

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Направление: 03.03.02 – Физика

Профиль: Физика квантовых систем и квантовые технологии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ИОННАЯ ДИНАМИКА В ОРГАНИЧЕСКИХ ИОННЫХ ПЛАСТИЧНЫХ
КРИСТАЛЛАХ

Студент 4 курса группы 06-011

«21» июня 2024 г.

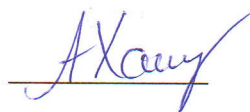


(Кушнир Д.С.)

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

«21» июня 2024 г.

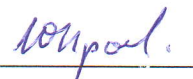


(Хамзин А.А.)

Заведующий кафедрой теоретической физики

д.ф.-м.н., профессор

«21» июня 2024 г.



(Прошин Ю.Н.)

Казань-2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ПЛАСТИЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ.....	6
1.1. Понятия о пластичных кристаллах и их свойства.....	6
1.2. Фазовые переходы в пластичных кристаллах.....	9
1.3. Органические ионные пластичные кристаллы.....	11
1.3.1. Молекулярная и кристаллическая структура $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$	12
1.3.2. Эволюция молекулярной структуры и движения в $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$	14
1.4. Транспортные свойства ОИПК.....	16
ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ ПРОВОДИМОСТИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ.....	22
2.1 Теоретические основы диэлектрической спектроскопии.....	22
2.1.1. Макроскопическое описание релаксационной динамики.....	22
2.1.2. Микроскопическое описание релаксационной динамики. Теория линейного отклика.....	29
2.2. Модель прыжковой релаксации Функе.....	35
2.3. Вероятностная модель.....	39
ГЛАВА 3. МОДЕЛЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ФАЗАХ ОРГАНИЧЕСКОГО ИОННОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА.....	43
3.1. Формулировка модели.....	43
3.2. Сравнение с экспериментом и обсуждение результатов.....	48
3.3. Обобщение модели.....	52
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	54
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	56

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы выпускной квалификационной работы. В настоящее время продолжает расти глобальная обеспокоенность по поводу истощения запасов ископаемого топлива и выбросов парниковых газов, поэтому спрос на надежные, экологически чистые технологии преобразования и хранения энергии стремительно возрастает. Этот спрос стимулировал разработку новых электрохимических энергетических технологий, включая топливные элементы, сенсibilизированные красителями солнечные элементы и литий-ионные и натрий-ионные батареи нового поколения. Для коммерческих целей требуется, чтобы эти устройства обладали большей емкостью, повышенной производительностью, улучшенной безопасностью и более длительным сроком службы по сравнению с традиционными технологиями. Например, в современных коммерческих литий-ионных батареях в основном используются жидкие электролиты на основе карбонатов, которые являются летучими и легковоспламеняющимися, что представляет собой серьезную проблему безопасности. Эти проблемы можно в значительной степени решить, используя твердотельные электролиты.

Твердотельные электролиты представляют собой многообещающую альтернативу жидким электролитам в области энергосберегающих систем благодаря своей безопасности, высокой проводимости, высокой плотности энергии, механической прочности и длительному сроку эксплуатации. Поскольку твердый электролит не является жидким веществом, его можно использовать в качестве материала для различных компонентов в одном элементе, например, в качестве катода, анода или сепаратора, что обеспечивает большую гибкость в проектировании батареи. Однако серьезной проблемой, связанной с твердотельными электролитами, является достижение достаточной ионной проводимости через твердый материал для поддержания высоких эксплуатационных характеристик.

Органические ионные пластичные кристаллы (ОИПК) являются новым классом твердотельных электролитов, который обладает значительными преимуществами перед обычными материалами, включая пластичность, негорючесть и относительно высокую ионную проводимость. Механическая гибкость ОИПК позволяет легко обрабатывать эти материалы во время сборки элементов и учитывать изменение объема элементов во время циклов зарядки и разрядки. Однако, по сравнению со суперионной керамикой, ОИПК все же демонстрируют недостаточный уровень ионной проводимости из-за сильного подавления проводимости в твердотельных фазах. До сих пор нет ясного представления о причинах подавления DC-проводимости в твердотельных фазах. Кроме того, в недавних экспериментах измерения спектров проводимости ОИПК $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$ методом широкополосной диэлектрической спектроскопии был обнаружен новый релаксационный процесс в области частот AC-DC кроссовера, который приводит к резкому падению AC-проводимости при уменьшении частоты. Природа этого процесса остается загадкой. Поэтому глубокое понимание процессов ионной динамики в ОИПК будет способствовать решению таких важных задач, как оптимизация и разработка нового поколения твердотельных электролитов с улучшенными проводящими характеристиками, создание аккумуляторов с более длительным сроком службы и расширенным диапазоном рабочих температур. Этим определяется **практическая значимость** выпускной квалификационной работы.

Таким образом, **целью** данной выпускной квалификационной работы является разработка механизма ионной динамики, контролирующего ионную проводимость в твердотельных фазах ОИПК, и построение аналитической модели динамической проводимости, позволяющей объяснить наблюдаемое на эксперименте подавление проводимости в области частот AC-DC кроссовера. Исходя из этой цели, будут решаться следующие основные **задачи**:

- 1) Анализ экспериментальных спектров проводимости, полученных методом широкополосной диэлектрической спектроскопии, а также

данных метода ЯМР высокого разрешения и метода моделирования молекулярной динамики о структурных и динамических свойствах ОИПК.

- 2) Изучение основных теоретических подходов описания транспортных свойств неупорядоченных конденсированных сред.
- 3) Разработка механизма ионной динамики, контролирующего ионную проводимость в ОИПК, в соответствии с экспериментальными данными.
- 4) Формулировка модели ионного транспорта в твердотельных фазах ОИПК, базирующейся на разработанном механизме ионной динамики.
- 5) Расчет аналитических выражений для временной зависимости среднего квадратичного отклонения ионов и частотной зависимости проводимости в рамках разработанной модели ионного транспорта в ОИПК.
- 6) Верификация построенной модели ионной проводимости на экспериментальных спектрах проводимости ОИПК [P_{1,2,2,4}][PF₆].

Научная новизна. В результате решения поставленных целей и задач впервые построена аналитическая модель динамической проводимости в твердотельных фазах ОИПК.

ГЛАВА 1. ПЛАСТИЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

1.1. Понятия о пластичных кристаллах и их свойства

Пластичные кристаллы (ПК) представляют собой твердотельные материалы, которые обладают дальнедействующей кристаллической решеткой с локальным ориентационным или вращательным беспорядком по отношению к молекулярным или ионным частицам.

В зависимости от кристаллообразующего вещества пластические кристаллы делятся на две основные группы: молекулярные и ионные. Тиммерманс и другие ученые второй половины 20 века исследовали пластичные кристаллы, образованные простыми нейтральными молекулярными системами с почти глобулярной формой и дисперсионной природой [1, 2]. Типичные системы включают в себя твердые вещества некоторых распространенных химических веществ, таких как хлороформ, идоформ, циклогексан, хлористый/бромистый/йодистый водород, алканы, циклоалканы и их производные (адамантаны, кубаны, хинуклидин), некоторые терпиноиды, пентаэритрит и его производные и т.д. Впоследствии были также исследованы ПК с анионными и катионными частицами, названные ионными ПК [3], в первую очередь для применения в качестве твердотельных электролитов. Некоторые примеры ионных ПК включают в себя такие вещества, как производные имидазолия, пирролидиния, тетраалкиламмония, дигидрофосфата, трифторметансульфоната и т.д. Молекулы многих ионных ПК отходят от почти глобулярной формы и охватывают цилиндрическую (линейную или изогнутую) и дисковую формы.

Своеобразная двойственная природа упорядоченности - беспорядка ПК часто приводит к путанице в отношении того, как они соотносятся с изотропными жидкостями, жидкими кристаллами (ЖК), стеклообразными кристаллами, амфидинамическими кристаллами и обычными кристаллами (ОК).

Изотропные жидкости имеют компоненты с полными поступательными и вращательными степенями свободы. Обычные кристаллы обладают дальним порядком со статическими молекулами или ионами. Типичные ЖК имеют ближний ориентационный порядок, обладая при этом некоторой степенью поступательных и вращательных движений на коротких расстояниях, но не имеют дальнего порядка [4]. ПК содержат ориентационно неупорядоченные динамические молекулы/ионы, центры масс которых расположены с дальним порядком. Полностью неупорядоченный вид в ПК занимает изотропное сферическое пространство (см. рис. 1.1). Стеклообразные кристаллы имеют практически замороженные компоненты со случайной ориентацией (статическим беспорядком) в структурах с дальним порядком. Стеклообразное кристаллическое состояние часто можно получить путем мгновенного охлаждения ПК.

Исследования пластичных кристаллов показали, что эти материалы обладают следующими характеристиками:

1. Возникновение одного или нескольких, обычно обратимых, фазовых переходов твердое тело – твердое тело перед плавлением, обычно связанных с началом вращательного движения и(или) значительной структурной переориентацией молекул или ионов (катионов и(или) анионов), в результате чего образуется все более неупорядоченная твердая решетка. Вращательные движения и(или) структурная переориентация могут начаться сразу в результате одного фазового превращения или постепенно, посредством многих фазовых переходов.
2. Существенно большие изменения энтальпии при фазовых переходах твердое тело – твердое тело, чем энтропии плавления ΔS_{fusion} . Тиммерманс [1], исследуя системы, состоящие из глобулярных молекул, таких как метан, четыреххлористый углерод и циклогексан, предложил следующий эмпирический критерий в качестве определения пластичности молекулярных кристаллов: $\Delta S_{fusion} < 20$ Дж/К·моль, данный критерий еще называют предел

Тиммерманса [1, 2]. Однако в настоящее время существует множество исключений, для которых $\Delta S_{fusion} > 20$ Дж/К·моль [5].

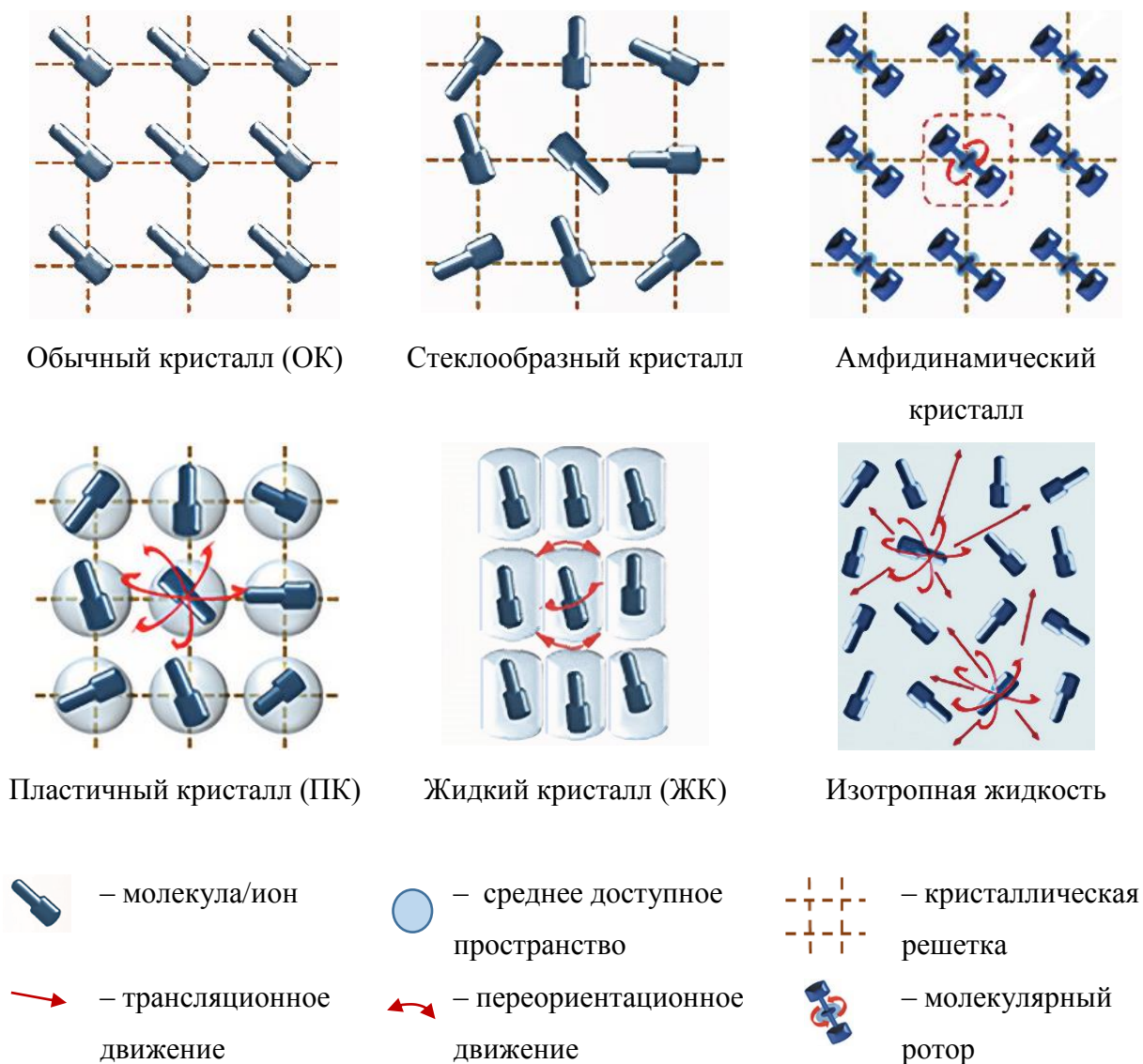


Рис. 1.1. Состояния вещества от твердого тела к жидкости. Жидкости изотропны, не имеют внутреннего порядка, но имеют как поступательные, так и вращательные степени свободы. ЖК имеют ориентационный порядок, но не имеют дальнего порядка. У ПК отсутствует ориентационный порядок, но есть дальний порядок. В случае изотропных жидкостей, ЖК и ПК светло-синий фон представляет среднее доступное пространство, а красные стрелки указывают на доступные степени свободы молекул или ионов, которые отмечены как темно-синие гантели.

3. Более высокая температура плавления по сравнению с обычными кристаллами [1, 2, 6] (выше 350 К), поскольку значительная часть подведенной тепловой энергии идет на вращения молекул, а не на их разделение [6].
4. Сильное пластическое течение под напряжением и высокая самодиффузия из-за наличия вращательного движения и(или) значительной структурной переориентации молекул или ионов в фазах с высокой симметрией. Например, пластиковые кристаллические материалы легко выдавливаются через отверстие под давлением и при повышенной температуре [1, 2, 6].
5. Высокая сжимаемость и высокое давление пара [6].

1.2. Фазовые переходы в пластичных кристаллах

Все материалы, образующие ПК, демонстрируют динамическое ориентационное разупорядочение и один или несколько обратимых фазовых переходов перед плавлением. Различные факторы, такие как природа молекул или ионов (их форма, размер), кристаллическая структура и межмолекулярные взаимодействия, влияют на порядок переориентации частиц и их энергию в ПК. В отличие от идеальных ПК, образованных глобулярными частицами, ПК, образованные неглобулярными молекулами или ионами, отклоняются от многих эмпирических критериев, например, $\Delta S_{fusion} < 20$ Дж/К·моль. Все это наталкивает на то, что необходимо сформулировать более общий критерий, позволяющий сказать, какие типы твердых веществ можно назвать ПК.

В литературе по ПК принято обозначать самую высокотемпературную фазу номером I (фаза I), а следующие по температуре фазы номерами II, III и т.д. [7] (см. рис. 1.2). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является эффективным инструментом для измерения изменений энтальпии и энтропии, связанных с фазовыми превращениями из твердого тела в твердое, а также плавлением [8].

ПК, в которых выполняется критерий $\Delta S_{fusion} < 20$ Дж/К·моль, в фазе I имеют молекулы или ионы с наибольшим числом степеней свободы (см. рис.

1.2) [7]. Те ПК, молекулы которых не достигают наибольшего числа степеней свободы в фазе I, могут превысить предел Тиммерманса [5]. Разница между вращательными степенями свободы, доступными в высокотемпературной фазе I и в расплаве, определяет диапазон или величину ΔS_{fusion} в ПК. В твердых телах с удлинёнными молекулами или ионами цилиндрической или дискообразной формы вращение может быть ограничено определенными осями симметрии [5, 6, 7]. В многокомпонентных или ионных ПК вращательные степени свободы могут быть недоступны для всех видов молекул или ионов, поскольку это зависит от размера, формы и нековалентных взаимодействий в структуре [7]. В таких случаях вращения у статических частиц активируются только при плавлении, что приводит к более высокой ΔS_{fusion} , чем предел Тиммермана [9]. Ионные ПК, обладающие полностью динамическими изотропными ионами в фазе I, демонстрируют диапазон $\Delta S_{fusion} \sim 2 - 30$ Дж/К·моль. Почти все ПК, о которых известно на сегодняшний день, имеют $\Delta S_{fusion} < \sim 60$ Дж/К·моль [10]. Известно, что для обычных хорошо упорядоченных органических кристаллов $\Delta S_{fusion} > \sim 70$ Дж/К·моль. Как правило, твердые вещества, которые не демонстрируют фазового перехода(ов) из твердого состояния в твердое и имеют $\Delta S_{fusion} > \sim 80$ Дж/К·моль, можно смело рассматривать как непластичные кристаллические фазы [9].

В то время как ДСК дает важную информацию об энергиях, другие дополнительные методы, такие как твердотельный ядерный магнитный резонанс (ЯМР), магнитно-резонансная томография, диэлектрическая спектроскопия, молекулярная динамика (МД), диффузное рассеяние рентгеновских лучей, рассеяние нейтронов, рассеяние Рэлея и Бриллюэна и т.д., очень полезны для изучения молекулярных движений в ПК.

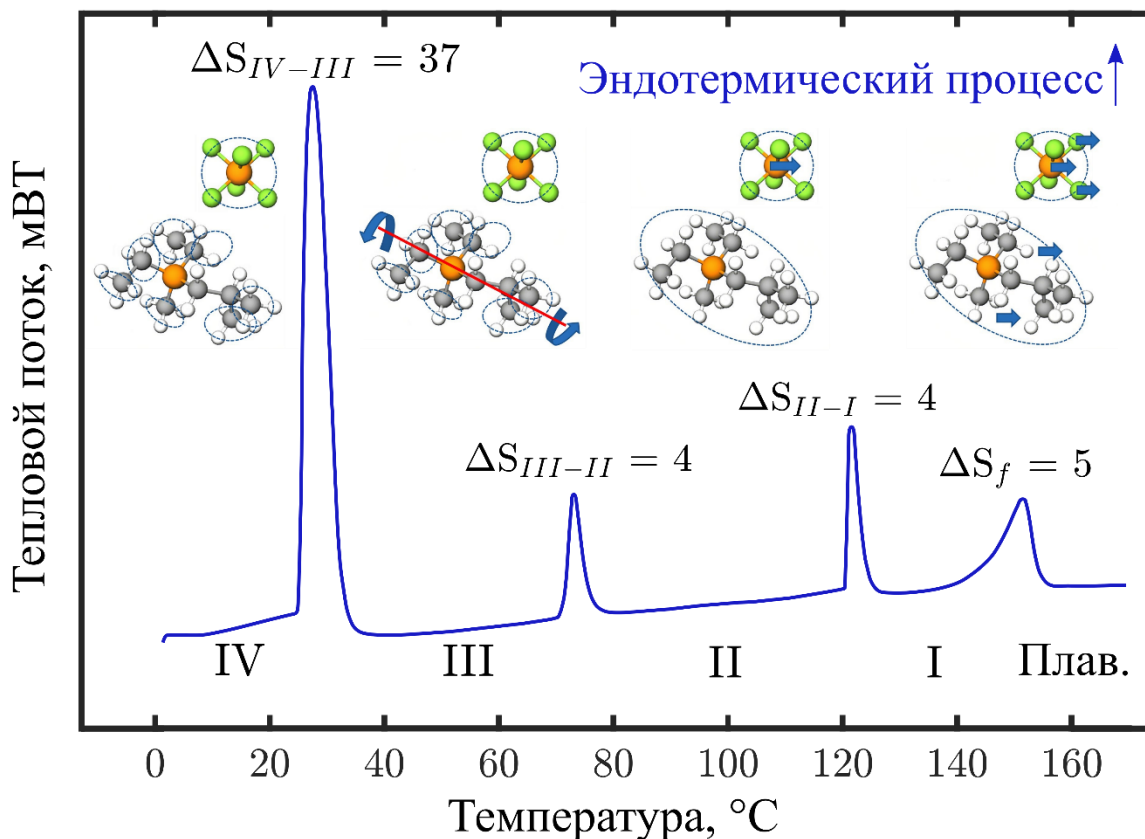


Рисунок 1.2. ДСК-термограмма диэтил(метил)(изобутил)фосфония гексафторфосфата $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$, показывающая увеличение степеней свободы в разных фазах (от IV до I) при разных температурах и соответствующие изменения энтропии. В фазе IV вращаются только метильные и этильные группы положительных ионов $[P_{1,2,2,4}]$ (располагается снизу), а анион PF_6 (располагается сверху), переворачивается; в фазе III весь катион может вращаться вокруг одной оси, а анион продолжает переворачиваться; в фазе II весь катион может переворачиваться, а анион как переворачивается, так и диффундирует; в фазе I как катион, так и анион могут диффундировать. На данном рисунке синим кругом обозначено среднее доступное пространство, синей изогнутой стрелкой вращательное движение, синей прямой стрелкой поступательное движение и красной стрелкой ось вращения. Экспериментальные данные отмеченные на рисунке взяты из [7].

1.3. Органические ионные пластичные кристаллы

$\text{D} \diamond \square \square \square \diamond \square \square \blacksquare \blacksquare \blacklozenge \text{D} \text{Y} \diamond \blacksquare \bullet \square \square \bullet \blacksquare \blacktriangle \blacklozenge \square \square \square \blacklozenge \bullet \blacksquare \blacksquare \text{D} \circ \bullet \square \square \blacklozenge \blacklozenge \square \blacktriangle \blacksquare \blacksquare$
 $\blacklozenge \bullet \square \circ \bullet \nabla \blacksquare \blacksquare \blacktriangle \blacktriangle \blacksquare \square \blacklozenge \blacklozenge \blacklozenge \square \blacklozenge \bullet \square \blacksquare \blacksquare \bullet \blacksquare \star \square \blacktriangle \blacksquare \blacktriangle \blacksquare \blacksquare \blacklozenge \square \square \circ \text{j} \diamond \varepsilon \nabla \gamma \bullet \square \blacktriangle \blacklozenge \bullet \circ \blacktriangle \blacklozenge \blacklozenge \square \blacksquare \blacksquare$
 $\diamond \bullet \star \square \bullet \bullet \square \blacklozenge \square \square \bullet \square \blacktriangle \bullet \star \diamond \varepsilon \square \circ \square \blacksquare \blacktriangle \bullet \star \diamond \varepsilon \square \bullet \bullet \square \blacktriangle \blacksquare \bullet \circ \varepsilon \cup \text{q} \text{; } \text{Y} \text{Y} \text{Y} \text{Y} \diamond \square \blacksquare \blacktriangle \blacksquare \blacksquare \circ \text{D} \blacktriangle \blacklozenge \square \square \square \circ \diamond \blacklozenge \bullet \square \bullet \bullet \blacksquare$

контактами C-H...F (см. рис. 1.3), которые приводят к вращательному и ориентационному разупорядочению анионов и алкильных цепей катионов.

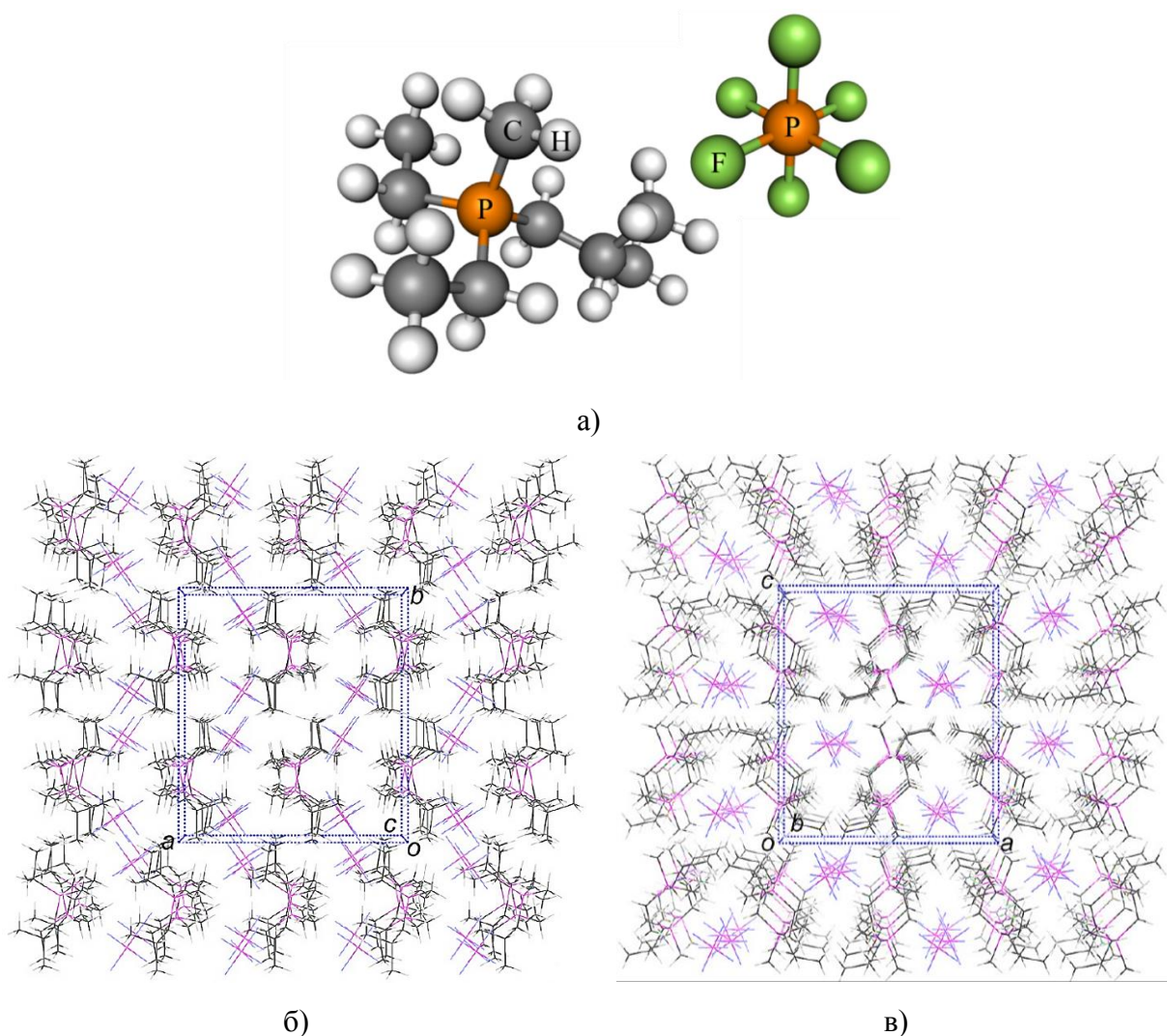


Рис. 1.3. а) Молекулярная структура ионов ОИПК $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$. Упаковка расширенной кристаллической структуры при температуре 123 К, б) вид в направлении c ; в) вид в направлении b . По рисунку 1.3.б можно заметить, что бутильные цепи вытягиваются и чередуются, образуя «скелет» вдоль оси b , а анионы выстраиваются параллельно оси b . Согласно рисунку 1.3.с видно, что катионный «скелет» образует каналобразную структуру для размещения анионов.

1.3.2. Эволюция молекулярной структуры и движения в $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$

Множественные фазовые переходы твердое тело-твердое тело являются характерными термодинамическими явлениями в ОИПК. Ранее в параграфе 1.2. было показано, что эти переходы связаны с различными внутренними и межмолекулярными движениями ионов. Однако понять эти движения и взаимодействия только с помощью экспериментов сложно. С другой стороны, существует метод МД, благодаря которому можно легко изучить структурную эволюцию материала при условии, что потенциальные функции достаточно точны для описания молекулярной структуры и движений.

С помощью МД-моделирования в работе [20] была показана эволюция молекулярной структуры и движения в $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$. Чтобы детально проиллюстрировать динамические характеристики ионной пары, были выбраны пять температурных значений 273, 313, 353, 393 и 413 К, соответствующие IV, III, II, I фазам и также фазе плавления. При каждой температуре были представлены четыре разные конфигурации в моменты времени представленные на рис. 1.4. Начальный момент времени выбирался случайным образом. Самый короткий временной интервал составлял 0,5 пс, что отражает мгновенное молекулярное движение. Одна из конфигураций была показана после интервала времени более 100 пс, чтобы продемонстрировать любые долгосрочные структурные изменения.

В соответствие с результатами, полученными в [20], движение катионных молекул можно разделить на четыре уровня температурно-зависимых динамических характеристик. При температуре ниже 273 К структура катиона достаточно жесткая, за исключением некоторых незначительных тепловых движений вблизи 273 К (происходит малый поворот этильных групп) (см. рис. 1.4а). Движение боковой цепи становится активным между 293 К и 363 К. Первое заметное движение, происходящее в катионах – это покачивание этильных групп, которые становятся очевидным при температуре 293 К (см. рис. 2.4б).

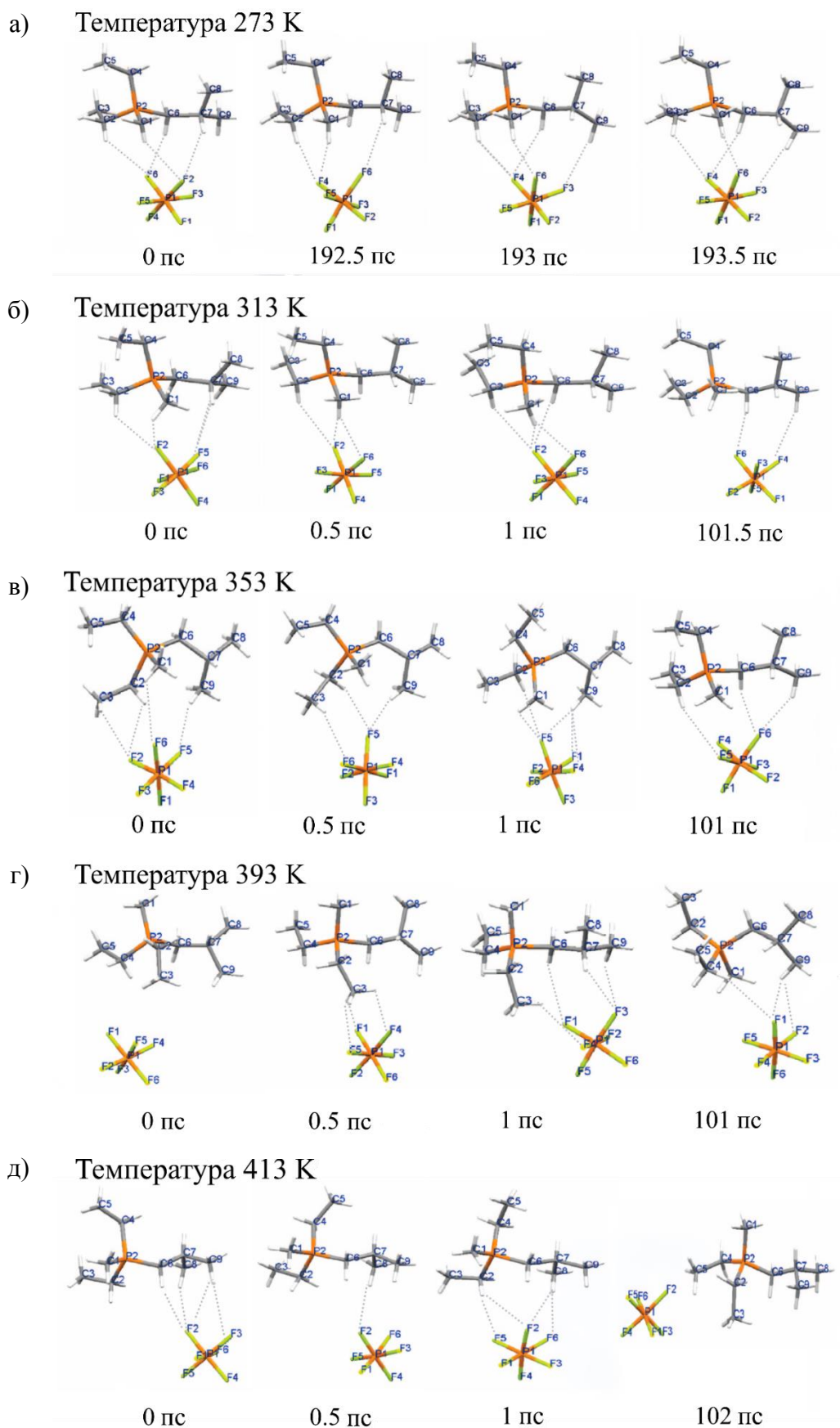


Рис. 1.4. Структурная эволюция одной пары катион-анион при повышении температуры. Межмолекулярные взаимодействия водородных связей показаны пунктирными линиями (с отсечкой 3,0 Å) [20].

Покачивание изобутильной группы (определяемой здесь как «хвост» катиона) обнаруживается при более высоких 333 К (см. рис. 1.4в). Общие вращательные движения как метильной, так и этильной групп (определяемые как «голова» катиона) начинаются со 373 К, такое движение также сопровождается покачиванием структуры «хвоста» (см. рис. 1.4г-д). При 413 К катион начинает переворачиваться.

Относительное движение между катионом и анионом наблюдались при 393 К и 413 К на рис. 1.4г и 1.4д. Примерно за 100 пс анион перемещается с одной стороны катионной структуры в другую, что свидетельствует о наличии диффузионного движения (см. рис. 1.4д). В совокупности с тем, что при 413 К наблюдается переворачивание катиона можно сказать о наличии сильно неупорядоченной микроструктуры в фазе I.

Таким образом, метод МД подтверждает выводы, которые были сформулированы на основании экспериментальных данных ДСК, описанных в параграфе 1.3.

1.4. Транспортные свойства ОИПК

С помощью метода магнитно-резонансной томографии, который позволяет напрямую визуализировать морфологию ОИПК, показано, что ионная проводимость анизотропная с повышенным значением в конкретном направлении. Также было обнаружено, что морфология ОИПК [P1222]-[FSI] сильно зависит от скорости охлаждения [21-23]: в быстро охлажденном образце существует множество зерен с различными расположениями (см. рис. 1.5а), что приводит к извилистому пути проводимости, которая примерно изотропна, тогда как в медленно охлажденном образце путь ионов анизотропен (см. рис. 2.5б). Измерения проводимости образцов, подвергшихся быстрому охлаждению, дали значения в диапазоне $1-1,2 \cdot 10^{-7}$ См/см, тогда как образцы, подвергшиеся медленному охлаждению, дали гораздо больший диапазон 2-

$9 \cdot 10^{-7}$ См/см. Повышенный разброс объясняется более объемными монокристаллическими зернами, занимающие большую часть объема образца.

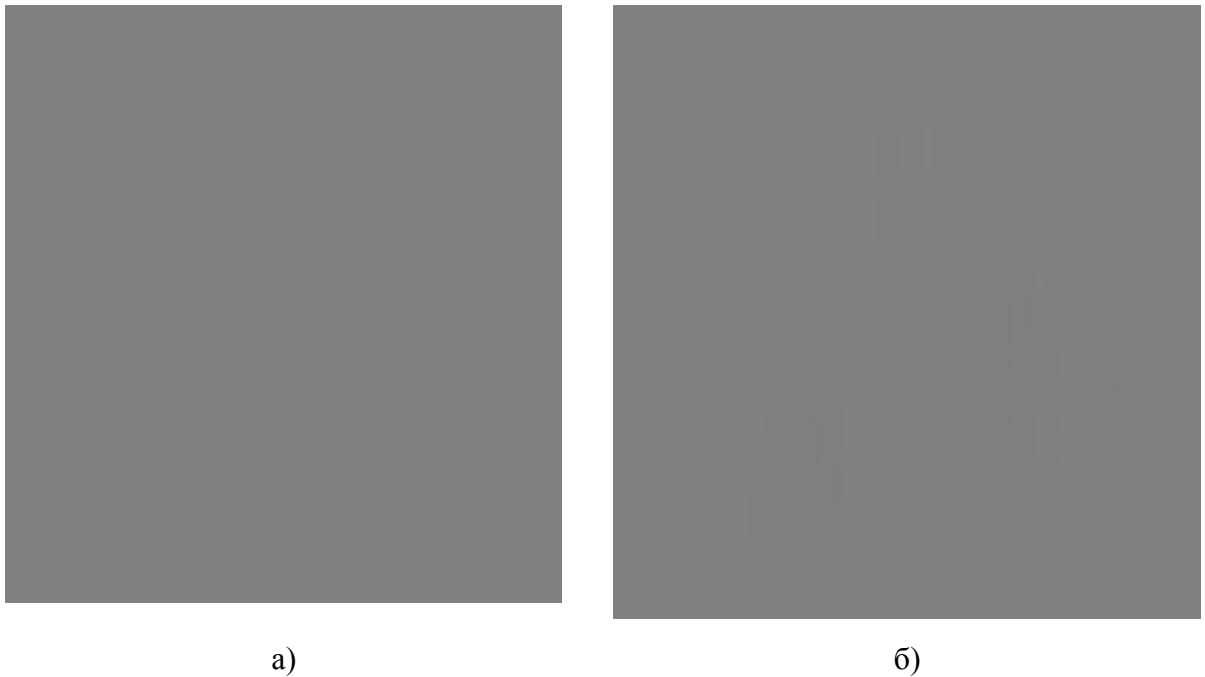


Рис.

1.5V $\hbar \nabla \square \diamond \varepsilon \Delta \diamond \square D \square \star \square \diamond \bullet D \bullet \square \square \blacktriangle \square \circ \circ \blacktriangle \blacklozenge \square \square \square \square \blacktriangle \blacklozenge \cup \square \uplus \bullet \blacklozenge \square \circ \square \diamond \diamond \square \cup \square \uplus \blacklozenge \nabla \circ \square \bullet \square \diamond \diamond \blacklozenge \blacklozenge \square \square \square$
 $\square \circ \blacklozenge \square \uplus \ddot{\iota} \text{¥} \vee \hbar \blacktriangle \square \circ \circ \bullet \Delta \bullet \square \circ \varepsilon \square \square \pi \blacktriangle \diamond \Delta \blacktriangle \bullet \square \blacklozenge \blacklozenge \bullet \bullet \blacklozenge \blacklozenge \square \blacktriangle \bullet \bullet \bullet \diamond \blacklozenge \square \star \square \square \circ \diamond \blacklozenge \square \bullet \bullet \bullet \bullet \diamond \varepsilon \square \diamond \square \square \square \diamond \star \diamond \varepsilon \square \blacklozenge$
 $\square \circ \square \blacktriangle \bullet \wedge \bullet \square \bullet \square \bullet \bullet \diamond \varepsilon \square \bullet \bullet \bullet \bullet \Delta \blacktriangle \square D \square \square \square \blacktriangle \bullet \bullet \square \circ j \diamond \blacklozenge \blacklozenge \cup \circ \square \square \diamond \varepsilon \circ \uplus \bullet \bullet \bullet \square \blacklozenge \circ \diamond \blacktriangle \square \circ j \diamond \blacklozenge \blacklozenge \cup \square \bullet \diamond \bullet \circ \uplus \diamond$
 $\square \diamond \square \square \square \square \square \diamond \bullet D \nabla$.

В параграфе 1.2. было указано, что фаза I определяется как фаза с самой высокой температурой ниже температуры плавления, а последующие фазы при более низких температурах обозначаются как фазы II, III, IV и т. д. Внутри каждой твердой фазы ионная проводимость постоянно увеличивается с ростом температуры, хотя в начале фазового перехода твердое тело – твердое тело она часто скачет до гораздо более высокого значения (см. рис. 1.6) [7]. Из рисунка 1.6 видно, в низкотемпературной упорядоченной фазе IV ионная проводимость ниже 10^{-9} См/см, затем проводимость существенно возрастает до 10^{-4} и 10^{-3} См/см в сильно неупорядоченной фазе II и фазе I соответственно. Такое увеличение ионной проводимости тесно связано с режимами движения

катионов и анионов (см. рис. 1.2 и рис. 1.4) и их связь с образованием вакансий/дефектов во время структурной перестройки.

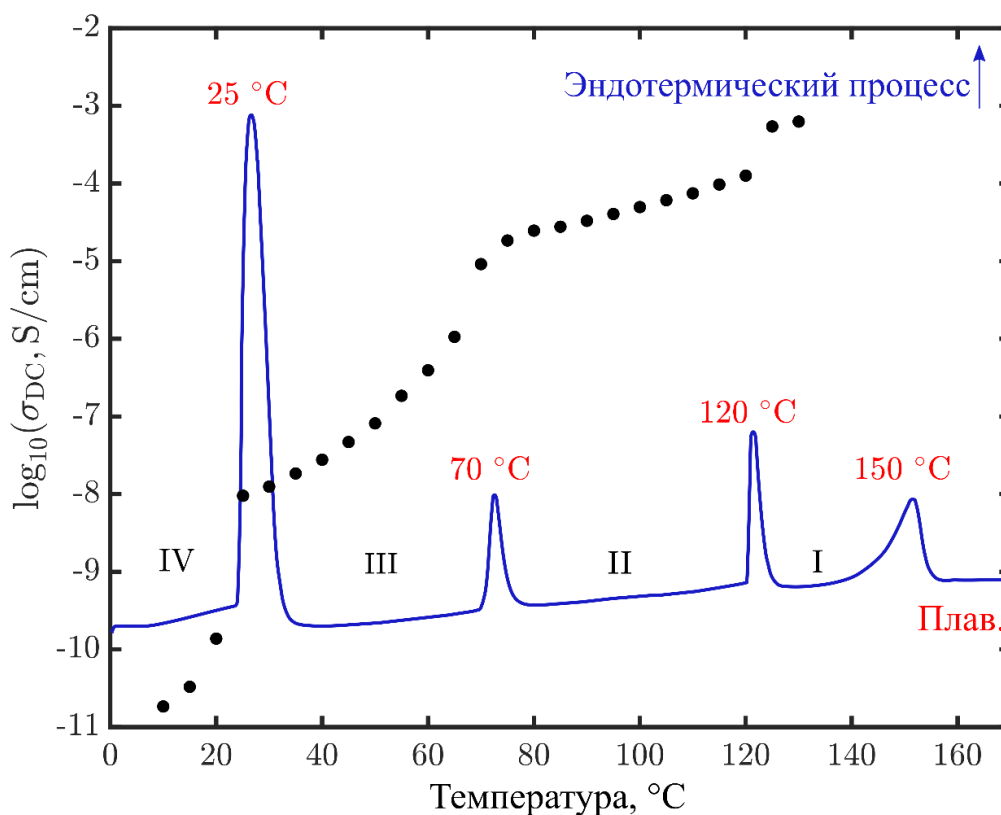


Рис. 1.6. Переходы твердое тело – твердое тело и ионная проводимость в зависимости от температуры. Черными точками отмечены экспериментальные данные DC проводимости ОИПК диэтил(метил)(изобутил)фосфония гексафторфосфата $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$ в зависимости от температуры, синей линией показана ДСК термограмма. Экспериментальные данные отмеченные на рисунке взяты из [7].

Рис. 1.6. Переходы твердое тело – твердое тело и ионная проводимость в зависимости от температуры. Черными точками отмечены экспериментальные данные DC проводимости ОИПК диэтил(метил)(изобутил)фосфония гексафторфосфата $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$ в зависимости от температуры, синей линией показана ДСК термограмма. Экспериментальные данные отмеченные на рисунке взяты из [7].

ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ ПРОВОДИМОСТИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

2.1 Теоретические основы диэлектрической спектроскопии

2.1.1. Макроскопическое описание релаксационной динамики

Для диэлектрической релаксации материала, состоящего из полярных молекул с постоянными дипольными моментами, электрическое поле \mathbf{E} и электрическое смещение \mathbf{D} являются аналогами механического напряжения σ и деформации γ соответственно [31]. Если электрическое поле E_0 приложено к материалу, начиная с момента времени $t = 0$, и поддерживается постоянным, результирующее электрическое смещение $D(t)$ монотонно увеличивается с t . Зависящая от времени диэлектрическая проницаемость для не очень больших полей определяется следующим выражением:

$$\varepsilon_0 \varepsilon(t) = D(t) / E_0, \quad (2.1)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Увеличение $\varepsilon(t)$ со временем от начального значения $\varepsilon(t=0)$ до долговременного $\varepsilon(t=\infty)$ может быть описано с помощью макроскопической релаксационной функции $\Phi(t)$ следующим образом:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{t=\infty} - \varepsilon_{t=\infty} - \varepsilon_{t=0} \Phi(t), \quad (2.2)$$

где $\Phi(t) = 1$ при $t = 0$ и $\Phi(t) = 0$ при $t \rightarrow \infty$.

При включение переменного электрического поля нужно учесть тот факт, что ни одна материальная среда не способна мгновенно следовать за быстро меняющимся полем. В таком случае, выражение (2.1) необходимо представить, как интеграл свертки [31]:

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \int_0^t \varepsilon(t-t') \frac{d\mathbf{E}(t')}{dt'} dt'. \quad (2.3)$$

Подставим в (2.3) выражение (2.2), а также электрическое поле вида:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(t) &= \varepsilon_0 i\omega \int_0^t \varepsilon(t-t') \mathbf{E}_0 e^{i\omega t'} dt' = \varepsilon_0 i\omega \int_0^t \varepsilon(t') \mathbf{E}_0 e^{i\omega(t-t')} dt' = \varepsilon_0 \varepsilon_{t=\infty} i\omega \int_0^t \mathbf{E}_0 e^{i\omega(t-t')} dt' - \\ &- \varepsilon_0 \varepsilon_{t=\infty} - \varepsilon_{t=0} i\omega \int_0^t \Phi(t') \mathbf{E}_0 e^{i\omega(t-t')} dt' = \varepsilon_0 \mathbf{E}(t) \left(\varepsilon_{t=\infty} - i\omega \varepsilon_{t=\infty} - \varepsilon_{t=0} \int_0^\infty \Phi(t') e^{-i\omega t'} dt' \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

В пределах интегрирования перешли к $t = \infty$, предполагая, что электрическое поле существует достаточно долго для того, чтобы $\mathbf{D}(t)$ была периодической функцией. В выражении (2.4) величину стоящую в скобках обозначим как $\varepsilon^*(\omega)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \mathbf{E}(t) \Rightarrow \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{t=0} + \varepsilon_{t=\infty} - \varepsilon_{t=0} \left(1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} dt \right). \quad (2.5)$$

При проведении измерений диэлектрической релаксации в частотной области вводятся новые обозначения: $\varepsilon_\infty = \varepsilon_{t=0}$ – высокочастотная, а $\varepsilon_s = \varepsilon_{t=\infty}$ – низкочастотная диэлектрические проницаемости. Таким образом, окончательное выражение для комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$ примет вид:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty -\dot{\Phi}(t) e^{-i\omega t} dt = \hat{L}[-\dot{\Phi}(t); s = i\omega], \quad (2.6)$$

где $\hat{L}[\dots; s]$ – оператор Лаплас преобразования, в частности под односторонним Фурье преобразованием будем подразумевать $s = i\omega$. На уравнении (2.6) базируются основные теоретические подходы к обоснованию наблюдаемых частотных зависимостей $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$. Функция $\varepsilon'(\omega)$ является обобщением диэлектрической константы на осциллирующие поля и описывает синфазный диэлектрический отклик, а функция $\varepsilon''(\omega)$ описывает противофазный диэлектрический отклик и определяет потери энергии в диэлектрике.

Когда макроскопическая функция релаксации подчиняется простому экспоненциальному закону

$$\Phi(t) = \exp(-t / \tau_m), \quad (2.7)$$

где τ_m – представляет характерное время релаксации, известную формулу Дебая для частотно-зависимой диэлектрической проницаемости можно получить подстановкой (2.) в (2.):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_m}, \quad (2.8)$$

где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$.

Большинство случаев недебаевского диэлектрического спектра описываются соотношением Гаврильяка-Негами (HN) [32]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_m^{\alpha\beta}}, \quad 0 < \alpha, \beta \leq 1 \quad (2.9)$$

где α и β эмпирические степенные показатели. В частном случае, когда $\alpha = 1$ и $\beta = 1$ выражение (2.) даёт закон релаксации Дебая; случай, когда $\beta = 1, \alpha \neq 1$ соответствует уравнению Коула-Коула [33], а случай, когда $\alpha \neq 1, \beta = 1$ соответствует уравнению Коула-Девидсона [34].

Электрическое смещение \mathbf{D} связано с поляризацией \mathbf{P} соотношением:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}. \quad (2.10)$$

Поляризация определяется как макроскопический дипольный момент $\langle \mathbf{M} \rangle$ системы в единице объема

$$\mathbf{M} = \sum_{k=1} \mathbf{r}_k e_k = \sum_{i=1} \mathbf{m}_i, \quad \mathbf{P} = \frac{\langle \mathbf{M} \rangle}{V}, \quad (2.11)$$

где \mathbf{r}_k и e_k – радиус вектор и заряд k -ой частицы, \mathbf{m}_i – дипольный момент i -й частицы,

В не очень сильных полях поляризация линейно связана с напряженностью:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \mathbf{E}. \quad (2.12)$$

Поляризацию разделяют на ориентационную (релаксационную) \mathbf{P}_m и индуцированную \mathbf{P}_α . Ориентационная поляризация заключается в ориентации имеющихся дипольных моментов молекул по полю. Индуцированная поляризация включает атомную поляризацию, которая есть результат относительного сдвига ядер, характерное время установления $\approx 10^{-12} - 10^{-13}$ с и электронную поляризацию, обусловленную флуктуацией плотности электронной оболочки относительно ядра, характерное время установления $\approx 10^{-14} - 10^{-15}$ с. Поскольку ориентационная и индуцированная поляризации происходят в существенно различных временных масштабах, то на частотной шкале их разделяют и рассматривают как линейно независимыми. По регистрации вклада индуцированную поляризацию относят в диэлектрическую проницаемость на бесконечной частоте, ϵ_∞ . Поэтому дипольный и индуцированный вклады в поляризацию представляют в виде:

$$\mathbf{P}_\alpha = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)\mathbf{E}, \quad \mathbf{P}_m = \epsilon_0(\epsilon - \epsilon_\infty)\mathbf{E}. \quad (2.13)$$

С учетом (2.6), выражение для ориентационной поляризации примет вид:

$$\mathbf{P}_m(t) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty -\dot{\Phi}(t') \mathbf{E}_0 e^{i\omega(t-t')} dt' = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty -\dot{\Phi}(t') \mathbf{E}(t-t') dt' =$$

В дальнейшем изложение под термином поляризация будем иметь ввиду ориентационную (релаксационную) поляризацию, так как именно она представляет для нас наибольший интерес.

$$\mathbf{j}(t) = \partial \mathbf{P} / \partial t$$

$$\mathbf{j}_{tot}(t) = \mathbf{j}(t) + \tilde{\mathbf{j}}(t) = \int_{-\infty}^t \sigma_{tot}(t-t') \mathbf{E}(t') dt', \quad \sigma_{tot}(t) = \sigma(t) + \tilde{\sigma}(t) \quad \forall \omega \in \mathbb{R}$$

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$$

$$\mathbf{j}_{tot}(t) = \sigma_{tot}^*(\omega) \mathbf{E}(t), \quad \sigma_{tot}^*(\omega) = \sigma^*(\omega) + \tilde{\sigma}^*(\omega) \quad \forall \omega \in \mathbb{R}$$

Связь между диэлектрической проницаемостью ε^* и проводимостью $\tilde{\sigma}^*$ можно установить из уравнений $\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{j} + \partial \mathbf{D} / \partial t$ и $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon^* \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$. Таким образом

$$\tilde{\sigma}^*(\omega) = i\omega \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \Rightarrow \sigma_{tot}^*(\omega) = i\omega \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) + \sigma^*(\omega), \quad (2.17)$$

Здесь $\sigma_{tot}^*(\omega)$ и $\sigma^*(\omega)$ – комплексные полная проводимость и проводимость свободных зарядов, соответственно. Если ввести в рассмотрение обобщенное диэлектрическое смещение, которое учитывает и диэлектрическое смещение, и ток проводимости [35]

$$\mathbf{D}_{tot} = \mathbf{D} + \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{-\infty}^t \mathbf{j}(t') dt', \quad (2.18)$$

то можно определить экспериментально наблюдаемую обобщенную комплексную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{tot}^*(\omega)$ [35]

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{tot} &= \varepsilon_{tot}^*(\omega) \mathbf{E}(t), \quad \varepsilon_{tot}^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega) + \frac{\sigma^*(\omega)}{i\omega \varepsilon_0} = \varepsilon'_{tot}(\omega) - \varepsilon''_{tot}(\omega), \\ \varepsilon'_{tot}(\omega) &= \varepsilon'(\omega) - \frac{\sigma''(\omega)}{\omega \varepsilon_0}, \quad \varepsilon''_{tot}(\omega) = \varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma'(\omega)}{\omega \varepsilon_0}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

1 ■ ● ◆ ◆ □ ■ ■ ○ ◆ ◆ ▲ ◆ ◆ ● γ ○ ■ ▲ ■ ● ★ ■ □ ◆ ◆ △ □ ◆ ■ ▲ ■ △ ■ ○ ◆ ◆ ● ◆ ◆ ■ ◆ □ □ ▲ ■ ◆ ◆ ● ▲
j ● □ ◆ ■ ▲ ◆ ◆ ◆ ◆ ● ◆ ◆ □ ▲ ● ∇ ∏ ■ ◆ ◆ ★ ▲ ◆ ◆ ◆ ■ ■ ○ □ ■ ■ ◆ ◆ ★ □ ◆ ● D ◆ ◆ ● ▲ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆
▲ j π σ*(ω) ● ● γ ○ ■ ▲ ■ ● ★ ■ □ ◆ ◆ ○ ◆ ◆ ◆ ◆ ■ ◆ ◆ ◆ □ ▲ j π ε*(ω)
◆ □ j ○ D □ ■ □ ■ ▲ j ◆ ◆ ▲ ∇ ◆ ◆ ■ ▲ ◆ ◆ ■ ◆ □ □ ▲ ■ ■ □ ■ ε ▲ ■ ◆ ◆ ◆ ◆ ■ ◆ ◆ ○ Δ ○ D ■ ◆ ε ∇ ■ ●
○ ■ ◆ ◆ ■ ε_{tot}^*(ω)
∇ ■ ● ◆ ■ ■ ● ◆ ◆ ▲ ◆ ◆ ◆ ◆ ● ◆ ◆ ▲ ◆ ◆ π ● ◆ ◆ ○ ● □ ◆ ■ ◆ ◆ ○ ■ ■ D ■ ◆ ■ ◆ ▲ ▲ ● ◆ ◆ ○ Δ ○ □ ○
□ Δ □ ▲ ◆ ▲ ◆ □ ▲ ● ● ε*(ω) ▲ ■ ◆ ◆ □ ▲ Δ □ ▲ □ j ◆ ◆ ■ ● ● ◆ ◆ □ ■ ◆ ◆ ◆ ε ∇ ○ ■ ■ D ■ ◆ ■ ≠
σ*(ω)
∇ § ■ ◆ ○ ◆ ◆ ● ◆ ◆ □ ▲ j ■ ■ ○ ■ □ □ ◆ D ■ ▲ ∇ ■ ● ■ ◆ ■ □ ▲ ■ □ ◆ ◆ ■ ● D ■ ▲ ◆ ■ ■ ◆ ■ ● ○
● ● γ ○ ■ ▲ ■ ● ★ ■ □ ● ∇ □ ◆ ■ ▲ ■ ■ ◆ ◆ ◆ ■ D ■ ∇ □ □ ▲ ◆ ∇ P ○ D ◆ ■ ◆ ◆ □ ◆ D γ ▲ ◆ ○ ◆ ◆ □ □ ◆
ε ◆ ◆ ◆ ◆ ● ◆ ◆ □ ▲ j ◆ ◆ □ ▲ ◆ D ◆ ◆ ◆ ◆ ▲ ● ■ σ_{DC} = σ'(0)
◆ ■ ◆ ● □ ε ■ ■ ▲ □ D ● □ ● π ★ ● ▲ □ j ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ □ ▲ ∇ D ◆ ◆ ◆ ◆ ▲ ◆ ◆ ▲ □ D ○ ■ ◆ ε ● ● ◆ □
▲ ■ □ j ◆ ε ■ ● ■ ■ ε □ ◆ ◆ D ■ ○ ■ ◆ ◆ □ ● ● □ ◆ ◆ ◆ □ □ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ □ ▲ ▲ ◆ □ ▲ ■ □ ▲ D ◆ ▲ ●

$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_{tot}(\omega), \quad \epsilon''(\omega) = \epsilon''_{tot}(\omega) - \frac{\sigma_{DC}}{\omega\epsilon_0} V$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_{tot}(\omega), \quad \epsilon''(\omega) = \epsilon''_{tot}(\omega) - \frac{\sigma_{DC}}{\omega\epsilon_0} V \quad U \ll V \ll \omega U$$

$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_{tot}(\omega), \quad \epsilon''(\omega) = \epsilon''_{tot}(\omega) - \frac{\sigma_{DC}}{\omega\epsilon_0} V$

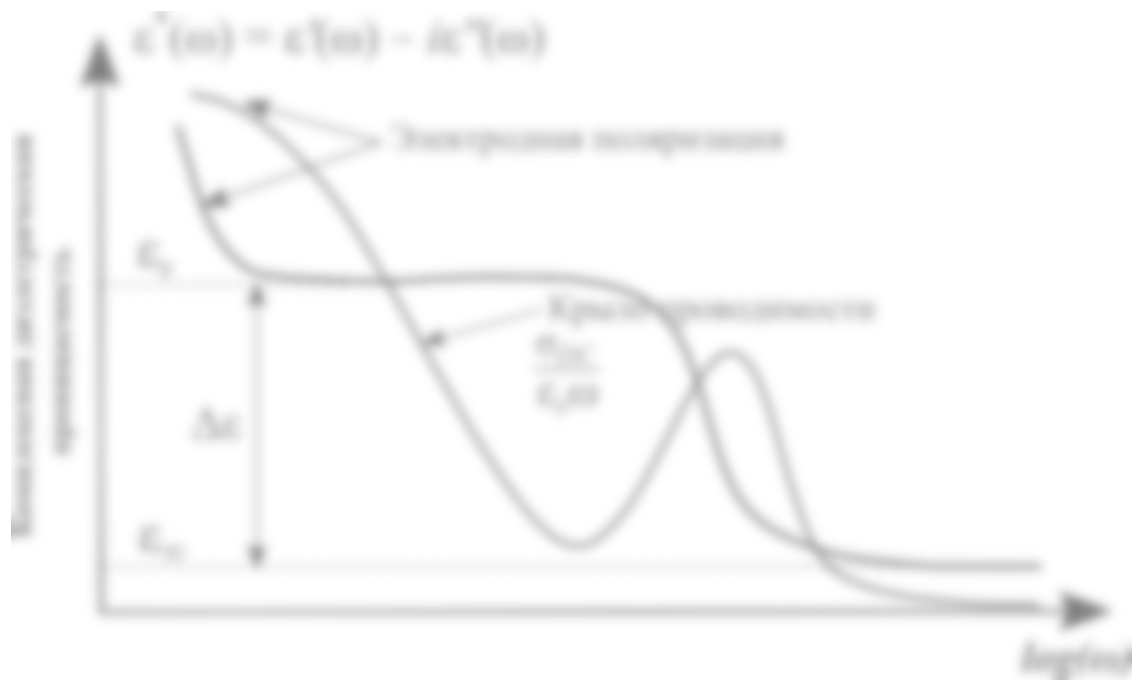


Рис. 2.1. Схематическое изображение частотных зависимостей реальной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости образца с ионной проводимостью в широком диапазоне частот.

$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_{tot}(\omega), \quad \epsilon''(\omega) = \epsilon''_{tot}(\omega) - \frac{\sigma_{DC}}{\omega\epsilon_0} V$

Рис. 2.2. Простейшая эквивалентная схема измерительной ячейки.

2.1.2. Микроскопическое описание релаксационной динамики. Теория линейного отклика.

Альтернативным описанием релаксации является рассмотрение движений атомов, ионов или молекул на микроскопических уровнях. При таком подходе результаты выражаются через временные корреляционные функции в режиме линейного отклика. Теория линейного отклика необратимых процессов была впервые развита Кубо в 1957г. [37], с тех пор данный формализм был подробно изложен во многих учебниках, мы будем опираться на изложение, приведенное в учебнике Зубарева [38].

Применим теорию линейного отклика для нахождения релаксационной функции ансамбля N эквивалентных дипольных молекул в аморфных веществах. На эксперименте такая релаксационная функция измеряется методами диэлектрической спектроскопии. Рассмотрим реакцию системы на слабое и однородное электрическое поле $\mathbf{E}(t)$. Динамической переменной, сопряженной с приложенным электрическим полем, является дипольный момент \mathbf{M} (2.9), а энергией взаимодействия приложенного поля с моментами диполей – гамильтониан:

$$H_1' = -\mathbf{M}\mathbf{E}(t). \quad (2.23)$$

Величиной, представляющей интерес при измерении диэлектрической релаксации, является средний дипольный момент $\langle \mathbf{M} \rangle$. Отметим, что до включения взаимодействия средний дипольный момент $\langle \mathbf{M} \rangle_0$ равен 0.

Таким образом, в соответствие с [38] получим выражение для $\langle \mathbf{M} \rangle$

$$\langle \mathbf{M} \rangle = -\frac{1}{3k_B T} \int_{-\infty}^t \langle \dot{\mathbf{M}}(t-t') \mathbf{M} \rangle_0 \mathbf{E}(t') dt' = -\frac{\langle \mathbf{M}(0) \mathbf{M}(0) \rangle_0}{3k_B T} \int_{-\infty}^t \dot{\Psi}_{MM}(t-t') \mathbf{E}(t') dt', \quad (2.24)$$

где введена корреляционная функция дипольного момента $\dot{\Psi}_{MM}(t)$, а коэффициент $1/3$ появляется в силу того, что мы пишем скалярное произведение.

$$\Psi_{MM}(t) = \frac{\langle \mathbf{M}(t)\mathbf{M}(0) \rangle_0}{\langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(0) \rangle_0}. \quad (2.25)$$

Поляризация связана с дипольным моментом согласно формуле (2.9), это означает, что выражение (2.11) можно записать с помощью корреляционной функции дипольного момента

$$\mathbf{P}(t) = -\frac{\langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(0) \rangle_0}{3k_B T V} \int_{-\infty}^t \dot{\Psi}_{MM}(t-t') \mathbf{E}(t') dt'. \quad (2.26)$$

Таким образом, сравнивая (2.11) и (2.27), получим

$$\langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(0) \rangle_0 = 3k_B T V \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty), \quad (2.27)$$

$$\dot{\Psi}_{MM}(t) = \dot{\Phi}(t) \Rightarrow \frac{\langle \mathbf{M}(t)\mathbf{M}(0) \rangle_0}{\langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(0) \rangle_0} = \frac{\langle \mathbf{P}(t)\mathbf{P}(0) \rangle_0}{\langle \mathbf{P}(0)\mathbf{P}(0) \rangle_0} = \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_{t=\infty}}{\varepsilon_{t=0} - \varepsilon_{t=\infty}}. \quad (2.28)$$

В приближении линейного отклика флуктуации поляризации, вызванные тепловым движением, такие же, как и для макроскопических перестроек, вызванных электрическим полем.

С помощью теории линейного отклика можно рассчитать среднее значение плотности тока $\langle \mathbf{j} \rangle$ и проводимость σ . Рассмотрим реакцию системы на внешнее слабое однородное электрическое поле $\mathbf{E}(t)$. Энергия взаимодействия в таком случае имеет следующий вид []:

$$H_1^t = -\sum_{j=1} e_j \mathbf{E}(t) \mathbf{r}_j = -\mathbf{M}\mathbf{E}(t), \quad (2.29)$$

Под влиянием возмущения (2.29) в системе возникнет электрический ток

$$\langle \mathbf{j} \rangle = -\frac{1}{3k_B T} \int_{-\infty}^t \langle \mathbf{j}(t) \dot{H}_1^t(t') \rangle_0 dt'. \quad (2.30)$$

В данной формуле отсутствует постоянное слагаемое, т.к. в статистическом равновесии средний ток равен нулю $\langle \mathbf{j} \rangle_0$. В выражение (2.30) производную от гамильтониана можно записать следующим образом:

$$\dot{H}_1'(t) = -\sum_{j=1} e_j \mathbf{E}(t) \dot{\mathbf{r}}_j = -V \mathbf{j}(t) \mathbf{E}(t), \quad (2.31)$$

где

$$\mathbf{j}(t) = \frac{1}{V} \sum_{j=1} e_j \dot{\mathbf{r}}_j. \quad (2.32)$$

С учетом (2.31) выражение (2.30) примет вид

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \frac{V}{3k_B T} \int_{-\infty}^t \langle \mathbf{j}(t) \mathbf{j}(t') \rangle_0 \mathbf{E}(t') dt' = \frac{V}{3k_B T} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{j}(t') \mathbf{j} \rangle_0 \mathbf{E}(t-t') dt'. \quad (2.33)$$

Подставим в (2.33) периодическое электрическое поле: $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \left(\frac{V}{3k_B T} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{j}(t) \mathbf{j} \rangle_0 e^{-i\omega t} dt \right) \mathbf{E}(t), \quad (2.34)$$

учитывая связь между плотностью тока и напряженностью электрического поля $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, получим формулу Кубо для комплексной проводимости

$$\sigma^*(\omega) = \frac{V}{3k_B T} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{j}(t) \mathbf{j} \rangle_0 e^{-i\omega t} dt. \quad (2.35)$$

Подставим в (2.35) выражение для плотности тока (2.32), приняв, что заряды всех частиц равны q , т.е. $e_i = q$, $i = 1, \dots, N$, тогда

$$\sigma^*(\omega) = \frac{q^2}{3Vk_B T} \sum_{k,j=1}^N \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_k(t) \mathbf{v}_j(0) \rangle_0 e^{-i\omega t} dt. \quad (2.36)$$

Если пренебречь кросс-корреляциями скоростей носителей заряда, то частотная зависимость электрической проводимости примет вид

$$\sigma^*(\omega) = \frac{nq^2}{3k_B T} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle_0 e^{-i\omega t} dt, \quad (2.37)$$

где $n = V/N$ – концентрация носителей заряда. Введем понятие среднего квадратичного отклонения СКО: $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle_0 = \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle_0$

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \int_0^t \int_0^t dt_2 dt_1 \langle \mathbf{v}(t_2) \mathbf{v}(t_1) \rangle_0 \Rightarrow \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 2 \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle. \quad (2.38)$$

С учетом (2.38) выражение (2.37) может быть представлено

$$\sigma^*(\omega) = -\omega^2 \frac{nq^2}{6k_B T} \int_0^\infty \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} dt, \quad (2.39)$$

где мы использовали $d \langle r^2(t) \rangle / dt \Big|_{t=0} = 0$. Используя обратное преобразование

Фурье в (2.39), выразим СКО через проводимость $\sigma^*(\omega)$

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle_0 = \frac{24k_B T}{nq^2 \pi} \int_0^\infty \frac{\text{Re}[\sigma^*(\omega)]}{\omega^2} \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) d\omega. \quad (2.40)$$

Одним из первых кто провел систематических анализов спектров проводимости переменного тока ионно-проводящих стекол был Тейлор [39]. Он обнаружил, что частотная зависимость проводимости очень похожа в разных стеклах. Позднее другие исследователи, в частности Джоншер, показали, что эти сходства не ограничиваются ионно-проводящими стеклами, они могут быть обнаружены в широком диапазоне материалов, включая кристаллы, легированные полупроводники, органические кислоты и полимеры [40]. Джоншер предложил описывать частотную зависимость проводимости переменного тока следующим уравнением:

$$\sigma'(\omega) = \sigma(0) \left(1 + (\omega / \omega_j)^\alpha \right)^{-1}, \quad (2.41)$$

где $\sigma(0)$ – DC проводимость, ω_j – критическая частота, определяемая $\sigma'(\omega_j) = 2\sigma(0)$, при которой начинается дисперсия. ω_j имеет аррениусовский

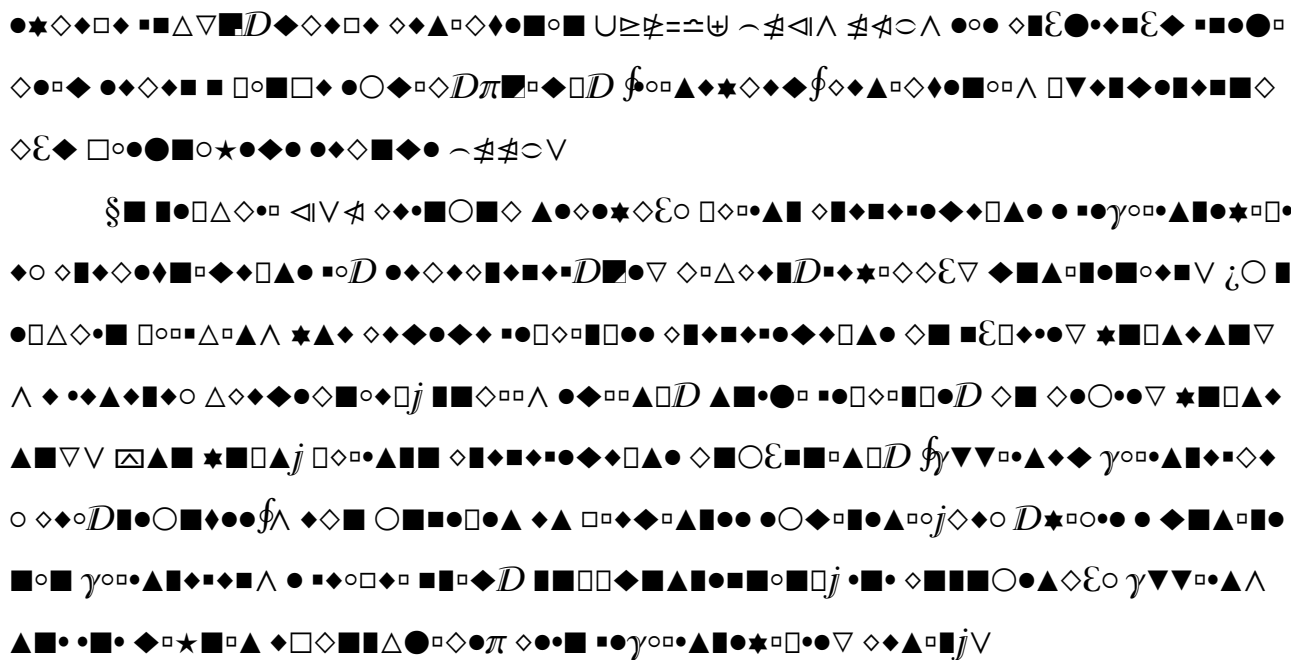


Рис. 2.3. Схематическое представление спектров проводимости и диэлектрической проницаемости ионопроводящих материалов в широком диапазоне частот.

Также существуют модели ионного транспорта в структурно неупорядоченных материалах, которые не содержат степенной зависимости проводимости в частотной области в явном виде. Одна из наиболее

распространенных моделей, о которой мы поговорим подробнее в следующем параграфе, модель прыжковой релаксации Функе.

2.2. Модель прыжковой релаксации Функе

В данном параграфе мы изложим основные принципы популярной модели проводимости, известной как "модель прыжковой релаксации" ("jump relaxation model", JRM), разработанной Клаусом Функе (Funke) в работах [45, 46]. Эта модель объясняет дисперсию проводимости за счет наличия сильных корреляций между скачками ионов вперед и назад. Понимание природы данных корреляций играет важную роль при анализе сильно коррелированных кулоновских систем.

Предположим, что электрическое поле включили в начальный момент времени $t=0$. В рассматриваемом образце это вызовет плотность тока, которая, как установлено экспериментально, уменьшается со временем от начального значения $j(0^+)$ до конечного значения $j(\infty)$. Предел проводимости на больших временах $t \rightarrow \infty$ обозначается как σ_{DC} . Почти мгновенная кратковременная плотность тока, является результатом кратковременной (высокочастотной) проводимости σ_∞ . Следовательно: $j(0^+) = \sigma_\infty E_0$ и $j(\infty) = \sigma_{DC} E_0$. Введем в рассмотрение релаксационную функцию тока $\Psi(t)$:

$$j(t) = j(0^+) \Psi(t) = \sigma_\infty E_0 \Psi(t). \quad (2.43)$$

Функция $\Psi(t)$ может быть записана:

$$\Psi(t) = \int_{-\infty}^t \dot{\Psi}(t') dt' = \int_{-\infty}^t \delta(t') dt' + \int_{0^+}^t \dot{\Psi}(t') dt'. \quad (2.44)$$

Чтобы найти частотно-зависимую комплексную проводимость, вызванную прыжковым движением ионов, правую часть уравнения (2.43) нужно записать как свертку $\Psi(t)$ и $E(t)$:

$$\mathbf{j}(t) = \sigma_{\infty} \left(\mathbf{E}(t) + \int_{0^+}^t \mathbf{E}(t') \dot{\Psi}(t-t') dt' \right). \quad (2.45)$$

В выражение (2.45) плотность тока состоит из двух частей: первая представляет практически мгновенное воздействие электрического поля в момент t , а вторая суммирует «последствия» вызванные плотностями тока, индуцированными электрическим полем в более ранние моменты времени t' .

Осуществляя одностороннее Фурье преобразование выражения (2.45), получим

$$\tilde{\mathbf{j}}(\omega) = \sigma_{\infty} \left(1 + \tilde{\Psi}(\omega) \right) \tilde{\mathbf{E}}(\omega) = \sigma_{hop}^*(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\omega), \quad (2.46)$$

где $\sigma_{hop}^*(\omega)$ – комплексная проводимость, обусловленная прыжковым движением ионов (АС-режим)

$$\sigma_{hop}^*(\omega) = \sigma_{\infty} \left(1 + \int_0^{\infty} \dot{\Psi}(t) e^{-i\omega t} dt \right) = \sigma_{\infty} i\omega \int_0^{\infty} \Psi(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.47)$$

В спектрах проводимости предельное высокочастотное значение σ_{∞} принято относить к области инфракрасных частот.

Физическая значимость функции $\dot{\Psi}(t)$ заключается в том, что её можно связать с равновесной автокорреляционной функцией плотности тока, которую часто используют для описания равновесной динамики, когда рассматриваемые плотности тока сравнительно малы. Сравнивая уравнение (2.47) с (2.35) получим выражение

$$\delta(t) + \dot{\Psi}(t) = \frac{V}{3k_B T \sigma_{\infty}} \langle \mathbf{j}(t) \mathbf{j}(0) \rangle_0. \quad (2.48)$$

Подставим в уравнение (2.48) выражение для плотности тока (2.32), учитывая, что заряды всех частиц одинаковы и равны q . В приближение среднего поля, можно считать, что вклад от кросс-корреляционных функций учитывается потенциалом клетки иона. Тогда уравнение (2.48), с учетом лишь вкладов от автокорреляционных функций, примет вид:

$$\delta(t) + \dot{\Psi}(t) = \frac{nq^2}{3k_B T \sigma_{\infty}} \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle_0. \quad (2.49)$$

В неупорядоченном твердом электролите ландшафт потенциальной энергии, испытываемый ионом, является нерегулярным и содержит распределение эффективных глубин и высот барьеров, показанных на рисунке 2.4. К образованию эффективных энергий приводят различные энергии связи в местах нахождения ионов и их взаимодействия. Ионы в подобных материалах передвигаются путем прыжков, причем соседние подвижные ионы выступают в роли ионного облака. Благодаря отталкивающему кулоновскому взаимодействию подвижные ионы стремятся оставаться на некотором расстоянии друг от друга, создавая тем самым потенциал кулоновской клетки (клеточный эффект).

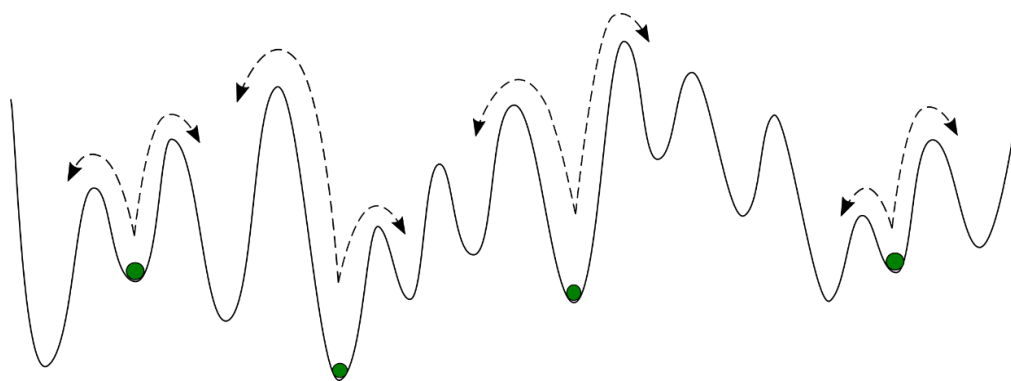


Рис. 2.4. Схематическое изображение одномерных прыжков ионов в неупорядоченном потенциальном ландшафте. Стрелками показаны попытки совершения прыжка.

Рассмотрим отдельный ион, окрестность которого находится в состоянии равновесия. На рисунке 2.5а показано, что суперпозиция периодического потенциала решетки, создаваемого неподвижными ионами, и потенциала клеточного эффекта дает одночастичный потенциал, фактически испытываемый ионом [46].

Предположим, что ион в узле А термически активирован и перепрыгивает в свободный соседний узел В, преодолевая энергетический барьер высотой Δ ,

как показано на рисунке 2.5а. После такого прыжка вперед можно представить два конкурирующих процесса релаксации:

- 1) Ион может перепрыгнуть обратно в А, преодолев энергетический барьер δ , меньший, чем Δ . В таком случае будет выполнена коррелированная последовательность прыжков вперед-назад.
- 2) Окружающее ионное облако за счет прыжкового движения отдельных ионов перестраивается по отношению к вновь занятому участку В, что приводит к смещению потенциала клетки в сторону В, где формируется новый абсолютный потенциальный минимум. В этом случае первоначальный переход вперед оказывается успешным.

Проследим более детально за тем как будет изменяться одночастичный потенциал иона, перепрыгнувшего в свободный соседний узел В, со временем. Обратимся к рисунку 2.5б: поскольку ион перескочив в новое положение, оставляет “дырку” на своем старом положении, кулоновское взаимодействие хочет вернуть его обратно. Однако с течением времени, в новом положении окружающие ионы перестраиваются и экранируют действие кулоновского поля от дырки, в следствии чего высота обратного барьера δ увеличивается по мере того, как ион остается в точке В, становясь $\delta_{AB}(t)$. Следовательно, увеличивается время обратного прыжкового процесса, и результирующие спектры, создают впечатление, будто существует «распределение времен релаксации».

Прыжок иона назад можно описать затухающим отрицательным вкладом в автокорреляционную функцию скорость – скорость. В уравнении (2.) этот вклад будет связан с релаксационной функцией $\dot{\Psi}(t)$. Если ион совершает прыжок «вперед» в нулевой момент времени, то с вероятностью $\sim \Psi(t)$ коррелированный прыжок назад не произойдет до момента времени t . Скорость прыжка между минимумами может быть определена как $\Gamma(t)$

$$-\frac{d\Psi(t)}{dt} = \Gamma(t)\Psi(t), \quad (2.50)$$

Если пренебречь кулоновскими взаимодействиями, то скорость прыжков становится независимой от времени величиной Γ_0 , в таком случае мы получим простейшую модель Дебаевской релаксации:

$$-\frac{d\Psi(t)}{dt} = \Gamma_0\Psi(t) \Rightarrow \Psi_D(t) = e^{-\Gamma_0 t}. \quad (2.51)$$

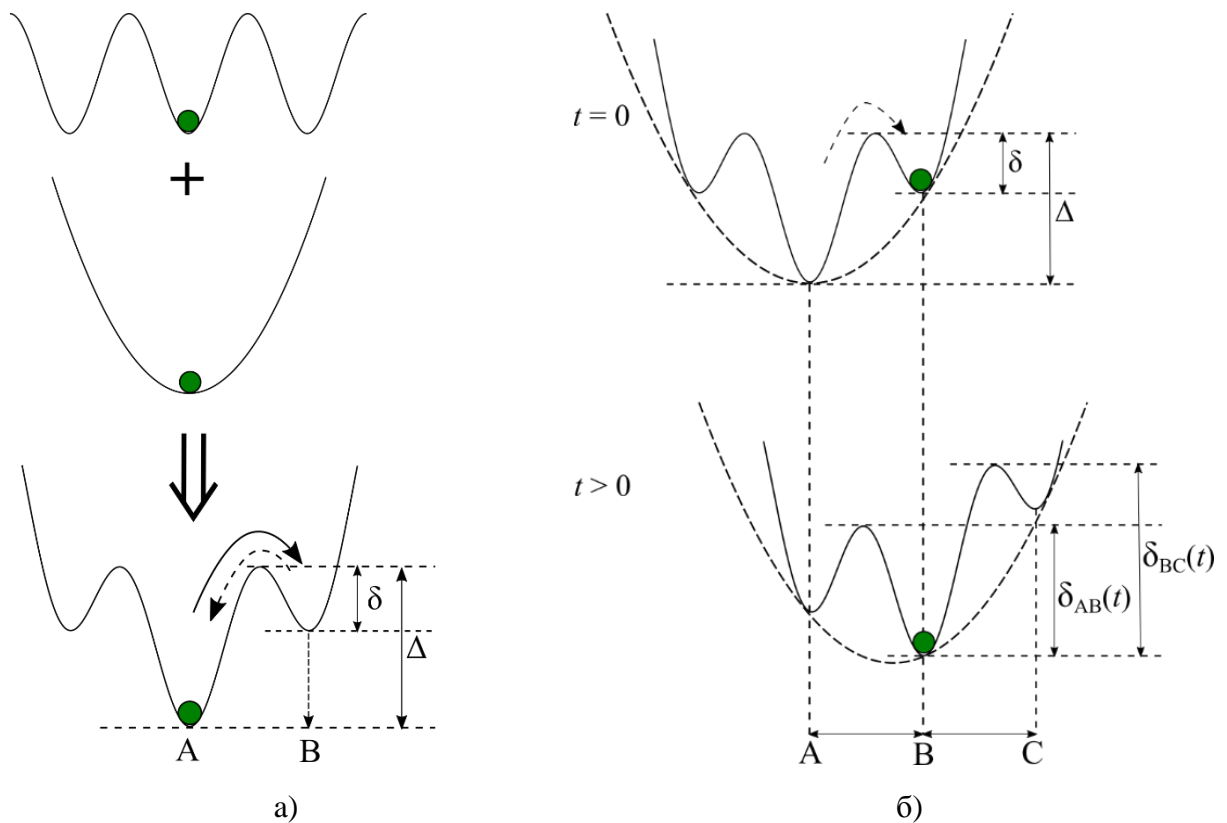


Рис. 2.5. а) Схематическое изображение суперпозиции периодического потенциала решетки, создаваемого неподвижными ионами, и потенциала клеточного эффекта. На нижнем рисунке стрелками показаны конкурирующие процессы релаксации. б) Развитие одночастичного потенциала со временем после прыжка иона в свободный узел. На верхнем рисунке “дырка” обозначена как пустой кружочек.

2.3. Вероятностная модель

По мнению, сложившемуся к настоящему времени, причина недебаевского поведения диэлектрического отклика заключается в неупорядоченности изучаемых систем. Это приводит к стохастической

микроскопической динамике, которая является общим механизмом наблюдаемого релаксационного поведения сложных систем. Поэтому необходим такой математический аппарат, который может быть применен к исследованию аномальной динамики сложных систем в целом. В данном параграфе мы опишем подход, основанный на предельных теоремах теории вероятностей, который был описан в работе [47].

Пусть реакции системы на внешнее возмущение описывается функцией релаксации $\Psi(t)$ и удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\Psi(t)}{dt} = -r(t)\Psi(t), \quad (2.52)$$

где $r(t) \geq 0$ – вероятность перехода за единицу времени.

Если $\Psi(t)$ – функция релаксации

$$\Psi(t) = \int_0^t P(\theta) \tilde{\theta} \exp(-\int_0^\theta r(t) dt) dt$$

$$P(\theta) = \int_0^\theta \dots \quad \cup \langle \mathbb{V} \rangle \neq \neq \neq$$

$$\begin{aligned} & 1 - \int_0^\theta r(t) dt = \exp(-\int_0^\theta r(t) dt) \\ & \dots \end{aligned}$$

$$P(\theta_i \geq t | \beta_i = b) = e^{-bt}, \quad t \geq 0, b > 0 \wedge \quad \cup \langle \mathbb{V} \rangle \neq \neq \neq$$

$$\dots$$

$$f_{\beta_i}(b) = \delta(b - b_0) \quad \forall$$

$$\tilde{\beta} = \lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{\beta}_N \quad \forall$$

$$N \approx 10^5 \div 10^6$$

$$\tilde{\beta}_N$$

$$\Psi(t) = P \tilde{\theta} \geq t = \left\langle e^{-\tilde{\beta}t} \right\rangle = \int_0^{\infty} e^{-bt} f_{\tilde{\beta}}(b) db \quad \forall$$

$$A_N = N^{1/\alpha} \quad 0 < \alpha < 1$$

$$\Psi(t) = \exp -(At)^\alpha \quad \forall$$

$$A = \tau_{www}^{-1} \neq$$

Таким образом, в рамках вероятностного подхода анализ релаксационных процессов в сложных системах осуществляется без прямого учета локальных взаимодействий, точных связей между объектами, их взаимодействий на различных дистанциях и эффективности переноса.

частотах что и $\sigma_{hop}^*(\omega)$ не имеет предельного значения, так как описывает спектр во всем временном масштабе.

Введем следующие обозначения:

$$\frac{6k_B T \sigma_\infty}{nq^2} = 6D = 6\Gamma_0 \lambda^2, \quad (3.64)$$

где Γ_0 - частота начального прыжка, λ - средняя длина прыжка. Тогда

$$\Psi(t) = \frac{nq^2}{6T\sigma_\infty} \frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{6\Gamma_0 \lambda^2} \frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle \Rightarrow \langle r^2(t) \rangle = 6\Gamma_0 \lambda^2 \int_0^t \Psi(t') dt'. \quad (3.65)$$

Введем следующие обозначения:

$$\Gamma = \Gamma(t)$$

Введем следующие обозначения:

$$\Gamma = \frac{N_t}{t} \wedge \quad \cup \nabla \vee \updownarrow$$

Введем следующие обозначения:

$$\forall \Delta \square \blacktriangle j \tau_i (i=1,2,\dots)$$

Введем следующие обозначения:

$$\neq \diamond \square \circ \square \square \blacktriangle \circ j \diamond \square \blacktriangle j \square \square \diamond \diamond \diamond \varepsilon \nabla \diamond \blacktriangle \square \square \square \circ \square \diamond \bullet \bullet \square \diamond \bullet D \diamond \bullet \bullet \Delta \diamond \square \circ \square \square \square \blacktriangle \circ j$$

$$\diamond \varepsilon \bullet \bullet \square \circ \Delta \star \square \circ \diamond \varepsilon \bullet \bullet \square \diamond \bullet \bullet \circ \diamond \circ |R_i|$$

$$\bullet \diamond \square \square \diamond \diamond \diamond \diamond \square \blacktriangle \square \square \diamond \diamond \bullet \geq \wedge \bullet \blacktriangle \square \varepsilon \square D \square \circ D \pi \square \square D \diamond \diamond \bullet \bullet \bullet \blacktriangle \circ j \diamond \varepsilon \bullet \bullet \wedge \bullet \bullet \diamond \square \bullet \bullet \square$$

$$\diamond \square \square \square \diamond \square \square \square \square \diamond \diamond \varepsilon \bullet \bullet \square \circ \Delta \star \square \circ \diamond \varepsilon \bullet \bullet \square \circ \bullet \bullet \diamond \bullet \bullet \diamond \bullet \bullet \cup \square \circ \Delta \star \square \circ \diamond \varepsilon \bullet \bullet \square \square \tau_i$$

$$\updownarrow \vee 1 \diamond \square \square \square \square \circ \Delta \star \square \circ \diamond \varepsilon \bullet \bullet \square \diamond \diamond \diamond \diamond \bullet \diamond \blacktriangle \square \square \square \circ \bullet \circ \neq \square \bullet \star \bullet \bullet \square \square \square \diamond$$

$$T_i = \sum_{i=1}^{N_i} \tau_i \vee \quad \cup \nabla \vee \updownarrow$$

$\langle r^2(t) \rangle \approx 6\lambda^2 \frac{(\Gamma_0 t)^{1-\beta}}{\Gamma(2-\beta)}$

$$\langle r^2(t) \rangle \approx 6\lambda^2 \frac{(\Gamma_0 t)^{1-\beta}}{\Gamma(2-\beta)}$$

$\sigma^*(\omega) = \sigma_{DC} + \frac{\sigma_{DC1} - \sigma_{DC}}{(1 + \omega_0 / i\omega)^\beta} + \sigma_{DC1} (\omega / \omega_1)^{\alpha_1}$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{DC} + \frac{\sigma_{DC1} - \sigma_{DC}}{(1 + \omega_0 / i\omega)^\beta} + \sigma_{DC1} (\omega / \omega_1)^{\alpha_1}$$

$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + (\sigma_{DC1} - \sigma_{DC}) \frac{\cos(\beta\phi)}{1 + \omega_0 / \omega^{2-\beta/2}} + \sigma_{DC1} (\omega / \omega_1)^{\alpha_1}$

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + (\sigma_{DC1} - \sigma_{DC}) \frac{\cos(\beta\phi)}{1 + \omega_0 / \omega^{2-\beta/2}} + \sigma_{DC1} (\omega / \omega_1)^{\alpha_1}$$

$$\phi = \arctan \omega_0 / \omega$$

$\omega \ll \omega_0$

$$\sigma'(\omega) \approx \sigma_{DC} + \sigma_{DC1} - \sigma_{DC} \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right) \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^\beta = \sigma_{DC} + \sigma_{DC} \left(\frac{\omega}{\omega_\sigma}\right)^\beta$$

$$\omega_\sigma = \omega_0 \left(\frac{\sigma_{DC1} - \sigma_{DC} \cos(\pi\beta/2)}{\sigma_{DC}} \right)^{-1/\beta}$$

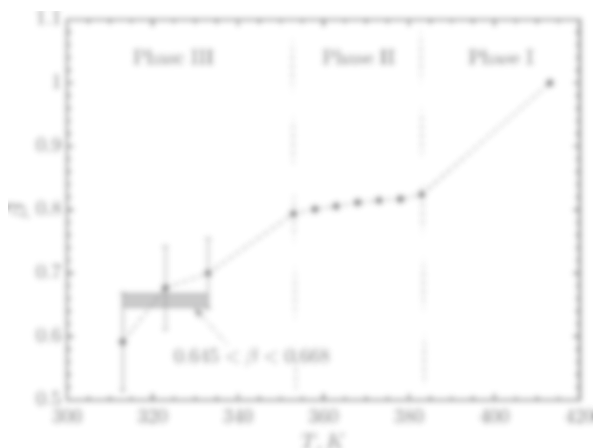
◇■▪■▲∇ Đ ●▲◆□■∧ ■■○◇●◆■ ■γ◇■□■▲★■□●∇ □■■j■■∇ ▪○D ■■○◇ε∇ ▼■○□◇
●●■▲□D ● Δ■□●★■■■▲□D ■■◇D▲◆◇■▲j ■■◆●●◆◆■□●D ◆◆□●○jε∇ ●◆◆■ ■●
■□▲■○○●▲ε U≤∧β⊕∇ μ■○◇●◆■ γ◇■□■▲★■□●∇ □■■j■◆■ ■■○◇ε∇ ▼■○■∇ ◆□
□◇□★■■■▲ ■■○◇●◆■ ■ ◆■◆■◆◆◆□▲D∇ σ_{DC1} ● σ_{DC}

∧ ●◆▲◆■D □◇●●■▲□D ◇■● Δ◆◇j★◇●● ▲◆◇■▲▲Δ■ε U□◆∇ ■□∇ ≠□⊗∇ ¥■● ■
◆□▲▲▲★◇◇ ●○●∇ ▲◆◇■▲▲■∇∧ ■ ▼■○■∇ xxx∧x⇒∧ ◆●○■□◇■D □■◆◆
■ ℚi ¥ ■ □◇j★□● ★■□▲●●■□▲■○○○△▲□D∧ □■▲■◆■□◇◆□▲j □●▲■◆ε ■ε■●□◇
■ □■□■▲∧ ◇γ▲◆◆Δ ■■○◇●◆■ ■◆◆■●◆◇□▲D∇ ●◆◆■ ●D ■■○◇ε∇ ▼■○□▲■◇
◆■▲□D ◆■○◇○∇ ⊠▲◆◇■■◆◆▲▲●▲◆◆Δ∧ ★▲◆●◆ε □◆◆★▲■ ■■◆◆◇■□■◆D▲◆◇□
▲jπ ◆◆□▲ ■■□■▲j□D ●●■ ◆●○■□◇◆◇○ □■◆◆◆∧ ▲■●●■ ◆◆◇□▲jπ ●●□▲■○
○○★■□◆○ ▼■○■∧ ■ ■○△○j▲▲■▲■ ★■□◆ ◆◆■○■▲○j β◇■□○○●■▲□D ●○◇■★◇●π <
∧≠∣∇

P●∇∇△○●D ◆◆□●○jε∇ ●◆◆■ ■●●□▲■○○●★■□◆○ ▼■○■ ◆□■□■▲◆◆ ■■■
◇□○◇ ■■◆◆●▲●▲◆◆Δ∧ ★▲◆◇■◇■ε●■ ■◇◆◆■ ●○●●□▲■○○●★■□◆○ D★○○●∧ ■
◇□○ ◆□■○△▲□D ◇■□◆◆◇□■◆◆■◆◇ε○ ◆◆◆●▲○jε∇ ○■D■∧ ●◆◆ε○ ◆■■
◆●▲●●■★▲Δ ■▲△□◆◇■ ◆◇◆◆■ ■γ▲Δ D★○○△∧ ★▲◆◇□△□○■■○■■▲ ◆▲■◆■▲○j
◇ε■ ■◇◆◆∧■◆◆◆ε■ ◆■■○D◆●●∇ Đ ●●●○ ◆●○■□◇◆◇○ □■◆◆◆◇■ ◆■ ◆■ε∇
■■◆◆◇■∇ U■ε■◆●● ★■□▲◆▲ε⊕∧ ●◆ε □◆■□★■π▲ ■■●○◇●■ ■△◆◆◆■□◆○○○▲○○
∧ □∇◆■◆◆■◆◆◇◆○ ●○◆■▲●π■∇ ●◆◆■∧ ★▲◆◇□△□○■■○■■π▲ ■○□◇■□π ◇■
◆◆●◆◆□▲○ ◇■ ■ε■◆●∇ ★■□▲▲▲∇∇ ¥■● ■■○△★◇●●○○▲●● ◆◆□●○jε∇ ●◆◆
●●■▲■□∧ ◆◇ ◆■γ▲◆◆ ▲■●■◆○◆◆●◆◆ ◆□■○◆■◆◇■□ ◇■□◆◆◇□■◆◆■◆◆
□◇○■D■∧ ●◆◆ε○ ○■▲◆◇●■★○■▲●●●○■□★▲◇■ε●■ ■▲△□◆◇●◆◆■∧ ▲■
●●○■□★▲◇■□■▲◆○●●◆■▲●π■∇ ●◆◆■∇ ¥■□○■□■◆ε○ ◆∇■◇○◆∧ □◆◆
◆○□▲◆◆ε∧ ◆□D□D■▲ ◆■□π■■◆◆◆◆■□○◇◆◆◆◆□▲∧ □■▲□○□
▲◆◆ε●◆□D□D■▲ ◆■□△▲□▲■□ ■ε■●○◇ε∇ ◆▲■◆■▲○jε∇ ■◆◆∧ ■◆●
◆◆ε∇ ◆■■○D◆●●∇ I◆◆◇■▲△■ε■ ○■●□◆◆□▲●◆■◆◆■▲◆■ σ_{DC} ● σ_{DC1}
U□◆∇ ■□∇ ≠∇≠□⊕∧ ▲■●●■□■★◆◆□■○◇◆ ●○◆◇Dπ▲□D ◇■●◇■∇◆■◆◆●●▲
▼■○■◆●∧ ◇■●★◆ □▲◆◇j★◇●● ▲◆◆◇■▲▲ε■ ■○◆■∇ ■□◇■□●● σ_{DC1} ≠ σ_{DC}
△◆◇j★■▲□D∧ ★▲◆▲■●○■◆◆■▲◆◇□△◆◇j★◇●●●◆◆◆★■□◆○ □▲■◆□◇◇
◆□▲●□□▲◆ε●∧ ●●■□■▲■□∧ ◆◆■□○◇●●■□■◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆ x∇



Рис. 3.2. Результаты процедуры численной подгонки экспериментальных спектров проводимости (символы) ОИПК [P_{1,2,2,4}][PF₆] в твердотельных фазах I-III с помощью модели (3.80) (сплошные линии).



а)



б)

Рис. 3.3. Температурные зависимости параметров модели (18), показателя β (а) и проводимостей постоянного тока σ_{DC} и σ_{DC1} , также в 3 фазе на рисунке изображена численная ошибка подгонки(б), полученные в результате численной подгонки экспериментальных спектров проводимости ОИПК [P_{1,2,2,4}][PF₆] в твердотельных фазах I-III.

$\Psi(t) = E_{\alpha}[-x \cdot (\Gamma_0 t)^{\alpha}] \wedge \square \square$
 $x = T_t(\tau_t = 1) / t$
 $\Psi(t) = \frac{\sin(\pi\beta)}{\pi} \int_0^1 E_{\alpha}[-x(\Gamma_0 t)^{\alpha}] x^{\beta-1} (1-x)^{-\beta} dx = E_{\alpha,1}^{\beta}[-(\Gamma_0 t)^{\alpha}] \sim_{t \gg \Gamma_0^{-1}} t^{-\alpha\beta} \wedge \cup \nabla \text{VIII} \uplus$

$\alpha < 1/\beta$

$\langle r^2(t) \rangle = 6\Gamma_0 \lambda^2 \int_0^t \Psi(t') dt' = 6\Gamma_0 \lambda^2 t E_{\alpha,2}^{\beta}[-(\Gamma_0 t)^{\alpha}] \approx_{\Gamma_0 t \gg 1} 6\lambda^2 \frac{(\Gamma_0 t)^{1-\alpha\beta}}{\Gamma(2-\alpha\beta)} \vee \cup \nabla \text{VIII} \uplus$

$\sigma^*(\omega) = \sigma_{\infty} i\omega \tilde{\Psi}(i\omega) = \frac{\sigma_{\infty}}{(1 + (i\omega / \Gamma_0)^{-\alpha})^{\beta}} \vee \cup \nabla \text{VI} \triangleleft \uplus$

$\sigma^*(\omega) = \sigma_{DC} + \frac{\sigma_{DC1} - \sigma_{DC}}{1 + (\omega_0 / i\omega)^{\alpha}} + \sigma_{DC1} (\omega / \omega_1)^{\alpha_1} \cup \nabla \text{VI} \trianglelefteq \uplus$

$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \frac{(\sigma_{DC1} - \sigma_{DC}) \cos(\beta\phi)}{1 + 2 \omega_0 / \omega^{\alpha} \cos(\pi\alpha / 2) + \omega_0 / \omega^{2\alpha - \beta/2}} + \sigma_{DC1} (\omega / \omega_1)^{\alpha_1} \cup \nabla \text{VI} \triangleleft \uplus$

$\phi = \arctan\left(\frac{\sin(\pi\alpha / 2)}{1 + \omega_0 / \omega^{\alpha} \cos(\pi\alpha / 2)}\right)$

$$\sigma'(\omega) \approx \begin{cases} \sigma_{DC} + \sigma_{DC1} - \sigma_{DC} \cos \pi\alpha\beta / 2 (\omega / \omega_0)^{\alpha\beta}, & \omega \ll \omega_0, \\ \sigma_{DC1} + \sigma_{DC1} (\omega / \omega_1)^{\alpha_1}, & \omega \gg \omega_0. \end{cases} \quad \text{UAVIAW}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная выпускная квалификационная работа была посвящена построению аналитической модели ионной проводимости в твердотельных фазах органических ионных пластичных кристаллов, базирующейся на выраженной динамической гетерогенности. Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом:

1. Изучены и описаны основные свойства пластичных кристаллов, даны их характеристики, классификация, приведены примеры применения в электрохимических устройствах.
2. Изучены основные подходы в теории проводимости неупорядоченных конденсированных сред.

3. Проведен анализ экспериментальных спектров проводимости, полученных методом широкополосной диэлектрической спектроскопии, данных ЯМР и молекулярного моделирования о структурных-динамических и транспортных свойства органического ионного пластического кристалла $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$.

4. Разработана модель ионной динамики в ОИПК, объясняющая резкое подавление проводимости в твердотельных фазах органического ионного пластического кристалла $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$ в области АС режима. Согласно данной модели присутствие кристаллитов ограничивает диффузию мобильных ионов в неупорядоченных компонентах ОИПК, которыми, к примеру, могут быть жидкоподобные зернограничные фазы. Приблизившись к границе с кристаллической фазой подвижные ионы могут частично отражаться от них, а частично проникать в кристаллиты и далее диффундировать в них посредством точечных вакантных дефектов. Диффузия в кристаллической фазе также дает вклад в проводимость, но, по-видимому, существенно меньший по сравнению с диффузией в неупорядоченной фазе. Присутствие границ с кристаллической компонентой существенно изменяет динамику подвижных ионов в зернограничной фазе. Предлагаемая модель ионной проводимости может быть применена и к другим пластическим кристаллам, поскольку базируется на достаточно общих положениях.

5. Базируясь на разработанной модели и используя стохастические инструменты описания ионной динамики, получено аналитическое выражение для комплексной проводимости, отлично согласующееся с экспериментом. Полученное выражение для частотной зависимости проводимости содержит параметры, имеющие ясное физическое толкование.

Полученные результаты позволяют сделать следующий основной вывод. Причиной подавления динамической проводимости в области частот АС-DC кроссовера является динамическая неоднородность твердотельных фаз ОИПК, проявляющаяся в существовании неупорядоченных жидкоподобных межзеренных границ между кристаллитами. Межзеренные границы являются

основным каналом ионной проводимости в ОИПК, а кристаллиты существенно ограничивают ионный транспорт, в результате появляется дополнительное подавление динамической проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timmermans, J. Plastic crystals: A historical review / J. Timmermans // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1961. — Vol. 18, №. 1. — P. 1-8.
2. Sherwood, J. N. The Plastically Crystalline State: Orientationally Disordered Crystals / J. N. Sherwood. — Chichester [Eng.], New York : John Wiley & Sons, 1979. — ISBN 0471997153.
3. Ionic Liquids and Organic Ionic Plastic Crystals: Advanced Electrolytes for Safer High Performance Sodium Energy Storage Technologies / A. Basile, M. Hilder, F. Makhlooghiazad, [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2018. — Vol. 8, №. 17. — P. 1703491.

4. Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics / S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, [et al.] // *Angew Chem Int Ed Engl.* — 2007. — Vol. 46. — P. 4832–4887.
5. 1,2,4-Triazolium perfluorobutanesulfonate as an archetypal pure protic organic ionic plastic crystal electrolyte for all-solid-state fuel cells / J. Luo, A. Jensen, N. Brooks, [et al.] // *Energy & Environmental Science.* — 2015. — Vol. 8. — P. 1276-1291.
6. Metal- like Ductility in Organic Plastic Crystals: Role of Molecular Shape and Dihydrogen Bonding Interactions in Aminoboranes / A. Mondal, B. Bhattacharya, S. Das [et al.] // *Angewandte Chemie.* — 2020. — Vol. 132, №. 27. — P. 11064-11073.
7. Structure and transport properties of a plastic crystal ion conductor: diethyl (methyl)(isobutyl) phosphonium hexafluorophosphate / J. Jin, K. Nairn, M. Forsyth, [et al.] // *Journal of the American Chemical Society.* — 2012. — Vol. 134. — P. 9688-9697.
8. Colossal barocaloric effects near room temperature in plastic crystals of neopentylglycol / P. Lloveras, A. Aznar, M. Barrio, P. Negrier, [et al.] // *Nature Communications.* — 2019. — Vol. 10, №. 1. — P. 1803.
9. Structural studies of ambient temperature plastic crystal ion conductors / D. R. MacFarlane , P. Meakin, N. Amini, M. Forsyth // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2001. — Vol. 13, №. 36. — P. 8257-8267.
10. Ionic liquids and organic ionic plastic crystals utilizing small phosphonium cations / V. Armel, D. Velayutham, J. Sun [et al.] // *Journal of Materials Chemistry.* — 2011. — Vol. 21, №. 21. — P. 7640.
11. Mixed Phase Solid- State Plastic Crystal Electrolytes Based on a Phosphonium Cation for Sodium Devices / F. Makhlooghiyazad, D. Gunzelmann, M. Hilder [et al.]// *Advanced Energy Materials.* — 2016. — Vol. 7, №. 2. — P. 1601272.
12. Ternary lithium-salt organic ionic plastic crystal polymer composite electrolytes for high voltage, all-solid-state batteries / Y. Zhou, X. Wang, H. Zhu [et al.] // *Energy Storage Materials.* — 2018. — Vol. 15. — P. 407-414.

13. Sodium Energy Storage: Ionic Liquids and Organic Ionic Plastic Crystals: Advanced Electrolytes for Safer High Performance Sodium Energy Storage Technologies / A. Basile, M. Hilder, F. Makhlooghiyazad [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2018. — Vol. 8, №. 17. — P. 1703491.
14. Batteries: Organic Ionic Plastic Crystal- Based Composite Electrolyte with Surface Enhanced Ion Transport and Its Use in All- Solid- State Lithium Batteries (Adv. Mater. Technol. 7/2017) / X. Wang, H. Zhu, G. W. Greene [et al.] // *Advanced Materials Technologies*. — 2017. — Vol. 2, №. 7. — P. 1700046.
15. Highly Efficient Plastic Crystal Ionic Conductors for Solid-state Dye-sensitized Solar Cells / D. Hwang, D. Y. Kim, S. M. Jo [et al.] // *Scientific Reports*. — 2013. — Vol. 3, №. 1. — P. 3520.
16. Pringle, J. M. Electrodeposited PEDOT-on-plastic cathodes for dye-sensitized solar cells / J. M. Pringle, V. Armel, D. R. MacFarlane // *Chemical Communications*. — 2010. — Vol. 46, №. 29. — P. 5367-5369.
17. Ishida, H. ¹H NMR Studies on the Reorientational Motions of Cations in Four Solid Phases of Methylammonium Iodide and the Self-Diffusion of Ions in Its Highest-Temperature Solid Phase / H. Ishida, R. Ikeda, D. Nakamura // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 1986. — Vol. 59, №. 3. — P. 915-924.
18. Tanabe, T. Novel ionic plastic phase of [(CH₃)₄N]SCN obtainable above 455 K studied by proton magnetic resonance, electrical conductivity and thermal measurements / T. Tanabe, D. Nakamura, R. Ikeda // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. — 1991. — Vol. 87, №. 7. — P. 987-990.
19. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes / H. Zhu, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, M. Forsyth // *Trends in Chemistry*. — 2019. — Vol. 1, №. 1. — P. 126-140.
20. Atomistic simulation of structure and dynamics of the plastic crystal diethyl(methyl)(isobutyl)phosphonium hexafluorophosphate / F. Chen, L. Jin, S. L. de, J. M. Pringle [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 138, №. 24. — P. 244503.

21. New insights into ordering and dynamics in organic ionic plastic crystal electrolytes / M. Forsyth, F. Chen, L. A. O'Dell, K. Romanenko // *Solid State Ionics*. — 2016. — Vol. 288. — P. 160-166.
22. New insights into the thermal behaviour of organic ionic plastic crystals: magnetic resonance imaging of polycrystalline morphology alterations induced by solid–solid phase transitions / K. Romanenko , J. M. Pringle, L. A. O'Dell, M. Forsyth // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 17, №. 29. — P. 18991-19000.
23. Anisotropic MRI Contrast Reveals Enhanced Ionic Transport in Plastic Crystals / K. Romanenko , L. Jin, L. A. Madsen [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2014. — Vol. 136, №. 44. — P. 15638-15645.
24. MacFarlane, D. R. Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries / D. R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth // *Nature*. — 1999. — Vol. 402, №. 6763. — P. 792-794.
25. Conduction in ionic organic plastic crystals: The role of defects / J. Huang, A. Hill, M. Forsyth [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2006. — Vol. 177, №. 26-32. — P. 2569-2573.
26. An Alternative Ionic Conductivity Mechanism for Plastic Crystalline Salt–Lithium Salt Electrolyte Mixtures / W. A. Henderson, D. M. Seo, Q. Zhou [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2012. — Vol. 2, №. 11. — P. 1343-1350.
27. Effect of secondary phase on thermal behaviour and solid-state ion conduction in lithium doped N-ethyl-N-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate organic ionic plastic crystal / N. Iranipour, D. J. Gunzelmann, A. J. Seeber [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2017. — Vol. 5, №. 47. — P. 24909-24919.
28. Toward High- Energy- Density Lithium Metal Batteries: Opportunities and Challenges for Solid Organic Electrolytes / X. Wang, R. Kerr, F. Chen [et al.] // *Advanced Materials*. — 2020. — Vol. 32, №. 18. — P. 1905219.
29. Strongly Correlated Ion Dynamics in Plastic Ionic Crystals and Polymerized Ionic Liquids / I. Popov, K. Biernacka, H. Zhu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2020. — Vol. 124, №. 33. — P. 17889-17896.

30. Collective Ion Dynamics in Ionic Plastic Crystals: The Origin of Conductivity Suppression / I. Popov, H. Zhu, A. Khamzin [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2023. — Vol. 127, №. 32. — P. 15918-15927.
31. Ngai, K. L. Relaxation and diffusion in complex systems / K. L. Ngai. — New York: Springer, 2011. — ISBN 9781441976482.
32. Havriliak, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers / S. Havriliak, S. Negami // *Polymer*. — 1967. — Vol. 8. — P. 161-210.
33. Cole, K. S. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics / K. S. Cole, R. H. Cole // *The Journal of Chemical Physics*. — 1941. — Vol. 9, №. 4. — P. 341-351.
34. Davidson, D. W. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol / D. W. Davidson, R. H. Cole // *The Journal of Chemical Physics*. — 1951. — Vol. 19, №. 12. — P. 1484-1490.
35. Böttcher, F. C. J. Theory of electric polarization / C. J. F. Böttcher — Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co., 1973. — ISBN 0444410198.
36. Kremer, F. Broadband Dielectric Spectroscopy / F. Kremer, A. Schönhals. — Berlin: Springer, 2002.
37. Kubo, R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems / R. Kubo // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1957. — Vol. 12, №. 6. — P. 570-586.
38. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика / Д.Н. Зубарев. — М.: Изд. Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1971. — 415 с.
39. Taylor, H. E. The dielectric relaxation spectrum of glass / H. E. Taylor // *Transactions of the Faraday Society*. — 1956. — Vol. 52. — P. 873.
40. Jonscher, A. K. The ‘universal’ dielectric response / A. K. Jonscher // *Nature*. — 1977. — Vol. 267, №. 5613. — P. 673-679.
41. Lee, W. K. Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality / W. K. Lee, J. F. Liu, A. S. Nowick // *Physical Review Letters*. — 1991. — Vol. 67, №. 12. — P. 1559-1561.

42. Nowick, A. Nature of the ac conductivity of ionically conducting crystals and glasses / A. Nowick, B. Lim, A. Vaysleyb // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1994. — Vol. 172-174. — P. 1243-1251.
43. Lu, X. Low temperature A.C. conductivity of oxide glasses / X. Lu, H. Jain // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1994. — Vol. 55, №. 12. — P. 1433-1443.
44. Ngai, K. Leon, C. decay, near constant loss, and crossover to cooperative ion motion in ionic conductors: Insight from experimental data / K. L. Ngai, C. Leon // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, №. 6. — P. 064308-1.
45. Funke, K. Jump relaxation in solid ionic conductors / K. Funke // *Solid State Ionics*. — 1988. — Vol. 28. — P. 100-107.
46. Funke, K. Jump relaxation in solid electrolytes / K. Funke // *Progress in Solid State Chemistry*. — 1993. — Vol. 22, №. 2. — P. 111-195.
47. Stanislavsky, A. Stochastic tools hidden behind the empirical dielectric relaxation laws / A. Stanislavsky, K. Weron // *Reports on Progress in Physics*. — 2017. — Vol. 80, №. 3. — P. 036001.
48. Учайкин В. В. Метод дробных производных / В. В. Учайкин –Ульяновск: Издательство «Артишок», 2008. – 512 с.
49. Feller, W. An introduction to probability theory and its applications, Volume 2 (Vol. 81). John Wiley & Sons, 1991.
50. Godrèche, C. Statistics of the Occupation Time of Renewal Processes / C. Godrèche, J.M. Luck // *Journal of Statistical Physics*. — 2001. — Vol. 104. — P. 489-524.
51. Bauer, M. Statistics of Persistent Events in the Binomial Random Walk: Will the Drunken Sailor Hit the Sober Man? / M. Bauer, C. Godrèche, J. M. Luck // *Journal of Statistical Physics*. — 1999. — Vol. 96, №. 5. — P.963-1019.
52. Haubold, H. J. Mittag-Leffler Functions and Their Applications / H.J. Haubold, A. M. Mathai, R. K. Saxena // *Journal of Applied Mathematics*. — 2011. — Vol. 2011, №. 1-51. — P. 298628

53. Gorenflo, R.; Kilbas, A. A.; Mainardi, F.; Rogosin, S. V. Mittag-Leffler functions, related topics and applications (p. 540). Berlin/Heidelberg, Germany: Springer, 2020.
54. Montroll, E. W. Random Walks on Lattices. II / E. W. Montroll, G. H. WeNё // Journal of Mathematical Physics. — 1965. — Vol.6, №. 2. — P. 167–181.
55. Khamzin, A. A. Ion Trapping Model of the Ac Conductivity in Disordered Solids / A. A. Khamzin, A. S. Nikitin // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2017. — Vol. 34, №. 4. — P. 045201.
56. Khamzin, A. A. Multiple-Trapping Model of Dielectric Relaxation of the Ice Ih / A. A. Khamzin, R. R. Nigmatullin // The Journal of Chemical Physics. — 2017. — Vol. 147, №. 20. — P. 204502.