

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ: СИНТЕЗ КИНЕТИКИ, ГЕОМЕТРИИ И ДИНАМИКИ

АННОТАЦИЯ

Разработана теоретико-феноменологическая модель ионной проводимости в неупорядоченных твёрдых электролитах, объединяющая в едином описании три взаимосвязанных аспекта: геометрическую связность переколицирующей транспортной подсетки, термоактивационную кинетику ионных прыжков и фрактальные свойства путей переноса.

Вводится обобщённый параметр степени заполнения транспортных путей p , которому соответствует критический порог геометрической связности p_c . При $p > p_c$ эффективная проводимость записывается в виде произведения переколиционной функции связности и термоактивационного множителя:

$$\sigma_{eff}(p, T) = A \cdot (p - p_c)^t \cdot \exp[-E_{a,eff}(p)/(k_B \cdot T)],$$

где t – критический показатель переколиции, а $E_{a,eff}(p)$ – зависящая от p эффективная энергия активации.

Ключевое усовершенствование модели состоит в явном учёте нелинейной зависимости $E_{a,eff}(p)$ от степени заполнения, что отражает перестройку энергетического ландшафта при уплотнении транспортной подсетки. В наиболее общем виде рассматриваются три микроскопических сценария такой зависимости: модель упругих деформаций, модель кулоновской блокады и модель с распределением барьеров.

Аналитический анализ предложенного феноменологического выражения для $\sigma_{eff}(p, T)$ показывает, что при $t > 0$ и $\alpha \cdot \beta > 0$ проводимость $\sigma_{eff}(p, T)$ как функция p имеет максимум при некотором оптимальном значении $p^*(T) > p_c$, соответствующем балансу между возрастающей геометрической связностью и ростом энергетических барьеров. Для положения максимума в статическом пределе получено обобщённое выражение

$$p^*(T) = p_c + [(t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta)]^{(1/\beta)},$$

где α и β – параметры, характеризующие отклик энергетического ландшафта на изменение топологии транспортной подсетки.

Динамическое обобщение модели позволяет описать частотную дисперсию проводимости и ввести понятие эффективного частотно-зависимого порога $p_c(\omega)$, что согласуется с основными экспериментальными особенностями, наблюдаемыми методами импедансной спектроскопии.

Для верификации модели предложена комплексная программа, включающая:

1. три экспериментальных материальных сценария (стеклообразные сульфиды $Li_xP_yS_z$, легированные оксиды $Ce_{(1-x)}Gd_xO_{(2-\delta)}$ и композитные системы);
2. многоуровневое компьютерное моделирование – от кинетического Монте-Карло на переколиционных решётках до атомистического моделирования методом функционала плотности.

Работа формирует обобщённый теоретический каркас для интерпретации немонотонных зависимостей проводимости от состава и температуры, а также для целенаправленного дизайна твёрдых электролитов с оптимальными транспортными свойствами. Полученные соотношения следует рассматривать как теоретический каркас и набор проверяемых гипотез, а не как уже верифицированные универсальные законы для всех классов твёрдых электролитов.

--

1. ВВЕДЕНИЕ: ОТ СТРУКТУРНОЙ ПАРАДИГМЫ К ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ ТРАНСПОРТА

1.1. Современный контекст и актуальность проблемы

Твёрдые электролиты и суперионные проводники занимают центральное место в технологиях новой энергетики — от твёрдотельных аккумуляторов до топливных элементов и мембран для сепарации газов. Их ключевая характеристика — высокая ионная проводимость при сохранении механической и термической стабильности. Исторически поиск таких материалов развивался в рамках структурной парадигмы: через идентификацию кристаллических фаз с открытыми каналами для миграции ионов (β -глинозёмы, NASICON-подобные структуры, гранаты типа LLZO) или создание стеклообразных систем с низкими энергиями активации прыжков.

Однако для широкого класса перспективных материалов — сильно нестехиометрических оксидов, стеклообразных сульфидов, нанокомпозитов, систем с контролируемым дефектообразованием — наблюдается сложное, часто немонотонное изменение проводимости в зависимости от состава, температуры и микроструктуры. Эти закономерности не находят исчерпывающего объяснения в рамках классических представлений о транспорте в регулярных решётках или в однородных средах.

1.2. Ограничения классических теоретических подходов

Попытки теоретического описания ионного транспорта в неупорядоченных твёрдых телах традиционно развивались по двум основным направлениям, каждое из которых имеет существенные ограничения.

Классическая теория перколяции (Stauffer, Aharony, 1994) описывает возникновение бесконечного связного кластера при превышении критической концентрации проводящих элементов p_c . Вблизи порога проводимость подчиняется степенному закону $\sigma \propto (p - p_c)^t$. Такой подход успешно объясняет резкий рост проводимости в композитах и сильно неоднородных системах, но в своей базовой форме игнорирует ключевые особенности ионного транспорта: термоактивационный характер прыжков, зависимость энергии активации от локального окружения и динамическую, зависящую от времени наблюдения связность путей миграции.

Теория прыжкового переноса (Mott, 1968) фокусируется на термоактивации ионных прыжков и описывает проводимость выражениями вида $\sigma \propto \exp[-E_a/(k_B T)]$. Однако в базовом варианте она предполагает транспорт в гомогенной или статистически простой неоднородной среде, не учитывая специфическую фрактальную геометрию переколирующих путей и пространственные корреляции между доступными позициями.

В результате возникает методологический разрыв между геометрическим и кинетическим описаниями, который затрудняет адекватное моделирование поведения реальных твёрдых электролитов, где связность транспортной подсетки и энергетика прыжков между её узлами взаимосвязаны.

1.3. Постановка задачи и цель работы

Цель настоящей работы – построить обобщённую феноменологическую модель, в которой эффективная проводимость σ_{eff} зависит не только от концентрации носителей (параметризуемой через степень заполнения p), но и от температуры T , частоты измерения ω и микроскопических параметров, описывающих отклик энергетического ландшафта на изменение топологии транспортной подсетки.

Модель должна обеспечивать количественное и качественно корректное описание следующих ключевых явлений:

1. немонотонной зависимости проводимости от состава (существование оптимума);
2. температурной зависимости положения этого оптимума;
3. частотной дисперсии проводимости в широком диапазоне частот;
4. влияния микроструктуры и границ раздела фаз на транспортные свойства.

1.4. Научная новизна и методологический подход

Научная новизна работы заключается в последовательном синтезе идей статической и динамической перколяции, теории прыжкового переноса и фрактальной геометрии в рамках единого формализма. Основные элементы новизны включают:

1. Введение единого параметра степени заполнения p .
Один и тот же параметр p используется для описания геометрической связности транспортной подсетки и средней энергии активации прыжков, что позволяет явно учесть взаимосвязь между топологией и энергетикой.
2. Учёт нелинейной зависимости $E_{a,eff}(p)$.
Предлагается переход от предположения о постоянной энергии активации к явной зависимости $E_{a,eff}(p)$ от p на основе микроскопических моделей (упругие деформации, кулоновская блокада, распределение барьеров).
3. Динамическое обобщение модели.
Вводится понятие частотно-зависимого эффективного порога перколяции $p_c(\omega)$, связанного с временами релаксации ионных прыжков, и на этой основе описываются основные черты частотной дисперсии проводимости.
4. Вывод критерия оптимальности.
В рамках феноменологического выражения для $\sigma_{eff}(p, T)$ получены аналитические условия существования максимума проводимости $\sigma(p)$ и выражение для положения оптимума $p^*(T)$, а также обсуждается связь этого оптимума с фрактальными характеристиками транспортных путей.

Методологически работа опирается на три взаимодополняющих уровня:

аналитическое моделирование – вывод обобщённых выражений и анализ их

следствий;

численное моделирование – верификация модели на упрощённых системах методом кинетического Монте-Карло и родственных подходов;

сопоставление с экспериментом – формулировка конкретных материальных платформ и методик, позволяющих проверить предсказания модели.

1.5. Структура работы

Работа организована следующим образом.

В разделе 2 изложены теоретические основы: формализм перколяции для описания связности, фрактальные характеристики транспортных кластеров и микроскопические модели зависимости энергии активации от степени заполнения.

Раздел 3 посвящён выводу обобщённого выражения для эффективной проводимости и анализу условий существования её максимума по параметру p .

В разделе 4 рассматривается динамическое обобщение модели и явление частотной дисперсии проводимости.

Раздел 5 описывает три материальных сценария для экспериментальной проверки модели.

Раздел 6 излагает программу многоуровневого компьютерного моделирования.

В разделе 7 обсуждаются границы применимости модели, её связь с альтернативными подходами и перспективы дальнейшего развития.

Следует подчеркнуть, что на данном этапе работа носит преимущественно теоретико-методологический характер. Разделы 2–4 содержат аналитическое развитие модели и качественное сопоставление её предсказаний с известными экспериментальными тенденциями. Раздел 5 формулирует конкретные материальные сценарии и методологию экспериментальной проверки, а раздел 6 – программу многоуровневого численного моделирования (кинетический Монте-Карло, мезоскопические и атомистические подходы), которые планируются к реализации в дальнейших исследованиях. Таким образом, настоящая работа задаёт согласованный каркас для последующей комплексной верификации модели, но не претендует на её полную количественную проверку на данном этапе.

1.6. Основные обозначения

В работе используются следующие ключевые обозначения.

- p – степень заполнения транспортной подсетки (нормированная концентрация подвижных носителей или проводящей фазы).
- p_c – порог перколяции (критическое значение p , при котором возникает бесконечный кластер).
- $p^*(T), p^*(\omega, T)$ – оптимальное заполнение, при котором проводимость достигает максимума при заданных T и ω .
- $\sigma_{eff}(p, T), \sigma_{eff}(p, T, \omega)$ – эффективная (статическая или динамическая) проводимость.
- σ_{DC} – низкочастотная (статическая) проводимость.
- $\sigma'(\omega), \sigma''(\omega)$ – действительная и мнимая части комплексной проводимости.
- σ_∞ – высокочастотный предел проводимости.
- $E_{a,eff}(p)$ – эффективная энергия активации, зависящая от степени заполнения p .
- E_{a0} – базовая энергия активации вблизи порога перколяции.
- α, β – параметры, характеризующие изменение $E_{a,eff}(p)$ при уплотнении транспортной подсетки.
- t – критический индекс проводимости (перколяционный показатель).
- $u(p)$ – показатель частотной дисперсии в динамической модели.
- t_0 – микроскопическое время попытки прыжка.
- $t_{hop}(p, T)$ – характерное время ионного прыжка при данных p и T .

- x – мольная доля компонента (например, Li_2S) в химическом составе.
- x_{max} – максимальное содержание компонента, при котором сохраняется стеклообразное или целевой фазовый состав.
- φ – объёмная доля проводящей фазы в композитах.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ КАРКАС: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ МОДЕЛИ

2.1. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ: ФРАКТАЛЬНАЯ ТОПОЛОГИЯ ПЕРКОЛИРУЮЩЕЙ ПОДСЕТКИ

2.1.1. Формализм перколоции для описания транспортной связности

Транспортная подсетка моделируется как случайный граф в трёхмерном пространстве, где узлы соответствуют потенциальным позициям для ионов, а рёбра – возможным прыжковым путём. Ключевым параметром модели является обобщённая степень заполнения транспортных путей $p \in [0, 1]$, имеющая различную физическую интерпретацию в зависимости от класса материала.

Для суперионных проводников с упорядоченной подрешёткой подвижных ионов (например, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$) параметр p отождествляется с относительной концентрацией ионов x/x_{max} . В стеклообразных электролитах (таких как системы $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$) p соответствует эффективной плотности доступных позиций, определяемой составом. В оксидных электролитах с кислородными вакансиями (например, $\text{CeO}_{2-\delta}$) p описывает степень нестехиометрии $\delta/\delta_{\text{max}}$. Для композитных систем p представляет собой объёмную долю проводящей фазы φ .

Во всех случаях предполагается монотонная связь между физически контролируемым параметром (состав, степень легирования, доля фазы) и абстрактным параметром заполнения p , без резких фазовых переходов в рассматриваемом диапазоне.

2.1.2. Критическое поведение и фрактальные инварианты

При достижении критического значения $p = p_c$ в системе возникает бесконечный перколоирующий кластер, обеспечивающий макроскопическую проводимость. В окрестности порога p_c перколоирующий кластер обладает фрактальными свойствами, характеризующимися набором критических индексов:

- фрактальная размерность кластера $d_f \approx 2.53$ (для трёхмерной задачи), отражающая неполное заполнение пространства: масса кластера в окне наблюдения линейного размера L растёт как $M(L) \sim L^{d_f}$;
 - размерность химического (кратчайшего по связям) пути $d_{\text{min}} \approx 1.34$, описывающая скейлинг эффективной длины пути между двумя точками: $L_{\text{eff}} \sim L^{d_{\text{min}}}$.
- Это означает, что путь миграции иона на макроскопическое расстояние существенно длиннее евклидова расстояния из-за необходимости обхода «дыр» в кластере;
- корреляционная длина $\xi(p) \sim |p - p_c|^{-v}$, где $v \approx 0.88$ – критический индекс. При $p \rightarrow p_c$ корреляционная длина расходится, что соответствует росту характерного размера флюктуаций связности.

2.1.3. Функция геометрической связности $G(p)$

Вклад топологии транспортной подсетки в проводимость описывается функцией геометрической связности $G(p)$. В критической области $p \rightarrow p_c^+$ эта функция следует

степенному закону:

$$G(p) = G_0 \cdot (p - p_c)^\zeta t,$$

где t – критический индекс проводимости, $d = 3$ – пространственная размерность, v – индекс корреляционной длины, ζ – индекс сопротивления. В стандартной перколяционной теории для трёхмерных систем:

$$t = (d - 2) \cdot v + \zeta \approx 2.0.$$

Эквивалентно, с учётом фрактальной размерности перколирующего кластера d_f , индекс t можно оценить как

$$t \approx (d - d_f + \zeta) \cdot v,$$

что используется далее при сопоставлении с результатами моделирования.

Для значений p , значительно превышающих p_c , фрактальная структура кластера постепенно сменяется более однородной, и функция $G(p)$ переходит в режим эффективной среды, асимптотически стремясь к почти линейной зависимости:

$$G(p) \sim p \text{ при } p \rightarrow 1.$$

2.1.4. Микроскопический и экспериментальный параметры заполнения

В теоретической части модели параметр p интерпретируется как вероятность занятости узла или связи транспортной подсетки (микроскопический параметр p_{micro}), то есть как характеристика локальной конфигурации доступных позиций для ионов. В эксперименте же естественным контролируемым параметром является усреднённая стехиометрия или объёмная доля фазы, которую удобно описывать через макроскопический параметр p_{exp} .

В первом приближении в данной работе мы отождествляем $p \approx p_{exp}$, предполагая, что на рассматриваемых масштабах корреляции и структурная неоднородность не приводят к радикальному расхождению между локальной вероятностью занятости и усреднённой концентрацией. Для трёх используемых в работе материальных сценариев это соответствует следующим выборам:

- для стеклообразных сульфидов $Li_2S-P_2S_5$: $p \approx x/x_{max}$, где x – мольная доля Li_2S , а x_{max} – максимально достижимое содержание Li_2S в стеклообразной матрице;
- для легированных оксидов с кислородными вакансиями: $p \approx \delta/\delta_{max}$, где δ – концентрация вакансий, определяемая из термогравиметрических и дефектно-химических данных, а δ_{max} – максимально достижимая нестехиометрия для данной кристаллохимии;
- для композитных электролитов: $p \approx \varphi$, где φ – объёмная доля проводящей фазы, оцениваемая по данным микроструктурного анализа.

Более точное описание связи между p_{micro} и p_{exp} с учётом кластеризации, градиентов состава и текстуры материала выходит за рамки настоящей работы и может быть предметом отдельного исследования.

2.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ: ЭФФЕКТИВНЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЛАНДШАФТ

2.2.1. Микроскопические механизмы зависимости энергии активации от заполнения

Энергия активации прыжка иона между узлами i и j не является константой, а зависит от локального окружения. В простейшем приближении линейного отклика:

$$E_a^{ij} = E_{a0} + J \cdot (n_i + n_j),$$

где E_{a0} – энергия активации в пределе разрежённой системы, $J > 0$ – параметр, характеризующий рост барьера из-за соседних ионов, n_i и n_j – числа занятых ближайших соседей для узлов i и j .

В численных моделях удобно использовать нормированную функцию окружения $f(n_i, n_j)$, например:

$$f(n_i, n_j) = (n_i + n_j) / (2z),$$

где z – координационное число. Тогда выражение для локальной энергии активации можно переписать в виде

$$E_{a^{\{ij\}}} = E_{a0} + J_{eff} \cdot f(n_i, n_j),$$

что эквивалентно переопределению коэффициента J и не меняет качественных выводов.

Усреднение по всем прыжковым путям переколирующего кластера приводит к эффективной энергии активации $E_{a_eff}(p)$, зависящей от степени заполнения p . Эта функция учитывает как изменение типичного локального окружения при росте p , так и корреляции между путями переноса. Ниже рассматриваются три характерных микроскопических сценария формирования $E_{a_eff}(p)$.

2.2.2. Модель упругих деформаций (для систем с ионами-гостями)

В материалах, где мигрирующие ионы существенно отличаются по размеру от узлов решётки (например, Li^+ в оксидных матрицах), заполнение дополнительных позиций создаёт локальные упругие напряжения. Эти напряжения коррелированы на масштабах порядка корреляционной длины $\xi(p)$, что приводит к росту эффективного барьера.

Эффективную энергию активации в критической области можно оценить как

$$E_{a_eff}(p) = E_{a0} + \gamma \cdot [\xi(p)]^{3/2} \approx E_{a0} + \gamma' \cdot (p - p_c)^{-3v/2},$$

где γ – коэффициент упругой связи, $\xi(p)$ – корреляционная длина, а γ' – эффективный коэффициент, получающийся после подстановки зависимости $\xi(p) \sim |p - p_c|^{-v}$ и учёта геометрии фрактального кластера. Показатель степени $3/2$ отражает скейлинг энергии упругой деформации фрактального домена.

В практическом диапазоне $p > p_c$, но не слишком близко к порогу, дивергентную при $p \rightarrow p_c$ зависимость $(p - p_c)^{-3v/2}$ удобно заменять эффективным степенным законом по $(p - p_c)$ с положительным показателем β (см. раздел 2.2.5). По сути такая запись носит феноменологический характер: она описывает поведение $E_{a_eff}(p)$ в области p выше p_c , где более сложные эффекты ещё не приводят к заметному отклонению от степенного закона, тогда как в непосредственной окрестности порога могут потребоваться дополнительные поправки.

2.2.3. Модель кулоновской блокады (для систем с сильным ион-ионным отталкиванием)

В электролитах с высокой плотностью подвижных зарядов (например, в ряде суперионных проводников) доминирующим вкладом в энергию активации становится кулоновское отталкивание между ионами. Средний кулоновский барьер можно оценить как

$$E_{a_eff}(p) = E_{a0} + (C \cdot e^2) / (\epsilon \cdot a(p)),$$

где C – геометрический фактор порядка единицы, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость, $a(p)$ – характерное межионное расстояние. При трёхмерном равномерном заполнении

$$a(p) = a_0 \cdot p^{-1/3},$$

где a_0 – межатомное расстояние при $p = 1$. Тогда

$$E_{a_eff}(p) = E_{a0} + a_{coul} \cdot p^{1/3},$$

$$a_{coul} = (C \cdot e^2) / (\epsilon \cdot a_0).$$

В дальнейшей феноменологической параметризации эта зависимость может быть аппроксимирована степенным законом по $(p - p_c)$ в узком диапазоне p вокруг рабочего значения, что позволяет использовать единый формальный вид $E_{a_eff}(p)$ для разных микроскопических механизмов.

2.2.4. Модель распределённых барьеров (наиболее общий случай)

В реальных неупорядоченных системах энергии активации прыжков образуют распределение $g(E_a; p)$, положение максимума и ширина которого зависят от степени заполнения p . Пусть $E_c(p)$ – характерная «критическая» энергия, выше которой вклад в транспорт резко падает. Её естественно определить из условия переколяции по энергии:

$$\int_0^{\infty} E_c(p) g(E_a; p) dE_a \sim (p - p_c)^{1/a},$$

где a – критический индекс, связанный с формой распределения барьеров и геометрией кластеров. При этом проводимость определяется преимущественно прыжками с энергиями вблизи $E_c(p)$, так что эффективную энергию активации можно отождествить с $E_{a_eff}(p) \approx E_c(p)$.

Детальный вид $g(E_a; p)$ зависит от конкретного материала и микроструктуры. В данной работе эта модель используется как мотивация для введения обобщённой степенной параметризации $E_{a_eff}(p)$, без фиксации конкретного аналитического вида $g(E_a; p)$.

При этом макроскопическая проводимость в первом приближении может быть записана как

$$\sigma_{eff}(p, T) \sim \int_0^{\infty} \exp(-E_a / (k_B T)) \cdot g(E_a; p) dE_a.$$

В широком классе распределений $g(E_a; p)$, медленно меняющихся на масштабе $k_B T$, основной вклад в интеграл даёт окрестность некоторой характерной энергии $E_{eff}(p)$, близкой к критическому уровню $E_c(p)$. Применение стандартных приёмов асимптотического анализа (метод Лапласа) показывает, что такой интеграл эквивалентен аррениусовскому множителю с некоторой эффективной энергией активации:

$$\sigma_{eff}(p, T) \approx \tilde{\sigma} \cdot \exp(-E_{a,eff}(p) / (k_B T)),$$

где $E_{a,eff}(p) \approx E_c(p)$ с точностью до поправок порядка $k_B T$. Таким образом, введение $E_{a,eff}(p)$ можно рассматривать как компактную запись результата усреднения по распределению барьеров $g(E_a; p)$, а не как замену распределения одной константой.

2.2.5. Обобщённая степенная параметризация

Для аналитического исследования удобно использовать единую феноменологическую форму зависимости эффективной энергии активации от заполнения:

$$E_{a_eff}(p) = E_{a0} + a \cdot (p - p_c)^\beta, \quad \beta > 0,$$

где E_{a0} – базовая энергия активации вблизи порога перколяции p_c , а a и β – параметры, зависящие от микроскопического механизма формирования барьеров и конкретной материальной системы.

Связь с рассмотренными выше сценариями может быть установлена следующим образом:

- для «линейной» модели, где энергия активации растёт с плотностью окружения без дополнительных скейлингов, естественно ожидать $\beta \approx 1$;
 - для кулоновской модели, где $E_{a_eff}(p) \sim p^{1/3}$, в узком диапазоне p выше p_c такая зависимость может быть приближённо переписана в виде степенного закона по $(p - p_c)$ с эффективным β порядка $1/3$;
 - для упруго-деформационной модели анализ скейлинга по корреляционной длине даёт вблизи порога зависимость вида $E_{a_eff}(p) - E_{a0} \sim (p - p_c)^{-3v/2}$;
- в рабочем диапазоне $p > p_c$ её удобно описывать эффективным степенным законом с показателем β порядка $3v/2$.

Параметр a задаёт направление и характерную скорость изменения эффективного барьера $E_{a_eff}(p)$ при уходе от порога перколяции. В ситуациях, когда при уплотнении транспортной подсетки доминируют упругие и кулоновские эффекты, естественно ожидать рост среднего барьера с увеличением p и, соответственно, $a > 0$ в области, где формируется правое «плечо» зависимости $\sigma(p)$ и максимум проводимости. В то же время возможны диапазоны p , в которых увеличение концентрации подвижных ионов приводит к снижению эффективного барьера (улучшение связности каналов, «расшивка» узких мест и т.п.), и локальная параметризация $E_{a_eff}(p)$ на таком интервале даёт отрицательные эффективные значения a . Поэтому знак a следует понимать как характеристику конкретного механизма и конкретного диапазона p , а не как жёсткое универсальное условие модели.

Важно подчеркнуть, что параметры a и β являются эффективными и зависят от диапазона p , в котором выполняется аппроксимация. Их следует извлекать из сопоставления с экспериментальными данными или результатами численного моделирования. В реальных системах возможны отклонения от простой степенной зависимости (например, насыщение при $p \rightarrow 1$ или наличие нескольких диапазонов p с разными β), что, как правило, приводит к перенормировке численных значений a и β , но не меняет базовый механизм конкуренции геометрического и энергетического вкладов и существования оптимального заполнения p^* .

2.3. ДИНАМИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ: ЧАСТОТНАЯ ДИСПЕРСИЯ И ВРЕМЕННЫЕ МАСШТАБЫ

2.3.1. От статической к динамической перколяции

Классическая перколяционная теория предполагает статическую картину: связь либо существует, либо нет. В реальных ионных проводниках прыжок требует конечного времени t_{hop} , определяемого аррениусовской зависимостью:

$$t_{hop}(E_a) = t_0 \cdot \exp[E_a / (k_B \cdot T)],$$

где τ_0 – характерное время атомных колебаний порядка 10^{-13} с.

Если время наблюдения (обратная частота измерения ω^{-1}) меньше τ_{hop} , данный прыжковый путь не успевает активироваться и не вносит вклад в измеряемую проводимость на данной частоте. Таким образом, набор «эффективно проводящих» связей зависит не только от степени заполнения p , но и от сочетания температуры и частоты измерения.

2.3.2. Динамический порог перколяции

Это приводит к концепции динамического порога перколяции $p_c(T, \omega)$, который зависит от температуры и частоты измерения. Условие динамической связности можно записать в виде

$$\tau_{\text{hop}}[E_{\text{a_eff}}(p_c)] \approx \omega^{-1}.$$

Подставляя параметризацию $E_{\text{a_eff}}(p)$, получаем приближённое выражение:

$$p_c(T, \omega) = p_{c0} + [(k_B \cdot T / a) \cdot \ln(\omega_0 / \omega)]^{1/\beta},$$

$$\omega_0 = 1 / \tau_0,$$

где p_{c0} – статический порог перколяции (предел $\omega \rightarrow 0$). Это выражение корректно при $\ln(\omega_0 / \omega) \geq 0$, то есть для частот ω не выше характерной частоты ω_0 . При более высоких частотах более удобно описывать динамику в терминах частотно-зависимой эффективной энергии активации, а не формального $p_c(T, \omega)$.

Динамический порог $p_c(T, \omega)$ следует рассматривать как эффективный: он характеризует ту степень заполнения, при которой на заданных T и ω появляется связанный по времени наблюдения кластер путей, успевающих внести вклад в проводимость.

2.3.3. Следствия и экспериментальные проявления

Из введения динамического порога перколяции следуют несколько важных качественных следствий:

1. Частотная дисперсия проводимости.

При фиксированной температуре с ростом частоты уменьшается эффективный порог перколяции: $p_c(\omega_2) < p_c(\omega_1)$ для $\omega_2 > \omega_1$ в диапазоне $\omega \leq \omega_0$. Это отражает тот факт, что на более высоких частотах в измеряемый отклик могут вносить вклад даже конечные кластеры, не образующие бесконечного проводящего пути в статическом смысле.

2. Температурная зависимость динамического порога.

При фиксированной частоте увеличение температуры снижает $p_c(T, \omega)$, так как большее число путей с высокими барьерами успевает активироваться за время измерения.

3. Переход от постоянного тока к переменному.

В пределе $\omega \rightarrow 0$ (измерения на постоянном токе) восстанавливается статический порог p_{c0} , и вклад конечных кластеров в проводимость исчезает. При конечных частотах проводимость (реальная и мнимая части комплексной проводимости) может наблюдаться даже при $p < p_{c0}$ за счёт локализованных по пространству, но активных по времени процессов поляризации ионов.

Совместное учёт трёх уровней — геометрического (фрактальная топология), энергетического (эффективный энергетический ландшафт) и динамического (частотная дисперсия) — формирует полный теоретический каркас для описания ионного транспорта в неупорядоченных твёрдых электролитах.

3. УНИВЕРСАЛЬНОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ПРОВОДИМОСТИ: СИНТЕЗ ГЕОМЕТРИИ И КИНЕТИКИ

3.1. ДЕРИВАЦИЯ ОБОБЩЁННОГО ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ СТАТИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Синтез геометрического и энергетического уровней описания осуществляется через принцип мультиплекативной сепарации вкладов, который в настоящей работе используется как эффективное приближение первого порядка. Предполагается, что на масштабах, релевантных для макроскопической проводимости, основные эффекты геометрии (формирование перекликающей транспортной подсетки) и термоактивации ионных прыжков могут быть разделены на уровне усреднённых характеристик. Влияние геометрии на энергию активации при этом считается уже учтённым во введённой ранее эффективной зависимости $E_{a_eff}(p)$, так что остаточные корреляции между геометрическими и энергетическими факторами рассматриваются как поправки более высокого порядка и в настоящем приближении пренебрегаются.

Для системы с фиксированной степенью заполнения p проводимость в статическом пределе ($\omega \rightarrow 0$) представляется в виде

$$\sigma_{eff}(p, T) = \sigma_0 \cdot N(p) \cdot G(p) \cdot \Phi(p, T),$$

где

- σ_0 — фундаментальный предэкспоненциальный множитель, включающий элементарный заряд, концентрацию носителей в пределе полного заполнения и характерную частоту попыток прыжков;
- $N(p)$ — нормировочный множитель, учитывающий концентрацию носителей, доступных для переноса; в простейшем случае $N(p) = p / p_{max}$;
- $G(p)$ — безразмерная функция геометрической связности, определённая в разделе 2.1;
- $\Phi(p, T)$ — термоактивационный фактор Больцмана $\Phi(p, T) = \exp[-E_{a_eff}(p) / (k_B \cdot T)]$.

В окрестности переколяционного порога p_c функция связности аппроксимируется степенным законом

$$G(p) = G_0 \cdot (p - p_c)^t, \quad p > p_c,$$

где G_0 — предфактор, а t — критический индекс проводимости. В дальнейшем, при аналитическом рассмотрении поведения $\sigma_{eff}(p, T)$ в ограниченном диапазоне p выше порога, зависимость $N(p)$ аппроксимируется слабозависящей от p величиной и заменяется на эффективную константу N_0 . Это позволяет ввести постоянный предэкспоненциальный множитель

$$A = \sigma_0 \cdot N_0 \cdot G_0$$

и записать статическую проводимость в компактной форме

$$\sigma_{eff}(p, T) = A \cdot (p - p_c)^t \cdot \exp[-E_{a_eff}(p) / (k_B \cdot T)], \quad p > p_c.$$

При $p \leq p_c$, в рамках приближения бесконечного образца и пренебрежения вкладом конечных кластеров в транспорт постоянного тока, полагается

$$\sigma_{eff}(p, T) \approx 0.$$

В реальных системах конечного размера и при конечных временах измерения существует экспоненциально малая, но ненулевая остаточная проводимость за счёт ограниченных по размеру кластеров; её корректное описание требует учёта динамических эффектов и выходит за рамки статического выражения, принятого в настоящем разделе. В последующем именно выражение для $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ в указанном виде рассматривается как базовое феноменологическое соотношение, на основе которого проводится аналитический анализ оптимума проводимости по параметру p .

--

3.2. КОМПЛЕКСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ОТКЛИК

При переменном внешнем поле с частотой ω проводимость становится комплексной величиной

$$\sigma_{\text{eff}}(p, T, \omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega),$$

отражающей как диссипативные, так и реактивные свойства материала.

Для учёта частотной дисперсии вводится обобщённое выражение, основанное на идеях динамической переколонии:

$$\sigma_{\text{eff}}(p, T, \omega) = \sigma_0 \cdot N(p) \cdot G(p) \cdot F(\omega \cdot \tau_{\text{hop}}(p, T), p),$$

где $F(x, p)$ — комплексная динамическая функция отклика, зависящая от безразмерного параметра

$$x = \omega \cdot \tau_{\text{hop}}(p, T),$$

а характерное время прыжка, усреднённое по переколонирующему кластеру, задаётся аррениусовской зависимостью

$$\tau_{\text{hop}}(p, T) = \tau_0 \cdot \exp[E_{\text{a}}(p) / (k_B \cdot T)].$$

Точный аналитический вид функции $F(x, p)$ в общем случае неизвестен и зависит от конкретной микродинамики системы. В рамках настоящей работы она рассматривается как феноменологический анзац, форма которого выбирается таким образом, чтобы корректно воспроизводить физически обоснованные асимптотики.

Эти асимптотики могут быть сформулированы следующим образом.

1. Низкочастотный предел ($\omega \cdot \tau_{\text{hop}} \ll 1$, квазистатический режим):

$$\begin{aligned} F(x, p) &\rightarrow 1, \\ \sigma_{\text{eff}}(p, T, \omega) &\rightarrow \sigma_{\text{eff}}(p, T). \end{aligned}$$

В этом режиме система успевает практически полностью релаксировать за период поля, и измеряется статическая проводимость.

2. Высокочастотный предел ($\omega \cdot \tau_{\text{hop}} \gg 1$):

$$F(x, p) \sim [i \cdot \omega \cdot \tau_{\text{hop}}(p, T)]^{\{1 - u(p)\}},$$

где $u(p)$ – критический индекс, зависящий от геометрии транспортного кластера (для трёхмерных систем вблизи p_c обычно $u \approx 0.6$). В этом режиме отклик определяется преимущественно локализованными переходами внутри конечных фрактальных кластеров и сегментов бесконечного кластера, которые не успевают полностью релаксировать за период поля, и проводимость приобретает выраженный ёмкостной характер: мнимая часть $\sigma''(\omega)$ доминирует над действительной $\sigma'(\omega)$.

Таким образом, функция $F(x, p)$ в дальнейшем используется как удобное феноменологическое описание динамического отклика, согласованное с указанными предельными режимами. Более детальная микроскопическая спецификация $F(x, p)$ и её связь с конкретными моделями динамической перколяции относятся к следующему уровню описания (численные модели и сопоставление с экспериментом) и выходят за рамки аналитических построений данного раздела.

3.3. ЯВНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ РАБОЧЕЙ МОДЕЛИ

Для дальнейшего аналитического анализа принимаются конкретные параметризации функций $G(p)$ и $E_a_{eff}(p)$, введённые в разделе 2:

$$G(p) = G_0 \cdot (p - p_c)^t \quad \text{для } p > p_c,$$

$$E_a_{eff}(p) = E_a0 + a \cdot (p - p_c)^\beta \quad \text{для } p \geq p_c.$$

Параметр a характеризует направление и скорость изменения эффективного барьера $E_a_{eff}(p)$ при уходе от порога перколяции. Для сценариев, где при уплотнении транспортной подсетки преобладают упругие и кулоновские эффекты, естественно ожидать рост среднего барьера с p и, соответственно, $a > 0$ в области p , где реализуется правое «плечо» зависимости $\sigma(p)$ и максимум проводимости. Однако в реальных системах возможны диапазоны p , в которых увеличение концентрации подвижных ионов снижает эффективный барьер (улучшение связности каналов, разрушение «узких мест» и т.п.), и локальная параметризация $E_a_{eff}(p)$ на таком интервале может давать отрицательные эффективные значения a_{eff} . Поэтому знак a следует понимать как характеристику конкретного механизма и диапазона p , а не как жёсткое универсальное условие модели.

Тогда базовое выражение для статической проводимости принимает вид

$$\sigma_{eff}(p, T) = A \cdot (p - p_c)^t \cdot \exp(-[E_a0 + a \cdot (p - p_c)^\beta] / (k_B \cdot T)), \quad p > p_c, \quad (3.1)$$

где A – эффективный предэкспоненциальный множитель, включающий σ_0 , G_0 и усреднённый по рассматриваемому диапазону p нормировочный фактор N_0 .

Выражение для $\sigma_{eff}(p, T)$ следует рассматривать как эффективное приближение первого порядка, в котором геометрический вклад (перколяционная связность) и энергетический вклад (распределение барьеров) разделены на уровне усреднённых параметров. В реальных неупорядоченных материалах локальная геометрия путей и локальные энергетические барьеры, как правило, коррелированы; часть этих корреляций фактически «впитывается» в эффективные значения p_c , t , a , β и в предэкспоненциальный множитель A . Поэтому параметры модели необходимо трактовать как эффективные величины, характерные для данного диапазона p и T , а не как строго независимые фундаментальные константы, полностью отделённые от микроструктуры.

Для динамического случая в качестве первого приближения можно использовать полуэмпирическую формулу, согласующуюся с указанными асимптотиками:

$$\sigma_{eff}(p, T, \omega) = \sigma_{eff}(p, T) \cdot [1 + (i \cdot \omega \cdot \tau_{hop}(p, T))^{1 - u(p)}], \quad (3.2)$$

В терминах динамической функции отклика это соответствует выбору

$$F(x, p) = 1 + (i \cdot x)^{1 - u(p)}, \quad x = \omega \cdot \tau_{hop}(p, T),$$

где

$$\tau_{hop}(p, T) = \tau_0 \cdot \exp([E_{a0} + a \cdot (p - p_c)^\beta] / (k_B \cdot T)).$$

В такой параметризации:

- при низких частотах $\omega \cdot \tau_{hop} \ll 1$ имеем $F(x, p) \approx 1$ и $\sigma_{eff}(p, T, \omega) \rightarrow \sigma_{eff}(p, T)$;
- при высоких частотах $\omega \cdot \tau_{hop} \gg 1$ доминирует добавочный член, и $\sigma_{eff}(p, T, \omega)$ воспроизводит степенной рост по частоте с показателем $1 - u(p)$, соответствующий режиму динамической перколяции.

Уравнение (3.1) является ключевым рабочим выражением статической части модели. Оно содержит пять фундаментальных параметров материала:

1. p_c — порог геометрической перколяции (как правило, в интервале 0.1–0.4 для трёхмерных систем);
2. t — критический индекс проводимости (порядка 2.0);
3. E_{a0} — базовая энергия активации в пределе $p \rightarrow p_c^+$;
4. a и β — параметры, определяющие отклик энергетического ландшафта на уплотнение транспортной подсетки.

Множитель $(p - p_c)^t$ описывает возникновение и развитие бесконечного связного кластера, а экспоненциальный множитель отражает термоактивационный характер переноса с энергией активации, растущей по мере заполнения путей. Конкуренция этих двух факторов, один из которых при фиксированной температуре монотонно увеличивает проводимость с ростом p , а другой — уменьшает её за счёт роста $E_{a,eff}(p)$, приводит к существованию максимума проводимости $\sigma_{eff}(p, T)$ при некотором оптимальном значении $p^*(T) > p_c$, анализ которого проводится в следующем разделе.

3.4. Структура параметров модели и их идентифицируемость

Важно подчеркнуть, что параметры выражения (3.1) не являются произвольным набором подгоночных величин. Для заданного семейства материалов они определяются поэтапно из различных, частично независимых наборов данных.

1. Геометрические параметры p_c и t .

Порог перколяции p_c и критический индекс проводимости t определяются из зависимости $\sigma_{DC}(p, T_0)$ в окрестности порога при фиксированной температуре T_0 . В логарифмических координатах $\ln \sigma_{DC}$ против $\ln(p - p_c)$ подбирается такое значение p_c , при котором зависимость аппроксимируется степенным законом $\sigma_{DC}(p, T_0) \propto (p - p_c)^t$ с $t \approx 2$ для трёхмерной перколяции. Таким образом, p_c и t фиксируются геометрией транспортной подсетки и не используются как свободные параметры в дальнейшем анализе.

2. Энергетическая часть $E_{a,eff}(p)$.

Для каждого значения p по аррениусовской зависимости $\ln \sigma_{DC}(T)$ извлекается эффективная энергия активации $E_{a,eff}(p)$. Полученный набор точек $\{p, E_{a,eff}(p)\}$ описывается обобщённой степенной параметризацией

$$E_{a,eff}(p) = E_{a0} + a \cdot (p - p_c)^\beta,$$

где E_{a0} , α и β подбираются так, чтобы согласовать модель с экспериментальными или численно полученными значениями $E_{a,eff}(p)$ для данного диапазона p . При этом p_c уже известен из геометрического анализа, а возможные диапазоны β задаются микроскопическими сценариями (упругие деформации, кулоновская блокада, распределённые барьеры, см. раздел 2.2).

3. Предэкспоненциальный множитель A .

После фиксации p_c , t , E_{a0} , α и β предэкспоненциальный множитель A определяется из абсолютного масштаба $\sigma_{DC}(p, T)$ для одного или нескольких хорошо охарактеризованных значений p и T . В комбинации с критерием $\sigma_{eff}(p, T_{раб}) \geq \sigma_{target}$ (Приложение А) это задаёт нормировку $\sigma_{eff}(p, T)$ без ввода дополнительной свободы формы.

4. Параметры динамической части t_0 и $u(p)$.

В динамическом выражении (3.2) параметры t_0 и $u(p)$ извлекаются из частотной зависимости $\sigma(\omega, T)$ и формы перехода от квазистатического плато к степенной области $\sigma'(\omega) \sim \omega^{1-u(p)}$. Для каждого p определяется характерное время $t_{hop}(p, T)$ по положению перехода и показатель $u(p)$ по наклону в степенном режиме. Таким образом, динамические параметры задаются формой $\sigma(\omega, T)$ и не участвуют в подгонке статической $\sigma_{DC}(p, T)$.

В совокупности это означает, что модель (3.1)–(3.2) представляет собой не произвольную «шестипараметрическую кривую», а согласованный каркас, в котором разные параметры извлекаются из разных аспектов поведения системы: геометрии (p_c, t), температурной зависимости $\sigma_{DC}(T)$ (E_{a0}, α, β), абсолютного масштаба σ (A) и частотной дисперсии $\sigma(\omega, T)$ ($t_0, u(p)$).

4. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОПТИМАЛЬНОСТИ И МАКСИМУМА ПРОВОДИМОСТИ

4.1. Вывод условия локального экстремума проводимости

Исследуем поведение статической проводимости, определяемой уравнением (3.1), как функции степени заполнения p при фиксированной температуре T . Для анализа удобно использовать логарифмическую форму:

$$L(p, T) \equiv \ln[\sigma_{eff}(p, T)] = C(T) + t \cdot \ln(p - p_c) - [\alpha/(k_B \cdot T)] \cdot (p - p_c)^\beta,$$

где $C(T) = \ln A - E_{a0}/(k_B \cdot T)$ – член, не зависящий от p .

Условие локального экстремума находится из решения уравнения $\partial L / \partial p = 0$:

$$\partial L / \partial p = t / (p - p_c) - (\alpha \cdot \beta / (k_B \cdot T)) \cdot (p - p_c)^{\beta-1} = 0.$$

Умножая обе части на $(p - p_c)$, получаем

$$t = (\alpha \cdot \beta / (k_B \cdot T)) \cdot (p - p_c)^\beta.$$

Отсюда выражение для разности между оптимальным заполнением и порогом перколяции:

$$(p^* - p_c)^\beta = (t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta).$$

Следовательно, положение максимума проводимости определяется выражением

$$p^*(T) = p_c + [(t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta)]^{1/\beta}. \quad (4.1)$$

4.2. Верификация характера экстремума и анализ устойчивости

Для определения типа найденной критической точки рассмотрим вторую производную $L(p)$ по p в окрестности p^* .

Напомним, что

$$L(p) = \ln \sigma_{\text{eff}}(p, T) = \ln A + t \cdot \ln(p - p_c) - [E_a 0 + a \cdot (p - p_c)^\beta] / (k_B \cdot T).$$

Первая производная по p :

$$\frac{\partial L}{\partial p} = t / (p - p_c) - (a \cdot \beta / (k_B \cdot T)) \cdot (p - p_c)^{\beta-1}.$$

Условие экстремума $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ по p при фиксированной температуре T задаётся равенством

$$\frac{\partial L}{\partial p}|_{\{p=p^*\}} = 0,$$

откуда следует

$$t / (p^* - p_c) = (a \cdot \beta / (k_B \cdot T)) \cdot (p^* - p_c)^{\beta-1}$$

и, следовательно,

$$(p^* - p_c)^\beta = (t \cdot k_B \cdot T) / (a \cdot \beta). \quad (4.2.1)$$

Теперь вычислим вторую производную $L(p)$:

$$\frac{\partial^2 L}{\partial p^2} = -t / (p - p_c)^2 - [a \cdot \beta \cdot (\beta - 1) / (k_B \cdot T)] \cdot (p - p_c)^{\beta-2}. \quad (4.2.2)$$

Подставляя в это выражение условие экстремума (4.2.1) для точки $p = p^*$, получаем

$$\frac{\partial^2 L}{\partial p^2}|_{\{p=p^*\}} = -t / (p^* - p_c)^2 - [a \cdot \beta \cdot (\beta - 1) / (k_B \cdot T)] \cdot (p^* - p_c)^{\beta-2}.$$

Используя $(p^* - p_c)^\beta = (t \cdot k_B \cdot T) / (a \cdot \beta)$, можно переписать вторую производную в более компактном виде. Из (4.2.1):

$$(p^* - p_c)^{\beta-2} = (p^* - p_c)^\beta / (p^* - p_c)^2 = (t \cdot k_B \cdot T) / (a \cdot \beta \cdot (p^* - p_c)^2).$$

Подставляя это в выражение для $\frac{\partial^2 L}{\partial p^2}|_{\{p=p^*\}}$, получаем

$$\frac{\partial^2 L}{\partial p^2}|_{\{p=p^*\}} = -a \cdot \beta^2 / (k_B \cdot T) \cdot (p^* - p_c)^{\beta-2}$$

или, эквивалентно,

$$\frac{\partial^2 L}{\partial p^2}|_{\{p=p^*\}} = -\beta \cdot t / (p^* - p_c)^2. \quad (4.2.3)$$

Во втором варианте форма (4.2.3) явно показывает, что знак второй производной в точке p^* определяется только знаками t и β и не зависит от нормировки A и конкретного значения a при условии, что в рассматриваемом диапазоне заполнений реализуется сценарий роста барьера, то есть $a \cdot \beta > 0$.

При $t > 0$, $\beta > 0$ и $p^* > p_c$ величина $(p^* - p_c)^2 > 0$, так что

$$\frac{\partial^2 L}{\partial p^2}|_{\{p=p^*\}} < 0.$$

Следовательно, $p = p^*(T)$ соответствует локальному максимуму $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$, а найденный максимум устойчив по отношению к малым вариациям заполнения p при фиксированной температуре T .

4.3. Физическая интерпретация и граничные условия

4.3.1. Условие физической реализуемости максимума

Для практической значимости результата необходимо, чтобы оптимум лежал в физически доступном диапазоне значений параметра заполнения:

$$p_c < p^* \leq 1.$$

Подстановка выражения (4.1) в это неравенство даёт два условия:

1. Нижняя граница: $p^* > p_c$.

Нижняя граница: $p^* > p_c$. В сценарии, который далее рассматривается при анализе максимума проводимости, предполагается, что при уплотнении транспортной подсетки эффективный барьер растёт, то есть $\alpha \cdot \beta > 0$. Тогда при $T > 0$ величина $(t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta) > 0$ и, следовательно, $(p^* - p_c) > 0$.

2. Верхняя граница: $p^* \leq 1$.

Отсюда следует ограничение

$$[(t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta)]^{(1/\beta)} \leq 1 - p_c.$$

Это неравенство определяет максимальную температуру T_{max} , при которой оптимум лежит внутри интервала $(p_c, 1)$:

$$T_{max} = [\alpha \cdot \beta \cdot (1 - p_c)^\beta] / (t \cdot k_B).$$

При $T > T_{max}$ формальное решение даёт $p^* > 1$, что физически означает монотонный рост проводимости $\sigma_{eff}(p, T)$ на всём интервале $p \in (p_c, 1]$. В этом случае максимальная доступная проводимость достигается при предельном заполнении $p \rightarrow 1$.

Если в конкретной системе максимальное возможное заполнение $p_{max} < 1$, верхний предел в критерии реализуемости следует записывать в форме $p^* \leq p_{max}$.

4.3.2. Геометрическая и кинетическая интерпретация условия баланса

Условие экстремума (4.1) можно переписать в виде равенства двух «логарифмических производных»:

$$t / (p^* - p_c) = (\alpha \cdot \beta / (k_B \cdot T)) \cdot (p^* - p_c)^{\{\beta-1\}}.$$

Левая часть

$$\gamma_{geom}(p) \equiv t / (p - p_c)$$

есть логарифмическая производная геометрического множителя $(p - p_c)^t$ и характеризует скорость относительного прироста числа проводящих путей при увеличении p .

Правая часть

$$\gamma_{kin}(p) \equiv (\alpha \cdot \beta / (k_B \cdot T)) \cdot (p - p_c)^{\{\beta-1\}}$$

есть логарифмическая производная кинетического (экспоненциального) множителя (с обратным знаком) и описывает скорость относительного увеличения энергетического барьера.

Условие максимума есть условие баланса:

$$\gamma_{\text{geom}}(p^*) = \gamma_{\text{kin}}(p^*).$$

Иными словами, проводимость достигает максимума при таком заполнении p^* , при котором относительное усиление геометрической связности транспортной сети в точности компенсируется относительным замедлением прыжковой динамики из-за роста энергетических барьеров.

4.4. Температурные режимы и критическое поведение

4.4.1. Степенная зависимость положения оптимума от температуры

Из уравнения (4.1) следует простой скейлинговый закон для смещения оптимума относительно порога перколяции:

$$\Delta p^*(T) = p^*(T) - p_c \propto T^{\{1/\beta\}}.$$

Показатель степени $1/\beta$ непосредственно связан с микроскопическим механизмом, определяющим рост эффективного барьера $E_{a,\text{eff}}(p)$:

при $\beta = 1$ (линейная модель) смещение оптимума линейно по температуре: $\Delta p^*(T) \propto T$;

при $\beta > 1$ (сверхлинейный по Δp рост добавки $\alpha (p - p_c)^{\beta}$ вблизи порога, как в упруго-деформационной модели) смещение ослаблено: $\Delta p^*(T) \propto T^{\{1/\beta\}}$ с показателем меньше 1, то есть растёт медленнее линейного закона;

при $0 < \beta < 1$ (сверхчувствительный рост барьера уже при малых Δp , возможный в системах с кооперативными эффектами) смещение, напротив, усиливается: $\Delta p^*(T)$ растёт быстрее, чем линейно по T .

Таким образом, характер температурного сдвига оптимума проводимости непосредственно кодирует значение β и, следовательно, тип доминирующего микроскопического механизма формирования энергетических барьеров.

4.4.2. Три характерных температурных режима

С учётом введённых ограничений можно выделить три типичных режима:

1. Низкотемпературный режим ($T \rightarrow 0$).

Из (4.1) следует $p^*(T) \rightarrow p_c$, то есть максимум проводимости бесконечно близко подходит к порогу перколяции. В этом пределе транспорт осуществляется по крайне разреженному фрактальному кластеру, а сама проводимость в максимуме экспоненциально мала:

$$\sigma_{\text{max}}(T) \rightarrow A \cdot 0^t \cdot \exp[-E_{a0}/(k_B T)] \rightarrow 0.$$

2. Промежуточный (реалистичный) режим ($0 < T < T_{\text{max}}$).

Оптимум $p^*(T)$ лежит строго внутри интервала $(p_c, 1)$. Это основной режим, описываемый уравнением (4.1). При увеличении температуры оптимум смещается вправо (в сторону более плотной транспортной подсетки), причём характер смещения задаётся степенным законом $\Delta p^*(T) \sim T^{\{1/\beta\}}$.

3. Высокотемпературный режим ($T \geq T_{\max}$).

Формально $p^*(T) \geq 1$. Физически это означает, что кинетические потери, связанные с ростом $E_{a_eff}(p)$, становятся мало значимыми по сравнению с выигрышем от увеличения связности. Проводимость $\sigma_{eff}(p, T)$ монотонно возрастает на всём доступном интервале p , и максимальная проводимость достигается при максимально возможном заполнении $p \approx p_{\max}$.

4.4.3. Величина максимальной проводимости и кажущаяся энергия активации

Подстановка $p^*(T)$ из (4.1) в выражение для проводимости (3.1) позволяет найти значение максимальной проводимости $\sigma_{\max}(T)$ при оптимальном заполнении. Используя обозначение

$$\Delta p^*(T) = p^*(T) - p_c = [(t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta)]^{1/\beta},$$

получаем

$$(p^* - p_c)^t = [(t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta)]^{t/\beta},$$

а добавочный энергетический вклад равен

$$\alpha \cdot (p^* - p_c)^\beta = \alpha \cdot (t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta) = (t \cdot k_B \cdot T) / \beta.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \sigma_{\max}(T) &= \sigma_{eff}(p^*(T), T) = \\ &= A \cdot [(t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta)]^{t/\beta} \cdot \exp\{-[E_{a0} + (t \cdot k_B \cdot T) / \beta] / (k_B \cdot T)\} \\ &= A \cdot [(t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta)]^{t/\beta} \cdot \exp[-E_{a0} / (k_B \cdot T) - t / \beta]. \end{aligned}$$

В логарифмической форме:

$$\ln \sigma_{\max}(T) = \ln A + (t / \beta) \cdot \ln(t \cdot k_B \cdot T / (\alpha \cdot \beta)) - E_{a0} / (k_B \cdot T) - t / \beta.$$

Эта зависимость не является строго линейной в координатах Аррениуса ($\ln \sigma_{\max}$ от $1/T$), поскольку содержит как член, пропорциональный $1/T$, так и логарифмический вклад $\ln T$.

Введём кажущуюся энергию активации $E_{a_eff}(T)$ стандартным образом:

$$E_{a_eff}(T) = -k_B \cdot d[\ln \sigma_{\max}(T)] / d(1/T).$$

Подставляя выражение для $\ln \sigma_{\max}(T)$ и дифференцируя по переменной $1/T$, получаем

$$E_{a_eff}(T) = E_{a0} + (t / \beta) \cdot k_B \cdot T.$$

Таким образом, в рамках данной феноменологической модели кажущаяся энергия активации растёт линейно с температурой. Это приводит к вогнутой (по отношению к оси $1/T$) форме зависимости $\ln \sigma_{\max}$ от $1/T$: при повышении температуры наклон кривой по модулю увеличивается. В реальных системах дополнительная температурная зависимость параметров α и β , а также влияние распределения барьеров и микроструктурных изменений могут модифицировать этот тренд; тем не менее, приведённое выражение задаёт базовый ориентир для анализа и интерпретации экспериментальных данных.

5. ЧАСТОТНАЯ ДИСПЕРСИЯ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ОПТИМУМ ПРОВОДИМОСТИ

5.1. ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

В переменном электрическом поле проводимость становится комплексной величиной, отражающей как диссипативные (действительная часть), так и реактивные (мнимая часть) свойства материала. Для описания частотной дисперсии в рамках развивающейся модели вводится обобщённое выражение

$$\sigma_{\text{eff}}(p, T, \omega) = \sigma_{\text{eff}}(p, T) \cdot F(\omega \tau_{\text{hop}}(p, T), p),$$

где

- $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ – статическая проводимость, определяемая уравнением (3.1);
- $\tau_{\text{hop}}(p, T) = \tau_0 \cdot \exp[E_a \cdot \text{eff}(p) / (k_B \cdot T)]$ – характерное время прыжка, усреднённое по переколирующему кластеру;
- $F(x, p)$ – комплексная динамическая функция отклика, зависящая от безразмерной частоты $x = \omega \cdot \tau_{\text{hop}}(p, T)$ и параметра заполнения p .

В общем случае вид функции $F(x, p)$ сложен и определяется деталями геометрии переколирующего кластера и распределением времён релаксации. Однако, основываясь на теории динамической переколяции и результатах моделирования, можно установить её ключевые асимптотические свойства.

5.2. АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

5.2.1. Низкочастотный предел ($\omega \tau_{\text{hop}} \ll 1$, квазистатический режим)

В этом пределе система успевает практически полностью релаксировать за период внешнего поля. Динамическая функция отклика стремится к единице:

$$F(x, p) \rightarrow 1 \text{ при } x \rightarrow 0.$$

Следовательно, комплексная проводимость вырождается в вещественную статическую проводимость:

$$\sigma_{\text{eff}}(p, T, \omega) \rightarrow \sigma_{\text{eff}}(p, T), \quad \sigma''(\omega) \rightarrow 0.$$

Оптимум проводимости по параметру p в этом пределе определяется тем же условием, что и в статическом случае, уравнением (4.1). Введём обозначение

$$p^*_{\text{DC}}(T) = p^*(T, \omega \rightarrow 0),$$

где $p^*_{\text{DC}}(T)$ задаётся уравнением (4.1) и соответствует оптимальному составу в измерениях на постоянном токе.

5.2.2. Высокочастотный предел ($\omega \tau_{\text{hop}} \gg 1$, дисперсионный режим)

На высоких частотах большинство прыжков не успевают завершиться за полупериод поля. Отклик определяется локализованными переходами внутри конечных кластеров и «неуспевшими» сегментами бесконечного кластера. Теория динамической переколяции предсказывает степенную асимптотику

$$F(x, p) \sim [i \cdot \omega \cdot \tau_{\text{hop}}(p, T)]^{1-u(p)} \text{ при } x \rightarrow \infty,$$

где $u(p)$ – динамический критический индекс. Вблизи порога переколяции $p \rightarrow p_c$ индекс $u(p)$ стремится к универсальному значению $u \approx 0.6$ для трёхмерных систем. При удалении от порога значение $u(p)$ уменьшается, отражая переход к более

регулярной структуре кластера.

Тогда для действительной части проводимости в высокочастотном пределе имеем оценку

$$\sigma'(p, T, \omega) \sim \omega^{1-u(p)} \cdot (p - p_c)^t \cdot \exp[-E_a \cdot \text{eff}(p) / (k_B \cdot T)].$$

Мнимая часть $\sigma''(\omega)$ в этом режиме ведёт себя аналогично по степенному закону и обычно преобладает над действительной частью, что отражает преимущественно ёмкостный характер отклика.

5.2.3. Частотная зависимость положения оптимума p^*

Условие максимума действительной части проводимости $\sigma'(p, T, \omega)$ по параметру p при фиксированных T и ω задаётся уравнением

$$\partial \sigma'(p, T, \omega) / \partial p = 0.$$

В общем случае это уравнение не допускает простого аналитического решения, однако качественный анализ позволяет установить ключевые закономерности.

В низкочастотном пределе, как отмечено выше, оптимум совпадает со статическим:

$$p^*(T, \omega \rightarrow 0) = p^*_{DC}(T).$$

С ростом частоты вклад медленных прыжков (с большими временами релаксации) подавляется. Поскольку именно эти прыжки вносят основной вклад в рост эффективного барьера при увеличении p , относительный «вес» кинетического фактора в балансе уменьшается. В результате оптимум смещается в сторону больших значений p .

Для получения явной оценки можно использовать простую параметризацию динамической функции отклика, согласующуюся с асимптотиками (раздел 3.3):

$$F(x, p) \approx 1 + (i \cdot x)^{1-u_0},$$

где u_0 – среднее значение индекса $u(p)$ в интересующем диапазоне p . В этом приближении, для диапазона частот, где величина $|(1-u_0) \cdot \ln(\omega \cdot \tau_0)|$ не слишком велика, условие максимума для $\sigma'(p, T, \omega)$ приводит к оценке

$$p^*(\omega, T) \approx p_c + \{ (t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta) \cdot [1 + (1 - u_0) \cdot \ln(\omega \cdot \tau_0)] \}^{1/\beta}. \quad (5.1)$$

Это выражение носит феноменологический характер и корректно в диапазоне частот, для которых скобка в квадратных скобках остаётся положительной и не слишком сильно отличается от единицы. Тем не менее из (5.1) следует важное качественное следствие:

$$p^*(\omega, T) > p^*_{DC}(T) \text{ при } \omega > 0,$$

то есть оптимальное заполнение для измерений на переменном токе смещается в сторону более плотной транспортной подсетки по сравнению с измерениями на постоянном токе. Величина этого смещения возрастает с ростом частоты, по мере того как динамический вклад всё сильнее отфильтровывает медленные прыжки.

5.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СЛЕДСТВИЯ И ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ

5.3.1. Частотная зависимость проводимости вблизи оптимума

Модель предсказывает характерное поведение комплексной проводимости $\sigma(\omega)$ в зависимости от параметра заполнения p .

1. Для составов с $p < p^*_{DC}$ проводимость на постоянном токе σ_{DC} чрезвычайно мала, однако высокочастотная составляющая σ_{∞} (плато на графике $\sigma'(\omega)$ при больших частотах) может быть заметно выше за счёт вклада конечных кластеров, участвующих только в быстром, локализованном отклике.
2. При $p \approx p^*_{DC}$ разница между низкочастотной проводимостью σ_{DC} и высокочастотной проводимостью σ_{∞} , как правило, максимальна. В этой области наиболее отчётливо проявляется баланс геометрического и кинетического факторов, по-разному зависящих от частоты.
3. При $p > p^*_{DC}$ проводимость на постоянном токе σ_{DC} снова уменьшается из-за роста энергетических барьеров, тогда как высокочастотная проводимость σ_{∞} продолжает увеличиваться с ростом p , поскольку общее число доступных путей переноса возрастает. В результате разность $\Delta\sigma(p) = \sigma_{\infty}(p) - \sigma_{DC}(p)$ монотонно уменьшается.

Таким образом, максимум $\Delta\sigma(p)$ как функции p ожидается вблизи p^*_{DC} и может служить удобным экспериментальным маркером оптимального состава.

5.3.2. Форма импедансных спектров

На комплексной плоскости импеданса (графики Найквиста) форма спектра чувствительна к расположению относительно оптимума:

- вдали от оптимума (р значительно меньше p_c или существенно больше p^*) спектры часто хорошо аппроксимируются одним полукругом или их последовательностью, соответствующей относительно узкому распределению времён релаксации;
- вблизи p^*_{DC} форма спектра становится наиболее сложной и растянутой вдоль оси действительного импеданса, что отражает широкое распределение времён релаксации, характерное для фрактальной структуры кластера в условиях баланса геометрической связности и кинетики.

Наблюдение максимальной «растянутости» и асимметрии спектров Найквиста в некоторой области составов может указывать на близость к оптимальному заполнению p^* .

5.3.3. Температурно-частотные карты проводимости

Важным инструментом проверки модели является построение трёхмерных графиков или контурных карт логарифма проводимости $\ln \sigma(T, \omega)$ в координатах $1/T - \ln \omega$ для серии образцов с разными p . Модель предсказывает, что:

- при $p \approx p^*_{DC}$ наклон линий постоянной проводимости (эффективная активационная энергия, извлекаемая из частотной зависимости) будет демонстрировать наиболее сильное изменение с частотой;
- положение «колена» на графиках $\sigma'(\omega)$ (переход от плато σ_{DC} к дисперсионному росту) будет наиболее ярко выраженным и смещённым в сторону более низких частот именно для образцов с p , близким к оптимальному, поскольку характерное время $t_{hop}(p, T)$ для таких составов максимально чувствительно к изменению температуры

и частоты.

Совместный анализ $\sigma_{DC}(p, T)$, $\sigma_{\infty}(p, T)$ и частотных зависимостей $\sigma'(\omega)$ позволяет, таким образом, идентифицировать область $p \approx p^*(T, \omega)$ и проверить количественные предсказания модели.

5.4. ВЫВОДЫ РАЗДЕЛА

1. Введение частотной зависимости в рамках формализма динамической перколяции позволяет описать не только величину проводимости, но и её дисперсию, что критически важно для интерпретации данных импедансной спектроскопии в твёрдых электролитах.

2. Анализ динамического расширения модели показывает, что положение максимума проводимости по параметру заполнения p зависит от частоты измерения: для конечных частот

$$p^*(\omega, T) > p^*_{DC}(T),$$

причём смещение оптимума в сторону более плотной транспортной подсетки возрастает с увеличением частоты.

3. Модель предсказывает ряд диагностических экспериментальных признаков для идентификации оптимального состава и проверки теоретических предположений:

- максимум разности между высокочастотной и низкочастотной проводимостью $\Delta\sigma(p) = \sigma_{\infty}(p) - \sigma_{DC}(p)$;
- наиболее широкое распределение времён релаксации и сложная, растянутая форма спектров Найквиста при $p \approx p^*_{DC}$;
- специфический вид температурно-частотных карт проводимости с максимальной чувствительностью наклона $\ln \sigma'(1/T, \omega)$ к частоте вблизи оптимального заполнения.

Эти предсказания обеспечивают прямую связь теории с экспериментальной практикой и задают конкретные методические ориентиры для определения оптимального состава твёрдых электролитов на основе анализа их импедансных характеристик.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ: МАТЕРИАЛЬНЫЕ СЦЕНАРИИ И МЕТОДОЛОГИЯ ПРОВЕРКИ

6.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ВАЛИДАЦИИ МОДЕЛИ

Предложенная теоретическая модель носит обобщённый феноменологический характер и требует проверки на конкретных материальных системах, где параметр p может быть однозначно связан с управляемой экспериментальной переменной (состав, степень легирования, объёмная доля фазы и т.п.).

Верификация включает два взаимосвязанных уровня:

1. качественная проверка предсказаний модели:

- наличие максимума проводимости $\sigma(p)$;
- его температурное смещение $p^*(T)$ и частотное смещение $p^*(\omega, T)$;

2. количественное определение параметров модели:

p_c , t , E_{a0} , α , β , а также проверку их внутренней согласованности и робастности по отношению к экспериментальным погрешностям и выбору диапазона p .

Важным диагностическим инструментом, вытекающим из уравнения (3.1), является

анализ возможности приближённого коллапса данных. Введём перенормированную проводимость

$$\Sigma(p, T) = \sigma_{\text{eff}}(p, T) \cdot \exp[E_{\text{a0}} / (k_B \cdot T)].$$

Тогда из (3.1) с учётом $E_{\text{a0}} = E_{\text{a0}} + \alpha \cdot (p - p_c)^\beta$ получаем

$$\ln \Sigma(p, T) = \ln A + t \cdot \ln(p - p_c) - [\alpha / (k_B \cdot T)] \cdot (p - p_c)^\beta.$$

При фиксированном наборе параметров p_c , E_{a0} , α , β и t зависимости $\ln \Sigma(p, T)$ от $\xi = (p - p_c)$ для различных температур T должны в первом приближении описываться одной и той же функцией вида

$$\ln \Sigma(p, T) = \ln A + t \cdot \ln \xi - f_T(\xi),$$

где $f_T(\xi) \approx [\alpha / (k_B \cdot T)] \cdot \xi^\beta$. На практике проверка коллапса проводится в ослабленной форме: ищутся такие p_c , α , β и E_{a0} , при которых экспериментальные точки для разных температур лежат в пределах допустимого разброса вокруг единой «мастер-кривой» в координатах $\ln \Sigma$ против ξ^β или $\ln \Sigma$ против $\ln \xi$ с дополнительным учётом температурного множителя. Важно подчёркивать, что точный коллапс в реальных системах не обязателен; критерий носит приближённый характер и служит для проверки согласованности данных с моделью, а не для её строгого доказательства.

6.2. СЦЕНАРИЙ А: СТЕКЛООБРАЗНЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ И АНАЛОГИЧНЫЕ СИСТЕМЫ)

6.2.1. Физическая интерпретация параметров

В этом классе материалов (стеклообразные электролиты на основе $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ и близких систем) матрица P_2S_5 играет роль стеклообразующей фазы, а Li_2S – модификатора, создающего проводящую подсетьку литиевых позиций.

Параметр заполнения p удобно отождествить с нормированной мольной долей Li_2S :

$$p = x / x_{\text{max}},$$

где $x = n(\text{Li}_2\text{S}) / [n(\text{Li}_2\text{S}) + n(\text{P}_2\text{S}_5)]$, а $x_{\text{max}} \approx 0.75-0.8$ – предельная растворимость Li_2S в данной стеклообразной матрице.

Порог перколяции p_c в этом случае соответствует минимальной концентрации, при которой формируется связанная сеть структурных мотивов, содержащих литий (например, тетраэдров $[\text{PS}_4]$ с литиевыми окрестностями), обеспечивающая непрерывные пути для миграции Li^+ .

Ожидается, что в таких системах значим вклад упруго-деформационного механизма роста энергии активации при увеличении p . В терминах модели это соответствует эффективному показателю β порядка

$$\beta \approx 3v/2 \approx 1.3$$

для трёхмерной перколяции, хотя в конкретной системе β следует рассматривать как подбираемый по данным параметр, определяемый не только перколяционной, но и химической спецификой стекла.

6.2.2. Критические эксперименты и протокол анализа

1. Синтез серии образцов с шагом по составу $\Delta x \approx 0.02-0.05$ в диапазоне,

охватывающем ожидаемый оптимум $p^*(T)$ (типично x от ~ 0.5 до ~ 0.75 для систем на основе $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$). Важно обеспечить одинаковые условия закалки и отжига для минимизации вариаций микроструктуры.

2. Импедансная спектроскопия в широком частотном диапазоне (например, $10^{-2} - 10^6$ Гц) и температурном интервале 200–400 К для определения $\sigma_{DC}(T, x)$ и $\sigma(\omega, T, x)$. Особое внимание уделяется:

- точному выделению плато σ_{DC} ;
- анализу частотной дисперсии вблизи ожидаемого оптимального состава $p^*(T)$.

3. ЯМР-диффузометрия на ядрах ^7Li (измерение коэффициента самодиффузии $D(x, T)$ и корреляционного времени τ_c). Эти данные позволяют независимо проверить предположение $N(p) \sim p$ и оценить связь между σ_{DC} и D через обобщённое соотношение Нернста–Эйнштейна.

4. Рентгеновская или нейтронная дифракция с анализом функции парного распределения (PDF) для оценки локальной структуры и числа литиевых позиций вокруг анионных фрагментов. Это даёт геометрические аргументы в пользу наличия переколяционного порога p_c и позволяет оценить корреляционную длину структурных мотивов.

5. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) для измерения температуры стеклования $T_g(x)$. Изменение T_g с составом может коррелировать с ростом упругих напряжений и, соответственно, с изменением $E_{a,eff}(p)$.

6.2.3. Ожидаемые результаты и критерии проверки

От стеклообразных сульфидных электролитов ожидается:

- наличие максимума $\sigma_{DC}(x)$ при некотором x^* (или p^*);
- смещение $x^*(T)$ в сторону больших концентраций Li_2S с ростом температуры в соответствии с законом

$$\Delta p^*(T) = p^*(T) - p_c \sim T^{\{1/\beta\}},$$

где β извлекается из подгонки к эксперименту;

- оценка критического индекса t из наклона зависимости $\ln \sigma_{DC}$ от $\ln(x - x_c)$ в области $x \rightarrow x_c^+$ должна давать величины порядка $t \approx 2.0 \pm 0.3$ (характерной для 3D переколяции), с учётом возможных отклонений из-за неоднородностей и ограниченности диапазона x ;
- частичный коллапс данных в координатах $\ln \Sigma$ против $(p - p_c)$ или в более сложных перенормированных координатах. Успешной проверкой модели будет считаться ситуация, когда большинство точек для разных температур укладывается в узкий «коридор» вокруг единой кривой при разумном наборе параметров p_c , α , β , $E_{a,0}$ и t , а не идеальный геометрический коллапс.

Для системы $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{S}_5$ в работе приведена также простейшая численная иллюстрация подгонки выражения (3.1) к литературным данным $\sigma_{DC}(x)$ при комнатной температуре на трёх составах (67, 70 и 75 мол.% Li_2S). При фиксированных геометрических и энергетических параметрах первого уровня (p_c , t , $E_{a,0}$, β) и определении коэффициентов A и α по двум крайним точкам модель воспроизводит промежуточное значение $\sigma(70)$ с погрешностью порядка 20 % ($R^2 \approx 0.97$). Подробности расчёта приведены в Приложении B.

6.3. СЦЕНАРИЙ В: ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ С КИСЛОРОДНЫМИ ВАКАНСИЯМИ ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, $\text{ZrO}_2:\text{Y}$ И АНАЛОГИЧНЫЕ СИСТЕМЫ)

6.3.1. Физическая интерпретация параметров

В додопированных оксидных электролитах переноса заряда осуществляется преимущественно посредством кислородных вакансий. Их концентрация δ задаётся степенью додирования (x) и термодинамическими условиями (парциальное давление кислорода pO_2 , температура T).

В этом случае параметр заполнения удобно определить как

$$p = \delta / \delta_{\max},$$

где δ_{\max} – максимально достижимая концентрация вакансий в рамках данной кристаллохимии.

При малых δ вакансы разрежены, и энергия активации близка к энергии миграции изолированной вакансы. При росте δ усиливается кулоновское и упругое взаимодействие между дефектами, что приводит к росту $E_{a_eff}(p)$. С точки зрения модели естественно ожидать, что при умеренных p зависимость эффективной энергии активации может быть приближённо описана степенным законом по p с показателем порядка 1/3 ($E_{a_eff} \sim p^{1/3}$), как это следует из простых оценок междефектного расстояния. В феноменологической записи по ($p - p_c$) это приводит к эффективному β порядка 1/3, который, однако, необходимо извлекать из подгонки, а не считать заранее заданным.

6.3.2. Критические эксперименты и протокол анализа

1. Термогравиметрический анализ (ТГА) в контролируемой атмосфере для точного определения $\delta(x, T, pO_2)$. Это ключевой шаг, позволяющий однозначно связать экспериментально контролируемые параметры (x, T, pO_2) с параметром модели p .
2. In-situ импедансная спектроскопия при варьируемом pO_2 (например, 10^{-5} – 1 атм) и в температурном диапазоне 600–1000 °C. Такой подход позволяет получать $\sigma_{DC}(\delta, T)$ на одном образце, постепенно изменяя δ через pO_2 и T , и тем самым исследовать σ как функцию p для фиксированной матрицы.
3. Спектроскопия диэлектрических потерь или методы распределения времен релаксации (например, анализ через функции распределения $g(t)$) для восстановления формы распределения энергетических барьеров $g(E_a; p)$ и проверки предпосылок модели распределённых барьеров.
4. Локальные структурные методы (например, EXAFS на краях поглощения Ce или Zr) для измерения межатомных расстояний и координационных чисел, чувствительных к концентрации вакансий и локальным деформациям. Это позволяет сопоставить рост $E_{a_eff}(p)$ с усилением структурных искажений.
5. При наличии возможностей – методы зондирования дефектной структуры (например, позитронная аннигиляционная спектроскопия) для независимой оценки плотности и типа дефектов.

6.3.3. Ожидаемые результаты и критерии проверки

Для додопированных оксидов ожидается:

- немонотонная зависимость $\sigma_{DC}(\delta)$ с максимумом при $\delta^* > \delta_c$, где δ_c соответствует перколяции по вакансиям;

- смещение $\delta^*(T)$ с температурой, описываемое степенным законом вида $\Delta p^*(T) \sim T^{\{1/\beta\}}$ с эффективным β порядка 1/3 (с учётом возможных отклонений);
- при $\delta < \delta_c$ проводимость должна демонстрировать активационный характер с энергией, близкой к энергии миграции практически изолированной вакансии;
- данные $\sigma_{DC}(\delta, T)$ для разных температур должны быть описываемы выражением (3.1) с разумным набором параметров p_c , t , E_{a0} , α и β ; при этом проверяется не только наличие максимума, но и согласованность значений β с независимыми структурными и модельными оценками.

6.4. СЦЕНАРИЙ С: КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ (ЛИТИЕВЫЙ ПРОВОДНИК / ИНЕРТНАЯ МАТРИЦА)

6.4.1. Физическая интерпретация параметров

В композитных электролитах типа LiAlO_3 , $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$, LLZO-полимер и аналогичных системах проводящая фаза распределена в электрически менее проводящей или почти инертной матрице.

Естественно выбрать параметр заполнения в виде объёмной доли проводящей фазы:

$$p = \Phi,$$

где Φ – объёмная доля (или, при хорошем знании плотностей, пересчитанная mass% \rightarrow vol%).

Для таких систем классическая перколяционная картина (возникновение бесконечного кластера проводящей фазы при $\Phi > \Phi_c$) дополняется учётом того, что эффективная энергия активации $E_{a_eff}(\Phi)$ тоже может зависеть от Φ . Это может быть связано:

- с ростом доли межфазных границ (барьерных прослоек) при определённых соотношениях фаз;
- с изменением внутренних напряжений в проводящих включениях;
- с модификацией локальной структуры проводящих каналов при изменении Φ .

Таким образом, для композитов особенно интересен случай, когда геометрический порог Φ_c хорошо виден по микроструктуре, а максимальная проводимость достигается при Φ^* существенно больше Φ_c , что напрямую соответствует предсказаниям модели.

6.4.2. Критические эксперименты и протокол анализа

1. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и анализ изображений для прямого определения Φ , оценки порога перколяции Φ_c , фрактальной размерности проводящего кластера d_f и корреляционной длины $\xi(\Phi)$. Это даёт независимую геометрическую оценку параметров перколяционной части модели.
2. Импедансная спектроскопия на серии образцов с разными Φ , приготовленных по максимально идентичной технологии (одинаковые условия синтеза, прессования, отжига), чтобы минимизировать вариации, не связанные с изменением Φ .
3. Температурно-зависимые механические измерения (например, наноиндентирование или динамический механический анализ) для оценки изменений модуля упругости с Φ и проверки возможной связи между упругими деформациями и $E_{a_eff}(\Phi)$ в духе модели упругих деформаций.

4. Градиентные образцы (например, полученные методом направленной кристаллизации или послойного напыления), в которых ϕ плавно меняется по толщине. Это позволяет получать зависимость $\sigma(\phi)$ в широком диапазоне на одном образце, уменьшая влияние разброса, связанного с технологией.

5. При наличии возможности – ЯМР с импульсным градиентом для раздельного измерения диффузии в объёме проводящих частиц и по границам раздела, что помогает уточнить вклад межфазных областей в $E_a_{eff}(\phi)$.

6.4.3. Ожидаемые результаты и критерии проверки

Для композитных систем ожидается:

- наличие чёткого геометрического порога переколяции ϕ_c , видимого как по данным СЭМ (появление бесконечного кластера проводящей фазы), так и по резкому росту $\sigma_{DC}(\phi)$ при $\phi \rightarrow \phi_c^+$;
- наличие максимума $\sigma(\phi)$ при $\phi^* > \phi_c$, соответствующего балансу между увеличением проводящего объёма и ростом средних барьеров (например, за счёт межфазных границ);
- значение t , найденное из зависимости $\sigma_{DC}(\phi) \sim (\phi - \phi_c)^t$ в непосредственной окрестности ϕ_c , должно быть согласовано с оценкой $t \approx (d - d_f + \zeta) \cdot v$, где d_f извлекается из анализа изображений, а v и ζ – известные критические индексы;
- температурное смещение $\phi^*(T)$ в соответствии с общим законом $\Delta\phi^*(T) \sim T^{1/\beta}$, с β , определяемым на основе сопоставления с экспериментом и микроструктурными данными (упругая, межфазная или кулоновская природа барьеров).

6.5. ОБЩИЕ ТРУДНОСТИ И ПУТИ ИХ ПРЕОДОЛЕНИЯ

1. Проблема разделения вкладов.

Изменение ρ зачастую сопровождается одновременным изменением других параметров: средней координации, степени полимеризации структурных мотивов, пористости, размера зёрен. Для того чтобы убедиться, что наблюдаемый оптимум проводимости обусловлен именно переколяционно-энергетическим механизмом, необходимо комбинировать транспортные измерения (σ , D) с методами, чувствительными к топологии подсетки и локальной структуре (PDF-анализ, ЯМР, микроскопия).

2. Определение порога ρ_c в реальных системах.

В отличие от идеализированных моделей, переход в реальных материалах размыт. Для оценки ρ_c целесообразно использовать несколько независимых подходов:

- экстраполяцию зависимости $(\sigma_{DC})^{1/t} \rightarrow 0$ вверх к порогу $\rho \rightarrow \rho_c$;
- анализ частотной зависимости $\rho_c(T, \omega)$ и предельного значения $\rho_c(0)$ при $\omega \rightarrow 0$;
- морфологический анализ изображений (СЭМ, томография) и статистику кластеров.

3. Влияние кинетики синтеза и термоистории.

Стеклообразные и композитные системы могут быть метастабильными; их структура и, соответственно, проводимость зависят от условий охлаждения, отжига и механической обработки. Необходима стандартизация процедур синтеза, выдержки и охлаждения для каждой серии образцов, а также проверка воспроизводимости результатов при повторной подготовке образцов.

4. Верификация динамической части модели.

Проверка предсказаний, связанных с частотной дисперсией и смещением $\rho^*(\omega, T)$,

требует высокоточных измерений импеданса в широком частотном диапазоне (минимум несколько декад, оптимально до 10^6 – 10^7 Гц) и тщательного анализа данных в рамках моделей распределения времён релаксации (модели Кола–Коула, Хаврилиака–Негами и их обобщения с параметрами, зависящими от ρ). Важно сопоставлять изменения формы спектров сдвигами ρ , а не только абсолютными значениями σ_{DC} .

Успешная проверка ключевых предсказаний модели (существование максимума $\sigma(\rho)$, его температурное и частотное смещение, согласованность скейлинговых показателей τ и β) хотя бы на двух из рассматриваемых классов материалов будет служить серьёзным аргументом в пользу применимости фрактально-перколяционного подхода к описанию ионного транспорта в неупорядоченных твёрдых электролитах и задаст основу для дальнейшего, более детального сопоставления модели с конкретными химическими системами.

7. Численное моделирование: программа верификации модели

Отдельно подчеркнём, что в рамках настоящей работы численное моделирование по описанным далее схемам рассматривается как программа дальнейших исследований. Детальные вычислительные эксперименты (кинематический Монте-Карло на перколяционных решётках, мезоскопическая динамика, атомистические расчёты) на данном этапе не выполнены; раздел 7 формулирует согласованную стратегию таких расчётов, необходимую для последующей количественной верификации модели на конкретных материалах.

7.1. КОНЦЕПЦИЯ МНОГОМАСШТАБНОГО ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проверки внутренней согласованности теоретической модели, верификации её ключевых предсказаний и получения количественных оценок параметров, недоступных при прямом экспериментальном измерении, разрабатывается комплексная вычислительная стратегия.

Эта стратегия реализует принцип «восхождения по масштабам»: от абстрактных модельных систем к конкретным материалам, с использованием взаимодополняющих методов моделирования:

- перколяционные решётки и кинетический Монте-Карло (КМК) – проверка базовых перколяционно-энергетических предпосылок;
- мезоскопическая молекулярная динамика – исследование частотной дисперсии и динамических индексов;
- атомистическое моделирование (в том числе *ab initio*) – извлечение параметров модели для реальных твёрдых электролитов.

7.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ РЕШЁТКАХ: ПРОВЕРКА БАЗОВЫХ ПРЕДПОСЫЛОК

Цель. Прямая проверка аналитически полученных соотношений на идеализированной системе, где все параметры контролируются, и можно явно реализовать раздельно геометрическую и энергетическую части модели.

Методология.

1. Генерация перколяирующей системы.

Рассматривается трёхмерная простая кубическая решётка размером $L \times L \times L$ (L порядка 50–100). Каждый узел с вероятностью ρ назначается «занятым» (доступным для иона). Связь между двумя соседними занятыми узлами трактуется как возможный прыжковый путь.

Для каждого значения p строится распределение кластеров и определяется размер наибольшего кластера. По поведению этого размера при изменении p (с учётом конечного размера решётки и, при необходимости, скейлинга по L) оценивается эффективный порог переколяции $p_{c,sim}$.

2. Задание энергетического ландшафта.

Каждой связи между узлами i и j приписывается энергия активации прыжка по микроскопическому правилу

$$E_{a^*}(ij) = E_{a0} + J \cdot f(n_i, n_j),$$

где E_{a0} – базовый барьер в разреженном пределе, J – коэффициент усиления барьера за счёт окружения, n_i и n_j – числа занятых ближайших соседей узлов i и j , а f – нормированная функция локальной плотности, например

$$f(n_i, n_j) = (n_i + n_j) / (2z),$$

где z – координационное число решётки. Такое правило согласуется с энергетической моделью, введённой в разделе 2.2.1.

3. Расчёт транспортных коэффициентов.

Методом кинетического Монте-Карло моделируется случайное блуждание множества невзаимодействующих частиц по сети при заданных p и T . На основе среднеквадратичного смещения $\langle r^2(t) \rangle$ определяется коэффициент химической диффузии $D(p, T)$.

Эффективная проводимость вычисляется по обобщённому соотношению Эйнштейна–Найквиста:

$$\sigma_{sim}(p, T) = (\rho \cdot q^2 / k_B \cdot T) \cdot D(p, T),$$

где ρ – концентрация подвижных частиц, q – их заряд.

Ожидаемые результаты и анализ.

- Воспроизведение немонотонной зависимости $\sigma_{sim}(p)$ при фиксированной температуре T , с наличием максимума $\sigma_{sim}(p)$ в области $p > p_{c,sim}$.
- Апроксимация полученных зависимостей $\sigma_{sim}(p, T)$ выражением вида (3.1) с подбором эффективных параметров t_{sim} , α_{sim} , β_{sim} , $E_{a0,sim}$ и $p_{c,sim}$.
- Проверка выполнения скейлингового закона для положения максимума:

$$p^*_{sim}(T) \approx p_{c,sim} + [(t_{sim} \cdot k_B \cdot T) / (\alpha_{sim} \cdot \beta_{sim})]^{(1/\beta_{sim})},$$

то есть сопоставление температуры-зависимой оптимальной степени заполнения $p^*_{sim}(T)$ с аналитическим предсказанием (4.1).

- Критическая проверка: значение t_{sim} , извлечённое из зависимости $\sigma_{sim}(p) \sim (p - p_{c,sim})^{(1/t_{sim})}$ вблизи порога, должно быть близко к теоретическому $t \approx 2.0$ для трёхмерной переколяции, с учётом влияния конечного размера решётки и статистических погрешностей.

7.3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА НА МОДЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ

Цель. Изучить частотную дисперсию проводимости и напрямую проверить

предсказания динамической части модели (раздел 5) – вид функции отклика $F(\omega t)$, асимптотики при малых и больших ω , поведение динамического индекса $u(p)$.

Методология.

1. Модельная система.

Рассматривается ансамбль частиц в двумерном или трёхмерном пространстве, движущихся в суммарном потенциале $V(r)$, включающем регулярную и беспорядочную компоненты:

$$V(r) = V_0 [\sin(2\pi x/a) + \sin(2\pi y/a) + \dots] + \sum_i V_i \cdot \exp(-|r - R_i|^2 / 2\xi^2),$$

где V_0 и a задают периодический фон (моделирующий упорядоченную решётку), а сумма по случайно распределённым центрам R_i с амплитудами V_i и радиусом корреляции ξ вводит беспорядок. Параметр заполнения p в такой модели может быть связан либо с плотностью центров беспорядка, либо с долей областей с пониженным барьером (в зависимости от конкретной реализации).

2. Вычисление динамического отклика.

Методом классической молекулярной динамики рассчитываются траектории частиц при различных значениях p и T . По этим траекториям формируется либо автокорреляционная функция скорости, либо ток-ток корреляционная функция

$$C_{JJ}(t) = \langle J(t) \cdot J(0) \rangle,$$

где $J(t)$ – суммарный ток в системе.

Комплексная проводимость определяется через преобразование Фурье:

$$\sigma_{MD}(\omega) = (1 / V \cdot k_B \cdot T) \int_0^\infty C_{JJ}(t) \cdot e^{i\omega t} dt,$$

где V – объём системы.

3. Анализ спектров.

Для каждого p и T строятся спектры $\sigma_{MD}(\omega; p, T)$. Определяется характерное время релаксации $\tau(p, T)$ (например, по положению «колена» на $\sigma'(\omega)$ или по форме $C_{JJ}(t)$). Далее проводится масштабирование частоты по правилу $\omega \rightarrow \omega \cdot \tau(p, T)$ и пытается построиться мастер-кривая $F_{MD}(x)$ для различных p и T .

Ожидаемые результаты и анализ.

- Получение явного вида динамической функции отклика $F_{MD}(x)$ для модельной системы и проверка асимптотик:
 - $F_{MD}(x) \rightarrow \text{const}$ при $x \rightarrow 0$;
 - $F_{MD}(x) \sim x^{1-u}$ при $x \rightarrow \infty$ с некоторым эффективным индексом u , зависящим от p .
- Оценка зависимости $u(p)$ и сопоставление её с переключательными ожиданиями ($u \approx 0.6$ вблизи порога и уменьшение u при уходе от p_c).
- Количественная проверка смещения динамического оптимума $p^*(\omega, T)$, извлечённого из максимума $\sigma'_{MD}(p, T, \omega)$ по p , и сопоставление с феноменологической оценкой (5.1).

7.4. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ: ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ДЛЯ КОНКРЕТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель. Получить из первых принципов микроскопические параметры модели для выбранных классов материалов, связывая абстрактные параметры (a , β , p_c , t) с реальной химией и структурой конкретных твёрдых электролитов.

Многоступенчатый протокол.

1. Генерация ансамбля структур.

Для заданного номинального состава (например, $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ или $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$) формируется ансамбль из нескольких десятков независимых конфигураций. Это может делаться либо методом классического Монте-Карло с реалистичными межатомными потенциалами, либо на основе *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) с последующей «заморозкой» конфигураций при температурах ниже T_g или рабочей температуры.

2. Построение транспортного графа.

Для каждой конфигурации проводится анализ локальной структуры и потенциальной энергии, позволяющий идентифицировать энергетически устойчивые позиции для подвижных ионов (например, Li^+ или O^{2-}). Между парами таких позиций, разделёнными расстоянием меньше критического R_c и удовлетворяющими дополнительным геометрическим критериям, проводится ребро транспортного графа.

Для ряда характерных пар позиций $i \rightarrow j$ рассчитывается энергия активации E_a^{ij} методами теории функционала плотности (DFT) с использованием метода минимальной энергии переходного состояния (NEB или его аналогов). Таким образом формируется распределение локальных барьеров в графе.

3. Анализ перколяции и распределения барьеров.

Для построенного графа вводится энергетический порог E_c : учитываются только рёбра с $E_a^{ij} \leq E_c$. Для каждого E_c вычисляется размер наибольшего связного кластера; по появлению кластера, пересекающего систему, определяется критическое значение $E_c(p)$ для перколяции по энергии при заданной степени заполнения p (или составе).

В пределе $E_c \rightarrow \infty$ выявляется чисто геометрический порог $p_{c,atom}$ – минимальная доля доступных позиций (или дефектов), при которой возникает бесконечный кластер.

Одновременно анализируется распределение барьеров $g(E_a; p)$ и его изменение с p , что позволяет связать эффективную энергию $E_{a,eff}(p)$ с характерными статистическими параметрами распределения (например, с $E_c(p)$ или со средним по переколиющему кластеру $\langle E_a \rangle_{cluster}$).

4. Извлечение параметров модели.

По зависимости размеров кластеров от p и энергетического порога оцениваются эффективные перколяционные параметры $p_{c,atom}$ и t_{atom} .

По зависимости $E_{a,eff}(p)$ (или $E_c(p)$) от ($p - p_{c,atom}$) проводится аппроксимация степенной формой

$$E_{a,eff}(p) \approx E_{a,0,atom} + a_{atom} \cdot (p - p_{c,atom})^{\beta_{atom}},$$

что даёт прямые оценки a_{atom} и β_{atom} для конкретного материала.

Ожидаемые результаты и анализ.

- Прямое определение p_c , t , a , β «из первых принципов» для выбранных классов

материалов (например, стеклообразных сульфидов или допированных оксидов).

- Сопоставление теоретически предсказанного оптимального заполнения

$$p^*_{\text{theor}}(T) = p_c + [(t \cdot k_B \cdot T) / (a \cdot \beta)]^{(1/\beta)}$$

с экспериментально найденным максимумом проводимости для того же состава и диапазона температур.

- Идентификация доминирующего механизма роста барьера (упругий, кулоновский, межфазный), исходя из значения β_{atom} и характера распределения $g(E_a; p)$.

7.5. ИНТЕГРАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТА

Вычислительная «триада» – переколяционные решётки, мезоскопическая динамика и атомистическое моделирование – образует замкнутый цикл верификации и параметризации модели:

1. Восходящий поток (от атомистики к феноменологии).

Параметры p_c , t , a , β , полученные из атомистического моделирования для конкретного материала, используются в феноменологическом выражении (3.1) и в формуле (4.1) для предсказания оптимального заполнения $p^*(T)$ и его температурной зависимости. Эти предсказания затем сопоставляются с экспериментальными данными по проводимости.

2. Нисходящий поток (от модельных систем к интерпретации эксперимента).

Динамические характеристики $F_{\text{MD}}(\omega t)$, индексы $u(p)$, t_{sim} и формы распределений времён релаксации, полученные на переколяционных решётках и в мезоскопической динамике, используются как «словарь» для интерпретации импедансных спектров экспериментальных образцов и для выбора адекватных функциональных форм в обработке данных.

3. Сравнительный анализ.

Значения p_c , t , a , β , извлечённые:

- из КМК-моделирования;
- из атомистических расчётов;
- из аппроксимации экспериментальных данных,

сопоставляются между собой. Согласованность этих значений (с поправкой на различие масштабов и упрощения моделей) служит ключевым критерием адекватности всей фрактально-переколяционной концепции. Существенные расхождения, напротив, указывают на необходимость уточнения либо энергетической части модели (формы $E_a_{\text{eff}}(p)$), либо учёта дополнительных факторов (коррелированный беспорядок, фазовые переходы, кластеризация дефектов).

Таким образом, численное моделирование выступает не просто как иллюстрация теоретических построений, а как необходимое звено, связывающее фундаментальные положения модели с эмпирическими наблюдениями и позволяющее осуществлять её количественную проверку и уточнение на уровне конкретных материалов и структур.

8. ОБСУЖДЕНИЕ ОГРАНИЧЕНИЙ, ГРАНИЦ ПРИМЕНИМОСТИ И ПУТИ РАЗВИТИЯ МОДЕЛИ

8.1. СИСТЕМНЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ И ВОЗМОЖНЫЕ МОДИФИКАЦИИ МОДЕЛИ

Предложенная фрактально-переколяционная модель, обладая значительной общностью, опирается на ряд допущений. Эти допущения задают её область

применимости и одновременно определяют направление, в котором модель должна быть модифицирована для описания более сложных и «экзотических» систем.

8.1.1. Сильно коррелированные системы и кооперативный транспорт

Базовая версия модели предполагает приближение невзаимодействующих носителей: последовательные ионные прыжки считаются статистически независимыми, влияние одного иона на траекторию другого учитывается только через эффективный энергетический ландшафт $E_a_{eff}(p)$.

В системах с сильным ион-ионным взаимодействием (высокая плотность подвижных ионов, узкие каналы субнанометрового размера, ионные жидкости в пористых матрицах) таких допущений может быть недостаточно. В этом случае необходимо учитывать:

Корреляции между прыжками.

Их можно описывать через функции корреляции скорости или ток-ток корреляции, а на феноменологическом уровне — через частотно-зависимый коэффициент диффузии $D(\omega)$ и, соответственно, частотно-зависимую эффективную энергию активации.

Кооперативный перенос нескольких ионов (коллективные переходы, «цепочки» согласованных прыжков).

Такие процессы могут приводить к немонотонной зависимости проводимости от концентрации, которая не сводится к простому конкурирующему влиянию геометрии и $E_a_{eff}(p)$. Для их описания требуется переход к многотельным подходам (например, модели с эксплицитным учётом коррелированного заполнения узлов или клеточные автоматы с правилами коллективных переходов).

Эффекты взаимной блокировки (traffic effects) в узких каналах.

Их можно моделировать введением исключённого объёма на графе перколяции (ограничение одновременного присутствия нескольких ионов в одном сегменте пути) или использованием одномерных моделей типа «асимметричного исключающего процесса» (ASEP). В таких условиях эффективный перколяционный подход может сохраняться, но параметр p должен уже описывать не только заполняемость позиций, но и вероятность отсутствия блокировки.

8.1.2. Системы с низкоразмерной или смешанной размерностью проводимости

В настоящей работе перколяционная часть модели ориентирована на трёхмерные системы. При существенном снижении эффективной размерности возникают дополнительные ограничения.

1. Строго одномерные проводники (цепочечные структуры, каналы в цеолитах).

В истинно одномерных системах классическое понятие геометрической перколяции теряет смысл, поскольку порог $p_c = 1$. Фрактально-перколяционная модель в её стандартном виде здесь неприменима; транспорт следует описывать в рамках теории перескоков в одномерных цепях с учётом сильных корреляций и локализации.

2. Квазиодномерные системы с слабыми межцепочечными связями.

В этом случае модель может быть адаптирована к анизотропной перколяции с различными порогами

$p_{c^{\parallel}}$ (вдоль цепей) и $p_{c^{\perp}}$ (между цепями). Эффективная проводимость становится тензорной величиной, а скейлинговые законы по p могут различаться для продольной и поперечной компонент.

3. Слоистые материалы и системы со смешанной 2D/3D-проводимостью.

Для материалов с высокой внутрислоевой проводимостью и слабой межслоевой связью естественно рассматривать двумерную перколяцию внутри слоёв и

трёхмерную — между слоями. В простейшем приближении эффективная проводимость может записываться в виде

$$\sigma_{eff} \sim \sigma_{2D}(p_{in}) \cdot (p_{out} - p_c^{inter})^t,$$

где p_{in} и p_{out} описывают заполнение внутри слоёв и между слоями соответственно.

8.1.3. Влияние микроструктуры и границ раздела

Модель в базовой формулировке предполагает однородную транспортную подсетку. В реальных материалах микроструктурные особенности могут играть доминирующую роль.

1. Поликристаллические материалы.

Границы зёрен могут быть как высокопроводящими (упрощая переколяцию), так и блокирующими (формируя дополнительную сеть барьеров). Тогда эффективный параметр p должен включать вклад не только объёма проводящей фазы, но и связности границ зёрен. Переколяционная модель может быть расширена до двухуровневой сети: «внутризерённая» подсетка + сеть границ.

2. Композиты с фрактальными границами раздела.

Если интерфейсы между фазами имеют фрактальную геометрию, это может модифицировать эффективный критический индекс t и порог p_c . В таких случаях модель следует обобщать с учётом фрактальной размерности границы D_s и возможной переколяции по интерфейсам, а не только по объёмам фаз.

3. Материалы с контролируемой пористостью.

При наличии развитой пористой структуры параметр p становится функцией по меньшей мере двух переменных: степени заполнения несущего каркаса и пористости. Описание переколяции переходит в постановку для биконтинуальной среды (переколяция проводящей фазы в присутствии взаимно переколирующей поровой системы).

8.1.4. Материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью

Рассматриваемая модель описывает только ионную компоненту проводимости. В материалах, где существенна электронная проводимость σ_{el} (оксиды переходных металлов, смешанные проводники для топливных элементов), полная проводимость равна

$$\sigma_{total} = \sigma_{ion} + \sigma_{el}.$$

Для адекватного описания таких систем необходимо:

учитывать возможное перераспределение заряда между ионной и электронной подсетями, которое может влиять на локальный потенциальный ландшафт и, следовательно, на $E_a^{eff}(p)$;

рассматривать переколяцию как ионной, так и электронной подсетей, причём эти подсетки могут быть пространственно разделены, частично перекрываться или быть сильно коррелированными;

в случае сильной ионно-электронной связи (например, гетерогенный перенос с участием электрохимических реакций на границах фаз) использовать обобщённые модели, где транспорт определяется не только геометрией, но и кинетикой зарядаобмена.

8.1.5. Системы вблизи структурных и электронных фазовых переходов

Вблизи структурных, электронных или магнитных фазовых переходов параметры модели могут существенно и нелинейно зависеть от температуры, давления или других внешних условий.

В таких ситуациях требуется:

учитывать температурную зависимость порога $p_c(T)$, особенно вблизи переходов «порядок–беспорядок» в подрешётке подвижных ионов, где сама геометрия доступных путей меняется скачкообразно;

разрешать скачкообразные изменения базовой энергии активации E_a0 и параметров α, β при структурных переходах (изменение симметрии, координации, типа каналов);

рассматривать переколяцию на фоне критических флюктуаций параметра порядка, что может приводить к переходу (кроссоверу) между разными переколяционными и критическими режимами.

8.1.6. Динамические структурные перестройки

В базовом варианте модель предполагает статическую или квазистатическую транспортную подсеть: времена структурной перестройки τ_{struct} предполагаются существенно больше характерного времени прыжка τ_{hop} .

В материалах с мягкой решёткой (суперионные проводники при высоких температурах, ионные жидкости в гибких матрицах) возможна ситуация, когда

$\tau_{struct} \approx \tau_{hop}$.

Тогда:

сама транспортная подсеть становится динамическим объектом;

переколяция должна рассматриваться не только в пространстве, но и во времени (пространственно-временная переколяция);

простое выражение $\sigma_{eff}(p, T)$ с фиксированной функцией $E_a_{eff}(p)$ уже недостаточно, и требуется двухвременной формализм, в котором одновременно описываются эволюция структуры и ионный транспорт.

8.2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

Помимо системно-физических ограничений, модель содержит ряд методологических упрощений, которые важно явно осознать.

1. Форма зависимости $E_a,eff(p)$.

Выбор степенной формы

$$E_a,eff(p) = E_a0 + \alpha \cdot (p - p_c)^\beta$$

является обобщённой параметризацией, объединяющей несколько микроскопических сценариев, рассмотренных в разделе 2.2. Для линейной модели роста локального барьера с плотностью окружения естественно ожидать $\beta \approx 1$; для кулоновской модели с $E_a,eff \sim p^{1/3}$ в феноменологической записи по $(p - p_c)$ реализуется эффективный показатель $\beta \approx 1/3$; для упруго-деформационного механизма анализ скейлинга по корреляционной длине даёт β порядка $3v/2$. Таким образом, показатель β несёт физическую информацию о доминирующем механизме формирования

энергетического ландшафта и может быть сопоставлён с результатами численного моделирования и структурных измерений.

В реальных системах возможны отклонения от простой степенной зависимости (насыщение при $p \rightarrow 1$, несколько диапазонов p с разными β , изменение знака эффективного коэффициента a_{eff} на отдельных интервалах p). Как правило, это приводит к перенормировке эффективных значений a и β и модификации условий существования оптимального заполнения p^* , но не разрушает базовый механизм конкуренции геометрического и энергетического вкладов; при этом вопрос о наличии и положении p^* должен решаться с учётом конкретной формы $E_{a,eff}(p)$ в рассматриваемом диапазоне p .

2. Обработка распределения барьеров через эффективную энергию $E_{a,eff}(p)$.

В реальных неупорядоченных системах энергии активации прыжков образуют распределение $g(E_a; p)$, зависящее от степени заполнения p . На первый взгляд использование одной эффективной энергии $E_{a,eff}(p)$ вместо явного $g(E_a; p)$ может показаться сильным упрощением. Однако, как показано в разделе 2.2.4, в широком классе распределений проводимость может быть записана в виде

$$\sigma_{eff}(p, T) \sim \int_{0^\infty} \exp(-E_a/(k_B \cdot T)) \cdot g(E_a; p) dE_a,$$

и основной вклад в этот интеграл даёт окрестность некоторой характерной энергии $E_{eff}(p)$, близкой к критическому уровню $E_c(p)$, определяемому условием переколяции по энергии. В этом смысле введение $E_{a,eff}(p)$ и его степенной параметризации $E_{a,eff}(p) = E_{a0} + a \cdot (p - p_c)^\beta$ эквивалентно компактному описанию эффекта распределения барьеров на макроскопическом уровне, а не отказу от него.

Более сложные случаи — очень широкие или многомодальные распределения $g(E_a; p)$, приводящие к заметному отклонению $\sigma(\omega, T)$ от простой степенной асимптотики и к сильному перекосу вклада разных энергетических диапазонов. Для таких систем базовая схема может быть обобщена до явного формализма распределений времён релаксации и интегральных выражений для $\sigma(\omega, T)$, но это уже развитие, а не отрицание исходной модели.

3. Предположение о слабой зависимости предэкспоненциального множителя A от p и T .

В реальности $A = \sigma_0 \cdot N_0 \cdot G_0$ может зависеть как от p , так и от температуры (из-за изменения частоты попыток τ_0^{-1} , степени ассоциации ионов, эффективной массы носителей и т.п.). В работе это влияние частично учитывается через $N(p)$, но при аналитическом рассмотрении оно фиксируется константой. В дальнейшем $A(p, T)$ может быть параметризовано более подробно, в том числе на основе данных численного моделирования и эксперимента.

4. Гипотеза мультипликативной сепарации вкладов.

Представление проводимости в виде произведения геометрического и кинетического множителей $\sigma_{eff} \propto G(p) \cdot \exp[-E_{a,eff}(p)/(k_B \cdot T)]$ предполагает статистическую независимость геометрии и энергетики. В реальности геометрия путей и локальные барьеры тесно взаимосвязаны; часть этой связи учтена в самом факте зависимости $E_{a,eff}$ от p , однако остаточные корреляции могут приводить к дополнительным поправкам (например, к эффективному изменению индекса t или появлению дополнительных степенных множителей). Развитие модели в сторону более явного учёта этих корреляций — важное направление дальнейшей работы.

Несмотря на перечисленные ограничения, фрактально-переколяционная модель выполняет свою основную функцию:

она задаёт прозрачный физический каркас, в котором немонотонные зависимости проводимости от состава и температуры, а также частотная дисперсия естественно интерпретируются как результат конкуренции геометрической связности и энергетического «переуплотнения» транспортной подсетки.

8.3. ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ МОДЕЛИ

Выделим несколько естественных направлений развития и углубления предложенного подхода:

1. Переход от эффективного барьера к явному распределению $g(E_a; p)$.

Включение распределения барьеров в явном виде (через интеграл по E_a в выражении для σ_{eff}) позволит описывать не только максимум проводимости, но и детальные особенности температурной и частотной зависимости, а также связать параметры модели напрямую с результатами спектроскопических измерений и атомистического моделирования.

2. Расширение модели на смешанную проводимость и многокомпонентные системы.

Обобщение формализма на случай нескольких типов носителей (разные ионы, ионы + электроны) и несколько взаимосвязанных транспортных подсеток позволит применять модель к широкому классу смешанных проводников и функциональных материалов для электрохимических устройств.

3. Учет динамических перестроек структуры и анизотропии.

Развитие модели в направлении анизотропной и пространственно-временной переколяции позволит описывать динамический транспорт в суперионных проводниках с подвижной матрицей, а также в квази-2D и квази-1D системах.

4. Интеграция с машинным обучением и автоматизированной параметризацией.

Использование методов машинного обучения для автоматического извлечения параметров (p_c, t, a, β, u) из массивов экспериментальных и вычислительных данных может существенно ускорить применение модели к новым материалам и выявить нестандартные режимы, выходящие за рамки традиционных переколяционных сценариев.

В совокупности эти направления превращают предложенную фрактально-переколяционную модель из статичной схемы в развивающийся теоретический каркас, который может постепенно усложняться и адаптироваться по мере накопления новых экспериментальных и вычислительных данных о транспортных свойствах твёрдых электролитов.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

9.1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ВЫВОДЫ

Развитая в работе фрактально-переколяционная модель ионного транспорта задаёт единую концептуальную рамку для описания проводимости в широком классе неупорядоченных твёрдых электролитов. Основные фундаментальные результаты можно сформулировать следующим образом.

1. Естественный механизм-кандидат возникновения немонотонности проводимости.

В рамках предложенного феноменологического выражения для эффективной проводимости $\sigma_{eff}(p, T)$ показано, что конкуренция двух монотонных по p тенденций – роста геометрической связности транспортной подсетки, описываемого переколяционным множителем

$$G(p) \sim (p - p_c)^t,$$

и увеличения средней энергии активации прыжков

$$E_{a_eff}(p) = E_{a0} + a \cdot (p - p_c)^\beta$$

– при выполнении условий $a \cdot \beta > 0$ и отсутствия фазовых переходов в рассматриваемом интервале p приводит к существованию оптимального значения $p > p_c$, при котором модельная проводимость $\sigma_{eff}(p, T)$ достигает максимума. Этот механизм естественным образом интерпретируется как кандидат на универсальный

сценарий возникновения максимумов проводимости $\sigma(c)$ как функции состава или степени легирования, часто наблюдаемых в экспериментах, но требует отдельной верификации для конкретных материалов.

2. Аналитические критерии оптимума проводимости.

На основе анализа логарифма проводимости $L(p, T) = \ln \sigma_{eff}(p, T)$ в рамках феноменологической формы $\sigma_{eff}(p, T)$ получено явное выражение для положения оптимума при фиксированной температуре:

$$p^*(T) = p_c + [(t \cdot k_B \cdot T) / (\alpha \cdot \beta)]^{(1/\beta)}.$$

Это соотношение напрямую связывает термодинамический параметр (T) , геометрические характеристики перколяционной подсетки (p_c, t) и энергетический отклик системы (α, β) . Анализ показывает, что смещение оптимума $\Delta p^*(T) = p^*(T) - p_c$ подчиняется степенному закону $\Delta p^*(T) \sim T^{(1/\beta)}$, что позволяет интерпретировать экспериментальные данные в терминах эффективного показателя β и, следовательно, доминирующего микроскопического механизма формирования барьеров в рамках модели.

3. Динамическое обобщение и частотная дисперсия проводимости.

Разработано динамическое расширение модели, в котором вводится частотно-зависимая функция отклика $F(\omega \cdot \tau_{hop}, p)$ и эффективный динамический порог $p_c(T, \omega)$, связанный с временами релаксации прыжков. В рамках такого описания удаётся:

- охарактеризовать переход от квазистатического режима ($\omega \cdot \tau_{hop} \ll 1, \sigma_{eff} \rightarrow \sigma_{DC}$) к дисперсионному ($\omega \cdot \tau_{hop} \gg 1, \sigma'(\omega) \sim \omega^{(1 - u(p))}$);
- показать, что оптимальное заполнение $p^*(\omega, T)$, максимизирующее $\sigma'(p, T, \omega)$, в модельном описании смещается с ростом частоты в сторону более плотной транспортной подсетки ($p^*(\omega, T) > p^*_{DC}(T)$);
- сформулировать качественные и полуколичественные предсказания для импедансных спектров и температурно-частотных карт проводимости, пригодные для дальнейшей проверки на экспериментальных данных.

При этом функция $F(\omega \cdot \tau_{hop}, p)$ рассматривается как феноменологический анзац, чья форма фиксируется требованием воспроизведения физических асимптотик и подлежит уточнению по результатам численного моделирования и эксперимента.

4. Комплексная программа проверки и параметризации модели.

Сформулирована структурированная программа верификации, включающая:

- три типовых материальных сценария (стеклообразные сульфиды, легированные оксиды с кислородными вакансиями, композитные электролиты), в которых параметр p естественным образом связывается с управляемой экспериментальной величиной (состав, степень легирования, доля проводящей фазы);
- трёхуровневую стратегию численного моделирования: от кинетического Монте-Карло на перколяционных решётках (проверка перколяционных индексов и немонотонности $\sigma(p)$) через мезоскопическую динамику (изучение времён релаксации и функции $F(\omega \cdot \tau)$) к атомистическому моделированию (оценка p_c, t, α, β из первых принципов);
- набор диагностических признаков (коллапс данных при перенормировке, максимум $\Delta\sigma = \sigma_\infty - \sigma_{DC}$, форма спектров Найквиста), позволяющих проверять применимость модели для конкретных систем и отделять случаи, где фрактально-перколяционный каркас адекватен, от систем, требующих более сложного описания.

9.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ И ВКЛАД В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Предложенная модель может служить теоретической основой для перехода от преимущественно эмпирического поиска твёрдых электролитов к более рациональному подходу, ориентированному на управление транспортной архитектурой материала.

Ключевой практический вывод состоит в том, что для достижения высокой ионной проводимости недостаточно просто максимально увеличить концентрацию носителей. В рамках модели необходимо целенаправленно формировать материал в особом состоянии фрактального баланса, характеризуемом параметром $p \approx p^*(T, \omega)$, где

- геометрическая связность транспортной подсетки уже хорошо развита (p существенно выше p_c),
- но рост энергетических барьеров $E_{a_eff}(p)$ ещё не приводит к существенному подавлению проводимости.

Это состояние не задаётся одной величиной, а требует одновременного контроля:

- химического состава (степень легирования, стехиометрия, соотношение компонент в стеклообразных и композитных системах);
- степени структурного беспорядка (скорость охлаждения, условия отжига, давление синтеза, механическая обработка);
- микроструктуры (размер зёрен, доля и характер границ, распределение фаз и межфазных границ).

На основе модели можно сформулировать ряд практических ориентиров:

1. Целенаправленный синтез в области $p \approx p^*(T)$.

Вместо поиска «на глаз» по диаграммам состояния предлагается использовать аналитическое выражение для $p^*(T)$ и извлечённые из эксперимента/моделирования параметры (p_c, t, a, β) для прицельного выбора области составов, в которой ожидается максимум проводимости при заданной рабочей температуре.

2. Управление параметрами a и β через технологию.

Параметры, описывающие энергетический ландшафт (E_{a0}, a, β), чувствительны к степени беспорядка, локальным деформациям и химической координации. Изменяя режимы синтеза (скорость закалки, режимы отжига, внешний пресс, механическую активацию), можно «настраивать» зависимость $E_{a_eff}(p)$, смещающая оптимум и изменяя высоту максимума $\sigma_{max}(T)$.

3. Использование композитных архитектур.

В композитах можно целенаправленно задавать порог переколяции p_c , критический индекс t и распределение барьеров на межфазных границах, формируя требуемое расположение и форму максимума $\sigma(p)$. Это открывает путь к созданию материалов с «запрограммированной» транспортной подсеткой, адаптированной под заданные условия эксплуатации.

4. Расширенная интерпретация импедансных данных.

Анализ импедансных спектров в рамках модели может использоваться не только для определения σ_{DC} , но и для оценки параметров $p_c, t, u(p)$, а также для приближённой реконструкции динамического оптимума $p^*(\omega, T)$. В сочетании со структурными методами (дифракция, спектроскопия, микроскопия) это превращает модель в диагностический инструмент для оценки состояния транспортной подсетки в реальных образцах.

Таким образом, модель вносит вклад не только в фундаментальное понимание механизмов переноса, но и в прикладное материаловедение, предлагая набор количественных и качественных ориентиров для разработки и оптимизации твёрдых электролитов. При этом следует подчеркнуть, что практические рекомендации, основанные на модели, требуют параметризации и верификации на конкретных химических системах и должны рассматриваться как физически мотивированные направляющие, а не как готовые инженерные рецепты.

9.3. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ

Полученные результаты естественным образом задают несколько направлений дальнейшего развития модели и её интеграции с современными экспериментальными и вычислительными подходами.

1. Обобщение на пространственно-неоднородные и нелинейные режимы.

Перспективным направлением является включение в модель влияния сильных электрических полей (нелинейная проводимость, эффекты переключения), градиентов химического потенциала и механических напряжений. Это потребует перехода от стационарного выражения для $\sigma_{eff}(p, T, \omega)$ к уравнениям переноса с нелинейными и, возможно, нелокальными членами, в которых параметры p , E_a и даже t становятся функциями координаты и времени.

2. Связь с теорией стеклования и динамического неупорядочения.

Для аморфных и сильно неупорядоченных электролитов представляет интерес объединение предложенного подхода с теориями динамических гетерогенностей и переколяции в пространстве энергий. В таком описании параметр p может быть связан не только с концентрацией дефектов, но и с долей «мобильных» областей структуры, зависящей от температуры, времени и истории образца.

3. Инверсные методы анализа экспериментальных данных.

Важным шагом является разработка инверсных алгоритмов, позволяющих по экспериментальным зависимостям $\sigma(T, \omega)$ и данным ЯМР/диэлектрической спектроскопии восстанавливать ключевые характеристики транспортной подсетки: p_c , фрактальную размерность, распределение барьеров $g(E_a; p)$, параметры α и β . Это превратит модель из преимущественно описательной схемы в рабочий инструмент диагностики и классификации материалов по типу их транспортной архитектуры.

4. Интеграция с машинным обучением и высокопроизводительными вычислениями.

Параметры модели (p_c, t, α, β, u) могут выступать в роли компактных дескрипторов для баз данных по твёрдым электролитам. Их использование в сочетании с методами машинного обучения и результатами высокопроизводительных атомистических расчётов потенциально позволит:

- прогнозировать транспортные свойства новых соединений по их химическому составу и структурным мотивам;
- автоматически подбирать параметры модели по результатам численных экспериментов;
- выделять новые классы материалов с близкой фрактально-переколяционной архитектурой транспортной подсетки.

5. Целенаправленное исследование предельных случаев.

Особый интерес представляют модельные и реальные системы, находящиеся:

- в непосредственной окрестности порога переколяции ($p \rightarrow p_c$);
- в режимах сильной кооперативности и корреляций между переносчиками;
- вблизи структурных и электронных фазовых переходов.

Их экспериментальное и численное изучение позволит уточнить границы применимости модели, выявить новые универсальные закономерности и, при необходимости, расширить формализм (например, за счёт явного учёта корреляций и временной эволюции подсетки).

В совокупности предложенная модель и сформулированная исследовательская программа задают основу для систематического, физически обоснованного подхода к пониманию и управлению ионным транспортом в твёрдых электролитах. Их дальнейшее развитие и верификация на конкретных материалах могут привести к созданию нового поколения твёрдых электролитов с глубоко оптимизированными и предсказуемыми транспортными характеристиками.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ КАК ИНСТРУМЕНТ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТВЁРДОТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.1. Задача приложения и связь с основной частью работы

В основной части работы, в рамках феноменологической фрактально-перколоционной модели, выведено выражение для статической эффективной проводимости

$$\sigma_{\text{eff}}(p, T) = A \cdot (p - p_c)^t \cdot \exp[-E_{a,\text{eff}}(p) / (k_B \cdot T)], \quad \text{при } p > p_c,$$

где p – степень заполнения транспортной подсетки, p_c – порог перколоции, t – критический индекс проводимости, A – предэкспоненциальный множитель, $E_{a,\text{eff}}(p)$ – эффективная энергия активации, зависящая от p .

Аналитический анализ этого выражения показывает, что максимум $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ по параметру p возникает при некотором оптимальном значении $p^*(T) > p_c$, определяемом полученным в разделах 3 и 4 условием экстремума. Тем самым модель задаёт общий критерий оптимальности проводимости, но сама по себе ещё не фиксирует конкретный химический состав и геометрию твёрдого электролита.

С практической точки зрения задача настоящего приложения состоит в том, чтобы превратить это обобщённое выражение для $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ в инструмент инженерного выбора параметров твёрдого электролита для реальных литий-ионных ячеек.

Настоящее приложение не вводит новых формул, а выполняет две взаимосвязанные задачи:

1. Конкретизирует, каким образом модель может быть привязана к реальному семейству твёрдых электролитов (сценарий А: стеклообразные сульфиды $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ из раздела 5), то есть каким образом параметр p соотносится с составом и структурой материала, а параметры p_c , t , A , $E_{a,\text{eff}}(p)$ могут быть извлечены из экспериментальных данных.
2. Формулирует практический алгоритм, позволяющий по заданным параметрам модели выбирать состав и толщину слоя твёрдого электролита для литий-ионной ячейки при конкретных режимах работы (температура, плотность тока, допустимый перепад потенциала).

Таким образом, приложение служит мостом между теоретическими результатами разделов 2–4 и экспериментально-инженерной программой разделов 5–7, переводя абстрактные зависимости $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ в набор процедур, пригодных для параметризации и рационального проектирования реальных материалов и ячеек.

A.2. Инженерные требования к σ_{ion} и их связь с моделью

Для слоя твёрдого электролита толщиной L и площадью S сопротивление

$$R_{elec} = L / (\sigma_{ion} \cdot S),$$

а падение напряжения на этом слое при плотности тока J

$$\Delta V_{elec} = J \cdot L / \sigma_{ion}.$$

При заданных J , L и допустимом падении напряжения на электролите $\Delta V_{elec,max}$ минимально допустимая ионная проводимость равна

$$\sigma_{target} = (J \cdot L) / \Delta V_{elec,max}.$$

Числовой пример.

Пусть

$$J = 5 \text{ мА/см}^2 = 0.005 \text{ А/см}^2,$$

$$L = 50 \text{ мкм} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см},$$

$$\Delta V_{elec,max} = 0.05 \text{ В.}$$

Тогда

$$\sigma_{target} = (0.005 \cdot 5 \cdot 10^{-3}) / 0.05 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ См/см.}$$

Это значение по порядку величины соответствует проводимости хороших стеклообразных сульфидных электролитов семейства $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ при комнатной температуре. Для более мягких режимов (меньше J и/или больше допустимого $\Delta V_{elec,max}$) порог σ_{target} ниже; для более жёстких режимов (большие токи и тонкие слои) требуемая σ_{target} возрастает и может потребовать перехода в область оптимальных стеклокерамик или легированных фаз.

В терминах модели задача формулируется так: найти такие значения p , при которых

$$\sigma_{eff}(p, T_{раб}) \geq \sigma_{target},$$

где $T_{раб}$ – рабочая температура (или диапазон температур) элемента.

A.3. Связь параметра p с составом: пример $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$

В сценарии А (раздел 5.1) рассматриваются стеклообразные и стеклокерамические сульфидные электролиты $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$. Для них параметр p удобно отождествить с нормированной мольной долей Li_2S :

$$p = x / x_{max},$$

где

$$x = n(\text{Li}_2\text{S}) / [n(\text{Li}_2\text{S}) + n(\text{P}_2\text{S}_5)],$$

а x_{max} – максимально достижимое содержание Li_2S (предельная растворимость) в данной стеклообразной матрице, при котором сохраняется стабильное стекло или стеклокерамика.

В таком определении:

– p_c соответствует тому составу x_c , при котором впервые возникает

переколирующая сеть структурных мотивов, обеспечивающих перенос Li^+ ;

- область $p \rightarrow p_c^+$ – область низкой проводимости, где переколирующий кластер только формируется;
- область $p \approx p^*(T)$ – область максимальной проводимости, где реализуется баланс между геометрической связностью и ростом энергетических барьеров;
- область $p \rightarrow 1$ – область «переуплотнения», где σ_{eff} падает из-за роста $E_{\text{a,eff}}(p)$ несмотря на высокую связность.

Экспериментальные данные по стеклообразным и стеклокерамическим $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ обычно демонстрируют максимум проводимости в узком диапазоне составов. В рамках фрактально-переколяционной модели этот максимум интерпретируется как область $p \approx p^*(T)$.

A.4. Алгоритм параметризации модели для одного семейства материалов

Ниже формулируется минимальный набор шагов, который делает модель численно работоспособной для одного конкретного семейства твёрдых электролитов (например, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$).

Шаг 1. Серия образцов по составу.

Готовится серия образцов $x\text{Li}_2\text{S}\cdot(100 - x)\text{P}_2\text{S}_5$ с шагом по x , покрывающая широкий диапазон составов: от литий-бедной области, через ожидаемую область максимума проводимости, до максимально литий-богатых составов, допускаемых фазовой диаграммой и технологией синтеза. Условия подготовки (скорость охлаждения, отжиг, прессование) фиксируются и воспроизводятся для всей серии.

Шаг 2. Измерение $\sigma_{\text{DC}}(T)$ и импеданса.

Для каждого образца измеряется $\sigma(\omega, T)$. Из спектров импеданса выделяется:

- $\sigma_{\text{DC}}(T, x)$ – проводимость на постоянном токе (низкочастотное плато);
- при необходимости – $\sigma(\omega, T, x)$ в области частотной дисперсии.

Шаг 3. Переход к параметру p .

Каждому составу x сопоставляется

$$p = x / x_{\text{max}},$$

где x_{max} выбирается по физиков и технологическим соображениям (максимально устойчивый по структуре стеклообразный или стеклокерамический состав).

Шаг 4. Определение p_c и индекса t .

В области p чуть выше порога проводимости строится зависимость $\sigma_{\text{DC}}(p, T_0)$ при некоторой фиксированной температуре T_0 . В логарифмических координатах $\ln \sigma_{\text{DC}}$ против $\ln(p - p_c)$ подбирается такое значение p_c , при котором зависимость аппроксимируется степенным законом

$$\sigma_{\text{DC}}(p, T_0) \propto (p - p_c)^t,$$

с $t \approx 2$, характерным для трёхмерной переколяции. Это даёт переколяционный «якорь» для системы.

Шаг 5. Извлечение $E_{\text{a,eff}}(p)$.

Для каждого p по графику $\ln \sigma_{\text{DC}}(T)$ в координатах Аррениуса определяется эффективная энергия активации $E_{\text{a,eff}}(p)$. Получается набор точек $\{p, E_{\text{a,eff}}(p)\}$.

Шаг 6. Параметризация $E_{a,eff}(p)$.

Используется феноменологическая зависимость, введенная в основной части:

$$E_{a,eff}(p) = E_{a0} + \alpha \cdot (p - p_c)^\beta,$$

где E_{a0} – базовый барьер вблизи порога переколяции, а α и β характеризуют отклики энергетического ландшафта на уплотнение транспортной подсетки. Параметры E_{a0} , α и β подбираются так, чтобы $E_{a,eff}(p)$ согласовывалась с экспериментальными значениями во всём диапазоне p .

Шаг 7. Совместный фит $\sigma_{eff}(p, T)$.

С использованием найденных p_c , t , E_{a0} , α , β подбирается A так, чтобы $\sigma_{eff}(p, T)$ воспроизводила $\sigma_{DC}(p, T)$ для всех исследованных образцов и температур:

$$\sigma_{eff}(p, T) = A \cdot (p - p_c)^t \cdot \exp[-(E_{a0} + \alpha \cdot (p - p_c)^\beta) / (k_B \cdot T)], \quad p > p_c.$$

При необходимости параметры уточняются при совместной подгонке.

Шаг 8. Проверка формулы для $p^*(T)$.

Оптимальное заполнение $p^*(T)$ вычисляется по аналитическому выражению, полученному в основной части работы. Положение максимума $\sigma_{DC}(x, T)$ по эксперименту (в пересчёте $x \rightarrow p$) сравнивается с $p^*(T)$. Совпадение в пределах погрешности означает, что модель корректно описывает баланс геометрического и энергетического вкладов.

A.5. Определение рабочего диапазона p и составов для аккумулятора

После параметризации $\sigma_{eff}(p, T)$ можно перейти от абстрактного максимума $\sigma(p)$ к рабочему диапазону p , отвечающему требованиям конкретной ячейки.

1. Задаётся рабочая температура или интервал температур $T_{раб}$ (например, 20–40 °C) и режим по J , L , $\Delta V_{elec,max}$, что определяет σ_{target} по формуле из раздела A.2.

2. Для каждого p вычисляется $\sigma_{eff}(p, T_{раб})$.

3. Определяется диапазон p , в котором выполняется условие

$$\sigma_{eff}(p, T_{раб}) \geq \sigma_{target}.$$

4. Этот диапазон p пересчитывается в диапазон составов x через $p = x / x_{max}$. Получается конкретный интервал по содержанию Li_2S , в пределах которого:

- ионная проводимость достаточна для заданного режима работы;
- система остаётся в области, где модель согласуется с экспериментальными данными;
- составы технологически реализуемы и структурно стабильны (это далее проверяется независимыми структурными и химическими методами).

Таким образом, модель используется как инструмент предварительного целенаправленного отбора составов: вместо слепого скрининга по всему диапазону x можно сразу сфокусироваться на узком интервале, заданном условиями на σ_{eff} и режимами эксплуатации аккумулятора.

A.6. Динамическая часть: импеданс и $\tau_{hop}(p, T)$

Динамическое обобщение задаётся выражением

$$\sigma_{eff}(p, T, \omega) = \sigma_{eff}(p, T) \cdot [1 + (i \cdot \omega \cdot \tau_{hop}(p, T))^{1 - u(p)}],$$

где

$$\tau_{\text{hop}}(p, T) = \tau_0 \cdot \exp[E_{a,\text{eff}}(p) / (k_B \cdot T)],$$

$u(p)$ – динамический критический индекс (вблизи порога переколяции порядка 0.5–0.7),
 τ_0 – характерное «время попытки».

После параметризации статической части:

1. По частотным зависимостям $\sigma'(\omega)$ и $\sigma''(\omega)$ для разных p извлекаются характерное время $\tau_{\text{hop}}(p, T)$ и показатель $u(p)$ (по положению и форме перехода от низкочастотного плато к степенному участку на логарифмических графиках).
2. Проверяется, что извлечённое $\tau_{\text{hop}}(p, T)$ согласуется с $E_{a,\text{eff}}(p)$, найденной по статическим данным. Это означает, что и σ_{DC} , и частотная дисперсия описываются одной и той же зависимостью $E_{a,\text{eff}}(p)$.
3. На этом основании импедансные диаграммы можно интерпретировать не только в терминах эффективных сопротивлений элементов эквивалентной схемы, но и с точки зрения динамической переколяции и распределения времён релаксации на фрактальной транспортной подсетке.

A.7. Критерии успешной верификации модели на уровне одного материального семейства

Для того чтобы считать фрактально-переколяционную модель практически верифицированной на конкретном семействе твёрдых электролитов (например, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$), необходимо, чтобы для этого семейства выполнялись следующие условия.

1. Совместимость со статическими данными.
Существует набор параметров p_c, t, E_{a0}, a, β и A , при котором модельное выражение $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ воспроизводит экспериментальные значения $\sigma_{DC}(x, T)$ для всей исследованной серии образцов и всего рассматриваемого температурного диапазона с приемлемой точностью.
2. Совпадение положения оптимума.
Оптимум проводимости $p^*(T)$, вычисленный по аналитической формуле модели для положения максимума $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$, согласуется (в пределах экспериментальной погрешности) с положением максимума $\sigma_{DC}(x, T)$, определённым по экспериментальным данным, после пересчёта параметра p в состав x .
3. Физическая согласованность параметров $E_{a,\text{eff}}(p)$.
Параметризация $E_{a,\text{eff}}(p)$ через E_{a0}, a и β не противоречит независимым структурным данным и качественным представлениям о микроскопических механизмах (упругие деформации, кулоновские взаимодействия, распределение барьеров и т.п.), то есть полученные значения параметров лежат в физически разумных пределах и согласуются с известной картиной строения материала.
4. Согласование с частотной дисперсией.
Динамическая часть модели воспроизводит основные особенности частотной дисперсии $\sigma(\omega, T, x)$: по импедансным данным удаётся выделить характерные времена $\tau_{\text{hop}}(p, T)$ и эффективные показатели $u(p)$, которые, при интерпретации в рамках той же зависимости $E_{a,\text{eff}}(p)$, что и в статическом случае, дают согласованное описание как σ_{DC} , так и $\sigma(\omega)$.
5. Работоспособность как инженерного инструмента.
На основе найденных параметров модели можно показать, что существует диапазон p

(и соответствующих ему составов x), в котором выполняется условие

$$\sigma_{\text{eff}}(p, T_{\text{раб}}) \geq \sigma_{\text{target}}$$

для реалистичных режимов работы ячейки (заданные J , L , $\Delta V_{\text{elec,max}}$). В этом случае модель может использоваться как количественный инструмент для выбора состава и толщины твёрдого электролита при проектировании литий-ионных аккумуляторов.

Практически это означает следующее. Инженер задаёт рабочие параметры ячейки (плотность тока J , толщину слоя твёрдого электролита L и допустимое падение напряжения на электролите $\Delta V_{\text{elec,max}}$), рассчитывает требуемую проводимость σ_{target} , а затем по графикам $\sigma_{\text{eff}}(p, T_{\text{раб}})$, построенным на основе модели и экспериментальных данных, выбирает диапазон p , удовлетворяющий условию $\sigma_{\text{eff}}(p, T_{\text{раб}}) \geq \sigma_{\text{target}}$. После пересчёта этого диапазона p в диапазон составов x модель задаёт область композиции, внутри которой уже можно оптимизировать материал по механическим, химическим и технологическим характеристикам.

Иными словами, выполнение условий (1)–(4) означает согласованность модели с наблюдаемой статической и динамической проводимостью, а условие (5) дополнительно показывает, что та же самая параметризация $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ даёт практически полезный критерий выбора состава и геометрии твёрдого электролита для целевых приложений.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Численная иллюстрация параметризации модели для стеклообразной системы $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$

B.1. Исходные данные и выбор параметризации

В качестве тестового примера рассмотрим стеклообразные электролиты состава $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{S}_5$. По данным работы [Ohara et al., Sci. Rep. 6, 21302 (2016)] и сопутствующим публикациям, при комнатной температуре ($T \approx 298$ К) проводимости стекол с составами

$67\text{Li}_2\text{S}-33\text{P}_2\text{S}_5$,

$70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$,

$75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$

составляют величины порядка

$$\sigma_{\text{exp}}(67) \approx 5.6 \cdot 10^{-5} \text{ См/см},$$

$$\sigma_{\text{exp}}(70) \approx 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ См/см},$$

$$\sigma_{\text{exp}}(75) \approx 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}.$$

В модели параметр заполнения p связываем с мольной долей Li_2S по отношению к максимально достижимому содержанию x_{max} , при котором стеклообразное состояние ещё устойчиво:

$$p = x / x_{\text{max}}.$$

Для иллюстрации примем $x_{\text{max}} = 80$ мол.-% (что соответствует верхней границе стеклообразной области по литературным данным). Тогда рассматриваемые составы соответствуют

$$p(67) = 67/80 \approx 0.84,$$

$$p(70) = 70/80 = 0.875,$$

$$p(75) = 75/80 = 0.9375.$$

Для трёхмерной случайной подсетки перколяционный порог по «сырым» степеням заполнения обычно лежит в диапазоне 0.2–0.3. В перенормированной шкале $p = x/x_{\max}$ порог по составу $x_c \approx 60\text{--}65$ мол.% Li_2S естественным образом соответствует значению p_c порядка 0.7–0.8. Для иллюстративных расчётов далее фиксируем

$$p_c = 0.70, \\ t = 2.0$$

(типичный критический индекс проводимости для трёхмерной перколяции), а показатель $\beta = 1.3$, что согласуется с оценкой $3v/2$ для упруго-деформационного механизма ($v \approx 0.88$). Базовую энергию активации принимаем

$$E_{a0} = 0.35 \text{ эВ},$$

что соответствует типичным значениям для сульфидных стеклообразных электролитов.

При таких фиксированных параметрах остаются два подлежащих определению коэффициента в выражении

$$\sigma_{\text{eff}}(p, T) = A \cdot (p - p_c)^t \cdot \exp\{-[E_{a0} + \alpha_{\text{eff}} \cdot (p - p_c)^\beta] / (k_B \cdot T)\}, \quad p > p_c,$$

а именно A и α_{eff} . Их можно определить из условия совпадения $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ с экспериментальными значениями σ_{exp} для двух составов (например, 67 и 75 мол.% Li_2S). После этого модель становится полностью заданной и выдаёт предсказание для промежуточного состава 70 мол.% Li_2S без дополнительной подгонки формы зависимости $\sigma(x)$.

Цель данного приложения — проиллюстрировать процедуру такой параметризации на простом наборе литературных данных. Пример носит демонстрационный характер и не является строгой статистической верификацией модели: для полноценной проверки требуется более плотная сетка по составу и температуре, а также аккуратный учёт экспериментальных погрешностей и структурной неоднородности образцов.

B.2. Результаты простой двухточечной подгонки

Используя указанные выше значения p_c , t , β , E_{a0} и температуру $T \approx 298$ К и требуя совпадения $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ с $\sigma_{\text{exp}}(x, T)$ для составов 67 Li_2S –33 P_2S_5 и 75 Li_2S –25 P_2S_5 , получаем численные оценки параметров порядка

$$A \approx 1.4 \cdot 10^3 \text{ См/см}, \\ \alpha_{\text{eff}} \approx -0.19 \text{ эВ}.$$

При этих значениях A и α_{eff} модель по определению воспроизводит экспериментальные $\sigma_{\text{exp}}(67)$ и $\sigma_{\text{exp}}(75)$ и, без дополнительной подгонки, даёт предсказание для промежуточного состава 70 Li_2S –30 P_2S_5 :

$$\sigma_{\text{eff}}(70) \approx 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$$

при $\sigma_{\text{exp}}(70) \approx 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$.

Относительное расхождение для промежуточной точки составляет порядка 20 %, а по трём точкам коэффициент детерминации $R^2 \approx 0.97$. С учётом экспериментальной и структурной неопределённости для стеклообразных систем такого уровня согласия достаточно, чтобы считать, что фрактально-перколяционная форма $\sigma_{\text{eff}}(p, T)$ адекватно воспроизводит порядок величины σ и характер немонотонной зависимости $\sigma(x)$ в системе Li_2S – P_2S_5 на рассматриваемом интервале составов.

Важно подчеркнуть, что полученное в этом примере значение $a_{eff} < 0$ относится к узкому диапазону составов 67–75 мол.% Li_2S и отражает локальное уменьшение эффективного барьера в данном интервале p . Иначе говоря, в рамках выбранной локальной параметризации $E_{a,eff}(p)$ характерная энергия активации при переходе от 67 к 75 мол.% Li_2S снижается. Это не противоречит общей картине, обсуждаемой в основной части работы, где при дальнейшем уплотнении транспортной подсетки ($p \rightarrow 1$) ожидается рост $E_{a,eff}(p)$ и формирование правого «плеча» зависимости $\sigma(p)$. Параметр a_{eff} в Приложении В следует трактовать как локальный эффективный коэффициент для ограниченного диапазона p , а не как универсальную константу для всей серии составов $Li_2S-P_2S_5$.

При этом важно отметить, что для подгонки использовались:

- фиксированные геометрические параметры (p_c, t), связанные с переколяционными соображениями;
- фиксированные энергетические параметры первого уровня (E_{a0}, β), задаваемые общими оценками для сульфидных стёкол и микроскопическими сценариями;
- только два коэффициента (A и a_{eff}), определённые по крайним точкам. Значение $\sigma_{eff}(70)$ в этих условиях является именно предсказанием модели, а не результатом отдельной подгонки под третью точку.

Более точная количественная параметризация требует расширенного набора данных $\sigma(x, T)$ (по крайней мере 5–7 составов и несколько температур) и совместной оптимизации по всем параметрам модели с учётом априорных ограничений на p_c, t, β и E_{a0} . Тем не менее уже приведённая двухточечная иллюстрация показывает, что предложенная фрактально-переколяционная форма $\sigma_{eff}(p, T)$ согласуется с экспериментальными немонотонными зависимостями проводимости в системе $Li_2S-P_2S_5$ и воспроизводит ключевой факт существования максимума $\sigma(x)$ при промежуточном заполнении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stauffer D., Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*. 2nd ed. London: Taylor & Francis, 1994.
2. Mott N. F. Conduction in non-crystalline materials. *Philosophical Magazine* 19, 835–852 (1969).
3. Mott N. F., Davis E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1979 (reprint 2012).
4. Barsovukov E., Macdonald J. R. (eds.). *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2005 (3rd ed. 2018).
5. Ohara K., Mitsui A., Mori M. et al. Structural and electronic features of binary $Li_2S-P_2S_5$ glasses. *Scientific Reports* 6, 21302 (2016).
6. Reddy M. V., Julien C. M., Mauger A., Zaghib K. Sulfide and oxide inorganic solid electrolytes for all-solid-state Li batteries: A review. *Nanomaterials* 10, 1606 (2020).
7. Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M. O., Lu L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 389, 198–213 (2018).
8. Park Y. S., Lee J. M., Yi E. J., Moon J.-W., Hwang H. All-solid-state lithium-ion batteries with oxide/sulfide composite electrolytes. *Materials* 14, 1998 (2021).
9. Ohara K. et al. Structural and electronic features of binary $Li_2S-P_2S_5$ glasses used as solid electrolytes: combined DFT and reverse Monte Carlo analysis. *Scientific Reports* 6, 21302 (2016). (Дублирует основную экспериментальную работу по $Li_2S-P_2S_5$, на которую опирается Приложение B.)
10. Reddy M. V. et al. (дополнительно) – обзоры и данные по механическим и транспортным свойствам сульфидных и оксидных электролитов, используемые в обсуждении инженерных аспектов (разделы 5–7).

Лицензия: Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International

Идентификаторы:

- <https://doi.org/10.5281/zenodo.17789933>
- ORCID: 0009-0001-7921-9499

Контакты:

- Email: pavel_rabota1996@mail.ru
- VK: vk.com/id1059469430