

Αντώνιος Παπαθανασίου
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής ΕΚΠΑ
(<http://scholar.uoa.gr/antpapa/home>)

Φυσική της συμπυκνωμένης ύλης σε καθεστώς ακραίων συνθηκών

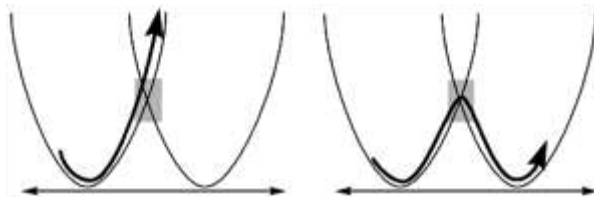
Αθήνα (Μάιος 2020)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Κεφάλαιο 2 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΗΣ ΜΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

2.1 Μικροσκοπική θεώρηση των δυναμικών ιδιοτήτων

Η στατιστική μηχανική καταστάσεων που δεν βρίσκονται σε ισορροπία μελετά τη χρονική εξέλιξη μιας συλλογής ατόμων που υφίστανται την επίδραση μίας εξωτερικής δύναμης. Η δύναμη μπορεί να προέρχεται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} . Εναλλακτικά, η βαθμίδα συγκέντρωσης αποτελεί αιτία μεταφοράς μάζας (ατόμων, όχι υποχρεωτικά φορτισμένων). Θα υπάρξει δηλαδή ροή μάζας αλλά όχι φορτίου. Το στατιστικο-μηχανικό πρότυπο που συνήθως ακολουθείται είναι εκείνο του ρυθμού μετάβασης (transition rate theory) και αφορά τη μεταφορά μάζας ή/και φορτίου σε ζεύγος φρεατίων δυναμικού. Έστω συμμετρικό ζεύγος φρεατίων δυναμικού (σχήμα 2.1.1):



Σχήμα 2.1.1 Απειρόβαθα φρεάτια δυναμικού μονοδιάστατου στερεού (αριστερά) και ζεύγος συμμετρικών φρεατίων δυναμικού (δεξιά), όπου οι δύο θέσεις ισορροπίας διαχωρίζονται από φραγμό δυναμικού πεπερασμένου ύψους. Το βέλος δείχνει ένα στοιχειώδες γεγονός ροής μάζας (flow event), δι' υπερβάσεως του φραγμού δυναμικού (migration).

Οι θέσεις των ελαχίστων αποτελούν τις θέσεις ισορροπίας (ground state) και η θέση του μεγίστου φραγμού δυναμικού (που σημειώνεται στο σχήμα με σκιασμένη περιοχή) αποτελεί τη θέση ασταθούς ισορροπίας (saddle point state ή excited state). Τα άτομα ή ιόντα που βρίσκονται σε μία θέση ισορροπίας, λόγω της ιδιοταλάντωσης τους επιχειρούν διαρκώς να υπερβούν κλασικά ή να διαπεράσουν κβαντικά το φραγμό δυναμικού και να βρεθούν σε γειτονική θέση ισορροπίας. Για λόγους απλότητας, περιοριζόμαστε - προς το παρόν - στην κλασική μετάβαση (migration) με υπερπήδηση του ενδιάμεσου φραγμού δυναμικού. Στο πλαίσιο αυτό, αρκεί ο φορέας να καταφέρει να

βρεθεί στη θέση ασταθούς ισορροπίας (saddle point). Για το συγκεκριμένο συμμετρικό ζεύγος φρεατιών δυναμικού, η πιθανότητα να μεταβεί ο φορέας από μία θέση ισορροπίας σε μία γειτονική είναι ίδια με αυτή της μετάβασης από τη δεύτερη στην πρώτη.

Για ένα αδιατάρακτο σύστημα, η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε σημείο ασταθούς ισορροπίας είναι ανάλογη του όρου:

$$\frac{\exp\left\{-\frac{F_e}{kT}\right\}}{\exp\left\{-\frac{F_G}{kT}\right\}} = \exp\left\{-\frac{F_e - F_G}{kT}\right\} = \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right)$$

και συνεπώς, η πιθανότητα αυτή είναι ανάλογη του όρου: $e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$. Λόγω της απουσίας εξωτερικής δύναμης, ισχύει ότι $\Gamma_{12} = \Gamma_{21} = \Gamma$. Διευκρινίζουμε πως ο παρονομαστής των τελευταίων σχέσεων απλοποιήθηκε ως εξής: Εάν το ύψος του φραγμού δυναμικού που διαχωρίζει δύο γειτονικές θέσεις ισορροπίας είναι $E_e - E_G \gg kT$, τότε:

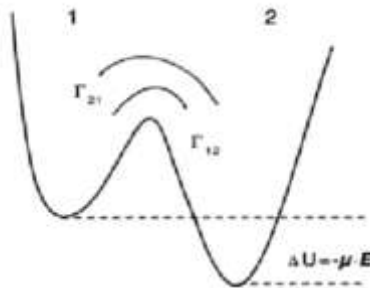
$$\sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta E_G} + e^{-\beta E_e} = e^{-\beta E_G} \{1 + e^{-\beta(E_e - E_G)}\} \approx e^{-\beta E_G}$$

όπου Γ ο ρυθμός των μικροκαταστάσεων και $\beta \equiv \frac{1}{kT}$.

Ο ρυθμός μετάβασης (transition rate) είναι:

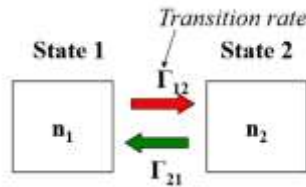
$$\Gamma = \tilde{\nu} \times \text{πιθανότητα} = \tilde{\nu} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

όπου $\tilde{\nu}$ η συχνότητα με την οποία επιχειρεί το άτομο να υπερβεί το φραγμό δυναμικού (συνήθως $\tilde{\nu} \approx \nu_{\text{phonon}}$). Ακολουθως, εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο έντασης E με φορά από την πρώτη θέση ισορροπίας (1) προς τη δεύτερη (2) και διεύθυνση εκείνη του άξονα x (σχήμα 2.1.2).



Σχήμα 2.1.2 Διαταραχή του αρχικά συμμετρικού ζεύγους φρεατίων δυναμικού από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο εξαρμόζεται κατά τον οριζόντιο άξονα και με φορά προς τα δεξιά.

Το ηλεκτρικό πεδίο ταπεινώνει τα φρεάτια δυναμικού προς τα δεξιά, αλλά είναι ασθενές για να ωθήσει τα σωματάρια από (1)→(2). Για το λόγο αυτό, οι διακυμάνσεις και οι θερμικές ταλαντώσεις παίζουν ουσιαστικό ρόλο στη ροή φορτίου. Το ΔU είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ελαχίστων και ισούται με $\Delta U = -\vec{\mu}\vec{E}$. Για συμμετρικό ζεύγος φρεατίων δυναμικού: $\Gamma_{12}=\Gamma_{21}\equiv\Gamma$ και $n_1 = n_2 = \frac{1}{2}$.



Σχήμα 2.1.3 Σχηματική αναπαράσταση δύο εστιών ισορροπίας, οι οποίες αλληλοτροφοδοτούνται με φορείς ηλεκτρικού φορτίου.

Για ασύμμετρο ζεύγος φρεατίων: $\Gamma_{12} \neq \Gamma_{21}$ και $n_1 \neq n_2$ με n_1, n_2 τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων στις αντίστοιχες γειτονικές θέσεις ισορροπίας. Υποθέτουμε ότι για τη μετακίνηση του σωματιδίου δαπανάται έργο ελαστικής παραμόρφωσης ίσο με $bF\cos\theta = beE\cos\theta$ (δεομένου ότι η δύναμη που ασκεί ένα ηλεκτρικό πεδίο E σε ένα φορτίο e , είναι: $F=eE$).

Μετά την επιβολή διαταρακτικού ηλεκτρικού πεδίου: $n_1 \propto \exp\left\{\frac{-\Delta G + \Delta U}{kT}\right\}$ ενώ $n_2 \propto \exp\left\{\frac{-\Delta G - \Delta U}{kT}\right\}$. Η φυσική ερμηνεία των προσήμων έγκειται στο γεγονός πως οι φορείς που βρίσκονται στο δεξί φρεάτιο, βλέπουν μεγαλύτερο φραγμό δυναμικού προκειμένου να μεταβούν στην αριστερή θέση ισορροπίας, σε σύγκριση με το ταπεινωμένο φραγμό δυναμικού που συναντούν φορείς μετακινούμενοι από αριστερά προς τα δεξιά. Διαιρώντας κατά μέλη, παίρνουμε: $n_2 = n_1 \exp\left\{-\frac{2\Delta U}{kT}\right\}$.

Στη συνέχεια, αφαιρείται η εξωτερική «δύναμη» και το σύστημα περιγράφεται από ένα ισοζύγιο της μορφής: $\Gamma = \Gamma_{12} = \Gamma_{21}$. Η επαγόμενη πόλωση $\vec{P} = \vec{\mu}(n_2 - n_1)$ οφείλεται στη χωρική ανισοκατανομή των φορτίων. Ισχύουν οι νόμοι συνέχειας:

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1\Gamma + n_2\Gamma$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_2}{dt}$$

Άρα, παραγωγίζοντας την $\vec{\Pi}$ ως προς το χρόνο και χρησιμοποιώντας τους νόμους της συνέχειας έχουμε:

$$\frac{d\vec{\Pi}}{dt} = \vec{\mu} \left\{ \frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} \right\} = -2\vec{\mu}\Gamma(n_1 - n_2) = -2\Gamma\vec{\Pi}(t)$$

Καταλήγουμε, λοιπόν, στη διαφορική εξίσωση:

$$d\vec{\Pi}/dt = -2\Gamma\vec{\Pi}(t)$$

Η λύση αυτής της διαφορικής εξίσωσης είναι μία συνάρτηση εκθετικής μείωσης ως προς το χρόνο:

$$\Pi(t) = \Pi(t=0)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

όπου $\tau = \frac{1}{2\Gamma}$ η κλίμακα χρόνου του φαινομένου (χρόνος χαλάρωσης ή αποκατάστασης ή εφησυχασμού, relaxation time). Τονίζουμε πως ο χρόνος αποκατάστασης, ο οποίος προσδιορίζεται πειραματικά, οδηγεί – υπό τις προϋποθέσεις που θέτει το μικροσκοπικό μοντέλο που υιοθετούμε – στο μικροσκοπικό μέγεθος Γ .

Ένθετο: Η ύλη εντός του ηλεκτρικού πεδίου.

$$\text{Πόλωση } \vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

με ϵ_0 =διηλεκτρική σταθερά του κενού και χ =ηλεκτρική επιδεκτικότητα

$$\text{Επιπλέον, } \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{bound}$$

Ορίζουμε $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, το επιβάλλει άλλωστε ο νόμος του Gauss για τα διηλεκτρικά με $\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = \rho_{free}$ και ισχύει $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$. Τέλος, ορίζουμε τη διηλεκτρική σταθερά $\epsilon=1+\chi$ και καταλήγουμε πως $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$.

Πόλωση λόγω περιστροφής μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρικών διπόλων.

Εάν εφαρμοστεί εξωτερικό πεδίο \vec{E} τότε $\Pi = N \langle \mu \rangle = N \mu \coth a - \frac{1}{a} \equiv N \mu L(a)$ όπου N η αριθμητική ποσότητα των διπόλων, $a \equiv \frac{E\mu}{kT}$ και $L(a)$ συνάρτηση για ασθενή E ή υψηλές T (δηλαδή $a \ll 1$). Προκύπτει ότι $\vec{P} = \frac{N\mu^2 E}{3kT}$.

Ο χρόνος χαλάρωσης τ έχει εξάρτηση από:

- τη θερμοκρασία, μέσω της σχέσης:

$$\tau = A\tilde{v}^{-1} \exp\left\{\frac{g^m}{kT}\right\}$$

όπου A ένας γεωμετρικός παράγοντας, ο οποίος υποτίθεται ανεξάρτητος της θερμοκρασίας και της πίεσης. Στο εκθετικό, αντί του ΔG έχουμε γράψει (ακολουθώντας τον συμβολισμό πολλών συγγραφέων) g^m , όπου ο εκθέτης m υποδηλώνει διαδικασία μετανάστευσης (migration) του ατόμου (ή ιόντος). Μερικοί συγγραφείς χρησιμοποιούν τον εκθέτη a (activation).

- Με μερική παραγωγή της προηγούμενης σχέσης:

$$\left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln \tilde{v}}{\partial P}\right)_T + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial g^m}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln \tilde{v}}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial g^m}{\partial P}\right)_T = -\gamma \frac{1}{B_T} + \frac{v^m}{kT}$$

$$\Rightarrow v^m = kT \left\{ \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial P}\right)_T + \frac{\gamma}{B_T} \right\}$$

για κλασική μεταφορά φορτίου. Παρακάτω, θα δούμε πώς τροποποιείται ο κλασικός φορμαλισμός ώστε να περιγραφούν φαινόμενα μεταφοράς σε άτακτα υλικά με χωρικά εντοπισμένες καταστάσεις, δια κβαντικής διάτρησης των ενεργειακών φραγμών που διαχωρίζουν γειτονικές θέσεις εντοπισμού, με φωνονική υποβοήθηση, ή μέσω διακυμάνσεων της ενέργειας Fermi εκτεταμένων καταστάσεων σε υλικά με ανομοιογενή αταξία (όπως, ετερογενή μονωτικά υλικά με αγωγιμα εγκλείσματα ή υλικά με δομή παρόμοιας εκείνης των κοκκοδών μετάλλων.

(...)

2.3 Φυσικές εικόνες του (δυναμικού) όγκου μετανάστευσης v^m

Στα πλαίσια του προτύπου των σκληρών σφαιρών, μπορούμε - σε πρώτη προσέγγιση - να γράψουμε: $v^m \approx V_{\text{saddlepoint}} - V_{\text{groundstate}}$. Δηλαδή, ο όγκος μετανάστευσης είναι ένας δυναμικός όγκος ανά μετακινούμενη μάζα, με τιμή περίπου ίση με τη διακύμανση που προκαλείται στον συνολικό όγκο του κρυστάλλου κατά την κλασική διέλευση της μετακινούμενης μάζας, υπερπηδώντας το μέγιστο του φραγμού δυναμικού (saddle point) που διαχωρίζει δύο γειτονικές θέσεις ισορροπίας. Εναλλακτικά, στον χώρο των ενεργειών, για την περίπτωση μονωτών και ημιαγωγών, με την αύξηση της πίεσης, το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας μεταβάλλεται και, σε πρώτη προσέγγιση, το v^m αποτελεί μέτρο της ποσοστιαίας μεταβολής μίας δυναμικής ποσότητας ως προς την πίεση και, κατ' επέκταση, της μεταβολής του ύψους του ενδιάμεσου φραγμού δυναμικού συναρτήσει της πίεσης, διότι:

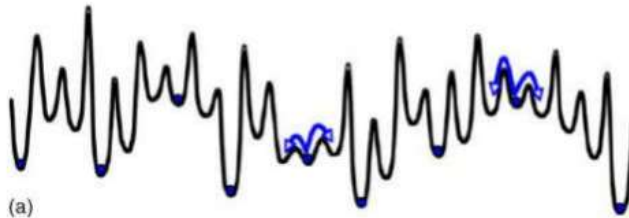
$$\frac{\partial \ln \tau}{\partial P} \cong \frac{\partial g^m}{\partial P} \Leftrightarrow \frac{\Delta \tau}{\tau} \approx \frac{\Delta(\text{ενεργού φραγμού δυναμικού})}{\Delta P}$$

Ανάλογα με τη φύση της συμπυκνωμένης φάσης και τη φύση του μηχανισμού μεταφοράς, έχουν διατυπωθεί ανάλογες φυσικές εικόνες. Τονίζουμε πως ο δυναμικός όγκος μπορεί να είναι θετικός, μηδενικός ή αρνητικός, σε αντίθεση με τον στατικό, μακροσκοπικό όγκο ενός σώματος, ο οποίος είναι πάντοτε θετικός.

(...)

2.6 Αταξία (disorder) και ετερογένεια (heterogeneity)

Χωρική αταξία έχουμε όταν τα ελάχιστα των φρεατίων της δυναμικής ενέργειας (θέσεις ισορροπίας των ατόμων ή ιόντων, κατά περίπτωση) δεν ισαπέχουν, ακολουθώντας κάποια κατανομή. Ενεργειακή αταξία έχουμε όταν οι θέσεις ισορροπίας ισαπέχουν ενώ το ύψος των φραγμών δυναμικού ποικίλλει. Κατά την εντοπισμένη (localized) κίνηση ηλεκτρικού φορτίου, ο φορέας έχει υψηλότερη ενέργεια από κάποιους γειτονικούς φραγμούς, χαμηλότερη όμως από τα μέγιστα των φραγμών δυναμικού που εγκλείουν την προαναφερθείσα περιοχή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον χωρικό εντοπισμό της ροής φορτίου εντός του cluster με χαμηλούς φραγμούς. Η εντοπισμένη κίνηση του φορτίου ονομάζεται συχνά και παγίδευση. Ο χωρικός εντοπισμός συνεπάγεται την ανάπτυξη επαγόμενων διπολικών ροπών και την καταγραφή χωρητικών φαινομένων που μπορούν να αναπαρασταθούν με έναν οριζόντιο πυκνωτή με διαστάσεις συγκρίσιμες με την χωρική κλίμακα εντοπισμού.



Σχήμα 2.6.1 Σχηματική αναπαράσταση του ανάγλυφου δυναμικής ενέργειας ενός άτακτου στερεού. Ανάλογα με την ενεργειά του, ένας φορέας φορτίου μπορεί, εκτός από τη μακροσκοπική κίνηση σε όλο τον όγκο του υλικού, να παγιδευτεί σε περιοχές συνιστώμενες από βαθιά φρεατία δυναμικού. Στην τελευταία περίπτωση, έχουμε χωρικά εντοπισμένη κίνηση φορτίου και εμφάνιση χωρητικών φαινομένων.

2.7 Στατιστική μηχανική της μη-ισορροπίας και φαινομενολογία

Θα εξετάσουμε πως, από τα φαινομενολογικά μακροσκοπικά μεγέθη μπορούμε να προσδιορίσουμε μικροσκοπικά μεγέθη. Η συσχέτιση ενός προσπίπτοντος σήματος σε ένα υλικό, σε σχέση με το διερχόμενο και το ανακλώμενο, καθορίζεται από την αλληλεπίδρασή του με τους δομικούς λίθους (άτομα, μόρια) ή τις νανο-, μεσο-, μικρο-φάσεις του. Τα ηλεκτρικά φορτία έχουν μάζα, η οποία, λόγω αδράνειας, θα καθυστερήσει να παρακολουθήσει το διεγείρον σήμα και θα χρησιμοποιήσει κάποιο ποσοστό της ενέργειάς του. Αναμένεται γενικά η εμφάνιση διαφοράς φάσης και μείωση του πλάτους του εξερχομένου σήματος ως προς το προσπίπτον.

Η διαφορά φάσης μεταξύ ενός input-output signal ($i^2=-1$). Ενώ μεταξύ δύο φανταστικών διανυσμάτων υπολογίζεται στην αναπαράσταση περιστρεφόμενων διανυσμάτων τάσης μέσω της μεταξύ τους γωνίας φ . Για κενό πυκνωτή τύπου παραλλήλων οπλισμών (δεν υπάρχει υλικό μεταξύ των πλακών) έχουμε χωρητικότητα C_0 .

$$Q = C_0 V = C_0 V_0 \exp(i\omega t)$$

Το ρεύμα $I = \frac{dQ}{dt} = i\omega C_0 V_0 \exp(i\omega t) \Rightarrow I(t) = i\omega C_0(t)$ έχει διαφορά φάσης $\pi/2$. Ακολουθως, ο χώρος μεταξύ των παράλληλων οπλισμών του πυκνωτή γεμίζει με ένα πραγματικό διηλεκτρικό με μία (μη-μηδενική) ειδική αγωγιμότητα συνεχούς σ_{dc} (υπενθύμιση: $\text{conductance}=1/R=G=\sigma_{dc}A/L$, όπου A το εμβαδόν επιφανείας του ενός ηλεκτροδίου (οπλισμού) και L η απόσταση μεταξύ των οπλισμών, για απλή γεωμετρία ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου). Το ρεύμα που διαρρέει το σύστημά μου είναι $I=GV$, σε φάση. Αν θέλω να γράψω το ρεύμα που διαπερνά ένα υλικό, $I=i\omega CV+GV=(i\omega C+G)V$, όπου I το αποτέλεσμα και V το αίτιο. Η συνολική πυκνότητα ρεύματος λόγω ύπαρξης dc αγωγιμότητας είναι:

$$J = (i\omega\epsilon_0\epsilon + \sigma_{dc})E(t) \quad (2.7.1)$$

όπου ϵ είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού.

$$J = i\omega\epsilon_0\epsilon^*E(t) \quad (2.7.2)$$

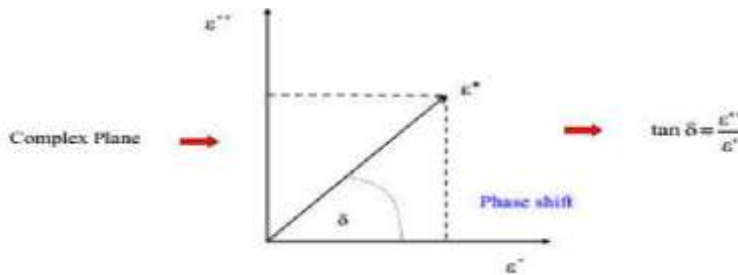
Είναι βολικό, για τη μελέτη της διαφοράς φάσης μεταξύ αιτίου και αποτελέσματος, να εργαστούμε μέσω της αναπαράστασης περιστρεφόμενων διανυσμάτων τάσης σε ένα μιγαδικό επίπεδο. Έτσι, ορίζουμε την ϵ ως μιγαδικό μέγεθος, δηλαδή :

$$\varepsilon^* = \text{Re}(\varepsilon^*) - i\text{Im}(\varepsilon^*) = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.7.3)$$

Από τις (2.7.1),(2.7.2),(2.7.3) έχουμε:

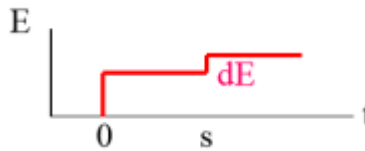
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\omega} \quad (2.7.4)$$

Η $\varepsilon'(\omega)$ σχετίζεται με την αποθηκευμένη ενέργεια ανά περίοδο στον πυκνωτή C και η $\varepsilon''(\omega)$ με την απώλεια ενέργειας για οποιοδήποτε λόγο R ανά περίοδο.



Σχήμα 2.7.1 Διάγραμμα περιστρεφόμενων διανυσμάτων της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας.

Έστω ένα πραγματικό υλικό, το οποίο περιγράφεται ικανοποιητικά από τη θεωρία γραμμικής απόκρισης (Linear Response Theory). Τη χρονική στιγμή $t=0$, εφαρμόζουμε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, όπως δείχνει το σχήμα 2.7.2 (υποθέτουμε μονοδιάστατο πρόβλημα, για λόγους απλότητας).



Σχήμα 2.7.2 Χρονική εξέλιξη του εξωτερικού διαταρακτικού ηλεκτρικού πεδίου.

Λόγω αδράνειας, η μετατόπιση θα γράφεται:

$$D(t) = \varepsilon_\infty E_0 + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\Psi(t)E_0 \quad (2.7.5)$$

όπου ϵ_{∞} η τιμή της επιδεκτικότητας σε υψίσυχνα σήματα, κυρίως λόγω συνεισφοράς της ηλεκτρονιακής πολωσιμότητας. Η $\Psi(t)$ είναι μια άγνωστη συνάρτηση που περιγράφει τη χρονική εξέλιξη της επαγόμενης πόλωσης. Αν τη χρονική στιγμή $t=s$, αυξήσουμε επιπλέον το στατικό ηλεκτρικό πεδίο κατά dE , θα έχουμε:

$$dD = \epsilon_{\infty}dE + (\epsilon_S - \epsilon_{\infty})\Psi(t - s)dE$$

Σύμφωνα με την Αρχή της Υπέρθεσης (superposition principle), το σύστημα, κάθε στιγμή «νιώθει» τα αποτελέσματα των αιτιών που έδρασαν στο παρελθόν. Αυτό, διατυπώνεται μαθηματικά ως εξής:

$$D(t) = \epsilon_{\infty}E_0 + (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \int_{-\infty}^t \frac{dE(s)}{ds} \Psi(t - s) ds \Rightarrow$$

$$D(t) = \epsilon_{\infty}E_0 + (\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \int_{-\infty}^t E(s) \dot{\Psi}(t - s) ds$$

Στην περίπτωση της εφαρμογής ενός στατικού πεδίου $\Pi_{\infty} = (\epsilon_S - \epsilon_{\infty})E_0$ υποθέτουμε ότι:

$$\dot{\Pi}(t) = -\frac{\Pi_{\infty} - \Pi(t)}{\tau_{\epsilon}}$$

Επίσης, υποθέτουμε ότι η διαδικασία χαλάρωσης περιγράφεται από μία τιμή (single value) της σταθεράς τ_{ϵ} και πως η χρονική εξέλιξη του φαινομένου εκφράζεται μέσω μιας συνάρτησης:

$$\Psi(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\epsilon}}\right) \Rightarrow \dot{\Psi}(t) = \left(\frac{1}{\tau_{\epsilon}}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\epsilon}}\right)$$

Μέσω της σχέσης $D(t) = \epsilon_u E(t) + (\epsilon_r - \epsilon_u) \int_{-\infty}^t E(s) \dot{\Psi}(t - s) ds$, που καταστρώθηκε στην προηγούμενη σελίδα, παίρνουμε:

$$\tau_\varepsilon \frac{dD(t)}{dt} + D(t) = \tau_\varepsilon \varepsilon_\infty \frac{dE(t)}{dt} + \varepsilon_S - \varepsilon_\infty E(t)$$

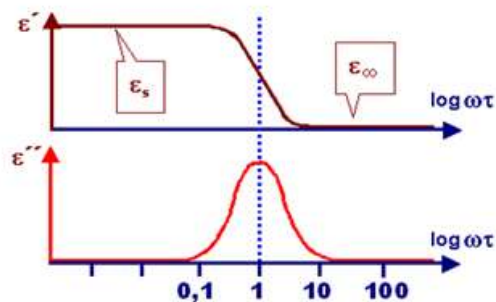
Εάν δ_ε συμβολιστεί η διαφορά φάσης, και εισάγουμε τις εκφράσεις: $E^* = E_0 \exp(i\omega t)$, $D^* = D_0 \exp[i(\omega t - \delta_\varepsilon)]$ και $D^* = \varepsilon_0 \varepsilon^* E^*$ παίρνουμε:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau_\varepsilon} \Leftrightarrow \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_\varepsilon} \Rightarrow$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau_\varepsilon^2} \quad (2.7.6)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau_\varepsilon}{1 + \omega^2\tau_\varepsilon^2} \quad (2.7.7)$$

Σε διπλό λογαριθμικό διάγραμμα, οι γραφικές παραστάσεις των παραπάνω εξισώσεων είναι:



Σχήμα 2.7.3 Ημιλογαριθμικό διάγραμμα του πραγματικού και φαντασικού μέρους της σύνθετης διηλεκτρικής επιδεκτικότητας συνάρτηση του $\log(\omega\tau)$ για ιδανικό διηλεκτρικό τύπου Debye με αμελητέα ηλεκτρική αγωγιμότητα συνεχούς.

Για $\tau_\varepsilon = \frac{1}{\omega_{max}}$ οι (10.6) και (10.7) γίνονται:

$$\varepsilon'(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{2} \quad \text{και} \quad \varepsilon''(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2}$$

Το πρότυπο που αναπτύχθηκε στην παρούσα ενότητα καλείται φαινομενολογικό πρότυπο Debye. Προκύπτει ωστόσο και από τη μικροσκοπική θεωρία του ρυθμού μετάβασης. Τόσο η φαινομενολογική προσέγγιση, όσο και η μικροσκοπική (με τις υποθέσεις που επιβάλλονται στην κάθε μία από αυτές) συγκλίνουν σε ένα μακροσκοπικό (και πειραματικά μετρούμενο) χρόνο αποκατάστασης, που είναι αντιστρόφως ανάλογος του (μικροσκοπικού) ρυθμού μετάβασης Γ . Η σταθερά αναλογίας εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του συστήματος και τις υποθέσεις που κάνουμε.

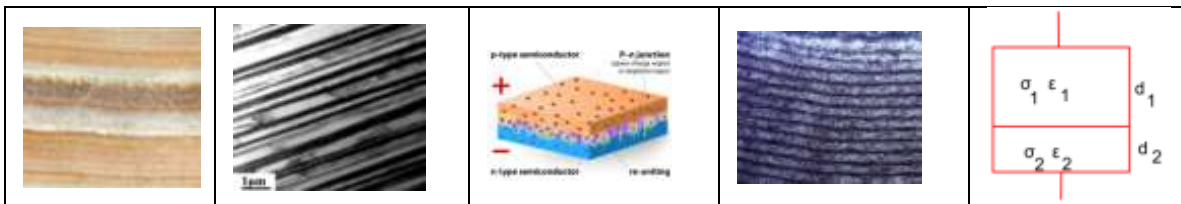
2.8 Ενδοεπιφανειακή πόλωση

Ένα ετερογενές υλικό, όπως π.χ. ένα πέτρωμα, μπορεί ενδεικτικά να αποτελείται από διαφορετικά στερεά συστατικά, να φιλοξενεί ποσότητες υγρού (νερού, πετρελαίου κλπ) στο πορώδες του. Η περιεκτικότητα σε εγκλείσματα (inclusions) ορίζεται από το κλάσμα όγκου $\Phi = \frac{V_{inclusions}}{V_{total}}$. Εάν εγκλείεται κενός χώρος, το Φ ονομάζεται πορώδες.

Σε ένα πορώδες πέτρωμα τα εγκλείσματα μπορεί να έχουν διάφορες γεωμετρίες, διαστάσεις και προσανατολισμό. Η ετερογένεια μπορεί να μην εκφράζεται με τον εγκλεισμό μιας φάσης μέσα σε άλλη, αλλά με τη στρωμάτωση, δομή (lamellar structure) η οποία απαντάται σε ιζηματογενή πετρώματα.

Στρωματωμένη δομή (lamellar structure) (πρότυπο Maxwell)

Η προσέγγιση που θα παρουσιάσουμε αφορά οποιαδήποτε κλίμακα, δηλαδή, μπορεί να περιγράψει τόσο νανο-, μεσο-, μικρο-φασικά συστήματα όσο και τεμάχια διαστάσεων χιλιομέτρων. Έστω ένα υλικό δύο στρωμάτων το οποίο διαχωρίζεται από διεπιφάνεια (interface) και για την κάθε μία ισχύουν τα ακόλουθα: στην περιοχή 1 ($\sigma_1, \varepsilon_1, d_1$) και στην 2 ($\sigma_2, \varepsilon_2, d_2$). Το υλικό έχει ετερογένεια τύπου στρωμάτωσης και κάλλιστα μπορεί να δομείται από ιζηματογενή πετρώματα. Άρα, $d = d_1 + d_2$. Όλα τα ηλεκτρικά μεγέθη ορίζονται ως μιγαδικές ποσότητες και, για λόγους απλότητας, παραλείπεται ο συνήθης εκθέτης-αστερίσκος.



Σχήμα 2.8.1 Η ετερογένεια σε διαφορετικά υλικά και κλίμακες: Ιζηματογενές πέτρωμα, μικροδομή ασβεστόλιθου ($CaCO_3$), p-n επαφή, νευρικός ιστός, πρότυπο διφασικό στρωματωμένο υλικό. Παρατηρήστε τον ενιαίο τρόπο με τον οποίο περιγράφεται από τη φυσική της συμπεκνωμένης ύλης.

Η ολική (σύνθετη) εμπέδηση είναι $Z=Z_1+Z_2$ και η σύνθετη αγωγιμότητα (admittance) είναι $Y^*\equiv 1/Z^*$. Στην παρούσα ενότητα, για ιστορικούς λόγους, παραλείπουμε τον αστερίσκο, αφού ούτως ή άλλως, τα εμπλεκόμενα μεγέθη είναι, γενικά, μιγαδικά.

$$Y = \frac{Y_1 Y_2}{Y_1 + Y_2} \quad (2.8.1)$$

$$Y_1 = \frac{1}{R_1} + i\omega C_1 \quad \text{και} \quad Y_2 = \frac{1}{R_2} + i\omega C_2 \quad (2.8.2)$$

Αν S το εμβαδόν της διατομής:

$$Y_1 = \frac{\sigma_1 S}{d_1} + i\omega(\varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{S}{d_1}) \quad \text{και} \quad Y_2 = \frac{\sigma_2 S}{d_2} + i\omega(\varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{S}{d_2}) \quad (2.8.3)$$

Η αναγωγή στις ειδικές αγωγιμότητες προκύπτει από τις σχέσεις (2.8.1), (2.8.2) και (2.8.3):

$$\frac{Y}{S} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 - \varepsilon_0 (\varepsilon_1 \sigma_2 + \varepsilon_2 \sigma_1) i\omega - \varepsilon_0^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \omega^2}{(\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1) - \varepsilon_0 (\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1) i\omega} \quad (2.8.4)$$

Επειδή $j = \frac{dD}{dt}$, έχουμε:

$$D = \frac{j}{i\omega} = \frac{I}{Si\omega} = YE \frac{d}{Si\omega} \quad (2.8.5)$$

Από τις (2.8.4) και (2.8.5), ανακαλώντας ότι ότι $D = \varepsilon_0 \varepsilon^* E$, έχουμε:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon^* E = \varepsilon_0 (\varepsilon' - i\varepsilon'') E \quad (2.8.6)$$

Από τις (2.8.5) και (2.8.6) έχουμε:

$$\frac{Y}{S} = i\omega\varepsilon^* \frac{\varepsilon_0}{d} \Rightarrow Y = \left(\frac{\sigma S}{d}\right) + i\omega\varepsilon_0(\varepsilon' - i\varepsilon'') \frac{S}{d} \quad (2.8.7)$$

Από τις (2.8..5) και (2.8.7) καταλήγουμε στις συναρτήσεις των $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ και:

$$\tau = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}$$

$$\sigma_{ολικό} = \frac{d\sigma_1\sigma_2}{(\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1)}$$

Το σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι η ετερογένεια ενός υλικού, πέραν της επίδρασης στην τιμή της συνολικής μακροσκοπικής αγωγιμότητας συνεχούς, επάγει επιπλέον χωρητικά φαινόμενα λόγω της παρουσίας ενδοεπιφανειών (υπενθυμίζουμε ότι στο απλό μοντέλο Debye, οι συναρτήσεις ε' και ε'' σχετίζονται με την χωρητικότητα και τη μακροσκοπική ροή ηλεκτρικού φορτίου, αντίστοιχα). Τονίζουμε τη γενικότητα του προτύπου ενδοεπιφανειακής πόλωσης σε φαινομενικά διαφορετικά συστήματα, όπως μία επαφή p-n και δύο στρωμάτων στη γη πάχους χιλιομέτρων. Η ενδοεπιφανειακή πόλωση περιγράφεται, ανεξαρτήτως κλίμακας, μέσω της θεωρίας της παρούσας παραγράφου. Ο χρόνος χαλάρωσης για φαινόμενα ενδοεπιφανειακής πόλωσης εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από την πίεση.

Αραιά διεσπαρμένα σφαιρικά εγκλείσματα (πρότυπο Wagner)

Θεωρούμε διεσπαρμένα αραιά σφαιρικά εγκλείσματα (φάση 2) εντός μήτρας (φάση 1). Όπως προαναφέρθηκε, τα μεγέθη είναι μιγαδικά και παραλείπονται οι αστερίσκοι, για λόγους ιστορικούς. Η πυκνότητα ρεύματος είναι:

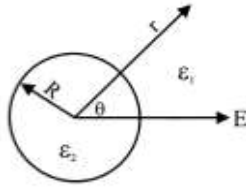
$$j = \Lambda E$$

όπου Λ : complex specific admittance. Έχουμε:

$$\Lambda_1 = \sigma_1 + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_1 \quad (2.8.8)$$

$$\Lambda_2 = \sigma_2 + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_2 \quad (2.8.9)$$

Ενθετο: Διηλεκτρική σφαίρα εντός ηλεκτρικού πεδίου



Έστω σφαίρα, ακτίνας a , ιδανικού διηλεκτρικού, εντός στατικού ηλεκτρικού πεδίου. Σε απόσταση $r \gg a$:

$$V = -Er \cos \theta + \frac{\alpha^3}{r^2} \left\{ \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right\} E \cos \theta$$

Για μια συλλογή N σφαιρών:

$$V_N(r) = -Er \cos \theta + N \frac{\alpha^3}{r^2} \left\{ \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right\} E \cos \theta$$

Υποθέτουμε σφαιρίδια ακτίνας a και με χαρακτηριστικά σ_2, ϵ_2 . Θεωρούμε νοητή σφαίρα ακτίνας $a_0 \gg a$, η οποία εγκλείει όλα τα διασπαρμένα σφαιρίδια και αυτή η νοητή σφαίρα ευρίσκεται εντός μήτρας σ_1, ϵ_1 . Το δυναμικό, πολύ μακριά από τη νοητή σφαίρα που εγκλείει τα εγκλείσματα ($r \gg a_0$) υπολογίζεται ως εξής:

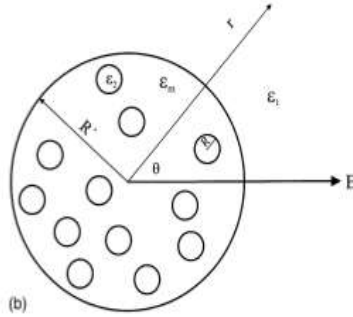
Εάν N είναι το πλήθος σφαιριδίων ακτίνας a , το καθένα:

$$\varphi(r \gg a_0) = \left\{ -r + \frac{Na^3 (\Lambda_2 - \Lambda_1)}{r^2 (2\Lambda_1 + \Lambda)} \right\} E \cos \theta \quad (2.8.10)$$

Το δυναμικό μακριά από την κατανομή N σφαιριδίων υπολογίζεται ως εξής: Εάν υποθέσω ότι η νοητή σφαίρα a_0 εξ' ολοκλήρου έχει χαρακτηριστικά Λ (effective) βυθισμένη σε υλικό με admittance Λ (δηλαδή, θεωρώ την a_0 ως «ζελέ» με Λ):

$$\varphi(r \gg a_0) = \left\{ -r + \frac{a_0^3 (\Lambda_{\text{ενεργό}} - \Lambda_1)}{r^2 (2\Lambda_1 + \Lambda_{\text{ενεργό}})} \right\} E_0 \cos \theta \quad (2.8.11)$$

Θεωρούμε νοητή σφαίρα ακτίνας $a_0 \gg a$, η οποία περικλείει N σφαιρικά εγκλείσματα. Η σφαίρα αυτή μπορεί να αντικατασταθεί με ένα ισοδύναμο υλικό με χαρακτηριστικά ϵ, σ (ή Λ). Η προσέγγιση αυτή είναι γνωστή ως effective medium approximation (EMA) και ανήκει στην οικογένεια θεωριών μέσου πεδίου (mean field theories).



Σχήμα 2.8.2 Σε μία προσέγγιση τύπου μέσου πεδίου, αναζητούμε τις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός ενεργού μέσου, το οποίο, εάν αντικαταστήσει τη συλλογή των εγκλεισμάτων, συμπεριφέρεται μακροσκοπικά όπως το πραγματικό υλικό.

Εξισώνοντας τις σχέσεις (2.8.10), (2.8.11) έχουμε:

$$\Lambda = \Lambda_1 \frac{2\Lambda_1 + \Lambda_2 + 2U_2(\Lambda_2 - \Lambda_1)}{2\Lambda_1 + \Lambda_2 - U_2(\Lambda_2 - \Lambda_1)} \quad (2.8.12)$$

Όπου $U_2 = \frac{N\alpha^3}{\alpha_0^3} = (\alpha \text{ διάστατο})$ είναι κλάσμα όγκου, με volume fraction ($0 < u_2 < 1$).

Η (2.8.12) παρέχει τη Λ ως συνάρτηση των ηλεκτρικών και διηλεκτρικών χαρακτηριστικών των επιμέρους φάσεων. Ακολουθώντας, για το τη διαδικασία αντικαταστάσεων της προηγούμενης ενότητας (πόλωση Maxwell), προκύπτει ο χρόνος αποκατάστασης της ενδοεπιφανειακής πόλωσης:

$$\tau = \frac{\epsilon_0 \{2\epsilon_0 + \epsilon_2 - U_2(\epsilon_2 - \epsilon_1)\}}{2\sigma_1 + \sigma_2 - U_2(\sigma_2 - \sigma_1)}$$

Εύκολα, μπορούν να εξαχθούν σχέσεις για τη διηλεκτρική επιδεκτικότητα στο όριο των πολύ χαμηλών συχνοτήτων (ϵ_s) και των πολύ υψηλών (ϵ_∞), αντίστοιχα.

Για μικρές τιμές του κλάσματος όγκου u_2 και $\sigma_1 \ll \sigma_2$ (δηλαδή αραιά διεσπαρμένα αγωγίμα σφαιρίδια εντός μονωτικής μήτρας), προκύπτει:

$$\tau = \frac{\epsilon_0(2\epsilon_1 + \epsilon_2)}{\sigma_2}$$

Η σχέση αυτή είναι πολύ χρήσιμη σχέση στη μελέτη των στατικών και δυναμικών ιδιοτήτων (των στερεών) που φιλοξενούν ρευστά στο πορώδες τους, όπως, για παράδειγμα, νερό, πετρέλαιο ή φυσικό αέριο.

Άλλα πρότυπα ενδοεπιφανειακής πόλωσης

Η πολυπλοκότητα της ετερογένειας έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη διαφόρων μοντέλων. Επικρατή είναι το μοντέλο Szillars για αραιά διεσπαρμένα ελλειψοειδή εγκλείσματα και το γενικευμένο πρότυπο Hanai που εφαρμόζεται για οποιαδήποτε τιμή του κλάσματος όγκου και για εγκλείσματα καλυμμένα με φλοιό τρίτης φάσης (με τεράστιες εφαρμογές στη φυσική των κυττάρων, τη φυσική των οργανικών ημιαγωγών κ.ά.). Τα θεωρητικά πρότυπα συγκλίνουν στα ακόλουθα κοινά συμπεράσματα:

- Η δομική και ηλεκτρική ετερογένεια του υλικού οδηγεί σε εμφάνιση χωρητικών φαινομένων που σχετίζονται με την πόλωση των ενδοεπιφανειών.
- Ο χρόνος χαλάρωσης τ , ο οποίος προσδιορίζεται με πειράματα στο πεδίο του χρόνου ή των συχνοτήτων, παρέχει πληροφορία για τη χωρική κλίμακα του γεγονότος, σε πρώτη προσέγγιση, μέσω της σχέσης $\omega_{max} \approx \frac{v}{L}$, όπου v μπορεί να προσεγγιστεί από την ταχύτητα ακουστικών φωνονίων.
- Η ενδοεπιφανειακή πόλωση λαμβάνει χώρα σε οποιαδήποτε χωρική κλίμακα, ξεκινώντας από την ατομική κλίμακα (τάξης μερικών Å και, περνώντας διαδοχικά από νανο-, μεσο, μικρο-κλίμακες, εκτείνεται σε πλανητικές κλίμακες (της τάξης των πολλών km)).
- Για $\sigma_1=0$ (π.χ. πέτρωμα με υγρό στο πορώδες), ο ενεργός χρόνος χαλάρωσης ετερογενών υλικών έχει εξάρτηση τόσο από τη θερμοκρασία, όσο και από την πίεση, $\tau(T,P)$.

Επίδραση της πίεσης στο χρόνο διηλεκτρικής χαλάρωσης ετερογενούς δομής

Υποθέτουμε αραιά διεσπαρμένα αγωγιμα ελλειψοειδή εγκλείσματα. Το πρότυπο Szillars οδηγεί (ακολουθώντας τη μεθοδολογία Wagner) στη σχέση:

$$\tau = \epsilon_0 \frac{\epsilon_1(\lambda - 1) + \epsilon_2}{\sigma_2}$$

όπου λ μία παράμετρος που καθορίζεται από το σχήμα των ελλειψοειδών. Υποθέτουμε ότι η αγωγιμότητα εντός των εγκλεισμάτων έχει τη συνηθισμένη θερμοκρασιακή εξάρτηση:

$$\sigma_2 = \frac{A\tilde{\omega}e^2a^2n}{kT} \exp\left[-\frac{g^{act}}{kT}\right]$$

όπου A ένας γεωμετρικός παράγοντας, e το φορτίο των φορέων, n η συγκέντρωσή τους, a η εμβέλεια ενός γεγονότος και g^{act} η ενέργεια Gibbs σχετιζόμενη με την υπό μελέτη δυναμική διαδικασία. θεωρούμε ότι λαμβάνει χώρα μόνο η διαδικασία μετανάστευσης, (αν με την πίεση μεταβάλλεται ο πληθυσμός των φορέων, πολύ απλά, αναφερόμαστε γενικά σε μία διαδικασία ενεργοποίησης (μετακίνησης και σχηματισμού) και στον φορμαλισμό που ακολουθεί, αντικαθιστούμε τον εκθέτη m με act .) οπότε αναφερόμαστε στον όγκο μετανάστευσης v^m . Υποθέτουμε ότι οι παράμετροι λ , A δε μεταβάλλονται με την πίεση. Παραγωγίζοντας την προηγούμενη σχέση, παίρνουμε:

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_T = \frac{\sigma_2(P)\left(\frac{\partial}{\partial P}\{\varepsilon_0[\varepsilon_1(\lambda-1)+\varepsilon_2]\}\right) + \{\varepsilon_0[\varepsilon_1(\lambda-1)+\varepsilon_2]\}\left(\frac{\partial}{\partial P}\sigma_2(P)\right)_T}{[\sigma_2(P)]^2} \quad (2.8.13)$$

Όπως έχουμε αναφέρει:

$$\left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial P} = \frac{v^{act}}{kT} \quad (2.8.14)$$

όπου v^{act} είναι ένας «ενεργός» όγκος και, εκφράζει την ποσοστιαία μεταβολή του τ όταν μεταβάλλεται ισόθερμα η πίεση. Από τις (2.8.13) και (2.8.14) καταλήγουμε πως:

$$\frac{v^{act}}{kT} = -\{\varepsilon_0[\varepsilon_1(\lambda-1)+\varepsilon_2]\}^{-1}\xi + \frac{v_2^{act}}{kT} \quad (2.8.15)$$

όπου:

$$\xi = \left(\frac{\partial}{\partial P}\{\varepsilon_0[\varepsilon_1(\lambda-1)] + \varepsilon_2\}\right)_T = \varepsilon_0(A-1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial P}\right)_T + \varepsilon_0\left(\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial P}\right)_T$$

Ο όρος ξ εμπεριέχει τις εξαρτήσεις των διηλεκτρικών σταθερών από την πίεση. Η εξάρτηση των διηλεκτρικών σταθερών και της αγωγιμότητας των εγκλεισμάτων από την πίεση, καθορίζουν την τιμή και το πρόσημο του v^{act} . Σημειώνουμε πως, κατά περίπτωση, το v^{act} μπορεί να είναι θετικό, αρνητικό ή μηδέν και, συνεπώς, ο χρόνος χαλάρωσης μπορεί να αυξάνεται, μειώνεται ή παραμένει σταθερός, αντίστοιχα, όταν το ετερογενές υλικό συμπιέζεται.

Γενικά, στα ιοντικά στερεά παρατηρείται ότι: $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_T < 0$, ενώ, για τα ανθρακικά άλατα (π.χ. για το ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 , το οποίο είναι κυρίαρχο συστατικό των ασβεστολιθικών πετρωμάτων του στερού φλοιού της γης) η βιβλιογραφία δίνει: $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_T > 0$. Για το ανθρακικό ασβέστιο έχουμε: $\frac{v_1^{\text{act}}}{kT} = +8GPa^{-1}$, $\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial P}\right)_T \approx +(0.1 - 0.6)GPa^{-1}$. Για το νερό, το οποίο συχνά μερικώς ή πλήρως συμπληρώνει το πορώδες των πετρωμάτων, έχουμε: $\frac{v_2^{\text{act}}}{kT} = -0.8GPa^{-1}$ και $\left(\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial P}\right)_T \approx +3GPa^{-1}$, αντίστοιχα. Η φύση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα ανθρακικά άλατα είναι ιοντικής φύσεως, ενώ του νερού, πρωτονικής. Αντικαθιστώντας αυτές τις τυπικές τιμές στην εξ. (2.8.15), προκύπτει – για ασβεστολιθικό πέτρωμα (φάση 1) που φιλοξενεί υγρασία ή νερό στο πορώδες του (φάση 2), ότι ο όγκος ενεργοποίησης v^{act} , προβλέπεται να έχει αρνητικό πρόσημο.

Η θεωρητική εκτίμηση, υποστηρίχθηκε από ανεξάρτητα εργαστηριακά πειράματα στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του τμήματος Φυσικής του ΕΚΠΑ από τους Α. Παπαθανασίου και Η. Σακέλλη, σε ποικιλία ασβεστολιθικών (και μη) υδατωμένων πετρωμάτων σε καθεστώς διαφόρων πιέσεων και θερμοκρασιών, όπου παρατηρήθηκε μείωση του διηλεκτρικού χρόνου χαλάρωσης συναρτήσει της πίεσης και προσδιορίστηκαν πειραματικά αρνητικοί όγκοι ενεργοποίησης. Το αρνητικό πρόσημο του v^{act} είναι μία κρίσιμη συνθήκη για τη δυνατότητα εκπομπής μεταβατικού ηλεκτρικού σήματος από ένα υλικό, βάσει του ατομικού μοντέλου στερεάς κατάστασης που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 2.2, πριν οδηγηθεί στη μηχανική κατάρρευση. Κατ'αναλογία, ασβεστολιθικά πετρώματα που περιέχουν υγρασία ή νερό στο πορώδες τους, τα οποία συνιστούν τον στερεό φλοιό της γης, προβλέπεται να εκπέμπουν ηλεκτρικό σήμα πριν την εκδήλωση σεισμικών γεγονότων.

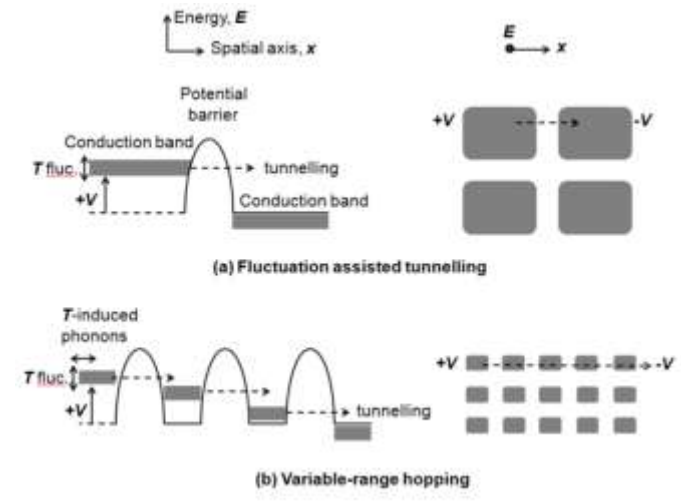
2.9 Ηλεκτρονική (electronic) αγωγιμότητα σε άτακτα υλικά (disordered conductors)

Δύο κυρίαρχα πρότυπα, τα οποία περιγράφουν την ηλεκτρονιακή μεταφορά φορτίου (ηλεκτρονίων, οπών, πρωτονίων) σε άτακτο περιβάλλον είναι:

α) Πρότυπο των αλμάτων μεταβλητού βεληνεκούς (Variable Range Hopping, VRH). Διατυπώθηκε από τον Mott για την ερμηνεία της μεταφοράς εντοπισμένων καταστάσεων σε ένα άτακτο υλικό μέσω της υποβοηθούμενης από φωνόνια διάτρησης φραγμών δυναμικού.

β) Fluctuation-assisted Tunneling (FAT) ή Fluctuation-induced Tunneling (FIT). Το πρότυπο διατυπώθηκε αρχικά από τον Sheng για την ερμηνεία της ηλεκτρικής αγωγιμότητας εκτεταμένων καταστάσεων μεταξύ γειτονικών αγωγίμων κόκκων διεσπαρμένων σε μονωτική μήτρα, λόγω θερμικών διακυμάνσεων της ενέργειας Fermi διευκολύνοντας την κβαντική διάτρηση του μονωτικού υποστρώματος που διαχωρίζει αγωγίμες περιοχές του υλικού.

Και τα δύο μοντέλα σχετίζονται με διαδικασίες κβαντικής διάτρησης φραγμών δυναμικού. Η διαφορά έγκειται στο ρόλο των ταλαντώσεων του πλέγματος: στην πρώτη περίπτωση (VRH) υποβοηθούν χωρικά εντοπισμένες καταστάσεις να επιχειρήσουν τη διόρυξη των ενδιάμεσων φραγμών δυναμικού και, ενώ, στη δεύτερη (FIT), λόγω θερμικής διακύμανσης, διευρύνεται η ζώνη αγωγιμότητας ευνοώντας έτσι την κβαντική διόρυξη του μονωτικού υποστρώματος που διαχωρίζει αγώγιμες νησίδες του υλικού.



Σχήμα 2.9.1 Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών FIT και VRH, αντίστοιχα.

- Στην αναπαράσταση του χώρου των ενεργειών, παρατηρούμε τα εξής:
- FIT: Η διακύμανση θερμοκρασίας προκαλεί διεύρυνση της ζώνης αγωγιμότητας εκτεταμένων καταστάσεων.
 - VRH: Τα φωνόνια προκαλούν «χωρικές διακυμάνσεις» των εντοπισμένων καταστάσεων περί των θέσεων ισορροπίας. Δηλαδή, τα φωνόνια, που αποτελούν οδεύοντες φραγμούς δυναμικού, υπό συνθήκες, ‘παροτρύνουν’ τον φορέα να επιχειρήσει κβαντική διέλευση δια μέσου των φραγμών δυναμικού που τον περιορίζουν χωρικά.

Φορμαλισμός του προτύπου VRH

Θεωρούμε ημιαγωγό με μικρό ποσοστό προσμίξεων, γεγονός το οποίο οδηγεί σε εντοπισμό ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Τα φωνόνια αποτελούν «περιοδικά» φράγματα δυναμικού που επιβάλλονται από τις επιτρεπτές ταλαντώσεις των δομικών λίθων γύρω από τη θέση ισορροπίας τους. Τα ακουστικά φωνόνια είναι κβάντα κρυσταλλικών ταλαντώσεων, τα οποία είναι φορείς θερμότητας. Η διαδικασία μεταφοράς φορτίου είναι γνωστή ως «hopping» και αφορά τη μετάβαση (transition) από μία εντοπισμένη κατάσταση σε μία άλλη (γειτονική). Οι υποθέσεις που υιοθετούμε είναι:

α) Το στερεό περιγράφεται ως Fermi-glass, δηλαδή ως ηλεκτρονικό αέριο σε υλικό υψηλής αταξίας.

β) Η αταξία συνεπάγεται τον πεπερασμένο εντοπισμό.

γ) Λόγω της προσέγγισης ως Fermi-glass, το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται ομογενώς σε όλο το άτακτο υλικό.

δ) Hopping πραγματοποιείται με άλματα μεταβλητής ενέργειας και όχι αποκλειστικά με hopping μεταξύ θέσεων εγγύτερων γειτόνων (όπως είχαμε δει στο πρότυπο του ρυθμού μετάβασης με κλασική υπέρβαση φραγμού δυναμικού κρυσταλλικού στερεού. Εκεί, το βεληνεκές ενός γεγονότος ήταν σταθερό και ίσο με την πλεγματική σταθερά). Η πυκνότητα καταστάσεων ανά μονάδα ενέργειας πλησίον της στάθμης Fermi είναι:

$$\frac{\Delta n}{\Delta E} = \frac{4}{3} \pi r_{ij}^3 g_F \quad (2.9.1)$$

όπου r_{ij} το βεληνεκές δι'άλματος από την εντοπισμένη θέση i στην j . Το $\frac{4}{3} \pi r_{ij}^3$ είναι ο όγκος σφαίρας ακτίνας r_{ij} και g_F η πυκνότητα εντοπισμένων καταστάσεων στην E_F . Η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια ΔE_{ij} για hopping ενός ηλεκτρονίου από τη θέση i στη θέση j , οι οποίες απέχουν r_{ij} είναι:

$$\Delta E_{ij} = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi r_{ij}^3 g_F} \quad (2.9.2)$$

Όσο ταπεινότερη είναι η ενέργεια ΔE_{ij} τόσο μακρύτερα πραγματοποιεί άλμα (δηλαδή, είναι μεγαλύτερο το r_{ij}). Ο ρυθμός αλμάτων (hopping rate) είναι:

$$\Gamma_{ij} \propto \exp \left\{ - \left(\frac{2r_{ij}}{a} + \frac{\Delta E_{ij}}{kT} \right) \right\} \quad (2.9.3)$$

όπου a η ακτίνα εντοπισμού κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονίου. Ο πρώτος όρος στο εκθετικό υποδηλώνει ότι η κλίμακα του άλματος πρέπει να είναι συγκρίσιμη με την κλίμακα στην οποία εκτείνεται η κυματοσυνάρτηση, ώστε να καθίσταται δυνατή η κβαντική διέλευση.

όπου $T_0 \propto g_F^{-1}$. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση είναι διαφορετική της Arrhenius, όπου ο εκθέτης αντικαθίσταται από τη μονάδα. Γενικότερα αντί του εκθέτη $1/4$ γράφουμε $\frac{1}{d+1}$ όπου d η διαστατικότητα (dimensionality). Προφανώς, για 3D διαδικασίες, ο εκθέτης λαμβάνει τη γνωστή τιμή $1/4$.

Το πρότυπο FIT (ή FAT)

Η αγωγιμότητα δίδεται από τη σχέση:

$$\sigma(T) \propto \exp\left\{-\left(\frac{A}{T + \mathfrak{T}_0}\right)\right\}$$

όπου A , \mathfrak{T}_0 σταθερές. Οι καμπύλες αγωγιμότητας VRH και FIT είναι μορφολογικά παρόμοιες (και γενικώς χαρακτηρίζονται ως non-Arrhenius), όμως οι φυσικές εικόνες των αντίστοιχων μικροσκοπικών διεργασιών διαφέρουν, όπως έχει προαναφερθεί.

Εφαρμογή: Phonon-assisted hopping σε καθεστώς πιέσεως

Θεωρούμε την περίπτωση ροής ηλεκτρονίων ή οπών σε άμορφα πυριτικά πετρώματα, που κυριαρχείται από φωνονικά υποβοηθούμενη διάτρηση φραγμού δυναμικού ο οποίος διαχωρίζει δύο γειτονικές εντοπισμένες θέσεις:

$$\tau = \frac{1}{\tilde{\nu}} \exp\left(\frac{R}{a} - \frac{g^m}{kT}\right)$$

όπου $\tilde{\nu}$ συχνότητα δόνησης, a το μέτρο του χωρικού εντοπισμού κυματοσυνάρτησης, R η μέση εμβέλεια άλματος. Να προσδιοριστεί ο δυναμικός όγκος μετακίνησης, v^m , ο οποίος σχετίζεται με τον μηχανισμό χαλάρωσης.

Υπόδειξη:

$$\begin{aligned} \ln \tau &= -\ln \tilde{\nu} + \frac{R}{a} - \frac{g^m}{kT} \Rightarrow \\ \frac{\partial \ln \tau}{\partial P} &= -\frac{\partial \ln \tilde{\nu}}{\partial P} + \frac{1}{a} \frac{\partial R}{\partial P} + R \frac{\partial a}{\partial P} - \frac{g^m}{kT} \end{aligned}$$

Υποθέτουμε ότι το R ακολουθεί τη συμπίεστικότητα του μακροσκοπικού υλικού και το $a(P)$ είναι πρακτικά σταθερό.

2.10 Από το χρόνο χαλάρωσης τ στα υπόλοιπα δυναμικά μεγέθη

Το κοινό υπόβαθρο όλων των δυναμικών ιδιοτήτων εδράζεται στον μικρόκοσμο (π.χ. βασίζεται στην θεωρία ρυθμού μετάβασης ή δι'αλλαγμάτων). Η διάχυση (diffusion) και το ιξώδες (viscosity) αφορούν ατομική ή μοριακή ροή μάζας. Η διάχυση ατόμων και η κίνηση ατελειών (σημειακών ή γραμμικών), ο ερπυσμός τεμαχίων του μανδύα και η εξασθένιση (απόσβεση) σεισμικών ελαστικών κυμάτων σχετίζονται, μεταξύ άλλων, και με διαδικασία διάχυσης.

Ο *συντελεστής διάχυσης (diffusivity)* δίδεται από τη σχέση:

$$D(P, T) = Aa^2 \tilde{\nu} \exp \left\{ -\frac{g^{act}}{kT} \right\}$$

όπου A ο γεωμετρικός παράγοντας, a το βεληνεκές ενός γεγονότος και $\tilde{\nu}$ η συχνότητα δόνησης. Η ομοιότητα με την αντίστοιχη σχέση για το χρόνο χαλάρωσης, οφείλεται στην κοινή μικροσκοπική θεώρηση.

Επειδή $g^{act} = E^{act} + PV^{act} - TS^{act}$ παίρνουμε:

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{(E^{act} + PV^{act})}{kT} \right\}$$

όπου:

$$D_0 \equiv Aa^2 \tilde{\nu} \exp \left(\frac{S^{act}}{kT} \right)$$

Γενικά γράφουμε «act» (activation, ενεργοποίηση) για να συμπεριλάβουμε πέρα από τη συνιστώσα της μετακίνησης (migration) και το γεγονός ότι το πλήθος των φορέων «μάζας» μεταβάλλεται εν γένει με μεταβολές της πίεσης ή της θερμοκρασίας. Γενικά:

$$g^{act} \equiv g^m + Cg^f$$

όπου C είναι μια σταθερά.

Επισημαίνουμε ότι το μέγεθος $D(P, T)$ ονομάζεται συντελεστής διάχυσης, diffusivity ή, αλλιώς - όπως ιστορικά μεν, πλην καταχρηστικά έχει διατυπωθεί -

diffusion “constant”. Ο προεκθετικός παράγοντας D_0 μεταβάλλεται συναρτήσει του βάθους (ακολουθώντας τη συνδυασμένη μεταβολή των P,T) σχετικά λίγο - το πολύ, μία τάξη μεγέθους - συγκρινόμενο με τον εκθετικό όρο, ο οποίος έχει ισχυρή εξάρτηση από το βάθος.

Χωρίς να επεκταθούμε, αναφέρουμε πως, δεδομένου ότι ο όγκος ενεργοποίησης ορίζεται αυστηρά θερμοδυναμικά ως η μερική παράγωγος της ενέργειας Gibbs ενεργοποίησης, αναμένεται συσχέτιση των g^{act} και v^{act} . Μεταξύ διαφόρων μοντέλων, αναφέρουμε το επονομαζόμενο cBΩ (Varotsos-Alexopoulos), σύμφωνα με το οποίο:

$$g^{act} \approx \text{σταθερά} \times B\Omega$$

όπου Ω ένας μέσος ατομικός όγκος. Παραγωγίζοντας μερικώς ως προς P εκφράζεται ο λόγος $\frac{v^{act}}{g^{act}}$ ως συνάρτηση ελαστικών σταθερών $B_T, dB_T/dP$.

Το *ιξώδες (viscosity)* δίδεται από τη σχέση:

$$\eta \approx \left(\frac{G}{\sigma}\right)^{n_{visc}}$$

όπου n_{visc} είναι μία σταθερά μεταξύ του 1 και 3, σ είναι η διατμητική τάση και G το μέτρο διατμητικής ελαστικότητας. Προφανώς εδώ εμφανίζεται το G διότι, όπως έχουμε αναφέρει, ένα σύνθητες υγρό «ρέει» με την εφαρμογή διατμητικής δύναμης, στην οποία, ως υγρό, δεν μπορεί να αντισταθεί.

- **Διάχυση**

Η διάχυση είναι κυρίαρχη διαδικασία σε γεωφυσικές διαδικασίες, αλλαγές φάσης, μεταφορά στοιχείων, απόσβεση σεισμικών κυμάτων, ερπυσμό, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ιξώδες κλπ. Η συνολική ροή ενός είδους ατόμων σε ένα στερεό δίδεται από τη σχέση:

$$J = -D\nabla N$$

όπου N η συγκέντρωση των ατόμων που συμμετέχουν στη δυναμική διαδικασία.

Σε πρώτη προσέγγιση, η μετακίνηση ενός ατόμου σε γειτονική του πλεγματική θέση, προϋποθέτει την ύπαρξη κενού. Η απαίτηση αυτή απουσιάζει, όταν ευνοείται ενεργειακά η διάχυση σε μεσοπλεγματικές θέσεις (interstitial diffusion). Είχαμε δει σε προηγούμενη ενότητα πως η συγκέντρωση των κενών έχει ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση. Άρα, το αν θα υπάρχει κενή πλεγματική θέση, προκειμένου να είναι διαθέσιμη προς κατάληψη από ένα μετακινούμενο άτομο, καθορίζεται από την αφθονία των κενών θέσεων (Τη δυνατότητα σχηματισμού ‘(formation)’ κενών θέσεων). Γι’αυτό το λόγο,

όταν ξεκινήσαμε τη συζήτηση για τη διάχυση, επιμείναμε στη διατύπωση της σχέσης $g^{act} \equiv g^m + Cg^f$.

- **Ιοντική αγωγιμότητα και διάχυση**

Στους ιοντικούς κρύσταλλους η ροή μάζας και η ροή ηλεκτρικού φορτίου ταυτίζονται κατά τη μετακίνηση κενών λόγω ατελειών Schottky ή τύπου Frenkel (της συνύπαρξης κενού και ιόντων σε μεσοπλεγματικές θέσεις) και μεσοπλεγματικών ιόντων. Η ιοντική (ειδική) αγωγιμότητα γράφεται:

$$\sigma_{ION} = \frac{(N_{total} P_{mobile} e^2 \tilde{\nu} a^2)}{kT} \exp\left(-\frac{E_{ION}}{kT}\right)$$

όπου N_{total} είναι η συνολική συγκέντρωση των ιόντων που έχουν τη δυνατότητα να συμμετέχουν στη ροή, P_{mobile} είναι το ποσοστό εκείνο που τελικώς είναι ικανά να συμμετέχει στη διαδικασία αυτή (π.χ. έχοντας κενό σε θέση εγγύτερου γείτονα), $\tilde{\nu}$ και a συμβολίζουν τη συχνότητα δόνησης και το βεληνεκές, αντίστοιχα, ενός γεγονότος και E_{ionic} είναι η ενέργεια ενεργοποίησης. (Υποθέτουμε ότι το φορτίο ενός ιόντος είναι κατ' απόλυτη τιμή ίσο με $|e|$). Επιγραμματικά, αναφέρουμε ότι:

- Η διάχυση αφορά τη μετακίνηση ατόμων (ή ιόντων) σε στερεό ή υγρό -η δυναμική των αερίων είναι εκτός των στόχων του μαθήματος- χωρίς μεταβολή των μακροσκοπικών διαστάσεων του συστήματος (πέραν τυχόν διακυμάνσεων όγκου κατά την πραγματοποίηση ενός γεγονότος). Η viscosity σχετίζεται με τη μεταφορική μακροσκοπική κίνηση (translational motion) μεγάλων τμημάτων του ρευστού.
- Η διάχυση διακρίνεται σε ετεροδιάχυση (heterod-diffusion) και αυτοδιάχυση (self-difusion), εάν το μετακινούμενο άτομο είναι πρόσμιξη ή καθ' αυτό δομικός λίθος, αντίστοιχα, του στερεού (ή ρευστού).
- Η διάχυση πραγματοποιείται με κίνηση ατόμου σε μεσοπλεγματική (interstitial) θέση ή επί πλεγματικής θέσης. Απαραίτητη συνθήκη για το δεύτερο μηχανισμό, είναι η παρουσία κενών στη γειτονιά του μεταναστεύοντος ατόμου.

2.11 Θεωρία διαφυγής (Percolation theory)

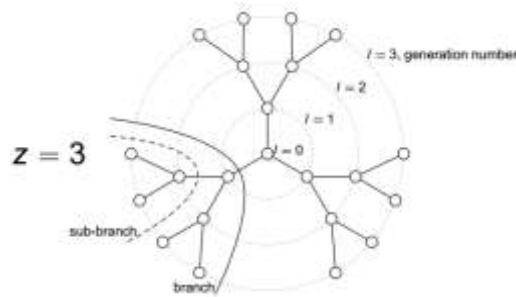
Έστω μία ηλεκτρικά μονωτική μήτρα. Ποια είναι η ελάχιστη συγκέντρωση κατ' όγκον (το volume fraction, που αναφέραμε στην ενότητα για τις ενδοεπιφάνειες) ώστε να σχηματιστεί ένας συνεχής δρόμος που να επιτρέπει τη ροή ηλεκτρικών φορέων απ' τη μία άκρη της μήτρας έως την άλλη (onset of dc «macroscopic» conductivity, αγνοώντας τη μοριακή δομή του υλικού); Προβλέπεται insulator-to-metal transition αυξανόμενου

του κλάσματος όγκου. Αντίστοιχα, ποια είναι η κρίσιμη τιμή πορώδους σε ένα πέτρωμα ώστε να υπάρχει δυνατότητα ροής ενός υγρού (νερού, πετρελαίου) ή αερίου (φυσικού αερίου) στο πέτρωμα; Επίσης, ποιο είναι το ποσοστό του πορώδους που πρέπει να πληρωθεί με ρευστό ώστε να επιτυγχάνεται μακροσκοπική ροή (fluid flow);

Διαφυγή (Percolation) σε πλέγμα Bethe

Τα ερωτήματα στα οποία καλείται να απαντήσει το θεωρητικό πρότυπο είναι:
 Σε ποια κρίσιμη πιθανότητα κατάληψης λαμβάνει χώρα διαφυγή;
 Ποιο το μέσο cluster-size;
 Ποια η αριθμητική πυκνότητα των cluster;

Η τοπολογία ενός πλέγματος Bethe έχει δομή δέντρου, κάθε σημείο του οποίου έχει z-γείτονες (στο παράδειγμά μας, z=3). Με l συμβολίζεται ο generation number.



Από την κατασκευή του, το πλέγμα Bethe:

- Δεν έχει κλειστούς βρόχους (loops).
- Τα σημεία i-j ενώνονται με μοναδική διαδρομή.
- Κινούμενοι επί του δικτύου, δεν περνάει ξανά από ίδιο μονοπάτι.
- Κάθε βήμα βρίσκει z-1 νέες θέσεις για να πάει.
- Ο μέσος αριθμός κατηλειμμένων κόμβων είναι: $p(z-1)$.

Η πυροδότηση της διαδικασίας διαφυγής (on-set of percolation) πραγματοποιείται όταν:

$$p(z-1) = 1 \Leftrightarrow p_c = \frac{1}{z-1}$$

όπου $p_c=1$ για $z=2$ (1D) ενώ $p_c=1/2$ για $z=3$. Όσο αυξάνει ο co-ordination number z, τόσο μειώνεται η κρίσιμη τιμή p_c . Προφανώς, η p_c είναι συνάρτηση της τοπολογίας του δικτύου.

Υποθέτουμε πως βρισκόμαστε κάτω από το κατώφλι διαφυγής ($p < p_c$) και ορίζουμε ένα κατειλημμένο σημείο ως κεντρικό. Η μέση διάσταση του cluster στο οποίο ανήκει προσδιορίζεται ως εξής:

$$\chi(p) = \text{συνεισφορά κεντρικού σημείου} + \text{συνεισφορά από } z\text{-γραμμούλες} = 1 + zB$$

όπου B η διάσταση ενός branch (γραμμούλες κλάδου), με:

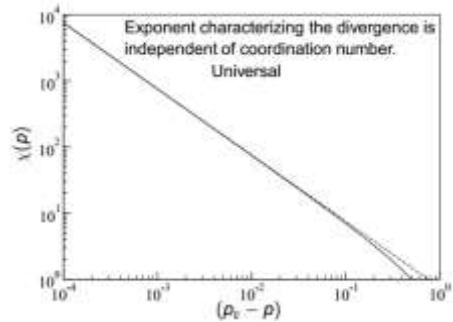
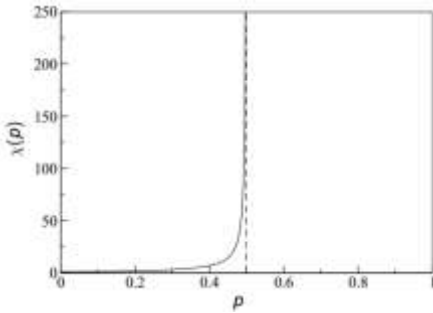
- $B=(1-p)0+p[1+(z-1)B]=p+p(z-1)B$
- (1-p): ποσοστό κενών σημείων
- 0: διότι το κενό δεν μπορεί να δομήσει ένα cluster (ισοδύναμα, έχει διάσταση=0)
- p: ποσοστό κατειλημμένων σημείων
- 1: συνεισφορά διάστασης κεντρικού κατειλημμένου σημείου
- (z-1)B: συνεισφορά διαστάσεων γειτονικών branches

Αντικαθιστώντας το B στην $\chi(p)$, παίρνουμε:

$$\chi(p)=1+zB \Rightarrow \frac{p_c(1+p)}{1-p(z-1)} = \frac{p_c(1+p)}{p_c-p}$$

όπου $p_c = \frac{1}{z-1}$

$$\Rightarrow \chi(p) \rightarrow \frac{p_c(1+p_c)}{(p_c-p)} \quad \text{για } p \rightarrow p_c$$



Για z=3

$Q_\infty(p) = 1$ για $p < p_c$ ενώ $Q_\infty(p) = \frac{1-p}{p}$ όταν $p > p_c$ αντίστοιχα

$P_\infty(p) = 0$ για $p < p_c$ ενώ $P_\infty(p) = p \left\{ 1 - \left(\frac{1-p}{p} \right)^3 \right\}$ για $p > p_c$

Αριθμητική πυκνότητα cluster

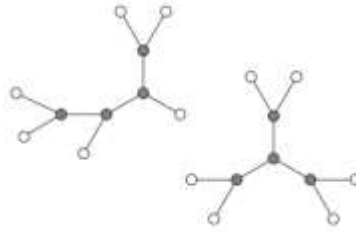
Έστω s το μέγεθος ενός cluster. Η παράμετρος t ενός cluster ορίζεται ως το πλήθος θέσεων του cluster που βρίσκονται σε θέση εγγύτερου (άμεσου) γείτονα. Η αριθμητική πυκνότητα cluster είναι:

$$n(s, p) = \sum_{t=1}^{\infty} g(s, t)(1-p)^t p^s$$

όπου g είναι το πλήθος των διαφορετικών cluster διάστασης s που έχουν ίδια παράμετρο t. Για 1D: $g(s,t)=1$ για $t=2$, ενώ $g(s,t)=0$ οπωσδήποτε αλλού. Άρα:

$$n(s, p) = (1-p)^2 p^s$$

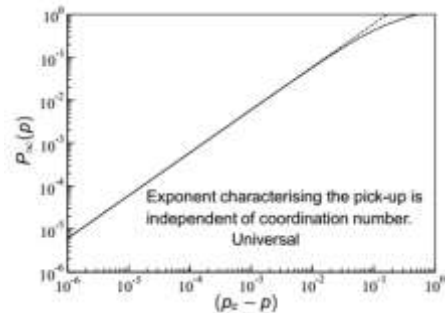
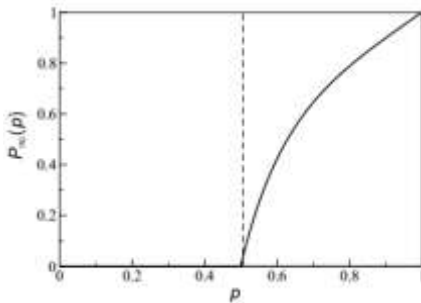
Μονοσήμαντη σχέση μεταξύ s και t



Εργαζόμενοι στο παράδειγμα της εικόνας, μπορούμε επαγωγικά να δείξουμε ότι γενικά ισχύει: $t = 2 + s(z - 2)$. Άρα:

$$n(s, p) = \sum_{t=1}^{\infty} g(s, t)(1 - p)^t p^s = g(s, 2 + s)(1 - p)^{2+s} p^s$$

Στην πυκνότητα, το κεντρικό σημείο ανήκει σε ένα cluster απείρων διαστάσεων (infinite cluster), οπότε πυροδοτείται διαφυγή.



$$\begin{aligned} P_{\infty}(p) &= p * \text{Πιθανότητα Τουλάχιστον 1 branch (κλάδος) να ανήκει στο Percolation Cluster} \\ &= p * (1 - \text{Πιθανότητα Κανένα Των } z - \text{ κλάδων}) = p\{1 - Q_{\infty}^z(p)\} \\ &= (1 - p) + pQ_{\infty}^{z-1} \end{aligned}$$

Q_{∞}^z : πιθανότητα ένας να ΜΗΝ συνδέεται με το percolation cluster

(1-p): πιθανότητα άδειας θέσης

p: κεντρικό σημείο κατειλημμένο

Δηλαδή είναι άθροισμα δύο πιθανοτήτων: α) το κεντρικό σημείο να είναι άδειο και β) το κεντρικό να είναι κατειλημμένο, αλλά τα z-1 γειτονικά σημεία να είναι κενά. sci]