Декабрь 2007 г. *Том 177, № 12*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Знал ли Максвелл о пороге протекания?

(К пятидесятилетию создания теории протекания)

А.А. Снарский

Предложено новое приближение для эффективной проводимости макроскопически неупорядоченной среды, полученное в рамках подхода Максвелла. Это приближение, в отличие от стандартного приближения Максвелла, справедливо в намного более широком диапазоне концентраций и позволяет качественно описать существование порога протекания. Обсуждается связь полученного приближения с аппроксимантом Паде стандартного приближения Максвелла.

PACS numbers: **01.55 + b**, **01.65. + g**, 05.60.Cd, 72.80.Tm DOI: 10.3367/UFNr.0177.200712g.1341

Содержание

1. Введение

Эффективные кинетические коэффициенты, в частности, эффективная проводимость являются основными характеристиками макроскопически неоднородных сред. Их вычислению посвящено большое число монографий (см., например, [1–9]) и необозримое количество статей (можно, например, запросить "effective conductivity" в Arxiv.org или Elsevier). Несмотря на то, что для вычисления эффективной проводимости в настоящее время применяют весьма рафинированные методы, такие как метод интегралов по траекториям [10], большой популярностью, особенно у экспериментаторов, пользуются простые, полученные из физически прозрачных соображений, приближения Максвелла, Максвелла – Гарнета, приближение Бруггемана (приближение самосогласованного поля). Эти приближения охватывают довольно широкий диапазон параметров. Они до сих привлекают внимание теоретиков, их продолжают обобщать [11]. Конечно, эти приближения не могут претендовать на количественное описание перколяционного перехода, в частности, на вычисление критических индексов проводимости. Теория протекания, впервые сформулированная в работе Бродбента и Хаммерсли [12], является геометрическим аналогом теории фазовых переходов второго рода и для количественного определения ее характеристик, например, критических индексов, необходимо применять весьма специфические математические методы или численный расчет [1–10, 12–14].

Приближение Максвелла (одно из самых первых) применимо только для малой концентрации включений, оно не "работает", даже качественно, вблизи порога протекания. Приближение же самосогласованного поля Бруггемана [15] (см. также работу Ландауера [16]) хорошо описывает практически весь диапазон концентраций, давая прекрасное совпадение с численным счетом на сетках, везде, кроме узкой области вблизи порога протекания. Здесь этот метод дает только качественное описание — полученные на его основе критические индексы не совпадают с полученными численно или в эксперименте.

Во втором разделе статьи даны основные определения и очень коротко — стандартный вывод приближения Максвелла. В разделе 3 будет показано, что, оставаясь в рамках подхода Максвелла, т.е. используя решение задачи об уединенном включении, можно получить новое приближенное выражение для эффективной проводимости, которое качественно описывает перколяционный переход.

2. Вывод стандартного приближения Максвелла

Дадим вначале необходимые определения. Под макроскопически неоднородной проводящей средой будем понимать такую, в которой можно записать локальный закон Ома

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})\,\mathbf{E}(\mathbf{r})\,, \tag{1}$$

а эффективная проводимость по определению связывает между собой средние по объему поля и токи

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \sigma_{\text{eff}} \langle \mathbf{E} \rangle\,. \tag{2}$$

А.А. Снарский. Национальный технический университет Украины "КПИ",
03056 Киев, пр. Победы 37, Украина
Тел. (038) 044-456-2777.
E-mail: asnarskii@gmail.com

Статья поступила 5 февраля 2007 г., после доработки 2 апреля 2007 г.

Далее будем рассматривать двухфазную среду, состоящую из хорошо проводящей фазы с проводимостью σ_1 (будем называть ее для краткости черной) и плохо проводящей σ_2 (белой). Главный вопрос при такой постановке — как найти зависимость $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{eff}}(\sigma_1, \sigma_2, p)$, где p — концентрация черной фазы.

Максвелл одним из первых поставил задачу о вычислении эффективного коэффициента, он же и решил ее в определенном приближении, которое называется приближением Максвелла. Несмотря на то, что вывод приближения Максвелла хорошо известен [17], очень кратко повторим его.

Рассмотрим хорошо проводящие включения сферической формы в плохо проводящей матрице. Предполагается, что концентрация включений $p \ll 1$. Вывод выражения для σ_{eff} состоит из решения двух задач.

Первая задача — нахождение поля во включении, при условии, что на бесконечности задано однородное поле $\mathbf{E}_\infty$. Ее решение имеет вид

$$\mathbf{E}_1 = \frac{3\sigma_2}{2\sigma_2 + \sigma_1}\,\mathbf{E}_\infty\,. \tag{3}$$

Вторая задача — собственно приближение Максвелла. Для ее решения рассмотрим интеграл $\langle \mathbf{j} - \sigma_2 \mathbf{E} \rangle$, где $\langle \ldots \rangle = V^{-1} \int_V \ldots \, \mathrm{d}V$ — интеграл по объему с характерным размером много больше расстояния между включениями. Этот интеграл, с одной стороны, равен

$$\langle \mathbf{j} - \sigma_2 \mathbf{E} \rangle = \frac{1}{V} \int (\mathbf{j} - \sigma_2 \mathbf{E})\,\mathrm{d}V = \frac{1}{V} \int (\sigma \mathbf{E} - \sigma_2 \mathbf{E})\,\mathrm{d}V = \\ = \frac{V_1}{V}\,(\sigma_1 - \sigma_2)\,\mathbf{E}_1 = (\sigma_1 - \sigma_2)\,p\mathbf{E}_1\,, \tag{4}$$

где V_1 — объем первой фазы, $\mathbf{E}_1 = 1/V_1 \int_{V_1} \mathbf{E}\,\mathrm{d}V$, а $p = V_1/V$. С другой стороны, согласно определению эффективной проводимости (2)

$$\langle \mathbf{j} - \sigma_2 \mathbf{E} \rangle = \langle \mathbf{j} \rangle - \langle \sigma_2 \mathbf{E} \rangle = (\sigma_{\text{eff}} - \sigma_2)\,\langle \mathbf{E} \rangle\,. \tag{5}$$

Поскольку в первой задаче рассматривалось одно включение в бесконечной среде, то $\mathbf{E}_\infty = \langle \mathbf{E} \rangle$. Подставляя (3) в (4) и приравнивая к (5), сразу же получаем эффективную проводимость в приближении Максвелла

$$\sigma_{\text{eff}}^{\text{BW}} = \sigma_2 \left(1 + 3p\,\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2\sigma_2 + \sigma_1} \right). \tag{6}$$

Здесь верхний индекс BW (black in white) подчеркивает, что речь идет о включениях хорошо проводящей (черной) фазы в плохо проводящей (белой).

На рисунке показана концентрационная зависимость $\sigma_{\text{eff}}^{\text{BW}}$ в приближении Максвелла (6). В случае сильной неоднородности, когда $\sigma_1 \gg \sigma_2$, в случайно неоднородной среде происходит перколяционный переход: вблизи порога протекания, т.е. такой концентрации $p = p_{\text{c}}$, при которой в системе впервые образуется связный путь по хорошо проводящей фазе (так называемый бесконечный кластер), наблюдается резкое изменение поведения эффективной проводимости. Принято считать, что по своему содержанию приближение Максвелла, основанное на задаче об одном уединенном включении, никак, даже очень приближенно, не может описывать этот переход. И, действительно, кривая, показывающая поведение эффективной проводимости (6) вблизи порога протекания, проходит через $p = p_{\text{c}}$ "не замечая" его. Выражение для эффективного удельного сопротивления, если считать, что $\rho_{\text{eff}}^{\text{BW}} = 1/\sigma_{\text{eff}}^{\text{BW}}$, естественно, также справедливо только при малых концентрациях:

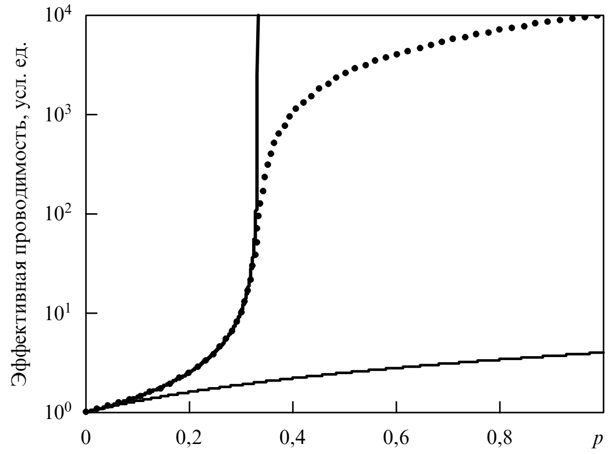

Рис. Концентрационная зависимость эффективной проводимости. Тонкая линия — приближение Максвелла (6), жирная линия — новое приближение (17), пунктирная линия — приближение Бруггемана (9). Ось ординат представлена в логарифмическом масштабе. Для примера проводимость хорошо проводящей фазы выбрана $\sigma_1 = 10^4$, плохо проводящей $\sigma_1 = 1$ (условные единицы). Видно, что приближение (17) практически до порога протекания совпадает с (9).

$$\rho_{\text{eff}}^{\text{BW}} = \frac{1}{\sigma_{\text{eff}}^{\text{BW}}} = \left[\sigma_2 \left(1 + 3p\,\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2\sigma_2 + \sigma_1} \right) \right]^{-1} = \\ = \rho_2 \left[1 + 3p\,\frac{\rho_2 - \rho_1}{2\rho_1 + \rho_2} \right]^{-1}. \tag{7}$$

Приближение, которое "ловит" порог протекания — это приближение самосогласованного поля Бруггемана [15]. Это приближение также основано на задаче об уединенном включении, однако в этом приближении учитывается "паритетность" включений разной фазы. Вначале находится поле $\mathbf{E}_1$ в черном включении, погруженном в среду с проводимостью, равной искомой эффективной проводимости σ_{eff}, а потом то же самое, но для белых включений — $\mathbf{E}_2$:

$$\mathbf{E}_1 = \frac{3\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1}\,\mathbf{E}_\infty\,, \quad \mathbf{E}_2 = \frac{3\sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2}\,\mathbf{E}_\infty\,. \tag{8}$$

Условие самосогласования заключается в том, что в среде с концентрацией черной фазы p и белой $(1-p)$ среднее поле есть сумма $p\mathbf{E}_1 + (1-p)\,\mathbf{E}_2$, т.е.

$$p\mathbf{E}_1 + (1-p)\,\mathbf{E}_2 = \langle \mathbf{E} \rangle\,, \quad \mathbf{E}_\infty = \langle \mathbf{E} \rangle\,. \tag{9}$$

Подстановка (7) в условие самосогласования (8) дает квадратное уравнение для σ_{eff}, решение которого есть

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \Big[(3p-1)\,\sigma_1 + (2-3p)\,\sigma_2 + \\ + \sqrt{\left[(3p-1)\,\sigma_1 + (2-3p)\,\sigma_2 \right]^2 + 8\sigma_1\sigma_2} \Big]\,. \tag{10}$$

Как видно из рисунка, при $\sigma_1 \gg \sigma_2$ концентрационная зависимость в приближении Бруггемана действительно резко изменяет свое поведение на пороге протекания, который в рассматриваемом случае равен $p_c = 1/3$. Конечно, критические индексы эффективной проводимости, которые можно получить из (10), не совпадают с теми, которые вычисляются методами теории перколяции или численным моделированием.

Таким образом, на первый взгляд, который отражен в многочисленных монографиях, приближение Максвелла, хорошо описывающее концентрационное поведение эффективной проводимости при малой концентрации включений (совпадает с приближением Бруггемана), при больших концентрациях перестает работать и, во всяком случае, никак не может описывать перколяционный переход.

3. Новое приближение

Продемонстрируем, что на самом деле в подходе Максвелла содержится много больше, чем отражено в выражении (6). Для этого вычислим эффективное удельное сопротивление заново.

Первая задача, как и ранее, состоит в вычислении поля и тока во включении. В отличие от стандартного приближения Максвелла, зададим на бесконечности не поле, а ток $\mathbf{j}_\infty = \langle \mathbf{j} \rangle$. Уединенное включение никак не может повлиять на поля и токи в бесконечности, поэтому, учитывая, что проводимость среды равна σ_2, для $\mathbf{j}_\infty$ можно записать

$$\mathbf{E}_\infty = \rho_2 \, \mathbf{j}_\infty \,, \tag{11}$$

откуда с учетом (3) находим

$$\mathbf{j}_1 = \sigma_1 \mathbf{E}_1 = \frac{3\sigma_2}{2\sigma_2 + \sigma_1} \, \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \, \sigma_2 \mathbf{E}_\infty = \frac{3\rho_2}{2\rho_1 + \rho_2} \, \langle \mathbf{j} \rangle \,. \tag{12}$$

Здесь следует отметить, что, на первый взгляд, ток $\mathbf{j}_1$ надо было бы определять из (3) как

$$\mathbf{j}_1 = \sigma_1 \mathbf{E}_1 = \frac{3\sigma_2}{2\sigma_2 + \sigma_1} \, \sigma_1 \mathbf{E}_\infty = \frac{3\sigma_2}{2\sigma_2 + \sigma_1} \, \sigma_1 \langle \mathbf{E} \rangle \,, \tag{13}$$

и далее переходить от $\langle \mathbf{E} \rangle$ к $\langle \mathbf{j} \rangle$, используя соотношение для эффективных значений $\langle \mathbf{E} \rangle = \rho_{\text{eff}} \langle \mathbf{j} \rangle$.

Однако использование соотношения $\langle \mathbf{E} \rangle = \rho_{\text{eff}} \langle \mathbf{j} \rangle$ в первой задаче неправомочно. Первая задача — определение полей и токов в уединенном включении с проводимостью σ_1 в среде с проводимостью σ_2 — совершенно "самостоятельная" и никак не связана (не зависит) со второй задачей — задачей определения эффективной проводимости.

Выражение для тока $\mathbf{j}_1$ во включении можно получить, и не обращаясь к вышеприведенным соображениям, напрямую, как решение задачи математической физики, задавая на бесконечности $\mathbf{j}(\mathbf{r} \to \infty) = \langle \mathbf{j} \rangle$ и требуя непрерывности потенциала и нормальных компонент тока на границе включения.

Вторая задача — собственно приближение Максвелла. С одной стороны,

$$\langle \mathbf{E} - \rho_2 \, \mathbf{j} \rangle = \frac{V_1}{V} \, \frac{1}{V_1} \int_{V_1} (\rho_1 - \rho_2) \, \mathbf{j} \, \mathrm{d}V = p(\rho_1 - \rho_2) \, \mathbf{j}_1 \,, \tag{14}$$

с другой стороны,

$$\langle \mathbf{E} - \rho_2 \, \mathbf{j} \rangle = \langle \mathbf{E} \rangle - \langle \rho_2 \, \mathbf{j} \rangle = \rho_{\text{eff}} \langle \mathbf{j} \rangle - \rho_2 \langle \mathbf{j} \rangle \,. \tag{15}$$

Приравнивая правые части (14) и (15), с учетом (13) сразу находим

$$\rho_{\text{eff}} = \rho_2 \left(1 - 3p \, \frac{\rho_2 - \rho_1}{2\rho_1 + \rho_2} \right), \tag{16}$$

откуда

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_2 \left(1 - 3p \, \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2\sigma_2 + \sigma_1} \right)^{-1} . \tag{17}$$

Легко видеть, что (17) принципиально отличается от (6), а именно концентрационная зависимость эффективной проводимости σ_{eff} в случае большой неоднородности $\sigma_1 \gg \sigma_2$ ($\sigma_1 \to \infty$) имеет особенность при $p \to p_c = 1/3$ — эффективная проводимость расходится. Причем практически до $p_c = 1/3$ концентрационная зависимость эффективной проводимости совпадает с приближением Бруггемана, а тем самым, например, и с численным моделированием на решетках. При малых же концентрациях (17) совпадает с (6).

Таким образом, удивительно, но факт, что новое приближение (17), основанное на подходе Максвелла, качественно описывает перколяционный переход [1].

Конечно, возможность "увидеть" порог протекания "из приближения Максвелла" нисколько не умаляет достижения теории перколяции, в рамках которой оказалось возможным описать и рассчитать такие новые понятия в области кинетических явлений в неупорядоченных средах, как критическое поведение, критические индексы, скейлинг и многое другое.

В заключение заметим, что приближение Максвелла, аналогичное (17), может быть получено и для плохо проводящих включений в хорошо проводящей матрице:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\sigma_1(\sigma_2 + 2\sigma_1)}{5\sigma_1 - 2\sigma_2 + 3p\,(\sigma_2 - \sigma_1)} \,. \tag{18}$$

4. Заключение. Маленькое дополнение об аппроксимантах Паде

При описании критических явлений (см., например, [18]) часто используют метод аппроксимантов Паде. Аппроксимант Паде функции $f(x)$ есть отношение двух полиномов, коэффициенты которых находятся из сравнения разложения в ряд по малости x аппроксиманта Паде и функции $f(x)$. Аппроксиманты Паде дают аналитическое продолжение степенного ряда за радиус сходимости. С "точки зрения" аппроксиманта Паде эффективная проводимость $\sigma_{\text{eff}}^{\text{BW}}$ (6) есть разложение в ряд по концентрации некоторой функции, которая, возможно, включает в себя особенность. Легко увидеть, что, представляя аппроксимант Паде в виде

$$\sigma_{\text{eff}}(p) = \frac{a}{1 - bp} \,, \tag{19}$$

[1] Кстати, это не единственный пример, когда теория Максвелла "забегала вперед". Как хорошо известно, система уравнений электродинамики была записана Максвеллом в релятивистски инвариантном виде почти за полвека до того, как были сформулированы понятия релятивистской теории.

разлагая его в ряд до первой степени по концентрации и приравнивая сомножители одинаковых степеней концентрации p, получим $a = \sigma_2$ и $b = 3(\sigma_1 - \sigma_2)/(2\sigma_2 + \sigma_1)$.

Таким образом, эффективная проводимость (17) есть не что иное, как аппроксимант Паде (6).

Я благодарен А.П. Виноградову за обсуждение затронутых вопросов, которое позволило более полно сформулировать высказанные утверждения.

Список литературы

1. Киркпатрик С, в сб. *Теория и свойства неупорядоченных материалов* (Новости физики твердого тела, Вып. 7) (М.: Мир, 1977)
2. Швидлер М И *Статистическая гидродинамика пористых сред* (М.: Недра, 1985)
3. Антонов А С и др. *Электрофизические свойства перколяционных систем* (Под ред. А Н Лагарькова) (М.: ИВТАН, 1990)
4. Clerc J P et al. *Adv. Phys.* **39** 191 (1990)
5. Bergman D J, Stroud D *Solid State Phys.* **46** 148 (1992)
6. Sarychev A K, Shalaev V M *Phys. Rep.* **335** 275 (2000)
7. Виноградов А П *Электродинамика композитных материалов* (М.: УРСС, 2001)
8. Гантмахер В Ф *Электроны в неупорядоченных средах* (М.: Физматлит, 2003)
9. Снарский А А, Безсуднов И В, Севрюков В А *Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах* (М.: УРСС, 2007)
10. Barthélémy M *Phys. Rev. B* **62** 8576 (2000)
11. Bergman D J *Physica B* **394** 344 (2007)
12. Broadbent S B, Hammersley J M *Proc. Camb. Philos. Soc.* **53** 629 (1957)
13. Stauffer D, Aharony A *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor & Francis, 1992)
14. Шкловский Б И, Эфрос А Л *Электронные свойства легированных полупроводников* (М.: Наука, 1979)
15. Bruggeman D A G *Ann. Phys.* (Leipzig) **25** 645 (1936)
16. Landauer R J *Appl. Phys.* **23** 779 (1952)
17. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982)
18. Стенли Г *Фазовые переходы и критические явления* (М.: Мир, 1973)

Did Maxwell know about the percolation threshold?
(on the fiftieth anniversary of percolation theory)

A.A. Snarskii
Department of General and Theoretical Physics,
National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnical Institute"
prosp. Pobedy 37, 03056 Kiev, Ukraine
Tel. (*038*) *044-456-2777*
E-mail: *asnarskii@gmail.com*

A new approximation for the effective conductivity of a macroscopically disordered medium is developed within the Maxwell approach which, unlike the standard Maxwell approximation, is valid over a much wider range of concentrations and provides a qualitative explanation of the existence of the percolation threshold. The relation between the obtained approximation and the Pade approximant of the standard Maxwell approximation is discussed.

PACS numbers: **01.55 + b**, **01.65. + g**, 05.60.Cd, 72.80.Tm DOI: 10.3367/UFNr.0177.200712g.1341

Bibliography — 18 references *Received 5 February 2007, revised 2 April 2007*

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **177** (12) 1341 – 1344 (2007) *Physics – Uspekhi* **50** (12) (2007)