УДК 535.3

Л. Г. Гречко, В. В. Мотрич, В. М. Огенко

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Предложены теоретические методы расчета эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей дисперсных систем различных типов: матричных дисперсных систем с наполнителями различной формы и природы, статистических смесей, плотноупакованных дисперсных систем. В длинноволновом и электростатическом приближениях проведен анализ влияния структуры системы, формы и концентрации включений, их электродинамических свойств на эффективные электродинамические параметры системы в целом.

Исследование электродинамических, теплофизических, упругих и других свойств макроскопических неоднородных сред представляет в настоящее время важную область современной физики. Особенно актуальны исследования электродинамических свойств неоднородных систем, где по количеству публикаций и полученных результатов можно выделить уже целый раздел электродинамики — электродинамику дисперсных систем. Основная задача при этом состоит в понимании связи между электродинамическими свойствами композиционных материалов их структурой. Под термином «композиционный материал» подразумевается гетерогенная смесь двух или более гомогенных фаз. По характеру распределения компонентов в таких материалах классифицируем их на слоистые материалы, матричные и статистические смеси. Предполагается, что в матричной смеси композит представляет собой матрицу, образующую непрерывную среду, в которой дискретно распределены не контактирующие между собой включения, причем обе фазы смеси (матрица и включения) неравноправны. Такие системы будем называть матричными дисперсными системами (МДС).

Статистические смеси характеризуются неупорядоченным распределением фаз. Здесь обе фазы равноправны. Форма частиц наполнителя в МДС и частиц фаз в статистической смеси может быть различной: цилиндры, эллипсоиды, пластины...

В дальнейшем будем предполагать, что рассматриваемые системы состоят из двух фаз и пустóты внутри отсутствуют или, если они и есть, то их можно включить в одну из фаз (обобщение на случай многофазных систем не представляет труда).

Установление связи между эффективной диэлектрической проницаемостью дисперсных систем и свойствами их основных частей составляет суть электродинамических теорий эффективной среды. Основные трудности во всех этих теоретических исследованиях связаны с вычислением средних значений напряженностей электромагнитного поля в различных частях дисперсных систем. Обычно при решении этих задач используются различного рода приближения (длинноволновое, электростатическое и т. д.).

Первая серьезная теория расчета эффективных электродинамических параметров дисперсных систем, разработанная Максвеллом-Гарнеттом [1], до сих пор остается одной из наиболее применимых. Появление новых теорий стимулировалось получением новых типов композиционных материалов. Первые теоретические работы по расчету электродинамических свойств дисперсных систем (диэлектрической и магнитной проницаемостей, проводимости) критически рассмотрены и суммированы ван Биком [2].

Новая волна исследований электродинамических свойств дисперсных систем [3—8] связана в основном с внедрением в практику материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Если в первых работах по расчету эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей дисперсных систем в большинстве случаев использовались уравнения электростатики, то в последних работах широко применяются методы, базирующиеся на общих уравнениях электродинамики в интегральной форме.

Аппарат интегральных уравнений в применении к задачам макроскопической электродинамики получил в настоящее время широкое распространение. Это связано с рядом существенных преимуществ перед традиционными методами решения краевых задач для уравнений Максвелла [9—21].

Остановимся на этом методе [10]. Пусть в безграничном пространстве, характеризуемом диэлектрической (ε_m) и магнитной (μ_m) проницаемостями, находится заданная система токов и зарядов, порождающая первичное (падающее) поле $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ и $\mathbf{H}_0(\mathbf{r})$ (временная зависимость $e^{-i\omega t}$), и N электрически нейтральных материальных тел с тензорами диэлектрической $(\hat{\varepsilon}_{(i)})$ и магнитной $(\hat{\mu}_{(i)})$ проницаемостей. Каждое из этих тел имеет объем $V_{(i)}$. Обозначим через $\mathbf{r}$ радиус-вектор любой точки, не принадлежащей ни одному из объемов $V_{(i)}$. Тогда из уравнений Максвелла с учетом граничных условий и принципа суперпозиции следует, что электромагнитное поле в точке $\mathbf{r}$ будет определяться следующими уравнениями:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N}\left\{(\operatorname{grad}\operatorname{div} + k_1^2)\vec{\Pi}_i^{\text{э}}(\mathbf{r}) + ik_1\sqrt{\frac{\mu_m}{\varepsilon_m}}\operatorname{rot}\Pi_i^{\text{м}}(\mathbf{r})\right\},$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N}\left\{(\operatorname{grad}\operatorname{div} + k_1^2)\vec{\Pi}_i^{\text{м}}(\mathbf{r}) + ik_1\sqrt{\frac{\varepsilon_m}{\mu_m}}\operatorname{rot}\vec{\Pi}_i^{\text{э}}(\mathbf{r})\right\}, \qquad (1)$$

где $k_1 = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_m\mu_m}$, а $\vec{\Pi}_i^{\text{э}}$ и $\vec{\Pi}_i^{\text{м}}$ — электрический и магнитный потенциалы Герца, которые полностью определены, если известны внутренние поля в каждом из рассеивающих тел в отдельности:

$$\vec{\Pi}_i^{\text{э}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi}\int_{V_{(i)}}\left(\frac{\hat{\varepsilon}_{(i)}}{\varepsilon_m} - \hat{I}\right)\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|)\,d\mathbf{r}_i,$$

$$\vec{\Pi}_i^{\text{м}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi}\int_{V_{(i)}}\left(\frac{\hat{\mu}_{(i)}}{\mu_m} - \hat{I}\right)\mathbf{H}(\mathbf{r}_i)f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|)\,d\mathbf{r}_i. \qquad (2)$$

Здесь

$$f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) = \frac{\exp\{-ik_1|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \qquad (3)$$

—функция Грина, удовлетворяющая скалярному уравнению

$$\Delta f + k_1^2 f = -4\pi\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \qquad (4)$$

Чтобы определить внутреннее поле в объеме $V_{(i)}$, необходимо рассмотреть (и решить!) $2N$ интегральных уравнений (1) для точек внутри объема $V_{(i)}$. Совместное решение этих уравнений и определяет внутреннее поле во всех телах, а значит, согласно (1) и полное поле во всех точках пространства.

Заметим, что падающее электромагнитное поле, порождаемое заданной системой токов и зарядов, согласно уравнениям Максвелла, может быть выражено только через заданное распределение токов:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \frac{i}{k_1 c}\sqrt{\frac{\mu_m}{\varepsilon_m}}(\operatorname{grad}\operatorname{div} + k_1^2)\int_{V_0}\mathbf{j}(\mathbf{r}')f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\,d\mathbf{r}',$$

$$\mathbf{H}_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{c}\operatorname{rot}\int_{V_0}\mathbf{j}(\mathbf{r}')f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\,d\mathbf{r}', \qquad (5)$$

где V_0 — объем, который занимают заданные токи плотности $\mathbf{j}(\mathbf{r})$. Если объем V_0 находится на бесконечности, то поля $\mathbf{E}_0$ и $\mathbf{H}_0$ вырождаются в плоскую волну ($\sim\exp\{i(\mathbf{k}_1\mathbf{r} - \omega t)\}$).

Система уравнений (1) может быть преобразована [11] в систему интегральных уравнений, содержащих лишь интегралы по поверхности рассеивающих тел. Эта система уравнений носит название уравнений Кирхгофа — Котлера и для поля рассеянных волн имеет вид

$$\mathbf{E}_{\text{расс}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{4\pi} \oint_{S_i} \{[[\mathbf{n}\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)] \operatorname{grad} f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|)] + (\mathbf{n}\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)) \operatorname{grad} f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) + ik_1\mu_m [\mathbf{n}\mathbf{H}(\mathbf{r}_i)] f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|)\}\, dS_i,$$

$$\mathbf{H}_{\text{расс}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{4\pi} \oint_{S_i} \{[[\mathbf{n}\mathbf{H}(\mathbf{r}_i)] \operatorname{grad} f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|)] + (\mathbf{n}\mathbf{H}(\mathbf{r}_i)) \operatorname{grad} f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|) - ik_1\varepsilon_m [\mathbf{n}\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)] f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|)\}\, dS_i, \tag{6}$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор внешней нормали к поверхности тела. Эти формулы оказываются полезными в тех случаях, когда поле на поверхности рассеивающего тела известно из каких-либо дополнительных соображений.

Иногда выражение (6) представляют в виде

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^{N} \oint_{S_i} \{f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)(\mathbf{n}\,\mathrm{grad}')\,\mathbf{E}(\mathbf{r}') - \mathbf{E}(\mathbf{r}')(\mathbf{n}\,\mathrm{grad}')\, f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\}\, dS_i', \tag{7}$$

и аналогично — выражение для $\mathbf{H}$. В уравнении (7) штрих означает дифференцирование по $\mathbf{r}'$, а интегрирование ведется по поверхности тела.

В работах [14—18] при решении системы интегральных уравнений (1) или (6) рассматриваются в основном вопросы рассеяния электромагнитных волн на одиночных материальных телах произвольной формы и конечной протяженности (размеры тел сравнимы с длиной волны падающего излучения), причем основное внимание уделяется изучению зависимости свойств рассеяной волны от геометрии и физико-химической природы рассеивающего тела, а также от особенностей падающей волны. Мы же будем интересоваться применением интегральных уравнений к нахождению эффективных диэлектрической ($\tilde{\varepsilon}$) и магнитной ($\tilde{\mu}$) проницаемостей дисперсных систем различного типа, а именно: статистических смесей, матричных дисперсных систем, шероховатых поверхностей, композиционных материалов с многослойными включениями... Работ по этому вопросу значительно меньше [18—24], и связано это с тем, что в этом случае необходимо решать вместо двух интегральных уравнений $2N$ уравнений (N — число неоднородностей в системе).

Остановимся вначале на вычислении эффективной диэлектрической проницаемости статистически-неоднородной среды, т. е. будем рассматривать электромагнитное излучение в среде, где диэлектрическая проницаемость является случайной функцией координат. Примером таких систем могут служить статистические смеси, плазма, турбулентная жидкость и т. д. В первых работах этот вопрос решался методом теории возмущений, а в работах [25—29] подобные задачи решались методами теории многократного рассеяния, заимствованной из квантовой теории поля [9]. Приведем схему такого расчета, базируясь на работе [27], для сильно анизотропных статистически неоднородных сред [11]. В этом случае из первого уравнения (1) для электрического поля (среда немагнитная) в случае среды с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{ik}(\mathbf{r})$ (суммирование в (1) по N отсутствует, так как $\varepsilon(\mathbf{r})$ рассматривается как случайная функция координат), имеем

$$E_i = E_i^0 + k_0^2 \int G_{in}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\,[\varepsilon_{nk}(\mathbf{r}') - \varepsilon_{nk}^{(0)}]\, E_k(\mathbf{r}')\, d\mathbf{r}', \tag{8}$$

где $k_0 = \omega/c$, $\varepsilon_{nk}^{(0)}$ — тензор диэлектрической проницаемости (подлежащий определению!) вспомогательной среды, а $G_{in}^{(0)}$ — функция Грина, являющаяся решением уравнения

$$\Delta E_i^{(0)} - \frac{\partial^2 E_j^0}{\partial x_i \partial x_j} + k_0^2 \varepsilon_{ik}^{(0)} E_n^{(0)} = -n_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \tag{9}$$

2*

Это решение получено в [30] и имеет вид

$$G_{ik}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{2} e_{k\alpha\beta} e_{imn} D_{\alpha m} D_{\beta n} I_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \tag{10}$$

где e_{ijk} — антисимметричный единичный тензор ($e_{123} = 1$),

$$D_{\alpha m} = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_m} - \Delta\delta_{\alpha m} - k_0^2 \varepsilon_{\alpha m}^{(0)},$$

$$I_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{\Delta(\mathbf{k})} d\mathbf{k}, \tag{11}$$

$$\Delta(\mathbf{k}) = \det \| k^2 \delta_{ij} - k_i k_j - k_0^2 \varepsilon_{ij}^{(0)} \|.$$

Функция $G_{ik}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в изотропном случае переходит в (3). Известно [31], что функции вида (10) являются сингулярными и могут быть представлены в виде суммы сингулярной ($\overline{G}$) и регулярной ($\tilde{G}$) частей:

$$G_{ik}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overline{G}_{ik}^{(0)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \tilde{G}_{ik}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \tag{12}$$

Регулярную часть следует понимать в смысле $PG_{ik}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, где символ P указывает на интегрирование с $G_{ik}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в смысле главного значения.

Вычисление тензора $\overline{G}_{ik}^{(0)}$ нетрудно провести, используя (10) и методы теории обобщенных функций [31]. Приведем конечный результат (в системе координат, где тензор

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1^0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1^0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2^0 \end{pmatrix}$$

диагонален):

$$G_{ik}^{(0)} = \overline{G}_i^0 \delta_{ik}, \tag{13}$$

где

$$\overline{G}_1^0 = \overline{G}_{11}^0 = \overline{G}_{22}^{(0)} = \frac{1}{2k_0^2(\varepsilon_2^{(0)} - \varepsilon_1^{(0)})} \left[\frac{\varepsilon_2^{(0)}}{\sqrt{\varepsilon_1^{(0)}(\varepsilon_2^{(0)} - \varepsilon_1^{(0)})}} \times \right.$$

$$\left. \times \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\varepsilon_2^{(0)} - \varepsilon_1^{(0)}}{\varepsilon_1^{(0)}}} - 1 \right], \tag{14}$$

$$\overline{G}_3^{(0)} = \overline{G}_{33}^{(0)} = \frac{1}{k_0^2(\varepsilon_0^{(2)} - \varepsilon_1^{(0)})} \left[1 - \sqrt{\frac{\varepsilon_1^{(0)}}{\varepsilon_2^{(0)} - \varepsilon_1^{(0)}}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\varepsilon_2^{(0)} - \varepsilon_1^{(0)}}{\varepsilon_1^{(0)}}} \right].$$

В пределе $\varepsilon_1^{(0)} \to \varepsilon_2^{(0)} \equiv \varepsilon^{(0)}$

$$\overline{G}_1^{(0)} = \overline{C}_3^{(0)} = \frac{1}{3k_0^2 \varepsilon^{(0)}}. \tag{15}$$

Подставляя (13) в (8), находим

$$F_i = E_i^{(0)} + k_0^{(2)} \int \tilde{G}_{ik}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varkappa_{nm} F_m(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \tag{16}$$

где введено

$$F_i = \gamma_{ik} E_k; \quad \gamma_{ik} = \delta_{ik} + k_0^2 \overline{G}_{im}^{(0)} (\varepsilon_{mk} - \varepsilon_{mk}^{(0)});$$

$$\varkappa_{nm} = (\varepsilon_{nk} - \varepsilon_{nk}^{(0)}) \delta_{km}^{-1}. \tag{17}$$

Используя метод последовательных приближений, найдем решение уравнения (8). Показано [27], что наилучшая сходимость этого метода достигается при выполнении условия

$$\langle \varkappa_{nm} \rangle = 0, \tag{18}$$

т. е. считается, что величина $\varkappa_{nm}$ распределена по нормальному закону и ее первый момент равен нулю. Условие (18) определяет вспомогательный тензор $\varepsilon_{nm}^{(0)}$. В случае изотропной двухкомпонентной статистической смеси из (18) следует

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^{(0)}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon^{(0)}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon^{(0)}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon^{(0)}} = 0, \tag{19}$$

т. е. уравнение среднего поля для определения эффективной диэлектрической проницаемости двухкомпонентной статистической смеси [2]. Здесь ε_1 и ε_2 — диэлектрические проницаемости компонент, а f_1 и f_2 — их концентрации (в общем случае $f_1 + f_2 = 1$).

Рассмотрим решение уравнения (8), записав его в более компактном виде:

$$F_i = E_i^{(0)} + \Lambda_{ij}\varkappa_{jk}F_k, \tag{20}$$

где $\Lambda_{ij} = k_0^2\tilde{G}_{ij}^{(0)}$, по повторяющимся индексам ведется суммирование, а везде, где стоит функция Λ_{ij} (**r**, **r**′), идет интегрирование по **r**′. Отнимая от (20) его усредненное значение

$$\langle F_i\rangle = E_i^{(0)} + \langle \Lambda_{ij}\varkappa_{jk}F_k\rangle$$

и используя в качестве начального приближения $F_i^{(0)} = \langle F_i\rangle = E_i^{(0)}$, получаем ряд для вычисления F_i:

$$F_i = \left[\sum_{n=0}^{\infty} (\hat{\Lambda}\hat{\varkappa})^n\right]_{ij}\left[\left\langle \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{\Lambda}\hat{\varkappa})^n \right\rangle\right]_{jk}^{-1} \langle F_k\rangle, \tag{21}$$

где $\hat{\Lambda}$ и $\hat{\varkappa}$ — тензоры Λ_{ij} и $\varkappa_{ij}$.

Определяя эффективное значение $\tilde{\varkappa}_{ij}$ как

$$\langle \varkappa_{ik}F_k\rangle = \tilde{\varkappa}_{ik}\langle F_k\rangle, \tag{22}$$

из (21) находим

$$\tilde{\varkappa}_{ik} = \left\langle \hat{\varkappa}\sum_{n=0}^{\infty} (\hat{\Lambda}\hat{\varkappa})^n \right\rangle_{ij} \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{\Lambda}\hat{\varkappa})^n \right\rangle_{jk}^{-1}. \tag{23}$$

С точностью до членов третьего порядка по $\varkappa$ из (23) получаем

$$\tilde{\varkappa}_{ik} = \langle \varkappa_{ik}\rangle + \langle \varkappa'_{ij}\Lambda_{jl}\varkappa'_{lk}\rangle + \langle \varkappa'_{ij}\Lambda_{jl}\varkappa'_{ln}\Lambda_{ln}\varkappa'_{nk}\rangle, \tag{24}$$

где $\varkappa'_{ij} = \varkappa_{ij} - \langle \varkappa_{ij}\rangle$.

В случае $\langle \varkappa_{ij}\rangle = 0$, как уже отмечалось, ряд (24) сходится наилучшим образом и

$$\tilde{\varkappa}_{ik} = \langle \varkappa_{ij}\Lambda_{jl}\varkappa_{lk}\rangle + \langle \varkappa_{ij}\Lambda_{jl}\varkappa_{ln}\Lambda_{ln}\varkappa_{nk}\rangle. \tag{25}$$

Отметим, что вычисление каждого члена в (25) требует знания корреляционных функций соответствующих порядков по $\varkappa$. Действительно, первый член в (25) в развернутом виде можно представить следующим образом:

$$\langle \varkappa_{ij}\Lambda_{jl}\varkappa_{lk}\rangle = k_0^2\int \tilde{G}_{jl}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\langle \varkappa_{ij}(\mathbf{r})\varkappa_{lk}(\mathbf{r}')\rangle\, d\mathbf{r}',$$

где выражение $\langle \varkappa_{ij}(\mathbf{r})\varkappa_{lk}(\mathbf{r}')\rangle = K_{ijlk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — парная корреляционная функция для случайной величины $\varkappa$.

Поскольку

$$\varkappa_{ij}F_j = (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0)E_j, \tag{26}$$

то с учетом (17) имеем

$$\begin{gathered}\langle F_i\rangle = \delta_{ij}\langle E_j\rangle + k_0^2\tilde{G}_{im}^{(0)}(\tilde{\varepsilon}_{mj} - \varepsilon_{mj}^{(0)})\langle E_j\rangle,\\ \langle \varkappa_{ij}F_j\rangle \equiv \tilde{\varkappa}_{ij}\langle F_j\rangle = (\tilde{\varepsilon}_{ij} - \varepsilon_{ij}^{(0)})\langle E_j\rangle.\end{gathered} \tag{27}$$

Из этих двух уравнений находим

$$\tilde{\varkappa}_{ij}\{\delta_{jk} + k_0^2\tilde{G}_{jl}^{(0)}[\tilde{\varepsilon}_{lk} - \varepsilon_{lk}^{(0)}]\} = \tilde{\varepsilon}_{ik} - \varepsilon_{ik}^{(0)}. \tag{28}$$

Разрешая (28) относительно $\tilde{\varepsilon}_{ij}$, получаем

$$\tilde{\varepsilon}_{ij} = \varepsilon_{ij}^{(0)} + G_{ik}^{-1}\tilde{\varkappa}_{kj}, \tag{29}$$

где G_{ik}^{-1} — тензор, обратный тензору

$$G_{ik} = \delta_{ik} - k_0^2\tilde{\varkappa}_{ij}\overline{G}_{jk}^{(0)}. \tag{30}$$

Формулы (14), (23) и (29) полностью решают задачу вычисления эффективной диэлектрической проницаемости статистически-неоднородной среды.

Рассмотрим теперь случай матричной дисперсной системы. Пусть однородный диэлектрик объема V состоит из матрицы с диэлектрической проницаемостью ε_m и включений в форме случайно-ориентированных эллипсоидов с диэлектрической проницаемостью ε. Задачу будем решать методом, аналогичным методу работы [32].

Предположим, что диэлектрик помещен во внешнее однородное электрическое поле напряженности $\mathbf{E}_0$. Отклик системы на приложенное поле выражается через вектор поляризации $\mathbf{P}$. В линейном приближении имеем

$$\mathbf{P} = \chi_1\mathbf{E}_0, \tag{31}$$

где χ_1 — функция, которая зависит от формы образца и может быть связана со структурными характеристиками образца.

Экспериментально измеряемой величиной является функция отклика $\mathbf{P}$ на макроскопическое (максвелловское) поле:

$$\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}_m, \tag{32}$$

где χ — восприимчивость системы, которая не зависит от формы образца, является одной из его материальных характеристик и связана известным соотношением с эффективной диэлектрической проницаемостью:

$$\tilde{\varepsilon} = (1 + 4\pi\chi)\,\varepsilon_m. \tag{33}$$

Для нахождения связи между измеряемой макроскопической величиной χ и χ_1 необходимо оценить, как соотносятся между собой $\mathbf{E}_0$ и $\mathbf{E}_m$. По смыслу $\mathbf{E}_m$ есть среднее значение напряженностей полей всех источников, которые сами находятся во вешнем поле $\mathbf{E}_0$.

В линейном приближении по $\mathbf{E}_0$ можно положить

$$\mathbf{E}_m = \chi_2\mathbf{E}_0, \tag{34}$$

где вид функции χ_2 зависит от формы образца.

Нас интересуют не сами функции χ_1 и χ_2, а их отношение $\chi_1/\chi_2 = \chi$, которое, как указывалось выше, не зависит от формы образца. Тогда естественно выбрать форму такой, чтобы облегчить решение задачи. Возьмем образец в виде случайно-ориентированного эллипсоида вращения (коэффициенты деполяризации L [33]). Тогда

$$\mathbf{E}_m = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + \overline{L}\,(\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m)}\mathbf{E}_0, \tag{35}$$

где $\overline{L}$ — среднее значение коэффициента деполяризации, определяемое из соотношения

$$\frac{1}{3}\left\{\frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_1(\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m)} + \frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_2(\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m)} + \frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_3(\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m)}\right\} = \frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + \overline{L}\,(\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m)}, \tag{36}$$

где L_1, L_2, L_3 выбраны такими же, как и для включений.

Вводя мгновенное значение дипольного момента $\mathbf{P}$ единицы объема

$$\mathbf{P}(1, \ldots, N) = a(1, \ldots, N)\,\mathbf{E}_0$$

и усредняя (32), находим

$$\frac{\tilde{\varepsilon}-\varepsilon_m}{\varepsilon_m+\overline{L}(\tilde{\varepsilon}-\varepsilon_m)}=\langle a(1, \ldots, N)\rangle\frac{4\pi}{3V}. \tag{37}$$

Здесь $a(1, \ldots, N)$ — мгновенное значение поляризуемости системы; числа $1, \ldots, N$ нумеруют совокупности координат центра тежести и углов Эйлера, характеризующих положения включений, а скобки $\langle \ldots \rangle$ означают усреднение по функциям распределения групп частиц [34, 35]. Определим эти функции так, чтобы выражение

$$F_s(1, \ldots, s)\frac{d(1)\ldots d(s)}{(VV^*)^s}=F_s(\mathbf{r}_1, \ldots$$

$$\ldots, \mathbf{r}_s, \boldsymbol{\omega}_1, \ldots, \boldsymbol{\omega}_s)\frac{d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_s}{V^s}\frac{d\boldsymbol{\omega}_1\ldots d\boldsymbol{\omega}_s}{(V^*)^s} \tag{38}$$

было равно вероятности обнаружить группу из s частиц возле точек $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots$ $\ldots, \mathbf{r}_s$ с ориентациями, близкими к $\boldsymbol{\omega}_1, \ldots, \boldsymbol{\omega}_s$, где $\boldsymbol{\omega}_i$ — набор трех углов Эйлера i-частицы, V^* — «объем» ориентации одной частицы. Для однородных и изотропных систем функции F_s зависят от относительного положения частиц и их ориентаций. Будем в дальнейшем предполагать, что

$$F_s(1, 2, \ldots, s)=g_s(1, 2, \ldots, s-1), \tag{39}$$

считая одно из включений расположенным в начале координат и «нулевой ориентации», поэтому $F_1=1$, $F_2=g(1)$, $F_3=g(1, 2)$.

Представим теперь последовательность симметричных $a(1, \ldots, N)$ в виде разложения на неприводимые вклады [35]:

$$\begin{gathered}a(1)=\alpha(1);\\ a(1, 2)=\alpha(1)+\alpha(2)+\alpha(1, 2); \qquad (40)\\ a(1, 2, 3)=\alpha(1)+\alpha(2)+\alpha(3)+\alpha(1, 2)+\alpha(1, 3)+\alpha(2, 3)+\alpha(1, 2, 3);\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{gathered}$$

В общем случае

$$a(1, \ldots, N)=\sum_{i=1}^{N}\alpha(i)+\sum_{i>j}^{N}\alpha(i, j)+\sum_{i>j>k}^{N}\alpha(i, j, k)+\cdots \tag{41}$$

Каждая из функций $\alpha(1, \ldots, s)$ с $s \geqslant 2$ обращается в нуль, если хотя бы одна частица из группы удаляется на бесконечность.

Обратные к (40) соотношения имеют вид [35]

$$\begin{gathered}\alpha(1)=a(1);\\ \alpha(1, 2)=a(1, 2)-a(1)-a(2); \qquad (42)\\ \alpha(1, 2, 3)=a(1, 2, 3)-a(1, 2)-a(2, 3)-a(1, 3)+a(1)+a(2)+a(3);\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{gathered}$$

Подставляя (41) в (37) с учетом (39), находим

$$\frac{\tilde{\varepsilon}-\varepsilon_m}{\varepsilon_m+\overline{L}(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\varepsilon}_m)}=4\pi\sum_{s=1}^{\infty}\frac{n^s}{s!}\oint\ldots_{(s)}\oint\frac{d\omega_1\ldots d\omega_s}{\Omega^s}\times$$

$$\times\int\ldots_{(s-1)}\int\alpha(1, \ldots s)\,g_s(1, \ldots, s-1)\,d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_{s-1}, \tag{43}$$

где $n=\lim\limits_{\substack{N\to\infty\\ V\to\infty}}\frac{N}{V}$ — концентрация включений, а $\Omega=\frac{V^*}{V}$.

Ряд правой части (43) является рядом по рангам корреляций, но не концентраций, так как функции $g_s(1, \ldots, s-1)$ сами не зависят от концентрации.

Иногда (43) записывают в виде

$$\frac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon_m+\bar{L}(\tilde{\varepsilon}-\varepsilon_m)}=4\pi\sum_{s=1}^{\infty}\frac{n^s}{s!}\int\underset{(s-1)}{\dots}\int\overline{\alpha(1,\ \dots,\ s)\,g_s(1,\ \dots,\ s-1)}\times$$
$$\times\,d\mathbf{r}_1\ \dots\ d\mathbf{r}_{s-1},\tag{44}$$

где

$$\overline{\alpha(1,\dots,s)\,g_s(1,\dots,s-1)}=\oint\underset{(s)}{\dots}\oint\frac{d\omega_1\ \dots\ d\omega_s}{\Omega^s}\,\alpha(1,\ \dots,\ s)\times$$
$$\times\,g_s(1,\ \dots,\ s-1).$$

В случае шаров ($L=1/3$) первые два члена разложения в (44) имеют вид

$$\frac{\tilde{\varepsilon}-\varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon}+2\varepsilon_m}=4\pi\left[na_1+\frac{n^2}{2}\int_0^{\infty}[a_2(r)-2a_1]\,g(r)\,4\pi r^2dr\right]+\ \cdots,$$

где $a(1)\to a_1$, $a(1,\ 2)\to a_2$.

Аналогичное разложение получено в работе [32]. Отметим, что для нахождения $a(1)$, $a(1,2)$, $a(1,\ 2,\ 3)$ и т. д. необходимо решать задачу о поведении одного, двух, трех и т. д. случайно-ориентированных эллипсоидов во внешнем поле $\mathbf{E}_0$ (задача двух шаров в поле $\mathbf{E}_0$ решена в [32]). Если в (44) ограничиться в правой части первым членом и использовать выражение для поляризуемости эллипсоида [8], то из (44) получим формулу Максвелла-Гарнетта [1]. Таким образом, формулы (43) или (44), в принципе, решают задачу вычисления $\tilde{\varepsilon}$ МДС в виде разложения в ряд по рангам корреляций; причем на каждом k-м этапе надо решать задачу о совместном поведении k включений в поле $\mathbf{E}_0$.

Применим теперь непосредственно (см. [12]) уравнения (1) для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon}$ матричной дисперсной системы, состоящей из матрицы с диэлектрической проницаемостью ε_m с включениями произвольной формы с тензором диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}_k(\Omega)$ (Ω_k — три угла Эйлера, задающие ориентацию k-го включения в лабораторной системе координат). Определим эффективную диэлектрическую проницаемость такой системы следующим образом:

$$\langle\hat{\varepsilon}\mathbf{E}\rangle=\hat{\tilde{\varepsilon}}\,\langle\mathbf{E}\rangle,\tag{45}$$

где $\langle\dots\rangle=\frac{1}{V}\int\dots dV$, и интегрирование ведется по физически малому объему, содержащему достаточно большое число включений. Решение задач проведем в длинноволновом приближении ($\lambda_m\gg a$, λ_m — длина волны излучения в матрице; a — характерный размер включений); $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ — зависящая от координат точки диэлектрическая проницаемость среды, которую можно представить в виде

$$\hat{\varepsilon}=\hat{I}\varepsilon_m+(\hat{\varepsilon}_k-\hat{I}\varepsilon_m)\,\varphi^{(k)}(\mathbf{r}),\tag{46}$$

где

$$\varphi^{(k)}(\mathbf{r})=\begin{cases}1, & \mathbf{r}\in V_k;\\ 0, & \mathbf{r}\bar{\in} V_k;\end{cases}\qquad \hat{I}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}.$$

Здесь V_k — объем k-го включения.

После подстановки (46) в (45) получим

$$\langle\hat{\varepsilon}\mathbf{E}\rangle=\frac{1}{V}\left[\int\limits_{V_m}\varepsilon_m\mathbf{E}d\mathbf{r}+\sum_k\int\limits_{V_k}\hat{\varepsilon}_kE_kd\mathbf{r}_k\right]=\frac{V_m}{V}\left[\frac{1}{V_m}\int\limits_{V_m}\varepsilon_m\mathbf{E}d\mathbf{r}\right]+$$
$$+\sum_k\frac{V_k}{V}\frac{1}{V_k}\int\limits_{V_k}\hat{\varepsilon}_kE_kd\mathbf{r}_k=(1-f)\,\varepsilon_m\langle\mathbf{E}_m\rangle+\sum_k f_k\hat{\varepsilon}_k\langle\mathbf{E}_k\rangle;\tag{47}$$

$$\langle \mathbf{E} \rangle = (1-f)\langle \mathbf{E}_m \rangle + \sum_k f_k \langle \mathbf{E}_k \rangle;$$

$$(1-f)\varepsilon_m \langle \mathbf{E}_m \rangle + \sum_k f_k \hat{\varepsilon}_k \langle \mathbf{E}_k \rangle = \hat{\bar{\varepsilon}} \left[(1-f)\langle \mathbf{E}_m \rangle + \sum_k f_k \langle \mathbf{E}_k \rangle \right];$$

$$(1-f)(\hat{I}\varepsilon_m - \hat{\bar{\varepsilon}})\langle \mathbf{E}_m \rangle = \sum_k f_k (\hat{\bar{\varepsilon}} - \hat{\varepsilon}_k)\langle \mathbf{E}_k \rangle.$$

Таким образом, из (47) видно, что для нахождения эффективной диэлектрической проницаемости $\hat{\bar{\varepsilon}}$ нужно знать связь между средним полем в k-м включении $\langle \mathbf{E}_k \rangle$ и средним полем $\langle \mathbf{E}_m \rangle$ в части матрицы, не содержащей включения. Если такую связь удастся получить в виде

$$\langle \mathbf{E}_k \rangle = \hat{T}_k \langle \mathbf{E}_m \rangle,$$

то для $\hat{\bar{\varepsilon}}$ получим уравнение

$$(1-f)(\hat{I}\varepsilon_m - \hat{\bar{\varepsilon}}) = \sum_k f_k (\hat{\bar{\varepsilon}} - \hat{\varepsilon}_k)\hat{T}_k,$$

или

$$(1-f)\hat{\bar{\varepsilon}} + \sum_k f_k \hat{\bar{\varepsilon}} \hat{T}_k = (1-f)\hat{I}\varepsilon_m + \sum_k f_k \hat{\varepsilon}_k \hat{T}_k,$$

$$\hat{\bar{\varepsilon}} = \left[(1-f)\hat{I}\varepsilon_m + \sum_k f_k \hat{\varepsilon}_k \hat{T}_k \right] \left[\hat{I}(1-f) + \sum_k f_k \hat{T}_k \right]^{-1}, \tag{48}$$

где $[\ldots]^{-1}$ обозначает тензор, обратный $[\ldots]$.

Суммирование в (48) включает в себя все характеристики частицы: форму, ориентацию и объем. Если выбрать частицы в форме эллипсоидов и предположить, что $\langle \mathbf{E}_k \rangle$ и $\langle \mathbf{E}_m \rangle$ связаны тем же соотношением, что и в изолированном эллипсоиде в однородном поле (электростатическое приближение) [18], то тензор $\hat{T}_k$ в собственной системе координат эллипсоида можно представить в виде

$$T_k^{ij} = \frac{\bar{\varepsilon}\delta_{ij}}{\bar{\varepsilon} + L_i(\hat{\varepsilon}_k - \bar{\varepsilon})}; \quad i = 1, 2, 3, \tag{49}$$

где $\hat{\varepsilon}_k \equiv \hat{\varepsilon}$ (одинаковые частицы), а L_j и $\bar{\varepsilon}$ определены следующим образом. Коэффициенты L_j деполяризации эллипсоида ($L_1 + L_2 + L_3 = 1$) определяются выражением

$$L_j = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_j^2 + q) f(q)},$$

где $f(q) = [(a_1^2 + q)(a_3^2 + q)(a_2^2 + q)]^{1/2}$, и протабулированы в [33].

При малых степенях заполнения f ($f = NV_0$, где N — концентрация включений, а V_0 — объем включения) $\bar{\varepsilon}$ в (49) можно положить равным ε_m (приближение Максвелла-Гарнетта [1]). При более высоких концентрациях включений эффекты возмущения от окружающих частиц играют важную роль и их необходимо учитывать. Один из методов состоит в том, чтобы использовать приближение среднего поля [34], в котором предполагается, что каждая частица окружена средой с диэлектрической проницаемостью $\hat{\bar{\varepsilon}}$. Учитывая, что компоненты тензора $\hat{T}_k$ в лабораторной системе связаны с его компонентами в собственной системе координат через матрицу поворота a [36]

$$T_{ij} = a_{ik} a_{kn} T_{nj}, \tag{50}$$

где

$$a=\begin{pmatrix}\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\sin\alpha\sin\gamma; & -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma-\sin\alpha\cos\gamma; & \cos\alpha\sin\beta\\ \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma+\cos\alpha\sin\gamma; & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma+\cos\alpha\cos\gamma; & \sin\alpha\sin\beta\\ -\sin\beta\cos\gamma; & \sin\beta\sin\gamma; & \cos\beta\end{pmatrix}$$

(α, β, γ — углы Эйлера), а также то, что форма, ориентация и объем эллипсоидов не коррелируют между собой, из (48) для случайно-ориентированных эллипсоидов получаем

$$\hat{T}_k=\frac{1}{3}\int_0^1 dL_1\int_0^{L_2} dL_2 f(L_1,\ L_2)\left\{\frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}+L_1(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}+\frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}+L_2(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}+\right.$$
$$\left.+\frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}+(1-L_1-L_2)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}\right\}, \qquad (51)$$

где $f(L_1,\ L_2)$ — функция распределения эллипсоидов по форме. В случае, когда эллипсоиды имеют одинаковую форму, из (48) и (51) следует

$$\tilde{\varepsilon}=\frac{(1-f)\,\varepsilon_m+f\beta\varepsilon}{1-f+f\beta}, \qquad (52)$$

где $\beta=(1/3)(\beta_1+\beta_2+\beta_3)$, причем

$$\beta_i=\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m+L_i(\varepsilon-\varepsilon_m)}\ \text{при}\ \bar{\varepsilon}=\varepsilon_m$$

и

$$\beta_i=\frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{\varepsilon}+L_i(\tilde{\varepsilon}-\varepsilon_m)}\ \text{при}\ \bar{\varepsilon}=\tilde{\varepsilon}.$$

Формула (52) может быть обобщена на случай многокомпонентных дисперсных систем:

$$\tilde{\varepsilon}=\frac{(1-f)\,\varepsilon_m+\sum\limits_{j=1}^{n} f_j\varepsilon_j\beta_j}{1-f+\sum\limits_{j=1}^{n} f_j\beta_j}, \qquad (53)$$

где $f=\sum\limits_{j=1}^{a} f_j$, а n — число компонент включений в матрице.

Если все включения имеют сферическую форму, то из (52) получим

$$\tilde{\varepsilon}=\varepsilon_m\left\{1+\frac{3f\left(\dfrac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}\right)}{1-f\left(\dfrac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}\right)}\right\}. \qquad (54)$$

Формула (54) была впервые получена в [1].

В таблице, которая следует из соотношений (48) и (51), приведены значения $\tilde{\varepsilon}$ МДС при различных формах наполнителей (в скобках возле каждой формулы указан ее текстовый номер, ось $0z$ перпендикулярна поверхности дисперсной среды).

В случае малых f или $|\tilde{\varepsilon}-\varepsilon|/|\varepsilon|\ll 1$ в (60) — (64) возде можно пренебречь вторым слагаемым в знаменателе, и тогда, например, формула (60) переходит в известную формулу, полученную Д. Бруггеманом [37] и В. И. Оделевским [38] в теории среднего поля:

$$\frac{\varepsilon_m-\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_m+2\tilde{\varepsilon}}(1-f)+f\frac{\varepsilon-\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon+2\tilde{\varepsilon}}=0. \qquad (55)$$

Все формулы, приведенные в таблице, могут быть распространены и на случай многокомпонентных систем. Например, для дисперсных систем с

Значения $\tilde{\varepsilon}$ матричных дисперсных систем с наполнителями различной формы

Тип включения	Приближение малой концентрации ($\bar{\varepsilon} = \varepsilon_m$)	Самосогласованное приближение ($\bar{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}$)
Шары	$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + \dfrac{3f\varepsilon_m(\varepsilon - \varepsilon_m)}{(2\varepsilon_m + \varepsilon) - f(\varepsilon - \varepsilon_m)}$; (55)	$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + \dfrac{3f\tilde{\varepsilon}(\varepsilon - \varepsilon_m)}{(2\tilde{\varepsilon} + \varepsilon) - f(\varepsilon - \tilde{\varepsilon})}$; (60)
Случайно-ориентированные цилиндры	$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + \dfrac{f(5\varepsilon_m + \varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_m)}{3(\varepsilon_m + \varepsilon) - 2f(\varepsilon - \varepsilon_m)}$; (56)	$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + \dfrac{f(5\tilde{\varepsilon} + \varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_m)}{3(\tilde{\varepsilon} + \varepsilon) - 2f(\varepsilon - \tilde{\varepsilon})}$; (61)
Все цилиндры лежат в плоскости $0xy$ и случайно ориентированы	$\tilde{\varepsilon}_{zz} = \varepsilon_m + \dfrac{2f(\varepsilon - \varepsilon_m)\varepsilon_m}{(\varepsilon + \varepsilon_m) - f(\varepsilon - \varepsilon_m)}$; (57) $\tilde{\varepsilon}_{xx} = \tilde{\varepsilon}_{yy} = \varepsilon_m + \dfrac{2f(\varepsilon - \varepsilon_m)(\varepsilon + 3\varepsilon_m)}{(\varepsilon + \varepsilon_m) - f(\varepsilon - \varepsilon_m)}$;	$\tilde{\varepsilon}_{zz} = \varepsilon_m + \dfrac{2f\tilde{\varepsilon}_{zz}(\varepsilon - \varepsilon_m)}{(\varepsilon + \tilde{\varepsilon}_{zz}) - f(\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{zz})}$; (62) $\tilde{\varepsilon}_{xx} = \tilde{\varepsilon}_{yy} = \varepsilon_m + \dfrac{f(\varepsilon - \varepsilon_m)(\varepsilon + 3\tilde{\varepsilon}_{xx})}{(\varepsilon + \tilde{\varepsilon}_{xx}) - f(\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{xx})}$;
Цилиндры параллельны оси $0z$	$\tilde{\varepsilon}_{zz} = \varepsilon_m + (\varepsilon - \varepsilon_m)f$; (58) $\tilde{\varepsilon}_{xx} = \tilde{\varepsilon}_{yy} = \varepsilon_m + \dfrac{2f\varepsilon_m(\varepsilon - \varepsilon_m)}{(\varepsilon + \varepsilon_m) - f(\varepsilon - \varepsilon_m)}$;	$\tilde{\varepsilon}_{zz} = \varepsilon_m + (\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{zz})f$; (63) $\tilde{\varepsilon}_{xx} = \tilde{\varepsilon}_{yy} = \varepsilon_m + \dfrac{2f\tilde{\varepsilon}_{xx}(\varepsilon - \varepsilon_m)}{(\varepsilon + \tilde{\varepsilon}_{xx}) - f(\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{xx})}$;
Случайно-ориентированные диски	$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + \dfrac{f(\varepsilon - \varepsilon_m)(2\varepsilon + \varepsilon_m)}{3\varepsilon - f(\varepsilon - \varepsilon_m)}$; (59)	$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m + \dfrac{f(\varepsilon - \varepsilon_m)(2\varepsilon + \tilde{\varepsilon})}{3\varepsilon - f(\varepsilon - \tilde{\varepsilon})}$. (64)

включениями сферической формы (55) и (60) имеют вид

$$\frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} = \sum_{i=1}^{n} f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \tag{66}$$

—в приближении Максвелла-Гарнетта;

$$\sum_{i=1}^{n} f_i \frac{\varepsilon_i - \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_i + 2\tilde{\varepsilon}} = 0 \tag{67}$$

—в приближении среднего поля.

Вычислим $\tilde{\varepsilon}$ в общем виде, не используя предположения (49). Для нахождения зависимости $\langle \mathbf{E}_k \rangle$ от $\langle \mathbf{E}_m \rangle$ воспользуемся интегральной формой решения уравнений Максвелла (1):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 + \sum_k (\operatorname{grad}\operatorname{div} + k_1^2)\frac{1}{4\pi}\int\limits_{V_k} \frac{\hat{\varepsilon}_k - \hat{I}\varepsilon_m}{\varepsilon_m}\mathbf{E}(\mathbf{r}'_k) f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_k|)\, d\mathbf{r}'_k, \tag{68}$$

где

$$f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \exp\{-ik_1|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\}[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]^{-1}, \tag{69}$$

$$k_1 = \sqrt{\varepsilon_m}\,\frac{\omega}{c},$$

причем функция $f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ удовлетворяет следующему уравнению:

$$\Delta f + k_1^2 f = -4\pi\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \tag{70}$$

где $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ — дельта-функция Дирака.

Интегрируя (68) по физически малому объему матрицы, не содержащему включений, получаем

$$\langle \mathbf{E}_m\rangle = \langle \mathbf{E}_0\rangle_{V_m} + \frac{1}{4\pi}\sum_k \int\limits_{V_k} d\mathbf{r}_k' \mathbf{E}(\mathbf{r}_k') \int\limits_{V_m} d\mathbf{r}\,(\operatorname{grad}\operatorname{div} + k_1^2) \times$$

$$\times f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_k'|)\frac{\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_n \hat{I}}{\varepsilon_m}. \tag{71}$$

Рассмотрим входящую в (71) величину

$$G_{ij} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial x_j} + k_1^2\delta_{ij}\right) f(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|).$$

В силу определения G_{ij} она представляет собой симметричный по перестановке индексов тензор второго ранга. В общем случае величина

$$\langle \hat{C}_{ij}\rangle_{V_m} = \frac{1}{V_m}\int\limits_{V_m} d\mathbf{r}_m G_{ij}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_k')$$

зависит от $\mathbf{r}_k'$.

Для следа $\operatorname{Sp}\langle\hat{G}\rangle_{V_m}$ с учетом (69), а также того, что точка $\mathbf{r}_k'$ не принадлежит объему V_m, получаем

$$\operatorname{Sp}\langle\hat{G}\rangle_{V_m} = \frac{1}{V_m}\int\limits_{V_m} d\mathbf{r}_m(\Delta f + 3k_1^2 f) = 2k_1^2\int\limits_{V_m} d\mathbf{r}_m f =$$

$$= \{\tau = k\mathbf{r}_m'\} = \frac{1}{V_m} 2 \int\limits_{(k^3V_m)} d\tau_m \frac{\exp\{-i|\tau_m - \tau_k|\}}{|\tau_m - \tau_k|}. \tag{72}$$

Помещая начало координат в точку τ_k, а также учитывая, что длина волны много меньше характерного размера физически малого объема (длинноволновое приближение), имеем

$$\operatorname{Sp}\langle\hat{G}\rangle_{V_m} = \frac{1}{V_m} 2 \int\limits_{(k^3V_m)} d\tau \exp\{i\tau\}\,\tau \approx 8\pi/V_m. \tag{73}$$

При приближенной записи (73) учтено, что $(k^3V_m) \gg 1$ и область интегрирования заменена на бесконечную. Для бесконечной области очевидно, что $\langle\hat{G}\rangle_V \sim 1$, поэтому из (73) следует

$$\langle G_{ij}\rangle_{V_m} = \frac{8\pi}{3}\delta_{ij}.$$

Таким образом, окончательно имеем

$$\langle \mathbf{E}_m\rangle = \langle \mathbf{E}_0\rangle_{V_m} + \frac{2}{3}\sum_k \frac{\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m\hat{I}}{\varepsilon_m}\langle \mathbf{E}_k\rangle \frac{V_k}{V_m} = \langle \mathbf{E}_0\rangle_{V_m} +$$

$$+ \frac{2}{3}\sum_k \frac{(\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m\hat{I})}{\varepsilon_m}\frac{f_k}{(1-f_k)}\langle \mathbf{E}_k\rangle. \tag{74}$$

Проинтегрируем теперь (68) по объему k-го включения:

$$\langle \mathbf{E}_k\rangle = \langle \mathbf{E}_0\rangle_{V_k} + \sum_{k'\neq k}\frac{1}{4\pi}\int\limits_{V_k} d\mathbf{r}_k(\operatorname{grad}\operatorname{div}_{\mathbf{r}_k} + k_1^2)\times$$

$$\times\int\limits_{V_{k'}}\frac{\hat{\varepsilon}_{k'} - \varepsilon_m\hat{I}}{\varepsilon_m}\mathbf{E}(\mathbf{r}_{k'}') f(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}'|)\,d\mathbf{r}_{k'}' +$$

$$+ \frac{1}{4\pi}\int\limits_{V_k} d\mathbf{r}_k\,(\operatorname{grad}\ \operatorname{div}_{\vec{\mathbf{r}}_k} + k_1^2)\int\limits_{V_k}\frac{\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m\hat{I}}{\varepsilon_m}\mathbf{E}(\mathbf{r}_k) f(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}'|)\,d\mathbf{r}_k'. \tag{75}$$

В сумме по $k' \neq k$ можно оценить результат следующим образом. Рассмотрим одно из слагаемых, входящих в сумму

$$\int_{V_k} d\mathbf{r}_k (\mathrm{grad\,div} + k_1^2) f(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}'_{k'}|) \leqslant k_1^2 \int_{V_k} d\mathbf{r}_k \frac{1}{R} + \\ + \int_{V_k} \frac{1}{R^3}\, d\mathbf{r}_k \approx 0 + 0(V_k/\lambda^3). \qquad (76)$$

Здесь R — минимальное расстояние между двумя соседними включениями.

Таким образом, перепишем приближенно (75) в следующем виде:

$$\langle \mathbf{E}_k \rangle = \langle \mathbf{E}_0 \rangle_k + \frac{1}{4\pi} \int_{V_k} \hat{G}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}'_k) \frac{(\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m \hat{I})}{\varepsilon_m} \mathbf{E}(\mathbf{r}'_k)\, d\mathbf{r}'_k. \qquad (77)$$

Оценим величину

$$\int_{V_k} d\mathbf{r}'_k\, G(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}'_k).$$

Поскольку $\mathbf{r}_k$ и $\mathbf{r}'_k$ принадлежат одному и тому же объему V_k, то $\hat{G}$ — особенность типа δ-функции. Если оставить только эту особенность, то после изменения порядка интегрирования по $\mathbf{r}_k$ и $\mathbf{r}'_k$ получим

$$\langle \mathbf{E}_k \rangle = \langle \mathbf{E}_0 \rangle_k + \frac{1}{4\pi} \langle \hat{\hat{G}} \rangle \frac{(\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m \hat{I})}{\varepsilon_m} \langle \mathbf{E}_k \rangle. \qquad (78)$$

Здесь $\langle \hat{\hat{G}} \rangle$ — часть $\langle \hat{G} \rangle$, содержащая лишь δ-образную особенность.

Найдем $\mathrm{Sp}\, \langle \hat{\hat{G}} \rangle$. Для этого разобьем область V_k на сферу $\tilde{V}_k$ с центром в $\mathbf{r}'_k$ и оставшуюся часть. С учетом (48) получим

$$\mathrm{Sp}\, \langle \hat{\hat{G}} \rangle = -4\pi + 2k_1^2 \left(\int_{\tilde{V}_k} \frac{e^{ikr}}{r}\, d\mathbf{r} \right) + 2k_1^2 \int_{V_k - \tilde{V}_k} f(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}'_k|)\, d\mathbf{r}_k. \qquad (79)$$

Вклад обоих интегралов пропорционален V_k/λ^3, т. е. пренебрежимо мал. Следовательно, $\mathrm{Sp}\, \langle \hat{\hat{G}} \rangle \approx -4\pi$.

Отметим, что на основе выражений (78), (74) и (47) можно получить уравнение для эффективной диэлектрической проницаемости. Действительно, из (78) имеем

$$\langle \mathbf{E}_k \rangle = \left(1 - \frac{1}{4\pi} \langle \hat{\hat{G}} \rangle \frac{\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m \hat{I}}{\varepsilon_m} \right)^{-1} \langle \mathbf{E}_0 \rangle_k, \qquad (80)$$

а из (74)—

$$\langle \mathbf{E}_m \rangle = \langle \mathbf{E}_0 \rangle + \frac{2}{3} \sum_k \frac{(\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m \hat{I})}{\varepsilon_m} \frac{f_k}{(1 - f_k)} \left(1 - \frac{1}{4\pi} \langle \hat{\hat{G}} \rangle \frac{(\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m \hat{I})}{\varepsilon_m} \langle \mathbf{E}_0 \rangle \right) \qquad (81)$$

и соответственно $\hat{\hat{\varepsilon}}$ находится из уравнения

$$(1 - f)(\hat{I}\varepsilon_m - \hat{\hat{\varepsilon}}) \left[1 + \frac{2}{3} \sum_k \left(\frac{(\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m \hat{I})}{\varepsilon_m} \frac{f_k}{(1 - f_k)} \right) \left(1 - \frac{1}{4\pi} \langle \hat{\hat{G}} \rangle \times \right.\right. \\ \left.\left. \times \frac{(\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m \hat{I})}{\varepsilon_m} \right)^{-1} \right] = \sum_k f_k (\hat{\hat{\varepsilon}} - \varepsilon_k) \left(1 - \frac{1}{4\pi} \langle \hat{\hat{G}} \rangle \frac{(\hat{\varepsilon}_k - \varepsilon_m \hat{I})}{\varepsilon_m} \right)^{-1}. \qquad (82)$$

Корректный расчет эффективных электродинамических параметров МДС можно провести лишь в рамках теории многократного рассеяния волн [9]. Остановимся на одном из вариантов такого расчета, который позволяет рассчитать $\hat{\varepsilon}$ при больших степенях заполнения, в частности для решеток [10—12].

Рассмотрим МДС, состоящую из матрицы с включениями сферической формы радиуса a, расположенными в узлах решетки, например кубической с периодом b. В этом случае задача нахождения электромагнитного поля сводится к решению следующей системы уравнений Максвелла:

$$\operatorname{rot}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{H}-\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\varepsilon(\mathbf{r})\,\mu(\mathbf{r})\,\mathbf{H}(\mathbf{r})-\varepsilon^{-1}(\mathbf{r})\operatorname{grad}\varepsilon(\mathbf{r})\cdot\operatorname{rot}\mathbf{H}(\mathbf{r}))=0; \qquad (83)$$

где $$\operatorname{rot}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{E}-\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\varepsilon(\mathbf{r})\,\mu(\mathbf{r})\,\mathbf{E}(\mathbf{r})-\mu^{-1}(\mathbf{r})(\operatorname{grad}\mu(\mathbf{r})\operatorname{rot}\mathbf{E}(\mathbf{r}))=0,$$

$$\varepsilon(\omega)=\begin{cases}\varepsilon_m(\omega), & \mathbf{r}\ \text{в матрице};\\ \varepsilon(\omega,(\mathbf{r}-\mathbf{R}_s)), & \mathbf{r}\ \text{в}\ \mathbf{R}_s\text{-й сфере}.\end{cases} \qquad (84)$$

И аналогично — для $\mu(\omega)$.

Первое уравнение (83) с учетом периодического расположения включений [39] может быть преобразовано в интегральное уравнение для $\mathbf{H}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{r}$ изменяется в области одной элементарной ячейки. В этом случае, например, для напряженности магнитного поля имеем

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}')=e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}\mathbf{H}_k(\mathbf{r}+\mathbf{R}_s)=-\int_s ds\,\{(\mathbf{n}\operatorname{grad}G_{\mathbf{k},\varkappa}(\mathbf{r}',\mathbf{r}))\,\mathbf{H}(\mathbf{r}')-$$

$$-G_{\mathbf{k},\varkappa}(\mathbf{r}',\mathbf{r})(\mathbf{n}\operatorname{grad}\mathbf{H}(\mathbf{r}))\}, \qquad (85)$$

где $\varkappa\equiv\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_m\mu_m}$; ε_m и μ_m — диэлектрическая и магнитная проницаемости матрицы соответственно; а поверхность S состоит из границ ячейки и поверхности, сдвинутой на ε ($\varepsilon\to 0$) от поверхности сферического включения. В качестве $\mathbf{n}$ выбрана внешняя (внутренняя) нормаль к границам ячейки (сферы).

Появившаяся в (85) функция Грина имеет вид

$$G_{\mathbf{k},\varkappa}(\mathbf{r}',\mathbf{r})=\frac{1}{4\pi}\sum_s\frac{\exp\{i\varkappa\,|\mathbf{r}'-\mathbf{r}-\mathbf{R}_s|\}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}-\mathbf{R}_s|}e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_s}. \qquad (86)$$

Вектор $\mathbf{k}$ в (85) и (86) представляет собой блоховский волновой вектор, который, как будет видно ниже, является эффективным волновым вектором распространения электромагнитной волны в МДС.

Входившая в (85) величина $\mathbf{H}_k(\mathbf{k},\mathbf{r})$ является периодической:

$$\mathbf{H}_k(\mathbf{k},\mathbf{r})=\mathbf{H}_k(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{R}_s). \qquad (87)$$

Отметим, что теорема Блоха (соотношения (85) и (87)) справедлива и для диссипативных систем, а $\mathbf{k}$ — в общем случае комплексная величина.

Перейдем от интегрального уравнения (85) к бесконечной системе матричных уравнений, разложив поля $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ по мультиполям [40]:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r})=\mathbf{H}_E(\mathbf{r})-\frac{ic}{\omega\mu}\operatorname{rot}\mathbf{E}_H(\mathbf{r}), \qquad (88)$$

$$\mathbf{H}_E(\mathbf{r})=\sum_{l,m}A^E_{lm}f^E_l(r)\,\hat{L}Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}});\quad \hat{L}=i\,[\mathbf{r}\operatorname{grad}],$$

где $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ — сферические гармоники ($\hat{\mathbf{r}}$ — единичный вектор в направлении $\mathbf{r}$, задан углами Θ_r и φ_r в сферической системе координат).

Отметим, что в уравнении для $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ надо заменить $\mathbf{H}\rightleftarrows\mathbf{E}$ и знак минус заменить на плюс. Слагаемые A^E_{lm} называются электрическими мультиполями (в уравнении для $\mathbf{E}$ — магнитными мультиполями).

Можно показать [40], что из (88)

$$\operatorname{div}\mathbf{B}=\operatorname{div}\mathbf{D}=0$$

и эти разложения удовлетворяют волновым уравнениям (83). Это приводит к тому, что функция $f^E_l(r)$ находится из уравнения

$$\left[\frac{\omega^2}{\varepsilon^2}\varepsilon\mu-\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dr}\left(\frac{d}{dr}+r\right)+\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r\right]f^E_l(r)=0. \qquad (89)$$

Уравнение для $f^H_l(r)$ получается заменой ε и $\mathbf{E}$ на μ и $\mathbf{H}$.

При $r' < r$ функция Грина (86) может быть разложена [36]:

$$G_{\mathbf{k},\varkappa} = \sum_{lm;\,l'm';\,L} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}') Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) \varkappa j_l(\varkappa \mathbf{r}') [i h_l^{+}(\varkappa r) \delta_{ll'} \delta_{mm'} +$$

$$+ 4\pi i^{l-l'} j_{l'}(\varkappa r) C(lm;\ l'm';\ L,\ m-m') M_{L,m-m'}(\mathbf{k},\ \varkappa)], \qquad (90)$$

где
$$C(lm;\ l'm';\ L,\ m-m') = \int d\hat{\mathbf{r}} Y^{*}_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L,m-m'}(\hat{\mathbf{r}}). \qquad (91)$$

Информация о структуре МДС содержится в структурной постоянной

$$M_{L,m-m'}(k,\ \varkappa) = i^{1-L} \sum_{s \neq 0} e^{ik\mathbf{R}_s} h_L^{+}(\varkappa \mathbf{R}) Y_{L,m-m'}(\mathbf{R}) + \frac{i}{\sqrt{4\pi}} \delta_{L0} \delta_{m-m',0}. \qquad (92)$$

Подставив разложения (88) и (90) в интегральное уравнение (85), умножив результат на $[\hat{L} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})]^{*} [(l+1)\, l]^{1/2}$ и проведя интегрирование по поверхности сферического включения, получаем систему уравнений для коэффициентов A^{α}_{lm} (здесь $\alpha = E,\ H$), определив заранее

$$\Delta \xi_l^E(a^{+}) = -\frac{a}{f_l^{*}(r)} \left.\frac{d f_l^E(r)}{dr}\right|_{a+} - \xi_l^0(a), \qquad (93)$$

где

$$\xi_l = -\frac{a}{\varkappa} \frac{d \ln j_l(\varkappa a)}{da} \qquad (94)$$

— фазовые сдвиги [22];

$$B^E_{lm} = \frac{l(l+1)}{\varepsilon_m} f_l^E(a^{+}) \Delta \xi_l^E(a^{+}) A^E_{lm} \qquad (95)$$

— нормированные мультипольные напряженности;

$$I(lm;\ l'm';\ Lm) = [ll'(1+l)(1+l')]^{-1/2} \int d\hat{\mathbf{r}} [\hat{L} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})]^{*} [\hat{L} Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}})] Y_{Lm}(\hat{\mathbf{r}});$$

$$M = m - m';\quad \chi(l,\ l') = (l' + 1/2)(l-1) + 1/2; \qquad (96)$$

$$Q(\varkappa a,\ l) = \sum_{l'=l+1} j_{l'}(\varkappa a) \{l(l+1) + \chi(l,\ l') [\xi^0_{l'}(a) - 1]\};$$

$$T(lm;\ l'm';\ Lm) = [ll'(l+1)(l'+1)]^{-1/2} \sum_{\tilde{m},\tilde{m}'} \int d\hat{\mathbf{r}} [\hat{L} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \times$$

$$\times Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})] \int d\hat{\mathbf{r}}' Y^{*}_{lm'}(\hat{\mathbf{r}}') \hat{\mathbf{r}}' (Y_{l'-1,\tilde{m}'}(\hat{\mathbf{r}}) C(l\tilde{m};\ l'-1;\ \tilde{m}';\ LM);$$

$$\Gamma(\varkappa a,\ l) = \sum_{l'=l+1} j_{l'}(\varkappa a) \{l(l+1)[1 + \xi^0_l(a) - \xi^0_{l'}(a)] +$$

$$+ \chi(l,\ l') [(\xi^0_{l'}(a) - 1)[\xi^0_l(a) - 1] - l(l+1) + (\varkappa a)^2]\}.$$

С помощью приведенных определений система линейных уравнений может быть записана в виде

$$\sum_{l',m',\alpha} H^{\alpha\alpha'}_{lm;l'm'}(\mathbf{k},\ \varkappa) B^{\alpha'}_{l'm'} = 0;\quad \alpha,\ \alpha' = E,\ H, \qquad (97)$$

где
$$H^{EE}_{lm;l'm'} = \left| \left(\frac{1}{\Delta \xi_l^E(a^{+})} - i\varkappa a j_l(\varkappa a) h_l^{+}(\varkappa a) \right| - 4\pi i^{l-l'} \varkappa a j_{l'}(\varkappa a) \times \right.$$

$$\left. \times \sum_L I(lm;\ l'm';\ L,\ m-m') M_{L,m-m'}(\mathbf{k},\ \varkappa) \right],$$

$$H^{EH}_{lm;l'm'} = -4\pi i^l j_l(\varkappa a) \sum_L T(lm;\ l'm';\ L,\ m-m') \times$$

$$\times M_{L,m-m'}(\mathbf{k},\ \varkappa) [Q(\varkappa a,\ l) + \Gamma(\varkappa a,\ l') / \Delta \xi_l^H(a^{+})]. \qquad (98)$$

Заметим, что уравнение для H не содержит знак «минус» перед всем выражением.

Уравнение (97) и приводящие к нему уравнения очень сложны, но в пределе малых $\varkappa a$ значительно упрощаются. Отметим, что вся информация о физических свойствах включений содержится в фазовых сдвигах $\Delta\xi$, в то время как информация об их местоположении заключается в структурных постоянных.

Поскольку (97) — однородное уравнение, оно допускает решения, только если

$$\det H^{\alpha\alpha'}_{lm;l'm'} = 0, \tag{99}$$

где

$$H^{\alpha\alpha'}_{lm;l'm'} = H^{\alpha\alpha'}_{lm;l'm'}(\mathbf{k}, \varkappa). \tag{100}$$

При заданном ω решение уравнения (99) определяет дисперсионное соотношение

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}(\omega). \tag{101}$$

Заметим, однако, что обычно $\mathbf{k}$ ограничен одной зоной Бриллюэна, т. е. может быть определен только в пределах вектора обратной решетки. В общем случае можно ввести однозначную классификацию электронных состояний в зоне, потребовав, чтобы $\mathbf{k}$ находился внутри первой зоны Бриллюэна. В нашем случае также будем требовать, чтобы $\mathbf{k}$ находился в первой зоне Бриллюэна, если длина волны значительно превышает постоянную решетки. Здесь однозначность можно обеспечить с помощью требования

$$\lim_{\varepsilon\to\varepsilon_m} k = \varkappa. \tag{102}$$

Теперь, если k получено из секулярного соотношения и гарантирована однозначность, определим эффективное произведение $\widetilde{\varepsilon\mu}$, зависящее от k и ω, как

$$\widetilde{\varepsilon\mu} = k^2(\omega)\, c^2/\omega^2. \tag{103}$$

Из (103) видно, что при $\omega \neq 0$ электромагнитные свойства МДС в общем случае нельзя определить только через ε или μ.

Предложенный выбор $\widetilde{\varepsilon\mu}$ дает правильный ход изменения фазы и амплитуды блоховской волны внутри композита, но это определение не учитывает взаимодействия излучения с границей, поскольку не сделана попытка строго решить задачу с граничным условием для слоя (сшивка блоховской волны в МДС с внешней плоской волной). Таким образом, наше определение не учитывает диффузное рассеяние на границах МДС.

Практичность описанной процедуры получения $\widetilde{\varepsilon\mu}$ зависит от нашей способности обрезать матрицу $H^{\alpha\alpha'}_{lm;l'm'}$ и получать при этом реалистичные результаты. Поэтому возникает вопрос о сходимости, что требует тщательного исследования поведения недиагональных элементов матрицы.

Можно показать, что почти во всех представляющих интерес случаях фактически достаточно одного условия $\varkappa a \ll 1$, чтобы гарантировать приемлемую сходимость [12]. Как можно было ожидать, сходимость $H^{\alpha\alpha'}_{lm;l'm'}$ является более быстрой, если f и $|\varepsilon - \varepsilon_m|$ становятся малыми.

В частности, чтобы определить структуру выражения (98), проведем обрезание при $l = 1$. Для простоты выбираем $\varkappa a \ll 1$, считаем, что k направлен вдоль z, и ограничиваемся кубической системой. Тогда имеем

$$H^{EE}_{1m;1m'} = \delta_{mm'}\Big[D^E_1 - \delta_{m,\pm1}\Big(\frac{1}{6} f\, \frac{k^2 + 2\varkappa^2}{k^2 - \varkappa^2} - \frac{1-f}{2}\,\delta P^{(1)}\Big) + + \delta_{m0}\Big(\frac{1}{3} f - (1-f)\,\delta P^{(1)}\Big)\Big], \tag{104}$$

где

$$D^E_l = \frac{1}{\Delta\xi^E_l(a^+)} - \frac{1}{2l+1}, \tag{105}$$

$$\delta P^{(1)} = \frac{i}{1-f}\left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} \varkappa a j_1(\varkappa a)\Big(\sum_{s\neq0} - \rho\int d\mathbf{r}\Big)[e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_s} h^+_r(\varkappa R_s)\, Y_{20}(\hat{\mathbf{R}})]. \tag{106}$$

Здесь ρ — плотность включений, а суммирование проводится по векторам решетки.

Кроме того,

$$H^{EH}_{1m;1m'} = -H^{HE}_{1m;1m'} = \delta_{mm'} \frac{ifm}{2} \frac{k\varkappa}{(k^2 - \varkappa^2)}. \tag{107}$$

Отсюда следует, что блок уравнений 6×6 для $l = 1$ расцепляется по m на три блока 2×2. Блок m (продольный) является диагональным и дает ($\alpha = E,\ H$):

$$D^{\alpha}_1 - (1 - f)\, \delta P^{(1)} + \frac{1}{3} f = 0. \tag{108}$$

Это уравнение имеет решение только в определенных малых диапазонах ω, поскольку для малых kb и $\varkappa b$ (b — постоянная решетки) зависимость $\delta P^{(1)}$ от k является слабой (фактически $\delta P^{(1)} \sim (kb)^2$). Физически это решение соответствует сдвинутому возбуждению типа поверхностного плазмона.

Поперечные блоки ($m = \pm 1$) дают

$$\begin{pmatrix} \overline{D}^E_1 - \frac{1}{6} f \frac{\zeta + 2}{\zeta - 1} & -\frac{imf}{2} \frac{\zeta^{1/2}}{(\zeta - 1)} \\ \frac{imf}{2} \frac{\zeta^{1/2}}{(\zeta - 1)} & \overline{D}^H_1 - \frac{1}{6} f \frac{\zeta + 2}{\zeta - 1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B^E_{1,m} \\ B^H_{1,m} \end{pmatrix} = 0, \tag{109}$$

где

$$\zeta = \left(\frac{k}{\varkappa}\right)^2 = \frac{\widetilde{\varepsilon\mu}}{\varepsilon_m \mu_m} \tag{110}$$

и

$$\overline{D}^{\alpha}_1 = D^{\alpha}_1 + \frac{1}{2} (1 - f)\, \delta P^{(1)}. \tag{111}$$

Уравнение (111) имеет два решения, одно из которых ($\zeta = 1$) является нефизическим. Физическое решение имеет вид

$$\widetilde{\varepsilon\mu} = \varepsilon_m \frac{\overline{D}^E_1 + \frac{1}{3} f}{\overline{D}^E_1 - \frac{1}{3} f} \mu_m \frac{\overline{D}^H_1 + \frac{1}{3} f}{\overline{D}^H_1 - \frac{1}{3} f}. \tag{112}$$

Отсюда видно, что мы пришли к произведению эффективных диэлектрической ($\tilde{\varepsilon}$) и магнитной ($\tilde{\mu}$) проницаемостей.

В пределе $k_2 a \ll 1$ имеем

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_m + [P^E (1 - f) + f] (\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon_1 + P^E (1 - f) (\varepsilon - \varepsilon_m)}, \tag{113}$$

$$k_2 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon\mu},$$

где

$$P^E = \frac{1}{3} + \delta P^{(1)}. \tag{114}$$

Этот вид $\tilde{\varepsilon}$ в точности совпадает с полученным в приближении среднего поля в приложении к ориентированным эллипсоидам с фактором деполяризации P^E.

Заметить, что в электростатическом пределе $\delta P^{(1)}$ обращается в нуль, так что

$$\widetilde{\varepsilon\mu} = \varepsilon_{МГ} \mu_{МГ} \tag{115}$$

— результат Максвелла-Гарнетта [1].

Важно, что при малых f пределы малых ka и $\varkappa a$ сильно отличаются от условий малых kb и $\varkappa b$. Для разбавленных систем это означает, что влияние $\delta P^{(1)}$ может оставаться относительно важным даже в случае, когда ka и $\varkappa a$ предполагаются малыми.

Для учета более высоких l ($l > 1$) можно либо непосредственно использовать (97), либо свести задачу $l > 1$ к эффективной задаче $l = 1$ с помощью свертки матриц. Чтобы проделать это, заметим, что уравнения

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vartheta_1 \\ \vartheta_2 \end{pmatrix} = 0, \tag{116}$$

где M_{ij} — матрицы, могут быть заменены на

$$(M_{11} - M_{12} M_{22}^{-1} M_{21}) \vartheta_1 = 0. \tag{117}$$

В кубической системе, где k направлен вдоль оси z, находим, что при малых $\varkappa a$ поправка за счет свертки является диагональной по всем индексам, и, кроме того, члены с $m = \pm 1$ равны. Отсюда следует, что решения для ζ должны сохранять вид (109), но при этом

$$\overline{D}_l^\alpha = D_l^\alpha + \frac{1}{2}(1 - f)(\delta P^{(1)} + \delta P_\alpha^{(2)}), \tag{118}$$

где

$$\delta P_\alpha^{(2)} = -\frac{2}{1-f} \sum_{\substack{m,m' \\ \alpha',\alpha''}} \sum_{l,l'>1} H_{11;lm}^{\alpha\alpha'} (H' - 1)_{lm;l'm'}^{\alpha\alpha''} H_{l'm';11}^{\alpha''\alpha}. \tag{119}$$

Здесь H' получено из H путем вычеркивания строк и столбцов $l = 1$. В квазистатическом пределе $\delta P_\alpha^{(2)}$ остается конечной величиной, даже если $\delta P^{(1)}$ обращается в нуль. Следовательно, в этом пределе результат для $\tilde{\varepsilon}$ (или $\tilde{\mu}$) имеет вид (109), но с

$$P^\alpha = \frac{1}{3} + \delta P_\alpha^{(2)}. \tag{120}$$

Конечность $\delta P_\alpha^{(2)}$ представляется следствием того, что данное включение может индуцировать различные мультиполи ($l > 1$) в своих соседях способом, который существенно зависит от их взаимного расположения. Такие эффекты можно назвать «структурными мультиполями» и они не учитывались в простом приближении среднего поля. Тем не менее они важны в рассматриваемых нами конденсированных системах, даже в квазистатическом пределе. При их появлении формулы типа (112) и (113) приобретают определенное сходство с результатом Максвелла-Гарнетта, за исключением изменений эффективного фактора деполяризации за счет индуцированных мультиполей.

В периодических системах с более низкой, чем кубическая, симметрией следует отметить ряд отличий. Во-первых, $\delta P^{(1)}$ может быть конечной величиной в квазистатическом пределе. Во-вторых, для заданного направления распространения различным поляризациям могут соответствовать значения $\widetilde{\varepsilon\mu}$. Наконец, существуют по крайней мере три направления (вдоль главных осей), для которых

$$\widetilde{\varepsilon\mu} = \tilde{\varepsilon}_{\text{МГ}} \tilde{\mu}_{\text{МГ}}. \tag{121}$$

В качестве примера рассмотрим простую кубическую решетку в системе, для которой $\varkappa b \ll 1$ и $kb \ll 1$. Из (97) и (98) находим

$$H_{lm;l'm'}^{EE'} = (-1)\, 4\pi I\,(lm;\ l'm',\ l + l';\ m - m')\, a^{l+l'-1}\, \frac{[2(l + l') - 1]!!}{(2l + 1)!!\,(2l' + 1)!!} \times$$

$$\times \sum_{s \neq 0} Y_{l+l',m-m'}^* (\hat{R}) / R^{l+l'+1} + \delta_{ll'} \delta_{mm'} D_l; \quad l,\ l' > 1. \tag{122}$$

Вследствие кубической симметрии сумма отлична от нуля только при четной величине $l + l'$ и m целом, кратном четыре. Используя указанные свойства, приходим к более простому виду

$$\delta P_\alpha^{(2)} = \frac{2}{1-f} \sum_{\substack{l,l' - \text{нечет.} \\ m,m' = m+4}} H_{11;lm}^{\alpha\alpha'} (H' - 1)_{lm;l'm'}^{\alpha\alpha} H_{l'm';11}^{\alpha\alpha}, \tag{123}$$

где H_{11} — матрица, в которой следует сохранить лишь элементы с нечетными l и l' и $m, m' = 1 + 4$ (целые).

В нашем примере удерживаем только неисчезающие поправки самого низкого порядка, т. е. $l = 3$. После некоторых преобразований получаем

$$\delta P_{\alpha}^{(2)} = \frac{32\,(3f/(4\pi))^{10/3}\,\vartheta_4^2}{(1-f)\,\frac{3}{28}\,(D_3^{\alpha})^{-1} - 20\left(\frac{3f}{4\pi}\right)^{7/3}\vartheta_6^2}, \tag{124}$$

где

$$\vartheta_l = \sum_{s\neq 0} P_l\left(\frac{z}{R_s}\right)\left(\frac{b}{R_s}\right)^{l+1}. \tag{125}$$

В случае простой кубической решетки, используя результаты работы [21], можно представить (124) в виде

$$\delta P_{\alpha}^{(2)} = \frac{24,351 f^{10/3}}{(1-f)\,[(D_3^{\alpha})^{-1} - 0,1364 f^{7/3}]}. \tag{126}$$

Полученные результаты еще раз подтверждают вывод о том, что соотношения для вычисления $\tilde{\varepsilon}$ в приближении Максвелла-Гарнетта справедливы в электростатическом приближении при малых f ($f < 0{,}2$).

Развитые в данной работе теоретические методы позволяют вести расчет эффективной диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon}$ для различных дисперсных систем: матричных дисперсных систем с наполнителями различной формы и природы при малых степенях заполнения f, статистических смесей и матричных дисперсных систем с периодическим расположением сферических включений при любых f (плотноупакованные системы). Отметим, что расчет эффективной магнитной проницаемости μ таких систем совершенно эквивалентен расчету $\tilde{\varepsilon}$. В плотноупакованных системах без особого труда развитые в данной работе методы можно перенести на случай расчета эффективной проводимости или эффективного коэффициента теплопроводности системы. Полученные общие результаты могут быть использованы для расчета эффективной диэлектрической проницаемости конкретных дисперсных систем.

1. *Maxwell-Garnett J. C.*// Phil. Trans. Roy. Soc. London. A.— 1904.— 203.— P. 385—420; 1906.— 205.— P. 238—288.
2. *Van Beek L. K. H.*// Progr. in Dielectrics.— 1967.— 7.— P. 69—97.
3. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы.— М. : Наука, 1986.— 367 с.
4. *Пришивалко А. П., Бабенко В. А., Кузьмин В. Н.* Рассеяние и поглощение света неоднородными и анизотропными сферическими частицами.— Минск. Наука и техника, 1980.— 192 с.
5. *Borren C. F., Wickramasinghe N. C.*// Ast. Sp. Sci.— 1977.— 50.— P. 461—472.
6. *Лушников А. А., Максименков В. В., Симонов А. Я.*// Докл. АН СССР.— 1985.— 282, № 6.— С. 1348—1352.
7. *Berthier S.*// Ann. Phys.— 1988.— 13, N 6.— S. 503—595.
8. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами.— М. : Мир, 1986.— 660 с.
9. *Эренрейх Г., Шварц Л.* Электронная структура сплавов М. : Мир, 1979.— 200 с.
10. *Хижняк Н. А.* Интегральные уравнения макроскопической электродинамики.— Киев : Наук. думка 1986.— 279 с.
11. *Гречко Л. Г., Мотрич В. В., Огенко В. М. и др.* Поверхностные моды в малых частицах дисперсно-неоднородных сред.— Киев, 1990.— 37 с.— (Препр. АН УССР. Ин-т теорет. физики, № 90—36Р).
12. *Гречко Л. Г., Мотрич В. В., Морозов А. Н. и др.* Эффективные электродинамические параметры гетерогенных систем — Киев, 1990.— 31 с.— (Препр. АН УССР, Ин-т теорет. физики, № 90—73Р).
13. *Kerker M.* The scattering of light and other electromagnetic radiation.— New York; London : Acad. press, 1969.— 666 p.
14. *King R. W. P.* The theory of linear antennas.— Cambridge, Mass.: Harv. Univ. Press., 1956.— 944 p.
15. *Tai C. T.*— IRE Trans. on AP, 1955.— N 1.— P. 125—127.
16. *Фок В. А.* Проблемы дифракции и распространения электромагнитных волн.— М. : Сов. радио, 1970.— 517 с.
17. *King R. W. P., Wu T. T.* Scattering and Diffraction of waves.— Cembridg, Mass., 1959.
18. *Левин Я.* Теория волноводов.— М. : Радио и связь, 1981.— 311 с.

3*

19. *Казанский В. Б., Литвиненко Л. Н., Шапиро Р. В., Шестопалов В. П.*// Журн. техн. физики.— 1970.— **40**, № 3.— С. 631—641.
20. *Борисов А. Ю., Бубнов Г. Г., Шапиро Р. В.*// Изв. вузов, Радиофизика.— 1979.— **22**, № 8.— С. 1002—1011.
21. *Скирта Е. А., Хижняк И. А.* Дисперсионные свойства искусственных анизотропных диэлектриков — Харьков, 1982.— 39 с.— (Препр. АН УССР Ин-т радиофизики и электроники; № 186).
22. *Ньютон Р.* Теория рассеяния волн и частиц.— М. : Мир, 1969.— 607 с.
23. *Кляцкин В. И., Татарский В. И.*// Изв. вузов. Радиофизика.— 1972.— **15**, № 10.— С. 1433—1455.
24. *Барабаненков Ю. Н.*// Успехи физ. наук. — 1975. — **11**, № 1.— С. 49—78.
25. *Финкельбер В. М.*// Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1964.— **46**, № 2.— С. 725—731.
26. *Фокин А. Г.*// Журн. техн. физики.— 1971.— **41**, №16.— С. 1073—1079.
27. *Татарский В. И.*// Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1964.— **46**, № 2.— С. 1399—1411.
28. *Финкельберг В. М.*// Там же.—1967.—**53**, № 7.— С. 401—416.
29. *Иванов А. П., Лойко В. А., Дик В. П.* Распространение света в плотноупакованных дисперсных средах.— Минск : Наука и техника, 1988.— 191 с.
30. *Бункин Ф. В.*// Журн. эксперим. и теорет. физики. —1957.— **32**, № 2.— С. 338—346.
31. *Гельфанд И. М., Шилов Г. Е.* Обобщенные функции и действие над ними. М. : Физматгиз, 1959.— Вып. 1.— 421 с.
32. *Финкельберг В. М.*// Журн. техн. физики.— 1964.— **34**, № 3.— С. 509—518.
33. *Osborn I. A.*// Phys. Rev.— 1945.— **67**.— P. 351—357.
34. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— М. : Наука, 1976.— Ч. 1.— 583 с.
35. *Майер Дж.,Гепперт-Майер М. Г.* Статистическая физика.— М. : Мир, 1980.—544 с.
36. *Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К.* Квантовая теория углового момента.— Л. : Наука, 1975.— 440 с.
37. *Bruggeman D. A. G.*// Ann. Phys.— 1935.— **24**, N 7.— S. 636—664; N 8.— S. 666—679.
38. *Оделевский В. И.*// Журн. техн. физики.— 1951.— **21**, № 5.— С. 667—677.
39. *Немошкаленко В. В., Кучеренко Ю. Н.* Методы вычислительной физики в теории твердого тела.— Киев : Наук. думка, 1986.— 295 с.
40. *Джексон Дж.* Классическая электродинамика.— М. : Мир, 1965.— 702 с.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 12.03.91

УДК 536.3:535.342+536.758:541.183

В. М. Розенбаум, В. М. Огенко, А. А. Чуйко

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

Обсуждено современное состояние теоретических исследований двумерных дипольных систем, среди которых экспериментально наиболее изучены системы гидроксильных групп поверхностей оксидов. Рассмотрены ориентационные состояния изолированных радикалов в локальных потенциалах заторможенного вращения, различные типы ориентационного упорядочения диполей на двумерных решетках и появление фазы дипольного стекла в системе со случайными заполнениями частицами узлов решетки. Приведено доказательство существования дальнего порядка в двумерных дипольных системах и оценены температуры фазовых переходов. Обсуждена теория колебательных спектров упорядоченных и разупорядоченных систем дипольных радикалов в различных ориентационных фазах. Известные экспериментальные данные по ИК-спектроскопии поверхностных гидроксильных групп хорошо согласуются с теоретическими результатами. Обозначены нерешенные проблемы и перспективы дальнейших исследований двумерных дипольных систем.

Физико-химические свойства поверхностей оксидов во многом определяются содержащимися на них в нормальных условиях гидроксильными группами. Во-первых, они являются химически активными центрами в реакциях электрофильного замещения водорода галогенидами различных элементов, хлор- и алкоксисиланами и нуклеофильного замещения OH-группы, например в реакциях со спиртами и другими химическими соединениями [1—8]. В таких реакциях могут быть получены вещества с функциональными группами заданного регулируемого состава, что позволяет решать многие задачи по разработке новых перспективных адсорбентов, наполнителей и загустителей дисперсных сред.