

# Визуализация каналов проводимости и динамика ионного транспорта суперионных проводников

© В.И. Поляков

ОАО "Гипрониигаз",  
410600 Саратов, Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 15 сентября 2000 г.)

Предложен способ визуализации каналов проводимости, основанный на графическом анализе фрагментов этих каналов, приходящихся на элементарный многогранник Вороного–Дирихле и внешних по отношению к жесткой сфере, центрированной относительно иона неподвижной подрешетки, который находится в геометрическом центре рассматриваемого элементарного многогранника. Учет слабой нежесткости сфер и среднеквадратичного смещения ионов неподвижной подрешетки приводит к построению канала как поверхности уровня плотности мобильных ионов. Наиболее вероятные области движения мобильных ионов квантовомеханически трактуются как стенки каналов, что подтверждается построением эквипотенциальных поверхностей межионного потенциала  $\alpha$ -AgI. Оказывается, математическая динамика С. Андерсона и динамика ионного транспорта в AgI приводят к одинаковой картине движения. Правила симметрии используются для предсказания направлений движения как разрешенных колебательных координат тетраэдрических, так и октаэдрических фрагментов  $\alpha$ -CuI.

Суперионное состояние твердых электролитов связывают с существованием особого кристаллического состояния вещества в определенном температурном диапазоне — с наличием неподвижной подрешетки атомов одного вида, внутри которой совокупность мобильных ионов занимает ряд кристаллографических позиций или даже выглядит как "решеточная жидкость". Каналы проводимости определяются как части кристалла, содержащие позиции, содержащие позиции, в которых положение мобильных ионов наиболее стабильно, и наиболее вероятные пути перехода, связывающие такие позиции.

## 1. Визуализация каналов проводимости

Предлагается способ построения каналов проводимости, основанный на модели исключенного объема и разбиении Вороного–Дирихле для неподвижной подрешетки. В модели исключенного объема катион-анионное взаимодействие аппроксимируется потенциалом твердых сфер [1]

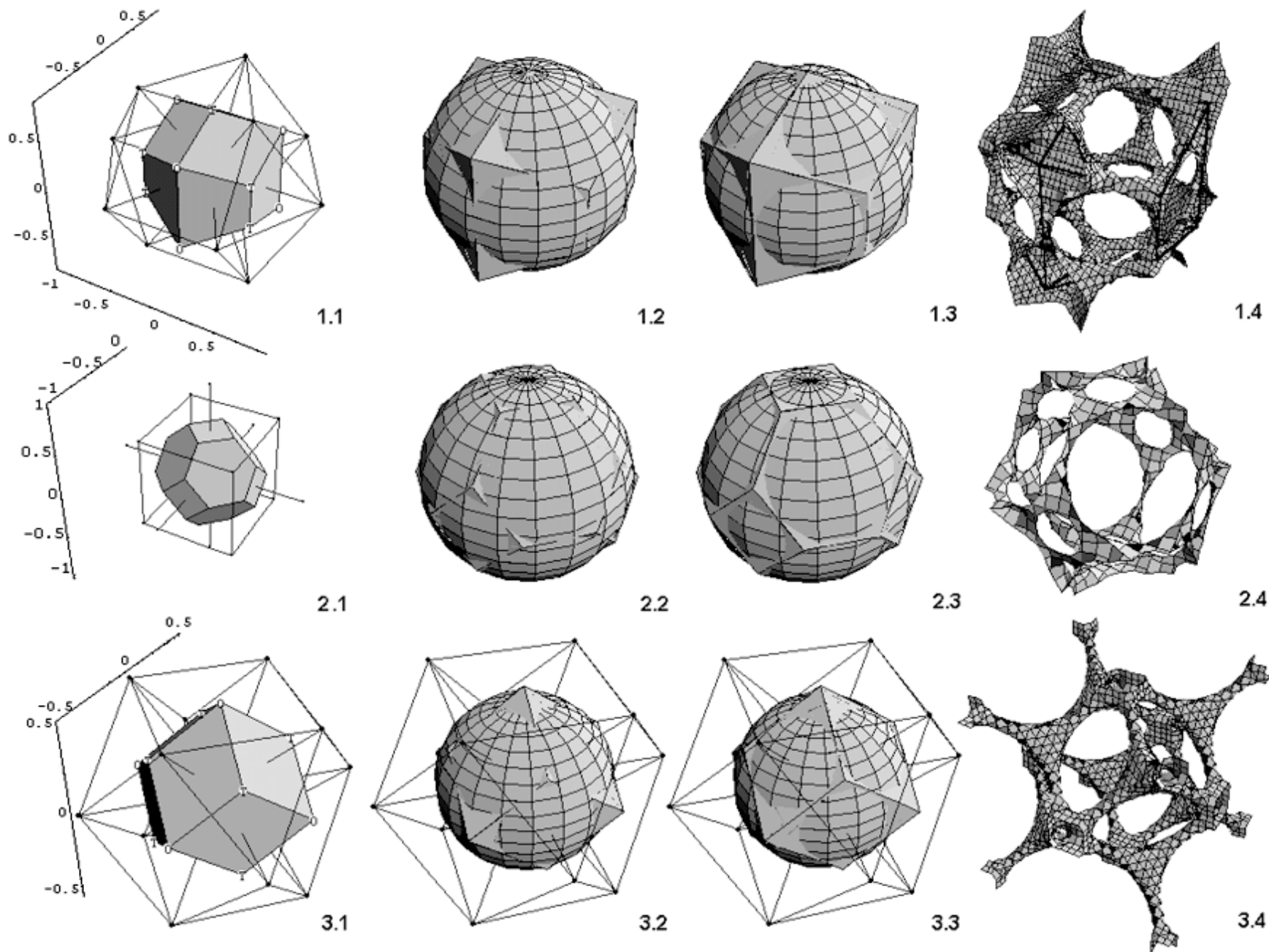
$$V_{ij}(r) = \begin{cases} 0, & r > r_i + r_j, \\ \infty, & r \leq r_i + r_j, \end{cases}$$

где  $r_i$  и  $r_j$  — эффективные радиусы твердой сферы атомов  $i$  и  $j$ , а параметр  $r_{\text{exc}} = r_i + r_j$  в грубом приближении есть сумма эффективных ионных радиусов. Все пространство оказывается разбитым на разрешенный объем, где движение свободно, и исключенный объем, где движение запрещено.

Как показано в [2], с разбиением Вороного для неподвижной подрешетки связаны экстремальные точки потенциальной энергии (минимумы, максимумы, седловины) на пути движения мобильного иона. Вблизи вершин многогранника Вороного–Дирихле находятся наиболее

стабильные положения мобильных ионов. Для электролита  $\beta$ -AgI (структура вюртцита), имеющего обычную ионную проводимость при прыжковой диффузии иона серебра, наиболее стабильные положения мобильных ионов — это положения, приходящиеся на центры тетраэдрических и октаэдрических пустот в гексагональной плотнейшей упаковке анионов (1.1 на рис. 1). Для серебросодержащих электролитов ряда AgI, Ag<sub>3</sub>SI, Ag<sub>2</sub>S и Ag<sub>2</sub>Se с ОЦК структурой многогранник Вороного–Дирихле — это федоровский кубооктаэдр (2.1 на рис. 1), со всеми вершинами которого связаны положения равновесия иона Ag<sup>+</sup>; для ряда проводников с ГЦК решеткой (электролит  $\alpha$ -CuI с проводимостью ионами Cu<sup>+</sup>, фториды со структурой флюорита MF<sub>2</sub>, M = Ca, Sr, Ba, Pb, с анионной проводимостью) многогранник Вороного–Дирихле — это ромбододекаэдр (3.1 на рис. 1), но наиболее стабильные положения мобильных ионов связаны лишь с вершинами ромбододекаэдра в центрах тетраэдрических пустот. Переходные состояния в случае ОЦК проводников не совпадают с серединами ребер, но находятся от них поблизости, а в случае ГЦК проводников, как покажет дальнейший анализ, — в октаэдрических пустотах кубической плотнейшей упаковки.

Стенки каналов проводимости образованы границей между разрешенным и исключенным объемами. Часть многогранника Вороного–Дирихле, внешняя по отношению к описанной вокруг его центра жесткой сфере радиуса  $r_{\text{exc}}$ , показывает фрагмент канала проводимости, приходящийся на этот многогранник (1.2–3.2, 1.3–3.3 на рис. 1). Разумеется, многогранник данного центра пересекают и другие жесткие сферы, описанные вокруг соседних центров, но ровно настолько, насколько выдается "своя" сфера из многогранника, насколько вдаются в него соседствующие сферы. Другими словами, таким способом визуализируется весь разрешенный объем, приходящийся на многогранник Вороного–Дирихле. Вид



**Рис. 1.** Визуализация каналов проводимости твердых электролитов с гексагональной плотнейшей упаковкой, с ОЦК-упаковкой, с ГЦК-плотнейшей упаковкой неподвижных ионов. 1.1–1.4, 2.1–2.4, 3.1–3.4 — гексагональная плотнейшая, ОЦК- и ГЦК-упаковки жестких подсистем. За единицу длины для кубических систем принято значение параметра кубической элементарной ячейки, для гексагональной системы за единицу принят параметр  $a$  элементарной ячейки ( $a = b = 1, c = 2\sqrt{2/3}$ ). 1.1–3.1 — для соответствующих типов упаковок изображены координационный многогранник (гексагональный аналог кубооктаэдра, куб, кубооктаэдр), многогранник Вороного–Дирихле и пересечение симплектического тетраэдра с ним; центры тетраэдрических и октаэдрических пустот обозначены  $T$  и  $O$ .

каналов проводимости позволяют уточнить параметры  $r_{\text{exc}}$  и  $r_{\text{face}}$ , получаемые оптимизацией данных EXAFS с помощью модели исключенного объема. Здесь  $r_{\text{face}}$  — расстояние от центра грани тетраэдров (тригональной позиции) (1.1–3.1 на рис. 1) до вершин этой грани; фактически при  $r_{\text{exc}} \leq r_{\text{face}}$  разрешенный объем связный. При оптимизации данных EXAFS [1] для  $\beta\text{-AgI}$  при  $20^\circ\text{C}$   $r_{\text{exc}} = 2.723$ ,  $r_{\text{face}} = 2.676 \text{ \AA}$ , и разрешенный объем образует изолированные области (это выступающие из сферы углы многогранника (1.2 на рис. 1)), ионная проводимость обычная (если бы  $r_{\text{exc}} = r_{\text{face}}$ , то каналы проводимости имели вид 1.3 на рис. 1). Для  $\alpha\text{-AgI}$  при  $198^\circ\text{C}$   $r_{\text{exc}} = 2.682$ ,  $r_{\text{face}} = 2.736 \text{ \AA}$  каналы проводимости пронизывают весь объем электролита (выступающие из сферы углы, слитные по ребрам многогранника (2.3 на рис. 1)), проводимость суперионная (если бы  $r_{\text{exc}} = r_{\text{face}}$ , реализовалась бы ситуация (2.2 на рис. 1)).

Предложенный способ позволяет объяснить ионную проводимость низкотемпературной  $\gamma$ -фазы  $\text{AgI}$  со структурой сфалерита, близкую к проводимости  $\beta\text{-AgI}$ . Во всех трех фазах окружение иона серебра тетраэдрическое и расстояния серебро–иод отличаются в пределах  $0.02 \text{ \AA}$ . Если взять одно и то же значение  $r_{\text{exc}}$  для  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз, устойчивых при более низких температурах, получим изолированные области — это выступающие из сферы углы многогранника (1.2 и 3.2 на рис. 1). Для того же ГЦК типа анионной подрешетки в случае суперионной  $\alpha$ -фазы  $\text{CuI}$  оптимизация данных метода EXAFS [3] приводит к связной сетке каналов проводимости (3.3 на рис. 1) при  $470^\circ\text{C}$   $r_{\text{exc}} = 2.44$ ,  $r_{\text{face}} = 2.53 \text{ \AA}$ .

Учет слабой жесткости сфер и среднеквадратичного смещения ионов жесткой подрешетки делает более реалистичной модель исключенного объема. Плотность мобильных ионов представляют как аппроксимацию ступенчатой функции с помощью функции ошибок [3].

На рис. 1, 1.4–3.4, изображены поверхности уровня плотности мобильных ионов при том значении потенциала  $V$  (для  $\beta\text{-AgI}$ ,  $\alpha\text{-AgI}$  и  $\alpha\text{-CuI}$   $V = 1.0; 0.1; 0.17 \text{ eV}$  соответственно), когда возникает связность по всему объему электролита, т.е. эти поверхности являются стенками каналов проводимости.

## 2. Стенки каналов проводимости как области движения

В модели исключенного объема ионы движутся как газ в разрешенных областях анионной ОЦК подрешетки  $\alpha\text{-AgI}$ , центрированных в тетраэдрических узлах. Подвижные ионы многократно рассеиваются стенками анионных жестких сфер, пока направление их движения не совпадет с каналом в грани тетраэдра вблизи тригональной позиции, что приводит к проникновению катиона в соседний тетраэдр и т.д. Согласно [2], узкое место каналов проводимости вблизи тригональной позиции минует с большей вероятностью при скольжении иона серебра по стенке канала по сравнению с многократным

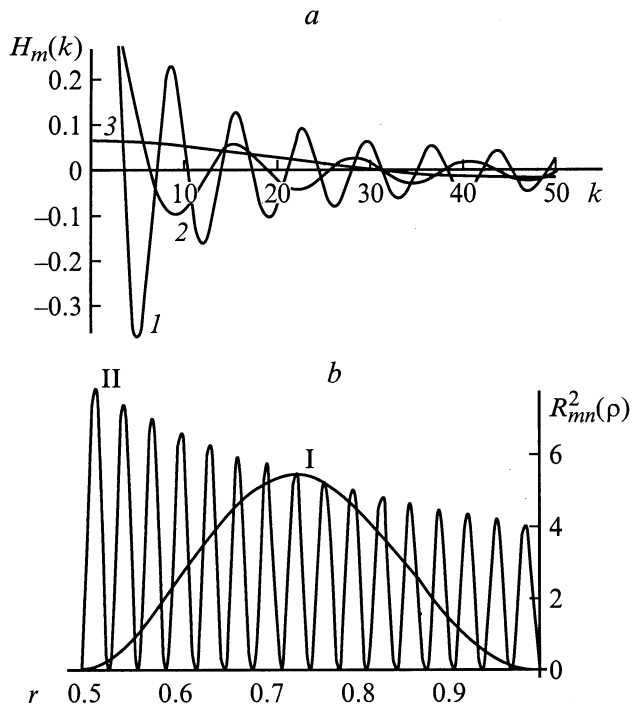
рассеянием на стенках при движении во всем объеме разрешенной области.

На основе двумерного уравнения Шредингера (УШ) проведем квантово-механическое рассмотрение поведения  $\text{Ag}^+$  в модели исключенного объема. Области движения  $\text{Ag}^+$  в плоскости грани кубической элементарной ячейки ограничены исключенным объемом ионов  $\text{I}^-$  в вершинах и центре квадрата (2.4 на рис. 1). Ион серебра находится в потенциальной яме между непроницаемыми внутренней круговой стенкой радиуса  $b'$  и внешней стенкой, составленной дугами четырех окружностей с центрами по углам квадрата. Заменяя составную внешнюю стенку на окружность радиуса  $a$ , концентрическую с внутренней, переходим к анализу двумерного УШ, в котором потенциальная энергия  $V(x, y) = 0$  при  $b' < r < a$  ( $x = r \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \varphi$ ) и бесконечна вне этого интервала (кольцевая бесконечная потенциальная яма). В полярных координатах ( $r, \varphi$ ) переменные в УШ разделяются подстановкой волновой функции  $\Psi(r, \varphi) = R(r)\Phi(\varphi)$  на угловое уравнение  $\partial^2 \Phi(\varphi) / \partial \varphi^2 = -m^2 \Phi(\varphi)$ ,  $\Phi(\varphi) = N \exp(im\varphi)$ ,  $m$  — целое, и безразмерное радиальное уравнение

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{m^2}{\rho^2} - 1 \right) R(\rho) = 0,$$

решениями которого являются функции Бесселя. Принята система единиц, в которой радиус внешней окружности  $a$  — единица длины,  $\hbar/(2\mu a^2)$  — единица энергии,  $\mu$  — масса иона серебра,  $\rho = \sqrt{Er} = kr$ ,  $E$  — энергия иона серебра. Волновую функцию ищем как общее решение в виде линейной комбинации  $R(\rho) = AJ_m(\rho) + BY_m(\rho)$ , где  $J_m(\rho)$  и  $Y_m(\rho)$  — соответственно цилиндрические функции Бесселя первого и второго рода целого порядка  $m$ , удовлетворяющее граничным условиям  $R(\rho) = 0$  при  $r = b'/a = b$  и  $r = 1$ . В результате получим систему однородных линейных уравнений  $AJ_m(bk) + BY_m(bk) = 0$ ,  $AJ_m(k) + BY_m(k) = 0$ , имеющих нетривиальное решение при условии  $H_m(k) = Y_m(k)J_m(bk) - J_m(k)Y_m(bk) = 0$ , т.е. при дискретном спектре значений  $k_{mn}$  (второй индекс нумерует  $n$ -й корень при заданном  $m$ ), определяемых, например, графически для  $m = 0$  на рис. 2,  $a$ , отношение  $A/B$ , получаемое решением системы при данном  $k_{mn}$  совместно с условием нормировки, определяет волновую функцию  $R_{mn}(\rho)$ , квадрат которой изображен на рис. 2,  $b$  для  $m = 0$  и  $n = 1, 16$  для кривых I, II соответственно.

Рассмотрение более реального поведения иона в яме переменной ширины мы заменяем на рассмотрение поведения иона в зависимости от ширины ямы в рамках принятой простой модели. В то время как ион находится в узкой или широкой части канала, его состояние примерно такое же, как соответственно в узкой или широкой яме постоянной ширины. Чем уже яма, тем, как видно из рис. 2,  $b$ , больше значение  $k_{mn}$ . Если считать, что из широкого места канала проводимости ион переходит в более узкое с энергией активации  $E_a$ , то в широкой потенциальной яме он находился бы в



**Рис. 2.** Квантово-механическое поведение иона  $Ag^+$  в кольцевой бесконечной потенциальной яме. *a* — графики функций  $H_m(k)$ : *I*–*3* — при значениях  $b = 0.1, 0.5, 0.9$  соответственно и при  $m = 0$ ; *b* — графики функций  $R_{mn}^2(\rho)$  для  $m = 0$  и  $b = 0.5$ : *I* —  $k_{0,1} = 6.24$  ( $n = 1$ ), *II* —  $k_{0,16} = 100.53$  ( $n = 16$ ).

высоколежащих по энергии состояниях с  $k_{mn} \sim 100$  (переводим значение энергии УШ в обычную систему единиц,  $E = k_{mn}^2 \hbar^2 / (2\mu a^2)$ , приравниваем значению энергии активации  $E_a = 0.1 \text{ eV}$  [1] и для *a* берем значение половины параметра элементарной ячейки). Но чем выше по энергии лежит состояние, тем, как видно из рис. 2, *b*, вероятнее обнаружить ион у стенки канала (обнаруживается "скольжение" иона по стенке канала).

Если стенки канала действительно представляют области движения мобильных ионов, то тогда становятся понятными разногласия между структурными моделями уже упомянутой модели исключенного объема (для оптимизации данных метода EXAFS) и модели со смещенными положениями равновесия [4,5]. Согласно последней [4], каждое тетраэдрическое положение в  $\alpha\text{-AgI}$  расщеплено на два в направлениях  $\langle 100 \rangle$ . На рис. 1, 2, 4 этому соответствует такой вид области движения, когда она тесно охватывает тетраэдрические позиции и растянута в направлении смещения положений равновесия.

### 3. Каналы проводимости как эквипотенциальные поверхности

В пользу способа построения каналов проводимости как эквипотенциальных поверхностей свидетельствует расчет межйонного потенциала  $\alpha\text{-AgI}$  [6]. *1.1–1.4* на

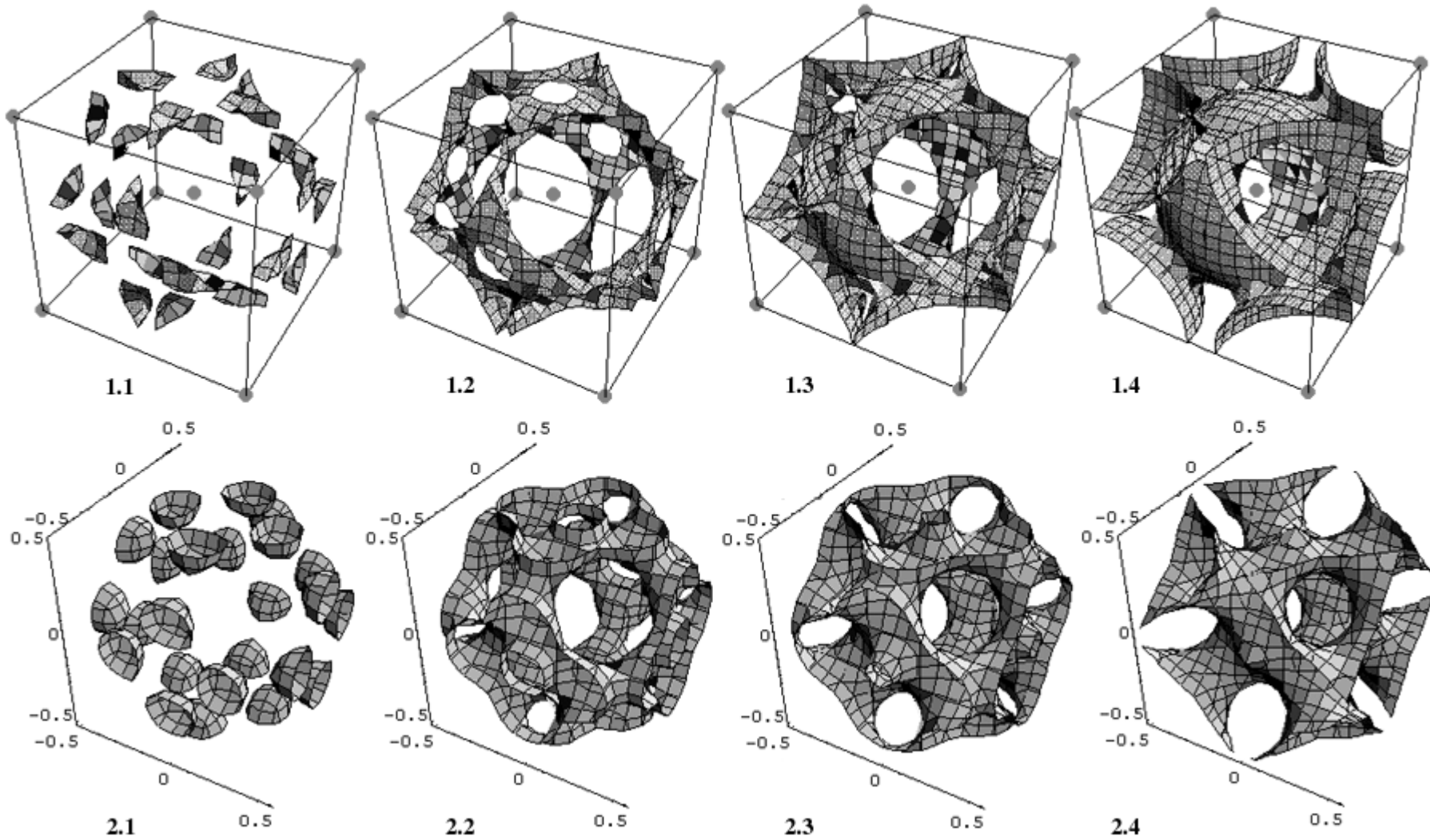
рис. 3 представляют собой эквипотенциальные поверхности ( $V = 0.14, 0.2, 0.4, 1.15 \text{ eV}$  соответственно) межйонного потенциала  $AgI$ , в поле которого движется ион серебра. Межйонный потенциал сконструирован как содержащая параметры суперпозиция решеточной суммы парных потенциалов Леннарда–Джонса взаимодействия ион иода–ион серебра и потенциала, действующего со стороны однородного зарядового распределения ионов серебра на ион  $Ag^+$ , движущийся внутри элементарной ячейки. Параметры трехмерного межйонного потенциала ищутся оптимизацией по методу наименьших квадратов так, чтобы приблизиться к одномерному эффективному парному потенциалу взаимодействия ион иода–ион серебра в таком варианте метода EXAFS [7], который не зависит от любых структурных моделей и, в частности, от модели исключенного объема. Детали расчета межйонного потенциала изложены в [6].

При значениях энергии, меньших энергии активации  $E_a$ , области движения  $Ag^+$  анизотропны и локализованы [1]. При малых значениях энергии области движения — вытянутые эллипсоиды, центрированные по вершинам федоровского кубооктаэдра [6]. При энергиях, близких к  $E_a$ , эллипсоиды сначала развертываются в изолированные участки (*1.1* на рис. 3), затем с дальнейшим увеличением энергии сливаются (*1.2* на рис. 3), образуя связную сеть каналов проводимости. Сужения на шейках поверхности *1.2* совпадают с тригональными позициями; середины тетрагональных граней кубооктаэдра (октаэдрические позиции) сначала не заняты, затем с увеличением энергии (*1.3* на рис. 3) становятся доступными. При высоких значениях энергии нет особых положений движения: поверхность *1.4* на рис. 3 составлена из внешних частей ОЦК системы пересекающихся сфер. Поскольку плотность мобильных ионов связана с потенциалом соотношением Больцмана  $\rho(r) = \rho_0 \exp[-V(r)/k_B T]$ , то *1.1–1.4* на рис. 3 характеризуют также поверхности уровня в порядке убывания плотности распределения ионов серебра.

Оказывается, что перестройку поверхности уровня межйонного потенциала можно описать посредством изменения параметра *C* в следующей функциональной зависимости [8]:

$$F(x, y, z) \equiv \exp\{\cos[2\pi(x - y)]\} + \exp\{\cos[2\pi(x + y)]\} + \exp\{\cos[2\pi(y - z)]\} + \exp\{\cos[2\pi(z - x)]\} + \exp\{\cos[2\pi(x + z)]\} + \exp\{\cos[2\pi(y + z)]\} = C \quad (1)$$

(*2.1–2.4* на рис. 3). Такую перестройку и слияние изолированных участков поверхности уровня в зависимости от *C* в единую поверхность *C*. Андерссон и др. [8] назвали математической динамикой. Ими были найдены простые математические функции, которые описывают такие важные структуры как примитивную, объемно-и гранецентрированную кубическую упаковку, структуры типа алмаза, кристобалита, сфалерита  $CsCl$ ,  $CaF_2$ ,  $ReO_3$  и содалита. Для меньших значений постоянной



**Рис. 3.** Эквипотенциальные поверхности движения иона  $\text{Ag}^+$  в  $\text{AgI}$ . 1.1–1.4 — эквипотенциальные поверхности для  $\alpha\text{-AgI}$ , значения энергии равны соответственно 0.14, 0.2, 0.4, 1.15 eV; 2.1–2.4 — математическая динамика, значения параметра  $C$  в (1) равны соответственно 5.5, 6, 6.5, 7.

С поверхность имеет вид изолированных ”пузырьков”, располагающихся в углах федоровского кубооктаэдра (2.1 на рис. 3). Увеличение  $C$  приводит к расширению изолированных областей, сближению и слиянию их границ, образованию связанной по всему объему периодической структуры поверхности (2.2 и 2.3 на рис. 3). При больших значениях  $C$  поверхность напоминает ОЦК систему касающихся сфер (2.4 на рис. 3).

Допустим, что межионный потенциал  $V(x, y, z)$  пропорционален функции  $F(x, y, z)$ ,  $V(x, y, z) = V, F(x, y, z)$ , а параметру  $C$ , при котором происходит образование связной поверхности (2.2 на рис. 3)  $C = 6$ , отвечает энергия активации  $E_a$ . Тогда находим значение константы  $V$  в функции  $v(x, y, z)$ , аппроксимирующей межионный потенциал,  $V = E_a/C = 0.0167$  eV. Найденный потенциал  $V(x, y, z)$  можно было бы использовать в квантово-механической задаче о поведении иона серебра при малых значениях энергии.

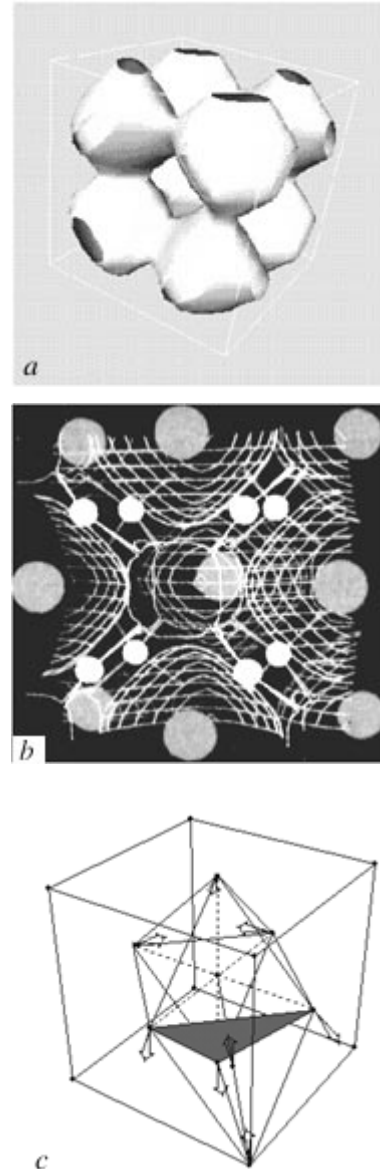
#### 4. Правила симметрии и области движения мобильных ионов для $\alpha$ -CuI

В ГЦК фазе CuI тетраэдр и октаэдр из атомов неподвижной подрешетки, образующих соответствующие пустоты в структуре, имеют общую грань. Еще в ранних дифракционных исследованиях были обнаружены большие тепловые колебания в направлении  $\langle 111 \rangle$  [9]; было сделано предположение, что диффузия происходит в этом направлении. Это совершенно естественно, поскольку октаэдрическое положение — наиболее кристаллографически открытое и доступное.

В модели смещенных положений равновесия [5] считается, что положения ионов  $\text{Cu}^+$  смещены от тетраэдрических центров  $(1/4, 1/4, 1/4)$  в четырех направлениях  $\langle 111 \rangle$  по направлению к граням тетраэдра. Подгонкой к дифракционным данным в  $\alpha$ -фазе при  $445^\circ\text{C}$  получено смещение ионов меди к положению  $(0.3, 0.3, 0.3)$ .

Для объяснения данных EXAFS в модели исключительного объема [3] наилучшее согласие ( $T = 470^\circ\text{C}$ ) получено при заселенности октаэдрической позиции, примерно вдвое меньшей заселенности тетраэдрической позиции. Путь проводимости в направлении  $\langle 100 \rangle$ , непосредственно соединяющий тетраэдрические позиции через середину общего ребра двух тетраэдров, маловероятен из-за высокого энергетического барьера ( $\sim 0.7$  eV). Вместо этого более вероятен путь в направлении  $\langle 111 \rangle$  с барьером  $0.16$  eV через грань, который, как показывает контурная карта ионной плотности [3], может в точности и не проходить через октаэдрическую позицию  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

Недавние структурные исследования [10] обнаруживают, что ионы  $\text{Cu}^+$  вообще не заселяют позицию  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , и ставят под сомнение направление  $\langle 111 \rangle$  как направление диффузии, но не дают альтернативы. Выполненные примерно в то же время расчеты методом молекулярной динамики [11–13] показывают,



**Рис. 4.** *a* — 20% уровень плотности распределения ионов  $\text{Cu}^+$ . За 100% принята максимальная плотность распределения в элементарной ячейке [14]. *b* — экспериментально определенные пути диффузии ионов  $\text{F}^-$  в  $\text{PbF}_2$ . *c* — правила симметрии для разрешенного пути движения мобильного иона  $\text{Cu}^+$  для  $\alpha$ -CuI.

что предпочтительным путем проводимости является направление  $\langle 100 \rangle$ , несмотря на очень большие тепловые колебания в направлении  $\langle 111 \rangle$ . По мнению авторов этих расчетов [14], межионный потенциал, выбранный так, чтобы наилучшим образом воспроизвести коэффициенты диффузии, все же может привести к локальным искажениям структуры, которых нет на самом деле, что ставит под сомнение основной вывод работ [11–13]. Отчасти поэтому в работе [14] детально исследуется распределение мобильных ионов  $\text{Cu}^+$  для CuI в  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазах. Измеренный с помощью дифракции нейтронов полный структурный фактор (брэгговского и диффузионного рас-

сеяний) моделируется с помощью обращенного метода Монте-Карло. Эта работа последнего времени подтвердила, что предпочтителен путь проводимости в направлении  $\langle 100 \rangle$  непосредственно между тетраэдрическими положениями (рис. 4, *a*). Положение  $(1/2, 1/2, 1/2)$  заселяется в очень незначительной степени при самых высоких температурах, когда диффузия протекает через октаэдрическую позицию по направлению  $\langle 111 \rangle$ .

Итак, видно, что экспериментальные и теоретические исследования путей проводимости ионов  $\text{Cu}^+$  для  $\alpha\text{-CuI}$  не дают полностью согласованную и устоявшуюся картину, не отвечают окончательно на вопрос, в каком направлении диффундирует  $\text{Cu}^+$ ,  $\langle 111 \rangle$  или  $\langle 100 \rangle$ . Однако, кажется, ясно, что диффузия иона главным образом проходит по периферии октаэдрической пустоты. Как видно из рис. 4, *b*, этот вывод можно распространить на суперионные проводники ГЦК типа не только с катионной, но и анионной проводимостью: мобильные ионы  $\text{F}^-$  в  $\text{PbF}_2$  циркулируют вблизи октаэдрического положения, не занимая его [15]. Наши построения (3, 4 на рис. 1) показывают, что сначала из тетраэдрической позиции мобильный ион движется в направлении  $\langle 111 \rangle$ , затем по периферии октаэдрической пустоты в направлении  $\langle 100 \rangle$ , затем к пустой тетраэдрической позиции снова по направлению  $\langle 111 \rangle$  и т.д.

Дадим объяснение, почему положение  $(1/2, 1/2, 1/2)$  не занято, с позиций теории эффекта Яна–Теллера второго порядка [16] с успехом применявшейся с аналогичными целями для  $\alpha\text{-AgI}$  [2].

Выделим в элементарной ячейке типа ГЦК тетраэдрический и октаэдрический фрагменты со смежной гранью (рис. 4, *c*). При движении иона фрагментам  $\text{Cu}^+$  сопоставляются локальные кластеры  $[\text{CuI}_4]^{3-}$  и  $[\text{CuI}_6]^{5-}$ . Из теории поля лигандов тетраэдрических и октаэдрических комплексов с  $\pi$ -лигандами известно [17], что высший заполненный ( $h_f$ ) и низший свободный ( $l_e$ ) уровни имеют типы симметрии  $\Gamma_{h_f} = t_2$  и  $\Gamma_{l_e} = a_1$  для  $[\text{CuI}_4]^{3-}$ ;  $\Gamma_{h_f} = e_g$  и  $\Gamma_{l_e} = t_{1u}$  для  $[\text{CuI}_6]^{5-}$ . Правила симметрии  $\Gamma_{h_f} \otimes \Gamma_{l_e} \supset \Gamma_Q$  [16] определяют типы симметрии колебательной координаты  $\Gamma_Q$ , искажение по которой тетраэдра ( $t_2 \otimes a_1 = T_2$ ) и октаэдра ( $e_g \otimes t_{1u} \supset T_{1u}$ ) является спонтанным процессом. На рис. 4, *c* показаны возможные искажения тетраэдра и октаэдра для колебательных координат  $T_2$  и  $T_{1u}$  соответственно. Видно, что движение иона меди и смещения ионов иода скоррелированы, при искажении локальных кластеров сохраняется общая точечная группа симметрии  $C_{3v}$ .

Если считать, что переходное состояние реализуется точно в центре октаэдрической пустоты, мы сразу приходим к следующему противоречию. Вырожденное колебание  $T_{1u}$  соответствует нескольким разрешенным путям движения из исходной тетраэдрической позиции к свободным; это особенно наглядно видно на рис. 1, 3, 4. Но каждому переходному состоянию может отвечать только один путь, "седловина может связывать только две долины" [16]. Значит, переходное состояние обязательно отвечает искажению октаэдра до симметрии  $C_{3v}$ ,

оно реализуется на периферии октаэдрической пустоты, а положение  $(1/2, 1/2, 1/2)$  не занято. Симметрию  $C_{3v}$  имеет локальная конфигурация ионов в неэкстремальных точках на пути движения (рис. 4, *c*) и, согласно правилам симметрии [16], такая координата полносимметрична. Таблицы корреляций представлений групп показывают, что в точечной группе  $C_{3v}$  представление  $T_{1u}$  превращается в полносимметричное. Это завершает согласованную картину рассмотрения разрешенного пути движения.

## Список литературы

- [1] Дж. Бойс, Т.М. Хейес. В кн.: Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Зинатне, Рига (1982).
- [2] В.И. Поляков. ЖФХ **71**, 7, 1248 (1997); **72**, 11, 1996 (1998); **72**, 12, 2247 (1998).
- [3] J.B. Boyce, T.M. Hayes, J.C. Mikkelsen, W. Stutius. Solid State Commun. **33**, 2, 183 (1980).
- [4] W. Buhner, Halg W. Helv. Phys. Acta. **47**, 1, 27 (1974).
- [5] W. Buhner, W. Halg. Electrochim. Acta. **22**, 7, 701 (1977).
- [6] В.И. Поляков. ЖФХ **73**, 9, 1592 (1999).
- [7] G. Dalba, P. Fornasini, R. Gotter, M. Grazioli. Philosoph. Magazine **B71**, 4, 751 (1995).
- [8] S. Andersson, D. Lidin, M. Jacob. Z. Kristallogr. **210**, 11, 826 (1995).
- [9] L.V. Azaroff. J. Appl. Phys. **32**, 9, 1658 (1961).
- [10] D.A. Keen, S. Hull. J. Phys: Condensed Matter. **7**, 29, 5793 (1995).
- [11] J.X.M. Zheng-Johansson, I. Ebbsjo, R.L. McGreevy. Solid State Ionics. **82**, 3/4, 115 (1995).
- [12] J.X.M. Zheng-Johansson, R.L. McGreevy. Solid State Ionics **83**, 1/2, 35 (1996).
- [13] R.L. McGreevy, J.X.M. Zheng-Johansson. Solid State Ionics **95**, 3/4, 215 (1997).
- [14] A. Chahid, R.L. McGreevy. J. Phys: Condensed. Matter. **10**, 12, 2597 (1998).
- [15] R. Bachmann, H. Schulz. Solid State Ionics **9/10**, 1, 521 (1983).
- [16] Р. Пирсон. Правила симметрии в химических реакциях. Мир, М. (1979).
- [17] И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. 2-е изд., перераб. и доп. Химия, Л. (1976).