

03.04.09,15

Модель подавления проводимости в твердотельных фазах органического ионного пластичного кристалла [P₁₂][TFSI]

© Д.С. Кушнир, А.А. Хамзин

Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: d.kushnir02@ya.ru

Поступила в Редакцию 1 июня 2026 г.

В окончательной редакции 20 июля 2026 г.

Принята к публикации 21 июля 2026 г.

Понимание механизмов, лежащих в основе ионной проводимости, имеет решающее значение для разработки следующего поколения батарей и суперконденсаторов. Органические ионные пластичные кристаллы являются многообещающей альтернативой традиционным жидким электролитам в твердотельных батареях, однако, несмотря на быструю локальную ионную диффузию, в их твердых фазах наблюдается относительно низкая проводимость постоянного тока, природа подавления которой остается предметом дискуссий. Для объяснения этого явления предложена обобщенная модель многократного захвата, учитывающая одновременное присутствие пространственного и энергетического беспорядка транспортной сети. В рамках разработанной модели получено аналитическое выражение для частотной зависимости комплексной проводимости $\sigma^*(\omega)$, которое количественно согласуется со спектрами проводимости в твердых фазах I и II кристалла [P₁₂][TFSI], измеренными методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в широком диапазоне частот и температур. Параметры полученного выражения допускают ясное физическое толкование, а опора модели на достаточно общие положения теории аномального транспорта делает ее применимой к широкому классу ионных пластичных кристаллов.

Ключевые слова: пластичные кристаллы, ионная проводимость, обобщенная модель многократного захвата носителей заряда.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63904.9902

1. Введение

Органические ионные пластичные кристаллы (ОИПК) представляют собой перспективный класс твердотельных ион-проводящих материалов, сочетающих механическую пластичность, негорючесть и относительно высокую ионную проводимость. Эти свойства определяют их широкие перспективы в области энергетики: ОИПК успешно применяются в качестве электролитов для твердотельных литий- и натрий-ионных батарей [1–5], протон-проводящих систем [6,7] и сенситизированных красителем солнечных элементов [8,9], а также используются при формировании защитного твердоелектролитного межфазного слоя и в ряде других приложений [10,11]. По сравнению с обычными ионными жидкостями ОИПК обладают принципиальным преимуществом: они сохраняют твердое агрегатное состояние вплоть до высоких температур, что существенно упрощает их практическое использование. Кроме этого, твердые фазы ОИПК демонстрируют хорошую растворимость допирующих солей [12–14], открывая возможность целенаправленного управления ионной проводимостью.

Ключевую роль в формировании транспортных свойств ОИПК играет их внутренняя структурная неоднородность: моделирование методом молекулярной динамики [15] убедительно показало существование ди-

намической гетерогенности, проявляющейся в наличии неупорядоченных доменов внутри кристаллической фазы. Ионы внутри этих доменов демонстрируют повышенную подвижность, что согласуется с данными ЯМР [16,17]; сами домены представляют собой межкуристаллитные границы, которые служат основными путями ионной проводимости. Наряду с этим в кристаллической подсистеме наблюдаются трансляционные движения ионов, обусловленные присутствием дефектов типа точечных вакансий [18,19].

Транспортные свойства твердых фаз ОИПК обнаруживают нетривиальную особенность. Несмотря на высокую локальную подвижность ионов, DC-проводимость σ_{DC} в твердых фазах оказывается резко подавленной по сравнению с расплавом: при понижении температуры ее падение происходит скачкообразно при каждом межфазном переходе, тогда как коэффициенты самодиффузии катионов и анионов, измеренные методом импульсного градиентного ЯМР, изменяются непрерывно и только в несколько раз [20]. Причиной этого расхождения служат выраженные ион-ионные корреляции [20–22]: обратный коэффициент Хейвена $H^{-1} = \sigma_{DC}/\sigma_{NE}$, где σ_{NE} — Нернст–Эйнштейновская проводимость, рассчитанная из ЯМР-данных, принимает в твердых фазах значения 0.01–0.1, убедительно свидетельствуя о том, что именно отрицательные анион-анионные корреляции подавляют дальнедействующий перенос заряда. На уровне спек-

тров широкополосной диэлектрической спектроскопии это проявляется как дополнительный релаксационный процесс в области АС–DC кроссовера, приводящий к характерному двухступенчатому виду $\sigma'(\omega)$: второй ступени, отсутствующей в расплаве. В более ранних работах [21,22] природа этого процесса связывалась с межъядерной ионной динамикой — обменом ионами между кристаллическими ячейками, порождающим встречные потоки и отрицательные корреляции. В работе [20] акцент смещается на структурную гетерогенность: основной транспорт происходит в неупорядоченных доменах, внутри которых ионные движения носят преимущественно циклический характер, не вносящий вклада в дальнедействующий перенос. Принципиально важно, что столь схожая феноменология наблюдается в двух химически кардинально различных соединениях $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$ и $[P_{12}][TFSI]$, что указывает на универсальный, не зависящий от деталей молекулярного строения механизм подавления проводимости в ОИПК.

Идея о структурной гетерогенности как ключевом факторе транспорта получила дальнейшее развитие в нашей предшествующей работе [23], где на ее основе была построена количественная аналитическая модель подавления динамической проводимости в твердых фазах $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$. Согласно модели, ионный транспорт сосредоточен преимущественно в узких жидкоподобных межзеренных каналах между кристаллитами: именно эти области обеспечивают высокую локальную подвижность ионов, тогда как ограничение диффузии стенками кристаллитов формирует специфическую статистику прыжков и, как следствие, подавляет дальнедействующий перенос заряда. Результирующее аналитическое выражение для $\sigma'(\omega)$ хорошо воспроизводит экспериментальные спектры $[P_{1,2,2,4}][PF_6]$ в широком диапазоне частот и температур.

Цель настоящей работы — построение аналитической модели ионной динамики в ОИПК с учетом новых механизмов ионного транспорта, контролирующих наблюдаемое частотное поведение проводимости в твердофазных состояниях. Модель верифицирована на экспериментальных спектрах проводимости $[P_{12}][TFSI]$ [20].

2. Модель

2.1. Основные уравнения

В настоящей работе рассматривается обобщенная модель многократного захвата носителей заряда в неупорядоченных средах, в которых транспорт осуществляется по делокализованным (транспортным) состояниям, образующим сеть транспортных узлов с энергиями выше границы подвижности E_C , которая называется транспортным уровнем, с чередующимися актами захвата в локализованные состояния (ловушки) с энергиями ниже E_C и последующим термическим освобождением из них (см. рис. 1). В отличие от стандартной схемы многократного захвата [24–26], мы явно учитываем разброс

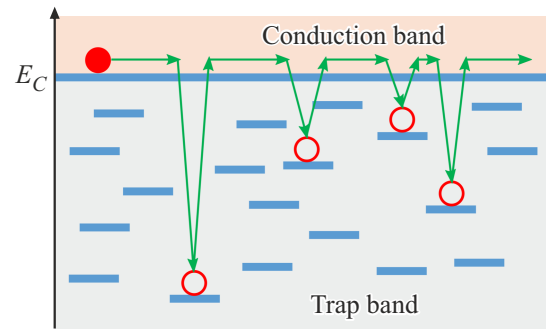


Рис. 1. Схематическое представление модели многократного захвата.

времен ожидания между последовательными прыжками по транспортным узлам, что позволяет описать субдиффузионный характер переноса в среде с одновременной энергетической и пространственной неупорядоченностью. Локализованные состояния (ловушки) формируют энергетический беспорядок за счет широкого разброса их энергий, описываемого плотностью распределения $\rho(E)$, тогда как разброс времен ожидания $\psi(t)$ между прыжками по транспортным узлам отражает пространственный беспорядок, обусловленный неоднородностью локального окружения и статистики расстояний между транспортными состояниями.

Плотность распределения локализованных состояний обычно выбирают в виде экспоненциальной функции

$$\rho(E) = \frac{N_L}{T_0} \exp\left(\frac{E - E_C}{T_0}\right), \quad (1)$$

где N_L — общая концентрация локализованных состояний, а T_0 — параметр, характеризующий ширину распределения. Обозначим через $n_C(\mathbf{r}, t)$ концентрацию носителей заряда в зоне делокализованных (транспортных) состояний, а через $n_L(\mathbf{r}, t)$ — суммарную концентрацию носителей, захваченных в локализованные состояния. Тогда полная концентрация частиц представляется как сумма

$$n(\mathbf{r}, t) = n_C(\mathbf{r}, t) + n_L(\mathbf{r}, t). \quad (2)$$

Удобно описывать заполнение делокализованных и локализованных состояний через соответствующие вероятности заселенности $f_C(\mathbf{r}, t)$ и $f_L(\mathbf{r}, t, E)$. Введение концентраций состояний N_C и N_L позволяет записать концентрации носителей в виде

$$n_C(\mathbf{r}, t) = N_C f_C(\mathbf{r}, t), \quad n_L(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{E_C} \rho(E) f_L(\mathbf{r}, t, E) dE, \quad (3)$$

что обеспечивает естественный переход от вероятностного описания к кинетике концентраций. Основное кинетическое уравнение модели многократного захвата, записанное в приближении малой заселенности зоны

локализованных состояний (линейный вариант модели), имеет вид

$$\frac{\partial f_L(\mathbf{r}, t, E)}{\partial t} = \omega(E)f_C(\mathbf{r}, t) - \omega(E)e^{(E-E_C)/T}f_L(\mathbf{r}, t, E), \quad (4)$$

где $\omega(E)$ — скорость захвата носителей в локализованном состоянии с энергией E . Обычно предполагается, что скорость захвата слабо зависит от энергии локализованных состояний: $\omega(E) \approx \omega_0$. Решая уравнение (4) в представлении Лапласа, получаем следующее соотношение между концентрациями локализованных и делокализованных частиц

$$\tilde{n}_L(\mathbf{r}, s) = \tilde{K}_1(s)\tilde{n}_C(\mathbf{r}, s), \quad (5)$$

$$\tilde{K}_1(s) = \frac{1}{N_C} \int_{-\infty}^{E_C} \frac{\rho(E)dE}{s/\omega_0 + e^{(E-E_C)/T}} \quad (6)$$

где $\tilde{n}_{C,L}(\mathbf{r}, s) \equiv \mathcal{L}[n_{C,L}(\mathbf{r}, t); s]$ Лаплас-образы функций $n_{C,L}(\mathbf{r}, t)$, а $\tilde{K}_1(s)$ — функция памяти. Для экспоненциального распределения (1) после замены переменной $\exp((E - E_C)/T) = u$ Лаплас-образ функции памяти $\tilde{K}_1(s)$ принимает следующий вид

$$\begin{aligned} \tilde{K}_1(s) &= \kappa \alpha \int_0^1 u^{\alpha-1} \left(\frac{s}{\omega_0} + u \right)^{-1} du \\ &= \kappa \frac{\omega_0}{s} {}_2F_1 \left(1, \alpha, 1 + \alpha, -\frac{\omega_0}{s} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\alpha = T/T_0 < 1$ — дисперсионный параметр, $\kappa = N_L/N_C$ и ${}_2F_1[a, b, c, z]$ — гипергеометрическая функция. В пределе $|s| \ll \omega_0$ получаем

$$\tilde{K}_1(s) \approx \left(\frac{s}{\omega_\alpha} \right)^{\alpha-1}, \quad \omega_\alpha = \omega_0 \left(\frac{\pi \alpha \kappa}{\sin \pi \alpha} \right)^{\frac{1}{1-\alpha}}, \quad (8)$$

где ω_α — эффективная частота захвата носителя в ловушку.

Перейдя в уравнении (4) от вероятности заселенности отдельных ловушек к полной концентрации носителей в локализованных состояниях и используя предположение о слабой зависимости скорости захвата от энергии, получаем

$$\frac{\partial n_L(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \kappa \omega_0 n_C(\mathbf{r}, t) - g(\mathbf{r}, t), \quad (9)$$

где

$$g(\mathbf{r}, t) = \omega_0 \int_{-\infty}^{E_C} \rho(E) e^{(E-E_C)/T} f_L(\mathbf{r}, t, E) dE \quad (10)$$

есть поток термически высвобождаемых частиц на транспортный уровень.

Перейдем теперь к записи уравнения баланса для концентрации частиц в зоне делокализованных состояний

$$\frac{\partial n_C(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = j^+(\mathbf{r}, t) - j^-(\mathbf{r}, t) - \kappa \omega_0 n_C(\mathbf{r}, t) + g(\mathbf{r}, t), \quad (11)$$

где $j^+(\mathbf{r}, t)$ и $j^-(\mathbf{r}, t)$ — потоки прихода и ухода частиц между транспортными узлами. Связь между потоками прихода и ухода на транспортный уровень определяется законом сохранения частиц при переходах между транспортными узлами сети

$$j^+(\mathbf{r}, t) = \int_V d\mathbf{r}' p(\mathbf{r} - \mathbf{r}') j^-(\mathbf{r}', t) \quad (12)$$

где $p(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — вероятность совершить прыжок из точки $\mathbf{r}'$ в точку $\mathbf{r}$.

Для задания потока ухода с транспортного узла $j^-(\mathbf{r}, t)$ необходимо учесть распределение времен ожидания между прыжками [27]. Поток частиц, покидающих узел в момент времени t , определяется вкладом тех частиц, которые либо находились на этом узле с начального момента (и не успели перейти в локализованное состояние), либо прибыли на него в некоторый более ранний момент $t' < t$ и также сохранились к времени t . Плотность вероятности того, что частица, совершающая прыжок в момент t' , прибыла на рассматриваемый узел в момент t , задается функцией распределения времен ожидания $\psi(t - t')$, а вероятность ее выживания на транспортном уровне до момента t задается множителем $e^{-\kappa \omega_0(t-t')}$. Тогда

$$\begin{aligned} j^-(\mathbf{r}, t) &= \psi(t) e^{-\kappa \omega_0 t} n_C(\mathbf{r}, 0) \\ &+ \int_0^t \psi(t - t') e^{-\kappa \omega_0(t-t')} (j^+(\mathbf{r}, t') + g(\mathbf{r}, t')) dt' \end{aligned} \quad (13)$$

Из уравнения (11) выразим поток $j^+(\mathbf{r}, t)$ и подставим полученное выражение в интегральное уравнение (13)

$$\begin{aligned} j^-(\mathbf{r}, t) &= \psi(t) e^{-\kappa \omega_0 t} n_C(\mathbf{r}, 0) + \int_0^t \psi(t - t') e^{-\kappa \omega_0(t-t')} \\ &\times \left(\frac{\partial n_C(\mathbf{r}, t')}{\partial t} + j^-(\mathbf{r}, t') + \kappa \omega_0 n_C(\mathbf{r}, t') \right) dt' \end{aligned} \quad (14)$$

Переходя к представлению Лапласа, получим

$$\tilde{j}^-(\mathbf{r}, s) = \tilde{K}_2(s + \kappa \omega_0) \tilde{n}_C(\mathbf{r}, s), \quad (15)$$

где

$$\tilde{K}_2(s + \kappa \omega_0) = \frac{(s + \kappa \omega_0) \tilde{\psi}(s + \kappa \omega_0)}{1 - \tilde{\psi}(s + \kappa \omega_0)} \quad (16)$$

представляет собой лаплас-образ функции памяти, описывающей влияние распределения времен ожидания $\psi(t)$. В дальнейшем нас будет интересовать случай

степенного распределения времен ожидания с асимптотикой [28]

$$\psi(t) \sim t^{-1-\beta}, \quad 0 < \beta < 1, \quad (17)$$

приводящего к субдиффузионному режиму переноса. Для такого распределения функция $\psi(s)$ при $|s\tau| \ll 1$ имеет вид

$$\tilde{\psi}(s) \approx 1 - (s\tau)^\beta. \quad (18)$$

Подставляя это выражение в $\tilde{K}_2(s)$ получаем

$$\tilde{K}_2(s) \approx \frac{1}{\tau} (s\tau)^{1-\beta} \quad (19)$$

Используя теперь (12) и (15) в лаплас-образе уравнения (11) приходим к

$$\begin{aligned} s\tilde{n}_C(\mathbf{r}, s) - n_C(\mathbf{r}, 0) &= \tilde{K}_2(s + \kappa\omega_0) \\ &\times \int_V \tilde{n}_C(\mathbf{r}', s) (p(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) d\mathbf{r}' \\ &- \kappa\omega_0 \tilde{n}_C(\mathbf{r}, s) + \tilde{g}(\mathbf{r}, s). \end{aligned} \quad (20)$$

Далее, предполагая, что функция $\tilde{n}_C(\mathbf{r}, s)$ медленно изменяется на характерной длине прыжка, разложим ее под знаком интеграла в ряд Тейлора в точке $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$

$$\begin{aligned} \tilde{n}_C(\mathbf{r}', s) &\approx \tilde{n}_C(\mathbf{r}, s) + \nabla \tilde{n}_C(\mathbf{r}, s)(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \Delta \tilde{n}_C(\mathbf{r}, s)(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2 + \dots \end{aligned}$$

Подстановка такого разложения в (20) приводит к уравнению

$$\begin{aligned} s\tilde{n}_C(\mathbf{r}, s) - n_C(\mathbf{r}, 0) &= a^2 \tilde{K}_2(s + \kappa\omega_0) \Delta \tilde{n}_C(\mathbf{r}, s) \\ &- \kappa\omega_0 \tilde{n}_C(\mathbf{r}, s) + \tilde{g}(\mathbf{r}, s), \end{aligned} \quad (21)$$

где $a^2 = \frac{1}{2} \int_V p(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2 d\mathbf{r}'$.

Суммируя полученное уравнение с лаплас-образом уравнения (9), приходим к итоговому уравнению непрерывности

$$s\tilde{n}(\mathbf{r}, s) - n_C(\mathbf{r}, 0) = a^2 \tilde{K}_2(s + \kappa\omega_0) \Delta \tilde{n}_C(\mathbf{r}, s). \quad (22)$$

Во временной области это уравнение принимает следующий вид

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = a^2 \int_0^t K_2(t - t') e^{-\kappa\omega_0(t-t')} \Delta n_C(\mathbf{r}, t') dt'. \quad (23)$$

2.2. Вычисление проводимости

Используя соотношения (2) и (5) можно выразить полную концентрацию носителей через концентрацию делокализованных частиц, что позволяет переписать уравнение (22) в следующем виде:

$$s(1 + \tilde{K}_1(s)) \tilde{n}_C(\mathbf{r}, s) - n_C(\mathbf{r}, 0) = a^2 \tilde{K}_2(s + \kappa\omega_0) \Delta \tilde{n}_C(\mathbf{r}, s). \quad (24)$$

Преобразование Фурье по пространственным координатам позволяет представить решение уравнения в следующей форме:

$$\hat{\tilde{n}}_C(\mathbf{k}, s) = \frac{\hat{n}_C(\mathbf{k}, 0)}{s(1 + \tilde{K}_1(s)) + a^2 \tilde{K}_2(s + \kappa\omega_0) \mathbf{k}^2}, \quad (25)$$

где $\hat{\tilde{n}}_C(\mathbf{k}, s)$ — фурье-образ $\tilde{n}_C(\mathbf{r}, s)$. Положим $n_C(\mathbf{r}, 0) = N\delta(\mathbf{r})$, где N — общее число ионов в единице объема образца. Тогда из (25) получаем выражение для среднеквадратичного смещения носителей заряда в представлении Лапласа

$$\begin{aligned} L[\langle r^2(t) \rangle; s] &= -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \hat{\tilde{n}}_C(\mathbf{k}, s) \Big|_{\mathbf{k}=0} \\ &= -\frac{1 + \tilde{K}_1(s)}{N} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \hat{\tilde{n}}_C(\mathbf{k}, s) \Big|_{\mathbf{k}=0} = \frac{6a^2 \tilde{K}_2(s + \kappa\omega_0)}{s^2(1 + \tilde{K}_1(s))}. \end{aligned} \quad (26)$$

По формуле Кубо спектр проводимости переменного тока $\sigma^*(\omega)$ связан с Лаплас-образом среднеквадратичного смещения следующим соотношением [29]

$$\sigma^*(\omega) = \sigma^*(s = i\omega) = \frac{nq^2}{6T} (i\omega)^2 L[\langle r^2(t) \rangle; s = i\omega], \quad (27)$$

где n — концентрация частиц, q — заряд частицы. Подставляя выражение (26) в (27), получаем

$$\sigma^*(\omega) = \frac{nq^2 a^2 \tilde{K}_2(i\omega + \kappa\omega_0)}{T(1 + \tilde{K}_1(i\omega))}. \quad (28)$$

Используя далее явный вид функций памяти (8) и (19), приходим к выражению

$$\sigma^*(\omega) = \frac{\sigma_{DC1} (1 + i\omega/(\kappa\omega_0))^{1-\beta}}{1 + (i\omega/\omega_a)^{\alpha-1}} \quad (29)$$

где $\sigma_{NE} = (nq^2/T)D_C$ — проводимость Нернста-Эйнштейна, $D_C = a^2/\tau$, а $\sigma_{DC1} = \sigma_{NE}(\kappa\omega_0\tau)^{1-\beta}$ — эффективная проводимость.

Следует отметить, что из выражения (29) не следует конечная проводимость постоянного тока. Это обусловлено не выбором экспоненциального распределения ловушек, а использованием линейного варианта модели многократного захвата, основанного на пренебрежении конечностью зоны ловушек. Учет конечности зоны ловушек приводит к нелинейному кинетическому уравнению (4), которое не допускает строгих аналитических решений. Поэтому в настоящей работе рассматривается линейный вариант модели, позволяющий получить аналитическое выражение для частотной проводимости, пригодное для подгонки экспериментальных диэлектрических спектров. Для описания низкочастотного предела вклад проводимости постоянного тока учитывается введением аддитивного слагаемого σ_{DC} в соответствии с общепринятым фактом, что на низких частотах проводимость неупорядоченных материалов подчиняется эмпирической зависимости Джоншера $\sigma_{DC} + A\omega^\alpha$ [30,31].

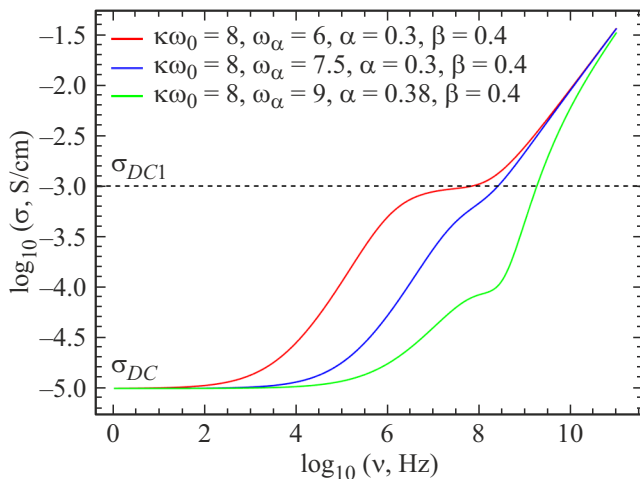


Рис. 2. Спектры проводимости модели (30) для различных значений параметров. Для всех кривых $\log_{10} \sigma_{DC} = -5$, $\log_{10} \sigma_{DC1} = -3$.

С учетом этого выражение для действительной части комплексной проводимости записывается в виде

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{DC1} \cdot \operatorname{Re} \left[\frac{(1 + i\omega/(\kappa\omega_0))^{1-\beta}}{1 + (i\omega/\omega_\alpha)^{\alpha-1}} \right]. \quad (30)$$

Проанализируем полученное выражение для частотной зависимости проводимости (30). Для него можно выделить следующие асимптотические режимы

$$\sigma'(\omega) = \begin{cases} \sigma_{DC1} \cdot \operatorname{Re} [(i\omega/(\kappa\omega_0))^{1-\beta}], & \kappa\omega_0 \ll \omega \\ \sigma_{DC} + \sigma_{DC1} \cdot \operatorname{Re} [(i\omega/\omega_\alpha)^{1-\alpha}] & \omega \ll \omega_\alpha. \end{cases} \quad (31)$$

На рис. 2 схематично изображено поведение реальной части проводимости (30) в зависимости от частоты.

3. Результаты и обсуждение

Перейдем к проверке предложенной модели на экспериментальных данных. На рис. 3 представлены результаты численной подгонки, с помощью модели (30), спектров проводимости $[P_{12}][\text{TFSI}]$ в твердотельных фазах I–II, взятых из работы [20]. Подгонка проводилась для тех температурных серий, в которых экспериментальные спектры проводимости содержали отчетливо выраженную дополнительную „ступеньку“ в области промежуточных частот. Именно наличие этого участка спектра является характерной особенностью твердотельных фаз и описывается предлагаемой моделью. Кроме того, спектры должны были содержать выраженное низкочастотное DC-плато и достаточно широкую дисперсионную область, обеспечивающую однозначное определение параметров модели. В соответствии с указанными критериями для фазы II подгонка была выполнена при

температурах 218, 238 и 258 К, а для фазы I — при 338 и 348 К.

Хотя выражение (30) содержит шесть параметров, их определение не сводилось к свободной многопараметрической оптимизации. Параметр σ_{DC} определялся непосредственно по низкочастотному плато экспериментального спектра и при подгонке фиксировался. Положение характерного перегиба позволяло предварительно оценить значения параметров $\kappa\omega_0$ (близкого по величине к ω_α) и σ_{DC1} , определяющих соответственно положение и высоту переходной области („ступенька“) между двумя режимами ионного транспорта. При последующей подгонке эти параметры варьировались лишь в окрестности предварительно оцененных значений. Аналогичным образом дробно-степенные параметры α и β предварительно определялись по наклонам низко- и высокочастотной асимптот, описываемых выражениями (31), после чего уточнялись в ограниченных диапазонах. Таким образом, каждый параметр определялся преимущественно по своей характерной области спектра, что существенно уменьшало неоднозначность процедуры подгонки и снижало взаимную корреляцию между параметрами.

Для интерпретации частотной зависимости проводимости $\sigma'(\omega)$, представленной на рис. 3, обратимся к асимптотическим режимам модели (31). В спектре проводимости можно выделить три характерные частотные области, каждая из которых определяется преобладающими механизмами переноса заряда.

В высокочастотной области ($\kappa\omega_0 \ll \omega$) ионы совершают локальные перемещения на временном масштабе $t \ll (\kappa\omega_0)^{-1}$, не успевая перейти к дальнодействующему транспорту. Микроскопически этот режим можно связать с движением мобильных анионов в жидкоподобной межзеренной границе, где каждый ион на малых временах находится в кулоновской клетке, сформированной окружающими ионами. Выход из такой клетки требует преодоления локального энергетического барьера,

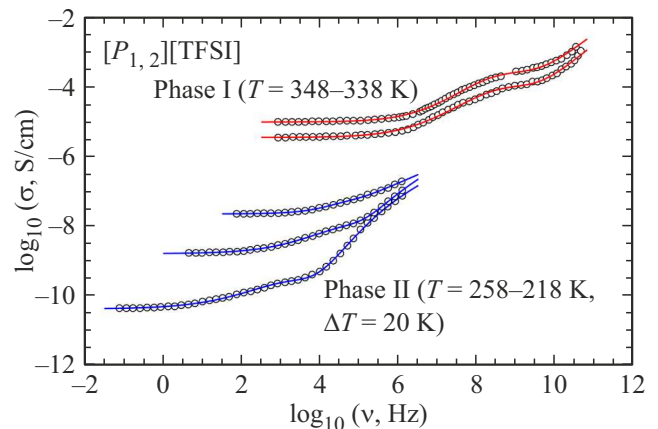


Рис. 3. Результаты процедуры численной подгонки экспериментальных спектров проводимости (символы) ОИПК $[P_{12}][\text{TFSI}]$ в твердотельных фазах I–II с помощью модели (30) (сплошные линии).

причем флуктуации состава ближайшего окружения, расстояний между ионами и высот барьеров порождают широкое распределение времен ожидания $\psi(t)$. Именно это распределение приводит к субдиффузионному характеру переноса: среднее квадратичное смещение иона растет медленнее линейного закона $\langle r^2(t) \rangle \sim t^\beta$. Показатель β непосредственно отражает степень этой пространственной неоднородности: при $\beta \rightarrow 1$ (однородная сеть) степенной рост $\sigma'(\omega)$ сглаживается и вырождается в высокочастотное плато, тогда как при малых β (сильный пространственный беспорядок) дисперсия проводимости резко выражена.

В промежуточной области на временных масштабах, сравнимых с $(\kappa\omega_0)^{-1}$ и ω_α^{-1} , пространственный и энергетический беспорядок начинают проявляться одновременно, формируя переходный участок спектра, разделяющий высокочастотную и низкочастотную дисперсию проводимости. В предлагаемой модели формирование этого участка связано с процессами многократного захвата и термической эмиссии ионов из локализованных состояний. Предполагается, что возникновение локализованных состояний обусловлено взаимодействием рассматриваемого иона с окружающими ионами в структурно неоднородной межзеренной области. В рамках данной интерпретации процессы захвата ионов в ловушки и последующей термической эмиссии из них контролируются ион-ионными корреляциями. Такая физическая интерпретация ранее была использована в работе [32] при анализе температурной зависимости обратного отношения Хейвена в ионных жидкостях и системах типа „растворитель-в-соли“. При этом предлагаемая модель является одночастичной и не рассматривает эти корреляции явно. Взаимное расположение характерных частот $\kappa\omega_0$ и ω_α определяет степень разделения пространственного и энергетического вкладов и существенно зависит от фазы и температуры. В фазе I (338 и 348 К) частота $\kappa\omega_0$ превышает ω_α , поэтому в спектре отчетливо выделяется переходная область („ступенька“), соответствующая значениям проводимости порядка σ_{DC1} . В фазе II (218, 238 и 258 К), напротив, $\omega_\alpha > \kappa\omega_0$, вследствие чего оба механизма перекрываются и переход между режимами становится менее выраженным.

В низкочастотной области ($\omega \ll \omega_\alpha$), соответствующей временам $t \gg (\omega_\alpha)^{-1}$ определяющую роль начинает играть энергетический беспорядок, характеризуемый распределением энергий ловушек. На этих временных масштабах ионы многократно захватываются в локализованные состояния и термически освобождаются из них, прежде чем совершить перенос, обеспечивающий макроскопический транспорт заряда. Широкое распределение энергий ловушек приводит к широкому распределению времен локализации ионов: мелкие ловушки освобождаются сравнительно быстро и начинают влиять на проводимость уже при $\omega \sim \omega_\alpha$, тогда как глубокие ловушки удерживают ионы значительно дольше, подавляя дальнедействующий транспорт. Параметр α

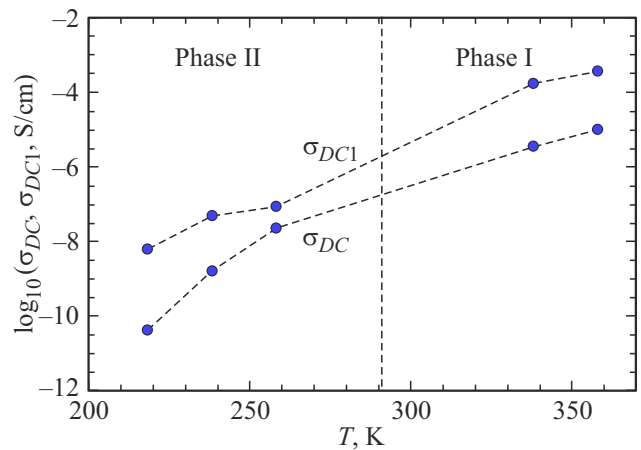


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости постоянного тока σ_{DC} и эффективной проводимости σ_{DC1} , полученные в результате численной подгонки экспериментальных спектров проводимости ОИПК [P₁₂][TFSI] в твердотельных фазах I–II.

характеризует распределение энергий эффективных ловушек и определяет степень подавления низкочастотной проводимости.

На рис. 4 показана температурная зависимость подгоночных параметров σ_{DC} и σ_{DC1} , извлеченных из подгонки спектров проводимости моделью (30).

Таким образом, в предлагаемой модели подавление низкочастотной проводимости обусловлено не уменьшением локальной подвижности ионов, а статистикой их многократного захвата и термического освобождения из локализованных состояний с широким распределением энергий. При этом предлагаемая интерпретация не противоречит представлению о ключевой роли отрицательных анион-анионных корреляций в подавлении проводимости в ОИПК [20–22]. В рамках предлагаемой модели процессы захвата ионов в локализованные состояния и их последующего термического освобождения рассматриваются как эффективное проявление этих корреляций, возникающих вследствие взаимодействия иона с его локальным окружением. Именно широкое распределение времен пребывания ионов в ловушках препятствует формированию эффективного макроскопического переноса заряда.

4. Заключение

Предложенная обобщенная модель многократного захвата, в основе которой лежит одновременный учет пространственного и энергетического беспорядка транспортной сети, позволила объяснить наблюдаемое подавление динамической проводимости в твердых фазах ОИПК [P₁₂][TFSI] в области АС–DC перехода. Модель приводит к аналитическому выражению для комплексной проводимости $\sigma^*(\omega)$, которое количественно согласуется с экспериментальными спектрами в широком

диапазоне частот и температур для обеих твердых фаз. Параметры полученного выражения допускают ясное физическое толкование. Так как модель опирается на достаточно общие положения теории аномального транспорта, она применима к широкому классу ионных пластичных кристаллов, в которых одновременно присутствуют пространственная и энергетическая неупорядоченность.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.R. MacFarlane, M. Forsyth, P.C. Howlett, M. Kar, S. Passerini, J.M. Pringle, H. Ohno, M. Watanabe, F. Yan, W. Zheng, S. Zhang, J. Zhang. *Nat. Rev. Mater.* **1**, 2, 15005 (2016). DOI: 10.1038/natrevmats.2015.5.
- [2] M.L. Thomas, K. Hatakeyama-Sato, S. Nanbu, M. Yoshizawa-Fujita. *Energy Adv.* **2**, 6, 748 (2023). DOI: 10.1039/D3YA00078H.
- [3] A. Basile, M. Hilder, F. Makhlooghiyazad, C. Pozo-Gonzalo, D.R. MacFarlane, P.C. Howlett, M. Forsyth. *Adv. Energy Mater.* **8**, 17, 1703491 (2018). DOI: 10.1002/aenm.201703491.
- [4] F. Makhlooghiyazad, D. Gunzelmann, M. Hilder, D.R. MacFarlane, M. Armand, P.C. Howlett, M. Forsyth. *Adv. Energy Mater.* **7**, 2, 1601272 (2017). DOI: 10.1002/aenm.201601272.
- [5] Y. Zhou, X. Wang, H. Zhu, M. Armand, M. Forsyth, G.W. Greene, J.M. Pringle, P.C. Howlett. *Energy Storage Mater.* **15**, 407 (2018). DOI: 10.1016/j.ensm.2018.07.017.
- [6] H. Zhu, U.A. Rana, V. Ranganathan, L.A. O'Dell, D.R. MacFarlane, M. Forsyth. *J. Mater. Chem. A* **2**, 3, 681 (2014). DOI: 10.1039/C3TA13344C.
- [7] H. Zhu, D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, M. Forsyth. *Trends Chem.* **1**, 1, 126 (2019). DOI: 10.1016/j.trechm.2019.01.002.
- [8] K.K. Sonigara, Z. Shao, J. Prasad, H.K. Machhi, G. Cui, S. Pang, S.S. Soni. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 36, 2001460 (2020). DOI: 10.1002/adfm.202001460.
- [9] D. Hwang, D.Y. Kim, S.M. Jo, V. Armel, D.R. MacFarlane, D. Kim, S.-Y. Jang. *Sci. Rep.* **3**, 3520 (2013). DOI: 10.1038/srep03520.
- [10] J.M. Pringle. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5, 1339 (2013). DOI: 10.1039/C2CP43267F.
- [11] J.M. Pringle, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth. *J. Mater. Chem.* **20**, 11, 2056 (2010). DOI: 10.1039/B920406G.
- [12] H. Ueda, N. Saito, A. Nakanishi, H. Zhu, R. Kerr, F. Mizuno, P.C. Howlett, M. Forsyth. *Mater. Today Phys.* **43**, 101395 (2024). DOI: 10.1016/j.mtphys.2024.101395.
- [13] D.R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth. *Nature* **402**, 792 (1999). DOI: 10.1038/45514.
- [14] M. Forsyth, T. Chimdi, A. Seeber, D. Gunzelmann, P.C. Howlett. *J. Mater. Chem. A* **2**, 11, 3993 (2014). DOI: 10.1039/C3TA15153K.
- [15] F. Chen, S.W. De Leeuw, M. Forsyth. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 23, 4085 (2013). DOI: 10.1021/jz402222j.
- [16] A.J. Seeber, M. Forsyth, C.M. Forsyth, S.A. Forsyth, G. Annat, D.R. MacFarlane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 12, 2692 (2003). DOI: 10.1039/B212743A.
- [17] J. Adebahr, M. Grimsley, N.M. Rocher, D.R. MacFarlane, M. Forsyth. *Solid State Ionics* **178**, 35–36, 1798 (2008). DOI: 10.1016/j.ssi.2007.12.017.
- [18] H. Park, C.B. Park, B.J. Sung. *Bull. Korean Chem. Soc.* **44**, 9, 736 (2023). DOI: 10.1002/bkcs.12715.
- [19] J. Huang, A. Hill, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp. *Solid State Ionics* **177**, 26–32, 2569 (2006). DOI: 10.1016/j.ssi.2006.01.041.
- [20] M.D. Ahmed, M.L. Martins, M. Abdullah, H. Singh, A. Zheng, S. Greenbaum, A.P. Sokolov, I. Popov. *Energy Mater.* **5**, 7, 500079 (2025). DOI: 10.20517/energymater.2024.209.
- [21] I. Popov, K. Biernacka, H. Zhu, F. Nti, L. Porcarelli, X. Wang, A. Khamzin, C. Gainaru, M. Forsyth, A.P. Sokolov. *J. Phys. Chem. C* **124**, 33, 17889 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03297.
- [22] I. Popov, H. Zhu, A. Khamzin, C. Zanelotti, L. Madsen, M. Forsyth, A.P. Sokolov. *J. Phys. Chem. C* **127**, 32, 15918 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c03590.
- [23] A.A. Khamzin, D.S. Kushnir, A.S. Nikitin. *J. Phys. Chem. C* **128**, 28, 11952 (2024). DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c03263.
- [24] F.W. Schmidlin. *Solid State Commun.* **22**, 7, 451 (1977). DOI: 10.1016/0038-1098(77)90123-5.
- [25] J. Noolandi. *Phys. Rev. B* **16**, 10, 4466 (1977). DOI: 10.1103/PhysRevB.16.4466.
- [26] D. Monroe, M.A. Kastner. *Philos. Mag. B* **47**, 5, 605 (1983). DOI: 10.1080/01418638308228266.
- [27] I.M. Sokolov, M.G.W. Schmidt, F. Sagués. *Phys. Rev. E* **73**, 3, 031102 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevE.73.031102.
- [28] H. Scher, E.W. Montroll. *Phys. Rev. B* **12**, 6, 2455 (1975). DOI: 10.1103/PhysRevB.12.2455.
- [29] D.L. Sidebottom. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 3, 999 (2009). DOI: 10.1103/RevModPhys.81.999.
- [30] A.K. Jonscher. *Nature* **267**, 5613, 673 (1977). DOI: 10.1038/267673a0.
- [31] D.P. Almond, A.R. West, R.J. Grant. *Solid State Commun.* **44**, 8, 1277 (1982). DOI: 10.1016/0038-1098(82)91103-6.
- [32] A.A. Khamzin, D.S. Kushnir, A.S. Nikitin. *J. Phys. Chem. B* **130**, 1, 311 (2026). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5c03899.

Редактор А.Н. Смирнов