宏观非均匀介质的物理性质 *

马红孺

上海交通大学应用物理系

2006 年 2 月

1. 引言

所有物质都具有某种尺度的不均匀性, 最基本的不均匀性是原子尺度的不均匀, 这是任何一种材料都具有的. 除此之外, 很多材料也具有宏观尺度上的不均匀性. 我们日常生活中所看到的金属就是由微晶颗粒构成的. 复合材料都具有宏观尺度上的不均匀, 在每个小的区域 (颗粒) 内其性质是均匀的, 具有对应分量大块物质的物质参数, 颗粒的大小和分布定义了复合材料的微结构. 在更大尺度的应用上, 复合材料可以看作均匀材料, 但其材料参数将与其组分不同. 复合材料理论的一个中心问题就是从组分的性质出发计算等效的材料参数. 这一问题与凝聚态物理的理论研究具有很大的相似性, 在凝聚态物理中, 我们是从材料的微观规律 (量子力学) 出发, 应用统计物理原理和各种各样精确或近似方法, 计算材料的宏观参数, 研究这些宏观参数与微观结构, 组成元素等的关系以及随外场 (温度, 电场, 磁场, 压力等) 的变化关系. 原则上复合材料的理论应该简单很多, 这是因为"微观"和宏观满足同样的物理规律和方程 (经典物理), 而凝聚态物理中微观和宏观满足不同的物理规律 (量子力学与经典物理). 自从量子力学发现以来, 人们为了理解凝聚态物质的性质而做了大量研究工作, 取得了辉煌成就, 相对而言, 对于宏观非均匀材料的研究则投入较小, 而且通常限于材料物理学家和应用数学家进行研究, 理论物理学家很少考虑这类问题. 鉴于这一问题在应用和科学上的重要性, 也鉴于理论物理学已经积累了相当多非常有效的研究方法和技巧, 因此应该及时开展对于这一问题的研究.

从理论上研究宏观非均匀物质的性质是一个很大的课题, 下面将以二元 (由两种均匀材料构成) 复合材料的介电性质为例做一些理论介绍, 在本文的结尾部分, 将对一般非均匀介质的理论研究做一简短评论. 为了进行理论研究, 我们首先要对所研究的问题给出一个确切的定义. 我们的目的是计算复合介质的有效介电常数, 有效介电常数可以下面的方式定义. 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), 把我们所要研究的复合介质充入此电容器, 得到的电容设为 C, 如果在电容器中充入另一介电常数为 ϵ 的介质, 同样也得到电容 C, 则 ϵ 就定义为复合介质的有效介电常数. 有效介电常数可以表示为不同的形式, 为此, 考虑在电容器的极板间加一电压 $V = LE_0$, E_0 为外加电场强度, 垂直于极板方向. 为了确定起见, 规

* 国家自然科学基金资助课题

定在电容器的侧边上, 电场强度的法向分量为 0. 取极板为 xy 平面, z 方向垂直于极板. 在上述第二种情况下, 有

$$D_0 \equiv \bar{\epsilon} E_0 = 4\pi\sigma \equiv \frac{4\pi Q}{A}, \tag{1}$$

而在第一种情况下,

$$\frac{1}{A}\int dAD_z = \frac{4\pi Q}{A}, \tag{2}$$

这里 D_0 为电位移矢量沿外加电场方向的分量, Q 为极板上所带的总电荷, A 为极板的面积 (趋于无穷大), D_z 为电位移矢量的法向分量, 积分沿一个极板进行. 按照定义, 两种情况下电容相同, 从而极板上的总电荷相同, 于是有效介电常数可表示为:

$$\bar{\epsilon} E_0 = \frac{1}{A}\int dAD_z. \tag{3}$$

可以证明:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V}\int \mathbf{E} dV &= E_0 \mathbf{e_z}, \\
\frac{1}{V}\int D_z dV &= \frac{1}{A}\int D_z dA,
\end{aligned} \tag{4}$$

这里, 对面积的积分可沿任一与极板平行的平面进行. 证明如下: 记 $\mathbf{e}_z$ 为 z 方向的单位矢量, 取边界条件为 $\phi(x,y,z=\pm L/2) = \mp L/2E_0$, 考虑第一个等式, 对 z 分量有

$$\begin{aligned}
\int E_z dV &= \int \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{E} dV \\
&= -\int \mathbf{e}_z \cdot \nabla\phi dV \\
&= -\int \nabla\cdot(\mathbf{e}_z\phi) dV \\
&= -\oint \phi\mathbf{e}_z \cdot d\mathbf{A} \\
&= E_0 LA = E_0 V,
\end{aligned}$$

同理可证, $\int E_x dV = \int E_y dV = 0$. 对第二个等式,

$$\begin{aligned}
\int D_z dV &= \int \mathbf{e_z}\cdot\mathbf{D} dV \\
&= \int \nabla\cdot(z\mathbf{D}) dV - \int z\nabla\cdot\mathbf{D} dV \\
&= \frac{L}{2}\int D_z(x,y,\frac{L}{2}) dA + \frac{L}{2}\int D_z(x,y,-\frac{L}{2}) dA \\
&= L\int D_z(\frac{L}{2}) dA,
\end{aligned}$$

上式的推导中使用了在介质内 $\nabla\cdot\mathbf{D} = 0$ 及 $D_z(L/2) = D_z(-L/2)$(上下极板上电荷量相等, 符号相反). 若考虑对由 $z = z_0, -L/2 < z_0 < L/2$ 和 $z = z_1, z_0 < z_1 < L/2$ 平面所包含的体积, 通过计算 $\int dV \nabla\cdot\mathbf{D} = 0$, 可得 $\int D_z(x,y,z) dA$ 与 z 无关. 利用 (4), 式 (3) 可改写为

$$\bar{\epsilon} E_0 = \frac{1}{V}\int dV D_z. \tag{5}$$

上式两边乘以 E_0, 注意到 $E=-\nabla\phi$, 及当 $z=-L/2$ 时, $\phi=\phi^*=\phi_0=L/2E_0$, 当 $z=L/2$ 时, $\phi=\phi^*=\phi_0=-L/2E_0$, 这里 ϕ_0,ϕ 分别为等效介质和复合介质内的电势, ϕ^* 为 ϕ 的复共轭 (当介电常数为复数时, 电势一般是复的). 可以得到

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}E_0^2 &= \frac{1}{V}\int dV(D_zE_0)\\ &= \frac{1}{V}\int dV(\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}_0)\\ &= -\frac{1}{V}\int dV(\mathbf{D}\cdot\nabla\phi_0)\\ &= -\frac{1}{V}\oint d\mathbf{A}\cdot\mathbf{D}\phi_0\\ &= -\frac{1}{V}\oint d\mathbf{A}\cdot\mathbf{D}\phi\\ &= \frac{1}{V}\int dV(\mathbf{D}\cdot\mathbf{E})\\ &= \frac{1}{V}\int dV(\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}^*). \end{aligned} \tag{6}$$

式 (3), (5) 和 (6) 均可作为有效介电常数的定义使用.

本文的安排如下, 第二节引进有效介电常数的 Bergman–Milton 表示; 第三节讨论一些有效介质理论及其在 Bergman–Milton 表示下的形式; 第四节给出由介电小球嵌入一均匀电介质内并排成规则结构时有效介电常数的计算; 第五节讨论在电流变液体理论研究中的应用; 第六节介绍任意周期微结构下有效介电常数的计算方法; 第七节一般地讨论当系统的微结构信息不完整时有效介电常数的界; 第八节简单讨论复合介质微结构对三阶非线性光学系数的增强作用; 最后的第九节将对有关其他问题做一简短评论.

本文的大部分内容是自足的, 因此除确有必要外, 不给出原始参考文献. 在 Bergman 和 Stroud 的总结性文章中 [1], 给出了比较完整的原始文献, 有兴趣的读者可以参阅.

2. 有效介电常数的 Bergman–Milton 表示

有效介电常数的定义已经在上节给出, 这一节我们将介绍由 Bergman, Milton 等人发展出来的一套有效介电常数的表示理论, 对由两种介质构成的复合介质, 这一表示给出了有效介电常数的解析性质, 同时也清楚地显示了有效介电常数与微结构的关系及与组分的物质参数的关系, 是进一步计算和研究的基础. 从 Maxwell 方程出发, 为了计算有效介电常数, 在准静态近似下, 只需求解下述方程组:

$$\begin{aligned}\nabla\cdot\mathbf{D} &= 0,\\ \nabla\times\mathbf{E} &= 0.\end{aligned} \tag{1}$$

为简单起见, 我们只考虑各向同性介质, 即 $\mathbf{D}=\epsilon\mathbf{E}$ 的介质. 由第二个方程, 可以定义电势 $\mathbf{E}=-\nabla\phi$, 代入第一式得到

$$\nabla(\epsilon\nabla\phi)=0, \tag{2}$$

边界条件为

$$\begin{aligned}\phi(x,y,z=-\frac{L}{2}) &= \frac{L}{2}E_0,\\ \phi(x,y,z=\frac{L}{2}) &= -\frac{L}{2}E_0.\end{aligned} \tag{3}$$

对于由两种介质构成的复合介质, 用 ϵ_1, ϵ_2 分别代表两种介质的介电常数, 则

$$\epsilon=\epsilon_1\eta(\mathbf{r})+\epsilon_2(1-\eta(\mathbf{r}))=\epsilon_2(1-\frac{1}{s}\eta(\mathbf{r})), \tag{4}$$

这里,

$$s=\frac{\epsilon_2}{\epsilon_2-\epsilon_1},$$

$$\eta(\mathbf{r})=\begin{cases}1 & \text{当 } \mathbf{r} \text{ 在介质 1 内},\\ 0 & \text{其它情形}.\end{cases}$$

从而方程 (2) 变为

$$\nabla^2\phi=\frac{1}{s}\nabla(\eta(\mathbf{r})\nabla\phi). \tag{5}$$

为了求解这一方程, 引进 Laplace 算符的格林函数, 定义如下:

$$\begin{aligned}\nabla^2G(\mathbf{r},\mathbf{r}') &= -\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'),\\ G(\mathbf{r},\mathbf{r}') &= 0 \qquad \text{当 } z=-\tfrac{L}{2},\tfrac{L}{2} \text{ 时},\\ \frac{\partial G}{\partial n} &= 0 \qquad \text{在侧边上},\end{aligned} \tag{6}$$

利用上述定义及格林函数的对称性 $G(\mathbf{r},\mathbf{r}')=G(\mathbf{r}',\mathbf{r})$, 可知

$$\int dV\nabla G(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\int dV'\nabla' G(\mathbf{r},\mathbf{r}')=0. \tag{7}$$

当体积趋于无穷时, 格林函数可近似为

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')=\frac{1}{4\pi}\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}.$$

方程 (2) 的形式解为

$$\phi=-E_0\,z+\frac{1}{s}\int dV'\eta(\mathbf{r}')\nabla' G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\cdot\nabla'\phi(\mathbf{r}'). \tag{8}$$

定义算子 Γ 如下:

$$\Gamma\phi\equiv\int dV'\eta(\mathbf{r}')\nabla' G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\cdot\nabla'\phi(\mathbf{r}'), \tag{9}$$

如果定义两个函数的内积为

$$<\phi|\psi>\equiv\int dV\eta(\mathbf{r})\nabla\phi^*(\mathbf{r})\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}), \tag{10}$$

则 Γ 算子是一个厄米算子. 这可很容易验证如下

$$\begin{aligned}<\phi|\Gamma|\psi> &= \int dV\eta(\mathbf{r})\nabla\phi^*(\mathbf{r})\cdot\nabla\int dV'\eta(\mathbf{r}')\nabla' G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\cdot\nabla'\psi(\mathbf{r}')\\ &= \int dVdV'\eta(\mathbf{r})\eta(\mathbf{r}')\nabla\phi^*(\mathbf{r})\cdot\nabla\nabla' G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\cdot\nabla'\psi(\mathbf{r}')\\ &= <\psi|\Gamma|\phi>^*.\end{aligned}$$

利用 Γ 算子, 取外加电场为 -1, 方程 (8) 可写为

$$\phi(\mathbf{r}) = z + \frac{1}{s}\Gamma\phi(\mathbf{r}). \tag{11}$$

若 Γ 的本征值和本征函数分别为 s_n 和 $\phi_n(\mathbf{r})$, 即

$$\Gamma\phi_n(\mathbf{r}) = s_n\phi_n(\mathbf{r}), \tag{12}$$

则在介质 1 内, 电势 ϕ 可用 Γ 的本征函数展开为

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n < n|\phi > \phi_n(\mathbf{r}), \tag{13}$$

由方程 (11) 可得

$$\begin{aligned} < n|\phi > &= < n|z > + \frac{s_n}{s} < n|\phi >, \\ < n|\phi > &= \frac{s < n|z >}{s - s_n}, \end{aligned}$$

于是

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n \frac{s < n|z >}{s - s_n}\phi_n(\mathbf{r}). \tag{14}$$

在介质 2 内, 由 (11) 式, 注意到 Γ 算子作用到一函数时, 只用到介质 1 内的值, 从而

$$\phi(\mathbf{r}) = z + \sum_n \frac{s_n < n|z >}{s - s_n}\phi_n(\mathbf{r}). \tag{15}$$

现在考虑有效介电常数, 由定义 (3),

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= -\frac{1}{V}\int dV D_z \\ &= \epsilon_2 \frac{1}{V}\int dV \left(1 - \frac{1}{s}\eta(\mathbf{r})\right)\frac{\partial\phi}{\partial z} \\ &= \epsilon_2 \frac{1}{V}\int dV \left(1 - \frac{1}{s}\eta(\mathbf{r})\right)\mathbf{e}_z \cdot \nabla\phi \\ &= \epsilon_2 \left(\frac{1}{V}\int dV \mathbf{e}_z \cdot \nabla\phi - \frac{1}{s}\frac{1}{V}\int dV \eta(\mathbf{r}))\mathbf{e}_z \cdot \nabla\phi\right). \end{aligned}$$

上式的第一个积分可计算如下,

$$\begin{aligned} \int dV \mathbf{e}_z \cdot \nabla\phi &= \int dV \nabla \cdot (\mathbf{e}_z\phi) \\ &= \oint d\mathbf{A} \cdot (\mathbf{e}_z\phi) \\ &= LA = V. \end{aligned}$$

第二个积分为

$$\begin{aligned} \int dV \eta(\mathbf{r}))\mathbf{e}_z \cdot \nabla\phi &= \sum_n \frac{s < n|z >}{s - s_n}\int dV \eta(\mathbf{r}))\nabla z \cdot \nabla\phi_n(\mathbf{r}) \\ &= \sum_n \frac{s| < n|z > |^2}{s - s_n}, \end{aligned}$$

从而有效介电常数为

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_2(1 - F(s)), \tag{16}$$

$F(s)$ 定义为

$$F(s) \equiv \frac{1}{s}\frac{1}{V} < z|\phi >= \frac{1}{V}\sum_n \frac{|< n|z >|^2}{s - s_n} \equiv \sum_n \frac{F_n}{s - s_n}. \tag{17}$$

方程 (16) 和 (17) 称为有效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, 因此这一表示通常称为 Bergman-Milton 表示.

Γ 的本征值和本征函数的计算通常非常困难, 我们先对其做一些一般讨论, 在后面我们将给出两种常用的计算方法.

利用本征方程和格林函数在两种介质界面上的连续性, 可知 ϕ_n 在介质的分界面上连续. 本征方程 (12) 可以改写为一些等价的方式, 对 (12) 两边用 Laplace 算符作用, 注意到格林函数的性质并通过分部积分, 得到

$$\nabla \cdot (\eta(\mathbf{r})\nabla\phi_n(\mathbf{r})) = s_n \nabla^2 \phi_n, \tag{18}$$

把上式分别在材料 1 和材料 2 中写出, 可知当 $s_n \neq 0$ 或 $s_n \neq 1$ 时, ϕ_n 分别在两种材料中满足 Laplace 方程, 且在分界面上连续, 即 ϕ_n 为一调和函数. 当 $s_n \neq 0$ 时, 由 (12) 可以得到 ϕ_n 的边界条件为:

$$\begin{aligned} \phi_n(x, y, z = \pm\frac{L}{2}) &= 0, \\ \frac{\partial \phi_n}{\partial n} &= 0 \quad \text{在侧边上}. \end{aligned}$$

另一方面, 注意到

$$\begin{aligned} \Gamma\phi &= \int_{\Omega_1} dV'\nabla' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \nabla'\phi(\mathbf{r}') \\ &= \int_{\Omega_1} dV'\nabla' \cdot (\nabla' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')) - \int_{\Omega_1} dV'\nabla'^2 G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}') \\ &= \int_{\partial\Omega_1} d\mathbf{A}' \cdot (\nabla' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')) + \eta(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

可以得到另一个表示:

$$(s_n - \eta(\mathbf{r}))\phi_n(\mathbf{r}) = \int_{\partial\Omega_1} d\mathbf{A}' \cdot (\nabla' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\phi_n(\mathbf{r}')). \tag{19}$$

现在讨论 Γ 的本征值的一般性质, 首先, Γ 的本征值只能位于区间 $[0, 1]$, 证明如下:
由方程 (18) 出发, 两边乘以 ϕ_n^* 并分部积分, 得到

$$s_n \int |\nabla\phi_n(\mathbf{r})|^2 dV = \int \eta(\mathbf{r})|\nabla\phi_n(\mathbf{r})|^2 dV. \tag{20}$$

方程的右边大于 0, 为了左边也大于 0, 要求 $s_n > 0$; 对非 0 的 $\nabla\phi_n$, 方程右边的积分必小于左边的积分, 从而 $s_n < 1$. 再注意到方程 (18) 只对 $s_n \neq 0$ 及 $s_n \neq 1$ 成立, 以上论断得证.

本征方程 (12) 的解可以分为四类:

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

2. 在每一个相连的介质 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, 则这样的函数满足本征值为 0 的本征方程.

3. 满足 $0 < s_n < 1$ 的所有解. 这些解是非平庸的.

4. 当介质 1 形成连同通路时, 具有对应于本征值为 0 的非平庸解 ϕ_0.

第 1,2,3 类是显然的, 现在对第四类做一说明. 当 $s_0 = 0$ 时, 本征方程成为

$$\Gamma\phi_0(\mathbf{r}) = 0$$

这一方程并不要求奇次边界条件. 显然, 上述第二类解满足奇次边界条件, 而不满足奇次边界条件的解 ϕ_0 也是可以存在的. 这一点可通过考察有效介电常数的表达式得到一个更清楚的说明. 当 $\epsilon_1/\epsilon_2 \gg 1$ 时, 若介质 1 形成两极板间的联通通道, 则有效介电常数应正比于 ϵ_1. 由

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_2 \left(1 - \sum_n \frac{F_n}{s - s_n} \right)$$

可见, 若所有 $s_n \neq 0$, 当 $s \to -0$ (对应于 $\epsilon_1/\epsilon_2 \to \infty$) 时, $\bar{\epsilon}$ 并不趋于无穷, 而当存在一个 0 本征值时, 可以得到

$$\bar{\epsilon} \approx \epsilon_2 (\frac{F_0}{s}) \approx F_0 \epsilon_1.$$

第一类解与任一调和函数 (满足 Laplace 方程) 的内积为零,

$$\begin{aligned} < \phi_n | \psi > &= \int_{\Omega_1} dV \nabla \phi_n^* \cdot \nabla \psi \\ &= \int_{\partial\Omega_1} d\mathbf{A} \cdot (\nabla \phi_n^* \psi) - \int_{\Omega_1} dV \phi_n^* \nabla^2 \psi \\ &= 0, \end{aligned}$$

式中面积分因解在介质 1 和 2 的界面上的边界条件而为 0, 而体积分则因 ψ 为一调和函数而为 0. 在我们的问题中, 只用到本征解与调和函数的内积, 因而第一类解是平庸的, 今后将不再考虑. 第二类解与任何函数的内积均为 0, 因此不必考虑. 从而我们只要寻找第三类和第四类解.

谱密度 F_n 和 s_n 满足一些求和关系, 如

$$\sum_n F_n = \sum_n \frac{1}{V} | < z | n > |^2 = \frac{1}{V} < z | z > = \frac{1}{V} \int dV \eta(\mathbf{r}) (\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_z) = p, \tag{21}$$

这里 p 为介质 1 的体积分数. 对于具有立方对称的微结构, 可进一步证明

$$\sum_n s_n F_n = \frac{1}{d} p(1-p), \tag{22}$$

这里 d 为空间维数. 上式可证明如下

$$\begin{aligned} \sum_n s_n F_n &= \frac{1}{V} < z | \Gamma | z > \\ &= \frac{1}{V} \int dV dV' \eta(\mathbf{r}) \eta(\mathbf{r}') \mathbf{e}_z \cdot \nabla \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{e}_z, \end{aligned} \tag{23}$$

利用 (7), 上式中的 η 可替换为 $\eta - p$. 因为 $\int dV(\eta(\mathbf{r}) - p) = 0$, 从而可以对 $\eta(\mathbf{r}) - p$ 做付里叶变换

$$\eta(\mathbf{r}) - p = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \tilde{\eta}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{24}$$

格林函数 G 的付里叶变换为 $\frac{1}{k^2}$, 从而式 (23) 成为

$$\sum_n s_n F_n = \frac{1}{V} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} |\tilde{\eta}(\mathbf{k})|^2 \frac{k_z^2}{k^2}, \tag{25}$$

若系统具有立方对称性, 则上式中的 $\frac{k_z^2}{k^2}$ 可换为 $\frac{1}{d}$, 于是,

$$\begin{aligned}
\sum_n s_n F_n &= \frac{1}{Vd} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} |\tilde{\eta}(\mathbf{k})|^2 \\
&= \frac{1}{Vd} \int dV (\eta(\mathbf{r}) - p)^2 \\
&= \frac{1}{Vd} \int dV (\eta(\mathbf{r})^2 - 2\eta(\mathbf{r})p + p^2) \\
&= \frac{1}{d}(p - 2p^2 + p^2) \\
&= \frac{p(1-p)}{d}.
\end{aligned} \tag{26}$$

Bergman-Milton 表示的一个最大特点是微结构信息和物质参数的分离, 从上面的计算可知, s_n 和 ϕ_n 只与介质的微结构 (通过指示函数 η) 有关, 而物质参数则包含在参数 s 中. 这一表示的另一个特点是给出了有效介电常数的解析形式, 如果我们把 s 看作一个复变数, 则除了实轴上区间 $[0,1)$ 之外, $F(s)$ 在复平面上解析. $F(s)$ 的所有极点位于区间 $[0,1)$. 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其上下限 (或在复平面上的取值区域) 有很大帮助, 有关这一点, 我们将在后面讨论.

这样, 一旦求得了 Γ 的本征值和本征函数, 我们就可以得到电场分布和有效介电常数. 同时也可讨论一系列其它性质.

在 Bergman-Milton 表示中的一个关键函数是前面定义的 $F(s)$, 它可以写为一个极点的求和, 这对应于分立谱情形, 实际的微结构所对应的 Γ 算子的谱可以是分立的, 也可以是连续的, 计算和分析表明, 当两种介质的分界面为光滑曲面时, 其谱结构通常是分立的. 如把小球作为介质 1 嵌入介质 2, 若小球互相不接触, 则其谱结构是分立的. 而由两种方块相间构成的棋盘结构, 其谱结构是连续的. 如果已经知道了函数 $F(s)$, 则可很容易得到系统的谱结构, 这只要注意到不论对于连续谱或分立谱, $F(s)$ 都可表示为

$$F(s) = \int_0^1 dx \frac{\mu(x)}{s - x} \tag{27}$$

我们称 $\mu(x)$ 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; 而当系统即有连续谱又有分立谱时, $\mu(x)$ 为一连续函数加对应于分立谱的 δ 函数之和. 因此, $\mu(x)$ 包含了谱结构的全部信息. 从 (27) 显见, $\mu(x)$ 可通过 $F(s)$ 表示为

$$\mu(x) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im} F(x + i0^+). \tag{28}$$

3. 一些特殊微结构的精确结果

本节我们将讨论一些可以得到有效介电常数解析结果的特殊微结构, 给出他们的谱表示, 从而对上节的概念有一个感性认识.

3..1 柱状微结构

由沿 z 方向, 分别为介质 1 和介质 2 的柱子 (柱子的截面形状任意) 构成的复合介质, 其有效介电常数为

$$\bar{\epsilon} = p\epsilon_1 + (1-p)\epsilon_2, \tag{1}$$

这一结果可变为

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_2 \left(1 - \frac{p}{s}\right), \tag{2}$$

从而

$$F(s) = \frac{p}{s},$$

谱密度 $\mu(x) = p\delta(x)$. 这种微结构只有一个本征值 $s_0 = 0$, 来源于介质 1 的联通结构.

3..2 层状结构

由沿 xy 平面各个任意厚度的介质 1 和介质 2 的板叠合而成的复合介质, 有效介电常数为

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}} = \frac{p}{\epsilon_1} + \frac{1-p}{\epsilon_2}, \tag{3}$$

其谱表示形式为

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_2 \left(1 - \frac{p}{s-(1-p)}\right), \tag{4}$$

于是

$$F(s) = \frac{p}{s-(1-p)}, \qquad \mu(x) = p\delta\left(x-(1-p)\right).$$

这一微结构也只有一个本征值 $s_1 = 1-p$.

3..3 散布微结构 (Maxwell-Garnett 理论)[2]

这一微结构由介质 1 的颗粒散布于介质 2 中而成, 介质 1 的颗粒间总有介质 2 相隔, 不能形成联通结构. 对于这种微结构, 若把每个颗粒在电场作用下的响应近似为电偶极子, 则其有效介电常数可由下面方程的解给出

$$\frac{\bar{\epsilon}-\epsilon_2}{\bar{\epsilon}+2\epsilon_2} = p\frac{\epsilon_1-\epsilon_2}{\epsilon_1+2\epsilon_2}, \tag{5}$$

函数 $F(s)$ 为

$$F(s) = \frac{p}{s-(1-p)/3}, \tag{6}$$

谱密度为

$$\mu(x) = p\delta\left(x - \frac{1}{3}(1-p)\right). \tag{7}$$

3..4 对称微结构 (Bruggeman 自洽理论)[3]

对称微结构是指介质 1 和介质 2 以对称的形式构成的复合介质, 当把 ϵ_1 和 ϵ_2 互换且同时互换 p 和 $1-p$ 时, 复合介质不变. 在自洽场近似下, Bruggeman 得到有效介电常数满足下述方程

$$p\frac{\epsilon_1-\bar{\epsilon}}{\epsilon_1+2\bar{\epsilon}}+(1-p)\frac{\epsilon_2-\bar{\epsilon}}{\epsilon_2+2\bar{\epsilon}}=0, \tag{8}$$

这一方程一般有两个解, 正确的解可由物理条件决定. $F(s)$ 函数为

$$F(s)=\frac{1}{4s}\left(-1+3p+3s-3\sqrt{(s-x_1)(s-x_2)}\right), \tag{9}$$

式中 $s-x_i$ 的位相限于 $[0,2\pi)$, x_1 和 x_2 由如下方程的解给出:

$$(1-3p)^2-6(1+p)x+9x^2=0, \tag{10}$$

结果为

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{3}\left(1+p-2\sqrt{2p(1-p)}\right), \\ x_2 &= \frac{1}{3}\left(1+p+2\sqrt{2p(1-p)}\right), \end{aligned} \tag{11}$$

利用 (28), 可求得谱密度为

$$\mu(x)=\frac{3p-1}{2}\theta(3p-1)+\begin{cases} \frac{3}{4\pi x}\sqrt{(x-x_1)(x_2-x)} & x_1<x<x_2 \\ 0 & \text{其它情形.} \end{cases} \tag{12}$$

3..5 散粒金属微结构 (沈平理论)[4]

为了描述散粒金属 (granular metals) 的特殊性质, 沈平建议了一种微结构模型, 这一模型综合了 Maxwell-Garnett 理论和 Bruggeman 理论的特点, 对散粒金属的电学和光学性质给出了最好的描述. 沈平理论的有效介电常数为下述方程的解

$$fD_1+(1-f)D_2=0, \tag{13}$$

这里

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{(\bar{\epsilon}-\epsilon_2)\ (\epsilon_1+2\,\epsilon_2)+(\epsilon_2-\epsilon_1)\ (\bar{\epsilon}+2\,\epsilon_2)\ p}{(2\,\bar{\epsilon}+\epsilon_2)\ (\epsilon_1+2\,\epsilon_2)+2\ (\bar{\epsilon}-\epsilon_2)\ (\epsilon_2-\epsilon_1)\ p}, \\ D_2 &= \frac{(\bar{\epsilon}-\epsilon_1)\ (2\,\epsilon_1+\epsilon_2)+(\bar{\epsilon}+2\,\epsilon_1)\ (\epsilon_1-\epsilon_2)\ (1-p)}{(2\,\bar{\epsilon}+\epsilon_1)\ (2\,\epsilon_1+\epsilon_2)+2\ (\bar{\epsilon}-\epsilon_1)\ (\epsilon_1-\epsilon_2)\ (1-p)}, \\ f &= \frac{\left(1-p^{\frac{1}{3}}\right)^3}{\left(1-(1-p)^{\frac{1}{3}}\right)^3+\left(1-p^{\frac{1}{3}}\right)^3}, \end{aligned} \tag{14}$$

在 $s=\epsilon_2/(\epsilon_2-\epsilon_1)$ 表示下的解可写为

$$\frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_2}=\frac{-b(s)}{2\,a(s)}\pm\frac{\sqrt{b(s)^2-4a(s)c(s)}}{2\,a(s)}, \tag{15}$$

这里

$$\begin{aligned} a(s) &= 2\,s\,(3\,s-3+p)\,(3\,s-1+p)\,, \\ b(s) &= 2\,(2-3\,f)\,\,(1-p)\,\,p+s\,\left(-3-5\,p+2\,p^2+12\,s+3\,p\,s-9\,s^2\right), \\ c(s) &= (1-s)\,\left(2\,p+4\,p^2-3\,s-12\,p\,s+9\,s^2\right). \end{aligned} \tag{16}$$

函数 $F(s)$ 由下式给出

$$F(s)=1+\frac{b(s)}{2a(s)}-27\frac{\sqrt{(s-x_{1-})(s-x_{1+})(s-x_{2-})(s-x_{2+})(s-x_{3-})(s-x_{3+})}}{2a(s)}. \tag{17}$$

同前, $s-x_{i\pm}$ 的位相限于 $[0,2\pi)$. 此处 $x_{1\pm}$, $x_{2\pm}$, $x_{3\pm}$ 是方程 $b^2-4\,ac=0$ 的解. 这一方程是一个 6 阶多相式方程

$$s^6+c_5s^5+c_4s^4+c_3s^3+c_2s^2+c_1s+c_0=0, \tag{18}$$

这里

$$\begin{aligned} c_0 &= \frac{4\,(3\,f-2)^2\,(1-p)^2\,p^2}{729}, \\ c_1 &= \frac{4\,\,(f-2)\,\,(1-p)\,\,(3-p)\,\,p\,\,(1+2\,p)}{243}, \\ c_2 &= \frac{1}{9}+\frac{2\,\,(31-8\,f)\,\,p}{81}+\frac{(12\,f-11)\,\,p^2}{81}+\frac{4\,\,(f-7)\,\,p^3}{81}+\frac{4\,p^4}{81}, \\ c_3 &= -\frac{8}{9}+\frac{2\,\,(2\,f-27)\,\,p}{27}+\frac{2\,\,(7-2\,f)\,\,p^2}{27}+\frac{4\,p^3}{27}, \\ c_4 &= \frac{22}{9}+2\,p-\frac{p^2}{3}, \\ c_5 &= -\frac{8}{3}-\frac{2\,p}{3}. \end{aligned} \tag{19}$$

上述方程的解无法用解析形式写出, 数值计算表明所有 6 个根均为位于区间 $[0,1)$ 的实根. 在 $p=0$ 的极限下, 方程 (18) 简化为

$$s^2(s-\frac{1}{3})^2(s-1)^2=0, \tag{20}$$

其 6 个根为 $x_{1-}=x_{1+}=0$, $x_{2-}=x_{2+}=\frac{1}{3}$, $x_{3-}=x_{3+}=1$. 当 $p=1$, 我们有

$$s^2(s-\frac{2}{3})^2(s-1)^2=0, \tag{21}$$

它的 6 个根为 $x_{1-}=x_{1+}=0$, $x_{2-}=x_{2+}=\frac{2}{3}$, $x_{3-}=x_{3+}=1$. 谱密度函数求出为

$$\begin{aligned} \mu(x) &= \frac{(2-3\,f)\,\,p}{3-p}\,\theta(2-3\,f)\,\delta(x) \\ &\quad+\frac{(3\,f-1)\,\,p}{2}\,\theta(3\,f-1)\,\delta(x-\frac{1-p}{3}) \\ &\quad+\frac{(2-3\,f)\,\,(1-p)\,\,p}{2\,\,(3-p)}\,\theta(2-3\,f)\,\delta(x-(1-\frac{p}{3})) \\ &\quad+\frac{27}{2|a(x)|\pi}\sqrt{(x-x_{1-})(x_{1+}-x)(x-x_{2-})(x_{2+}-x)(x-x_{3-})(x_{3+}-x)}\,\cdot \\ &\qquad[(\theta(x-x_{1-})-\theta(x-x_{1+}))+(\theta(x-x_{2-})-\theta(x-x_{2+})) \\ &\qquad\quad+(\theta(x-x_{3-})-\theta(x-x_{3+}))\,]. \end{aligned} \tag{22}$$

3..6 级联微结构 (微分有效介质理论)

级联微结构可以用一种构造的方式来定义, 首先对于一个完全是介质 2 的系统加入少量介质 1 的微粒, 使其散布于介质 2 中并均匀化, 然后再加入介质 1 微粒, 均匀化, 重复这一过程直至达到要求的体积分数 p. 这一微结构的有效介电常数可求出为 [3, 5]

$$1-p=\frac{\overline{\epsilon}-\epsilon_1}{\epsilon_2-\epsilon_1}\left(\frac{\epsilon_2}{\overline{\epsilon}}\right)^{1/3}, \tag{23}$$

其谱密度是

$$\mu(x)=\begin{cases}\frac{\sqrt{3}(1-p)(1-x)^{\frac{1}{3}}}{(2x)^{\frac{4}{3}}\pi}\left((1+B)^{\frac{1}{3}}-(1-B)^{\frac{1}{3}}\right) & x_l<x<x_u\\ 0 & \text{其它情形},\end{cases} \tag{24}$$

其中

$$B=\sqrt{1-\frac{4\,(1-p)^3}{27\,(1-x)^2\,x}}. \tag{25}$$

x_l 和 x_u 通过要求 B 为实数来决定:

$$x_l=\frac{2}{3}\left(1-\cos(\frac{\pi-\phi}{3})\right), \tag{26}$$

$$x_u=\frac{2}{3}\left(1-\cos(\frac{\pi+\phi}{3})\right), \tag{27}$$

这里 $\phi=\arccos(2(1-p)^3-1)$, $0\le\phi\le\pi$.

3..7 二维棋盘

对于由介质 1 和介质 2 的二维正方块相间构成的国际象棋棋盘状的微结构, 可以精确求得其有效介电常数. 取 z 方向垂直于平面, 电场在 xy 平面上, 静电学方程为:

$$\begin{aligned}\nabla\cdot\mathbf{D} &= 0,\\ \nabla\times\mathbf{E} &= 0,\\ \mathbf{D} &= \epsilon\mathbf{E},\end{aligned} \tag{28}$$

式中

$$\epsilon=\begin{cases}\epsilon_1 & \text{介质 1 内}\\ \epsilon_2 & \text{介质 2 内}.\end{cases} \tag{29}$$

定义另外一组矢量 $\mathbf{D}^*$, $\mathbf{E}^*$ 如下:

$$\begin{aligned}\mathbf{D}^* &= \sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}\mathbf{e}_z\times\mathbf{E},\\ \mathbf{E}^* &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}}\mathbf{e}_z\times\mathbf{D},\end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned}\nabla\cdot\mathbf{D}^* &= \sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}\nabla\cdot(\mathbf{e}_z\times\mathbf{E})=-\sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}\mathbf{e}_z\cdot\nabla\times\mathbf{E}=0,\\ \nabla\times\mathbf{E}^* &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}}\nabla\times(\mathbf{e}_z\times\mathbf{D})=\frac{1}{\sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}}\left(\mathbf{e}_z\nabla\cdot\mathbf{D}-\mathbf{D}\nabla\cdot\mathbf{e}_z+(\mathbf{D}\cdot\nabla)\mathbf{e}_z-(\mathbf{e}_z\cdot\nabla)\mathbf{D}\right)=0,\\ \mathbf{D}^* &= \sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}\mathbf{e}_z\times\mathbf{E}=\frac{\sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}}{\epsilon}\mathbf{e}_z\times\mathbf{D}=\frac{\epsilon_1\epsilon_2}{\epsilon}\mathbf{E}^*\equiv\epsilon'\mathbf{E}^*,\end{aligned}$$

其中

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1\epsilon_2}{\epsilon} = \begin{cases} \epsilon_2 & \text{介质 1 内} \\ \epsilon_1 & \text{介质 2 内} \end{cases} \tag{30}$$

由于介质 1 和介质 2 对称, 所以

$$\begin{aligned} <\mathbf{D}> &= \bar{\epsilon}<\mathbf{E}>, \\ <\mathbf{D}^*> &= \bar{\epsilon}<\mathbf{E}^*>, \end{aligned}$$

从而

$$\sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}\mathbf{e}_z\times<\mathbf{E}>=\frac{\bar{\epsilon}}{\sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}}\mathbf{e}_z\times<\mathbf{D}>=\frac{\bar{\epsilon}^2}{\sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}}\mathbf{e}_z\times<\mathbf{E}>,$$

即

$$\bar{\epsilon}^2 = \epsilon_1\epsilon_2,$$

最终得到

$$\bar{\epsilon} = \sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}, \tag{31}$$

把上式改写为

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_2\left(1 - F(s)\right), \tag{32}$$

则 $F(s)$ 为

$$F(s) = 1 - \sqrt{\frac{s-1}{s}}, \tag{33}$$

谱密度可求出为

$$\mu(x) = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{1-x}{x}}. \tag{34}$$

4. 有效介电常数的计算: 本征函数方法

这一节给出将介质 1 的小球嵌入介质 2 并形成规则结构时有效介电常数的计算方法. 首先考虑只有一个小球的情形, 此时, 本征方程为

$$\Gamma_{\mathbf{R}}\phi_n = s_n\phi_n, \tag{1}$$

这里 $\Gamma_{\mathbf{R}}$ 定义为

$$\Gamma_{\mathbf{R}}\phi \equiv \int dV'\eta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}')\nabla' G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\cdot\nabla'\phi(\mathbf{r}'), \tag{2}$$

$\eta_{\mathbf{R}}$ 是位于 $\mathbf{R}$ 的小球的指示函数, 在小球内为 1, 其它点为 0. (1) 可如下求解, 记小球的半径为 a, 则方程 (1) 的左边变为

$$\int dV'\eta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}')\nabla' G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\cdot\nabla'\phi(\mathbf{r}') = \int d\mathbf{S}\cdot\nabla' G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}') + \phi(\mathbf{r})\eta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}),$$

选坐标原点为小球的中心, 上式可进一步简化为

$$a^2\int d\Omega'\frac{\partial}{\partial r'}G(\mathbf{r},\mathbf{r}')|_{r'=a}\phi(r',\Omega') + \phi(\mathbf{r})\eta(\mathbf{r}). \tag{3}$$

在体积趋于无穷的极限下, 格林函数为

$$G(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\frac{1}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}=\sum_{lm}\frac{1}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}Y_{lm}(\Omega)Y^*_{lm}(\Omega'), \tag{4}$$

这里 $r_<=\min(r,r')$, $r_>=\max(r,r')$. 为求解 (1), 我们首先把 $\phi(r,\Omega)$ 展开为

$$\phi(r,\Omega)=\sum_{lm}f_{lm}(r)Y_{lm}(\Omega), \tag{5}$$

代入 (1), 利用 (3) 得到

$$a^2\sum_{lm}\left[\begin{array}{l}\frac{l}{2l+1}\frac{a^{l-1}}{r^{l+1}}\\ -\frac{l+1}{2l+1}\frac{r^l}{a^{l+2}}\end{array}\right]f_{lm}(a)Y_{lm}(\Omega)+\left[\begin{array}{l}0\\ \sum_{lm}f_{lm}(r)Y_{lm}(\Omega)\end{array}\right]=s\sum_{lm}f_{lm}(r)Y_{lm}(\Omega). \tag{6}$$

从这一方程我们得到本征值和归一化的本征函数为

$$s_{lm}=\frac{l}{2l+1}, \tag{7}$$

$$\phi_{lm}=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{l}a^{l+1/2}}r^lY_{lm}(\Omega) & \text{对于}\quad r<a\\ \frac{a^{l+1/2}}{\sqrt{l}r^{l+1}}Y_{lm}(\Omega) & \text{对于}\quad r>a,\end{cases} \tag{8}$$

这里 $l=1,2,\cdots;\quad -l\le m\le l$. 位于 $\mathbf{R}$ 的一个小球的本征值与上面得到的相同, 而其本征函数为 $\phi_{lm}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$.

下面考虑多个小球的情形, 设小球中心的坐标为 $\mathbf{R}$, 引进小球的指示函数

$$\eta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})=\begin{cases}1 & \mathbf{r}\in\mathbf{R}\text{小球}\\ 0 & \text{其它情形},\end{cases} \tag{9}$$

定义单个小球的 $\Gamma_{\mathbf{R}}$ 算符如下

$$\Gamma_{\mathbf{R}}\phi=\int\eta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\nabla'G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\cdot\nabla'\phi(\mathbf{r}')dV', \tag{10}$$

这样, 有

$$\eta(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{R}}\eta_{\mathbf{R}},\qquad\quad \Gamma=\sum_{\mathbf{R}}\Gamma_{\mathbf{R}}, \tag{11}$$

再定义 $\eta^+_{\mathbf{R}}$, η^+ 为扩展的指示函数, 它们在介质 1 外边的无穷小区域也为 1. 这样, 对任一函数 $\phi(\mathbf{r})$, $\eta^+\phi(\mathbf{r})$ 限制在介质 1 中 (和介质 1 的一个无穷小外部区域) 取值, 而 $\eta^+_{\mathbf{R}}\phi$ 则限制在小球 $\mathbf{R}$ 中取值. 利用小球的本征函数, 可将 $\eta^+_{\mathbf{R}}\phi(\mathbf{r})$ 展开如下:

$$\eta^+_{\mathbf{R}}\phi(\mathbf{r})=\sum_{lm}A_{\mathbf{R}lm}\eta^+_{\mathbf{R}}\phi_{lm}(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \tag{12}$$

两边对 $\mathbf{R}$ 求和得

$$\eta^+\phi(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{R}}\sum_{lm}A_{\mathbf{R}lm}\eta^+_{\mathbf{R}}\phi_{lm}(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \tag{13}$$

考虑方程

$$\phi(\mathbf{r})=z+\frac{1}{s}\Gamma\phi(\mathbf{r}),$$

两边乘以 η^+, 注意到 η^+ 可与 Γ 对易*, 将 $\eta^+\phi(\mathbf{r})$ 的展开式 (13) 代入得

$$\sum_{\mathbf{R}'}\sum_{l'm'} A_{\mathbf{R}'l'm'}\eta^+_{\mathbf{R}'}\phi_{\mathbf{R}'l'm'}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}'}\sum_{l'm'} z_{\mathbf{R}'l'm'}\eta^+_{\mathbf{R}'}\phi_{\mathbf{R}'l'm'}(\mathbf{r}) + \frac{1}{s}\sum_{\mathbf{R}'}\sum_{l'm'} A_{\mathbf{R}'l'm'}\Gamma\eta^+_{\mathbf{R}'}\phi_{\mathbf{R}'l'm'}(\mathbf{r}),$$

上式两边与 $\phi_{\mathbf{R}lm}$ 取内积, 得到

$$A_{\mathbf{R}lm} = z_{\mathbf{R}lm} + \frac{1}{s}\sum_{\mathbf{R}'}\sum_{l'm'}\Gamma_{\mathbf{R}lm;\mathbf{R}'l'm'}A_{\mathbf{R}'l'm'}, \tag{14}$$

式中

$$\begin{aligned}
z_{\mathbf{R}lm} &= <\eta^+_{\mathbf{R}}\phi_{\mathbf{R}lm}|z> \\
&= \int dV\eta(\mathbf{r})\eta^+_{\mathbf{R}}\nabla\phi^*_{\mathbf{R}lm}\cdot\nabla z \\
&= -\mathbf{e}_z\cdot\int dV\nabla\eta^+_{\mathbf{R}}\,\phi^*_{\mathbf{R}lm} \\
&= \int \mathbf{e}_z\cdot\hat{r}\delta(r-a)\frac{r^l}{\sqrt{l}a^{l+\frac{1}{2}}}Y^*_{lm}(\Omega)r^2drd\Omega \\
&= \left(\frac{4\pi}{3}a^3\right)^{1/2}\delta_{l1}\delta_{m0},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\mathbf{R}lm;\mathbf{R}'l'm'} &= <\eta^+_{\mathbf{R}}\phi_{\mathbf{R}lm}|\Gamma|\eta^+_{\mathbf{R}'}\phi_{\mathbf{R}'l'm'}> \\
&= \int dVdV'\eta(\mathbf{r})\eta(\mathbf{r}')\eta^+_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\eta^+_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r}')\nabla\phi^*_{\mathbf{R}lm}(\mathbf{r})\cdot\nabla\nabla'G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\cdot\nabla'\phi_{\mathbf{R}'l'm'}(\mathbf{r}') \\
&= \int dVdV'\eta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\eta_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r}')\nabla\phi^*_{\mathbf{R}lm}(\mathbf{r})\cdot\nabla\nabla'G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\cdot\nabla'\phi_{\mathbf{R}'l'm'}(\mathbf{r}') \\
&= s_{l'm'}\int dV\eta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\nabla\phi^*_{\mathbf{R}lm}(\mathbf{r})\cdot\nabla'\phi_{\mathbf{R}'l'm'}(\mathbf{r}),
\end{aligned}$$

代入单个小球的本征值 $s_{lm} = \frac{l}{2l+1}$, 得到

$$\Gamma_{\mathbf{R}lm;\mathbf{R}'l'm'} = \frac{l'}{2l'+1}\int dV\eta_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\nabla\phi^*_{\mathbf{R}lm}(\mathbf{r})\cdot\nabla'\phi_{\mathbf{R}'l'm'}(\mathbf{r}'). \tag{15}$$

若 $\mathbf{R}=\mathbf{R}'$, 则

$$\Gamma_{\mathbf{R}lm;\mathbf{R}'l'm'} = \frac{l}{2l+1}\delta_{ll'}\delta_{mm'}, \tag{16}$$

若 $\mathbf{R}\neq\mathbf{R}'$, 我们有

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\mathbf{R}lm,\mathbf{R}'l'm'} &= (-1)^{l'+m'}(\frac{a}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|})^{l+l'+1}\left(\frac{ll'}{(2l+1)(2l'+1)}\right)^{1/2} \\
&\quad\times\left(\frac{(l+l'+m-m')!}{[(l+m)!(l-m)!(l'+m')!(l'-m')!]^{1/2}}\right) \\
&\quad\times P^{m'-m}_{l+l'}(\cos\eta_{\mathbf{R}'-\mathbf{R}})\exp[i(m'-m)\varphi_{\mathbf{R}'-\mathbf{R}}] \\
&\equiv \Gamma_{lm;l'm'}(\mathbf{R}-\mathbf{R}').
\end{aligned} \tag{17}$$

当小球形成周期结构时, 可对式 (14) 中的 $A_{\mathbf{R}lm}$ 做付里叶展开

$$A_{\mathbf{R}lm} = \sum_{\mathbf{K}} A_{lm}(\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}), \tag{18}$$

---

*η 与 Γ 不对易, 这就是引入 η^+ 的原因

这里 $\mathbf{k}$ 取第一布里渊区的值, $A_{lm}(\mathbf{k})$ 的方程成为

$$A_{lm}(\mathbf{k}) = z_{lm}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{0}} + \frac{1}{s}\sum_{l'm'}\Gamma_{lm,l'm'}(\mathbf{k})A_{l'm'}(\mathbf{k}), \tag{19}$$

这里

$$\Gamma_{lm,l'm'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}}\Gamma_{0lm,\mathbf{R}l'm'}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}). \tag{20}$$

由上式我们可把 $F(s)$ 写为

$$\begin{aligned} F(s) &= \frac{1}{s}\frac{1}{V} < z|\phi > \\ &= \frac{1}{s}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{R}lm} z_{lm}A_{\mathbf{R}lm} \\ &= \frac{1}{s}\frac{1}{v}\sum_{lm} z_{lm}A_{lm}(0) \\ &= \frac{1}{v}\sum_{lm,l'm'} z_{lm}(s-\hat{\Gamma})^{-1}_{lm,l'm'}\,z_{l'm'}, \end{aligned} \tag{21}$$

这里 v 是原胞的体积, $\hat{\Gamma}$ 的矩阵元由 (20) 取 $\mathbf{k}=0$ 而得到.

当 $\mathbf{k}=0$ 时, 式 (20) 可重写为

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}_{lm,l'm'} &= \sum_{\mathbf{R}}\Gamma_{0lm,\mathbf{R}l'm'} \\ &= (-1)^{l'+m'}\left(\frac{ll'}{(2l+1)(2l'+1)}\right)^{1/2} \\ &\quad\times\left(\frac{(l+l'+m-m')!}{[(l+m)!(l-m)!(l'+m')!(l'-m')!]^{1/2}}\right) \\ &\quad\times\sigma(l+l',m'-m) + \frac{l}{2l+1}\delta_{ll'}\delta_{mm'}, \end{aligned} \tag{22}$$

$$\sigma(L,M) = \sum_{\mathbf{R}\neq 0}(\frac{a}{R})^{L+1}P_L^M(\cos\eta_R)\exp[iM\phi_R]. \tag{23}$$

式 (22) 中的求和当 $l+l'>2$ 时绝对收敛. 当 $l+l'=2$ 时, 对应于 $l=1$ 及 $l'=1$, 式 (22) 中的求和仅条件收敛, 因此需要仔细处理. 一种处理这一问题的方法是 Ewald 求和方法. 这一方法不仅可以计算 $l+l'=2$ 的情形, 也可用于计算 $l+l'$ 较小的情况, 而此时直接求和通常收敛很慢. 这一方法的精神在于把求和分为两部分, 分别在实空间和倒空间计算, 每一部分都很快收敛. Ewald 求和方法和直到 $l+l'=3$ 的计算公式在附录中给出.

如果我们求得了矩阵 $\hat{\Gamma}$ 的本征值 s_n 和对应的本征矢量 $U_{lm,n}$, 则公式 (21) 可进一步写为

$$F(s) = \sum_n \frac{F_n}{s-s_n}, \tag{24}$$

而

$$F_n = p|U_{10,n}|^2.$$

注意到如果取 l 到某一合适的数值, 矩阵 $\hat{\Gamma}$ 可保持在一个合理的大小, 从而可直接对角化得到有效介电常数. 在实际计算时, 对于给定的晶格结构, 可利用晶格的对称性对矩阵进行约化, 使矩阵的阶数大大降低. 对于对称性较高的晶格, 如立方对称或四方对称, 可以很容易算到 $l=185$.

5. 在电流变液体研究中的应用

电流变液体是把电介质或铁电颗粒悬浮于电介质液体中而形成的一种复杂液体, 在外加电场下, 电流变液体的粘度发生巨大变化, 从而在传动, 机器人等领域具有现实的和潜在的应用.

为了简单起见, 我们考虑一个电介质电流变液体模型, 其中颗粒为均匀大小的电介质小球, 其介电常数为 ϵ_1, 液体的介电常数为 ϵ_2. 在外加电场作用下, 电介质小球将被极化, 而极化的电介质小球的相互作用将驱使小球形成有序结构, 导致悬浮液粘度的变化. 小球的排列结构由自由能的极小决定, 而电场下电介质的自由能密度由下式给出

$$f = -\frac{1}{8\pi}\bar{\epsilon}E^2, \tag{1}$$

这里沿 z 方向的 E 为外加电场, $\bar{\epsilon}$ 为系统的有效介电常数. 显然自由能的极小由有效介电常数的极大给出.

利用上节的方法, 我们计算了几种结构的有效介电常数, 发现在每种结构下, 当小球靠在一起形成柱子时, 对应的有效介电常数比小球均匀分散于液体中时的介电常数大, 而在柱子中, 小球形成 BCT 结构.

静屈服模量是一个电流变液体的重要参数. 为了计算静屈服模量, 必需给系统一个扰动使其偏离基态, 通过计算各个偏离状态的有效介电常数, 利用数值微分方法, 可以求得静屈服模量. 用此方法, 我们计算了电介质电流变液体的静屈服模量, 得到了与实验符合的结果 [6, 7, 8].

6. 有效介电常数的计算: 付里叶变换方法

这一节介绍另外一种计算有效介电常数的方法, 付里叶展开方法. 从如下方程出发

$$\phi(\mathbf{r}) = z + \frac{1}{s}\Gamma\phi(\mathbf{r}), \tag{1}$$

定义 $\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - z$, 上述方程变为

$$s\psi(\mathbf{r}) = \Gamma\psi(\mathbf{r}) + \Gamma z. \tag{2}$$

对于一个周期性系统, $\psi(\mathbf{r})$ 也是周期的. 把 $\psi(\mathbf{r})$ 展开为格点付里叶级数

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}, \\ \psi_{\mathbf{g}} &= \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} dV\,\psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}, \end{aligned} \tag{3}$$

这里 $\mathbf{g}$ 为倒格矢, Ω 是单胞的体积. 格林函数为

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{k^2+\varepsilon^2}, \tag{4}$$

ε 是一个小参量, 引入的目的在于使得后面的计算有意义, 在计算完成后趋于零. 从上面公式可得

$$\begin{aligned}\Gamma\psi(\mathbf{r}) &= \int dV'\eta(\mathbf{r}')\nabla'G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\cdot\nabla'\psi(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\mathbf{g_1 g_2}}\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\tilde{\eta}(\mathbf{g_1})\psi_{\mathbf{g_2}}\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{g_2}}{k^2+\varepsilon^2}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\int dV'e^{i(\mathbf{g_1}+\mathbf{g_2}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}'} \\ &= \sum_{\mathbf{g_1 g_2}}\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\tilde{\eta}(\mathbf{g_1})\psi_{\mathbf{g_2}}\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{g_2}}{k^2+\varepsilon^2}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}(2\pi)^3\delta(\mathbf{k}-\mathbf{g_1}-\mathbf{g_2}) \\ &= \sum_{\mathbf{g_1}\,\mathbf{g_2}}\tilde{\eta}(\mathbf{g_1})\psi_{\mathbf{g_2}}\frac{(\mathbf{g_1}+\mathbf{g_2})\cdot\mathbf{g_2}}{(\mathbf{g_1}+\mathbf{g_2})^{\mathbf{2}}+\varepsilon^{\mathbf{2}}}e^{i(\mathbf{g_1}+\mathbf{g_2})\cdot\mathbf{r}}. \end{aligned} \tag{5}$$

做代换 $\mathbf{g_2}\to\mathbf{q}$, $\mathbf{g_1}+\mathbf{g_2}\to\mathbf{k}$, 我们有

$$\Gamma\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}}\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q})\psi_{\mathbf{q}}\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}}{k^2+\varepsilon^2}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{6}$$

$$\Gamma z = \sum_{\mathbf{k}}\tilde{\eta}(\mathbf{k})\frac{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{e}_z}{k^2+\varepsilon^2}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{7}$$

最后得到

$$s\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{q}\neq\mathbf{0}}\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}}{k^2+\varepsilon^2}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q})\psi_{\mathbf{q}} + \frac{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{e}_z}{k^2+\varepsilon^2}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}). \tag{8}$$

定义 $a_{\mathbf{k}} = ik\psi_{\mathbf{k}}$, 我们有,

$$sa_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{q}\neq\mathbf{0}}\widehat{\mathbf{k}}\cdot\widehat{\mathbf{q}}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q})a_{\mathbf{q}} = \widehat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{e}_z\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}), \tag{9}$$

这里 $\widehat{\mathbf{k}}$ 为 $\mathbf{k}$ 方向的单位矢量. 记 Γ 为一具有矩阵元 $\Gamma_{\mathbf{kq}} = \widehat{\mathbf{k}}\cdot\widehat{\mathbf{q}}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q})$ 的矩阵及 $|z\rangle$ 为一具有分量 $|z\rangle_{\mathbf{k}} = \widehat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{e}_z\,\tilde{\eta}(\mathbf{k})$ 的矢量. 上述方程可形式地写为

$$(s-\Gamma)|a\rangle = |z\rangle, \tag{10}$$

其形式解为

$$|a\rangle = (s-\Gamma)^{-1}|z\rangle = \sum_n\frac{\langle n|z\rangle}{s-s_n}|n\rangle, \tag{11}$$

s_n 和 $|n\rangle$ 为矩阵 Γ 的本征值和本征矢量. 为了建立上述结果和有效介电常数的联系, 注意到

$$F(s) = \frac{1}{s}\,\frac{1}{V}\int dV\,\eta(\mathbf{r})\frac{\partial\phi}{\partial z}, \tag{12}$$

做 $|z\rangle$ 与 $|\psi\rangle$ 的内积, 有

$$\begin{aligned}\langle z|\psi\rangle &= \frac{1}{V}\int dV\,\eta(\mathbf{r})\frac{\partial\psi}{\partial z} \\ &= \frac{1}{V}\int dV\,\eta(\mathbf{r})\frac{\partial\phi}{\partial z} - p \\ &= sF(s) - p, \end{aligned} \tag{13}$$

p 为介质 1 的体积分数. 另一方面,

$$\begin{aligned}\langle z|\psi\rangle &= \frac{1}{V}\int dV\,\eta(\mathbf{r})\frac{\partial\psi}{\partial z} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k}\cdot\mathbf{e}_z\psi_{\mathbf{k}}\frac{1}{V}\int dV\,\eta(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}}\widehat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{e}_z\,\tilde{\eta}(-\mathbf{k})a_{\mathbf{k}} \\ &= \langle z|a\rangle \\ &= \sum_n \frac{|\langle z|n\rangle|^2}{s-s_n}.\end{aligned}\tag{14}$$

由上式可见, 在 Γ 矩阵的本征矢量中, 与矢量 $|z\rangle$ 正交的本征矢量对有效介电常数的计算没有贡献, 因此只要寻找 Γ 矩阵的一个包含矢量 $|z\rangle$ 的子空间. 为了这一目的, 我们利用递推方法来计算本征值和本征矢量. 选择一正比于 $|z\rangle$ 的矢量作为初始矢量, 然后用递推规则生成其它矢量. 定义

$$|0\rangle = \frac{1}{\alpha}|z\rangle, \qquad \alpha^2 = \langle z|z\rangle.\tag{15}$$

由下式生成 $|1\rangle$

$$\Gamma|0\rangle = b_1|1\rangle + a_0|0\rangle,\tag{16}$$

$$a_0 = \langle 0|\Gamma|0\rangle, \qquad b_1^2 = \langle 0|(\Gamma-a_0)^2|0\rangle.\tag{17}$$

然后用如下的三项公式递推求得各个后续的矢量.

$$\Gamma|i\rangle = b_{i+1}|i+1\rangle + a_i|i\rangle + b_{i-1}|i-1\rangle,\tag{18}$$

$$\begin{aligned}a_i &= \langle i|\Gamma|i\rangle, \\ b_{i+1}^2 &= (\langle i|\Gamma - a_i\langle i| - b_{i-1}\langle i-1|)(\Gamma|i\rangle - a_i|i\rangle - b_{i-1}|i-1\rangle).\end{aligned}\tag{19}$$

由构造过程可知这样生成的一组矢量互相正交, 且已归一化. 在这样的基下, 矩阵 Γ 是三对角的, 其本征值和本征矢量可以方便算出. 记第 n 个本征矢量为

$$|n\rangle = \sum_i C_i^n|i\rangle,\tag{20}$$

则

$$|\langle z|n\rangle|^2 = \alpha^2|C_0^n|^2,\tag{21}$$

$$sF(s) - p = \sum_n \frac{\alpha^2|C_0^n|^2}{s-s_n}.\tag{22}$$

在递推计算中, 我们需要计算矩阵 Γ 与一矢量 $|i\rangle$ 的乘积, 如果我们在每一方向取 N 个倒格矢, 对于三维问题, 需要 N^6 乘法运算. 利用矩阵 Γ 的特点, 这一计算量可以减少到 N^4 或更小. 方法如下, 注意到

$$\begin{aligned}\Gamma_{\mathbf{kq}} &= \widehat{\mathbf{k}}\cdot\widehat{\mathbf{q}}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \\ &= \frac{k}{2q}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \frac{q}{2k}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \frac{(\mathbf{k}-\mathbf{q})^2}{2kq}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q}),\end{aligned}\tag{23}$$

当把 Γ 作用到一矢量 $|i\rangle$ 上时, 我们定义两个新的矢量 $|i_a\rangle_{\mathbf{q}} = |i\rangle_{\mathbf{q}}/q$, $|i_b\rangle_{\mathbf{q}} = q\,|i\rangle_{\mathbf{q}}$, 于是

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{q}\neq\mathbf{0}}\Gamma_{\mathbf{kq}}|i\rangle_{\mathbf{q}} &= \sum_{\mathbf{q}\neq\mathbf{0}}\left(\frac{k}{2q}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q})|i\rangle_{\mathbf{q}} + \frac{q}{2k}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q})|i\rangle_{\mathbf{q}} - \frac{(\mathbf{k}-\mathbf{q})^2}{2kq}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q})|i\rangle_{\mathbf{q}}\right)\\ &= \sum_{\mathbf{q}\neq\mathbf{0}}\frac{k}{2}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q})|i_a\rangle_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q}\neq\mathbf{0}}\frac{1}{2k}\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q})|i_b\rangle_{\mathbf{q}}\\ &\quad -\sum_{\mathbf{q}\neq\mathbf{0}}\frac{1}{2k}(\mathbf{k}-\mathbf{q})^2\,\tilde{\eta}(\mathbf{k}-\mathbf{q})|i_a\rangle_{\mathbf{q}}.\end{aligned} \tag{24}$$

除了因子 $k/2$ 和 $1/2k$ 外, 上述方程的三项均具有卷积的形式, 因而可以用付里叶变换来计算. 为此, 我们必须把 $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ 的项包含在内, 这只要定义 $|i_a\rangle$ 和 $|i_b\rangle$ 的 $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ 分量为 0 即可. 三维付里叶变换最多需要 $3N^4$ 次乘法, 而 $\tilde{\eta}(\mathbf{k})$ 和 $k^2\tilde{\eta}(\mathbf{k})$ 的付里叶变换只需要计算一次, 因此每一递推我们需要计算两次正付里叶变换, 做 N^3 次乘法, 两次逆付里叶变换, 总的乘法次数为 $4\cdot 3N^4+3N^3$. 当 $N=100$ 时, 我们有 $12\times 10^8/10^{12}\sim 10^{-3}$, 这意味着这一快速方法比直接方法快 1000 倍以上. 如果 N 可以分解为素数的乘积, 通过应用快速付里叶变换, 计算时间还可进一步缩小.

本节介绍的方法的优点在于它可以用来计算任意周期结构的有效介电常数, 我们用此方法计算了二维棋盘结构并得到了与精确解一致的结果, 也计算了小球嵌入到介质中的结构并与前面介绍的方法得到的结果比较, 同样是一致的, 同时还计算了三维棋盘结构, 椭球嵌入到介质中的结构等. 它的缺点是计算量大, 收敛慢. 对于小球问题, 为了达到与本征值展开方法同样的精度, 计算量要大数十倍.

7. 有效介电常数的界

前面讨论了在给定微结构情况下有效介电常数的计算. 在实际问题中, 常常会遇到介质的微结构无法完全确定或微结构虽能确定, 但过于复杂, 从而使得计算难以进行. 在这种情况下, 利用已知的微结构信息, 给出有效介电常数的界, 对实际应用同样具有重要意义. 这一节我们将给出寻找这一界限的一个较为系统的方法并给出一些重要结果.

为了讨论有效介电常数的界, 需要引进一些有用的辅助函数和变量, 这里的讨论将针对二元复合介质进行, 多元情形一般要复杂得多, 而且研究的也不是十分透彻. 对多元问题感兴趣的读者可参看 Bergman 的文章 [11]. 定义无量纲变量和函数

$$\begin{aligned} h &= \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2},\\ \tilde{h} &= \frac{1}{h} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1},\\ m(h) &= \frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_2},\\ \tilde{m}(\tilde{h}) &= \frac{1}{m(h)} = \frac{\epsilon_2}{\bar{\epsilon}},\end{aligned} \tag{1}$$

由以上变量, 可进一步定义

$$\theta_h(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon(\mathbf{r})}{\epsilon_2} = 1 + (h-1)\,\eta(\mathbf{r}). \tag{2}$$

为了研究 $m(h)$ 和 $\tilde{m}(\tilde{h})$ 的性质, 考虑如下的边值问题

$$\begin{aligned}\nabla(\theta_h \nabla\phi) &= 0,\\ \phi(x,y,z=\pm L/2) &= \pm L/2,\\ \frac{\partial\phi}{\partial n} &= 0 \qquad \text{在侧边;}\end{aligned} \tag{3}$$

以及

$$\begin{aligned}\nabla(\theta_h \nabla\tilde{\phi}) &= 0,\\ \tilde{\phi}(x,y,z=\pm L/2) &= \pm\text{常数},\\ \frac{\partial\tilde{\phi}}{\partial n} &= 0 \qquad \text{在侧边,}\\ \frac{1}{A}\int dA\theta_h \frac{\partial\tilde{\phi}}{\partial n} &= 1 \qquad \text{在极板上.}\end{aligned} \tag{4}$$

由方程 (3) 所定义的问题是外加电场为 -1(沿 z 方向) 时的静电势方程, 而方程 (4) 则定义了极板上带有电荷密度为 $\frac{\epsilon}{4\pi}$ 时的静电势. 显然有

$$\tilde{\phi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{m}\phi(\mathbf{r}). \tag{5}$$

由有效介电常数的定义, 可以把 $m(h)$ 和 $\tilde{m}(\tilde{h})$ 用 ϕ 和 $\tilde{\phi}$ 表示出来

$$\begin{aligned}m(h) &= \frac{1}{V}\int dV\theta_h(\nabla\phi)^2,\\ \tilde{m}(\tilde{h}) &= \frac{1}{V}\int dV\theta_h(\nabla\tilde{\phi})^2.\end{aligned} \tag{6}$$

现在计算 $m(h)$ 和 $\tilde{m}(\tilde{h})$ 的一阶变分,

$$\begin{aligned}\delta m &= \frac{1}{V}\int dV\delta\theta_h(\nabla\phi)^2 + \frac{2}{V}\int dV\theta_h\nabla\phi\cdot\nabla\delta\phi,\\ \delta\tilde{m} &= \frac{1}{V}\int dV\delta\theta_{\tilde{h}}(\theta_h\nabla\tilde{\phi})^2 + \frac{2}{V}\int dV\nabla\tilde{\phi}\cdot\delta(\theta_h\nabla\tilde{\phi}),\end{aligned} \tag{7}$$

在得到上述第二式时, 我们应用了 $\theta_h\theta_{\tilde{h}} = 1$, 这一等式可由直接代入 θ_h 的定义而证明. 可以证明, 式 (7) 中两个式子右边的第二项均等于 0. 对于第一式, 有

$$\int dV\theta_h\nabla\phi\cdot\nabla\delta\phi = \oint d\mathbf{A}\cdot\theta_h\nabla\phi\delta\phi - \int dV\delta\phi\nabla\cdot(\theta_h\nabla\phi) = 0,$$

上式中的面积分因在上下极板上 $\delta\phi = 0$, 在侧边上 $\nabla\phi$ 的法向分量为 0 而为 0, 体积分因 $\nabla\cdot(\theta_h\nabla\phi) = 0$ 而恒为 0. 对于 (7) 中的第二式, 有

$$\int dV\nabla\tilde{\phi}\cdot\delta(\theta_h\nabla\tilde{\phi}) = \oint d\mathbf{A}\cdot\tilde{\phi}\delta(\theta_h\nabla\tilde{\phi}) - \int dV\tilde{\phi}\delta(\nabla\cdot(\theta_h\nabla\tilde{\phi})),$$

上式中的体积分和侧边上的面积分显然为 0, 而对于极板上的面积分, 因 $\tilde{\phi}$ 在极板上为常数, 因而可以拿出积分号外, 而留下

$$\delta(\int dA\theta_h\frac{\partial\tilde{\phi}}{\partial n}),$$

由边界条件, 上式为 0.

这样, 从 δm 和 $\delta\tilde{m}$ 的最终表达式出发, 利用

$$\delta\theta_h = \frac{d\theta_h}{dh}\delta h = \eta\delta h,$$

及

$$\delta\theta_{\tilde{h}} = \frac{d\theta_{\tilde{h}}}{d\tilde{h}}\delta\tilde{h} = \eta\delta\tilde{h},$$

可得

$$\begin{aligned}\frac{\partial m}{\partial h} &= \frac{1}{V}\int dV\eta(\nabla\phi)^2,\\ \frac{\partial\tilde{m}}{\partial\tilde{h}} &= \frac{1}{V}\int dV\eta(\theta_h\nabla\tilde{\phi})^2 = \frac{h^2}{V}\int dV\eta(\nabla\tilde{\phi})^2.\end{aligned} \tag{8}$$

通过计算 m 和 $\tilde{m}$ 的高阶变分, 我们也可求得 $m(h)$ 和 $\tilde{m}(\tilde{h})$ 的高阶导数, 并通过 ϕ 和 $\tilde{\phi}$ 及其变分来表示. 当 $h\to 1$ 时, $\phi\to z$, $\tilde{\phi}\to z$, 从而

$$\frac{\partial m}{\partial h}_{|h=1} = \frac{\partial\tilde{m}}{\partial\tilde{h}}_{|\tilde{h}=1} = \frac{1}{V}\int dV\eta = p. \tag{9}$$

前面引入的函数 $F(s)$ 与 $m(h)$ 的关系为

$$m(h) = 1 - F(s), \qquad s = \frac{1}{1-h}. \tag{10}$$

我们知道, $F(s)$ 可以写为一个极点展开的形式,

$$F(s) = \sum_n \frac{F_n}{s-s_n}, \qquad 0\le s_n < 1. \tag{11}$$

现定义另一函数 $H(t)$,

$$H(t) = \frac{F(s)}{F(s)-1}, \qquad t = 1-s, \tag{12}$$

则对于每一 $F(s)$ 的极点, 有一对应的 $H(t)$ 的极点, 极点的位置由 $F(1-t)-1=0$ 的解给出. 因此, $H(t)$ 也可写为一个极点展开的形式

$$H(t) = \sum_n \frac{H_n}{t-t_n}, \qquad 0\le t_n < 1. \tag{13}$$

注意到式 (10), 可得

$$\tilde{m}(\tilde{h}) = \frac{1}{m(h)} = \frac{1}{1-F(s)} = 1 - \frac{F(s)}{F(s)-1} = 1 - H(t), \tag{14}$$

这里

$$t = \frac{1}{1-\tilde{h}}.$$

已经证明

$$\sum_n F_n = p,$$

且当介质满足立方对称时

$$\sum_n s_n F_n = \frac{p(1-p)}{d},$$

d 为空间维数. 同样可以证明,

$$\sum_n H_n = p,$$

及

$$\sum_n t_n H_n = \frac{d-1}{d} p(1-p).$$

上述第一个等式只要注意到 $\sum_n H_n$ 为把 $H(t)$ 对 $1/t$ 展开时线性项的系数, 这一系数应等于 $1-\tilde{m}(\tilde{h})$ 对 $(1-\tilde{h})$ 展开时线性项的系数, 利用已经求得的 $\tilde{m}(\tilde{h})$ 导数的公式, 即可得证. 第二个等式的证明要用到 $\tilde{m}(\tilde{h})$ 的二阶导数, 这里不再讨论.

如果交换 ϵ_1 和 ϵ_2 的地位, 还可以引入两个函数 $E(s)$ 和 $G(t)$, 分别定义为

$$E(s) \equiv 1 - \frac{\epsilon_1}{\bar{\epsilon}} = \frac{1-sF(s)}{s(1-F(s))} = \sum_n \frac{E_n}{s-\tilde{s}_n}, \tag{15}$$

式中 $0 \le \tilde{s}_n < 1$, $E_n > 0$, $\sum_n E_n = (1-p)$. 对立方对称介质, $\sum_n \tilde{s}_n E_n = \frac{d-1}{d} p(1-p)$.

$$G(t) \equiv 1 - \frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_1} = \frac{1-sF(s)}{1-s} = \sum_n \frac{G_n}{t-\tilde{t}_n}, \tag{16}$$

式中 $0 \le \tilde{t}_n < 1$, $G_n > 0$, $\sum_n G_n = (1-p)$. 对立方对称介质, $\sum_n \tilde{t}_n G_n = \frac{1}{d} p(1-p)$.

现在讨论有效介电常数的界. 首先, 如果我们对于微结构的信息一无所知, 则可以给出一个最粗的界:

$$\mathrm{Min}(\epsilon_1, \epsilon_2) \le \bar{\epsilon} \le \mathrm{Max}(\epsilon_1, \epsilon_2). \tag{17}$$

如果已知介质 1 的体积分量为 p, 则可得到一个较好的非平庸界. 若 ϵ_1 和 ϵ_2 均为实数, 则 s 及 $t = 1-s$ 均位于区间 $(0,1)$ 之外. 利用 $F(s)$ 的极点展开, 当 $s > 1$ 或 $s < 0$ 时,

$$F(s) > \frac{1}{s} \sum_n F_n = \frac{p}{s}$$

对应于 $1 - m(h) > \frac{p}{s}$, 换为 ϵ_1, ϵ_2 表示, 这一不等式变为

$$\bar{\epsilon} < p\epsilon_1 + (1-p)\epsilon_2 \tag{18}$$

同样, 当 $t > 1$ 或 $t < 0$ 时,

$$H(t) > \frac{1}{t} \sum_n H_n = \frac{p}{t}$$

对应于 $1 - \tilde{m}(\tilde{h}) > \frac{p}{t}$, 换为 ϵ_1, ϵ_2 表示, 这一不等式变为

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}} < \frac{p}{\epsilon_1} + \frac{(1-p)}{\epsilon_2} \tag{19}$$

如果知道更多的信息, 如已知介质具有立方对称, 则可得到更好的界. 下面我们推导这一界. 对 $F(s)$ 求变分,

$$\delta F = \sum_n \frac{\delta F_n}{s-s_n} + \sum_n \frac{F_n \delta s_n}{(s-s_n)^2}, \tag{20}$$

各个 δF_n 和 δs_n 并不独立, 而是受已知条件的约束. 在目前的条件下, 我们有约束条件 $\sum_n F_n = p$ 及 $\sum_n s_n F_n = \frac{1}{d}p(1-p)$. 对这两个条件取变分, 得到

$$\begin{aligned} \sum_n \delta F_n &= 0, \\ \sum_n (s_n \delta F_n + F_n \delta s_n) &= 0, \end{aligned} \tag{21}$$

由上式可把 δF_0 及 δs_0 用其余 δF_n 及 δs_n 表示出来, 代入式 (20) 得,

$$\delta F = \sum_{n\neq 0} \delta F_n \frac{(s_n - s_0)^2}{(s-s_n)(s-s_0)^2} + \sum_{n\neq 0} F_n \delta s_n \frac{(s_0 - s_n)(s_0 + s_n - 2s)}{(s-s_n)^2(s-s_0)^2}. \tag{22}$$

若 $s > 1$, 则上式表明我们可以通过减小 F_n 来减小 $F(s)$, 又 F_n 应满足 $F_n \geq 0$, 因此我们可选择 $F_n = 0, (n > 0)$, 得到

$$F(s) > \frac{F_0}{s - s_0}, \tag{23}$$

利用两个已知的约束条件, 可定出 F_0 和 s_0, 最后得到

$$F(s) > \frac{p}{s - \frac{1-p}{d}}, \qquad s > 1. \tag{24}$$

若 $s < 0$, 则 $F(s)$ 随 F_n 减小而增加, 选择 $F_n = 0, (n > 0)$, 得到

$$F(s) < \frac{p}{s - \frac{1-p}{d}}, \qquad s < 0. \tag{25}$$

对 $G(t)$ 进行同样的分析, 得到

$$G(t) > \frac{1-p}{t - \frac{p}{d}}, \qquad t > 1. \tag{26}$$

$$G(t) < \frac{1-p}{t - \frac{p}{d}}, \qquad t < 0. \tag{27}$$

将上述结果用 ϵ_1, ϵ_2 表示出来, 得到

$$\begin{aligned} \epsilon_2 + \frac{p}{1/(\epsilon_1 - \epsilon_2) + (1-p)/d\epsilon_2} < \bar{\epsilon} < \epsilon_1 + \frac{1-p}{1/(\epsilon_2 - \epsilon_1) + p/d\epsilon_1} \quad (\epsilon_1 > \epsilon_2), \\ \epsilon_1 + \frac{1-p}{1/(\epsilon_2 - \epsilon_1) + p/d\epsilon_1} < \bar{\epsilon} < \epsilon_2 + \frac{p}{1/(\epsilon_1 - \epsilon_2) + (1-p)/d\epsilon_2} \quad (\epsilon_1 < \epsilon_2). \end{aligned} \tag{28}$$

这就是著名的 Hahsin-Shtrikman 界 (HS bounds).

8. 微结构对非线性光学系数的增强效应

在复合介质中, 由于局域场的作用和共振散射效应, 它的非线性光学系数可比其组成成分增强很多. 局域场和共振散射都对微结构十分敏感. 这一节我们将讨论对应于四种不同微结构的非线性光学系数的增强效应并指出通常理论方法的一个缺陷.

对于非线性介质, 具有下述内禀关系

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + A|\mathbf{E}|^2 \mathbf{E} + B\mathbf{E}^2 \mathbf{E}^*, \tag{1}$$

这里 ϵ 为介电常数, A 和 B 为三阶 Kerr 非线性极化率. 我们将证明在准静态近似下 A 和 B 的增强系数相同, 因此我们将考虑下述常用的简化形式

$$\mathbf{D} = (\epsilon + \chi^{(3)}|\mathbf{E}|^2)\mathbf{E}, \tag{2}$$

有效介电常数 $\overline{\epsilon}$ 和有效三阶非线性 Kerr 系数 $\overline{\chi}^{(3)}$ 由对 $\mathbf{D}$ 的空间平均给出.

$$\frac{1}{V}\int dV\,\mathbf{D} = \frac{1}{V}\int dV\,(\epsilon\,\mathbf{E} + \chi^{(3)}\,|\mathbf{E}|^{\mathbf{2}}\mathbf{E}) \equiv \overline{\epsilon}\,\mathbf{E_0} + \overline{\chi}^{(3)}\,|\mathbf{E_0}|^{\mathbf{2}}\mathbf{E_0}. \tag{3}$$

这里 $\mathbf{E_0} = (1/V)\int dV\,\mathbf{E}$ 为外加 (平均) 电场, 取为实数, 位相因子 $e^{-i\omega t}$ 在后面的讨论中将不明确写出. 在准静态近似下

$$\begin{aligned} \nabla\cdot\mathbf{D} &= 0, \\ \nabla\times\mathbf{E} &= 0. \end{aligned} \tag{4}$$

对应的线性问题为

$$\begin{aligned} \nabla\cdot\mathbf{D}_{lin} &= 0, \\ \nabla\times\mathbf{E}_{lin} &= 0. \end{aligned} \tag{5}$$

这里

$$\mathbf{D}_{lin} = \epsilon\,\mathbf{E}_{lin}. \tag{6}$$

由方程 (4) 和 (5) 我们可以引入势 ϕ 和 ϕ_{lin}

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\nabla\phi, \\ \mathbf{E}_{lin} &= -\nabla\phi_{lin}. \end{aligned} \tag{7}$$

再定义 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{lin} + \delta\mathbf{E}$, $\phi = \phi_{lin} + \delta\phi$, 此处 $\delta\mathbf{E} = -\nabla\delta\phi$. ϕ 和 $\delta\phi$ 的边界条件为

$$\phi_{|z=0} = \phi_{lin|z=0} = 0, \qquad \phi_{|z=L} = \phi_{lin|z=L} = -E_0 L. \tag{8}$$

由此可得

$$\delta\phi_{|\text{在边界上}} = 0. \tag{9}$$

用 $\mathbf{E_0} = -\nabla\phi_0 = \nabla(E_0 z)$ 乘以方程 (3) 并注意到在边界上 $\phi = \phi_0$, 方程 (3) 的左边可以重写为

$$\begin{aligned} \frac{1}{V}\int dV\,\mathbf{D}\cdot\mathbf{E_0} &= -\frac{1}{V}\int dV\,\mathbf{D}\cdot\nabla\phi_0 \\ &= -\frac{1}{V}\int dV\,\nabla\cdot(\mathbf{D}\phi_0) + \frac{1}{V}\int dV\,\phi_0\,\nabla\cdot\mathbf{D} \\ &= -\frac{1}{V}\int d\mathbf{S}\cdot\mathbf{D}\,\phi_0 \\ &= -\frac{1}{V}\int d\mathbf{S}\cdot\mathbf{D}\,\phi \\ &= -\frac{1}{V}\int dV\,\mathbf{D}\cdot\nabla\phi \\ &= \frac{1}{V}\int dV\,\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}, \end{aligned} \tag{10}$$

从而

$$\frac{1}{V}\int dV\,\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}=\overline{\epsilon}\,\mathbf{E_0^2}+\overline{\chi}^{(3)}\,|\mathbf{E_0}|^2\mathbf{E_0^2} \tag{11}$$

因为 ϕ 和 ϕ^* 的边界条件相同, 所以方程 (10) 中的 ϕ 可以换为 ϕ^*, 我们由此得到

$$\frac{1}{V}\int dV\,\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}^*=\overline{\epsilon}\,\mathbf{E_0^2}+\overline{\chi}^{(3)}\,|\mathbf{E_0}|^2\mathbf{E_0^2}, \tag{12}$$

或

$$\int dV\,\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}^*=\int dV\,\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}. \tag{13}$$

这一结果已经在引言中给出, 它对于非线性情形也是正确的. 从这一推导过程我们可以看出 A 和 B 的增强因子是相同的.

到此为止的结果在准静态近似下是精确的. 一般来说, 计算有效非线性光学系数非常困难, 这是因为求解由非线性介质而导致的非线性微分方程是极其困难的. 但是, 非线性系数通常比较小, 这意味着我们可以用微扰方法来处理. 到非线性项的最低阶, 有

$$\frac{1}{V}\int dV\,\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}^2+2\,\frac{1}{V}\int dV\,\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}\cdot\delta\mathbf{E}+\frac{1}{V}\int dV\,\chi^{(3)}\,|\mathbf{E}_{lin}|^2\mathbf{E}_{lin}^2=\overline{\epsilon}\,\mathbf{E_0^2}+\overline{\chi}^{(3)}\,|\mathbf{E_0}|^2\mathbf{E_0^2}. \tag{14}$$

上式左边的第二项为 0, 这是因为

$$\begin{aligned}\int dV\,\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}\cdot\delta\mathbf{E} &= -\int dV\,\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}\cdot\nabla\delta\phi\\ &= -\int dV\,\nabla\cdot(\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}\delta\phi)+\int dV\,\delta\phi\,\nabla\cdot(\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}).\end{aligned} \tag{15}$$

方程 (15) 右边的第一项可以转换为一个面积分, 由于在边界上 $\delta\phi=0$, 因而此项为 0. 第二项恒为 0. 由此

$$\frac{1}{V}\int dV\,\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}^2+\frac{1}{V}\int dV\,\chi^{(3)}\,|\mathbf{E}_{lin}|^2\mathbf{E}_{lin}^2=\overline{\epsilon}\,\mathbf{E}_0^2+\overline{\chi}^{(3)}\,|\mathbf{E}_0|^2\mathbf{E}_0^2, \tag{16}$$

这意味着

$$\overline{\epsilon}\,\mathbf{E}_0^2=\frac{1}{V}\int dV\,\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}^2, \tag{17}$$

$$\begin{aligned}\overline{\chi}^{(3)}\,|\mathbf{E}_0|^2\mathbf{E}_0^2 &= \frac{1}{V}\int dV\,\chi^{(3)}\,|\mathbf{E}_{lin}|^2\mathbf{E}_{lin}^2\\ &= \chi_1^{(3)}\,\frac{1}{V}\int_1 dV\,|\mathbf{E}_{lin}|^2\mathbf{E}_{lin}^2+\chi_2^{(3)}\,\frac{1}{V}\int_2 dV\,|\mathbf{E}_{lin}|^2\mathbf{E}_{lin}^2\\ &\equiv p_1\chi_1^{(3)}\,\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_1+p_2\chi_2^{(3)}\,\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_2\\ &\equiv (\beta_1\chi_1^{(3)}+\beta_2\chi_2^{(3)})\,|\mathbf{E}_0|^2\mathbf{E}_0^2,\end{aligned} \tag{18}$$

这里 $\langle...\rangle_i$ 代表在介质 i 中的体积平均. $\chi_1^{(3)}$, $\chi_2^{(3)}$, β_1 和 β_2 定义为介质 1 和介质 2 的三阶非线性极化率和增强因子. 一种计算方程 (18) 中的平均值的方法是把上述平均做切断近似.

$$\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_i\approx\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle_i\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_i, \tag{19}$$

这意味着

$$\overline{\chi}^{(3)}=\beta_1\chi_1^{(3)}+\beta_2\chi_2^{(3)}, \tag{20}$$

而

$$\beta_i = p_i \frac{\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle_i \langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_i}{|\mathbf{E}_0|^2\mathbf{E}_0^2}. \tag{21}$$

这一近似当介质 i 中的场强分布为常数时精确成立, 而当场强变化较大时, 这一近似将变差.

现在我们建立 $\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle_i$ 和 $\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_i$ 与有效介电常数之间的关系. 考虑线性静电问题

$$\nabla\cdot(\epsilon\,\nabla\phi_{lin}) = 0. \tag{22}$$

如果 ϵ 变为 $\epsilon+\Delta\epsilon$, 则 ϕ_{lin} 变为 $\phi_{lin}+\Delta\phi$, 方程 (22) 导致

$$\nabla\cdot(\epsilon\,\nabla\Delta\phi) = -\nabla\cdot(\Delta\epsilon\,\nabla\phi_{lin}), \tag{23}$$

这里, 在边界上 $\Delta\phi = 0$. 有效介电常数的感应变化为

$$\Delta\bar{\epsilon}\,\mathbf{E}_0^2 = \frac{1}{V}\int dV\,(\Delta\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}^2 + 2\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}\cdot\Delta\mathbf{E}). \tag{24}$$

如同前面证明 (15) 一样, 可以证明项 $\int dV\,\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}\cdot\Delta\mathbf{E}$ 为 0. 因此我们有

$$\Delta\bar{\epsilon}\,\mathbf{E}_0^2 = \frac{1}{V}\int dV\,\Delta\epsilon\,\mathbf{E}_{lin}^2. \tag{25}$$

令 $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_1\eta_1(\mathbf{r})$, 这里 $\eta_1(\mathbf{r})$ 是介质 1 的指示函数, 于是

$$\Delta\bar{\epsilon}\,\mathbf{E}_0^2 = \Delta\epsilon_1\,\frac{1}{V}\int_1 dV\,\mathbf{E}_{lin}^2, \tag{26}$$

或

$$\frac{\partial\bar{\epsilon}}{\partial\epsilon_1}\,\mathbf{E}_0^2 = \frac{1}{V}\int_1 dV\,\mathbf{E}_{lin}^2 = p_1\,\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_1. \tag{27}$$

同样的过程给出

$$p_2\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_2 = \frac{\partial\bar{\epsilon}}{\partial\epsilon_2}\,\mathbf{E}_0^2. \tag{28}$$

这里 p_1 和 p_2 分别为介质 1 和介质 2 的体积分数方程 (27) 和 (28) 在文献上被广泛用于电场强度平均值的计算. 下面我们将证明当介电常数为复数时, 它们不能用来计算 $\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle_i$.

为了计算 $\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle_i$, 我们需要使用前面介绍的谱表示. 在谱表示下, 线性静电问题的解可写为

$$\begin{aligned}\phi &= -\frac{s}{s-\Gamma}zE_0 \\ &= -\sum_n \frac{s\,\langle n|z\rangle}{s-s_n}\phi_n E_0,\end{aligned} \tag{29}$$

这里 s_n 和 ϕ_n 分别为 Γ 算子的第 n 个本征值和本征函数. 利用这一表示

$$\begin{aligned}p_1\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle &= \frac{1}{V}\int_1 dV\,|\mathbf{E}_{lin}|^2 \\ &= \frac{1}{V}\int_1 dV\,\nabla\phi^*\cdot\nabla\phi \\ &= \frac{1}{V}\sum_n\sum_m \frac{|s|^2\,\langle z|n\rangle\langle m|z\rangle}{(s^*-s_n)(s-s_m)}\int_1 dV\,\nabla\phi_n^*\cdot\nabla\phi_m E_0^2 \\ &= \sum_n \frac{|s|^2\,f_n}{|s-s_n|^2}E_0^2.\end{aligned} \tag{30}$$

由方程 (12), 我们有

$$\frac{1}{V}\int dV\,\epsilon\,|\mathbf{E}_{lin}|^2 = \overline{\epsilon}\,\mathbf{E}_0^2, \tag{31}$$

这意味着

$$\epsilon_1\,\frac{1}{V}\int_1 dV\,|\mathbf{E}_{lin}|^2 + \epsilon_2\,\frac{1}{V}\int_2 dV\,|\mathbf{E}_{lin}|^2 = \overline{\epsilon}\,\mathbf{E}_0^2. \tag{32}$$

另一方面,

$$\begin{aligned} p_2\,\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle_2 &= \left(\frac{\overline{\epsilon}}{\epsilon_2}E_0^2 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\,p_1\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle_1\right) \\ &= \left(1 - \sum_n \frac{f_n}{s-s_n} - \frac{|s|^2 f_n}{|s-s_n|^2}\right)\mathbf{E}_0^2 \\ &= \left(1 - \sum_n \frac{(|s|^2-s_n)f_n}{|s-s_n|^2}\right)\mathbf{E_0}^2. \end{aligned} \tag{33}$$

为了看出这一表达式与 $\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle$ 的差别, 我们写出 $\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle$ 在谱表示下的形式. 有效介电常数可以写为

$$\overline{\epsilon} = \epsilon_2\left(1 - \sum_n \frac{f_n}{s-s_n}\right) \equiv \epsilon_2[1-F(s)], \tag{34}$$

由方程 (27) 和 (28) 可得

$$p_1\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_1 = \sum_n \frac{s^2\,f_n}{(s-s_n)^2}\mathbf{E_0^2}, \tag{35}$$

$$p_2\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_2 = \left(1 - \sum_n \frac{(s^2-s_n)f_n}{(s-s_n)^2}\right)\mathbf{E_0}^2. \tag{36}$$

显然当 ϵ 为实数时, 方程 (30) 和 (33) 与方程 (35) 和 (36) 相同. 但是, 当 ϵ 为复数时, $|\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle| \neq \langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle$.

当 Γ 算子具有连续谱结构时, 方程 (30), (33), (35) 和 36) 可以写为

$$p_1\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle_1 = \int dx \frac{|s|^2\,\mu(x)}{|s-x|^2}\mathbf{E_0^2}, \tag{37}$$

$$p_2\langle|\mathbf{E}_{lin}|^2\rangle_2 = \left(1 - \int dx \frac{(|s|^2-x)\mu(x)}{(|s-x|^2}\right)\mathbf{E_0}^2. \tag{38}$$

$$p_1\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_1 = \int dx \frac{s^2\,\mu(x)}{(s-x)^2}\mathbf{E_0^2}, \tag{39}$$

$$p_2\langle\mathbf{E}_{lin}^2\rangle_2 = \left(1 - \int dx \frac{(s^2-x)\mu(x)}{(s-x)^2}\right)\mathbf{E_0}^2. \tag{40}$$

这里 $\mu(x)$ 为 Γ 算子的谱密度.

代入第 3 节给出的谱密度, 利用本节的公式, 可以算出对应的微结构的三阶非线性光学系数的增强效应. 我们利用此方法计算了把金注入 SiO_2 玻璃时三阶非线性光学系数的增强效应, 得到了与实验一致的结果.

9. 讨论和说明

本文主要讨论了有效介电常数的性质和一些计算方法, 这些讨论对于下面的问题是完全相同的.

1. 热导率. 只要把电场强度 $\mathbf{E}$ 换为温度梯度 ∇T, 电位移矢量 $\mathbf{D}$ 换为热流密度 $\mathbf{j}$, 则所有前面关于有效介电常数的讨论都可用于热导率.

2. 电导率. 对应于电位移矢量 $\mathbf{D}$ 换为电流密度 $\mathbf{j}$.

3. 磁导率. 对应于电场强度 $\mathbf{E}$ 换为磁场强度 $\mathbf{H}$, 电位移矢量 $\mathbf{D}$ 换为磁感应强度 $\mathbf{B}$.

4. 扩散率. 对应于电场强度 $\mathbf{E}$ 换为密度梯度 ∇n, 电位移矢量 $\mathbf{D}$ 换为粒子流密度 $\mathbf{j}$.

对于另外一些问题, 则有所不同, 这些问题中比较重要的有:

1. 霍尔电导率. 在这一问题中, 电流的方向与电场的方向垂直, 无法直接套用前面的公式, 但可以建立这一问题的 Bergman 表示, 并推广前面介绍的方法用于实际计算, Bergman 等已在这一方面做了不少研究.

2. 弹性问题. 这是一个极其重要的问题, 它比有效介电常数的计算问题要复杂的多, Bergman 等很早就注意到这一问题并试图发展一套类似的理论, 且有很多文章发表, 但进展不是很大, 因此在这一领域还有很多理论研究工作可做.

3. 光学问题. 前面我们在准静态近似下讨论了微结构对三阶非线性光学系数的增强效应, 但准静态近似只有在长波极限下才成立, 这意味着微结构的不均匀性要远小于光的波长, 这在实际应用中并不总能够满足, 当不均匀性比光波长小的不太多时, 需要从 Maxwell 方程出发进行研究. 这一方面的工作已经有一些, 还有大量的工作要做.

4. 波的散射问题. 当波长与不均匀性的线度可比拟时, 波在介质中的传播和散射问题是一个重要而且被广泛研究的问题, 由于这一问题的复杂性, 有关这一问题的研究将是今后相当长一断时间内的热点课题.

5. 一般非线性问题. 当非线性的贡献较大或起主导作用时, 已经不能用微扰论进行研究, 这类问题的一个典型代表是铁电和铁磁问题, 其中 $\mathbf{D}$ 与 $\mathbf{E}$ 的关系及 $\mathbf{B}$ 与 $\mathbf{H}$ 的关系是非线性的, 如何正确处理这类问题是目前亟待解决的课题.

我们在本文中介绍了发展较为成熟的有效介电常数的理论, 指出了一些有趣而还未解决的问题, 希望能对打算进入这一研究领域的同志有所帮助.

10. 附录

10..1 式 (17) 的证明

为了证明 (17), 我们把 (15) 改写为

$$\Gamma_{0lm;\mathbf{R}l'm'}(-R) = s_{l'm'}\int dV\theta_0(\mathbf{r})\nabla\phi^*_{0lm}(\mathbf{r})\nabla\phi_{\mathbf{R}l'm'}(r-R) \tag{1}$$

$$= s_{l'm'}\int d\mathbf{A}\cdot\nabla\phi^*_{0lm}(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{R}l'm'}(r-R), \tag{2}$$

这里我们利用了 $\nabla^2\phi_{0lm}(\mathbf{r})=0$. 积分沿位于原点的小球的表面进行. 当 $R\neq 0$, 我们有

$$\phi_{\mathbf{R}l'm'}(r-R)\equiv\frac{a^{l'+1/2}}{\sqrt{l'}|r-R|^{l'+1}}Y_{l'm'}(\Omega_{r-R}). \tag{3}$$

因此, 我们只要证明:

$$\begin{aligned}&\int\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l'+1}}Y^*_{lm}(\Omega_\mathbf{r})Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}})d\Omega_\mathbf{r}\\ &\qquad=(-1)^{l'+m'}\left[\frac{(2l+1)(2l'+1)}{(l+m)!(l-m)!(l'+m')!(l'-m')!}\right]^{1/2}\frac{r^l}{R^{l+l'+1}}\\ &\qquad\frac{(l+l'+m-m')!}{2l+1}P^{m'-m}_{l+l'}(\theta_\mathbf{R})e^{i(m'-m)\phi_\mathbf{R}},\end{aligned} \tag{4}$$

这里 $P^m_l(x)$ 及 $Y_{lm}(\Omega)$ 定义为:

$$\begin{aligned}P^m_l(x)&=(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l,\\ Y_{lm}(\Omega)&=(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P^m_l(\cos\theta)e^{im\phi}.\end{aligned} \tag{5}$$

证明如下. 假定 $|\mathbf{r}|<|\mathbf{R}|$, 利用下述恒等式 [9],

$$\begin{aligned}n_{l'}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}|)\,Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}})&=\sum_{LM\lambda\mu}i^{\lambda+L-l'}(-1)^{L+m'}\left[4\pi(2L+1)(2l'+1)(2\lambda+1)\right]^{\frac12}\\ &\begin{pmatrix}L&l'&\lambda\\0&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}L&l'&\lambda\\M&-m'&\mu\end{pmatrix}n_L(kR)\,Y_{LM}(\Omega_\mathbf{R})\,j_\lambda(kr)\,Y_{\lambda\mu}(\Omega_\mathbf{r}),\end{aligned} \tag{6}$$

当 $k\to 0$ 时, 利用球 Bessel 函数的渐进展开式, 把上式两边展开并保留主导项,

$$\begin{aligned}-\frac{(2l'-1)!!}{k^{l'+1}|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l'+1}}\,Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}})&=\sum_{LM\lambda\mu}i^{\lambda+L-l'}(-1)^{L+m'}\left[4\pi(2L+1)(2l'+1)(2\lambda+1)\right]^{\frac12}\\ &\begin{pmatrix}L&l'&\lambda\\0&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}L&l'&\lambda\\M&-m'&\mu\end{pmatrix}\\ &\left(-\frac{(2L-1)!!}{k^{L+1}R^{L+1}}\right)Y_{LM}(\Omega_\mathbf{R})\left(\frac{1}{(2\lambda+1)!!}k^\lambda r^\lambda\right)Y_{\lambda\mu}(\Omega_\mathbf{r}),\end{aligned} \tag{7}$$

把与 k 有关的项合并到一起, 我们有,

$$\begin{aligned}\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l'+1}}Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}}) = &\sum_{LM\lambda\mu} i^{\lambda+L-l'}(-1)^{L+m'}[4\pi(2L+1)(2l'+1)(2\lambda+1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\begin{pmatrix} L & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} L & l' & \lambda \\ M & -m' & \mu \end{pmatrix} \\ &\frac{k^{\lambda-L+l'}r^\lambda}{R^{L+1}}\frac{(2L-1)!!}{(2\lambda+1)!!(2l'-1)!!}Y_{LM}(\Omega_{\mathbf{R}})Y_{\lambda\mu}(\Omega_{\mathbf{r}}),\end{aligned} \tag{8}$$

上式左边与 k 无关, 为了使右边也与 k 无关, 必须 $\lambda - L + l' = 0$, 或 $L = \lambda + l'$, 代入这一结果并考虑到 $3j$ 符号只有当第二行的和为 0 时才不为 0, 我们得到

$$\begin{aligned}\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l'+1}}Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}}) = &\sum_{\lambda\mu} i^{\lambda+L-l'}(-1)^{L+m'}[4\pi(2\lambda+2l'+1)(2l'+1)(2\lambda+1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\begin{pmatrix} \lambda+l' & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \lambda+l' & l' & \lambda \\ m'-\mu & -m' & \mu \end{pmatrix} \\ &\frac{r^\lambda}{R^{\lambda+l'+1}}\frac{(2L-1)!!}{(2\lambda+1)!!(2l'-1)!!}Y_{\lambda+l'\,m'-\mu}(\Omega_{\mathbf{R}})Y_{\lambda\mu}(\Omega_{\mathbf{r}}),\end{aligned} \tag{9}$$

上面特殊情形下 $3j$ 符号的具体表达式为 [10]

$$\begin{pmatrix} \lambda+l' & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{l'+\lambda}\left[\frac{(2l')!(2\lambda)!}{(2\lambda+2l'+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}\frac{(\lambda+l')!}{l'!\lambda!}, \tag{10}$$

$$\begin{aligned}&\begin{pmatrix} \lambda+l' & l' & \lambda \\ m'-\mu & -m' & \mu \end{pmatrix} \\ &\quad = (-1)^{(l'-m'-\lambda+\mu)}\left[\frac{(2l')!(2\lambda)!(\lambda+l'+\mu-m')!(\lambda+l'-\mu+m')!}{(2\lambda+2l'+1)!(l'+m')!(l'-m')!(\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)!}\right]^{\frac{1}{2}}.\end{aligned} \tag{11}$$

用 $Y_{lm}(\Omega_r)^*$ 乘以方程 (9) 的两边并对 Ω_r 积分, 利用下述正交关系,

$$\int d\Omega Y_{lm}(\Omega)^* Y_{\lambda\mu}(\Omega) = \delta_{l\lambda}\delta_{m\mu}, \tag{12}$$

代入方程 (10) 和 (11), 我们最终得到 (4).

10..2 式 (22) 中求和的计算

定义:

$$T^0 = \frac{1}{\mathbf{R}}, \tag{13}$$

$$\tilde{T}^0 = \sum_{\mathbf{T}} T^0, \tag{14}$$

这里 $\mathbf{R} = \mathbf{T} + \mathbf{r}$, $\mathbf{T}$ 为给定晶格的平移矢量. 把上式对 $\mathbf{r}$ 求导, 我们可以得到高阶张量

$$T_i^1 = -\frac{R_i}{R^3}, \tag{15}$$

$$T^2_{ij} = \frac{3R_iR_j}{R^5} - \frac{\delta_{ij}}{R^3}, \tag{16}$$

$$T^3_{ijk} = -\frac{15}{R^7}R_iR_jR_k + \frac{3}{R^5}(\delta_{ij}R_k + \delta_{ik}R_j + \delta_{jk}R_i), \tag{17}$$

$$\begin{aligned}
T^3_{xxx} &= -\frac{15x^3}{R^7} + \frac{9x}{R^5},\\
T^3_{xxy} &= -\frac{15x^2y}{R^7} + \frac{3y}{R^5},\\
T^3_{xyz} &= -\frac{15xyz}{R^7},
\end{aligned} \tag{18}$$

等等. 它们与球谐函数的关系为:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{R^2}Y_{11}(\Omega_{\mathbf{R}}) &= -T^1_x - iT^1_y,\\
\frac{1}{R^2}Y_{10}(\Omega_{\mathbf{R}}) &= T^1_z,
\end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{R^3}Y_{22}(\Omega_{\mathbf{R}}) &= T^2_{xx} - T^2_{yy} + i2T^2_{xy},\\
\frac{1}{R^3}Y_{21}(\Omega_{\mathbf{R}}) &= T^2_{xz} + iT^2_{yz},\\
\frac{1}{R^3}Y_{20}(\Omega_{\mathbf{R}}) &= \frac{1}{2}T^2_{zz},
\end{aligned} \tag{20}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{R^4}Y_{33}(\Omega_{\mathbf{R}}) &= -\big(T^3_{xxx} - 3T^3_{xyy} + i(3T^3_{xxy} - T^3_{yyy})\big),\\
\frac{1}{R^4}Y_{32}(\Omega_{\mathbf{R}}) &= T^3_{yyz} - T^3_{xxz} - iT^3_{xyz},\\
\frac{1}{R^4}Y_{31}(\Omega_{\mathbf{R}}) &= -\big(\frac{1}{2}T^3_{zzx} + i\frac{1}{2}T^3_{zzy}\big),\\
\frac{1}{R^4}Y_{30}(\Omega_{\mathbf{R}}) &= -\frac{1}{6}T^3_{zzz}.
\end{aligned} \tag{21}$$

现在计算求和, 我们从 0 阶张量 $\tilde{T}^0$ 做起. 由下述恒等式:

$$\frac{1}{x} \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-x^2t^2}dt, \tag{22}$$

将右边的积分分为两部分,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{R} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\eta e^{-R^2t^2}dt + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_\eta^\infty e^{-R^2t^2}dt\\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\eta e^{-R^2t^2}dt + \frac{1}{R}\mathrm{erfc}(\eta R),
\end{aligned} \tag{23}$$

在最后一步利用了余误差函数的定义

$$\mathrm{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^\infty e^{-t^2}dt.$$

方程 (23) 两边对 $\mathbf{T}$ 求和, 右边的第二项由于余误差函数的性质而快速收敛, 我们现在考虑第一项

$$I(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\eta e^{-R^2t^2}dt,$$

显然 $I(\mathbf{r})$ 是格矢的周期函数, $I(\mathbf{r})=I(\mathbf{r}+\mathbf{T})$, 因此可以展开为格点付里叶级数

$$I(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{G}} I(\mathbf{G})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \tag{24}$$

这里 $\mathbf{G}$ 是倒格矢.

$$\begin{aligned} I(\mathbf{G}) &= \frac{1}{V}\int d^3r I(\mathbf{r})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{T}}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\eta dt\int d^3r e^{-R^2t^2}e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} \\ &= \frac{1}{v}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\eta dt e^{-\frac{G^2}{4t^2}}\frac{(\pi)^{3/2}}{t^3} \\ &= \frac{4\pi}{vG^2}e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}, \end{aligned} \tag{25}$$

在上式的第二行我们插入了因子 $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}}=e^{i2\pi}=1$, 在第三行利用了被求和量与 $\mathbf{T}$ 无关从而给出 N, 与 V 一起给出因子 $\frac{1}{v}$. 把方程 (25) 代入 (24), 我们有

$$I(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{G}}\frac{4\pi}{vG^2}e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \tag{26}$$

这一表达式因有一指数因子, 从而快速收敛. 从而 $\tilde{T}^0$ 为:

$$\tilde{T}^0=\sum_{\mathbf{T}}\frac{1}{R}\mathrm{erfc}(\eta R)+\sum_{\mathbf{G}}\frac{4\pi}{vG^2}e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \tag{27}$$

这一求和本身是发散的, 我们应该把其发散部分分离出来. 如果 $\mathbf{r}\neq 0$, 实空间的求和是收敛的, 唯一的发散部分来源于倒空间求和中的 $\mathbf{G}=0$ 项. 因此上述方程应写为

$$\tilde{T}^0=\sum_{\mathbf{T}}\frac{1}{R}\mathrm{erfc}(\eta R)+\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{4\pi}{vG^2}e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}+\lim_{g\to 0}\frac{4\pi}{vg^2}-\frac{\pi}{v\eta^2}, \tag{28}$$

当 $\mathbf{r}=0$, 我们应当计算

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{T}\neq 0}\frac{1}{T} &= \lim_{r\to 0}(\tilde{T}^0-\frac{1}{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{T}=0}\frac{1}{R}\mathrm{erfc}(\eta R)+\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{4\pi}{vG^2}e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\ &\quad +\lim_{g\to 0}\frac{4\pi}{vg^2}-\frac{\pi}{v\eta^2}+\lim_{r\to 0}\frac{1}{r}(\mathrm{erfc}(r\eta)-1). \end{aligned} \tag{29}$$

利用关系式

$$\mathrm{erfc}(x)\approx 1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}x+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{x^3}{3}+\cdots,$$

有

$$\sum_{\mathbf{T}\neq 0}\frac{1}{T}=\sum_{\mathbf{T}\neq 0}\frac{1}{T}\mathrm{erfc}(\eta T)+\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{4\pi}{vG^2}e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}+\lim_{g\to 0}\frac{4\pi}{vg^2}-\frac{\pi}{v\eta^2}-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\eta. \tag{30}$$

方程 (28) 两边对 r_i 求导, 利用

$$\frac{\partial\,\mathrm{erfc}(\eta R)}{\partial\, r_i}=-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\eta R_i}{R}e^{-\eta^2R^2}, \tag{31}$$

得到,

$$\tilde{T}_i^1 = -i\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{4\pi}{vG^2}G_i e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} - \sum_{\mathbf{T}}\mathrm{erfc}(\eta R)\frac{R_i}{R^3} - \sum_{\mathbf{T}}\frac{2\eta}{\sqrt{\pi}}\frac{R_i}{R^2}e^{-\eta^2 R^2}, \tag{32}$$

$$\begin{aligned}\tilde{T}_{ij}^2 = &-\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{4\pi}{vG^2}G_i G_j e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\\ &-\sum_{\mathbf{T}}\left(\mathrm{erfc}(\eta R) + (\frac{4(\eta R)^3}{3\sqrt{\pi}} + \frac{2\eta R}{\sqrt{\pi}})e^{-\eta^2 R^2}\right)T_{ij}^2 + \sum_{\mathbf{T}}\frac{4\eta^2}{3\sqrt{\pi}}\delta_{ij}e^{-\eta^2 R^2},\end{aligned} \tag{33}$$

$$\begin{aligned}\tilde{T}_{ijk}^3 = &\, i\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{4\pi}{vG^2}G_i G_j G_k e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\\ &-\sum_{\mathbf{T}}\left(\mathrm{erfc}(\eta R) + (\frac{4(\eta R)^3}{3\sqrt{\pi}} + \frac{2\eta R}{\sqrt{\pi}})e^{-\eta^2 R^2}\right)T_{ijk}^3\\ &-\sum_{\mathbf{T}}\frac{8\eta^5}{\sqrt{\pi}}\frac{R_i R_j R_k}{R^2}e^{-\eta^2 R^2}.\end{aligned} \tag{34}$$

特别感谢沈平教授引导作者进入这一领域的研究, 感谢与陶瑞宝教授和张昭庆教授的十分有益的讨论, 感谢与温维佳博士, 刘正猷博士, 林志方博士, 孙刚博士, 储谦谨博士和夏克定先生等的愉快讨论和合作.

参考文献

[1] D. J. Bergman and D. Stroud, in *Solid State Physics*, Vol. **46**, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull, (Academic Press, Boston, 1992) P147.

[2] J. C. M. Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **203**,385 (1904); ibid **205**, 237 (1906).

[3] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* (Leipzig)**24**, 636 (1935).

[4] Ping Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 60 (1980).

[5] For a generalized account, see A. N. Norris, A. J. Callegari, and P. Sheng, J. Mech. Phys. Solids **33**, 525 (1985).

[6] Hongru Ma, Weijia Wen, Wing Yim Tam and Ping Sheng, *Phys. Rev. E* **55** R1294 (1997).

[7] Weijia Wen, Hongru Ma, Wing Yim Tam and Ping Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **77** 2499 (1996).

[8] Wing Yim Tam, Guang Hua Yi, Weijia Wen, Hongru Ma, M. M. T. Loy and Ping Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **78** 2987(1997).

[9] M. Danos and L. C. Maximon Journal of Mathematical Physics Vol. 6 766(1964).

[10] L. D. Landau and E. M. Lifshitz Quantum Mechanics, Pergamon Press, Third Edition (1987) p435.

[11] D. J. Bergman, *Physics Reports*, **43** 378(1978).