上海交通大学学术出版基金资助

复合介质的宏观性质

基于Bergman谱理论的计算

李向亭 著

上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

上海交通大学学术专著资助项目

复合介质的宏观性质

——基于 Bergman 谱理论的计算

李向亭 著

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书详细介绍了复合介质有效介电常数的 Bergman 谱表示理论与发展历史。给出了在准静态条件下，球型或者柱型嵌入结构复合介质中电场、电势和球之间相互作用力的半解析计算方法，主要涉及电流变液和纳米透镜两个研究热点。发展了非准静态条件下球型嵌入结构的双正交基下的本征结构算法，计算了纳米透镜本征态的寿命和电场分布。对于任意随机结构复合介质，采用直角坐标系，建立了计算电场的谱方法，并介绍了在纳米系统中，控制热点位置的时间反演计算的谱方法。

本书适用于相关领域的科研工作者和大专院校研究生。

图书在版编目(CIP)数据

复合介质的宏观性质：基于 Bergman 谱理论的计算/李向亭著. —上海：上海交通大学出版社，2010

ISBN 978-7-313-06245-1

Ⅰ. 复... Ⅱ. 李... Ⅲ. 复合材料—谱分析(数学)—数值计算 Ⅳ. TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 020551 号

复合介质的宏观性质

——基于 Bergman 谱理论的计算

李向亭 **著**

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 951 号 邮政编码 200030)

电话：64071208 出版人：韩建民

昆山市亭林印刷有限责任公司 印刷 全国新华书店经销

开本：787mm×960mm 1/16 印张：8.25 字数：153 千字

2010 年 3 月第 1 版 2010 年 3 月第 1 次印刷

印数：1～1 530

ISBN 978-7-313-06245-1/TB 定价：98.00 元

前　言

当代物理学研究的很多前沿问题都涉及两种以上的介质或者材料，如表面等离子波，电流变液，光子晶体，甚至生物物理领域中细胞在血液中的行为等。上述问题实质上都是复合介质对电磁场的响应问题，具体研究中需要根据材料的结构、物理参数和外场求解 Maxwell 方程组。Bergman 谱方法是现代研究复合材料的一个基本方法，在上述问题的研究中都起到了重要作用。

D. J. Bergman 是以色列特拉维夫大学的犹太物理学家。关于有效介电常数的谱理论思想，最早出现在 1975 年他研究液氦中第四声的论文中，后来被他自己和美国犹他大学数学家 G. W. Miltion 发展，逐渐建立起一套求解复合介质条件下 Maxwell 方程组的算法，在复合介质的研究领域得到广泛应用。

谱方法中的“谱”是指材料的结构谱，通过求解结构本征方程可以得到结构谱。复合材料的有效物质参数，如有效介电常数、有效电导率、有效导热系数和相应的电场等物理量都可以表示为谱展开的形式，这种展开只有截断近似，是第一性原理计算。谱方法有两个重要特点，一是复合材料的物质参数和结构参数分离，结构谱仅与材料的结构有关，这给计算带来很多方便，也使得在结构信息不全时确定有效物质常数的界成为可能，而且结构谱有一些求和关系，可以在计算中验证程序的可靠性。二是当其中一种物质常数为极限值时，通过解析方法可以直接消去极限值，给计算带来很大方便。随着研究和应用的深入，结构本征方程的本征值和本征态有了物理内涵，D. J. Bergman 利用本征函数和本征值概念，提出制造纳米激光器理论设想并对纳米金属介质表面受激辐射做了详细研究。

尽管谱方法的应用越来越广泛，但是到目前为止没有系统介绍谱方法的文章和书籍。我在上海交通大学物理系读博士期间，在导师马红孺教授带领下进入这一研究领域，用谱方法计算电流变液中切变应力和电场，后来有幸作为博士后与 D. J. Bergman 教授在特拉维夫大学合作研究 2 年，用谱方法得到纳米透镜中力的半解析表示，同时对非准静态条件下谱方法做了研究。两年后又作为访问学者到美国佐治亚州立大学与 M. I. Stockman 教授合作，用谱方法讨论随机纳米结构中表面等离子波的控制问题。随着谱方法应用越来越广泛，我感觉有必要撰书系统地介绍谱方法，为我国复合介质领域的研究者和学生提供一本参考书。非常感谢上海交通大学学术著作出版基金的专项资助，使我有了把谱方法系统介绍给大家的机会。本书中的内容基本上是上述三次研究工作的结果和总结，其中大部分内

容都公开发表过，解析推导都经过反复验证，推导结果都用于实际编程计算，计算的结论都经过物理解释。

真挚地感谢上面提到的我的三位导师马红孺教授、D. J. Bergman 教授和 M. I. Stockman 教授。他们的为人与物理学修养都让我敬仰，我在工作中得到他们无私和耐心的指导和帮助，实际上很多工作是在他们工作的基础上完成的。如果读者能从本书中找到你们要用的思想和方法，你们应该感谢他们，如果本书中有避免不掉的印刷错误或者推导不详尽的地方，那都是我的失误，不过我尽量努力来避免这些失误。

本书是这样安排的，第 1 章介绍了复合介质有效介电常数的 Bergman 谱方法，后面几章介绍谱方法的发展。第 2 章给了球形嵌入结构复合介质电场和电势的计算方法。第 3 章介绍了复合介质中力的计算方法，主要是电流变液中应力的数值计算方法和纳米透镜金属球之间作用力的半解析方法。第 4 章发展了柱形嵌入二维复合介质本征函数方法。第 5 章给出了非准静态条件下球型嵌入结构的双正交基下的本征结构问题。第 6 章介绍了任意结构的电场计算的谱方法。第 7 章介绍了时间反演计算的谱方法。上述内容包含了谱方法应用的关于算法的内容，第 2 章至第 5 章内容基本上都发表过，但是在文章中没有详细算法，第 6 章和第 7 章中任意结构的电场计算的谱方法的详细算法是没有发表过的，只是在文章中给出过最基本的公式和计算结果。希望本书的内容能为我国复合介质研究者提供一套强有力的工具，同时希望研究者在研究过程中对谱方法作进一步的发展与完善。

目　　录

第 1 章　Bergman 谱理论

1.1　引言

20 世纪 70 年代年代以来，Bergman 等人发展了一套关于复合介质有效介电常数的理论，做出了有效介电常数的谱表示，从而得到了有效介电常数的某些一般性质。这一理论可以用来实际计算有效介电常数，并可推广用来计算复合材料的其他性质，如电导率、磁导率、热导率等。对于由两种介质构成的复合介质，这种谱表示给出了有效介电常数的解析性质，清楚地显示了有效介电常数与微结构和组分的物质参数的关系，是进一步计算和研究的基础。

复合介质是指宏观尺度下介电常数 ε 空间分布不均匀的介质。复合介质的有效介电常数以下面的方式定义。考虑一个无限大平板电容器，电容器极板间的距离为 L（L 远大于复合介质的不均匀尺度，并在计算中趋于无穷大）。把所研究的复合介质放入此电容器中，设所得到的电容为 C，如果在电容器中充入另一介电常数为 $\bar{\varepsilon}$ 的介质，同样也得到电容 C，则 $\bar{\varepsilon}$ 就定义为复合介质的有效介电常数。取极板垂直于 z 方向，设 $\boldsymbol{r}$ 为空间位置矢量，A 为极板面积，V 为电容器的体积，E_0 为没有介质时电容器内的电场强度的大小，$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$，$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$ 为填充复合介质后电容器内的电位移矢量和电场强度矢量，有效介电常数有下列三种定义式：

$$\bar{\varepsilon}E_0 = \frac{1}{A}\int_A D_z \mathrm{d}A, \tag{1.1}$$

$$\bar{\varepsilon}E_0 = \frac{1}{V}\int_V D_z \mathrm{d}V, \tag{1.2}$$

$$\bar{\varepsilon}E_0^2 = \frac{1}{V}\int_V \boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{E}^* \mathrm{d}V。 \tag{1.3}$$

按照上述定义求解 Maxwell 方程组时自然只考虑静态情况。Bergman 等人把求解 Maxwell 方程组问题变成本征值问题，定义了结构函数 $\eta(\boldsymbol{r})$ 和物质参数 s，实现了求解过程中结构函数和物质参数的分离，本征问题仅与结构参数函数有关。这样做的结果实现了复合介质有效介电常数的结构谱表示。谱表示理论在后来很多研究领域中起了重要作用，这些领域包括电流变液、纳米表面等离子体波、纳米透镜、纳米激光器和光的二阶三阶非线性系数等。

1.2　有效介电常数的 Bergman 谱表示

从 Maxwell 方程出发，在准静态近似下，求解下列方程组

$$\begin{cases}\nabla\cdot\boldsymbol{D}=0,\\ \nabla\times\boldsymbol{E}=0。\end{cases}\tag{1.4}$$

由上式中第二个方程可以定义电势 ϕ：$\boldsymbol{E}=-\nabla\phi$，代入第一式

$$\nabla\cdot(\varepsilon(\boldsymbol{r})\,\nabla\phi(\boldsymbol{r}))=0,\tag{1.5}$$

在极板上满足 Dirichlet 边界条件，在侧边上满足 Neumann 边界条件

$$\begin{aligned}&\phi\left(x,y,z=-\frac{L}{2}\right)=\frac{L}{2}E_0,\\ &\phi\left(x,y,z=\frac{L}{2}\right)=-\frac{L}{2}E_0。\\ &\frac{\partial\phi}{\partial n}=0(\text{侧边上})。\end{aligned}\tag{1.6}$$

其中，n 为侧边的法线方向，E_0 为匀强外场的大小，对于由两种各向同性的介质构成的复合介质，用 ε_1，ε_2 分别表示介质 1 和介质 2 的介电常数，则介电常数表示为位置的函数

$$\varepsilon(\boldsymbol{r})=\varepsilon_1\eta(\boldsymbol{r})+\varepsilon_2(1-\eta(\boldsymbol{r}))=\varepsilon_2\left(1-\frac{1}{s}\eta(\boldsymbol{r})\right),\tag{1.7}$$

其中，

$$s=\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2-\varepsilon_1}\tag{1.8}$$

定义为材料参数，

$$\eta(\boldsymbol{r})=\begin{cases}1,\boldsymbol{r}\text{ 在介质 }\mathbf{1}\text{ 中},\\ 0,\text{其他}\end{cases}\tag{1.9}$$

为介质 1 的指示函数，反映了材料的结构。上述定义下，方程(1.5)可以写为

$$\nabla^2\phi=\frac{1}{s}\,\nabla\cdot(\eta(\boldsymbol{r})\,\nabla\phi(\boldsymbol{r}))。\tag{1.10}$$

为求解这一方程，引进 Laplace 算符的格林函数，定义为

$$\begin{aligned}&\nabla^2G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=-\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'),\\ &G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=0\quad\text{当 }z=-\frac{L}{2},\frac{L}{2}\text{ 时},\\ &\frac{\partial G}{\partial n}=0\quad\text{在侧边法向 }n\text{ 上。}\end{aligned}\tag{1.11}$$

其中，$\boldsymbol{r}'$为另外一个位置矢量，原点与 $\boldsymbol{r}$ 相同。
方程(1.10)的形式解为

$$\phi(\boldsymbol{r}) = -E_0 z + \frac{1}{s}\int_V \mathrm{d}V'\eta(\boldsymbol{r}')\,\nabla' G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{r}')。\tag{1.12}$$

因被积函数较长，积分变量在本式及以后的表达式中均写在被积函数前面。

定义 $\hat{\Gamma}$ 算符为

$$\hat{\Gamma}\phi(\boldsymbol{r}) \equiv \int_V \mathrm{d}V'\eta(\boldsymbol{r}')\,\nabla' G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{r}'),\tag{1.13}$$

如果定义任意两个函数 α,β 的内积为

$$\langle\alpha,\beta\rangle \equiv \int_V \mathrm{d}V\eta(\boldsymbol{r})\,\nabla\alpha^*(\boldsymbol{r})\cdot\nabla\beta(\boldsymbol{r}),\tag{1.14}$$

则 $\hat{\Gamma}$ 为一厄米算符。

取外加电场为 -1，利用 $\hat{\Gamma}$ 算符，方程(1.12)可以写为

$$\phi = z + \frac{1}{s}\hat{\Gamma}(\phi(\boldsymbol{r}))。\tag{1.15}$$

一般情况下求解式(1.15)这样的积分方程较为繁复。如果知道 $\hat{\Gamma}$ 的本征值和本征函数，则能很方便得到上述方程的解。

设 $\hat{\Gamma}$ 的本征值和本征函数分别为 s_n 和 $\phi_n(\boldsymbol{r})$，即

$$\hat{\Gamma}(\phi_n(\boldsymbol{r})) = s_n\phi_n(\boldsymbol{r}),\tag{1.16}$$

$\hat{\Gamma}$ 算符中不包含材料参数 s，只有结构因子 $\eta(\boldsymbol{r})$，本征值 s_n 和本征函数 $\phi_n(\boldsymbol{r})$ 只与结构有关，与材料参数无关。因为没有外加电场，上述本征方程的边界条件为边界上任意一点 $\phi_n(\boldsymbol{r})=0$。

式(1.16)有一个解的系列，解的物理含义是在没有外场情况下，边界条件合适，且复合介质系统的介电常数满足 $s=s_n$，系统将有一个自激发的电势分布 $\phi_n(\boldsymbol{r})$，所以 $\phi_n(\boldsymbol{r})$ 也叫本征态或者本征模，有外场条件下，空间电场分布是这些本征态的线性组合与外场的叠加。

式(1.16)两边对 $\boldsymbol{r}$ 求梯度，乘以另一本征函数的共轭 $\nabla\phi_m^*(\boldsymbol{r})$，再在整个空间对 $\mathrm{d}V$ 积分，得

$$\iint_{VV'} \mathrm{d}V\mathrm{d}V'\eta(\boldsymbol{r}')\,\nabla\nabla' G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,\nabla'\phi_n(\boldsymbol{r}')\,\nabla\phi_m^*(\boldsymbol{r}) = s_n\int_V \mathrm{d}V\nabla\phi_n(\boldsymbol{r})\,\nabla\phi_m^*(\boldsymbol{r}),$$

上式左边先对 $\mathrm{d}V$ 积分，利用分部积分和 Green 函数性质以及边界条件，可以得到

$$\int_V \mathrm{d}V'\eta(\boldsymbol{r}')\phi_n(\boldsymbol{r}')\,\nabla\phi_m^*(\boldsymbol{r}') = s_n\int_V \mathrm{d}V\nabla\phi_n(\boldsymbol{r})\,\nabla\phi_m^*(\boldsymbol{r}),\tag{1.17}$$

式(1.17)中交换 m,n，再与原式相减，得

$$(s_n - s_m)\int_V \mathrm{d}V\nabla\phi_n(\boldsymbol{r})\,\nabla\phi_m^*(\boldsymbol{r}) = 0,$$

上式说明在式(1.14)定义下，$\hat{\Gamma}$ 算符本征函数是正交的。在式(1.17)中令 $m=$

n，马上得到

$$s_n = \frac{\int_V \mathrm{d}V'\eta(\boldsymbol{r}')\phi_n(\boldsymbol{r}')\,\nabla\phi_n^*(\boldsymbol{r}')}{\int_V \mathrm{d}V\,\nabla\phi_n(\boldsymbol{r})\,\nabla\phi_n^*(\boldsymbol{r})},$$

$$0\leqslant s_n\leqslant 1。$$

$\hat{\Gamma}$ 的本征值只能位于[0,1]区间上。$\hat{\Gamma}$ 的本征函数可以分为四类：

(1) 任意仅在介质 1 内不为零的函数，如果在介质 1 和 2 的界面上函数及其法向导数为 0，则这样的函数是本征值为 1 的本征函数。

(2) 在第一个相连的介质 1 的区域为常数的函数，如果在 1 和 2 的界面上其法向导数为 0，这样的函数是本征值为 0 的本征函数。

(3) 满足 $0<s_n<1$ 的本征方程的所有解，这些解是非平庸的。

(4) 当介质形成连通时，具有对应于本征值为 0 的非平庸解。

第一类解与任一调和函数的内积为 0，第二类解与任意函数的内积为 0，因此不必考虑，只需要寻找第三类和第四类解。

设 $\hat{\Gamma}$ 算符的本征值和本征函数分别为 s_n，$\phi_n(\boldsymbol{r})$，用 $\hat{\Gamma}$ 的本征函数在介质 1 中展开电势 $\phi(\boldsymbol{r})$：

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_n \langle\phi_n\,|\,\phi\rangle\phi_n(\boldsymbol{r}),$$

代入式(1.15)，求 $\langle\phi_n\,|\,\phi(\boldsymbol{r})\rangle$ 再代回上式，最终可得

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_n \frac{s\langle\phi_n\,|\,z\rangle}{s-s_n}\phi_n(\boldsymbol{r})。\tag{1.18}$$

其中，$\langle\phi_n\,|\,z\rangle$ 为本征函数 $\phi_n(\boldsymbol{r})$ 与空间变量 z 的内积。当 $\boldsymbol{r}$ 位于介质 2 内时，因 $\hat{\Gamma}$ 算符中积分只在介质 1 中进行，式(1.18)不再成立，但把式(1.18)代入到式(1.15)右边，即可求出整个空间的电势分布。

利用式(1.2)，有效介电常数可以写为

$$\begin{aligned}
\bar{\varepsilon}_{zz} &= -\langle D_z\rangle \\
&= \left\langle \varepsilon(\boldsymbol{r})\frac{\partial\phi}{\partial z}\right\rangle \\
&= \varepsilon_2\left[\left\langle \varepsilon(\boldsymbol{r})\frac{\partial\phi}{\partial z}\right\rangle - \frac{1}{sV}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\eta(\boldsymbol{r})\,\nabla\phi\cdot\nabla z\right] \\
&= \varepsilon_2\left(1-\frac{1}{sV}\langle z\,|\,\phi\rangle\right) \\
&= \varepsilon_2(1-F(s)),
\end{aligned}\tag{1.19}$$

其中，$F(s)$ 定义为

$$F(s)=\frac{1}{sV}\langle z|\phi\rangle=\frac{1}{V}\sum_n\frac{|\langle\phi_n|z\rangle|^2}{s-s_n}=\sum_n\frac{f_n}{s-s_n},\tag{1.20}$$

其中，$f_n=|\langle\phi_n|z\rangle|^2/V$。式(1.19)和式(1.20)通常称为介电常数的谱表示形式，最先由 Bergman 给出，Milton 也得到了类似的形式，因此也称为 Bergman-Milton 表示，这种表示的一个特点是复合材料的材料参数 s 与几何参数(s_n,f_n)分离，另一个特点是给出了有效介电常数的解析形式。如果把 s 看作一个复变量，则 $F(s)$的所有极点位于区间$[0,1)$上，这些性质对于分析有效介电常数的一般性质，特别是在微结构信息不全时分析有效介电常数的取值区域有很大帮助。表示介质几何性质的一系列参数(s_n,f_n)称为 Bergman 谱。这种算法还有一个特点就是当其中一种介质介电常数为无穷大且不形成连通区域时，(s_n,f_n)为分立谱，式(1.20)中求和收敛，不用近似计算。当一种介质是金属，在静态条件下 $\varepsilon_1\to\infty$，$s=0$，式(1.20)中只需取 $s=0$ 即可。在 Bergman-Milton 表示中的关键函数是 $F(s)$，对于分立谱，它可以写成一个极点求和形式，不论对于连续谱或分立谱，$F(s)$都可以表示为

$$F(s)=\int_0^1\mathrm{d}x\frac{\mu(x)}{s-x},\tag{1.21}$$

式中，x 为连续本征值，$\mu(x)$为系统的谱密度，它只与微结构有关。当只有分立谱时，$\mu(x)$为一系列 δ 函数之和；当只有连续谱时，为一连续函数；当既有连续谱又有分立谱时，$\mu(x)$为一连续函数和对应分立谱的 δ 函数之和，$\mu(x)$包含了谱结构的全部信息。

Bergman 谱的 s_n，f_n 满足一些求和关系：

$$\begin{aligned}\sum_n f_n&=\sum_n\frac{1}{V}|\langle z|n\rangle|^2\\&=\sum_n\frac{1}{V}\langle z|n\rangle\langle n|z\rangle\\&=\frac{1}{V}\langle z|z\rangle\\&=\frac{1}{V}\int_V\mathrm{d}V\eta(\boldsymbol{r})(\boldsymbol{e}_z\cdot\boldsymbol{e}_z)\\&=p,\end{aligned}\tag{1.22}$$

其中，$\boldsymbol{e}_z$ 是沿 z 方向单位矢量，为书写简单起见，本征函数 $\phi_n(\boldsymbol{r})$用 n 表示。这里 p 为介质 1 的体积分数。

$$\begin{aligned}\sum_n s_nF_n&=\frac{1}{V}\sum_n s_n\langle z|n\rangle\langle z|n\rangle\\&=\frac{1}{V}\sum_n\langle z|s_n|n\rangle\langle z|n\rangle\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&=\frac{1}{V}\sum_{n}\langle z|\hat{\Gamma}|n\rangle\langle n|z\rangle \\
&=\frac{1}{V}\langle z|\hat{\Gamma}\mid z\rangle \\
&=\frac{1}{V}\int \mathrm{d}V\eta(\boldsymbol{r})\int \mathrm{d}V'\eta(\boldsymbol{r}')\ \nabla z\nabla' z'\ \nabla\nabla' G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'),
\end{aligned}
\tag{1.23}
$$

因格林函数 $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 的对称性及满足的边界条件式(1.11)，有 $\int \mathrm{d}V\nabla G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\int \mathrm{d}V'\ \nabla G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=0$，这样，上式中积分内的 $\eta(\boldsymbol{r})$ 可以用 $\eta(\boldsymbol{r})-p$ 代替。

定义 Fourier 变换

$$
\eta(\boldsymbol{r})-p=\int \frac{\mathrm{d}^D k}{(2\pi)^D}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{k}}\tilde{\eta}(\boldsymbol{k}),
$$

其中，D 为空间维数；$\boldsymbol{k}$ 为 $\boldsymbol{r}$ 空间的倒空间位置矢量。

在任何维空间中，$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 的 Fourier 变换都是 $\frac{1}{k^2}$，把式(1.23)中的积分化为在倒空间中 $\boldsymbol{k}$ 的积分，

$$
\sum_{n}s_n F_n=\frac{1}{V}\int_V \frac{\mathrm{d}^D k}{(2\pi)^D}\,|\tilde{\eta}(\boldsymbol{k})|^2\frac{k_z^2}{k^2},
\tag{1.24}
$$

当体系各项同性或者立方对称时，用 k_x^2,k_y^2 等代替 k_z^2，上式积分得到相同的结果，上式变为

$$
\begin{aligned}
\sum_{n}s_n F_n &=\frac{1}{VD}\int \frac{\mathrm{d}^D k}{(2\pi)^D}\ |\tilde{\eta}(\boldsymbol{k})^2| \\
&=\frac{1}{VD}\int_V \mathrm{d}V\int_{\mathrm{d}} V'[\eta(\boldsymbol{r})-p][\eta(\boldsymbol{r}')-p]\delta^D(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \\
&=\frac{1}{VD}\int_V \mathrm{d}V[\eta(\boldsymbol{k})-p]^2 \\
&=\frac{1}{VD}\int \mathrm{d}V[\eta(\boldsymbol{k})-2p\eta(\boldsymbol{k})+p^2] \\
&=\frac{1}{D}p(1-p)。
\end{aligned}
\tag{1.25}
$$

1.3 多元复合介质的本征函数方法

对于多元复合介质的情况，假设介电常数为 ε_{f} 的基质中有介电常数为 $\varepsilon_i(i=1,2,\cdots,n)$ 的 n 个嵌入体 $\boldsymbol{R}_i$，这里用嵌入体上某一点的位置矢量 $\boldsymbol{R}_i$ 来表征嵌入体，系统的介电常数函数可以写为

$$
\varepsilon(\boldsymbol{r})=\varepsilon_{\mathrm{f}}[1-u_1\Theta_1(\boldsymbol{r})-u_2\Theta_2(\boldsymbol{r})-\cdots-u_n\Theta_n(\boldsymbol{r})],
\tag{1.26}
$$

式中，$u_i=(\varepsilon_f-\varepsilon_i)/\varepsilon_f$，$\Theta_i(\boldsymbol{r})$为嵌入体 $\boldsymbol{R}_i$ 的指示函数，当 $\boldsymbol{r}$ 位于$\boldsymbol{R}_i$ 内时，$\Theta_i(\boldsymbol{r})$为 1，其他情况下为 0。系统电势 $\phi(\boldsymbol{r})$满足的方程(1.5)和边界条件式(1.6)(取 $E_0=-1$)。

类似 1.2 节中引入 Laplace 算符的 Green 函数 $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$，式(1.26)条件下方程(1.5)的解为

$$\phi(\boldsymbol{r}) = z+\int_V \mathrm{d}V'\ \nabla G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\cdot\sum_i u_i\Theta_i(\boldsymbol{r}')\ \nabla'\phi(\boldsymbol{r}')。\tag{1.27}$$

定义算符

$$\hat{K}_i\phi(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}V\Theta_i(\boldsymbol{r})\ \nabla G_i(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{r}'),\tag{1.28}$$

式(1.27)写成算符形式即为

$$\phi(\boldsymbol{r}) = z+\sum_i u_i\hat{K}_i\phi(\boldsymbol{r}'),$$

类似于式(1.14)定义两函数的内积。

系统电势 $\phi(\boldsymbol{r})$可以展开为

$$\Theta_i^+(\boldsymbol{r})\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_\mu A_{i\mu}\Theta_i\phi_{i\mu},\tag{1.29}$$

式中，$\Theta_i^+(\boldsymbol{r})$指示的区域是 $\Theta_i(\boldsymbol{r})$指示的区域加上边界外无穷小薄层；$A_{i\mu}$是展开系数；对于 $\phi_{i\mu}$，有

$$\hat{K}_i\phi_{i\mu} = t_{i\mu}\phi_{i\mu},\tag{1.30}$$

$t_{i\mu}$，$\phi_{i\mu}$是算符 $\hat{K}_i$ 的本征值和本征函数。定义 $\Theta^+(\boldsymbol{r})=\sum_i\Theta^+(\boldsymbol{r})$，这样定义限制了嵌入体不能无限接近，导致今后计算中如果取两球体球面之间距离小于直径万分之一时，求解无法进行。将式(1.27)两边乘以 $\Theta^+(\boldsymbol{r})=\sum_i\Theta^+(\boldsymbol{r})$，再把式(1.28)和式(1.29)代入之得到

$$\sum_\mu A_{i\mu}\Theta_i(\boldsymbol{r})\phi_{i\mu}(\boldsymbol{r}) = \Theta^+(\boldsymbol{r})z+\sum_j u_j\sum_\nu A_{j\nu}t_{j\nu}\Theta_j(\boldsymbol{r})\phi_{j\nu}(\boldsymbol{r})。\tag{1.31}$$

上式两边求梯度后乘以 $\Theta_i(\boldsymbol{r})\nabla\phi_{i\mu}^*$ 再对整个空间积分，可得

$$A_{i\mu} = \int_V \mathrm{d}V\Theta_i(\boldsymbol{r})\ \nabla z\cdot\nabla\phi_{i\mu}^*+\sum_j u_i\sum_\nu A_{j\nu}t_{j\nu}\int_V \mathrm{d}V\Theta_i(\boldsymbol{r})\ \nabla\phi_{i\mu}^*\cdot\nabla\phi_{j\nu}。\tag{1.32}$$

定义

$$z_{i\mu} = \int_V \mathrm{d}V\Theta_i(\boldsymbol{r})\ \nabla z\cdot\nabla\phi_{i\mu}^*(\boldsymbol{r}) = \int_V \mathrm{d}V\Theta_i(\boldsymbol{r})\ \frac{\partial\phi_{i\mu}^*(\boldsymbol{r})}{\partial z},\tag{1.33}$$

$$K_{i\mu,j\nu} = t_{j\nu}\int_V \mathrm{d}V\Theta_i(\boldsymbol{r})\ \nabla\phi_{i\mu}^*\cdot\nabla\phi_{j\nu}\tag{1.34}$$

分别为 z 向量元和 K 矩阵元，上面得到的 $\boldsymbol{K}$ 矩阵是厄密的。式(1.32)变为

$$A_{i\mu} = z_{i\mu}+u_i\sum_{j\nu}G_{i\mu,j\nu}A_{j\nu}。\tag{1.35}$$

求出矩阵元 $K_{i\mu,j\nu}$，对角化后，即可算出 $A_{i\mu}$，

$$A_{i\mu} = \sum_{j\nu} \frac{\langle \phi_{i\mu} \mid z \rangle}{1 - u_i s_{i\mu}} \phi_{j\nu,i\mu}, \tag{1.36}$$

其中，$s_{i\mu}$，$\phi_{i\mu}$ 为 $G_{i\mu,j\nu}$ 的本征值和本征函数，$\phi_{i\mu,j\nu}$ 是 $\phi_{j\nu}$ 的第 $i\mu$ 个分量。把式(1.36)代回到入式(1.27)中，问题的解为

$$\begin{aligned}\phi(\boldsymbol{r}) &= z + \sum_i u_i \hat{K}_i [A_{i\mu} \Theta_i \phi_{i\mu}(\boldsymbol{r})] \\ &= z + \sum_i u_i A_{i\mu} t_{i\mu} \phi_{i\mu}(\boldsymbol{r}) \\ &= z + \sum_i \sum_{j\nu} \frac{t_{i\mu}}{1/u_i - s_{i\mu}} \langle \phi_{i\mu} \mid z \rangle \phi_{j\nu,i\mu} \phi_{i\mu}(\boldsymbol{r})。\end{aligned} \tag{1.37}$$

式(1.2)中定义的有效介电常数可以表示为

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \varepsilon_{\mathrm{f}} \left(1 - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n} u_i \int \mathrm{d}V \Theta_i(\boldsymbol{r}) \frac{\partial \phi(\boldsymbol{r})}{\partial z} \right) \\ &= \varepsilon_{\mathrm{f}} \left(1 - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n} u_i \sum_{\mu} A_{i\mu} \int \mathrm{d}V \Theta_i(\boldsymbol{r}) \frac{\partial \phi_{i\mu}(\boldsymbol{r})}{\partial z} \right) \\ &= \varepsilon_{\mathrm{f}} \left(1 - \frac{1}{V} \sum_{i\mu,j\nu} \frac{t_{i\mu}}{1/u_i - s_{i\mu}} \langle \phi_{i\mu} \mid z \rangle \phi_{j\nu,i\mu} z_{i\mu} \right) \\ &= \varepsilon_{\mathrm{f}} \left(1 - \frac{1}{V} \sum_{i\mu} \frac{t_{i\mu}}{1/u_i - s_{i\mu}} \langle \phi_{i\mu} \mid z \rangle^2 \right)。\end{aligned} \tag{1.38}$$

如果第 i 种介质的介电常数为无穷大，无需近似，把 $1/u_i = 0$ 代入式(1.37)和式(1.38)即可。实际计算时，μ 取到收敛为止。这种方法没有任何近似，是第一性原理计算。

当嵌入体形状相同时，对不同 i 有相同的 z 向量；再进一步介电常数形状相同的嵌入体成周期性排列时，可以对式(1.35)进行空间 Fourier 变换，这时 $u_i = u$，设嵌入体总个数为 N，有

$$\begin{aligned}&\frac{1}{N} \sum_i A_{i\mu} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_i} \\ &= \frac{1}{N} \sum_i z_{i\mu} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_i} + u \frac{1}{N} \sum_i \sum_{j\nu} G_{i\mu,j\nu} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot (\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)} A_{j\nu} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_j}。\end{aligned} \tag{1.39}$$

式中，N 为嵌入体个数，$\boldsymbol{R}_i$ 标志嵌入体位置，如果是球就取球心。因为 z 向量与 $\boldsymbol{R}_i$ 无关，故只有 $\boldsymbol{k} = 0$ 时，其 Fourier 变换不为 0。这样只有 $\boldsymbol{k} = 0$ 时，上式代表的方程组才有非零解，故定义

$$A_{\mu} = \frac{1}{N} \sum_i A_{i\mu},$$

$$z_\mu = \frac{1}{N}\sum_i z_{i\mu} = z_{i\mu},$$
$$G_{\mu,\nu} = \frac{1}{N}\sum_{i-j} G_{i\mu,j\nu}。 \tag{1.40}$$

Fourier 变换后的方程变为

$$A_\mu = z_\mu + u\sum_\nu G_{\mu,\nu}A_\nu。 \tag{1.41}$$

求出 $G_{\mu,\nu}$后可以得到解 A_μ。则系统有效介电常数为

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_f\left(1-\frac{1}{V}\sum_{i=1}^{n} u_i \sum_\mu A_{i\mu}z_{i\mu}\right) = \varepsilon_f\left(1-\frac{N}{V}u\sum_\mu A_\mu z_\mu\right)。 \tag{1.42}$$

如果嵌入体无论形状还是介电常数排列形成复式周期性格子，也可以用 Fourier 求解。显然式(1.40)中求 $G_{\mu,\nu}$时要对空间位置求和，会遇到一些收敛性的问题。关于对空间求和的收敛性问题将在第 2 章和第 4 章讨论，计算用的求和方法详细推导参看附录 1 和附录 4。

1.4　有效介电常数的界

计算复合介质的有效介电常数是一个很复杂的问题，特别是当微结构信息不全时不可能得到确切的有效介电常数。但是很多时候不需要知道确切的有效介电常数，只需要知道有效介电常数的界，也就是说知道有效介电常数被限定的区间。复合介质的其他物理性质如有效电导率、有效热导率和有效磁导率等性质也和有效介电常数一样有界的问题，并且满足同样的规律。

确定有效介电常数的界是一个非常古老的问题，最简单的情况是只知道复合介质中各个成分的介电常数最小值为 ε_1，最大值为 ε_2，显而易见

$$\varepsilon_1 \leqslant \bar{\varepsilon} \leqslant \varepsilon_2。 \tag{1.43}$$

对二元复合介质，如果知道 ε_1，ε_2 的体积分数分别为 p_1，p_2，早在 1912 年，Wiener 推导得到了其有效介电常数的上界是两种介质形成平行于电场的柱时的情况，下界相当于两种介质组成垂直于电场的平板的情况，即

$$\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1 p_2 + \varepsilon_2 p_1} \leqslant \bar{\varepsilon} \leqslant p_1\varepsilon_1 + p_2\varepsilon_2。 \tag{1.44}$$

大小不等的球可充满整个空间，当复合介质由很多大小不等的复合介质球组成时，球由一种介质 ε_1 作为内核和另一种介质 ε_2 作为球壳，所有的复合介质球具有相同的体积分数 p_1，p_2，Hashin 和 Shtrikman[1]发现这种复合介质的界为

$$\varepsilon_1 + \frac{p_2}{1/(\varepsilon_2-\varepsilon_1)+p_1/D\varepsilon_1} \leqslant \bar{\varepsilon} \leqslant \varepsilon_2 + \frac{p_1}{1/(\varepsilon_1-\varepsilon_2)+p_2/D\varepsilon_2}, \tag{1.45}$$

其中，D 是空间维数，二维情况下球变成无限长圆柱。

D. J. Bergman 详细分析了 Bergman 谱的渐近性质，对具体的二元复合介质，在只知道两种成分介电常数情况下得到了更精确的数值界[2]，后来 Bergman 对介电常数为复数复合介质有效介电常数的界做了研究，下界得到了与式(1.43)相同的形式，上界用图形给出了结果，得到了比式(1.43)中更精确的结果[3~5]。后来 D. J. Bergman 用解析方法详细证明了对各向同性，或者具有立方对称，或者具有三角或六角旋转对称性的二维二元复合介质，有

$$\bar{\varepsilon}(\varepsilon_1,\varepsilon_2)\bar{\varepsilon}(\varepsilon_2,\varepsilon_1)=\varepsilon_1\varepsilon_2, \tag{1.46}$$

即有效介电常数与把结构中两种成分对调后有效介电常数的乘积等于两种成分介电常数的乘积。

对维数大于 2 的具有相同对称性的复合介质则有

$$\bar{\varepsilon}(\varepsilon_1,\varepsilon_2)\bar{\varepsilon}(\varepsilon_2,\varepsilon_1)\geqslant\varepsilon_1\varepsilon_2。 \tag{1.47}$$

有效介电常数界的问题非常有趣又很复杂，我们这里只做简单介绍。有兴趣的读者请参考有关的文献。

1.5 Bergman 谱方法的发展及应用

D. J. Bergman 是以色列特拉维夫大学的犹太物理学家，关于有效介电常数的谱理论思想最早出现在 1975 年他研究液氦中的第四声的论文中[6]，在这篇论文中，他最早引入了复合介质的结构函数 $\eta(\boldsymbol{r})$ 和物质参数 s。随后他转入复合电介质研究，一年后他发表了关于有效介电常数谱表示的文章[7]，接下来他用谱表示讨论了有效介电常数的界[8]。后来几年他主要用谱表示计算了正方结构二元复合介质的有效介电常数，并讨论有效介电常数的界[9~11]。

20 世纪 90 年代初，Bergman[7] 找到的另一种计算有效介电常数的方法即 Fourier 变换方法，这种方法的优点是可以计算任意周期性微结构的有效介电常数，缺点是计算量大、收敛慢。对小球嵌入问题，要达到与本征函数展开方法相同的精度，计算量要大十倍。

D. J. Bergman 建立谱方法的初衷是计算复合介质的有效介电常数和讨论有效介电常数的性质，因为复合介质的导电和热传导等性质和复合介质电激化有相同的数学模型，Bergman 谱方法也用来计算有效电导率和热传导系数等。Bergman 谱方法的另一个特点是 Bergman 谱的 s_n，f_n 只与系统的几何结构有关，而与材料参数没有关系，这样求解一个物质参数(介电常数，电导率，热传导系数)依赖频率变化的系统时非常方便，只需求解一次本征结构方程，即能求出系统的频率响应，这个问题在以后各章中还会详细论述。

20 世纪 80 年代，G. W. Milton[12~14] 利用谱方法研究如何从复合介质的宏观性质反推复合介质的微结构特点，并进一步研究了谱方法。