Асимметричное приближение эффективной среды для описания оптических характеристик случайно-неоднородных сред с дискретными вкраплениями

Л.А. АПРЕСЯН, Т.В. ВЛАСОВА

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

E-mail: leon_apresyan@mail.ru, tv-nano@mail.ru

Аннотация

Симметричное приближение Бруггемана, известное также под названием приближения эффективной среды (*Effective Medium Approximation, EMA*), широко используется в приложениях, в том числе при описании рассеяния света на неоднородных структурах, содержащих дискретные вкрапления. Однако в последнем случае не учитывается естественная асимметрия топологии наполнителей композита, составляющего структуру, в котором дискретные рассеиватели по большей части окружены материалом односвязной матрицы. В данной работе предложены два варианта асимметричных *EMA* для случая статистически изотропной среды, содержащей дискретные вкрапления, основанных на учёте различия структуры полей внутри и вне рассеивателей. Один из вариантов не слишком сильно отличается от обычной формы *EMA* и приводит к такому же значению порога протекания, а для второго значение порога отличается от обычного даже в случае сферических рассеивателей. Приведены выражения для соответствующих порогов протекания в модели хаотически ориентированных эллиптических частиц. Выполнено сравнение предложенных приближений со стандартными приближениями Максвелла-Гарнетта и Бруггемана для случая частиц серебра в диэлектрической матрице.

Ключевые слова: эффективные параметры случайно-неоднородных сред, гомогенизация, приближения Бруггемана и Максвелла-Гарнетта, порог протекания.

1. Введение

При описании оптических характеристик макроскопически неоднородных сред, к которым относятся многие природные среды, а также искусственные композиты, широко используются разнообразные «правила смешения» («*mixing rules*»), позволяющие приближённо заменять реальную мелкомасштабную по сравнению с длиной волны случайно-неоднородную среду однородной с некоторыми эффективными параметрами (см., напр., обзор [1] и цитированную там литературу). Из большого числа известных моделей расчёта эффективных параметров выделяются приближения Максвелла-Гарнетта (*Maxwell Garnett approximation*, *MGA*) и эффективной среды Бруггемана (*Effective Medium Approximation, EMA*). Первое из них строится для модели однородной среды со случайными вкраплениями, а второе рассматривает симметричный композит, заполненный случайным образом распределёнными частицами с разными макроскопическими характеристиками. При этом *MGA* является асимметричным приближением, в котором одна из компонент выделена и играет роль матрицы. Вследствие этого *MGA*, в отличие от симметричного *EMA*, не позволяет описывать порог протекания, связанный с возникновением «слипания» случайных вкраплений с ростом их концентрации в бесконечный кластер, что принято считать недостатком этого приближения. При малых концентрациях неоднородностей вдали от порога оба приближения дают одинаковые результаты. В данной работе мы получим простые асимметричные модификации *EMA*, основанные на модели однородной среды со случайными рассеивателями, и вместе с тем позволяющие описывать возникновение порога протекания.

2. Вывод уравнений асимметричных *EMA*

Рассмотрим однородную среду с диэлектрической проницаемостью ε_0, содержащую статистически однородно распределённые частицы с диэлектрической проницаемостью ε_1, занимающие объёмную долю f_1, так что объёмная доля свободной от частиц среды $f_0 = 1 - f_1$. Считая среду мелкомасштабной, так что размеры частиц и расстояния между ними малы по сравнению с длинами волн рассматриваемых излучений, воспользуемся квазистатическим приближением. В нём электрические и магнитные свойства среды описываются независимо. Рассматривая случай однородного внешнего поля $E_{\text{out}} = \text{const}$, создаваемого источниками, находящимися вне среды (строгую постановку граничных условий можно найти в [2]), эффективную диэлектрическую проницаемость ε^* можно определить как [1]

$$\varepsilon^* = \langle \varepsilon E \rangle_{\text{v}} / \langle E \rangle_{\text{v}} = = (f_0 \langle \varepsilon_0 E_0 \rangle + f_1 \langle \varepsilon_1 E_1 \rangle) / \langle E \rangle, \qquad (1)$$

$$\langle E \rangle = f_0 \langle E_0 \rangle + f_1 \langle E_1 \rangle. \qquad (2)$$

Здесь угловые скобки с индексом V означают усреднение по «физически бесконечно малому объёму», малому по сравнению с полным объёмом среды, но содержащему большое число частиц,

$$\langle \ \rangle_v = \frac{1}{V} \int_V \ldots dr, \qquad (3)$$

а такие же скобки без индекса – статистическое усреднение, включающее усреднение по объёмам каждой из компонент (для простоты мы не вводим специальных обозначений для векторных величин).

Входящие в (1) поля E_0 и E_1 можно рассматривать, соответственно, как флуктуирующие поля вне и внутри «характерной частицы». Все дальнейшие приближения связаны со статистическими гипотезами о свойствах этих полей. Ограничимся для простоты случаем сферических частиц (обобщение на модель эллипсоидов легко получить с учётом результатов [3]). В простейшем приближении, справедливом в пределе сильно разреженных сред (формально при $f_1 \to 0$), поле вне частиц E_0 полагают равным полю в их отсутствие, $E_0 = E_{\text{out}}$, полностью пренебрегая тем самым влиянием рассеяния на E_0. При этом поле внутри характерной частицы будет выражаться известным соотношением [4]

$$E_1 = \Lambda_{10} E_0, \Lambda_{10} = \frac{3\varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0}. \quad (4)$$

В этом приближении в правой части в (1) можно опустить угловые скобки, что после сокращения на E_0 даёт обычное *MGA*,

$$\varepsilon^* = (f_0\varepsilon_0 + f_1\varepsilon_1\Lambda_{10}) / (f_0 + f_1\Lambda_{10}). \quad (5)$$

Использование *EMA* связано с попыткой учесть взаимное влияние рассеяния на частицах, самосогласованно рассмотрев в качестве «характерной частицы» сферическую частицу, находящуюся в однородном среднем поле $< E >$ в «эффективной среде» с диэлектрической проницаемостью ε^*. При этом

$$E_1 = \Lambda_{1*}\langle E\rangle, \Lambda_{1*} = \frac{3\varepsilon^*}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon^*}. \quad (6)$$

В обычном приближении Бруггемана [5] считается, что в (1) и при оценке поля вне частиц E_0 следует использовать аналогичные соотношения, т.е.

$$E_0 = \Lambda_{0*}\langle E\rangle, \Lambda_{0*} = \frac{3\varepsilon^*}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon^*}, \quad (7)$$

что приводит к хорошо известному соотношению

$$f_0\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon^*}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon^*} + f_1\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^*}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon^*} = 0. \quad (8)$$

Условия (7) отвечают топологии агрегата, т.е. случаю, когда и компонента с ε_0 состоит из сферических частиц. Однако для рассматриваемого здесь асимметричного случая с выделенной средой и дискретными вкраплениями нет никаких оснований использовать (7) для поля между частицами, поскольку массив среды не имеет прямой связи со сферической формой частиц. Оставаясь в рамках самосогласованного приближения, достаточно считать, что поле вне частиц E_0 приближённо равно среднему полю, т.е., сохранив (6) для частиц, вместо (7) для поля среды положить в (1) $E_0 = < E >$. Подставив это соотношение и (6) в (1), после простых преобразований вместо (8) получим

$$f_0\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon^*}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon^*} + f_1\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^*}{2\varepsilon^*} = 0. \quad (9)$$

Более обоснованное, чем (9), приближение, «промежуточное» между *EMA* и *MGA*, получается, если в (1) и (2) при расчёте поля внутри «эффективной частицы» в качестве внешнего по отношению к частице поля вместо полного среднего поля $< E >$ принять среднее поле между частицами $< E_0 >$, что даёт

$$\varepsilon^* = (f_0\varepsilon_0 + f_1\varepsilon_1\Lambda_{1*}) / (f_0 + f_1\Lambda_{1*}). \quad (10)$$

По форме это соотношение совпадает с *MGA* (5), но с учётом (6) представляет не явное выражение, а уравнение для ε^*, которое нетрудно привести к аналогичному (9) виду

$$f_0\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon^*}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon^*} + f_1\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^*}{3\varepsilon^*} = 0. \quad (11)$$

В следующем разделе мы сравним некоторые свойства рассмотренных здесь приближений.

3. Некоторые следствия

Все описанные в предыдущем разделе приближения допускают формальный переход к случаю полного заполнения среды частицами, $f_1 = 1$, когда $\varepsilon^* = \varepsilon_1$. Эти приближения справедливы в общем случае комплексных диэлектрических проницаемостей. Такие же выражения сохраняются и при переходе от диэлектрической проницаемости ε к описанию проводимости среды σ, и при описании многих других кинетических коэффициентов переноса [6]).

Нетрудно показать [1], что все формы *EMA* (8)–(10) описывают возникновение порога протекания. Однако, если приближение (9), как и обычное

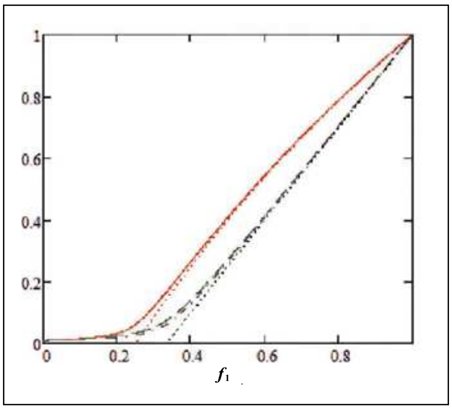

Рис. 1. Эффективная проводимость для среды с проводимостью σ_0 с частицами с проводимостью σ_1 при σ_0/σ_1 = 0,01 в моделях (8) — — —, (9) - - - и (10) ——. Точками обозначены предельные значения этих кривых для непроводящей среды (σ_0 = 0)

EMA (8), даёт порог протекания f_{1c} = 1/3, то уравнению (11) отвечает уже другой порог: f_{1c} = 1/4.

Все приближения (8)–(10) приводят к квадратным уравнениям относительно ε^*, которые легко решаемы. На рис. 1 показаны зависимости от f_1 эффективных проводимостей слабо проводящей среды с проводящими частицами в моделях (8)–(10). Из рисунка видно, что модель (9), с порогом f_{1c} = 1/3, даёт результат, качественно близкий к даваемому обычной моделью Бруггемана (8), тогда как модель (10) заметно отличается от (8) из-за различий в значениях f_{1c}.

В качестве ещё одного примера рассмотрим случай серебряных наночастиц в матрице с относительным коэффициентом преломления n = 1,5. На рис. 2 показаны графики спектральной зависимости действительной и мнимой частей комплексного показателя

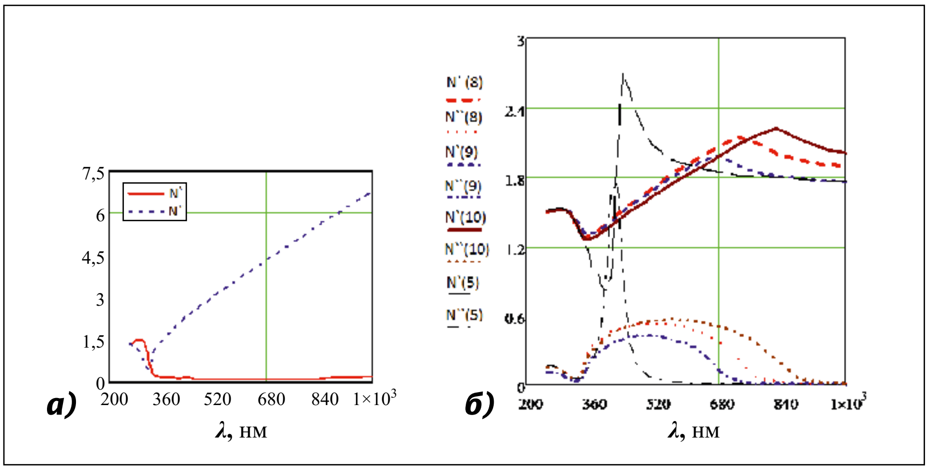

Рис. 2. Действительная и мнимая части показателя преломления $N = N' + iN''$ для объёмного серебра (*а*), по данным [7], и эффективного показателя преломления N^* для среды с серебряными наночастицами в моделях *MGA* (5) и *EMA* (8)–(10) при f_1 = 0,1 (*б*)

преломления $N = \sqrt{\varepsilon}$ для объёмного серебра, а также – эффективного показателя преломления $N^* = \sqrt{\varepsilon^*}$ для среды с серебряными наночастицами в моделях *MGA* (5) и *EMA* (8)–(10) при $f_1 = 0{,}1$. Из графиков видно, что в данном примере все рассмотренные модели эффективной среды по результатам заметно отличаются от *MGA* и дают качественно схожие между собой, но количественно разные результаты. При этом, если *MGA* описывает наличие узкого плазмонного резонанса, все схемы *EMA* дают уширенный резонанс со смещённым в красную сторону максимумом («*red shift*»).

4. Обсуждение

Рассмотренные выше примеры показывают, что предложенные модификации дают результаты, качественно аналогичные обычному *EMA* при заметных количественных различиях. Эти приближения легко обобщаемы на случай хаотически ориентированных эллиптических частиц. Для этого достаточно заменить величины Λ_{1*} и Λ_{10} соответствующими тензорными выражениями, дополнив входящие в (1) символы усреднения усреднением по хаотическим ориентациям, которое сводится к вычислению одной трети от следа матрицы [1]. При этом в случае эллипсоидов с тензором деполяризации L для модели (10) порог протекания выражается как

$$f_{1c} = 1/(1+\left\langle \frac{1}{L} \right\rangle), \quad (12)$$

а для модели (9) как

$$f_{1c} = 1/(1+\frac{2}{3}\left\langle \frac{1}{L} \right\rangle), \quad (13)$$

где

$$\left\langle \frac{1}{L} \right\rangle = \frac{1}{3} Sp \frac{1}{L}, \quad (14)$$

а деление на L понимается в смысле обращения матрицы. Выражение (13) получается и при использовании непосредственного обобщения стандартной формы *EMA* (8) на случай эллиптических ячеек, если только принять, как это делается обычно, что точкам среды отвечают сферические ячейки. Это выражение сохраняется и для моделей с флуктуирующими факторами деполяризации L, для чего достаточно дополнения правой части (14) статистическим усреднением по L.

При использовании эффективных параметров в приложениях, естественно, возникает вопрос об условиях применимости тех или иных моделей. Необходимыми являются условия применимости квазистатического приближения. Однако достаточных условий в общем случае указывать не удаётся, поскольку в реальных задачах частицы не являются строго хаотически распределёнными и могут, к тому же, обладать некоторой сложной внутренней структурой, для которой рассматриваемые статистические модели могут служить лишь грубым приближением (полезное обсуждение отсутствия универсальных эффективных параметров для макроскопически-неоднородных сред имеется в [8]). Поэтому выбор той или иной модели обычно основывается на сравнении даваемых ею результатов с результатами конкретных реальных или численных экспериментов. В качестве последнего примера можно привести работу [9], в которой классическое *EMA* (8) сравнивается с результатами численных расчётов.

5. Заключение

В данной статье рассмотрены два варианта приближения *EMA* для случая среды с дискретными вкраплениями, в которых учитывается отличие односвязной топологии матрицы от топологии одиночных частиц. Один из них не сильно отличается от обычно используемого симметричного приближения Бруггемана и даёт такой же порог протекания, $f_{1c} = 1/3$, тогда как для второго это отличие более существенно и соответствует более низкому значению порога, $f_{1c} = 1/4$. Оба приближения легко обобщаются на случай хаотически ориентированных эллиптических частиц. Можно ожидать, что использование этих приближений найдёт полезные применения в практических приложениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Apresyan L.A.* Effective electrodynamic parameters of nano-composiote media and the homogenization theory // Light & Engineering. – 2019. – Vol. 27. – No. 1. – P. 4–14.

2. *Stroud D.* Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material // Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 12, No. 8. – P. 3368–3373. DOI:10.1103/PhysRevB.12.3368.

3. *Apresyan L.A., Vlasov D.V., Zadorin D.A., Krasovskii V.I.* On the effective medium model for particles with a complex structure // Tech. Phys. – 2017. – Vol. 62. – P. 6–13. DOI:10.1134/S1063784217010029.

4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. Изд-е 4-е, стереотипное. – М.: Физматлит, 2003. – 656 с.

5. *Bruggeman D.A.G.* Calculation of various physics constants in heterogeneous substances. I. Dielectric constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances // Ann. Phys. – 1935. – Vol. 23. – P. 636–664. DOI: 10.1002/andp.19354160705.

6. *Milton G.W.* The Theory of Composites. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004. – 749 p.

7. *Lynch D.W., Hunter W.R.* In: Handbook of Optical Constants of Solids. Ed. Palik E.D. – N.Y.: Academic Press. – 1985. – P. 350–356.

8. *Bohren C.F.* Applicability of effective-medium theories to problems of scattering and absorption by nonhomogeneous atmospheric particles // J. Atmosph. Sci. – 1986. – Vol. 43. – P. 468–475. DOI: 10.1175/1520–0469(1986)043 %3C0468:AOEMTT%3E2.0.CO;2.

9. *Mishchenko M.I., Dlugach J.M., Liu L.* Applicability of the effective-medium approximation to heterogeneous aerosol particles // JQSRT. – 2016. – Vol. 178. – P. 284–294. DOI:10.1016/j.jqsrt.2015.12.028.

***Апресян Леон Арсенович,** кандидат физ.-мат. наук. Окончил в 1972 г. МФТИ. Старший научный сотрудник Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Область научных интересов: статистическая радиофизика, электродинамика случайно-неоднородных сред*

***Власова Татьяна Викторовна,** кандидат физ.-мат. наук. Окончила в 1983 г. химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. Научный сотрудник Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Область научных интересов: нанотехнологии, химия катализаторов роста для углеродных наноструктур*