

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОФАЗНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Семенов Андрій Костянтинович

Науковий керівник: к.ф.-м.н., доц. М. Я. Сушко
Кафедра теоретичної фізики та астрономії
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Мета роботи та поставлені задачі

Мета роботи:

Побудова теорії ефективних електричних властивостей неупорядкованих дисперсних систем зі складною мікроструктурою (частинки та міжфазні шари).

Задачі:

- Розробити теорію електродинамічної гомогенізації неупорядкованих систем провідних частинок у рамках методу компактних груп (МКГ), для чого узагальнити та замкнути МКГ на випадок провідних частинок.
- Проаналізувати в рамках цього підходу ефективні електричні властивості неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка та протестувати теорію шляхом порівняння з даними числових симуляцій.
- Дослідити застосовність теорії до опису електричних властивостей твердих та полімерних композитних електродитів.
- Дослідити застосовність теорії до опису електричної перколяції в дисперсноподібних композитах.
- Виконати критичний аналіз диференціальної схеми обчислення ефективних електрофізичних параметрів гетерогенних систем.

- Sushko M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Cond. Matter. Phys. — 2013. — Vol. 16. — No. 1. — P. 13401.
- Semenov A. K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A. K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — No. 3. — P. 035045.
- Sushko M. Ya. A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes. / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // J. Mol. Liq. — 2019. — Vol. 279. — P. 677.
- Sushko M. Ya. Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Phys. Rev. E — 2019. — Vol. 100. — P. 052601.
- Семенов А. К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А. К. Семенов // Фізика аеродисперсних систем. – 2020. – Т. 58. – прийнято до друку.

Участь у міжнародних конференціях та семінарах

1. 4-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv (Ukraine), 2012.
2. 25-th International Conference: Disperse Systems, Odesa (Ukraine), 2012.
3. 5-th International Symposium: Methods and Applications of Computational Chemistry, Kharkiv (Ukraine), 2013.
4. 6-th International Conference PLMMP 2014, Kyiv (Ukraine), 2014.
5. 26-th International Conference: Disperse Systems, Odesa (Ukraine), 2014.
6. 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, Dnipropetrovsk (Ukraine), 2015.
7. 27-th International Conference: Disperse Systems, Odesa (Ukraine), 2016.
8. International conference: Development of innovation in the technical, physical and mathematical fields of sciences, Mykolayiv (Ukraine), 2016.
9. 8-th International Conference PLMMP 2018, Kyiv (Ukraine), 2018.
10. 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv (Ukraine), 2019.
11. 7-th International Conference: Nanotechnologies and Nanomaterials, Lviv (Ukraine), 2019.
12. 28-th International Conference: Disperse Systems, Odesa (Ukraine), 2019.

- Потреби створення неупорядкованих композитів із заданими характеристиками.
- Відсутність послідовних аналітичних послідовних багаточастинкових теорій дослідження електричних властивостей таких систем, що суттєво ускладнює їх розробку.

Об'єкт дослідження: неупорядковані дисперсні системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка.

Предмет дослідження: ефективні електрична провідність та діелектрична проникність.

Особливості поведінки провідності в досліджуваних системах:

- немонотонний характер поведінки провідності;
- перколяційний характер поведінки провідності.

Характер поведінки електричних параметрів: типові приклади

Тверді композитні та полімерні композитні електроліти

— Матриця: (полі)кристалічні галоїди металів (наприклад, літію, срібла, міді); полімери, що формують електродонорні зв'язки з різними неорганічними солями (наприклад, LiClO_4 , NaI , LiI , CuCl).

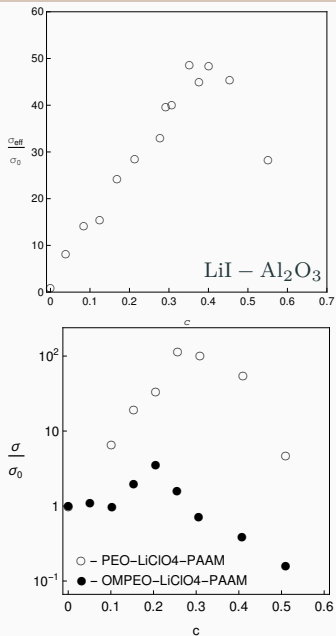
— Дисперсна фаза: неорганічні частинки (наприклад, Al_2O_3 , RbAg_4I_5 , TiO_2); глобули полімеру іншого сорту.

— Зростання провідності зумовлене формуванням навколо диспергованих частинок областей з відносно високою провідністю

$$\sigma_2 \gg \sigma_1, \sigma_0$$

та зміною електричних властивостей матриці.

— Спадання – зменшенням об'ємної частки високопровідних областей при високих концентраціях непровідних частинок.



Системи типу діелектрик–провідник

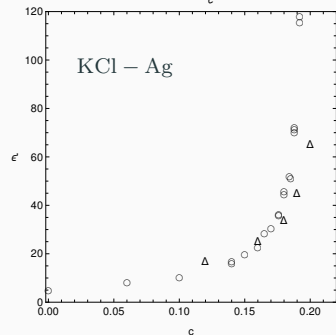
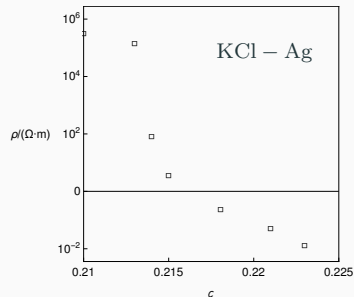
— Високопровідне ядро
(наприклад, Ag, Fe, Al), менш
провідна оболонка (наприклад, оксидні шари)
та непровідна матриця (наприклад, парафін,
пресований порошок іонних кристалів):

$$\sigma_1 \geq \sigma_2 > \sigma_0.$$

— Провідність композитів в залежності від
компонентів може зростати на 3-8 порядків
порівняно з провідністю чистої матриці.

— Різка зміна провідності пояснюється
перекриттям оболонок та/або безпосереднім
контактом провідних ядер частинок.

— Різка зміна проникності пояснюється
утворенням розвинутої сітки конденсаторів
в околі точки перколяційного переходу.



Досліджувана модель

Ключові проблеми теоретичного аналізу

— Моделювання мікроструктури системи при наявності в ній різних фізико-хімічних механізмів, відповідальних за:

- міжфазні ефекти: оксидні оболонки, утворення областей з високою концентрацією дефектів, подвійних електричних шарів тощо.
- матричні ефекти: зміна властивостей матриці внаслідок випадкового легування на етапі приготування зразків, аморфізація полімерної матриці диспергованими частинками та ін.

— Розробка послідовної процедури електродинамічної гомогенізації, яка б:

- була внутрішньо замкненою;
- урахувала багаточастинкові кореляційні та поляризаційні ефекти;
- обходила проблему невизначеності поняття індивідуальної поляризованості частинки зі складною морфологією.

Моделювання структури системи

Розглядаємо макроскопічно однорідні та ізотропні дисперсні системи частинок із морфологією тверде ядро–проникна оболонка.

Локальне значення діелектричної проникності:

$$\hat{\epsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\epsilon}_1, l < R_1 & l = \min_{1 \leq a \leq N} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a| \\ \hat{\epsilon}_2, R_1 < l < R_2 & R_1 = d/2 \\ \hat{\epsilon}_0, l > R_2 & R_2 = d(1 + \delta)/2 \end{cases}$$

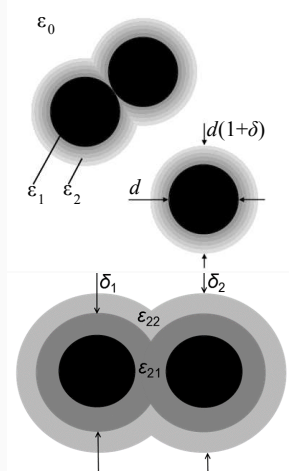
Узагальнення на випадок неоднорідних оболонок з домінуванням ближчих шарів над дальніми.

$$\hat{\epsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\epsilon}_1, & l < R_1, & l = \min_{1 \leq a \leq N} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a| \\ \hat{\epsilon}_{2,1}, & R_1 < l < R_{2,1}, \\ \hat{\epsilon}_{2,m}, & R_{2,m-1} < l < R_{2,m}, & 2 \leq m \leq M, \\ \hat{\epsilon}_0, & l > R_{2,M}. \end{cases}$$

Частота тестуючого поля ω достатньо мала, щоб можна було знехтувати діелектричними втратами, тоді структура комплексної діелектричної проникності має вигляд:

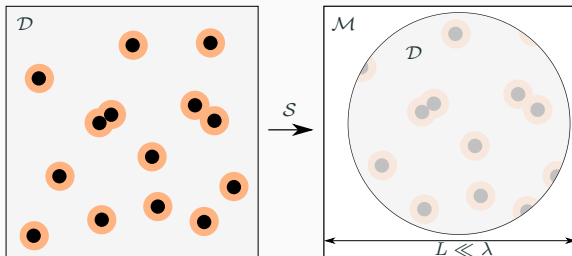
$$\hat{\epsilon} = \epsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega},$$

де ϵ – дійсна частина діелектричної проникності; σ – статична провідність.



Процедура знаходження ефективних електричних параметрів

Основні припущення та співвідношення



- Електричний відгук дисперсної системи \mathcal{D} еквівалентний відгуку допоміжної системи \mathcal{S} , утвореної диспергуванням компонентів \mathcal{D} в деяку однорідну матрицю \mathcal{M} з проникністю $\hat{\epsilon}_f$.
- \mathcal{S} – сукупність макроскопічних областей (компактних груп) з лінійними розмірами $L \ll \lambda$ в \mathcal{M} , які є фактично точками по відношенню до λ .
- Розподіл комплексної діелектричної проникності в \mathcal{S} :

$$\hat{\epsilon}(\mathbf{r}) = \hat{\epsilon}_f + \delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r}),$$

де $\delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ – внесок компактної групи, розташованої в точці \mathbf{r} .

- Ефективна $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ визначається із співвідношення

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \langle \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\epsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (1)$$

$\mathbf{J}(\mathbf{r})$ та $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ – локальні значення густини комплексних струму та поля.

Алгоритм обчислення $\mathbf{E}(\mathbf{r})$

- Рівняння поширення електромагнітного поля в неоднорідному середовищі:

$$\Delta \mathbf{E} + k_0^2 \hat{\epsilon}_f \mathbf{E} - \text{grad div} \mathbf{E} = -k_0^2 \delta \hat{\epsilon} \mathbf{E}, \quad (2)$$

де $k_0 = \omega/c$ – модуль хвильового вектора \mathbf{k}_0 у вакуумі.

- Еквівалентне інтегральне рівняння

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - \int_V d\mathbf{r}' T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) k_0^2 \delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}'), \quad (3)$$

де $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ та $\mathbf{k} = \hat{\epsilon}_f^{1/2} \mathbf{k}_0$ (з $\text{Im} \hat{\epsilon}_f^{1/2} \geq 0$) – поле та хвильовий вектор падаючої хвилі в \mathcal{M} ; $T(r)$ – пропагатор електричного поля.

- Підінтегральний пропагатор $T(r)$ замінюється розкладом на сингулярну та головну частини [W. Weiglhofer, Am. J. Phys. **57** (1989) 455]:

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{3k^2} \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}) e^{ikr} + \frac{1}{4\pi k^2} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) \\ &\times (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) e^{ikr} - \frac{1}{4\pi r} (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta) e^{ikr}, \quad e_\alpha = r_\alpha/|\mathbf{r}|. \end{aligned} \quad (4)$$

Знаходження $\hat{\epsilon}_f$ та загальне співвідношення для $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$

- Після переходу до квазістатичного наближення із урахуванням симетрії парних кореляційних функцій для розглядуваних систем отримуємо:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{3\hat{\epsilon}_f}{3\hat{\epsilon}_f + \delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r})} \right\rangle \mathbf{E}_0, \quad (5)$$

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i\frac{\omega}{4\pi} \hat{\epsilon}_f \left[1 + 2 \left\langle \frac{\delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r})}{3\hat{\epsilon}_f + \delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r})} \right\rangle \right] \mathbf{E}_0. \quad (6)$$

- З граничних умов для нормальних компонент електричного поля на поверхні розділу \mathcal{M} та \mathcal{D} :

$$\hat{\epsilon}_f \mathbf{E}_{0n} = \hat{\epsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_n. \quad (7)$$

За умови, що $\hat{\epsilon}_f \neq 0$, дістаємо:

$$\hat{\epsilon}_f = \hat{\epsilon}_{\text{eff}}, \quad (8)$$

що дає рівняння для знаходження $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$:

$$\boxed{\left\langle \frac{\delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r})}{3\hat{\epsilon}_{\text{eff}} + \delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r})} \right\rangle = 0.} \quad (9)$$

До цього місця структура частинок не використовується взагалі.

Моделювання $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$

Для випадку $\hat{\varepsilon}_2 = \text{const}$:

$$\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = [1 - \Pi_2(\mathbf{r})]\Delta\hat{\varepsilon}_0 + \Pi_1(\mathbf{r})\Delta\hat{\varepsilon}_1 + [\Pi_2(\mathbf{r}) - \Pi_1(\mathbf{r})]\Delta\hat{\varepsilon}_2,$$

де $\Delta\hat{\varepsilon}_q = \hat{\varepsilon}_q - \hat{\varepsilon}_f$ ($q = 0, 1, 2$),

та введено такі характеристичні функції:

- $\Pi_1(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^N \chi_a^{(1)}(\mathbf{r})$ – області,

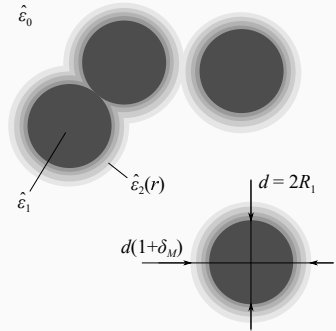
зайняті твердими ядрами ($\chi_a^{(1)}(\mathbf{r})$ – характеристична функція ядра a -ої частинки);

- $\Pi_2(\mathbf{r}) = 1 - \prod_{a=1}^N [1 - \chi_a^{(2)}(\mathbf{r})]$ – області,

зайнятої твердими ядрами разом з проникними оболонками ($\chi_a^{(2)}(\mathbf{r})$ – характеристична функція a -ої частинки (її ядра та оболонки)).

Для неоднорідних оболонок:

$$\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = [1 - \Pi_{2,M}(\mathbf{r})] \Delta\hat{\varepsilon}_0 + \Pi_1(\mathbf{r})\Delta\hat{\varepsilon}_1 + [\Pi_{2,1}(\mathbf{r}) - \Pi_1(\mathbf{r})] \Delta\hat{\varepsilon}_{2,1} + \sum_{m=2}^M [\Pi_{2,m}(\mathbf{r}) - \Pi_{2,m-1}(\mathbf{r})] \Delta\hat{\varepsilon}_{2,m}.$$



Основні результати

- Рівняння для $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ у випадку **однорідних оболонок**:

$$[1 - \phi(c, \delta)] \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + [\phi(c, \delta) - c] \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2} = 0, \quad (10)$$

де $c = \langle \Pi_1 \rangle$ – об'ємна концентрація ядер; $\phi = \langle \Pi_2 \rangle$ – об'ємна концентрація ядер з оболонками.

- Для **неоднорідних оболонок** після переходу до границі $M \rightarrow \infty$ ($\delta_M = \text{const}$):

$$[1 - \phi(c, \delta_M)] \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\hat{\varepsilon}_2(u) - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2(u)} du = 0 \quad (11)$$

- За умови, що $|\sigma_{\text{eff}} - \sigma_q| \gg (2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_q) \omega / 4\pi$ для всіх $q = 0, 1, 2$, рівняння для квазістатичної провідності мають вигляд:

$$[1 - \phi(c, \delta)] \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + [\phi(c, \delta) - c] \frac{\sigma_2 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2} = 0.$$

$$[1 - \phi(c, \delta_M)] \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u)} du = 0.$$

У статичному випадку цей результат є **строгим**.

Тестування моделі на результатах числових симуляцій

Тестування теорії на результатах симуляцій RRN

Симуляції: [M. Siekierski et al., *Electrochimica Acta* **50** (2005) 3796; J. New Mat. Electrochem. Systems **9** (2006) 375; J. Pow. Sour. **173** (2007) 748]

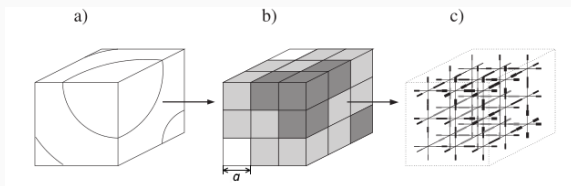


Рис. 1: Схематичне зображення алгоритму Random Resistor Network (RRN): а) модельна система типу ядро-оболонка; б) її апроксимація системою кубів; в) отримана тривимірна кубічна ґратка резисторів. (Рис. взято з [M. Siekierski, K. Nadara, J. Pow. Sour. **173** (2007) 748])

Концентрації ядер в системах а) та б) рівні: $c = c'$, тоді відповідні відносні товщини будуть зв'язані співвідношенням:

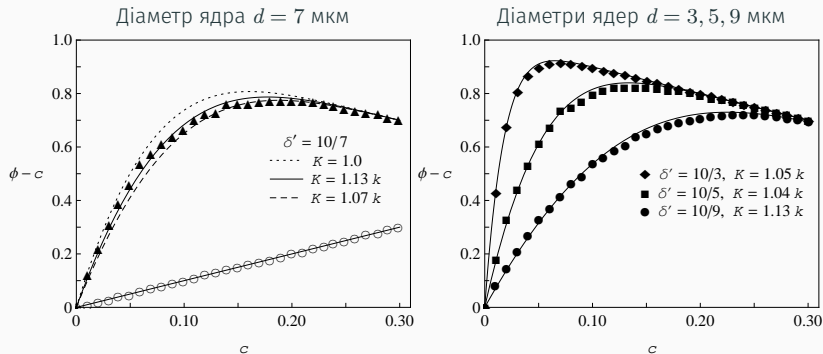
$$\delta = K\delta'$$

$$k \leq K \leq 1, \quad k = (\pi/6)^{1/3}$$

Тестування зв'язку геометричних параметрів моделей а) та б)

Об'ємні концентрації оболонок товщиною $t = 5$ мкм як функції c .

Симуляції: [M. Siekierski, K. Nadara, J. Pow. Sour. **173** (2007) 748]



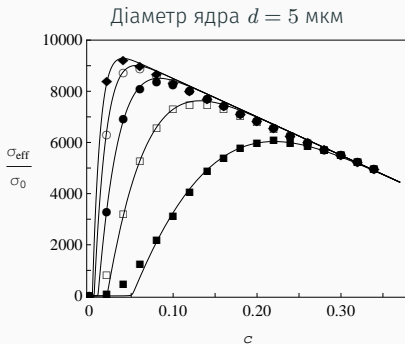
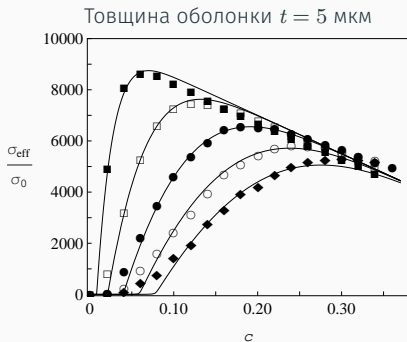
Для сферичних частинок ϕ знайдено статистичними методами в рамках суперпозиційного підходу Кірквуда, строгого на рівні третього вірального коефіцієнта [P. Rikvold, G. Stell, J. Coll. and Int. Sci. **108** (1985) 158]

$$\phi(c, \delta) = 1 - (1 - c) \exp \left[- \frac{((1 + \delta)^3 - 1)c}{1 - c} \right] \times \exp \left\{ - \frac{3(1 + \delta)^3 c^2}{2(1 - c)^3} \left[2 - \frac{3}{1 + \delta} + \frac{1}{(1 + \delta)^3} - \left(\frac{3}{1 + \delta} - \frac{6}{(1 + \delta)^2} + \frac{3}{(1 + \delta)^3} \right) c \right] \right\}.$$

Порівняння з числовими даними з провідності

Концентраційна залежність ефективної провідності при фіксованих t (зліва) та d (справа) з різними значеннями K .

Симуляції: [M. Siekierski, K. Nadara, Electrochimica Acta **50** (2005) 3796]



Середньоквадратична відносна похибка:

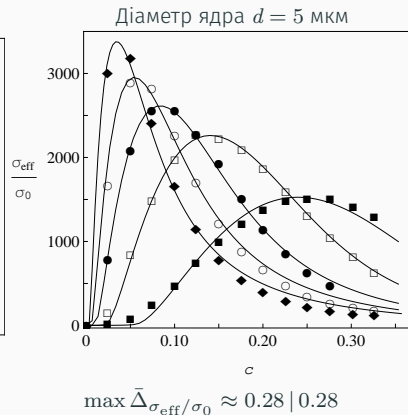
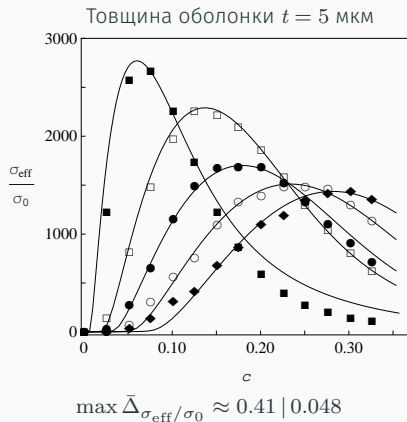
$$\bar{\Delta}_a = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{a_i - \tilde{a}_i}{a_i} \right)^2}$$

Експеримент	$\max \bar{\Delta}_{\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0}$
$t = 5$ мкм	0.40 0.048
$d = 5$ мкм	0.35 0.019

Тестування моделі для випадку неоднорідних оболонок

Концентраційна залежність ефективної провідності з різними значеннями K для гаусового профілю оболонок.

Симуляції: [M. Siekierski et al., J. New Mat. Electrochem. Systems 9 (2006) 375]

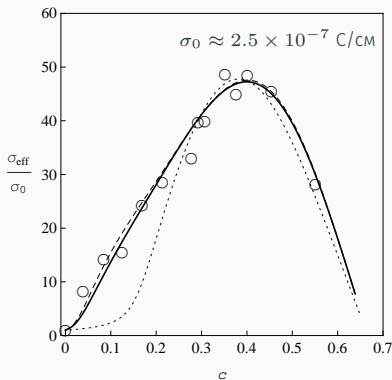


Застосування моделі до аналізу ефективної провідності композитних електролітів

Порівняння теорії з експериментальними даними – 1

Концентраційна залежність провідності систем LiI – Al₂O₃.

Експеримент: [C.C. Liang, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 1289]

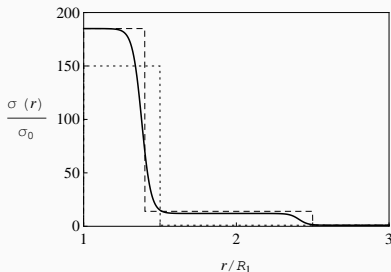


Точкова лінія – електрично однорідна оболонка.

Штрихована лінія – подвійна (ступінчата) оболонка.

Неперервна лінія – гладкий профіль провідності.

Одночастинковий профіль провідності



Концентраційна залежність провідності матриці σ_0^* :

$$(1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{\sigma_0^* - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0^*} =$$

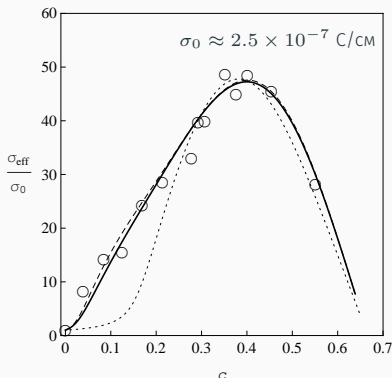
$$(1 - \phi(c, \delta_2)) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0}$$

$$+ (\phi(c, \delta_2) - \phi(c, \delta_1)) \frac{\sigma_{2,2} - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_{2,2}}$$

Порівняння теорії з експериментальними даними – 1

Концентраційна залежність провідності систем LiI – Al₂O₃.

Експеримент: [C.C. Liang, J. Electrochem. Soc., **120** (1973) 1289]

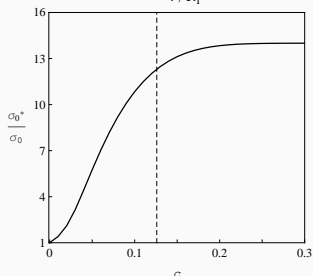
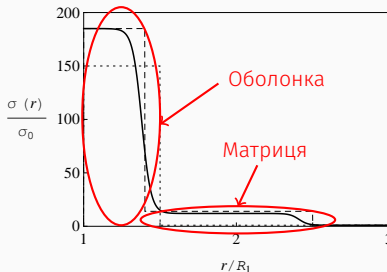


Точкова лінія – електрично однорідна оболонка.

Штрихована лінія – подвійна (ступінчата) оболонка.

Неперервна лінія – гладкий профіль провідності.

Одночастинковий профіль провідності

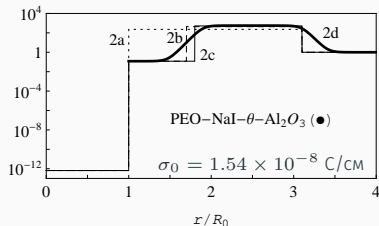
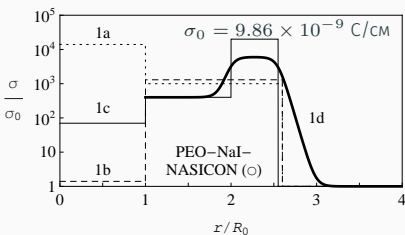
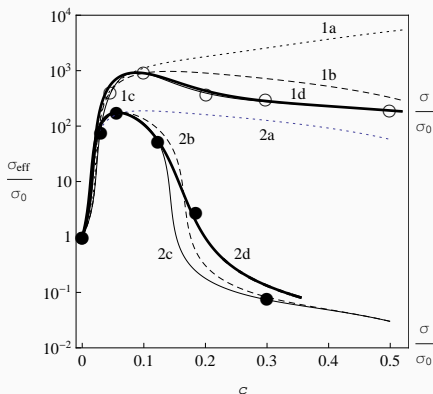


Порівняння теорії з експериментальними даними – 2

Ефективна провідність полімерних композитних електролітів
(PEO)NaI – NASICON та (PEO)NaI – $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$.

Експеримент: [W. Wiecek, M. Siekierski, J. Appl. Phys. **76** (1994) 2220; J. Przyluski, M. Siekierski, W. Wiecek, *Electrichimica A.* **40** (1995) 2101]

Одночастинкові профілі провідності

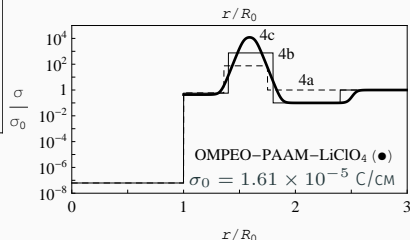
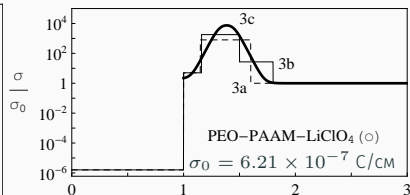
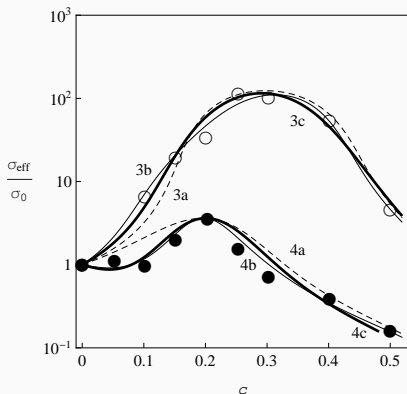


Порівняння теорії з експериментальними даними – 3

Ефективна провідність полімерних композитних електролітів
(PEO)LiClO₄ – ПААМ та (OMPEO)LiClO₄ – ПААМ.

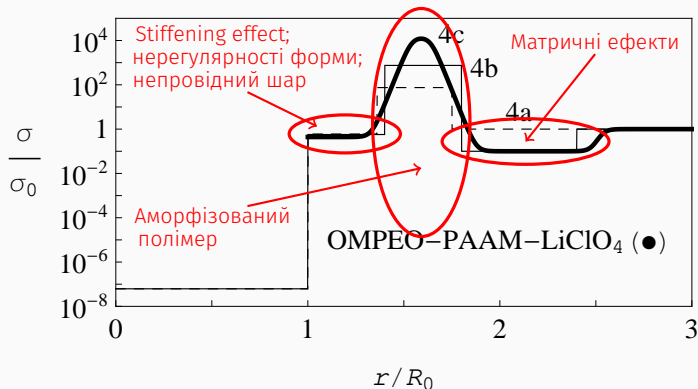
Експеримент: [W. Wiecek, M. Siekierski, J. Appl. Phys. **76** (1994) 2220; W. Wiecek et al, J. Phys. Chem. **98** (1994) 6840]

Одночастинкові профілі провідності



Інтерпретація отриманого одночастинкового профілю

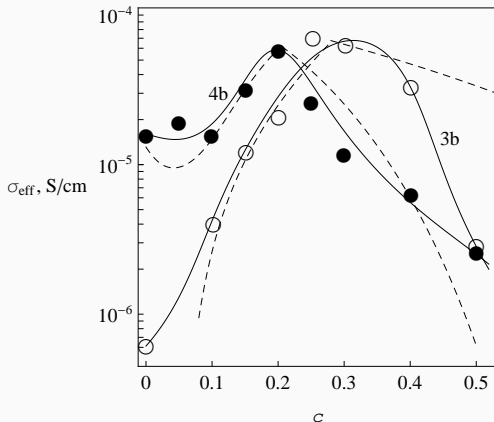
Одночастинковий профіль провідності отриманий для полімерних композитних електролітів (OMPEO)LiClO₄ – PAAM.



Порівняння з іншими теоріями

Ефективна провідність полімерних композитних електролітів
(PEO)LiClO₄ – ПААМ та (OMPEO)LiClO₄ – ПААМ

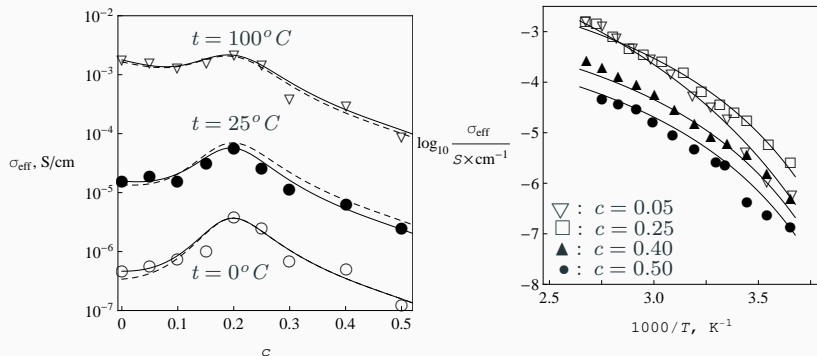
неперервні лінії – наш підхід; штриховані лінії – підхід Нана-Вечорика



Розширення моделі: температурна залежність провідності

Ефективна провідність полімерних композитних електролітів
(OMPEO)LiClO₄ – PAAM.

Експеримент: [W. Wiczorek et al, J. Phys. Chem. **98** (1994) 6840]



Емпіричний закон Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) для полімерів:

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp \left(-\frac{B}{T - T_0} \right).$$

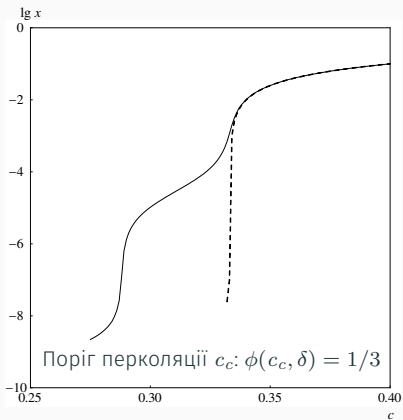
Аналіз ефекту перколяції в рамках моделі

Ефект перколяції

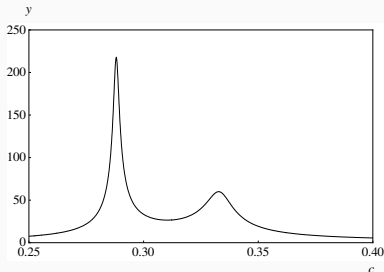
За умов, що $|\sigma_{\text{eff}} - \sigma_q| \gg (2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_q) \omega / 4\pi$ для всіх $q = 0, 1, 2$ та $\sigma_2 = \text{const}$.

$$[1 - \phi(c, \delta)] \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + [\phi(c, \delta) - c] \frac{\sigma_2 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2} = 0;$$

$$[1 - \phi(c, \delta)] \frac{\varepsilon_0 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0)^2} + c \frac{\varepsilon_1 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1)^2} + [\phi(c, \delta) - c] \frac{\varepsilon \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_2}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2)^2} = 0.$$



Залежність відносної провідності ($x = \sigma_{\text{eff}}/\sigma_1$) системи від c .



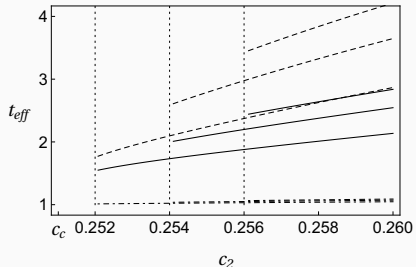
Залежність відносної дійсної частини ефективної проникності ($y = \varepsilon_{\text{eff}}/\varepsilon_1$) від концентрації ядер c .

Експериментальне підтвердження для ЖК систем: [S. Tomylo et al., Phys. Rev. E **92**(1) (2015) 012502]

Ефективні критичні індекси перколяції

$$x \sim (c - c_c)^t, \quad (c \rightarrow c_c + 0)$$

$$t_{\text{eff}} = \ln \frac{\sigma(c_2)}{\sigma(c_1)} / \ln \frac{c_2 - c_c}{c_1 - c_c}, \quad (c > c_c)$$



Залежність ефективного індексу t_{eff} від c_2 при фіксованих $c_1, \delta = 0.1$

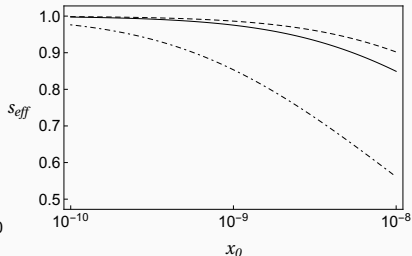
($c_c \approx 0.251$) та $x_2 = 5 \times 10^{-5}$. Зверху вниз: $c_1 = 0.26, 0.27, 0.28$.

Теорія перколяцій: $t \approx 1.3 \div 2.14$

Експеримент: $t \approx 1.5 \div 2.0$ та вище

$$x \sim (c_c - c)^{-s}, \quad (c \rightarrow c_c - 0)$$

$$s_{\text{eff}} = -\ln \frac{\sigma(c_2)}{\sigma(c_1)} / \ln \frac{c_c - c_2}{c_c - c_1}, \quad (c < c_c)$$



Залежність ефективного індексу s_{eff} від $x_0 = \sigma_0/\sigma_1$ при $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$), $x_2 = 5 \times 10^{-5}$, $c_1 = 0.24$ та $c_2 = 0.25$.

Теорія перколяцій: $s \approx 0.75$

Експеримент: $s \approx 0.7 \div 1.0$

Порівняння з експериментальними даними з проникності

Експеримент: [D. Grannan, J. Garland, D. Tanner, Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 375]

Ефективна проникність для двох зразків KCl – Ag (круги й трикутники) до порога перколяції та обробка згідно нашої теорії.

– Чорні лінії (○):

$$\varepsilon_0 = 5.0,$$

$$\delta = 0.194,$$

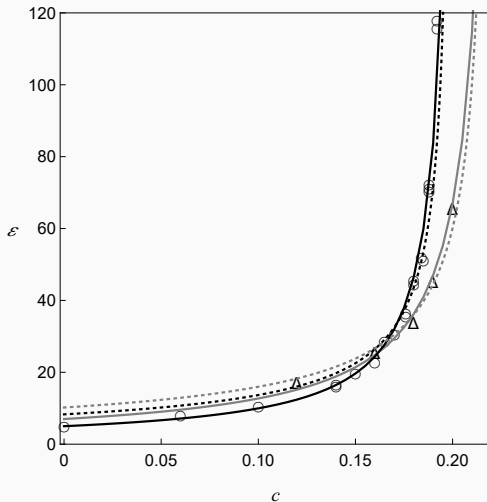
$$s = 0.72.$$

– Сирі лінії (△):

$$\varepsilon_0 = 7.0,$$

$$\delta = 0.150,$$

$$s = 0.74.$$



Порівняння з експериментальними даними з провідності

Експеримент: [I.-G. Chen, W. Johnson, J. Mat. Sci. 21 (1986) 3162]

Ефективний питомий опір зразку композита KCl – Ag (квадрати) та обробка згідно нашої теорії:

$$\sigma_0 \approx 3.15 \times 10^{-8} \text{ См/м};$$

$$\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7 \text{ См/м};$$

$$\sigma_2 \approx 0.3 \times 10^3 \text{ См/м};$$

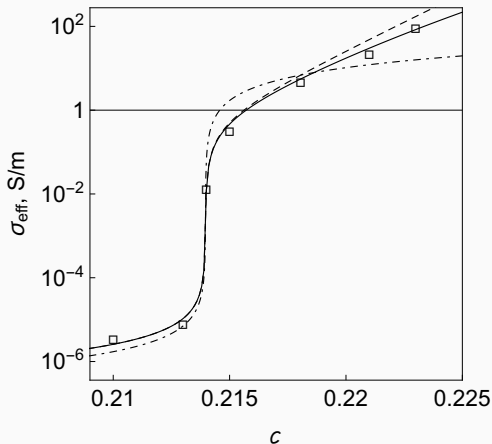
$$\delta = 0.1682 \text{ } (c_c = 0.214).$$

Середній радіус частинок Ag:

$$R \approx 10 \text{ нм.}$$

Вимірювана товщина оболонки:

$$\delta \approx 0.1.$$



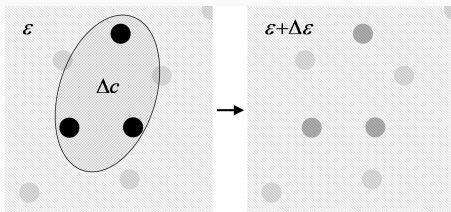
Застосування підходу до аналізу диференціального метода

Диференціальний метод (асиметричний підхід Бругемана)

Розглянемо систему твердих діелектричних куль в діелектричній матриці при деякій концентрації c та ефективній проникності ϵ .

Моделювання в рамках асиметричного підходу Бругемана (ABM):

Зміна проникності системи внаслідок додавання інфінітезимальної порції частинок описується як взаємодія цієї порції з існуючим ефективним середовищем в рамках моделі Максвелла-Гарнетта.



$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon} = c \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_1}$$

Низькі c : $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon$; $\epsilon \rightarrow \epsilon + \Delta\epsilon$; $c \rightarrow \Delta c / (1 - c)$

$$\frac{\Delta\epsilon}{3\epsilon} = \frac{\Delta c}{1 - c} \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{2\epsilon + \epsilon_1} \Rightarrow 1 - c = \frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon_0 - \epsilon_1} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^{1/3}. \quad (12)$$

Високі c : $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_1$; $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon$; $\epsilon \rightarrow \epsilon + \Delta\epsilon$; $c \rightarrow -\Delta c / c$

$$\frac{\Delta\epsilon}{3\epsilon} = -\frac{\Delta c}{c} \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{2\epsilon + \epsilon_0} \Rightarrow c = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_1 + \epsilon_0} \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon} \right)^{1/3}. \quad (13)$$

Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ

Стара компактна група:

$$\delta\epsilon_{CGA}(\mathbf{r}) = (\epsilon_0 - \epsilon)[1 - \Pi_1(\mathbf{r})] + (\epsilon_1 - \epsilon)[\Pi_1(\mathbf{r})] \quad (14)$$

Нова компактна група:

$$\begin{aligned} \tilde{\delta\epsilon}_{CGA}(\mathbf{r}) = & (\epsilon_0 - (\epsilon + \Delta\epsilon))[1 - (\Pi_1(\mathbf{r}) + \Delta\Pi_1(\mathbf{r}))] \\ & + (\epsilon_1 - (\epsilon + \Delta\epsilon))[\Pi_1(\mathbf{r}) + \Delta\Pi_1(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (15)$$

Нехтуючи другими порядками малості за $\Delta\epsilon$ та Δc :

$$\tilde{\delta\epsilon}_{CGA}(\mathbf{r}) \approx \delta\epsilon_{CGA}(\mathbf{r}) + \delta\epsilon_{ABM}^{(l)}(\mathbf{r}) + \delta\epsilon_{ABM}^{(h)}(\mathbf{r}), \quad (16)$$

$\delta\epsilon_{CGA} = (\epsilon_0 - \epsilon)[1 - \Pi_1] + (\epsilon_1 - \epsilon)\Pi_1$	внесок заданої компактної групи;
$\delta\epsilon_{ABM}^{(l)} = -\Delta\epsilon[1 - \Pi_1] + (\epsilon_1 - \epsilon)\Delta\Pi_1$	враховує вплив нових частинок на $\delta\epsilon_{CGA}$;
$\delta\epsilon_{ABM}^{(h)} = -\Delta\epsilon\Pi_1 - (\epsilon_0 - \epsilon)\Delta\Pi_1$	враховує вплив зміни матриці на $\delta\epsilon_{CGA}$.

Класичні закони АВМ отримаємо, якщо знехтувати внесками $\delta\epsilon_{CGA}$ та $\delta\epsilon_{ABM}^{(h)}$ (або $\delta\epsilon_{CGA}$ та $\delta\epsilon_{ABM}^{(l)}$). Це можливо лише за умов, що

- 1) концентрація компоненту, що додається, мала;
- 2) різниці між діелектричними проникностями компонентів малі.

Порівняння результатів з границями Хашина-Штрікмана

Узагальнення класичних правил АВМ отримаємо, нехтуючи лише внеском $\delta\epsilon_{\text{АВМ}}^{(h)}$ (або $\delta\epsilon_{\text{АВМ}}^{(l)}$), але вони порушують класичні межі Хашина-Штрікмана.

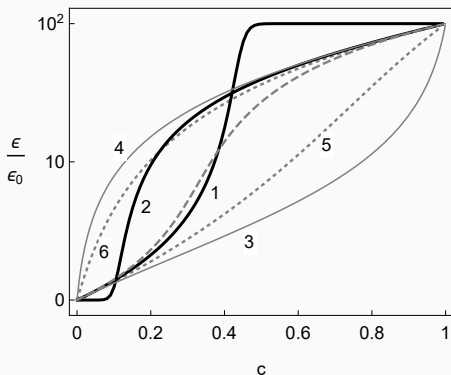


Рис. 2: Концентраційна залежність ϵ від c (при $\epsilon_1/\epsilon_0 = 10^2$): а) узагальнення АВМ в рамках МКГ (товсті чорні лінії 1, 2); б) межі Хашина-Штрікмана (тонкі лінії 3 та 4); в) МКГ (штрихована лінія); г) класичні правила АВМ (точкові лінії 5 та 6).

Висновки

1. Адекватний опис макроскопічних електричних властивостей реальних дисперсних систем вимагає виходу за межі двофазних моделей. Зокрема, він може ефективно здійснюватися в рамках статистичної моделі ефективного електричного відгуку неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, побудованої в роботі шляхом узагальнення методу компактних груп на системи провідних частинок.
2. Отримані рівняння для ефективної статичної провідності розглянутих модельних систем підтверджуються результатами порівняння їх розв'язків з даними симуляцій, отриманих методом Random Resistor Network як для електрично однорідних, так і неоднорідних проникних оболонок.
3. При відповідному виборі одночастинкових профілів провідності оболонок модель кількісно описує експериментальні дані для квазістатичної провідності різних типів твердих композитних та полімерних композитних електролітів. Ці профілі ефективно враховують вплив основних міжфазних та матричних фізико-хімічних механізмів в системі на формування її електричних властивостей та можуть бути використані для аналізу цих механізмів.

4. Також модель кількісно описує поведінку ефективних провідності та діелектричної проникності твердих неупорядкованих композитів типу діелектрик–провідник з проникним міжфазним шаром. Положення порогу електричної перколяції в моделі визначається відносною товщиною оболонки, а значення ефективних критичних індексів для цих систем залежать як від геометричних та електричних параметрів компонентів, так і способу обробки експериментальних даних, а тому демонструють широкий спектр значень спостережуваних на експерименті.

5. Диференціальна схема аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем є застосовною лише для систем з малими різницями діелектричних проникностей компонентів у вузьких концентраційних інтервалах диспергованих компонентів.

Дякую за увагу!

Формалізм МКГ

[Сушко М.Я., ЖЭТФ 132 (2007) 478; J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 155410; Phys. Rev. E 96 (2017) 062121]

- Розглядається рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в неоднорідному середовищі з розподілом проникності $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \hat{\varepsilon}_f + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$:

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \text{grad div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2 \hat{\varepsilon}_f \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2 \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (17)$$

- Еквівалентне інтегральне представлення:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (18)$$

- Рішення шукається ітераційним методом:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^{\infty} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = & (-k_0)^{2s} \int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 \dots \int_V d\mathbf{r}_s T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) T(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \dots T(|\mathbf{r}_{s-1} - \mathbf{r}_s|) \times \\ & \times \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1) \delta\varepsilon(\mathbf{r}_2) \dots \delta\varepsilon(\mathbf{r}_s) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_s). \end{aligned}$$

Представлення пропагатора та результат для $\langle \mathbf{E} \rangle$ та $\langle \mathbf{J} \rangle$

- Компоненти пропагатора T :

$$T_{\alpha\beta} = -(k^2 \delta_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha \nabla_\beta) \frac{e^{ikr}}{4\pi k^2 r}$$

розкладаються на сингулярну та головну частини [Weiglhofer W., Am. J. Phys. 57 (1989) 455]:

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{r}) + \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}) + \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(3)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{3k^2} \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}) e^{ikr} + \\ + \frac{1}{4\pi k^2} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) e^{ikr} - \frac{1}{4\pi r} (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta) e^{ikr}, \end{aligned} \quad (20)$$

вважаючи, що для достатньо добрих функцій $\psi(\mathbf{r})$ виконується

$$\int_V T(r) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_V \tilde{T}(r) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

- Основний результат для $\langle \mathbf{E} \rangle$ та $\langle \mathbf{J} \rangle$:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left[1 + \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0; \quad \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega \hat{\epsilon}_f}{4\pi} \left[1 - 2 \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0, \quad (21)$$

де

$$\hat{Q}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\hat{\epsilon}_f} \right)^s (\delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}))^s. \quad (22)$$

Було знехтувано вкладами порядку $|\hat{\epsilon}_f| k_0^2 L^3 / d$ при переході $\sqrt{|\hat{\epsilon}_f|} k_0 \rightarrow 0$ ($L/d \sim 1$ для кінцевих L).

Збіжність $\hat{Q}(\mathbf{r})$

- Перейдемо до наближення $\omega \rightarrow 0$ одразу на етапі розкладу пропагатора:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \hat{\varepsilon}_f k_0^2 \tilde{T}_{\alpha\beta} = \tau_{\alpha\beta}^{(1)} + \tau_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{3} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta}{4\pi r^3}. \quad (23)$$

- Отримаємо для $\langle \mathbf{E} \rangle$ та $\langle \mathbf{J} \rangle$:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left[1 + \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0 - 3 \int_V d\mathbf{r}' \tau^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}')}{3\hat{\varepsilon}_f + \delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle, \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = & -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\varepsilon}_f \left[1 - 2\langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0 \\ & + i \frac{3}{4\pi} \int_V d\mathbf{r}' \tau^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\omega \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}')}{3\hat{\varepsilon}_f + \delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle. \end{aligned} \quad (25)$$

де

$$\hat{Q}(\mathbf{r}) = - \frac{\delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r})}{3\hat{\varepsilon}_f + \delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r})}. \quad (26)$$

Для макроскопічно однорідних та ізотропних систем статистичні середні залежать лише від $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, тому внески від $\tau^{(2)}$ заноляються.

Використані параметри: обробка даних симуляцій RRN

Таблиця 1: Значення провідності відповідних компонент системи в С/см, що використовувались в числових експериментах RRN.

Моделі оболонки	σ_0	σ_1	σ_2	σ'_{\min}	σ'_{\max}
однорідна	1×10^{-8}	1×10^{-12}	1×10^{-4}		
неоднорідна	1×10^{-8}	1×10^{-12}		1×10^{-6}	1×10^{-4}

Таблиця 2: Використані параметри для обробки даних симуляцій для однорідних та неоднорідних оболонок, відповідно.

(a)	d , мкм	3	5	7	9	11
	K/k	1.0	1.05	1.05	1.07	1.10
(б)	t , мкм	3	5	7	9	11
	K/k	1.08	1.05	1.06	1.07	1.06

(a)	d , мкм	3	5	7	9	11
	K/k	1.09	1.02	1.13	1.11	1.09
	$\log_{10} (\sigma_{\max}/\sigma_{\min})$	1.83	1.89	1.82	1.88	1.98
(б)	t , мкм	3	5	7	9	11
	K/k	1.00	1.00	1.05	1.07	1.13
	$\log_{10} (\sigma_{\max}/\sigma_{\min})$	1.90	1.89	1.85	1.85	1.87

Використані параметри: обробка даних ТКЕ при 25°C

Таблиця 3: Параметри, що використовувались для обробки даних з σ_{eff} для ТКЕ LiI/Al₂O₃ в рамках а) однорідної, б) подвійної та в) сигмийної моделей профілів $\sigma_2(r)$; $\sigma_0 = 2.5 \times 10^{-7}$ S/cm, $x_1 = 0$.

а)	x_2 150	δ 0.5			
б)	$x_{2,1}$ 185	$x_{2,2}$ 14	δ_1 0.40	δ_2 1.50	
в)	$x_{2,1}^*$ 185	$x_{2,2}^*$ 12	δ_1^* 0.38	δ_2^* 1.41	α 0.03

Використані параметри: обробка даних ПКЕ при 25°C

Таблиця 4: Параметри, що використані для обробки даних з концентраційних залежностей σ_{eff} ПКЕ в рамках моделей однорідної, двошарової та неперервних оболонок.

Оболонка	L ^a	x_1	δ_1^b δ_1^{*c}	δ_2^b δ_2^{*c}	x_{21}^b x_{21}^{*c}	x_{22}^b x_{22}^{*c}	R^2 , %
PEO-NaI-NASICON ($\sigma_0 \approx 9.86 \times 10^{-9}$ S/cm)							
однорідна	1a	1.4×10^4	1.6	–	1000	–	–
однорідна	1b	1.4	1.6	–	1300	–	–
подвійна	1c	70	1.0	1.55	400	20000	99.4
неперервна, $\alpha = 0.05$	1d	70	1.0	1.55	400	6000	95.5
(PEO) ₁₀ -NaI- θ -Al ₂ O ₃ ($\sigma_0 \approx 1.54 \times 10^{-8}$ S/cm)							
однорідна	2a	6.5×10^{-13}	2.1	–	230	–	–
подвійна	2b		0.7	2.1	0.12	435	92.8
подвійна	2c		0.8	2.1	0.12	520	98.6
неперервна, $\alpha = 0.05$	2d		0.9	2.1	0.12	560	95.0

^a Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.

^b Параметри для моделей ступінчатих оболонок.

^c Параметри для моделей неперервних оболонок.

Використані параметри: обробка даних ПКЕ при 25°C

Таблиця 5: Параметри, що використані для обробки даних з концентраційних залежностей σ_{eff} ПКЕ в рамках моделей двошарової, тришарової та неперервних оболонок.

Оболонка	L ^a	δ_1^b δ_1^{*c}	δ_2^b δ_2^{*c}	δ_3^b δ_3^{*c}	x_{21}^b x_{21}^{*c}	x_{22}^b x_{22}^{*c}	x_{23}^b x_{23}^{*c}	R^2 , %
PEO-LiClO ₄ -PAAM ($\sigma_0 \approx 6.12 \times 10^{-7}$ S/cm; $x_1 \approx 1.6 \times 10^{-6}$)								
подвійна	3a	0.15	0.60	–	5.0	800	–	88.7
потрійна	3b	0.16	0.50	0.80	5.0	1800	27	92.3
неперервна, $\alpha = 0.03$	3c	0.32	0.45	0.48	2.0	9400	27	92.9
OMPEO-LiClO ₄ -PAAM, після отжигу ($\sigma_0 \approx 1.61 \times 10^{-5}$ S/cm; $x_1 \approx 6.2 \times 10^{-8}$)								
подвійна	4a	0.36	0.75	–	0.60	75	–	46.3
потрійна	4b	0.40	0.80	1.40	0.57	750	0.10	93.8
неперервна, $\alpha = 0.02$	4c	0.54	0.64	1.53	0.44	14200	0.10	81.7

^a Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.

^b Параметри для моделей ступінчатих оболонок.

^c Параметри для моделей неперервних оболонок.

Використані параметри: обробка ізотерм ПКЕ

Таблиця 6: Значення провідності, в См/см, що були використані для підгонок ізотерм концентраційних залежностей σ_{eff} для ПКЕ OMPEO-LiClO₄-РААМ ^{a,b}.

Складова	$t = 0^\circ\text{C}$	$t = 25^\circ\text{C}$	$t = 100^\circ\text{C}$
Матриця, σ_0	4.64×10^{-7}	1.57×10^{-5}	1.78×10^{-3}
Перша оболонка, σ_{21}	5.75×10^{-7}	8.70×10^{-6}	4.21×10^{-4}
Друга оболонка, σ_{22}	1.025×10^{-3}	7.74×10^{-3}	1.00×10^{-1}
Третя оболонка, σ_{23}	1.07×10^{-7}	3.12×10^{-6}	1.36×10^{-4}

^a 3 молярною долею LiClO₄ 10 %.

^b За рахунок формування комплексів катіонів Li⁺ з ланцюгами РААМ, ядра РААМ-LiClO₄ непровідні, та мають при кімнатній температурі провідність $\sigma_1 \sim 1 \times 10^{-12}$ См/см. Це значення й було використано в наших розрахунках. Зростання σ_1 на декілька порядків не вплинуло на отримані результати (у границях потрібної точності).

Таблиця 7: Параметри VTF, що отримані для ПКЕ
OMPEO-LiClO₄-РААМ ^a

Складова	$A, \text{См} \cdot \text{К}^{1/2} / \text{см}$	$B, \text{К}$	$T_0, \text{К}$
Матриця, σ_0	36.1 ^a	1270	190
Перша оболонка, σ_{21}	4.33	1210	180
Друга оболонка, σ_{22}	71.1	634	197
Третя оболонка, σ_{23}	0.229	720	212

^a 3 молярною долею LiClO₄ 10 %.