

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І. І. МЕЧНИКОВА

СЕМЕНОВ АНДРІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ

УДК 538.956; 537.9; 544.72.05; 544.77

**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
БАГАТОФАЗНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ**

01.04.02 — теоретична фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Одеса — 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі теоретичної фізики і астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент
Сушко Мирослав Ярославович,
доцент кафедри теоретичної фізики та астрономії,
Одеський національний університет імені
І. І. Мечникова.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Лебовка Микола Іванович,
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка
НАН України, завідувач відділу фізичної хімії
дисперсних мінералів;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Лисенков Едуард Анатолійович,
доцент кафедри математичного аналізу,
Миколаївський національний університет імені
В.О. Сухомлинського.

Захист дисертації відбудеться «___» _____ 2020 р. о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.051.04 Одеського національного університету імені І. І. Мечникова за адресою: 65082 м. Одеса, вул. Пастера, 27, ОНУ імені І. І. Мечникова, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Одеського національного університету імені І. І. Мечникова за адресою: 65026 м. Одеса, вул. Преображенська, 24 та на сайті: <http://theorphys.onu.edu.ua/theses>.

Автореферат розісланий «___» _____ 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 41.051.04
кандидат фізико-математичних наук

Ющенко О. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Актуальність роботи визначається як загальними практичними задачами створення та застосування нових композитних матеріалів з бажаними та контрольованими електрофізичними властивостями (наприклад, тверді композитні та полімерні композитні електrolіти), суттєво відмінними від властивостей природних речовин, так і необхідністю побудови і вдосконалення надійних теоретичних моделей для кількісного опису та діагностики їх характеристик.

Робота присвячена побудові та аналізу теоретичної моделі для опису найменш дослідженого, але найбільш поширеного типу тривимірних неупорядкованих систем, утворених диспергуванням частинок наповнювача в несучу матрицю. Ключовими проблемами, далекими до свого розв'язання, при створенні послідовної теорії таких систем є врахування різного роду міжфазних ефектів (нерегулярність форми частинок; контактний опір; утворення оксидних шарів; формування високопровідних областей з підвищеною концентрацією дефектів чи іонів; аморфізація полімерної матриці тощо), змін властивостей самої матриці (внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо) та послідовний розрахунок багаточастинкових поляризаційних та кореляційних ефектів.

Побудована в дисертаційній роботі аналітична теорія ефективного квазістатичного електричного відгуку неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка є багаточастинковою та дозволяє враховувати вплив міжфазних та матричних ефектів через моделювання одностинкового електричного профілю комплексної діелектричної проникності оболонок. Здобуті основні теоретичні співвідношення між ефективною статичною електричною провідністю системи та електричними і геометричними параметрами компонентів підтверджуються результатами їх порівняння з існуючими даними симуляцій методом Random Resistor Network (RRN) та спроможністю адекватно описувати широкі масиви експериментальних даних для ефективної квазістатичної провідності твердих композитних і полімерних композитних електrolітів, ефективних електричної провідності та діелектричної проникності в околі порогу електричної перколяції в системі діелектрик-провідник із міжфазним шаром. Теорія також дозволяє показати непослідовність та обмеженість поширеної диференціальної схеми для обчислення ефективних електричних параметрів гетерогенних систем.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі теоретичної фізики і астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, а також є складовою частиною досліджень, які проводились за держбюджетною темою “Дослідження термодинамічних, критичних та кінетичних властивостей рідких металів та їх сплавів” No 0118U000202, а також за держбюджетною темою “Рівняння стану, термодинамічні та кінетичні властивості нанофлюїдів. Дослідження структурування нанофлюїдів на основі кореляційної спектроскопії та спектроскопії діелектричної проникності” No 113U000374.

Мета, задачі, об'єкт, предмет та методи досліджень. *Метою роботи є побудова теорії ефективних електричних властивостей неупорядкованих дисперсних систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка. У зв'язку з цим були поставлені задачі:*

1. Розробити теорію електродинамічної гомогенізації неупорядкованих систем провідних частинок у рамках методу компактних груп (МКГ) [1–4], для чого узагальнити та замкнути МКГ на випадок провідних частинок.
2. Проаналізувати в рамках цієї теорії ефективні електричні властивості неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка та протестувати теорію шляхом порівняння отриманих результатів з даними числових симуляцій.
3. Дослідити застосовність теорії до опису електричних властивостей твердих та полімерних композитних електролітів.
4. Дослідити застосовність теорії до опису електричної перколяції в дисперсноподібних композитах.
5. Виконати критичний аналіз диференціальної схеми обчислення ефективних електрофізичних параметрів гетерогенних систем

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

Предмет дослідження: ефективні електрична провідність та діелектрична проникність.

Методи дослідження. У роботі був використаний метод компактних груп неоднорідностей [1–4], який дозволяє врахувати багаточастинкові поляризаційні і кореляційні ефекти в довгохвильовому межі, уникаючи деталізації їх розрахунку.

Наукова новизна отриманих результатів. В роботі отримано наступні результати:

- В рамках методу компактних груп неоднорідностей побудовано внутрішню замкнену статистичну модель квазістатичного електричного відгуку макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем частинок з морфологією типу тверде ядро–проникна оболонка.
- Показано адекватність моделі для опису концентраційних залежностей статичної провідності, отриманих методом числових симуляцій RRN для модельних систем з електрично однорідними та неоднорідними оболонками, та її суттєві переваги над моделям Максвелла-Гарнетта, Бруггемана та Накамури-Нана.
- Показано застосовність теорії до кількісного опису експериментальних даних з ефективної провідності твердих композитних та полімерних композитних електролітів та аналізу ролі різних фізико-хімічних механізмів у її формуванні. Внески останніх можна ефективно врахувати через профіль комплексної діелектричної проникності проникних оболонок.
- Показано застосовність теорії до кількісного опису ефективних електричної провідності та діелектричної проникності твердих неупорядкованих композитів в околі порогу електричної перколяції. Встановлено залежність положення порогу перколяції від геометричних параметрів оболонки. Продемонстровано залежність ефективних критичних індексів для таких систем від геометричних та електричних параметрів компонентів та способу обробки експериментальних даних.
- Показано внутрішню непослідовність та загальну обмеженість диференціальної схеми для аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем.

Практичне значення отриманих результатів. Розвинута теорія може розглядатися як новий гнучкий інструмент для аналізу та діагностики як ефективних електрофізичних параметрів неупорядкованих композитних систем, так і існуючих методів їх вивчення.

Особистий внесок здобувача. Три статті [5–7] виконані у співавторстві з науковим керівником. Загальна постановка задач статей [5–7] належить доц. Сушку М.Я.. При роботі над цими статтями здобувач брав участь в пошуку та аналізі пов'язаних з ними теоретичних матеріалів та

експериментальних даних, виконував з науковим керівником паралельні взаємоконтролюючі теоретичні розрахунки та обробки даних симуляцій та експерименту, брав участь в інтерпретації, аналізі результатів та підготовці їх до опублікування. Також здобувачем було виказано ідею про використання крайових умов для замикання процедури гомогенізації, проаналізовано проблему відображення результатів досліджуваної моделі на результати існуючих комп'ютерних симуляцій, розв'язано задачу відновлення провідності реальної матриці через параметри дальньої частини модельного профілю провідності оболонки.

Задачу статті [8] та її повне розв'язання належать здобувачу.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації доповідалися на семінарах кафедри теоретичної фізики, а також були представлені автором на наукових конференціях/школах/семінарах, з яких дванадцять міжнародних:

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 Physics of Liquid Matter: Modern Problems, 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 Physics of Liquid Matter: Modern Problems, 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.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел, що містить 81 посилання. Загальний обсяг дисертації – 115 сторінок друкованого тексту.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначені мета, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження. Обговорені наукова новизна і практичне значення отриманих результатів.

В **першому розділі** наведено огляд деяких з основних теорій, що використовуються для вивчення та аналізу електрофізичних властивостей макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем: теорія перколяції (ТП) для квазістатичної провідності й проникності; класичні одночастинкові підходи Максвела-Гарнетта (ММГ) та Бруггемана (СМБ), що досі часто використовуються та грають роль бази для побудови нових теорій, з яких розглянута теорія Накамури Нана Вічорека (ТННВ) для опису концентраційної поведінки композитних електролітів; диференціальний та поступовий (incremental) підходи (DS); багаточастинкові теорія сильних флуктуацій властивостей (strong-property-fluctuation theory, SPFT) та метод компактних груп неоднорідностей (МКГ); межі Хашина-Штрікмана (МХШ) для лінійного відгуку, яким повинна задовільняти кожна теорія для опису неупорядкованих дисперсних систем.

Другий розділ дисертації присвячений розвиненню моделі для опису квазістатичної ефективної комплексної діелектричної проникності немагнітних провідних систем неупорядкованих частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка (див. рис. 1) в рамках МКГ. Ця модель широко відома в літературі та часто використовується при роботі з дисперсними системами, однак її формальні реалізації навіть у найпростішому випадку електрично однорідних оболонок не є тривіальною задачею. Вже при досить невеликих концентраціях перекриття оболонок можуть бути істотними, тож виникає питання чи вважати поляризацію кластера декількох частинок з перекритими оболонками одночастинковою (як для частинки зі складною структурою) чи багаточастинковою. Математично це пов'язано з необхідністю взяття до уваги всіх багаточастинкових вкладів вже на етапі розрахунку об'ємної концентрації таких частинок. Крім цього, постає питання вибору електродинамічної гомогенізації такої системи. МКГ дозволяє ефективно впоратися з цими проблемами у квазістатичному наближенні,

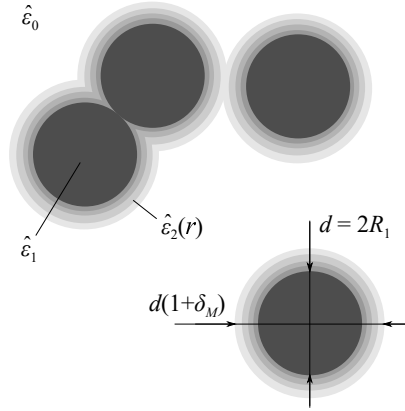


Рис. 1: Схематичне зображення моделі \mathcal{D} системи невпорядкованих частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка. Розглядається макроскопічно однорідна та ізотропна система сферичних частинок, що знаходяться в однорідній матриці з проникністю $\hat{\varepsilon}_0$ (біла область). Кожна частинка складається з твердого ядра радіусом $R_1 = d/2$ та проникністю $\hat{\varepsilon}_1$ (чорні області), покритого концентричною проникною оболонкою товщиною $R_1\delta_M$ з радіальним розподілом проникності $\hat{\varepsilon}_2 = \hat{\varepsilon}_2(r)$ (сірі області). Всі проникності комплексні та мають структуру (1). Локальне значення проникності визначається відстанню від даної точки до центру найближчої частинки.

на-відміну від SPFT, що передбачає необхідність прямого розрахунку всіх багаточастинкових вкладів вже у другому наближенні теорії збурень.

В підрозділі 2.1 МКГ був послідовно узагальнений для провідних систем. Частоти падаючого вважалися досить малими, щоб вкладами діелектричних втрат можна було знехтувати (квазістатичне наближення), що передбачає наступну структуру комплексної проникності:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega}, \quad (1)$$

де ε , σ – відповідно, низькочастотні дійсна частина діелектричної проникності та провідність; символ “хатки” над символом позначає його комплексність. Ефективна комплексна проникність системи $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ визначалась

як коефіцієнт пропорційності між статистичними середніми комплексного струму $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle$ та напруженістю електричного поля $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$:

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\varepsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2)$$

Показано, як це співвідношення знаходиться з макроскопічних рівнянь Максвелла та рівняння неперервності.

Для знаходження $\langle \mathbf{J} \rangle$ та $\langle \mathbf{E} \rangle$ в рамках МКГ, формально розглядається допоміжна система \mathcal{S} , що складається з модельної системи \mathcal{D} , розташованій у однорідній матриці \mathcal{M} з поки що невідомою проникністю $\hat{\varepsilon}_f$. Вважається, що відгук \mathcal{S} еквівалентний відгуку \mathcal{D} [4]. У квазістатичному наближенні \mathcal{S} можна розглядати як сукупність макроскопічних областей (компактних груп) з лінійними розмірами D набагато меншими за довжину хвилі λ в \mathcal{M} , але досить великими, щоб мати властивості всієї \mathcal{S} . Тоді локальне значення комплексної проникності можна записати наступним чином:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \hat{\varepsilon}_f + \delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

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

Середні поля знайдені як квазістатичне наближення ітераційного рішення рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в \mathcal{S} :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[1 + \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0; \quad (4)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega \hat{\varepsilon}_f}{4\pi} \left[1 - 2 \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0, \quad (5)$$

де

$$\hat{Q}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\hat{\varepsilon}_f} \right)^s (\delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}))^s. \quad (6)$$

Далі показано, що цей ряд можна трактувати як асимптотичний для

$$\hat{Q}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f + \delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r})}. \quad (7)$$

Нарешті, підставляючи вирази для середніх полів (4), (5) до (2) отримано наступне рівняння для ε_{eff} , що залежить лише від $\hat{\varepsilon}_f$ та $\delta \hat{\varepsilon}$:

$$\langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} - \hat{\varepsilon}_f}{2\hat{\varepsilon}_f + \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}. \quad (8)$$

Значення $\hat{\varepsilon}_f$ знаходиться в **підрозділі 2.2** виходячи з граничних умов для нормальних компонент комплексних струмів на межі розділу допоміжної матриці \mathcal{M} та гомогенізованим середовищем:

$$\hat{\varepsilon}_f \mathbf{E}_{0n} = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_n. \quad (9)$$

Користуючись цією рівністю та виразом (4), відкидаючи нефізичні розв'язки отримано $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$, що разом з (8) дає рівняння для ε_{eff} :

$$\langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle = 0. \quad (10)$$

Рівняння (10) є строгим у наближенні $\omega \rightarrow 0$.

Модель ядро-оболонка (див. рис. 1) в термінах $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ розвинена в **підрозділі 2.3**. Спочатку розглядався випадок електрично однорідного профілю оболонки з зовнішнім радіусом R_2 . При цьому вважалося, що локальне значення комплексної проникності $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ залежить від відстані $l = \min_{1 \leq a \leq N} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|$ від даної точки \mathbf{r} до центру найближчої частинки:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\varepsilon}_1, l < R_1, \\ \hat{\varepsilon}_2, R_1 < l < R_2, \\ \hat{\varepsilon}_0, l > R_2. \end{cases} \quad (11)$$

Тоді $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ можна записати в термінах характеристичних функцій відповідних областей:

$$\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = (1 - \tilde{\chi}_2(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_0 + \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta\hat{\varepsilon}_1 + (\tilde{\chi}_2(\mathbf{r}) - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_2, \quad (12)$$

де $\Delta\hat{\varepsilon}_j = [\hat{\varepsilon}_j - \hat{\varepsilon}_f]$ ($j = 0, 1, 2$); $\tilde{\chi}_1$ та $\tilde{\chi}_2$ – характеристичні функції, відповідно, всіх ядер (всієї чорної області на рис. 1) та частинок разом з їх оболонками (всі чорні та сірі області). Зі визначенням $\tilde{\chi}_1$ та $\tilde{\chi}_2$ виконуються співвідношення $\tilde{\chi}_1\tilde{\chi}_2 = 0$, $(\tilde{\chi}_1)^s = \tilde{\chi}_1$, $(\tilde{\chi}_2)^s = \tilde{\chi}_2$, тому, моменти $\delta\hat{\varepsilon}$ можна записати у наступному вигляді:

$$\langle (\delta\hat{\varepsilon})^s \rangle = (1 - \phi)(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + (\phi - c)(\Delta\hat{\varepsilon}_2)^s, \quad (13)$$

де $c = \langle \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \rangle$ – об'ємна концентрація ядер; $\phi = \langle \tilde{\chi}_2(\mathbf{r}) \rangle$ – об'ємна концентрація всіх частинок разом з їх оболонками. Для досліджуваної моделі у статистичній рівновазі з точністю до третього віріального коефіцієнту в

рамках суперпозиційного наближення Кірквуда [9]:

$$\begin{aligned} \phi(c, \delta) = 1 - (1 - c) \exp \left[-\frac{(1 - \psi)\phi_t}{1 - c} \right] \times \\ \times \exp \left[-\frac{3c\phi_t}{2(1 - c)^3} \left(2 - 3\psi^{1/3} + \psi - c \left(3\psi^{1/3} - 6\psi^{2/3} + 3\psi \right) \right) \right], \end{aligned} \quad (14)$$

де

$$\phi_t = c(1 + \delta)^3 = c/\psi \quad (15)$$

є об'ємною концентрацією ядер з твердими оболонками ($\psi = (1 + \delta)^{-3}$). Авторами стверджується, що цей результат є точним в даному наближенні. Крім цього, він добре узгоджується з розрахунками методами Монте-Карло [10].

Далі модель була узагальнена на випадок електрично неоднорідних оболонок. Спершу, розглядається випадок частинок, що складаються з M концентричних однорідних оболонок, кожна m -а з яких має зовнішній радіус $R_{2,m} = R_1(1 + \delta_m)$ ($R_{m-1} < R_m$) та проникність $\hat{\varepsilon}_{2,m}$; $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ знову ж таки залежить від l :

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\varepsilon}_0, & l > R_{2,M}, \\ \hat{\varepsilon}_1, & l < R_1, \\ \hat{\varepsilon}_{2,1}, & R_1 < l < R_{2,1}, \\ \hat{\varepsilon}_{2,m}, & R_{2,m-1} < l < R_{2,m}, \quad 2 \leq m \leq M, \end{cases} \quad (16)$$

Тоді $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = (1 - \tilde{\chi}_{2,M}(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_0 + \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta\hat{\varepsilon}_1 + (\tilde{\chi}_{2,1}(\mathbf{r}) - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_{2,1} + \\ + \sum_{m=2}^M (\tilde{\chi}_{2,m}(\mathbf{r}) - \tilde{\chi}_{2,m-1}(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m}, \end{aligned} \quad (17)$$

де $\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m} = [\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_f]$; $\tilde{\chi}_{2,m}(\mathbf{r})$ – багаточастинкові характеристичні функції відповідних областей. Користуючись властивостями цих функцій, моменти $\delta\hat{\varepsilon}$ можна записати у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \langle (\delta\hat{\varepsilon})^s \rangle = (1 - \phi(c, \delta))(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + \\ + \sum_{m=1}^M (\phi(c, \delta_m) - \phi(c, \delta_{m-1}))(\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m})^s, \end{aligned} \quad (18)$$

де було введено позначення $\delta_0 = 0$ ($\phi(c, \delta_0) = c$), та $\phi(c, \delta_m) \equiv \langle \tilde{\chi}_{2,m}(\mathbf{r}) \rangle$ – об’ємна концентрація областей всіх ядер разом з їх першими m оболонками, що для сферичних частинок дається виразом (14) при $\delta = \delta_m$. Переходячи до границь $M \rightarrow \infty$, $|\delta_{2,m} - \delta_{2,m-1}| \rightarrow 0$, ($\delta_M = \text{const}$) та вимагаючи, щоб $\phi(c, \delta)$ була диференційована за δ , для систем частинок з кусково-гладкої функції профілю оболонки $\hat{\varepsilon}_2(r)$ отримуємо:

$$\langle (\delta \hat{\varepsilon})^s \rangle = (1 - \phi(c, \delta))(\Delta \hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta \hat{\varepsilon}_1)^s + \int_0^{\delta_m} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} (\Delta \hat{\varepsilon}_2(u))^s du, \quad (19)$$

де $\Delta \hat{\varepsilon}_2(u)$ є функція $\hat{\varepsilon}_2(r) - \hat{\varepsilon}_f$, що виражена в термінах змінної $u = (r - R_1)/R_1$, а δ_M відповідає зовнішній границі оболонки. Для однорідної оболонки ($\Delta \hat{\varepsilon}_2(u) = \text{const}$) вираз (19) одразу зводиться до (13) при $\delta = \delta_M = \delta_1$.

В розділі 2.4 за результатами попередніх розділів надаються остаточні рівняння для $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ в рамках моделей з однорідною та кусково-гладкою радіально-симетричною неоднорідною оболонками, відповідно:

$$(1 - \phi) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + (\phi - c) \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2} = 0; \quad (20)$$

$$(1 - \phi) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\hat{\varepsilon}_2(u) - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2(u)} du = 0. \quad (21)$$

Зазначимо, що форма частинок грає роль лише на етапі вибору їх статистичного розподілу, тобто вибору функції ϕ ; в загальному випадку, результати (20) та (21) можуть бути застосовані до будь-яких багатофазних макроскопічно однорідних та ізотропних систем у довгохвильовому наближенні, відповідним чином вибираючи функцію ϕ .

Наостанок ці вирази були записані у квазістатичному наближенні:

$$(1 - \phi) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + (\phi - c) \frac{\sigma_2 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2} = 0, \quad (22a)$$

$$(1 - \phi) \frac{\varepsilon_0 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0)^2} + c \frac{\varepsilon_1 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1)^2} + (\phi - c) \frac{\varepsilon_2 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_2}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2)^2} = 0. \quad (22b)$$

$$(1 - \phi) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u)} du = 0, \quad (23a)$$

$$(1 - \phi) \frac{\varepsilon_0 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0)^2} + c \frac{\varepsilon_1 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1)^2} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\varepsilon_2(u) \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_2(u)}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u))^2} du = 0. \quad (23b)$$

за умови

$$|\sigma_i - \sigma_{\text{eff}}| \gg \epsilon_0 \omega (\varepsilon_i + 2\varepsilon_{\text{eff}}). \quad (24)$$

Надалі розглядаються тільки такі системи, для яких ця умова виконується.

Також розглянуто тип гомогенізації Максвелла-Гарнетта $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_0$ в рамках досліджуваної моделі, що у квазістатичному наближенні дає наступне співвідношення для σ_{eff} :

$$\frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_{\text{eff}}} = c \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_2(u)} du. \quad (25)$$

В **розділі 3** тестується строгість отриманого у Розділі 2 співвідношення між ефективною статичною провідністю та геометричними й електричними параметрами системи. Щоб уникнути урахування неконтрольованих експериментальних похибок та різноманітних ефектів й механізмів, що можуть виникати у конкретній системі, використовувалися результати числових симуляцій для обраної моделі. Широкий масив даних для тривимірних систем був отриманий в рамках алгоритму Random Resistor Network (RRN) [11–13], де вивчалися залежності провідності таких систем від об'ємної концентрації ядер при різних діаметрах ядер та товщинах оболонок для двох випадків: електрично однорідні оболонки [11, 13] та електрично неоднорідними оболонками, де провідність залежить від відстані до поверхні ядра за Гаусовим законом [12]. Це викладено в **підрозділі 3.1**, разом із самим алгоритмом RRN:

- а) генерація досліджуваної тривимірної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка для бажаної об'ємної концентрації ядер c ;

Таблиця 1

Значення провідності відповідних компонент системи в С/см, що використовувались в числових експериментах RRN [11–13].

Експерименти	σ_0	σ_1	σ_2	σ'_{\min}	σ'_{\max}
[11, 13]	1×10^{-8}	1×10^{-12}	1×10^{-4}		
[12]	1×10^{-8}	1×10^{-12}		1×10^{-6}	1×10^{-4}

- б) генерація системи кубічних комірок виходячи з попередньо згенерованої моделі, за умови, що об'ємна концентрація c' комірок, що відповідають ядрам, дорівнює c ;
- в) побудова ґратки резисторів на основі отриманої системи кубів, розглядаючи кожні дві сусідні комірки.

Використані параметри симуляцій представлені в Таблиці 1.

Треба зазначити, що переходи між системами а)→б) та б)→в) не передбачають зберігання повної еквівалентності як геометричних так і електричних параметрів, тож й електричні відгуки систем а) й в) не будуть еквівалентні без врахування перших. В дисертаційній роботі розглядається тільки перехід від а) до б), як найважливіший (при переході б)→в) сусідні комірки, що знаходяться на межах фаз, будуть створювати додаткові шари з відповідними провідностями та товщиною в одну комірку).

В **підрозділі 3.1.1** показано, що, якщо виконується рівність $c = c'$, відносна товщина δ у вхідній системі а) пов'язана з відносною товщиною δ' в системі б) наступним чином:

$$\delta' = K^{-1}\delta, \quad (26)$$

де K – параметр переходу ($k \leq K \leq 1$; $k \equiv (\pi/6)^{1/3} \approx 0.806$). Якщо на одну частинку припадає одна комірка, $K = k$; чим більша кількість комірок, тим ближче K до одиниці. В досліджуваних числових симуляціях [11–13], лінійні розміри комірки a' були 0.5 мкм, а ядер $a \leq 11$ мкм, тож відхилення K від одиниці повинні бути помітними. Необхідність використання параметру K при обробці даних симуляції підтверджується порівнянням досить точного результату (14) з даними симуляцій RRN [13] для $(\phi - c)$ (див. рис. 2а, 2б).

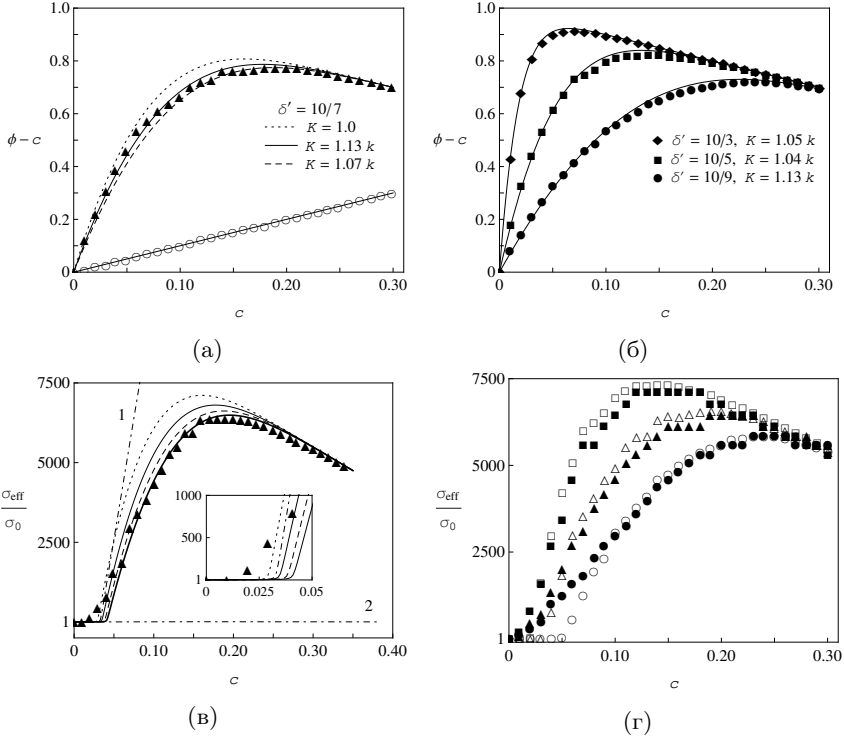


Рис. 2: (а), (б) Дані [13] з об'ємної концентрації оболонок як функції концентрації ядер c та їх обробка за (14) для різних K в (26) при $t = 5$ мкм; пусті точки (о) на рис. (а) – отримані після симуляції дані для c' (середньоквадратична похибка дорівнювала ≈ 0.0024). Неперервні лінії – найкращі результати обробки. (в), (г) Дані симуляцій [13] з провідності як функції концентрації ядер c та їх обробка за (22а) при $t = 5$ мкм та (в) різних K (у відповідних позначеннях ліній з рис. (а); товста неперервна лінія – $K = 1.03k$); (г) пусті точки – отримані результати для відповідних δ при ϕ взятому з симуляцій на рис. (б). Інші параметри на рис. (а), (в) $d = 7$ мкм (\blacktriangle); на рис. (б), (г) $d = 3$ (\blacklozenge), 5 (\blacksquare), 9 (\bullet) мкм. Лінія 1 – σ_{eff} використовуючи ϕ для твердих оболонок (15) при $K = 1.07k$; лінія 2 – розрахунок σ_{eff} за отриманим рівняння типу Максвелла-Гарнетта (25) при $K = 1.03k$.

Крім цього, для систем з електрично неоднорідними оболонками при переході від а) до б) можуть змінюватися й параметри профілю цих оболонок. В **підрозділі 3.1.2** показано, що визначаючи профіль у вигляді наступного гаусового сферично-симетричного розподілу, побудованого за вказівками з [12]:

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\max} \exp \left[-\frac{4(u - \delta/2)^2}{\delta^2} \ln \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \right) \right], \quad (27)$$

параметри σ_{\max} , σ_{\min} в системи а) пов'язані з σ'_{\max} , σ'_{\min} в системі б):

$$\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} = \left(\frac{\sigma'_{\max}}{\sigma'_{\min}} \right)^{(n-2)/n},$$

де $n = t/a'$ є середнє число комірок, що припадають на радіальну товщину оболонки. Ці деталі не були зазначені в роботі [12], тому для обробки даних за (27) один з параметрів вибирався підгінним, а інший – фіксованим у значенні з Таблиці 1; наразі σ_{\max} був вибраний у якості підгінного.

В **підрозділі 3.2** представлена обробка результатів симуляцій RRN [11, 13] з концентраційних залежностей ефективної статичної провідності при різних значеннях радіусів ядер та товщин оболонок згідно (22а) (див. рис. 2в, 2г та 3). Єдиним підгінним параметром виступав K . Зазначимо, що використання значень ϕ , отриманих на рис. 2а та 2б, дає трохи завищені результати, що може бути пов'язано зі зменшенням об'ємної долі високопровідних оболонок при переході від системи б) до в); цей ефект нехтується за рахунок відповідного вибору K . При цьому, використання ϕ для твердих оболонок (15) не дає бажаного навіть якісного результату (див. криву 1 на рис. 2в); використання підходу Максвелла-Гарнетта (25) (див. криву 2 на рис. 2в) дає якісний результат (на рисунку це не видно), але далеко не кількісний.

З рис. 2г, де для в якості значень ϕ були використані дані з рис. 2б, видно, що при $c \gtrsim 0.07$ дані досить добре узгоджуються з теорією. До цієї концентрації система демонструє перколяційний перехід, де поріг перколяції c_c в рамках нашої моделі може бути оцінений із співвідношення $\phi(c_c, \delta) = 1/3$ (див. Розділ 5): $d = 5$ мкм – $c_c = 0.020$ ($K/k = 1.04$), $d = 7$ мкм – 0.034 ($K/k = 1.07$) та $d = 9$ мкм – 0.046 ($K/k = 1.13$). Поріг перколяції c_c в обмежених системах є випадковою негаусовою величиною [14], тому його майже неможливо помітити на даних симуляцій.

Використовуючи отриманий результат також відновлені дані всіх десятих серій симуляцій [11] (див. рис. 3).

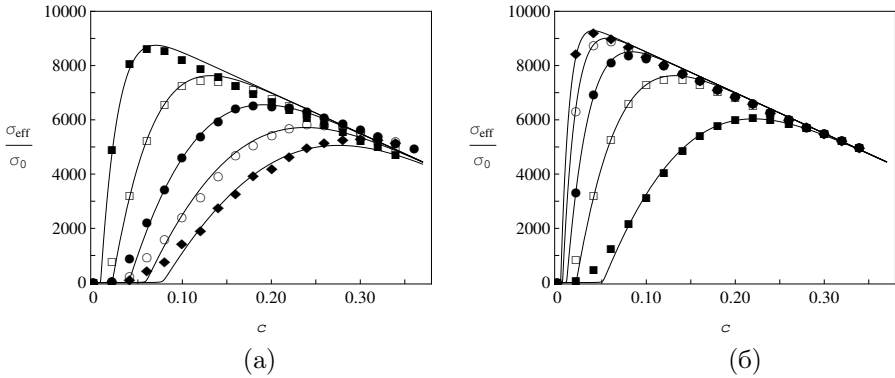


Рис. 3: Дані симуляцій [11] з провідності як функції концентрації ядер c при (а) $t = 5$ мкм та $d = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б) $d = 5$ мкм та $t = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Використані параметри наведені в Таблиці 2. Максимальна середньоквадратична відносна похибка Δ_σ при $c \gtrsim 0.07$ дорівнює ≈ 0.065 .

Таблиця 2

Використані параметри для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 3 за формулою (22а).

(а)	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

В підрозділі 3.2.1 робиться аналіз екстремальної поведінки σ_{eff} систем, для яких виконується $\sigma_1 \ll \sigma_0 \ll \sigma_2$, в рамках моделі однорідної оболонки. Знайдено, що умова положення c_{max} максимуму провідності для моделі однорідних оболонок співпадає з умовою положення максимум об'ємної

концентрації оболонок $(\phi - c)$:

$$\left. \frac{\partial \phi(c, \delta)}{\partial c} \right|_{c=c_{\max}} = 1. \quad (28)$$

Це підтверджується даними симуляцій [11] (див. рис. 4).

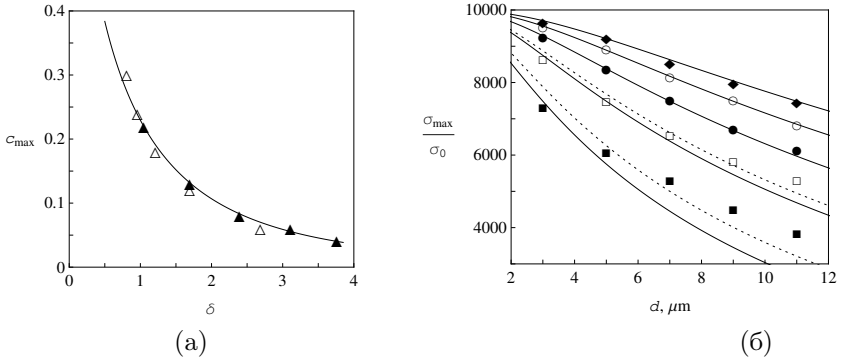


Рис. 4: Результати симуляцій [11]: (а) положення максимумів провідності c_{\max} як функція δ , взяті з даних рис. 3 (Δ – (а) та \blacktriangle – (б)), та побудовані згідно (28), (14) та (26) (неперервна лінія) (середньоквадратична відносна похибка дорівнює ≈ 0.073); (б) значення σ_{\max} як функції діаметру d при фіксованих σ_2 та $t = 3$ (\blacksquare), 5 (\square), 7 (\bullet), 9 (\circ) та 11 (\blacklozenge) мкм та їх обробка (неперервні лінії) при $K = k$ (точкові лінії – те ж саме для $t = 3$ та 5 мкм при $K/k = 1.15$ та 1.07, відповідно). Максимальна середньоквадратична відносна похибка Δ_σ дорівнює ≈ 0.48 .

В підрозділі 3.3 результат (23а) тестується даних симуляцій RRN [12] для неоднорідного гаусового профілю, проаналізованого в підрозділі 3.1.2. З урахуванням останнього, вдається відновити весь спектр даних симуляцій (див. рис. 5). Використані значення K та σ_{\max} подані у Таблиці 3. Відхилення пов'язані з вже вказаними ефектами: неточність кількісного визначення c_c для вибраних симуляцій; поява нових оболонок при переході б) \rightarrow в). Останнім ефектом для електрично неоднорідних оболонок неможливо вже знехтувати просто вибираючи K , через те, що майже вся оболонка радіально складається з пар сусідніх комірок, що мають різну провідність.

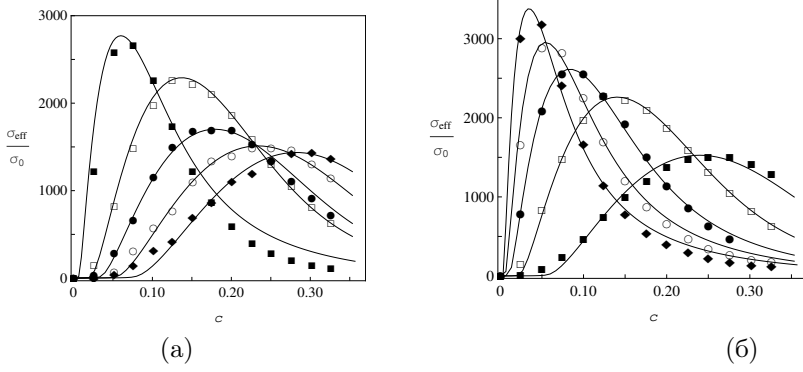


Рис. 5: Точки: результати симуляцій [12] концентраційної залежності провідності систем частинок з гаусовим профілем оболонок при (а) $t = 5$ мкм та $d = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б) $d = 5$ мкм та $t = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії: теоретичні результати (23а) в рамках профілю (27) з параметрами, що представлені у Таблиці 3.

В **розділі 4** розроблена модель (23а) застосовується для обробки та аналізу даних з концентраційної та температурної залежностей квазістатичної провідності неупорядкованих систем типу твердих композитних та полімерних композитних електролітів. Процедура обробки цих експериментальних даних описана в **підрозділі 4.1** та передбачає використання наступних трьох різновидів одночастинкового профілю:

1) однорідна оболонка з провідністю $x_{2,1} = \sigma_{2,1}/\sigma_0$ та товщиною δ_1 :

$$x_2(u) = x_{2,1} + (1 - x_{2,1})\theta(u - \delta_1); \quad (29)$$

2) подвійна або потрійна оболонки:

$$x_2(u) = x_{2,1} + (x_{2,2} - x_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (1 - x_{2,2})\theta(u - \delta_2); \quad (30)$$

$$x_2(u) = x_{2,1} + (x_{2,2} - x_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (x_{2,3} - x_{2,2})\theta(u - \delta_2) + (1 - x_{2,3})\theta(u - \delta_3); \quad (31)$$

3) неперервна гладка оболонка типу сигмоїди, що “згладжує” дві попередні:

$$x_2(u) = x_{2,1}^* + \frac{x_{2,2}^* - x_{2,1}^*}{1 + \exp\left(-\frac{u - \delta_1^*}{\alpha}\right)} + \frac{1 - x_{2,2}^*}{1 + \exp\left(-\frac{u - \delta_2^*}{\alpha}\right)}, \quad (32)$$

Таблиця 3

Використані параметри для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 5 за формулою (23а) з Гаусовим профілем (27) оболонок при $\sigma'_{\min} = \sigma_{\min}$, $\sigma_0 = 10^{-8}$ С/см, $\sigma_1 = 10^{-12}$ С/см.

(а)	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

$$x_2(u) = x_{2,1}^* + \frac{x_{2,2}^* - x_{2,1}^*}{1 + \exp\left(-\frac{u - \delta_1^*}{\alpha}\right)} + \frac{x_{2,3}^* - x_{2,2}^*}{1 + \exp\left(-\frac{u - \delta_2^*}{\alpha}\right)} + \frac{1 - x_{2,3}^*}{1 + \exp\left(-\frac{u - \delta_3^*}{\alpha}\right)}. \quad (33)$$

Тут: $x_{2,i} = \sigma_{2,i}/\sigma_0$ – відносні провідності оболонок з відносними товщинами δ_i (відносні відстані зовнішнього радіуса i -ої оболонки до поверхні ядра); $x_{2,i}^*$, δ_i^* та α виступають в ролі параметрів функції профілю оболонки. У наближенні $\alpha \rightarrow 0$ параметри $x_{2,i}^*$, δ_i^* прямують до $x_{2,i}$, δ_i , а рівняння (32), (33) приймають вигляд (30), (31), відповідно. Верхня межа інтегрування δ_M була зафіксована у значенні 5, що не впливало на остаточні результати розрахунку.

Таблиця 4

Параметри, що використовувались для обробки даних [15] з σ_{eff} для ТКЕ LiI/Al₂O₃ в рамках однорідної (29), подвійної (30), та сигмийної (32) 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

В підрозділі 4.2 ця процедура застосовується до обробки експериментальних даних [15] концентраційної залежності ефективної провідності

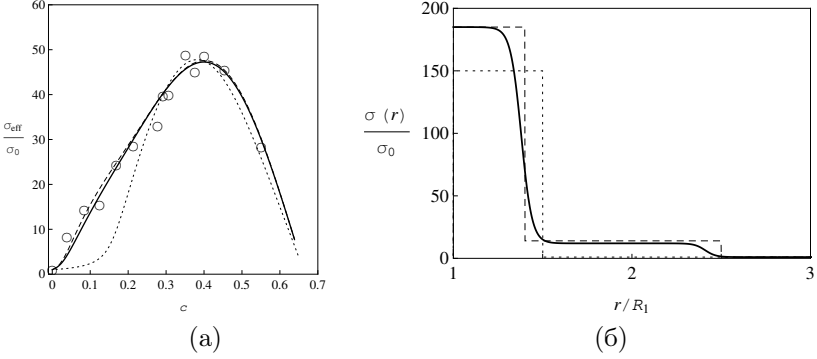


Рис. 6: (а) Експериментальні дані [15] (\circ) з σ_{eff} для ТКЕ $\text{LiI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та їх обробка в рамках а) однорідної (29) (точкова лінія), б) подвійної (30) (штрихована лінія) та в) сигмної (32) (неперервна лінія) моделей профілів $\sigma_2(r)$. Використані параметри приведені в Таблиці 4. Відповідні профілі оболонок представлені на рис. (б).

твердого композитного електроліту, що складається з частинок Al_2O_3 у матриці LiI (див. рис. 6). Показано, що дальню частину профілю на рис. 6(б) можна трактувати, як ефективний прояв концентраційної залежності провідності матриці $\sigma_0^* = \sigma_0(c)$ (див. рис. 7), що співпадає з концентраційною залежністю ефективної провідності в доперколяційній області. Товщина $\delta_1 \approx 0.4$ та провідність $x_{2,1} \approx 185$ ближньої частини профілю дуже добре узгоджується з результатами аналізу розподілу просторового заряду для таких систем [16, 17]: $\delta_1 \approx 0.4$, $x_{2,1} \approx 324$.

В **підрозділі 4.3** розглядаються концентраційні та температурні залежності ефективної провідності для полімерних композитних електролітів [18, 19] на основі поліетилен-оксиду (PEO) та оксиметилену, зв'язаного з PEO, (OMPEO) з солями NaI й LiClO_4 . В якості наповнювачів виступали провідні ($\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$ (NASICON)) чи непровідні ($\theta\text{Al}_2\text{O}_3$) частинки, або полімер іншого сорту (поліакриламід (ПААМ)), що не зміщується з полімером матриці.

В **підрозділі 4.3.1** представлена обробка концентраційної залежності ефективної провідності таких систем (див. рис. 8, 9). Базуючись на отриманих значеннях параметрів (Таблиця 5), можна зробити висновок, що σ_{eff}

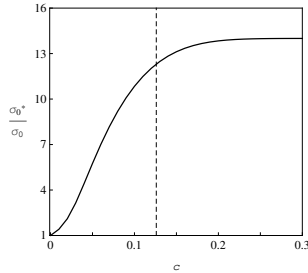


Рис. 7: Залежність провідності матриці від c (неперервна лінія), згідно рівняння (??) для подвійного профілю на рис. 6(б) (та його параметрів у стрічці б) Таблиці 4). Штрихована лінія: поріг перколяції $c_c \approx 0.126$ у системі з внутрішньою оболонкою.

формується за рахунок наступних механізмів:

1. Аморфізація полімерної матриці навколо частинок дисперсної фази – підвищення провідності цієї області у порівнянні з провідністю матриці.
2. Вплив твердості дисперсної фази на аморфізовану фазу матриці – зниження провідності матриці у найближчій до поверхні області.
3. Формування низькопровідного шару на межі розділу дисперсної та полімерної фаз – ефективне зниження провідності першої.

Пік з подальшою западиною профіля для композиту на основі ОМРЕО з РААМ (див. рис. 9(б)) пояснюється тим, що якщо чистий полімер, з якого складається матриця, має відносно високу провідність (наприклад, аморфізований ОМРЕО по відношенню до напівкристалічного РЕО), тоді додавання полімеру, що має низьку провідність в даній системі, (такого як РААМ) може істотно знизити провідність першого (наприклад, за рахунок формування комплексів катіонів Li^+ та малих кластерів РААМ).

На останок, порівняні результати модифікованої теорії Накамури Нана Вічорека та досліджуваної моделі для двох систем з рис. 9 (див. рис. 10).

В **підрозділі 4.3.2** вивчалася температурна залежність ефективної провідності систем ОМРЕО– LiClO_4 –РААМ [19] в рамках моделі з потрійною оболонкою. Вважалося, що від температури залежать лише провідність аморфізованої матриці σ_0 та параметри $\sigma_{2,i}$ ($i = 1, 2, 3$) використаного профілю провідності області аморфізованого полімеру навколо частинок

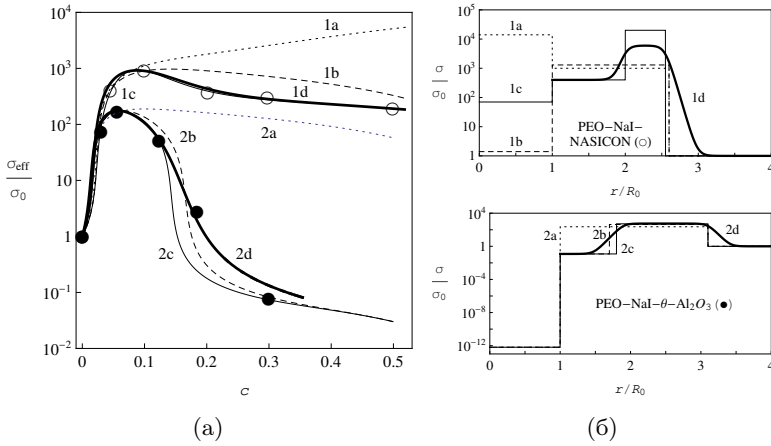


Рис. 8: (а) Експериментальні дані з σ_{eff} як функції від c для ПКЕ PEO-NaI-NASICON [18] (\circ) та $(\text{PEO})_{10}\text{-NaI-}\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19] (\bullet), та їх підгонки в рамках моделей однорідної, подвійної та неперервної оболонки. Позначення вказують на відповідні параметри, що приведені у Таблиці 5. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності, що були використані для моделювання мезоскопічної структури ПКЕ.

за емпіричним законом Фогеля-Таммана-Фульхера (VTF):

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp \left[-\frac{B}{T - T_0} \right], \quad (34)$$

де A , B та T_0 – підгінні параметри (T_0 зазвичай беруть на 30-50 градусів нижче ніж T_g [19]). Ці параметри знаходилися з обробки даних концентраційної залежності для трьох ізотерм (див. рис. 11 та Таблицю 6). Всі ці отримані параметри VTF (див. Таблицю 7) для оболонок лягають у допустимі границі, вказані у [19] для всіх зразків OMPEO-LiClO₄-PAAM. З цієї точки зору наші результати узгоджені. Далі, використовуючи знайдені параметри (див. Таблицю 7), будувалися температурні ізохори для п'яти значень c (див. рис. 12), чотири з яких із задовільною точністю відновили відповідні експериментальні залежності. Ізохора при $c = 0.1$ якісно відповідає експериментальним точкам, але щоб отримати кількісну відповідність потрібно домножити кожне значення на сталий множник (тим

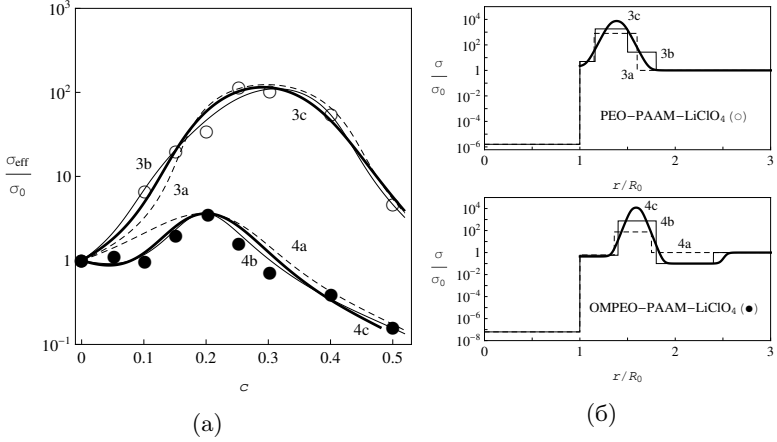


Рис. 9: (а) Експериментальні дані з σ_{eff} як функції від c для ПКЕ РЕО–LiClO₄–РААМ [18, 19] (\circ) та ОМРЕО–LiClO₄–РААМ [19] (\bullet), та їх підгонки в рамках моделей подвійної, потрійної та неперервної оболонки. Позначення вказують на відповідні параметри, що приведені у Таблиці 5. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності, що були використані для моделювання мезоскопічної структури ПКЕ.

самим методом можна покращити результати для $c = 0.5$). Це може бути наслідком неспроможності моделі з трьома оболонками охопити відповідний ефект.

В розділі 5 досліджується ефект електричної перколяції в рамках моделі з однорідними оболонками для систем типу діелектрик–провідник ($\sigma_0 < \sigma_2 \leq \sigma_1$). Поріг та критичні індекси перколяції, поведінка діелектричної проникності та ефект подвійної перколяції аналізуються в підрозділі 5.1. А саме, в підрозділі 5.1.1 отримано, що при $x_0 \rightarrow 0$ можливі три розв’язки, при цьому єдиний фізично послідовний результат можливий тільки за умови

$$\phi(c_c, \delta) = \frac{1}{3}, \quad (35)$$

що відповідає умові на знаходження порогу перколяції c_c . В підрозділі 5.1.2 показано, що критичні індекси перколяції s та t , що формально

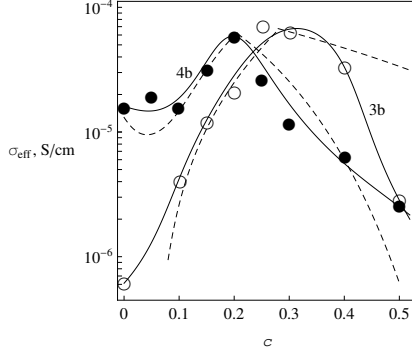


Рис. 10: Порівняння результатів моделі з потрійним оболонками (неперервні лінії 3b та 4b, див. Таблицю 5) з модифікованою теорією Накамури Нана Вічорека [19] (штрихована лінія, див. Таблицю 7 та рис. 10 у [19]) для PEO–LiClO₄–РААМ (○) та OMPEO–LiClO₄–РААМ (після отжигу) (●) при 25°C [19].

визначаються як

$$\sigma_{\text{eff}} \sim \begin{cases} (c_c - c)^{-s}, & c \rightarrow c_c - 0; \sigma_{1,2} \rightarrow \infty; \\ (c - c_c)^t, & c \rightarrow c_c + 0; \sigma_0 \rightarrow 0, \end{cases}$$

на практиці визначаються на деякому концентраційному інтервалі в околі c_c , та не несуть універсальний характер. Щоб це показати, s та t розглядалися як ефективні величини, що залежать від інтервалу $[c_1, c_2]$ їх вимірювання:

$$t_{eff} = \lg \frac{\sigma(c_2)}{\sigma(c_1)} \bigg/ \lg \frac{c_2 - c_c}{c_1 - c_c}, \quad (36)$$

$$s_{eff} = -\lg \frac{\sigma(c_2)}{\sigma(c_1)} \bigg/ \lg \frac{c_c - c_2}{c_c - c_1}. \quad (37)$$

З рис. 13 видно, що отримані результати відновлюють відповідні значення теоретичних ($t \approx 1.3 \div 1.7$ [20]; $t \approx 1.9, 2.14, s \approx 0.75$ [21, 22]) та експериментальних ($t \approx 1.5 \div 2, s \approx 0.7 \div 1.0$ [23]) даних.

В **підрозділі 5.2** проаналізовано поведінку квазістатичної діелектричної проникності в околі порогу перколяції при звичайній та подвійній

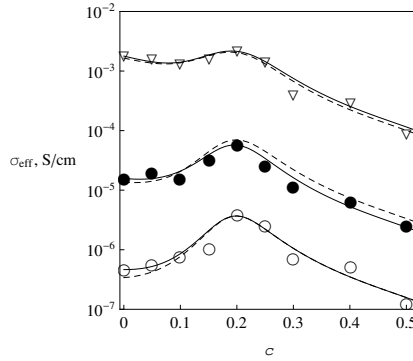


Рис. 11: Експериментальні дані [19] при $t = 0^\circ\text{C}$ (\circ), 25°C (\bullet) та 100°C (∇) ізотерм σ_{eff} для ПКЕ ОМРЕО– LiClO_4 –РААМ як функції концентрації РААМ. Штриховані лінії: підгонки за законом ФТФ [19] за параметрами, що вказані у Таблиці 5 в [19]. Неперервні лінії: підгонки з використанням моделі потрійної оболонки; параметри вказані в Таблиці 6. Відносні відхилення цих даних та значення R^2 для підгонок в рамках запропонованої моделі представлені на рис. ??.

перколяціях. Показано, що максимум квазістатичної проникності виникає у точці перколяційного переходу за умови, що контраст значень провідностей слабопровідної та вископровідної (перколяційної) компоненти, по відношенню до першої, великий. З аналізу виразу для провідності в **підрозділі 5.2.1** отримано, що перший перколяційний перехід виникає за рахунок оболонок, а другий – за рахунок ядер.

В **підрозділі 5.3** в рамках моделі систем частинок з електрично однорідними оболонками оброблені дані з концентраційних залежностей квазістатичних провідності та проникності нанокмполімерів на основі КСІ з наночастинками Ag ($R_1 \approx 10$ нм), покритими оксидним шаром ($t \approx 1$ нм), що перешкоджав їх злипанню, але дозволяв утворювати контакти метал-метал під великим тиском (див. рис. 14). З підгонок отримано оцінку для $\delta \approx 0.14 \div 0.18$, що досить близько до експериментальної оцінки ($\delta \approx 0.1$). Крім цього, показано, що побудована модель набагато краще відновлює експериментальні дані з проникності на всьому досліджуваному концентраційному інтервалі ніж скейлінгові співвідношення.

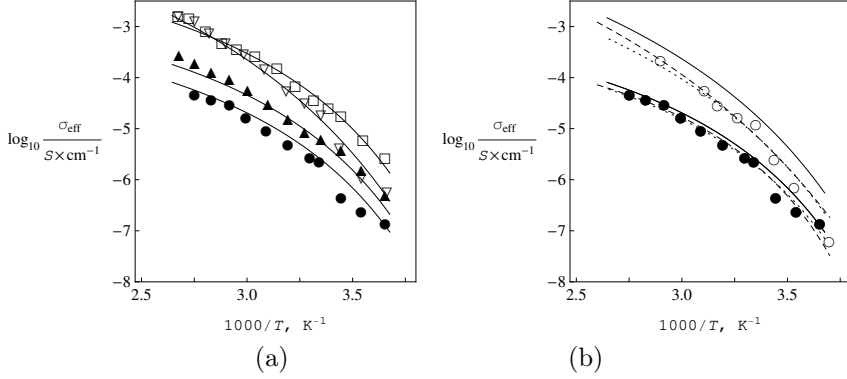


Рис. 12: Експериментальні дані [19] для температурної залежності σ_{eff} ПКЕ ОМРЕО–LiClO₄–РААМ (з молярною концентрацією LiClO₄ 10 %, після отжигу) з 5 (▽), 10 (○), 25 (□), 40 (▲) та 50 (●) % об'ємної концентрації РААМ. Штриховані лінії, (b): підгонки за ФТФ, використовуючи параметри з Таблиці 5 в [19], що запропоновані відповідними авторами для цих ПКЕ при 10 та 50 % РААМ. Неперервні лінії: результати наших розрахунків в рамках моделі трьох оболонок, вважаючи, що провідності складових підкоряються закону ФТФ (34) з параметрами, представленими у Таблиці 7. Точкові лінії, (b): те ж саме, але з використанням сталого множника для σ_{eff} : $0.40 \sigma_{\text{eff}}$ та $0.75 \sigma_{\text{eff}}$ для ПКЕ з 10 та 50 % РААМ, відповідно. Відносні відхилення представлених даних від експериментальних та значення R^2 для розрахованих кривих представлені на рис. 12.

В розділі 6 проводиться критичний аналіз диференціальної моделі (асиметричної моделі Бругемана) квазістатичного електричного відгуку неупорядкованих дисперсних систем в рамках МКГ. Для цього розглядається неупорядкована система діелектричних куль в однорідній діелектричній матриці. Спочатку в підрозділі 6.1 показано як відновити класичну асиметричну модель Бругемана (АМБ) для такої системи, в термінах $\delta\epsilon(\mathbf{r})$ використовуючи (10):

$$\begin{aligned} \delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) &= (\epsilon - (\epsilon + \Delta\epsilon))[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\epsilon_1 - (\epsilon + \Delta\epsilon))\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx -\Delta\epsilon[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\epsilon_1 - \epsilon)\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (38)$$

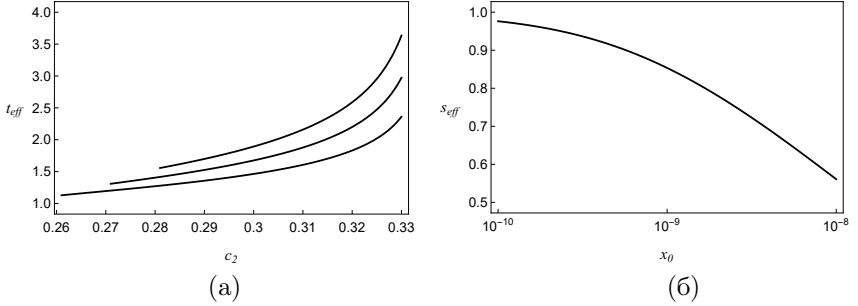


Рис. 13: (а) Ефективний критичний індекс t_{eff} як функція c_2 при фіксованому c_1 , $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$) та $x_2 = 5 \times 10^{-5}$, розрахований за формулами (22а) та (36). Знизу догори, $c_1 = 0.26, 0.27, 0.28$. (б) Ефективний критичний індекс s_{eff} нижче c_c як функція x_0 для $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$) та $x_2 = 5 \times 10^{-5}$, розрахована за формулами (22а) та (37) при $c_1 = 0.24$ та $c_2 = 0.25$.

де були залишені тільки перші порядки малості за $\Delta\tilde{\chi}_1$ (у сенсі його середнього значення) та $\Delta\varepsilon$; верхній індекс l у (38) підкреслює, що ми працюємо в області малих концентрацій. Аналогічним чином отримано вираз для $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ в області великих концентрацій:

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}) &\approx -[1 - \tilde{\chi}_0(\mathbf{r})]\Delta\varepsilon + (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_0(\mathbf{r}) \\ &= -\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta\varepsilon - (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}).\end{aligned}\quad (39)$$

Далі в **підрозділі 6.2** побудовано загальну диференціальну схему в термінах введених вище $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned}\tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon_0 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - (\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))] + \\ &\quad + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] \approx \\ &\approx \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) + \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}) + \delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r}),\end{aligned}\quad (40)$$

де, знову ж таки, були залишені тільки перші порядки малості за $\Delta\tilde{\chi}_1$ та $\Delta\varepsilon$. Таким чином, показано, що в рамках диференціальної схеми ефективний відгук формується не одним внеском $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$ (або $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$), а трьома: $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r})$ – внесок заданої компактної групи; $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$ враховує вплив нових частинок на $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$; $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ враховує вплив зміни матриці $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$.

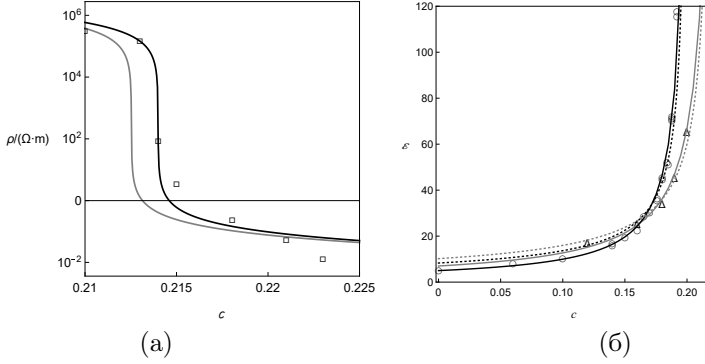


Рис. 14: Дані з ефективного (а) опору [24] та (б) проникності [25] для зразків композитів KCl–Ag та їх обробка за формулою (22а) при (а) $\delta = 0.162$ ($c_c \approx 0.214$), $\sigma_1 = 6.3 \times 10^7$ См/м, $x_0 = 5 \times 10^{-16}$, $x_2 = 4 \times 10^{-6}$; (б) $\varepsilon_0 = 5$, $\delta = 0.186$ (чорна лінія, для кружків) та $\varepsilon_0 = 7.0$, $\delta = 0.145$ (сіра лінія, для трикутників). Чорна лінія ((а), з права) – модель з проникною оболонкою (14), сіра ((а), зліва) – модель з твердою оболонкою (15). Точкові лінії – скейлінгові підгонки (при $c_c = 0.20$, $s_{eff} = 0.72$ та $c_c = 0.22$, $s_{eff} = 0.74$, відповідно) запропоновані в [25] для даних при $c > 0.11$.

Класичні закони АМБ можна отримати, якщо знехтувати внесками $\delta\varepsilon_{CGA}$ та $\delta\varepsilon_{ABM}^{(h)}$ (або $\delta\varepsilon_{CGA}$ та $\delta\varepsilon_{ABM}^{(l)}$). Це можливо лише за умов, що 1) концентрація компоненту, що додається, мала; 2) різниці між діелектричними проникностями компонентів малі. Якщо притримуватися тільки першої умови, як це робиться в класичних моделях, то внесками $\delta\varepsilon_{CGA}$ знехтувати неможливо, що призводить до наступних нових узагальнених співвідношень АМБ при низьких та високих концентраціях, відповідно:

$$\ln(1 - c) = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_1}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_0)^2} \ln \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_0)} - \frac{2(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \varepsilon_{eff})}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_0)(2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_0)}; \quad (41)$$

$$\ln c = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_1}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)^2} \ln \frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_0)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1)} - \frac{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff})}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)(2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1)}. \quad (42)$$

Це показано в **підрозділі 6.2.1**.

В **підрозділі 6.3** показано, що отримані узагальнення АМБ не задовільняють межах Хашина-Штрікмана для діелектричної проникності

(диф. рис. 15), що свідчить про непослідовність перших. З рисунку видно, що класичні АМБ задовільняють цим межам, але вони за визначенням застосовні лише до дуже вузького класу систем, що визначається зазначеними умовами.

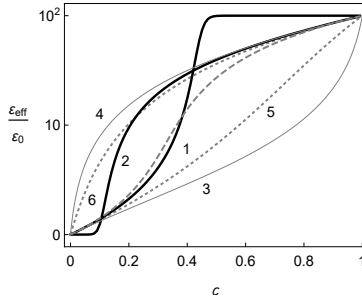


Рис. 15: Концентраційна залежність ϵ від c (при $\epsilon_1/\epsilon_0 = 10^2$): а) узагальнення АМБ (41) та (42) в рамках МКГ (товсті чорні лінії 1, 2); б) межі Хашина-Штрікмана (тонкі лінії 3 та 4); в) МКГ (штрихована лінія); г) класичні правила АМБ (точкові лінії 5 та 6).

ВИСНОВКИ

Основні висновки з результатів роботи наступні.

- Макроскопічні електричні властивості дисперсних систем суттєвим чином визначаються геометричними та електричними параметрами міжфазних шарів та можуть бути кількісно описані 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 такі модельні системи.
- Отримані рівняння для ефективної статичної провідності в достатній мірі точні для розглянутих модельних систем, що підтверджуються результатами порівняння їх розв’язків з даними симуляцій, отриманими методом Random Resistor Network.
- Отримані з кількісного опису експериментальних даних для квазістатичної провідності різних типів твердих композитних та по-

лімерних композитних електролітів та провідності й проникності композитів типу діелектрик–провідник одночастинкові профілі провідності враховують вплив основних фізико-хімічних механізмів в системі та можуть бути використані для їх аналізу.

- Положення порогу електричної перколяції в моделі визначається відносною товщиною оболонки, а значення ефективних критичних індексів залежать як від геометричних та електричних параметрів компонентів, так і способу обробки експериментальних даних, а тому демонструють широкий спектр значень.
- Диференціальна схема аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем є внутрішньо непослідовою та застосовною лише для систем з малими різницями діелектричних проникностей компонентів та вузьких концентраційних інтервалів диспергованих частинок.

Розроблена модель є гнучким інструментом для обробки та електроспектроскопічного аналізу дисперсних систем різного типу.

СПИСОК ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових журналах:

1. 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 — 13401 — P. 1-10. (SJR Q3)
doi: 10.5488/CMP.16.13401
2. 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 — 035045. — P. 1-8.
doi: 10.1088/2399-6528/aab060
3. 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. 677-686. (SJR Q1)
doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.009
4. 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. — 052601. — P. 1-14. (SJR Q1)

doi: 10.1103/PhysRevE.100.052601

Тези доповідей на наукових конференціях:

1. Semenov A. Complex permittivity of disperse systems with penetrable particle-host interphase / A. Semenov, M. Sushko // 4-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, abstract – Lviv (Ukraine), 2012. – P. 175.
2. Семенов А.К. Роль межфазной границы в формировании проводимости и диэлектрической проницаемости мелкодисперсных систем / А.К. Семенов, М.Я. Сущко // 25-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2012. – P. 221.
3. Sushko M. Ya. Finding the parameters of the interphase layers in fine dispersions with dielectric spectroscopy studies near the electrical percolation threshold / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Symposium: Methods and Applications of Computational Chemistry, abstract – Kharkiv (Ukraine), 2013. – P. 44.
4. Sushko M. Ya. Effect of interphase on the effective electrophysical parameters of fine dispersions and nanofluids / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 6-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2014. – P. 177.
5. Семенов А. К. Диэлектрическая проницаемость и проводимость дисперсных систем с неоднородной межфазной границей / А.К. Семенов, М.Я. Сущко // 26-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2014. – P. 163.
6. Semenov A. K. A model for conductivity and permittivity of heterogeneous systems with complex microstructures / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, abstract – Dnipropetrovsk (Ukraine), 2015. – P. 1.
7. Бабий К. А Особенности электрической проводимости дисперсных систем на основе полимерных матриц / К.А. Бабий, А.К. Семенов, М.Я. Сущко // 27-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2016. – P. 28.
8. Семенов А. К. Роль міжфазних шарів у формуванні провідних та діелектричних властивостей дисперсноподібних систем: модель та застосування / А.К. Семенов, М.Я. Сущко // International conference: Development of innovation in the technical, physical and mathematical fields of sciences, abstract – Mykolayiv (Ukraine), 2016. – P. 21.

9. Sushko M. Ya. Effective electrical conductivity of composite polymer electrolytes / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 8-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2018. – P. 81.
10. Semenov A. K. Is the classical differential scheme for permittivity of emulsions consistent? / A.K. Semenov // 8-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2018. – P. 124.
11. Sushko M. Ya. Recent developments in the theory of electrodynamic homogenization of random particulate systems / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, abstract – Lviv (Ukraine), 2019. – P. 160.
12. Semenov A. K. Hard-core-penetrable-shell model for effective electric parameters of random particulate systems / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 7-th International Conference: Nanotechnologies and Nanomaterials, abstract – Lviv (Ukraine), 2019. – P. 257.
13. Семенов А. К. Моделювання електрофізичного відгуку дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 28-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2019. – P. 90.

СПИСОК ЦИТОВАНИХ РОБІТ

- [1] Sushko, M. Dielectric permittivity of suspensions / M.Ya. Sushko // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 2007. — Vol. 132. — P. 478. — [*JETP* **105**, 426 (2007)].
- [2] Sushko, M. Compact group method in the theory of permittivity of heterogeneous systems / M.Ya. Sushko, S.K. Kriskiv // Zh. Tekh. Fiz. — 2009. — Vol. 79. — P. 97. — [*Tech. Phys.* **54**, 423 (2009)].
- [3] Sushko, M. Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles / M.Ya. Sushko // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2009. — Vol. 42. — P. 155410.
- [4] Sushko, M. Effective dielectric response of dispersions of graded particles / M.Ya. Sushko // Phys. Rev. E. — 2017. — Vol. 96. — P. 062121.
- [5] Sushko, M. Y. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Cond. Matter Phys. — 2013. — Vol. 16. — P. 13401.

- [6] Sushko, M. Y. 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.
- [7] Sushko, M. Y. 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.
- [8] Semenov, A. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A.K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — P. 035045.
- [9] Rikvold, P. D-dimensional interpenetrable-sphere models of random two-phase media: Microstructure and an application to chromatography / P. Rikvold, G. Stell // J. Coll. and Int. Sci. — 1985. — Vol. 108. — P. 158.
- [10] 3d monte carlo simulation of site-bond continuum percolation of spheres / M. Rotterreau, J. Gimel, T. Nicolai, D. Durand // Eur. Phys. J. E. — 2003. — Vol. 11. — P. 61.
- [11] Siekierski, M. Modeling of conductivity in composites with random resistor networks / M. Siekierski, K. Nadara // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 50. — P. 3796.
- [12] Siekierski, M. Conductivity simulation in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara, P. Rzeszutarski // J. New Mat. Electrochem. Systems. — 2006. — Vol. 9. — P. 375.
- [13] Siekierski, M. Mesoscale models of ac conductivity in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara // J. Pow. Sour. — 2007. — Vol. 173. — P. 748.
- [14] Berlyand, L. Non-gaussian limiting behavior of the percolation threshold in a large system / L. Berlyand, J. Wehr // Commun. Math. Phys. — 1997. — Vol. 185. — P. 73.
- [15] Liang, C. C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes / C. C. Liang // J. Electrochem. Soc. — 1973. — Vol. 120. — P. 1289.
- [16] Jiang, S. A theoretical model for composite electrolytes - i. space charge layer as a cause for charge-carrier enhancement / Sh. Jiang, B. Jr. Wagner // J. Phys. Chem. Solids. — 1995. — Vol. 56. — P. 1101.
- [17] Jiang, S. A theoretical model for composite electrolytes - ii. percolation model for ionic conductivity enhancement / Sh. Jiang, B. Jr. Wagner // J. Phys. Chem. Solids. — 1995. — Vol. 56. — P. 1113.

- [18] Przyluski, J. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes / J. Przyluski, M. Siekierski, W. Wieczorek // *Electrichimica A.* — 1995. — Vol. 40. — P. 2101.
- [19] Polyether, polyacrylamide, licio4 composite electrolytes with enhanced conductivity / W. Wieczorek, K. Such, Z. Florjanczyk, J. R. Stevens // *J. Phys. Chem.* — 1994. — Vol. 98. — P. 6840.
- [20] Kirkpatrick, S. Percolation and conduction / S. Kirkpatrick // *Rev. Mod. Phys.* — 1973. — Vol. 45. — P. 574.
- [21] Bernasconi, J. Real-space renormalization of bond-disordered conductance lattices / J. Bernasconi // *Phys. Rev. B.* — 1978. — Vol. 18. — P. 2185.
- [22] M., L. J. A real-space renormalisation group approach to electrical and noise properties of percolation clusters / Luck J. M. // *J. Phys. A: Math. Gen.* — 1985. — Vol. 47. — P. 5371.
- [23] Nan, C.-W. Physics of inhomogeneous inorganic materials / C.-W. Nan // *Prog. Mater. Sci.* — 1993. — Vol. 37. — P. 1–116.
- [24] Chen, L. Materials for solid state batteries / L. Chen. — World Scientific, Singapore, 1986.
- [25] Grannan D. Garland J., T. D. Critical behavior of the dielectric constant of a random composite near the percolation threshold / Tanner D. Grannan D., Garland J. // *Phys. Rev. Lett.* — 1981. — Vol. 46. — P. 375.

АНОТАЦІЯ

Семенов А.К. Електрофізичні властивості багатофазних дисперсних систем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика. Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, МОН України, Одеса, 2020.

Практичне застосування композитних матеріалів стає все більш розповсюдженим через їх унікальні фізичні властивості, що не спостерігаються у природних речовин. Через це росте як потреба вирішення задач створення композитних матеріалів з бажаними та контрольованими електрофізичними властивостями (наприклад, тверді композитні та полімерні композитні

електроліти), так і необхідність побудови й вдосконалення надійних теоретичних моделей для кількісного опису та аналізу їх характеристик.

Найбільш економічним та поширеним, але найменш теоретично дослідженим типом таких систем є тривимірні неупорядковані системи, утворені диспергуванням частинок наповнювача в несучу матрицю. Теоретичне вивчення електрофізичних властивостей таких систем є нетривіальною та далекою від свого точного розв'язання задачею, оскільки їх характеристики, як правило, є результатом дії різних структурних та фізико-хімічних факторів і механізмів, ключові з яких є: різного роду міжфазні ефекти (нерегулярність форми диспергованих частинок; контактний опір; оксидні шари; формування високопровідних областей з підвищеною концентрацією дефектів чи іонів; аморфізація полімерної матриці тощо), зміни властивості самої матриці (внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо). Після переходу до задачі гомогенізації це додатково ускладнюється необхідністю врахування багаточастинкових поляризацій і кореляцій.

В даній дисертаційній роботі побудовано замкнений теоретичний підхід до опису ефективного квазістатичного електричного відгуку неупорядкованих систем частинок, з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, диспергованих в однорідну матрицю. Оболонки є, у загальному випадку, електрично неоднорідними та підкоряються певним правилам перекриття. Властивості різних частин оболонок проявляються в різних концентраційних інтервалах, що дозволяє ефективно відобразити через них вклад відповідних механізмів. Електродинамічна гомогенізація моделі здійснювалась з використанням граничних умов для нормальних компонент електричного поля в рамках методу компактних груп неоднорідностей, що був узагальнений на випадок провідних систем. Метод компактних груп дозволяє врахувати багаточастинкові поляризаційні та кореляційні процеси без їх деталізації, використовуючи розклад пропагатора поля на сингулярну та головну частини разом із властивостями симетрії досліджуваної моделі. Це насправді дозволяє стверджувати, що отримані теоретичні співвідношення між ефективною статичною електричною провідністю системи та електричними і геометричними параметрами компонентів є строгими, що підтверджуються результатами їх порівняння з існуючими даними симуляцій досліджуваних модельних систем отриманих методом Random Resistor Network. Також показано, що ці співвідношення спроможні адекватно описувати широкі масиви експериментальних даних для ефективної квазі-

статичної провідності твердих композитних і полімерних композитних електrolітів, ефективних електричної провідності та діелектричної проникності в околі порогу електричної перколяції в системі діелектрик-провідник із міжфазним шаром. Теорія також дозволяє показати непослідовність та обмеженість поширеної диференціальної схеми для обчислення ефективних електричних параметрів гетерогенних систем.

Розвинута теорія може розглядатися як новий гнучкий інструмент для аналізу та діагностики як ефективних електрофізичних параметрів неупорядкованих композитних систем, так і існуючих методів їх вивчення.

Ключові слова: метод компактних груп, модель ядро-оболонка, електрична провідність, діелектрична проникність, дисперсна система, перколяція, композитні електrolіти, нанокompозити, диференціальний метод

ABSTRACT

Semenov A.K. Electrophysical properties of multiphase disperse systems. – Qualification scientific paper, manuscript.

Candidate degree (PhD) thesis in Physics and Mathematics Sciences. Speciality 01.04.02 – theoretical physics. Odesa I.I. Mechnikov National University, the MES of Ukraine, Odesa, 2020.

Practical application of composite materials becomes more widespread due to their unique physical properties, which natural substances can not demonstrate. As a result, both the need to solve the problems of creating composite materials with desired and controlled electrophysical properties (e.g. solid composite and polymer composite electrolytes), and the need to build and improve reliable theoretical models for quantitative description and analysis of their characteristics are increasing.

The most sparing and widespread, but the least theoretically researched type of such systems are three-dimensional disordered systems formed by dispersion of filler particles into a carrier matrix. Theoretical study of electrophysical properties of such systems is not a trivial and far from its accurate solution task, since their characteristics are usually the result of various structural and physico-chemical factors and mechanisms, the key of which are: various interphase effects (form irregularities of dispersed particles; contact resistance;

oxide layers; formation of highly conductive regions with increased concentration of defects or ions; amorphization of a polymer matrix, etc.), and changes in properties of the matrix itself (as the result of uncontrolled doping, pollution, changes in internal structure, etc.). Moving towards the homogenization problem is further complicated by the need to take into account many-particle polarizations and correlations.

In this thesis a closed theoretical approach to description of the effective quasi-static electrical response of disordered systems of particles with a hard-core-penetrable-shell morphology, dispersed in a homogeneous matrix, was built. The shells are in general electrically inhomogeneous and obey certain overlapping rules. The properties of different parts of the shells are manifested in different concentration intervals, which allows to effectively reflect through them the contribution of corresponding mechanisms. The electrodynamic homogenization of the model was carried out using the boundary conditions for normal components of the electric field in terms of the compact groups of inhomogeneities approach, which was generalized to the case of conducting systems. The compact groups approach allows one to take into account many-particle polarization and correlation processes without their detailing, using the field propagator expansion into a singular and principal parts together with the symmetry properties of the considered model. This in fact suggests that the obtained theoretical relationships between the effective static electrical conductivity of the system and the electrical and geometric parameters of its components are rigorous, as evidenced by the results of their comparison with existing simulation data for the studied model systems obtained within a Random Resistor Network algorithm. It is also shown that these relationships are capable of adequately describing the broad arrays of experimental data for the effective quasi-static conductivity of solid composite and polymer composite electrolytes, effective electrical conductivity and dielectric constant around the percolation threshold in a dielectric-conductor system with interphase layer. The theory also allowed us to show the inconsistency and limitations of a widespread differential scheme for calculation the effective electrical parameters of heterogeneous systems.

The developed theory can be considered as a new flexible tool for analysis and diagnostics of both effective electrophysical parameters of disordered composite systems and existing methods of their study.

Key words: compact group approach, core-shell model, electric conductiv-

ity, dielectric permittivity, disperse system, percolation, composite electrolytes, nanocomposites, differential scheme

Підп. до друку ???.?.???.?. Формат 60 × 84/16.
Гарн. Таймс. Умов.-друк. арк. ??. Тираж 100 прим.
Зам. № ???.

Видавець і виготовлювач:
**Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова**

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua
Свідоцтво ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Таблиця 5: Параметри, що були використані для обробки даних [18, 19] з концентраційних залежностей для ПКЕ при $t = 25^\circ\text{C}$ в рамках моделей дискретних (рівняння (29)–(31)) та неперервних (рівняння (32), (33)) оболонок та значення R^2 для найкращих результатів.

Оболонка	L ^a	x_1	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–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
PEO–LiClO ₄ –PAAM ($\sigma_0 \approx 6.12 \times 10^{-7}$ S/cm)									
подвійна	3a	1.6×10^{-6}	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)									
подвійна	4a	6.2×10^{-8}	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 дискретних оболонок.

^c Параметри для моделей неперервних оболонок.

Таблиця 6: Значення провідності, в См/см, що були використані для підгонок ізотерм концентраційних залежностей σ_{eff} для ПКЕ ОМРЕО–LiClO₄–РААМ ^{a,b} (див. рис. 11).

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 З 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 [19]. 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 ОМРЕО–LiClO₄–РААМ ^a

Складова	$A, \text{Cm} \cdot \text{K}^{1/2} / \text{cm}$	B, K	T_0, K
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 З молярною долею LiClO₄ 10 %.