгоджується з експериментально перевіреном фактом [10] про формування навколо частинок в ПКЕ аморфізованих областей з відносно високою провідністю, яка є результатом підвищеної сегментарної гнучкості полімерних ланцюгів та, відповідно, підвищеної рухливості іонів

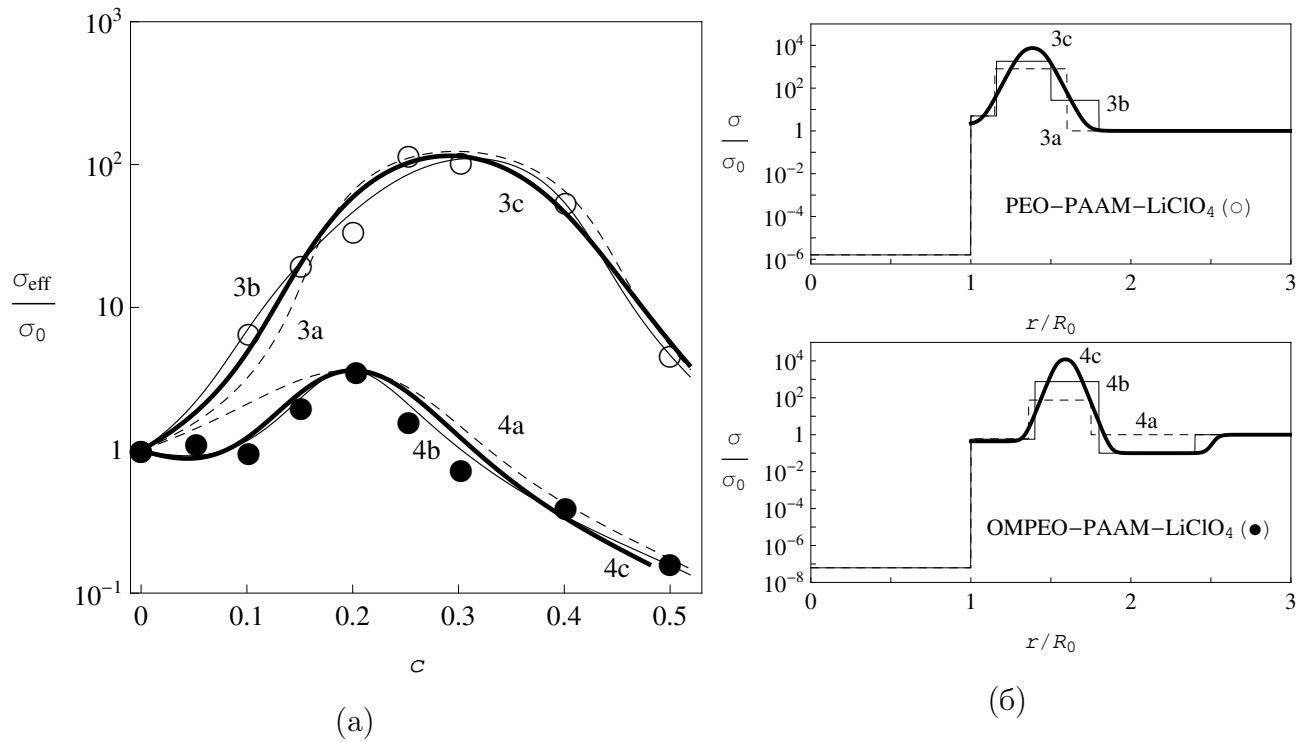


Рис. 3.11: (а) Залежності відносної ефективної провідності ζ_{eff} від об'ємної концентрації включень c для ПКЕ PEO-LiClO₄-РААМ (○) [8, 9] та OMPEO-LiClO₄-РААМ (●) [9], та їх підгонки в рамках моделей двошарової (3.10), тришарової (3.13) та неперервної (3.14) оболонки. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності. Позначення вказують на використані з таблиці 3.6 параметри.

розчиненої солі в цих областях.

Найближча до ядер ділянка $\zeta_2(u)$ описує сумарний ефект кількох можливих процесів: затrudнення, під впливом твердих частинок, руху сегментів полімерних ланцюгів в безпосередньому їх околі (так званий “stiffening effect” – ефект затвердіння [9, 10]), що веде до зниження локальної провідності; залежність цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нерегулярність форми частинок. Крім того, отримуване на основі наших обробок значення провідності $\sigma_1 \approx 0.690$ мкСм/см для частинок NASICON в ПКЕ суттєво відрізняється від провідності $\sigma_1 \approx 138$ мкСм/см до їх диспергування в ПКЕ. Цей результат (рис. 3.11а, лінії 1) вказує на формування на поверхні частинок тонкої слабкопровідної оболонки [11].

Параметри, що були використані для обробки даних [8, 9] з концентраційних залежностей для ПКЕ при $t = 25^\circ\text{C}$ в рамках моделей двошарової (3.10), тришарової (3.13) та неперервної (3.14) оболонок та значення R^2 для найкращих результатів.

Оболонка	L ^a	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–LiClO₄–РААМ ($\sigma_0 \approx 6.12 \times 10^{-7}$ S/cm)

подвійна	3a	1.6×10^{-6}	0.15	0.60	–	5.0	800	–	88.7
потрійна	3b		0.16	0.50	0.80	5.0	1800	27	92.3
неперервна, $\alpha = 0.03$	3c		0.32	0.45	0.48	2.0	9400	27	92.9

OMPEO–LiClO₄–РААМ, після отжигу ($\sigma_0 \approx 1.61 \times 10^{-5}$ S/cm)

подвійна	4a	6.2×10^{-8}	0.36	0.75	–	0.60	75	–	46.3
потрійна	4b		0.40	0.80	1.40	0.57	750	0.10	93.8
неперервна, $\alpha = 0.02$	4c		0.54	0.64	1.53	0.44	14200	0.10	81.7

^a Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.

^b Параметри для моделей дискретних оболонок.

^c Параметри для моделей неперервних оболонок.

Найвіддаленіша ділянка $\sigma_2(u)$ для ПКЕ OMPEO – LiClO₄ – РААМ ефективно відображає залежність провідності матриці від c . Зокрема, з наших результатів випливає, що провідність матриці в цьому ПКЕ знижується в порівнянні з провідністю чистого аморфного OMPEO. Це пояснюється зв'язуванням іонів солі окремими ланцюжками РААМ, що залишилися поза межами практично непровідних глобул РААМ [9]. Для ПКЕ PEO – LiClO₄ – РААМ матриця не є аморфною, тож її провідність набагато нижча ніж провідність аморфізованих областей, тому в цій системі дальня область може стверджувати про більш повідний спад провідності, у порівнянні з ПКЕ на рис. 3.10,

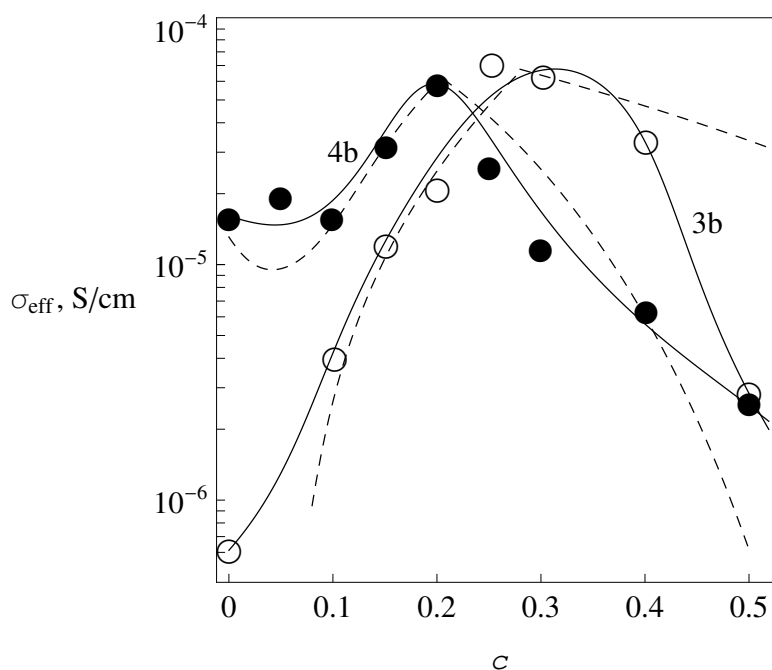


Рис. 3.12: Порівняння результатів потрійної моделі (неперервні лінії 3b та 4b, див. таблицю 3.6) з модифікованою для ПКЕ теорією Накамури-Нана [9] (штрихована лінія, див. таблицю 7 та рис. 10 у [9]), відносно обробки даних [9] для PEO–LiClO₄–РААМ (○) та OMPEO–LiClO₄–РААМ (після отжигу) (●) при 25°C (концентрація LiClO₄ дорівнювала 10 mol % по відношенню до концентрації ефіру кисню).

що може бути наслідком сильної несферичності глобул РААМ.

У порівнянні з моделлю Накамури Нана Вічорека (див. розділ 1.2.1) запропонована модель набагато краще відображає якісну та кількісну концентраційну поведінку ζ_{eff} для ПКЕ PEO–LiClO₄–РААМ та OMPEO–LiClO₄–РААМ (див. рис. 3.12). Це свідчить про те, що остання модель більш гнучка для опису залежності ζ_{eff} ПКЕ від c .

У силу різної фізичної природи задіяних механізмів параметри різних ділянок $\zeta_2(u)$ повинні по-різному залежати від температури. Це припущення відкриває додаткові можливості для подальшого тестування та розширення теорії та досліджується на прикладі температурної залежності ζ_{eff} ПКЕ OMPEO – LiClO₄ – РААМ [9].

3.3.2. Відновлення температурних залежностей

Оскільки три ділянки профілю $\varsigma_2(u)$ для ПКЕ ОМРЕО – LiClO₄ – РААМ (з молярною концентрацією LiClO₄ 10 %, після отжигу) [9] формуються процесами в областях з різним ступенем аморфності, температурна залежність кожного з параметрів $\varsigma_{2,m}$ незалежно моделюється за допомогою трипараметричного емпіричного закону Фогеля-Таммана-Фульхера (ФТФ), який зазвичай застосовується для моделювання температурної залежності провідності аморфізованих систем [106]:

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp \left(-\frac{B}{T - T_0} \right), \quad (3.15)$$

де A , B , T_0 – підгінні параметри; вважається, що A пов'язаний з концентрацією носіїв струму та слабо залежить від температури [107], B пов'язаний з енергією сегментальної рухливості полімерних ланцюгів [108], T_0 – зазвичай на 50–100 градусів відрізняється від температури скловання полімеру [9]. Параметри VTF для цих ділянок та матриці знаходяться шляхом обробки трьох ізотерм $\varsigma_{\text{eff}}(c, T)$ в рамках тришарової моделі при фіксованих значеннях інших параметрів моделі (див. таблицю 3.6). На рис. 3.13 представлені результати обробки ізотерм ПКЕ ОМРЕО – LiClO₄ – РААМ [9] (використані параметри представлені в таблиці 3.7). З рисунку видно, що запропонована теорія (неперервна лінія) дає кращі результати обробки цих ізотерм (найменше значення $R^2 \approx 87.2\%$ отримано для $T = 273$ К), ніж використання (3.15) для ς_{eff} (штрихована лінія), що запропоновано в [9].

Значення параметрів ФТФ для σ_0 та $\sigma_{2,m}$ (таблиця 3.8), розраховані за отриманими даними в таблиці 3.7, дозволяють відновити температурні залежності ς_{eff} з різними фіксованими концентраціями РААМ в усьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 3.14). Всі отримані значення параметрів ФТФ лягають у допустимі границі, вказані у [9] для всіх зразків ОМРЕО–LiClO₄–РААМ; з цієї точки зору наші результати узгоджені. Експериментальні дані для зразків при $c = 0.05$, 0.25 та 0.40 (рис. 3.14а) достатньо добре відновлюються нашою теорією (середнє значення $R^2 \approx 85.23\%$). Дані

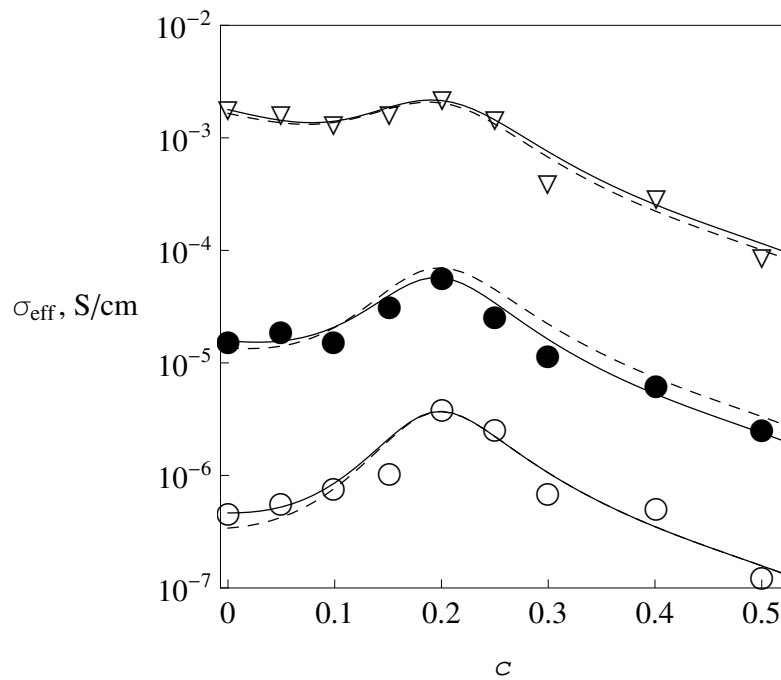


Рис. 3.13: Ізотермічні залежності ефективної провідності σ_{eff} від c для ПКЕ ОМРЕО– LiClO_4 –РААМ (з молярною концентрацією LiClO_4 10 %, після от-жигу) [9] при $T = 273$ К (\circ), 298 К (\bullet) та 373 К (∇) та їх обробка в рамках формули ФТФ (3.15) з параметрами, вказаними в таблиці 5 в [9] та тришарової моделі (3.13) з параметрами, вказаними в таблиці 3.7.

для зразків при $c = 0.10$ та 0.50 відновлюються тільки якісно (неперервні лінії на рис. 3.14б); домноживши σ_{eff} на сталий множник (0.40 та 0.75, від-повідно), можна покращити ці результати (точкові лінії). Для відновлення цих даних в рамках формули ФТФ (3.15), для кожного значення c потрібно знаходити відповідні значення параметрів [9].

Зауважимо, що отримані значення параметрів $B \approx 1270$ К та $T_0 \approx 190$ К для σ_0 дуже близькі до оцінок, отриманих в [9], для чистого ОМРЕО ($B = 1200$ К та $T_0 = 195$ К), однак значення параметру $A \approx 36.1 \text{ СМ} \cdot \text{К}^{1/2} / \text{СМ}$ помітно відрізняється від отриманого в [9]: $A = 27.0 \text{ СМ} \cdot \text{К}^{1/2} / \text{СМ}$. Це може свідчити про те, що ефективні електричні властивості матриці можуть змі-нюватися в залежності не тільки від температури, але й від концентрації РААМ, можливість чого вже була показана для ТКЕ (див. підрозділ 3.2).

Значення провідності, в См/см, що були використані для підгонок ізотерм концентраційних залежностей σ_{eff} для ПКЕ ОМРЕО–LiClO₄–РААМ (рис. 3.13).

Складова	$T = 273 \text{ K}$	$T = 298 \text{ K}$	$T = 373 \text{ K}$
Матриця, σ_0^a	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 LiClO₄ 10 %.

^b За рахунок формування комплексів катіонів Li⁺ з ланцюгами РААМ, ядра РААМ–LiClO₄ непровідні, та мають при кімнатній температурі провідність $\sigma_1 \sim 1 \times 10^{-12}$ См/см [9]. Це значення й було використано в наших розрахунках. Зростання σ_1 на декілька порядків істотно не вплинуло на отримані результати.

Параметри ФТФ, отримані для ПКЕ ОМРЕО–LiClO₄–РААМ

Складова	$A, \text{ См} \cdot \text{K}^{1/2} / \text{см}$	$B, \text{ K}$	$T_0, \text{ K}$
Матриця, σ_0^a	36.1	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 LiClO₄ 10 %.

3.4. Висновки

Показано, що отримані співвідношення (2.26а), (2.31а) для статичної ефективної провідності спроможні відновити дані симуляцій в рамках алгоритму RRN, з урахуванням його основних неточностей, для однорідного та неоднорідного (гаусового) профілів провідності оболонок. Це свідчить про послідов-

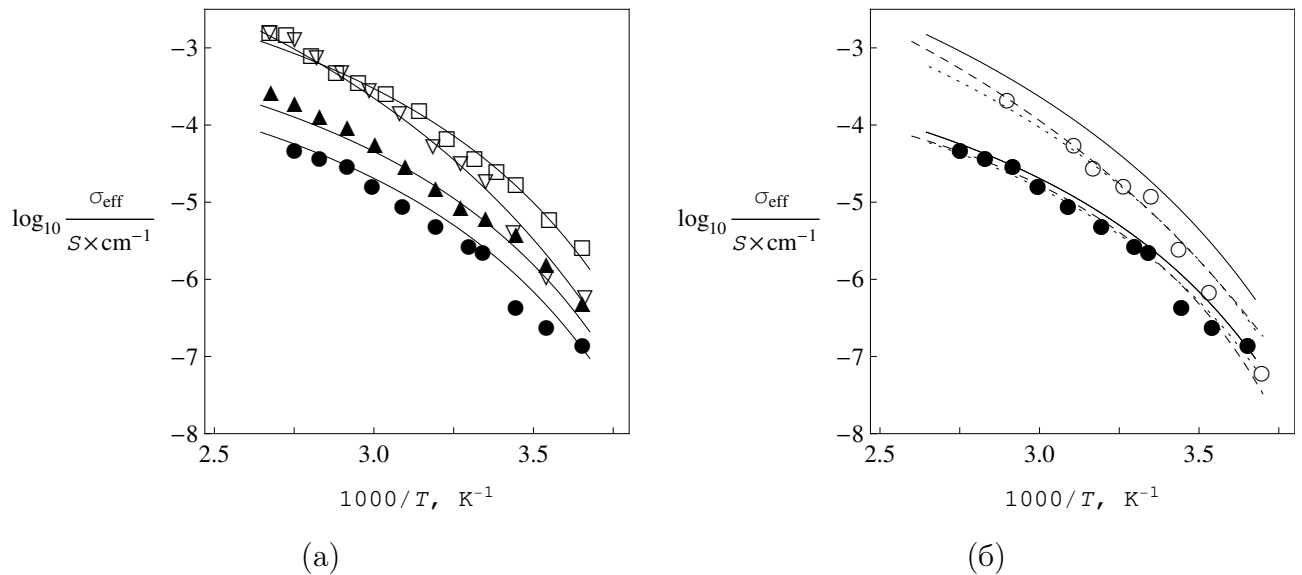


Рис. 3.14: Ізохоричні залежності ефективної провідності σ_{eff} від T для ПKE OMPEO–LiClO₄–РААМ (з молярною концентрацією LiClO₄ 10 %, після отжигу) [9] при $c = 0.05$ (∇), 0.10 (\circ), 0.25 (\square), 0.40 (\blacktriangle) та 0.50 (\bullet) та їх обробка в рамках тришарової моделі (3.13), вважаючи, що провідності складових підкоряються закону ФТФ (3.15) з параметрами, представленими у таблиці 3.8 (неперервні лінії). Точкові лінії, на рис. (б): те ж саме, але з використанням сталого множника для σ_{eff} : $0.40 \sigma_{\text{eff}}$ та $0.75 \sigma_{\text{eff}}$ при $c = 0.10$ та 0.50 , відповідно; штриховані лінії, на рис. (б): підгонки за формулою ФТФ (3.15), використовуючи параметри з таблиці 5 в [9].

ність досліджуваної моделі та дає можливість застосовувати її для аналізу ефективної провідності реальних систем.

Продемонстровано застосовність теорії для обробки експериментальних даних з ефективної квазістатичної провідності ТКЕ LiI – Al₂O₃ [4] та ПKE PEO–NaI–NASICON, (PEO)₁₀–NaI– θ Al₂O₃, PEO–LiClO₄–РААМ та OMPEO–LiClO₄–РААМ [8, 9]. Показано, що отримана структура профілю провідності може ефективно відображати фізико-хімічні ефекти та механізми, присутні у наявній системі.

Зокрема, для ТКЕ LiI – Al₂O₃ профіль електричної провідності оболонки розбивається на дві частини. Ми вважаємо, що дальня частина профілю відповідає за ефекти, пов'язані зі змінами електричних властивостей матриці у

процесі створення зразку в залежності від концентрації дисперсних частинок; ближня частина відображає утворення областей просторового заряду навколо частинок, що підтверджується порівнянням характеристик цих областей з результатами інших авторів [7, 105].

Для досліджуваних ПКЕ результати обробки показують наявність двох трьох чітко виражених ділянок на отриманих профілях провідності. Центральна ділянка (дальня, у випадку двох ділянок) відображає ефект формування навколо частинок в ПКЕ аморфізованих областей з відносно високою провідністю. Найближча до ядер ділянка описує сумарний ефект кількох можливих процесів: “stiffening effect” – ефект затвердіння, що веде до зниження локальної провідності; залежність цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нерегулярність форми частинок. Найвіддаленіша ділянка для ПКЕ ОМРЕО – LiClO_4 – РААМ ефективно відображає залежність провідності матриці від c за рахунок утворення зв’язків вільних іонів солі з окремими ланцюжками РААМ, що залишилися поза межами практично непровідних глобул РААМ [9].

Області, що відповідають різним ділянкам профілю для ПКЕ ОМРЕО – LiClO_4 – РААМ, сають різні ступіні аморфності, що дозволяє моделювати температурну залежність провідності кожної з них за емпіричним законом Фогеля-Таммана-Фульхера (ФТФ). Отримані, з обробки трьох ізотерм, параметри ФТФ дозволяють відновити експериментальні дані σ_{eff} на всьому досліджуваному інтервалі температур для п’яти різних значень c .

Результати розділу представлено в публікаціях [91, 109].

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРИЧНА ПЕРКОЛЯЦІЯ В СИСТЕМАХ ТИПУ ІЗОЛЯТОР–ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ

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

4.1. Аналіз провідності моделі

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

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

4.1.1. Поріг електричної перколяції

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

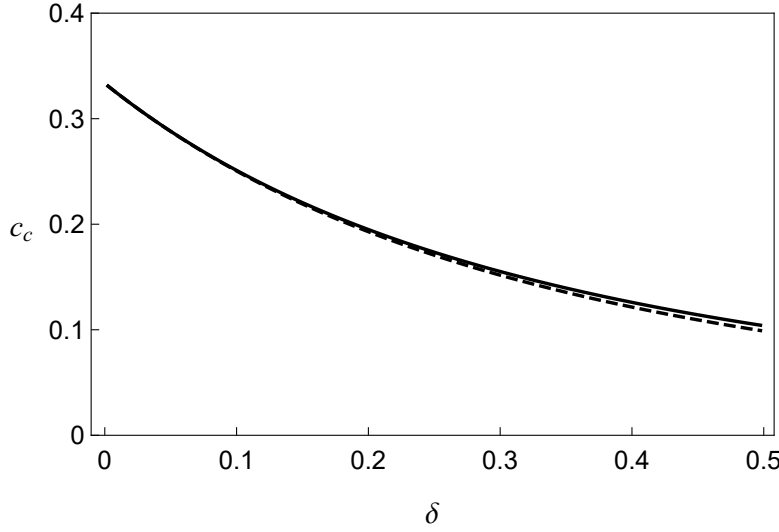


Рис. 4.1: Залежність положення порогу перколяції c_c від δ в рамках співвідношення (4.3) для функції ϕ (2.22) для системи з проникними оболонками (неперервна лінія) та (2.23) для системи з твердими оболонками (штрихована лінія).

ненульовим фізично послідовним розв'язком (4.1) є

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

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

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

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

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

4.1.2. Ефективні критичні індекси провідності

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

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

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

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

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

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

На практиці, як поріг перколяції c_c так і критичні індекси t та s знаходяться шляхом інтерполяції експериментальних даних з концентраційної залежності провідності, отриманих для деякого інтервалу $c \in [c_1, c_2]$ поблизу c_c , використовуючи скейлінгові закони (1.1), (1.2). При цьому вважається, що коефіцієнт пропорційності в цих законах та самі індекси не залежать від c .

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

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

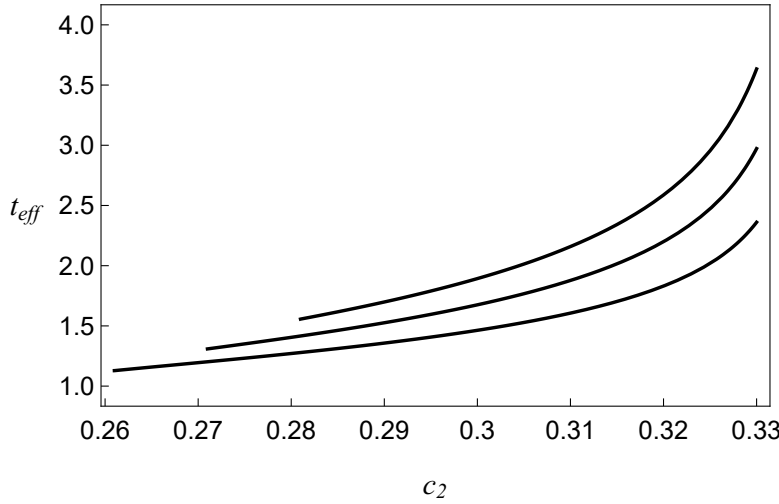


Рис. 4.2: Залежність ефективного критичного індексу провідності t_{eff} від c_2 при фіксованих c_1 , $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$) та $x_2 = 5 \times 10^{-5}$, що розрахований за формулами (4.2) та (4.6а). Знизу догори, $c_1 = 0.26, 0.27, 0.28$.

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

Для фіксованого $\delta \neq 0$, значення t_{eff} зростає з розширенням (при фіксованому значенні c_1) чи зсувом (при фіксованій ширині) інтервалу $[c_1, c_2]$. Отримані значення узгоджуються з відомими результатами (див. розділ 1.1). Експериментально можуть бути отримані значення навіть в два рази вище [20, 36]. Зазначимо, що поріг перколяцій, знайдений згідно цієї процедури, може перевищувати його дійсне значення.

Наші оцінки для s_{eff} за формулами (4.6б) та (4.1) добре корелюють з типовими значеннями (див. розділ 1.1).

4.1.3. Ефект “подвійної” перколяції

Для проміжних значень x_2 ($x_0 \ll x_2 \ll 1$) можливий ефект подвійної перколяції, що полягає у появі явно виражених двох послідовних перколяційних переходів x (рис. 4.4). Перший з’являється за рахунок утворення перколяційного кластеру з проникних оболонок; другий – за рахунок прямого контакту більш провідних ядер. Цей ефект може спостерігатися наприклад для систем багатостінних нанотрубок [110], або при використанні двокомпонентної матриці [111, 112].

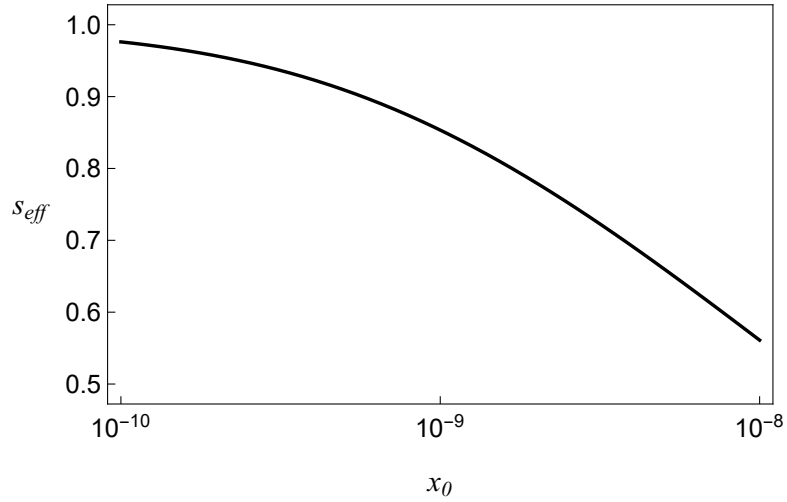


Рис. 4.3: Залежність ефективного критичного індексу s як функція x_0 для $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$) та $x_2 = 5 \times 10^{-5}$, розрахована за формулами (2.26а) та (4.6б) при $c_1 = 0.24$ та $c_2 = 0.25$.

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

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

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

4.1.4. Аналіз для випадку електрично неоднорідних оболонок

Для знаходження порогу перколяції c_c розглянемо, як і у випадку однорідної оболонки, систему з непровідною матрицею ($x_0 = 0$) в рамках рівняння (2.31а) у зазначених безрозмірних змінних:

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

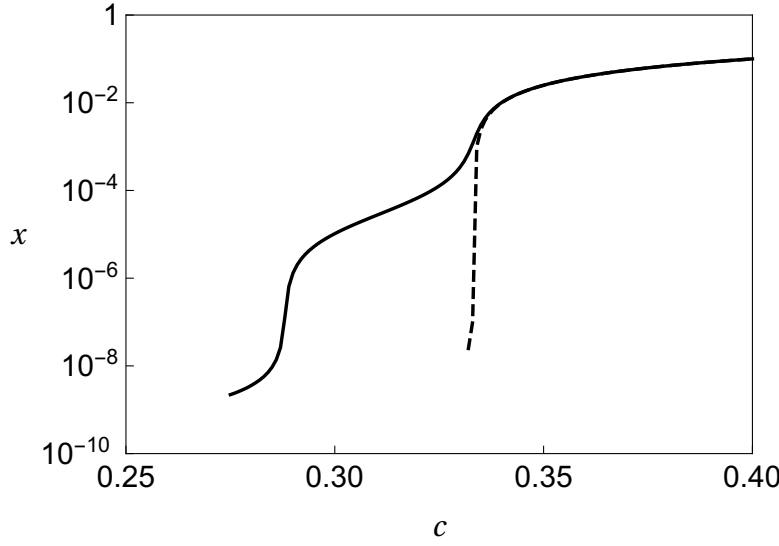


Рис. 4.4: Ефекти перколяції (штрихована лінія, $\delta = 0$) та “подвійної” перколяції (неперервна лінія, $\delta = 0.05$); $x_0 = 1 \times 10^{-10}$, $x_2 = 5 \times 10^{-5}$.

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

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

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

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

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

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

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

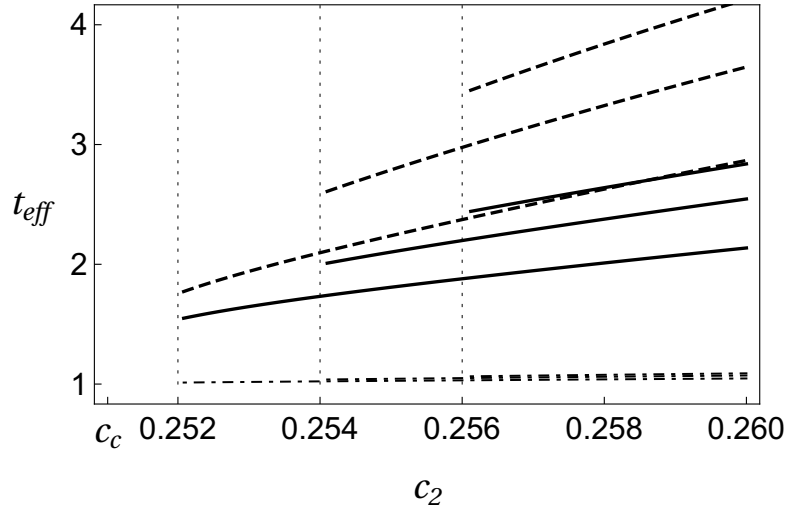


Рис. 4.5: Залежність індексу t_{eff} від c_2 при $x_0 = 0$, $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$) та різних значеннях c_1 , що вказані вертикальними точковими лініями. Штрих-пунктирні лінії – дані для однорідного профілю при $x_2 = 5 \times 10^{-5}$; неперервні та штриховані – результати для профілю (4.10)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

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

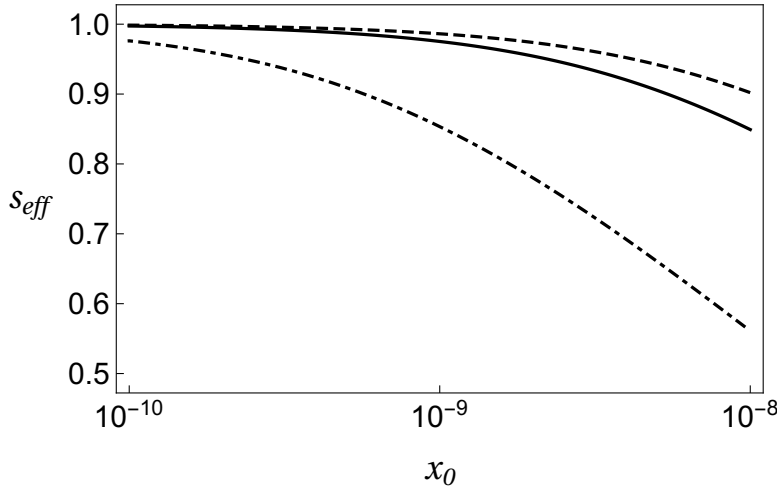


Рис. 4.6: Залежність індексу s_{eff} від x_0 при $c_1 = 0.24$, $c_2 = 0.25$, $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$). Штрих-пунктирна лінія – дані для однорідного профілю при $x_2 = 5 \times 10^{-5}$; неперервна та штрихована – результати для профілю (4.10), для $p = 1$ та $p = 2$, відповідно, при $\sigma_{\min}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

4.2. Поведінка квазістатичної ефективної проникності

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

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

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

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

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

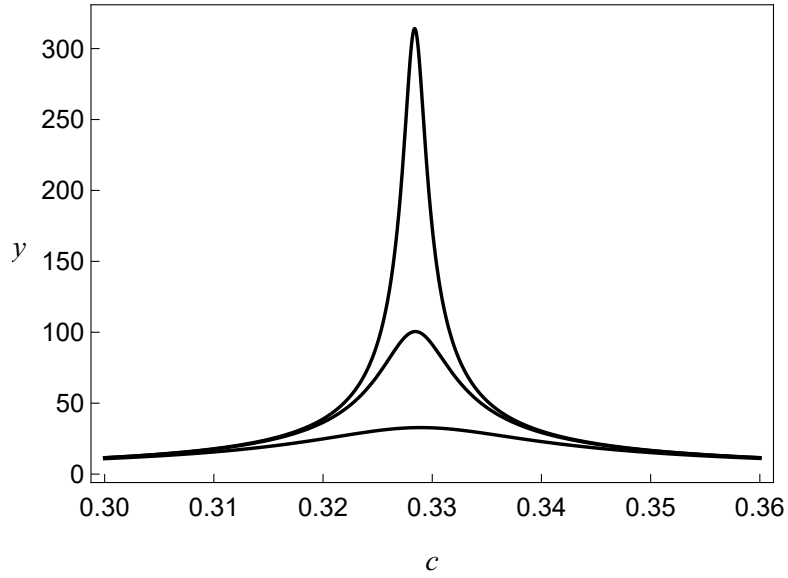


Рис. 4.7: Вплив провідності матриці на ефективну провідність. Згори донизу, $x_0 = 1 \times 10^{-6}$, 1×10^{-5} , та 1×10^{-4} . Інші параметри: $y_1 = 1.5$, $y_2 = 1$, $x_2 = 0.05$, $\delta = 0.005$.

що відповідає наведеним у [31] аргументам. При $x_0 \neq 0$ перший доданок чисельника (4.11) стає аналітичним в точці $c = c_c$, а максимальне значення y – обмеженим зверху та спадає з ростом x_0 (рис. 4.7). Положення максимуму зсувається до менших концентрацій з ростом δ (рис. 4.8). Через те, що положення порогу перколяції обумовлене лише геометричними та статистичними характеристиками структури системи, положення максимуму y не буде залежати від електричних характеристик компонент.

2. Система знаходиться вище порогу перколяції ($c \geq 1/3$) та виконуються нерівності $x \gg \sqrt{x_0}$, $x \gg \sqrt{x_2}$, $x \gg x_2$ (тобто $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$, $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$, $\sigma_{\text{eff}} \gg \sigma_2$). У даному випадку, домінуючими є перший та третій доданки в чисельнику та другий внесок у знаменнику в (4.11):

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

3. Система знаходиться нижче порогу перколяції ($c < c_c$) за умов $x \ll \sqrt{x_0}$, $x \ll \sqrt{x_0 x_2}$, $x \ll x_2$ (тобто $\sigma_{\text{eff}} \ll \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$, $\sigma_{\text{eff}} \ll \sqrt{\sigma_0 \sigma_2}$ та $\sigma_{\text{eff}} \ll$

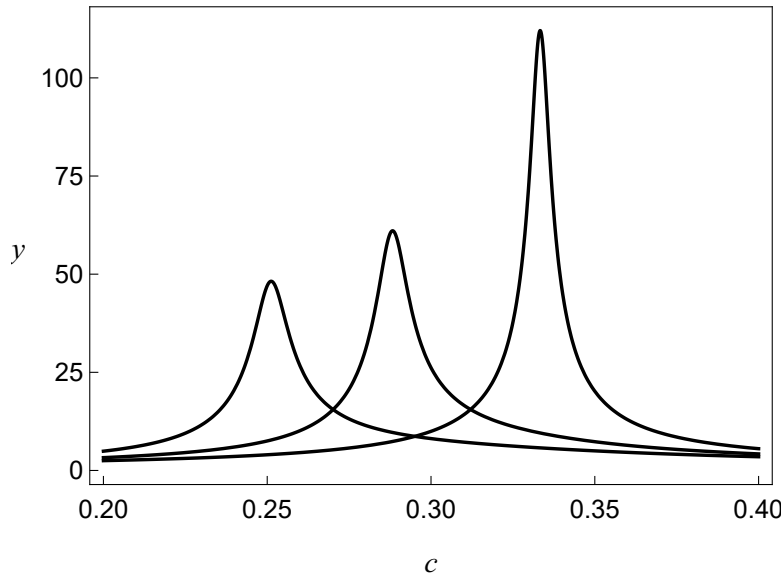


Рис. 4.8: Вплив товщини оболонки на ефективну провідність. З права наліво, $\delta = 0, 0.05$ та 0.10 . Інші параметри: $y_1 = 1.5$, $y_2 = 1$, $x_0 = 1 \times 10^{-5}$, $x_2 = 0.05$.

σ_2). Тепер домінуючими є перші доданки в чисельнику та знаменнику:

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

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

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

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

4.3. Порівняння з експериментальними даними

В роботах [37, 113] представлені експериментальні дані з концентраційної залежності ефективних квазістатичних діелектричної проникності та стати-

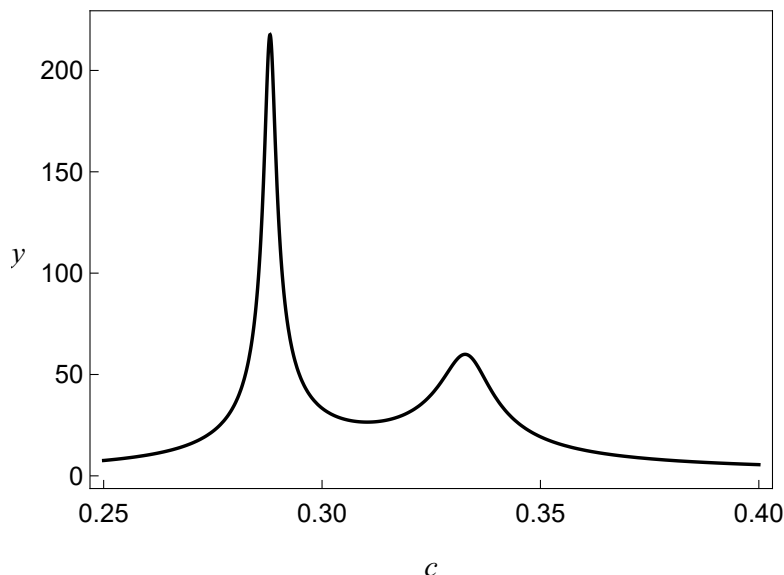


Рис. 4.9: Ефективна проникність при подвійній перколяції; $x_0 = 1 \times 10^{-8}$, $x_2 = 5 \times 10^{-4}$, $y_1 = 1.5$, $y_2 = 1$, $\delta = 0.05$.

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

На рис. 4.10 представлено обробку даних для двох серій експериментальних вимірювань ефективної діелектричної проникності розглядуваних систем при частоті тестуючого поля 1 кГц. Дані були отримані для інтервалу $c < c_c$, на якому внутрішня структура оболонки не проявляється, тому для обробки цих даних достатньо використовувати модель з однорідною оболонкою (2.26б), яка дає кращі результати ніж скейлінгові закони (точкові лінії).

Дані для електричної провідності були отримані в околі порогу перколяції, де провідність росте на 7 порядків, у той час як концентрація змінюється лише на 1%. На рис. 4.11 представлено обробку цих даних в рамках моделей з однорідною оболонкою (2.26а) (штрих-пунктирна лінія) та неоднорідною обо-

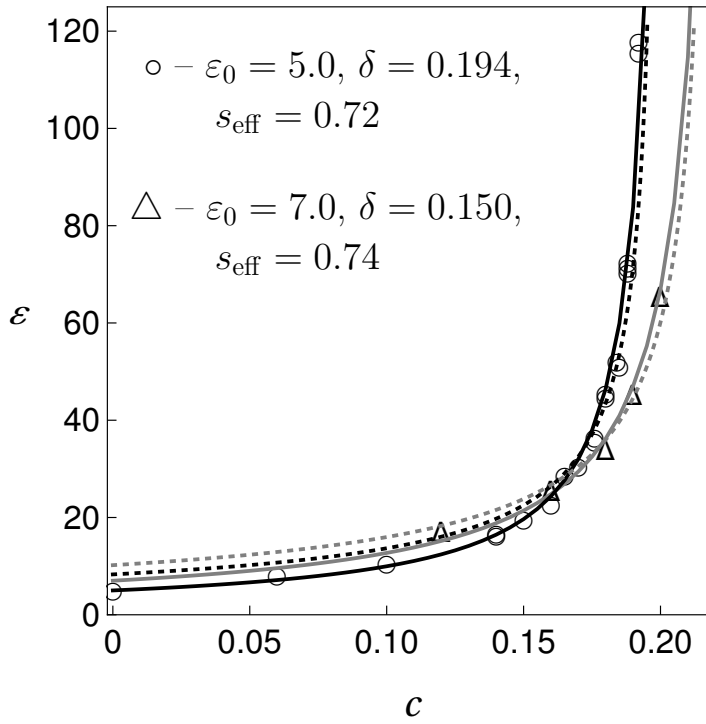


Рис. 4.10: Залежності ефективної діелектричної проникності ε_{eff} наноконкомпозитів KCl – Ag від концентрації частинок Ag за експериментальними даними [37]. Неперервні лінії – обробки за (2.26б); точкові лінії – скейлінгові підгонки, запропоновані в [37] для даних при $c > 0.11$. Використані параметри: $\sigma_0 \approx 3.13 \times 10^{-8}$ СМ/м, $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$ СМ/м, $\sigma_2 \approx 250$ СМ/м.

лонкою (2.31a) (неперервна лінія) з профілем провідності (4.10) при $p = 3.2$, $\sigma_{\text{max}} = \sigma_1$, $\sigma_{\text{min}} = 1$ СМ/м. Значення σ_{min} відповідає за порядком величини значенню провідності суміші порошків AgO та Ag₂O [114]. Електрично неоднорідна структура профілю може відображати ефект тунелювання електронів, для якого залежність провідності від відстані між двома частинками виражається у вигляді експоненціального закону [36]:

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

де σ_{cont} – контактна провідність між частинками; $\xi = R_1 \delta_h$ – характерна довжина тунелювання, що має величину порядку кількох нанометрів. Оцінки значення ξ за знайденими параметрами знаходяться у межах від 0.4 до 1.0 нанометра для значень $\sigma_{\text{cont}} = \sigma_1 \div 10^{-5} \sigma_1$, відповідно. Як буде показано далі, поблизу точки $u = \delta$ профіль (4.10) для досліджуваних даних можна досить

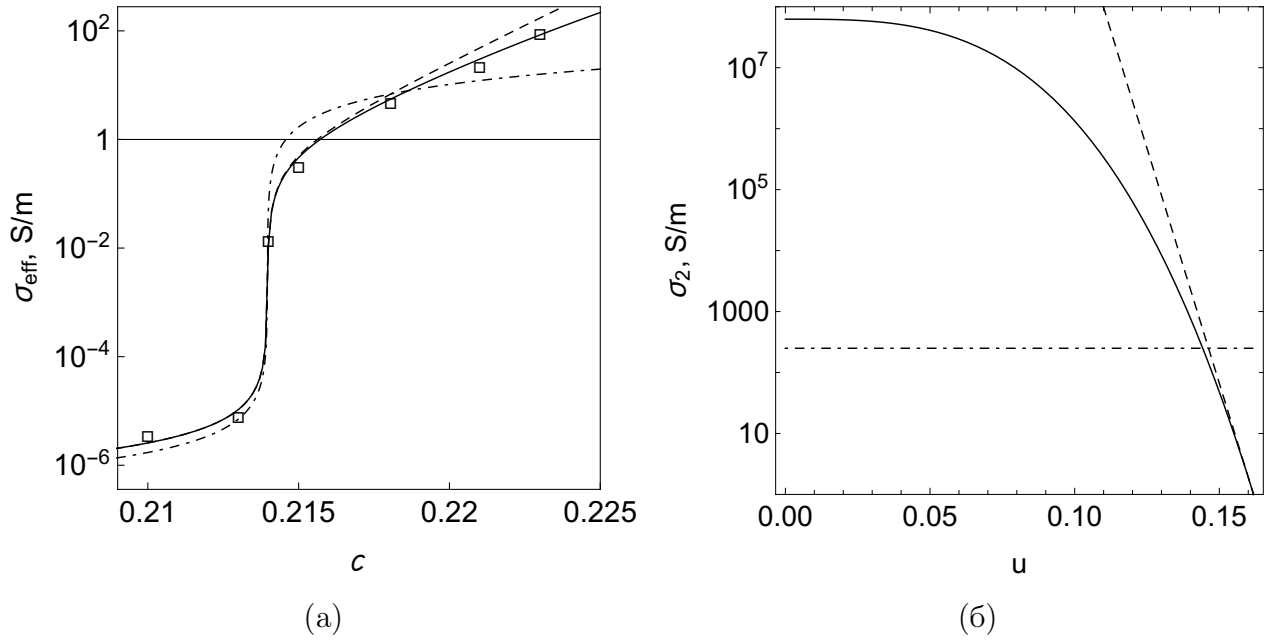


Рис. 4.11: а) Залежність ефективної провідності систем KCl-Ag [113] від концентрації частинок Ag в околі порогу перколяції та результати її обробки, використовуючи однорідний профіль при $x_2 = 4 \times 10^{-6}$, $x_0 = 5 \times 10^{-16}$ (штрих-пунктирна лінія, рис. б) та неоднорідні профілі (4.10) та (4.12) при $p = 3.2$, $\sigma_{\max} = \sigma_1$, $\sigma_{\min} = 1$ См/м, $x_0 = 7.5 \times 10^{-16}$ (неперервна та штрихована лінії, відповідно, рис. б). Інші параметри: $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$ См/м, $\delta \approx 0.162$ ($c_c \approx 0.214$).

добре апроксимувати експоненціальним. Для металевих наночастинок відомим є також так званий spill-out ефект [115] з характерною товщиною шару spill-out електронів порядку сотих нанометра, що відповідає найближчій до ядра області профілю. Як було показано в розділі 3.2, різні області профілю мають домінуючу роль на різних інтервалах концентрацій. Зокрема, інтервал, що відповідає найближчій до ядра області, виходить за рамки досліджуваного на експерименті, тож прояв spill-out ефекту в даному випадку не може бути зафіксований за результатами обробки цих експериментальних даних нашою теорією. Дійсно, якщо ми обмежимося лінійним членом у розкладі показника експоненти в (4.10) в ряд за $u - \delta$ в околі $u = \delta$ (див. рис. 4.11б, штрихована лінія), то отримаємо профіль

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

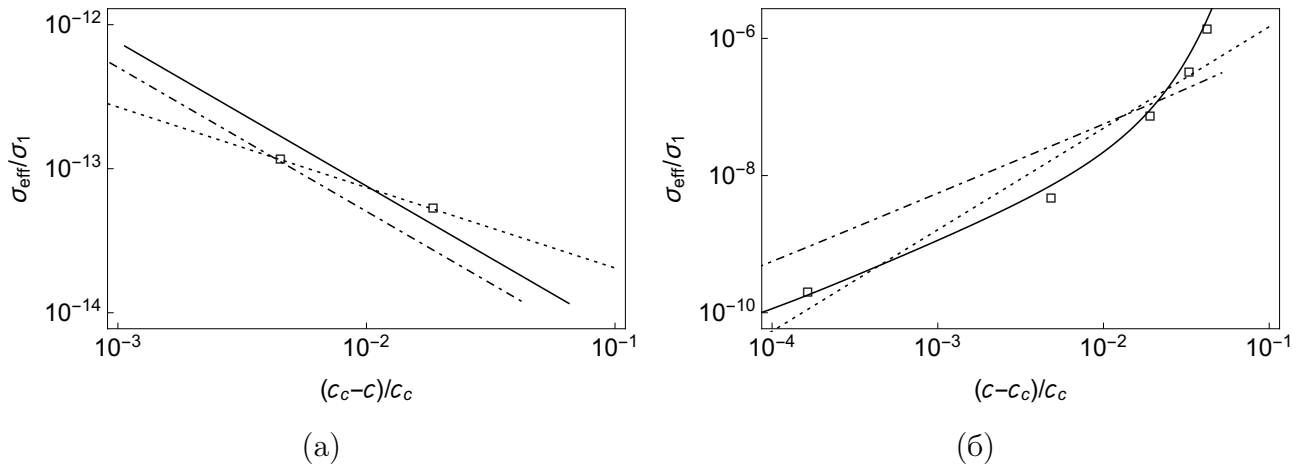


Рис. 4.12: Залежність (у логарифмічних масштабах) відносної ефективної провідності систем KCl-Ag [113] від відстані до порогу перколяції в областях а) $c < c_c$ та б) $c > c_c$. Неперервні ($s_{\text{eff}} \approx -0.99$, $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$) та штрихпунктирні ($s_{\text{eff}} \approx -0.68$, $t_{\text{eff}} \approx 1.00 \div 1.01$) лінії – їх обробки, що були представлені на рис. 4.11; точкові лінії – підгонки методом найменших квадратів ($s_{\text{eff}} \approx -0.56$, $t_{\text{eff}} \approx 1.48$).

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

Ефективні критичні індекси провідності для цих даних можна відновити із залежності логарифму відносної ефективної провідності від логарифму відстані по концентрації від порогу перколяції в областях $c < c_c$ та $c > c_c$ (див. рис. 4.12). Для індексу s_{eff} результат підгонки методом найменших квадратів $s_{\text{eff}} \approx -0.56$ та результат для однорідної оболонки $s_{\text{eff}} \approx -0.68$ лежать досить близько. Результат для неоднорідного профілю $s_{\text{eff}} \approx -0.99$ є близьким до результату моделі самоузгодженого поля в теорії перколяції (див. розділ 1.1). Для індексу t_{eff} результат методу найменших квадратів $t_{\text{eff}} \approx 1.48$ лежить у межах значень, отриманих для неоднорідного профілю, $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$; однорідний профіль дає результат моделі самоузгодженого поля $t_{\text{eff}} \approx 1.00 \div 1.01$. Всі критичні індекси розраховані для інтервалів

$[c_1, c_2]$, де значення концентрацій відповідають експериментальним точкам. Відзначимо, що це лише інтерполяційні оцінки, знайдені для дуже незначної кількості точок.

4.4. Висновки

Показано, що положення порогу перколяції в системах типу ізолятор-провідник з міжфазним провідним шаром залежить лише від товщини оболонки. Теоретично продемонстровано неуніверсальність перколяційних критичних індексів провідності для розглянутих модельних систем [36, 116] та їх залежність від області, на якій вони вимірюються, та характеру неоднорідності профілю шару. Модель передбачає виникнення ефекту подвійної перколяції, який виникає у системах з проміжним значенням провідності шару ($\sigma_0 \ll \sigma_2 \ll \sigma_1$), наприклад, в рідко-кристалічних системах, що містять нанотрубки в якості наповнювача [110].

Продemonстровано, що неоднорідність профілю провідності оболонок грає суттєву роль у поведінці ефективної провідності дисперсної системи в околі порогу електричної перколяції. За допомогою обробки експериментальних даних можна встановити, щонайменше якісно, структуру цього профілю та дати інтерпретацію його фізичної природи. Зокрема, в розглянутому нанокompозиті KCl – Ag неоднорідна структура профілю провідності оксидної оболонки може бути результатом механізму тунелювання електронів, що підтверджується виявленою формою профілю провідності оболонки та оцінками характерної довжини тунелювання. Внески в профіль ефектів, які грають роль на високих концентраціях, що не входили в досліджений на експерименті інтервал (наприклад, spill-out ефект), неможливо виявити внаслідок браку необхідних експериментальних даних. Ефективність теорії підтверджується результатами її застосування до обробки експериментальних даних.

Результати розділу представлено в публікаціях [90, 117].

РОЗДІЛ 5

КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХОДУ В РАМКАХ МКГ

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

5.1. Побудова диференціальної схеми та аналіз результатів

5.1.1. Переформулювання МКГ

Перейдемо до квазістатичного наближення ($k_0 \rightarrow 0$) у виразі для пропагатора (1.18):

$$\lim_{k_0 \rightarrow 0} k_0^2 \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{r}) + \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\varepsilon_f} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_f r^3} \left(\delta_{\alpha\beta} - 3 \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right)$$

та підставимо його одразу до інтегрального рівняння (1.16) для напруженості електричного поля \mathbf{E} :

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

Переносячи внесок від сингулярної частини пропагатора (другий доданок в (5.1)) у ліву сторону та поділивши обидві частини рівняння на $(1 + \delta\varepsilon/3\varepsilon_f)$ отримаємо наступне рівняння для $\langle \mathbf{E} \rangle$:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{3\varepsilon_f}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle \mathbf{E}_0 - 3\varepsilon_f \int_V d\mathbf{r}' \tilde{T}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r}')}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle. \quad (5.2)$$

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

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \xi \mathbf{E}_0, \quad \xi = \left\langle \frac{3\varepsilon_f}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle. \quad (5.3)$$

Значення середньої індукції поля $\langle \mathbf{D} \rangle$ можна знайти з виразу (1.14)

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f \eta \mathbf{E}_0 + \langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (5.4)$$

записавши внесок $\langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$ у явному вигляді, використовуючи такі ж міркування для підінтегрального множника:

$$\begin{aligned} \langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle &= \left\langle \frac{3\varepsilon_f \delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle \mathbf{E}_0 - 3\varepsilon_f \int_V d\mathbf{r}' \tilde{T}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r}) \delta\varepsilon(\mathbf{r}')}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle \\ &= 3\varepsilon_f \eta \mathbf{E}_0, \end{aligned}$$

де було введено позначення

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

Використовуючи цей результат та співвідношення

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

остаточно (5.4) можна переписати у наступному вигляді:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f (1 + 2\xi) \mathbf{E}_0 = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (5.6)$$

Зазначимо, що розклавши в ряд Маклорена ξ та η за параметром $(-\delta\varepsilon/3\varepsilon_f)$ ми отримаємо ітераційні рішення МКГ (1.31).

Підставляючи (5.3) у праву частину (5.6), з урахуванням (5.5), отримаємо

$$\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f = (\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_f)\eta. \quad (5.7)$$

Щоб знайти невідоме ε_f користуємося граничними умовами для нормальної компоненти індукції \mathbf{D} на межі дотику середовища \mathcal{D} та матриці \mathcal{M} :

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

що, з урахуванням (5.5), дає друге співвідношення між ε_f та ε_{eff} :

$$\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}} \eta. \quad (5.8)$$

Виділяючи η з системи рівнянь (5.7), (5.8) знаходимо наступне співвідношення:

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

Це рівняння має два корені: 1) $\varepsilon_f = 0$; 2) $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$, що збігаються із зазначеними у розділі 2.1. Тож беручи до уваги друге рішення отримаємо $\eta = 0$, тобто

$$\left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_{\text{eff}} + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0, \quad (5.9)$$

що співпадає з результатом (1.36), знайденим використовуючи варіаційний принцип Хашина-Штрікмана [15].

Для отримання співвідношень АМБ (1.10), (1.12) в рамках (5.9) будемо виходити з тих же припущень, що були розглянуті в розділі 1.3. Нехай значення ефективної проникності ε відомо при деякій концентрації включень $c = \langle \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \rangle$ ($\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})$ – характеристична функція всіх частинок). При додаванні порції нових включень з концентрацією $\Delta c = \langle \Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \rangle$ ($\tilde{\chi}_1 \cdot \Delta \tilde{\chi}_1 = 0$) до системи (виділена область на рис. 1.1(а)) проникність системи зміниться на $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ (рис. 1.1(б)). До та після додавання розподіл всіх включень в системі є рівноважним. Вважається, що наявне ефективне середовище слугує однорідною матрицею для цієї порції частинок та не містить попередніх. Останнє

означає, що характеристичну функцію такої матриці можна записати у вигляді $(1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))$. Тоді $\delta\varepsilon$ після додавання можна записати у вигляді:

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

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 $\varepsilon + \Delta\varepsilon$:

$$\left\langle \frac{\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})} \right\rangle = 0; \quad (5.11)$$

верхній індекс l у (5.10) підкреслює, що ми працюємо починаючи з області малих концентрацій включень. Підставляючи (5.10) до (5.11), беручи до уваги умову ортогональності для характеристичних функцій $(1 - \tilde{\chi}_1 - \Delta\tilde{\chi}_1)\Delta\tilde{\chi}_1 = 0$ та ергодичну гіпотезу, статистичне усереднення в (5.11) може бути розбито на усереднення по області, що займає матриця, та усереднення по області, що займають нові включення:

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

де знову були залишені перші порядки малості за тими ж самими змінними. Переходячи до інфінітезимальних змінних $d\varepsilon$ та dc отримуємо диференціальне рівняння (1.9).

За такою ж схемою можливо отримати рівняння (1.11), розглядаючи зменшення кількості включень, як додавання порцій матеріалу матриці. Тепер включення розглядаються в якості “матриці”, а матриця – в якості “включень” з характеристичною функцією $\tilde{\chi}_0 = (1 - \tilde{\chi}_1)$. Порція “включень” з характеристичною функцією $\Delta\tilde{\chi}_0 = -\Delta\tilde{\chi}_1$ додається у “матрицю” у вільну від інших “включень” область з характеристичною функцією $(1 - \tilde{\chi}_0 - \Delta\tilde{\chi}_0)$.

Відповідно,

$$\begin{aligned}
\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + \\
&\quad + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \approx \\
&\approx - [1 - \tilde{\chi}_0(\mathbf{r})]\Delta\varepsilon + (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_0(\mathbf{r}) = \\
&= - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta\varepsilon - (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Підставляючи (5.12) до (5.11) та переходячи до нескінченно малих, отримаємо шукане диференціальне рівняння АМБ (1.11).

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

5.1.2. Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ

Для системи діелектричних куль в діелектричній матриці локальні відхилення діелектричної проникності в системі за рахунок компактної групи в околі точки \mathbf{r} визначаються розподілом (1.34):

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

де ε – ефективна діелектрична проникність, сформована наявними компактними групами при деякій концентрації включень $c = \langle \tilde{\chi}_1 \rangle$. Припустимо, що інфінітезимальна зміна кількості включень в системі викликають малі зміни їх концентрації $\Delta c = \langle \Delta\tilde{\chi}_1 \rangle$ та ефективної проникності $\Delta\varepsilon$. Тоді, розподіл (5.13) та співвідношення (5.9) приймуть наступний вигляд, відповідно:

$$\begin{aligned}
\tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon_0 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - (\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))] + \\
&\quad + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})];
\end{aligned} \tag{5.14}$$

$$\left\langle \frac{\tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r})}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r})} \right\rangle = 0. \tag{5.15}$$

Нехтуючи другими порядками малості за Δc та $\Delta \varepsilon$, (5.14) можна записати у вигляді суми трьох доданків:

$$\begin{aligned} \tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) &\approx (\varepsilon_0 - \varepsilon)[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] - (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - [1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})]\Delta\varepsilon \\ &\quad + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta\varepsilon = \\ &= \delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) + \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) + \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.16)$$

де $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r})$ – внесок (5.13) заданої компактної групи; $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})$ – внесок (5.10), що враховує вплив нових частинок на $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$; $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r})$ – внесок (5.12), що враховує вплив зміни матриці $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$. Підставляючи (5.16) до (5.15) та переходячи до інфінітезимальних змінних отримуємо наступне диференціальне рівняння:

$$\left[dc \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} - (1 - c) d\varepsilon \frac{3\varepsilon_0}{(2\varepsilon + \varepsilon_0)^2} \right] - \left[dc \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_0} + c d\varepsilon \frac{3\varepsilon_1}{(2\varepsilon + \varepsilon_1)^2} \right] = 0, \quad (5.17)$$

що є диференціальною формою рівняння (1.7).

Таким чином, в рамках МКГ, зміни ε , що викликані додаванням малої порції включень, не зводяться лише до внесків, викликаних тільки цими включеннями ($\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$, як в АМБ), але ще й обумовлені змінами в самій матриці (внесок $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$) та станом системи до додавання даної порції (внесок $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$). Класичні співвідношення АМБ (1.10), (1.12) отримаємо, якщо знехтувати внесками $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ та $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$ або $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$ та $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$, відповідно.

Внеском $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ можна знехтувати, якщо розглядати область достатньо малих концентрацій частинок c . Дійсно, якщо значення c на стільки мале, що $c\Delta\varepsilon$ можна вважати величиною другого порядку малості, можна знехтувати першим доданком в (5.12); це ж саме припущення гарантує виконання рівності $\varepsilon \approx \varepsilon_0 + O(c)$, що дозволяє знехтувати й другим доданком в (5.12). Внесок $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$ стає першого порядку малості. Зазначимо, що зроблене припущення дозволяє знехтувати обома доданками у другій квадратній дужці в (5.17) та формально звести його до шуканого (1.9), використовуючи рівність $\varepsilon \approx \varepsilon_0 + O(c)$. Однак це не дозволяє знехтувати внеском $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$ частинок до додавання нової порції. Додатково припустивши, що різниця між діелектричними проникностями компонентів $|\varepsilon_0 - \varepsilon_1|$ мала, можна знехтувати другим

доданком в (5.13), що робить $\delta\epsilon_{\text{CGA}}$ порядку $O(c)$. Тобто внесок компактної групи, утвореної частинками до додавання нової порції, стає малою величиною, що разом з рівністю $\epsilon \approx \epsilon_0 + O(c)$ (матрицею для нових порцій є поточне ефективне середовище) відповідає припущенням АМБ.

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

Таким чином, співвідношення АМБ (1.10), (1.12) мають місце тільки коли концентрація компоненту, що додається, досить мала; самі ж припущення АМБ неповні та можливі лише за умов, що

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

Розглядаючи тільки умову, ми можемо спробувати уточнити класичні співвідношення АМБ, знехтувавши тільки другою (або першою, для високих концентрацій) квадратною дужкою в (5.17).

5.1.3. Спроба уточнення підходу АМБ

Спершу розглянемо низькоконцентраційних випадок:

$$\tilde{\delta\epsilon}_{\text{CGA}}^{(l)} \approx \delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(l)} + \delta\epsilon_{\text{CGA}}, \quad (5.18)$$

та знехтуємо лише другою квадратною дужкою в (5.17), що дає наступне диференціальне рівняння:

$$\frac{dc}{1-c} = d\epsilon \frac{3\epsilon_0(2\epsilon + \epsilon_1)}{(\epsilon_1 - \epsilon)(2\epsilon + \epsilon_0)^2}. \quad (5.19)$$

Це рівняння також може бути отримано прямою підстановкою (5.18) до (5.15).

Аналогічна процедура для висококонцентраційного наближення дає

$$\begin{aligned} \tilde{\delta\epsilon}_{\text{CGA}}^{(h)} &\approx \delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(h)} + \delta\epsilon_{\text{CGA}}, \\ \frac{dc}{c} &= -d\epsilon \frac{3\epsilon_1(2\epsilon + \epsilon_0)}{(\epsilon_0 - \epsilon)(2\epsilon + \epsilon_1)^2}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Рівняння (5.19) та (5.20) є покращеними диференціальними рівняннями у тому сенсі, що вони частково враховують взаємодію між частинками нової

порції та складовими системи до її додавання, за рахунок вкладу $\delta\epsilon_{CGA}$. Після інтегрування цих рівнянь отримаємо наступні рівняння для низько- та високо- концентраційних наближень, відповідно:

$$\ln(1 - c) = \frac{9\epsilon_0\epsilon_1}{(2\epsilon_1 + \epsilon_0)^2} \ln \frac{3\epsilon_0(\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_1)}{(\epsilon_0 - \epsilon_1)(2\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_0)} - \frac{2(\epsilon_0 - \epsilon_1)(\epsilon_0 - \epsilon_{\text{eff}})}{(2\epsilon_1 + \epsilon_0)(2\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_0)}; \quad (5.21)$$

$$\ln c = \frac{9\epsilon_0\epsilon_1}{(2\epsilon_0 + \epsilon_1)^2} \ln \frac{3\epsilon_1(\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_0)}{(\epsilon_1 - \epsilon_0)(2\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_1)} - \frac{2(\epsilon_1 - \epsilon_0)(\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}})}{(2\epsilon_0 + \epsilon_1)(2\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_1)}. \quad (5.22)$$

5.2. Порівняння результатів з межами Хашина-Штрікмана

В порівнянні зі співвідношеннями АМБ очікується, що отримані рівняння (5.21), (5.22) є більш точними та враховують більшу кількість ефектів. Для перевірки цих результатів, розглянемо верхню та нижню МХШ (1.13) для діелектричної проникності

$$\epsilon^+ = \epsilon_1 + \frac{3(1 - c)\epsilon_1(\epsilon_0 - \epsilon_1)}{3\epsilon_1 + c(\epsilon_0 - \epsilon_1)}, \quad (5.23)$$

$$\epsilon^- = \epsilon_0 + \frac{3c\epsilon_0(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{3\epsilon_0 + (1 - c)(\epsilon_1 - \epsilon_0)}. \quad (5.24)$$

Легко показати, що рівняння (5.21) та (5.22) не задовільняють цим границям. Дійсно, розглянемо (5.21) для випадку $\epsilon_1 \gg \epsilon_0$ при концентраціях коли $\epsilon_{\text{eff}} \sim \epsilon_1$ ($|\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_1| \sim \epsilon_1$):

$$\ln(1 - c) \approx \frac{9\epsilon_0}{4\epsilon_1} \ln \frac{3\epsilon_0(\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}})}{2\epsilon_{\text{eff}}\epsilon_1} - \frac{\epsilon_1\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_{\text{eff}})}{2\epsilon_1\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_0(\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_1)} \approx -\frac{1}{2}.$$

Таким чином, $\epsilon \rightarrow \epsilon_1$ для $c > (1 - e^{-1/2}) \approx 0.393$, що лежить вище ніж верхня МХШ (5.23) для тих самих концентрацій ($\epsilon^+/\epsilon_1 \approx 0.3$). В області низьких концентрацій (5.21) збігається з (1.10) та лежить в рамках МХШ.

Розглядаючи співвідношення (5.22) для того ж самого випадку при концентраціях коли $\epsilon_{\text{eff}} \sim \epsilon_0$ аналогічним чином отримаємо:

$$\ln c \approx \frac{9\epsilon_0}{\epsilon_1} \ln \frac{3(\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_0)}{\epsilon_1} - 2 \approx -2.$$

Тобто при $c < e^{-2} \approx 0.135$, маємо $\epsilon \rightarrow \epsilon_0$, що нижче ніж нижня МХШ (5.24) при даній концентрації ($\epsilon^-/\epsilon_0 \approx 2$).

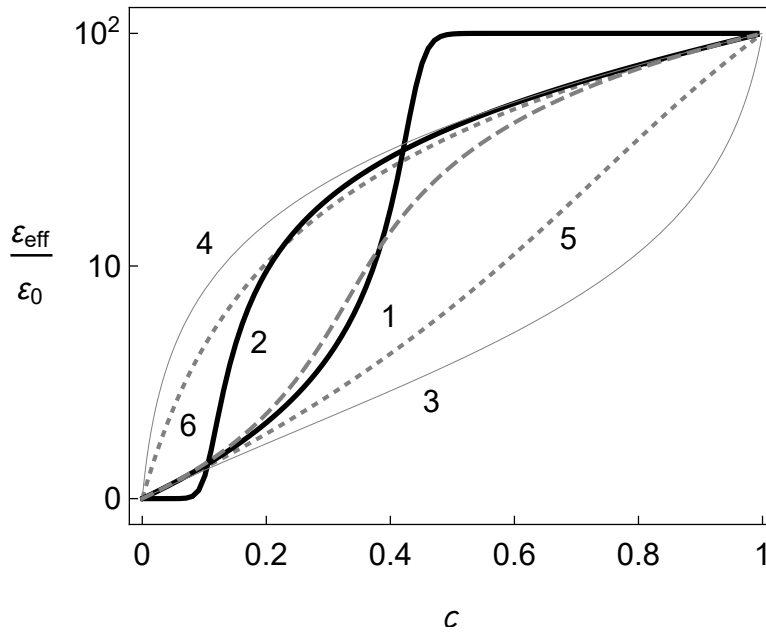


Рис. 5.1: Концентраційні залежності ε_{eff} згідно з: новими низько- (5.21) та високо- (5.22) концентраційними законами (лінії 1 та 2, відповідно); нижня (5.24) та верхня (5.23) МХШ (лінії 3, 4); МКГ (1.7) (штрихована лінія); класичні низько- (1.10) та високо- (1.12) концентраційні підходи АМБ (лінії 5, 6). Було використано значення $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$.

Для довільних значень ε_1 та ε_0 концентрації, для яких порушуються МХШ, залежать від відношення $\varepsilon_1/\varepsilon_0$. Рисунок 5.1 демонструє випадок коли $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$. Помітимо, що оригінальні співвідношення АМБ (1.10) та (1.12) задовільняють МХШ. 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 $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})$, $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r})$ та $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r})$, що грає роль в формуванні ε_{eff} при зміні c . Іншими словами, проста екстраполяція уточненого підходу на вузькому концентраційному інтервалі не дозволяє взяти до уваги всі ефекти, що грають роль у формуванні ε_{eff} при інших концентраціях.

Зазначимо, що наведені результати кількісно підтверджують відомі якісні аргументи [52, 118] 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 підгінні пара-

метри, щоб розширити область застосування моделей [119, 120]. Також вони задовольняють результатам методу кінцевих елементів [121], який показує, що при малих концентраціях зміни ефективної проникності, викликані додаванням нових порцій частинок, більші ніж ті, що передбачають диференціальні методи.

5.3. Висновки

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

1. Класичні диференціальні підходи АМБ можуть бути отримані в рамках МКГ тільки за умови, якщо електродинамічна взаємодія нової порції частинок з вже присутніми замінюється на взаємодію з даним ефективним середовищем. Таким чином, припущення класичних підходів АМБ, в загальному випадку, фізично не послідовні та, строго кажучи, можуть використовуватися лише для розбавлених (відносно однієї з компонент) систем з близькими значеннями їх складових. Співвідношення АМБ можна використовувати для будь-яких розбавлених (відносно однієї з компонент) систем.
2. Повна зміна ε_{eff} , викликана додаванням інфінітесимальних порцій наповнювача, викликана як обома компонентами та залежить від стану системи перед додаванням. Ігноруючи вклад одного з компонентів ми отримуємо узагальнення класичних законів АМБ.
3. Нові узагальнені закони, знову ж таки, можуть бути використані тільки на визначених концентраційних інтервалах, за межами яких порушуються границі Хашина-Штрікмана. Це значить, що за формування ε_{eff} відповідають різні механізми на різних концентраційних інтервалах. Просто екстраполяція результатів, отриманих на одному з інтервалів, не бере до уваги всіх механізмів необхідних для формування 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).

Тобто класичні припущення АМБ, в загальному випадку, є фізично не послідовними, а співвідношення (1.10), (1.12) застосовні лише у вузьких концентраційних інтервалах.

Результати розділу представлено в публікації [122].

ВИСНОВКИ

Основні висновки з результатів роботи наступні.

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

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

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

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Siekierski, M. Modeling of conductivity in composites with random resistor networks / M. Siekierski, K. Nadara // *Electrochimica Acta*. — 2005. — Vol. 50. — P. 3796–3804.
- [2] Siekierski, M. Conductivity simulation in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara, P. Rzeszutarski // *J. New Mat. Electrochem. Systems*. — 2006. — Vol. 9. — P. 375–390.
- [3] Siekierski, M. Mesoscale models of ac conductivity in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara // *J. Pow. Sour.* — 2007. — Vol. 173. — P. 748–754.
- [4] Liang, C. C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes / C. C. Liang // *J. Electrochem. Soc.* — 1973. — Vol. 120. — P. 1289–1292.
- [5] Dudney, N. Composite electrolytes / N. Dudney // *Annu. Rev. Mater. Sci.* — 1989. — Vol. 19. — P. 103–120.
- [6] Maier, J. Space charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution – I. Conductance enhancement in the system ionic conductor-“inert” phase and application on AgCl:Al₂O₃ and AgCl:SiO₂ / J. Maier // *J. Phys. Chem. Solids*. — 1985. — Vol. 46. — P. 309–320.
- [7] Jiang, Sh. A theoretical model for composite electrolytes - II. Percolation model for ionic conductivity enhancement / Sh. Jiang, B. Jr. Wagner // *J. Phys. Chem. Solids*. — 1995. — Vol. 56. — P. 1113–1124.
- [8] Przyluski, J. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes / J. Przyluski, M. Siekierski, W. Wieczorek // *Electrochimica A*. — 1995. — Vol. 40. — P. 2101–2108.
- [9] Wieczorek, W. Polyether, Polyacrylamide, LiClO₄ Composite Electrolytes with Enhanced Conductivity / W. Wieczorek, K. Such, Z. Flor-

- janczyk, J.R. Stevens // J. Phys. Chem. — 1994. — Vol. 98. — P. 6840–6850.
- [10] Wieczorek, W. Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies / W. Wieczorek, M. Siekierski; Ed. by Ph. Knauth, J. Schoonman. — Springer Science+Business Media, 2008.
- [11] Plocharski, J. PEO Based Composite Solid Electrolyte Containing NASICON / J. Plocharski, W. Wieczorek // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28-30. — P. 979–982.
- [12] Сушко, М.Я. О диэлектрической проницаемости суспензий / М.Я. Сушко // ЖЭТФ. — 2007. — Т. 132. — С. 478–484.
- [13] Сушко, М.Я. Метод компактных групп в теории диэлектрической проницаемости гетерогенных систем / М.Я. Сушко, С.К. Криськив // ЖТФ. — 2009. — Т. 79. — С. 97–101.
- [14] Sushko, M.Ya. Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles / M.Ya. Sushko // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2009. — Vol. 42. — P. 155410, 9pp.
- [15] Sushko, M.Ya. Effective dielectric response of dispersions of graded particles / M.Ya. Sushko // Phys. Rev. E. — 2017. — Vol. 96. — P. 062121, 8pp.
- [16] Broadbent, S. R. Percolation processes. I. Crystals and mazes. / S. R. Broadbent, J. M Hammersley // Proc. Cambridge Philos. Soc. — 1957. — Vol. 53. — P. 629–641.
- [17] Sahimi, M. Applications of percolation theory / M. Sahimi. — CRC Press, 1994.
- [18] Chen, L. Materials for solid state batteries / L. Chen. — World Scientific, Singapore, 1986.
- [19] Sotskov, V.A. Electrical Characteristics of Insulator-Conductor and Insulator-Semiconductor Macrosystems / V.A. Sotskov // Semiconductors. — 2005. — Vol. 39. — P. 254–260.

- [20] Nan, C.-W. Physics of inhomogeneous inorganic materials / C.-W. Nan // Prog. Mater. Sci. — 1993. — Vol. 37. — P. 1–116.
- [21] Davis, P. M. The elastic modulus, percolation, and disaggregation of strongly interacting, intersecting antiplane cracks / P. M. Davis, L. Knopoff // PNAS. — 2009. — Vol. 106. — P. 12634–12639.
- [22] Chelidze, T.L. Percolation and fracture / T.L. Chelidze // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 1982. — Vol. 28. — P. 93–101.
- [23] Cardy, J. L. Epidemic models and percolation / J. L. Cardy, P. Grassberger // J. Phys. A: Math. Gen. — 1985. — Vol. 18. — P. L267–L271.
- [24] Miller, J. C. Percolation and epidemics in random clustered networks / J. C. Miller // Phys. Rev. E. — 2009. — Vol. 80. — P. 020901, 4pp.
- [25] Introduction to percolation theory. — 2nd edition.
- [26] Torquato, S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties / S. Torquato. — Springer, New York, 2002.
- [27] Sahimi, M. Heterogeneous materials I: Linear transport and optical properties / M. Sahimi. — Springer-Verlag, 2003.
- [28] Bollobás, B. Percolation / B. Bollobás, O. Riordan. — Cambridge university press, 2006.
- [29] Meester, R. Continuum percolation / R. Meester, R. Roy. — Cambridge university press, 1996.
- [30] Hunt, A. Percolation Theory for Flow in Porous Media / A. Hunt, R. Ewing. — Springer-Verlag, 2009.
- [31] 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. 475–485.
- [32] Bernasconi, J. Real-space renormalization of bond-disordered conductance lattices / J. Bernasconi // Phys. Rev. B. — 1978. — Vol. 18. — P. 2185–2191.
- [33] Luck, J. M. A real-space renormalisation group approach to electrical and noise properties of percolation clusters / J. M. Luck // J. Phys. A: Math.

Gen. — 1985. — Vol. 18. — P. 2061–2078.

- [34] Scher, H. Critical density in percolation processes / H. Scher, R. Zallen // J. Chem. Phys. — 1970. — Vol. 53. — P. 3759–3761.
- [35] Powel, M. J. Site percolation in randomly packed spheres / M. J. Powel // Phys. Rev. B. — 1979. — Vol. 20. — P. 4194–4198.
- [36] Balberg, I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials / I. Balberg // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 59. — P. 1305–1308.
- [37] Grannan, D. Critical Behavior of the Dielectric Constant of a Random Composite near the Percolation Threshold / D. Grannan, J. Garland, D. Tanner // Phys. Rev. Lett. — 1981. — Vol. 46. — P. 375–378.
- [38] Maxwell-Garnett, J. Colours in metal glasses and metallic films / J. Maxwell-Garnett // Trans. R. Soc. Lond. — 1904. — Vol. 203. — P. 385–420.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Sihvola, A. Mixing rules with complex dielectric coefficients / A. Sihvola // Subsurface Sensing Technologies and Applications. — 2000. — Vol. 1. — P. 393–415.
- [42] Wagner, K.W. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen / K.W. Wagner // Arch. Elektrotech. — 1914. — Vol. 2. — P. 371–387.
- [43] 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. 636–664.

- [44] Landauer, R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures / R. Landauer // J. Appl. Phys. — 1952. — Vol. 23. — P. 779–784.
- [45] Ландау, Л.Д. Теоретическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — ФИЗМАТЛИТ, 2005.
- [46] Stroud, D. The effective medium approximations: some recent developments / D. Stroud // Superlattices and Microstructures. — 1998. — Vol. 23. — P. 567–573.
- [47] 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.
- [48] Stauffer, D. Introduction to Percolation Theory (2nd revised ed) / D. Stauffer, A. Aharony. — Taylor & Francis, 2003.
- [49] Kirkpatrick, S. Percolation and Conduction / S. Kirkpatrick // Rev. Mod. Phys. — 1973. — Vol. 45. — P. 574–588.
- [50] 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.
- [51] Kirkpatrick, S. Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories / S. Kirkpatrick // Phys. Rev. Lett. — 1971. — Vol. 27. — P. 1722–1725.
- [52] Челидзе, Т. Л. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем / Т. Л. Челидзе, А. И. Деревянко, О. Д. Куриленко. — Наукова думка, Київ, 1977.
- [53] Nan, C.-W. Conduction theory of ionic conductor containing dispersed second phase / C.-W. Nan // Acta Physica Sinica. — 1987. — Vol. 36. — P. 191–198.
- [54] 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. 99–106.

- [55] Nakamura, M. Conductivity for the site-percolation problem by an improved effective-medium theory / M. Nakamura // *Phys. Rev. B.* — 1984. — Vol. 29. — P. 3691–3693.
- [56] 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. 159–169.
- [57] Chettiar, U. Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere / U. Chettiar, N. Engheta // *Optics Express.* — 2012. — Vol. 20. — P. 22976–22986.
- [58] Wieczorek, W. Modifications of crystalline structure of peo polymer electrolytes with ceramic additives / W. Wieczorek, K. Such, H. Wyciślik, J. Płocharski // *Solid State Ionics.* — 1989. — Vol. 36. — P. 255–257.
- [59] Lakhtakia, A. Incremental Maxwell Garnett formalism for homogenizing particulate composite media / A. Lakhtakia // *Microw. Opt. Technol. Lett.* — 1998. — Vol. 17. — P. 276–279.
- [60] Michel, B. Incremental and differential Maxwell Garnett formalisms for bi-anisotropic composites / B. Michel, A. Lakhtakia, W.S. Weiglhofer, T.G. Mackay // *Composites Science and Technology.* — 2001. — Vol. 61. — P. 13–18.
- [61] 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. 781–795.
- [62] 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. 23–31.
- [63] 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.
- [64] 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, 9pp.
- [65] Cioranescu, D. Introduction to homogenization / D. Cioranescu, P. Donato. — Oxford university press, 1999.
 - [66] Jikov, V.V. Homogenization of differential operators and integral functionals / V.V. Jikov, S.M. Kozlov, O.A. Oleinik. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
 - [67] Bourret, R. C. Stochastically perturbed fields, with applications to wave propagation in random media / R. C. Bourret // Nuovo Cimento. — 1962. — Vol. 26. — P. 1–31.
 - [68] Ryzhov, Yu. A. Spacial dispersion of inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, V. V. Tamoikin, V. I. Tatarskii // Sov. Phys. JETP. — 1965. — Vol. 21. — P. 433–438.
 - [69] Ryzhov, Yu. A. Radiation and propagation of electromagnetic waves in randomly inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, Tamoikin // Radiophys. Quantum Electron. — 1970. — Vol. 13. — P. 273–300.
 - [70] Tsang, L. Scattering of electromagnetic waves from random media with strong permittivity fluctuations / L. Tsang, J. A. Kong // Radio Sci. — 1981. — Vol. 16. — P. 303–320.
 - [71] Zhuk, N. P. Strong-fluctuation theory for a mean electromagnetic field in a statistically homogeneous random medium with arbitrary anisotropy of electrical and statistical properties / N. P. Zhuk // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50. — P. 15636–15645.
 - [72] Michel, B. Strong-property-fluctuation theory for homogenizing chiral particulate composites / B. Michel, A. Lakhtakia // Phys. Rev. E. — 1995. — Vol. 51. — P. 5701–5707.
 - [73] Mackay, T. Strong-property-fluctuation theory for homogenization of bianisotropic composites: Formulation / T. Mackay, A. Lakhtakia, W. Weiglhofer // Phys. Rev. E. — 2000. — Vol. 62. — P. 6052–6064.
 - [74] 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, 9pp.
- [75] Dence, D. Probabilistic methods in applied mathematics / D. Dence, J.E. Spence; Ed. by A.T. Bharucha-Reid. — Academic Press, 1973. — Vol. 2.
- [76] Weiglhofer, W. Delta function identities and electromagnetic field singularities / W. Weiglhofer // *Am. J. Phys.* — 1989. — Vol. 57. — P. 455–456.
- [77] Weiglhofer, W. On Singularities of Dyadic Green Functions and Long Wavelength Scattering / W. Weiglhofer, A. Lakhtakia // *Electromagnetics.* — 1995. — Vol. 15. — P. 209–222.
- [78] Сушко, М.Я. О молекулярном рассеянии света кратности 1.5 / М.Я. Сушко // *ЖЭТФ.* — 2004. — Т. 126. — С. 1355–1361.
- [79] Sushko, M. Ya. Compact group approach to the analysis of dielectric and optical characteristics of finely dispersed systems and liquids / M. Ya. Sushko // *Journal of Physical Studies.* — 2009. — Vol. 13, no. 4. — P. 4708, 5pp.
- [80] Sushko, M. Ya. Experimental observation of triple correlations in fluids / M. Ya. Sushko // *Cond. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 16. — P. 13003, 12pp.
- [81] Bánhegyi, G. Comparison of electrical mixture rules for composites / G. Bánhegyi // *Colloid Polym. Sci.* — 1986. — Vol. 264. — P. 1030–1050.
- [82] *Broadband Dielectric Spectroscopy* / Ed. by F. Kremer, A. Schönhals. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.
- [83] Sillars, R. W. The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes / R. W. Sillars // *J. Inst. Electr. Eng.* — 1937. — Vol. 80. — P. 378–394.
- [84] 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. 5079–5088.

- [85] Wertheim, M. S. Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres / M. S. Wertheim // Phys. Rev. Lett. — 1963. — Vol. 10. — P. 321–323.
- [86] 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. 895–899.
- [87] Reiss, H. Statistical Mechanics of Rigid Spheres / H. Reiss, H. L. Frisch, J. L. Lebowitz // J. Chem. Phys. — 1959. — Vol. 31. — P. 369–380.
- [88] Rikvold, P. D-dimensional interpenetrable-sphere models of random two-phase media: Microstructure and an application to chromatography / P. Rikvold, G. Stell // J. Coll. and Int. Sci. — 1985. — Vol. 108. — P. 158–173.
- [89] Rotterreau, M. 3d Monte Carlo simulation of site-bond continuum percolation of spheres / M. Rotterreau, J. Gimel, T. Nicolai, D. Durand // Eur. Phys. J. E. — 2003. — Vol. 11. — P. 61–64.
- [90] Sushko, M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Cond. Matter Phys. — 2013. — Vol. 16. — P. 13401, 10pp.
- [91] 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, 14pp.
- [92] 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. 73–92.
- [93] Maier, J. On conductivity of polycrystalline materials / J. Maier // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1986. — Vol. 90. — P. 26–33.
- [94] Dudney, N. J. Enhanced ionic conduction in AgCl – Al₂O₃ composites induced by plastic deformation / N. J. Dudney // J. Am. Ceram. Soc. — 1987. — Vol. 70. — P. 65–68.

- [95] Dudney, N. J. Enhanced ionic conductivity composite electrolytes / N. J. Dudney // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1065–1072.
- [96] The Ionic Conductivity Profile of Thin Evaporated AgCl Films on a Planar Sapphire Substrate / S. Mühlherr, K. Läger, E. Schreck et al. // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1495–1505.
- [97] Phipps, J.B. Effect of composition and imperfections on ion transport in lithium iodine / J.B. Phipps, D.L. Johnson, D.H. Whitmore // Solid State Ionics. — 1981. — Vol. 5. — P. 393–396.
- [98] Atkinson, A. Surface and Interface Mass Transport in Ionic Materials / A. Atkinson // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1377–1387.
- [99] Wen, T. L. On the co-ionic conductivity in CaF_2 / T. L. Wen, R. A. Huggins, A. Rabenau, W. Weppner // Revue de Chimie Minérale. — 1983. — Vol. 20. — P. 643.
- [100] Dupree, R. NMR Studies of Lithium Iodide Based Solid Electrolytes / R. Dupree, J. R. Howells, A. Hooper, F. W. Poulsen // Solid State Ionics. — 1983. — Vol. 9/10. — P. 131–133.
- [101] 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. 538–545.
- [102] 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. 1963–1972.
- [103] Phipps, J. B. Ioin Transport in $\text{LiI} - \text{SiO}_2$ Composites / J. B. Phipps, D. H. Whitmore // Solid State Ionics. — 1983. — Vol. 9/10. — P. 123–130.
- [104] Schmidt, J.A. Interaction of AgI with $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ / J.A. Schmidt, J.C. Bazán, L. Vico // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 27. — P. 1–4.
- [105] Jiang, Sh. A theoretical model for composite electrolytes - I. Space charge layer as a cause for charge-carrier enhancement / Sh. Jiang, B. Jr. Wagner // J. Phys. Chem. Solids. — 1995. — Vol. 56. — P. 1101–1111.

- [106] Polymer electrolytes. Fundamentals and applications / Ed. by C. Sequeira, D. Santos. — Woodhead publishing, 2010.
- [107] Ferry, A. Ionic Interactions and Transport Properties in Methyl Terminated Poly(propylene glycol)(4000) Complexed with LiCF_3SO_3 / A. Ferry // J. Phys. Chem. B. — 1997. — Vol. 101. — P. 150–157.
- [108] Hou, W.-H. Studies on comb-like polymer electrolyte with a nitrile group / W.-H. Hou, Ch.-Yu. Chen // Electrochimica Acta. — 2004. — Vol. 49. — P. 2105–2112.
- [109] 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.
- [110] Tomylko, S. Two-step electrical percolation in nematic liquid crystal filled by multiwalled carbon nanotubes / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, N. Lebovka // Phys. Rev. E. — 2015. — Vol. 92. — P. 012502, 8pp.
- [111] 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. 1931–1939.
- [112] Konishi, Y. Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites / Y. Konishi, M. Cakmak // Polymer. — 2006. — Vol. 47. — P. 5371–5391.
- [113] Chen, I.-G. Electrical conductivity of random silver-potassium chloride composites / I.-G. Chen, W. Johnson // J. Mat. Sci. — 1986. — Vol. 21. — P. 3162–3166.
- [114] Tvarusko, A. The electric resistivity of AgO / A. Tvarusko // J. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 115. — P. 1105–1110.
- [115] Weick, G. Surface plasmon in metallic nanoparticles: renormalization effects due to electron-hole excitations / G. Weick, G.-L. Ingold, R.A. Jalabert, D. Weinmann // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 74. — P. 165421, 14pp.

- [116] Myroshnychenko, V. Possible manifestation of nonuniversality in some continuum percolation systems / V. Myroshnychenko, C. Brosseau // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2008. — Vol. 41. — P. 095401, 8pp.
- [117] Семенов, А.К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А.К. Семенов // Фізика аеродисперсних систем. — 2020. — Т. 58.
- [118] Chelidze, T. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review - I. Theoretical models / T. Chelidze, Y. Gueguen // Geophys. J. Int. — 1999. — Vol. 137. — P. 1–15.
- [119] Davis, B. W. Encyclopedia of Emulsion Technology: Basic Theory, Measurement, Applications / B. W. Davis; Ed. by P. Becher. — Marcel Dekker Inc., 1987. — Vol. 3.
- [120] 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. 4966–4973.
- [121] 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, 10pp.
- [122] Semenov, A.K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A.K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — P. 035045, 9pp.

Додаток А

Список публікацій здобувача та апробація результатів дисертації

Публікації в наукових журналах:

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

Тези доповідей на наукових конференціях:

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

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

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