

УДК 544.6.018.42-16;544.015.4;538.9

## ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ОРИЕНТАЦИОННО-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ

© 2011 г. Н. Ф. Уваров<sup>1</sup>, А. С. Улихин, А. А. Искакова, Н. Н. Медведев\*, А. В. Аникеенко\*

Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

\*Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию 07.07.2010 г.

В работе представлен обзор свойств ориентационно-разупорядоченных фаз (ОРФ), в первую очередь систем на основе перхлоратов и нитратов щелочных металлов, изученных ранее авторами. Проанализировано влияние кристаллохимических факторов (размера катиона, аниона, канала проводимости и свободного объема кристаллической решетки) на проводимость перхлоратов щелочных металлов. Методом классической молекулярной динамики проведено компьютерное моделирование нитрата рубидия. Полученные результаты позволяют уточнить атомарные механизмы ионного переноса в ОРФ.

*Ключевые слова:* ориентационно-разупорядоченные фазы, перхлораты, нитраты, нитрат рубидия, метод молекулярной динамики, механизм диффузии катионов

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В ряду эффектов разупорядочения можно выделить ориентационный беспорядок, который характерен для высокотемпературных фаз молекулярных кристаллов органических веществ [1, 2]. В литературе такие состояния называют пластическими (plastic phases), ротационными (rotator phases) или ориентационно-разупорядоченными фазами (ОРФ) [2]. В структуре этих соединений молекулы или отдельные молекулярные фрагменты могут находиться в нескольких энергетически эквивалентных состояниях, отличающихся ориентацией в кристалле. Если высота энергетического барьера, разделяющего эти состояния невелика, то молекула может легко изменять свою конфигурацию в результате быстрой реориентации, что может оказать существенное влияние на протекание химических реакций с участием данного вещества. В литературе описаны различные типы реориентационного движения в органических веществах и обсуждаются возможности использования эффектов молекулярной реориентации в различных практических применениях [2].

ОРФ известны и для ионных соединений, содержащих многоатомные анионы или катионы, таких как соли аммония, гидроксиды, цианиды, нитриты, нитраты, карбонаты, (гидро)сульфаты, (гидро)фосфаты и др. [1]. В целом, ориентационные движения в неорганических солях исследованы гораздо хуже, чем в органических соединениях. Это связано со сложностью изучения таких эффектов в более плотно упакованных ионных системах с сильным куло-

новским взаимодействием. ОРФ ионных соединений являются перспективными системами для синтеза на их основе новых твердых электролитов. В частности, это связано с возможностью переноса ионов по механизму “мельничного колеса” (“paddle-wheel mechanism”) [3–5], который заключается в сопряженном протекании процессов перескока катиона и реориентации аниона.

В настоящей работе представлен обзор свойств ОРФ, в первую очередь систем на основе перхлоратов и нитратов щелочных металлов, изученных ранее авторами. Проанализировано влияние кристаллохимических факторов (размера катиона, аниона, канала проводимости и свободного объема кристаллической решетки) на проводимость перхлоратов щелочных металлов. На основании компьютерного моделирования методом молекулярной динамики предложены атомарные механизмы ионного переноса в ОРФ.

### 2. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ОРФ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ. МЕХАНИЗМЫ ИОННОГО ПЕРЕНОСА

Известно, что высокотемпературные фазы сульфатов [3–5] и ортофосфатов [6] щелочных металлов обладают высокой ионной проводимостью.

Ориентационный беспорядок характерен и для суперпротонных фаз гидросульфатов и гидрофосфатов цезия [7, 8]. В протонных проводниках перенос протона происходит по механизму Гроттгуса и лимитируется стадией перескока от одного аниона к другому. Реориентационное движение аниона при-

<sup>1</sup> Адрес автора для переписки: uvarov@solid.nsc.ru (Н.Ф. Уваров).

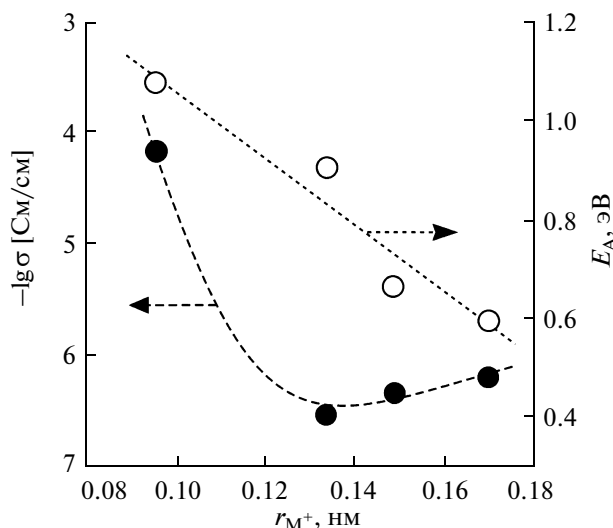


Рис. 1. Зависимости проводимости ОРФ перхлоратов щелочных металлов при 350°C и энергии активации проводимости от радиуса катиона.

водит к уменьшению расстояния перескока и, следовательно, к росту протонной проводимости.

Для объяснения anomalно высокой проводимости высокотемпературной фазы сульфата лития был предложен механизм “гребного колеса” [3], согласно которому перенос катиона сопровождается синхронным вращением аниона. Такой кооперативный механизм характеризуется низкими значениями энергии активации процесса миграции и высокими значениями коэффициентов самодиффузии лития. Более того, в эти фазы наблюдаются anomalно высокие значения и коэффициентов гетеродиффузии двухзарядных катионов и даже анионов.

Высокотемпературные фазы нитратов и перхлоратов щелочных металлов (за исключением солей лития) относятся к ОРФ. Транспортные свойства этих соединений были изучены нами ранее [9, 10] и обсуждаются в следующих разделах.

### 3. ПЕРХЛОРАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ряд ОРФ на основе перхлоратов щелочных металлов  $MeClO_4$  ( $Me = Na, K, Rb, Cs$ ) представляет собой удобную модельную систему для изучения корреляций между размером катиона и транспортными характеристиками, так как ОРФ этих соединений изоструктурны (структурный тип  $Fm\bar{3}m$ ). При анализе транспортных свойств перхлоратов предполагалось, что вследствие реориентации анионов катионы имеют возможность относительно легкого смещения в междоузельные позиции с образованием большого количества дефектов Френкеля. В том случае энергия активации проводимости лимитируется энергией миграции катиона. Для того, чтобы исследовать влияние кристаллохимических факторов на транспортные свойства перхлора-

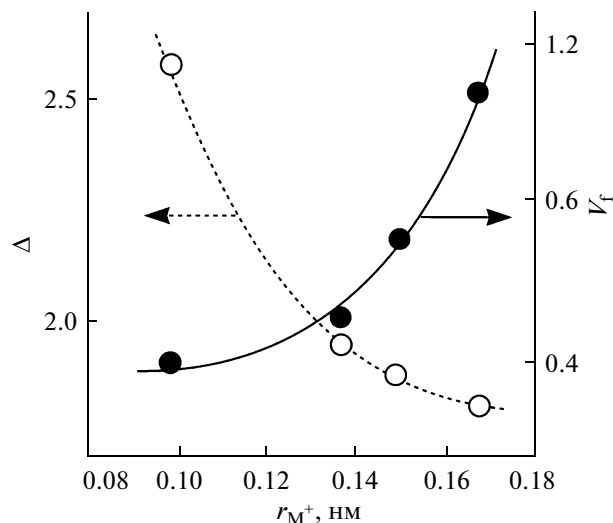


Рис. 2. Зависимости относительного размера канала проводимости ( $\Delta$ ) и относительного свободного объема от радиуса катиона в ряду перхлоратов щелочных металлов в предположении сферической формы перхлорат-аниона с радиусом 0.246 нм. Значения катионных радиусов взяты по шкале Шеннона.

тов, нами была построена зависимость проводимости при 350°C от радиуса катиона (рис. 1). При увеличении радиуса катиона проводимость в ряду перхлоратов щелочных металлов изменяется не монотонно. В ряду  $Li^+ \rightarrow K^+$  наблюдается заметное уменьшение удельной электропроводности, однако при дальнейшем увеличении радиуса катиона в ряду  $K^+ \rightarrow Cs^+$  заметна тенденция к увеличению проводимости. Наблюдаемый эффект характерен для высокотемпературных ОРФ перхлоратов щелочных металлов и может быть обусловлен взаимным влиянием двух следующих противоположных факторов: изменением относительного размера канала проводимости и относительного свободного объема. Размер канала проводимости определяется шириной наиболее узкого зазора между анионами, разделяющего катионные позиции и может быть оценен из структурных данных. Для оценки возможности ионного переноса важно знать не абсолютное значение, а отношение ширины канала проводимости к размеру катиона  $\Delta$ . Оценка показывает, что с ростом  $r_{Me^+}$  наблюдается монотонное уменьшение относительного размера канала проводимости (рис. 2), что приводит к затруднению процесса катионного переноса и ухудшению проводимости при переходе от  $LiClO_4$  к  $KClO_4$ . При этом с увеличением размера катиона происходит рост относительного свободного объема, что приводит к облегчению процесса реориентации перхлорат-анионов. В свою очередь, реориентация крупного перхлорат-аниона в решетке способствует перескоку катиона по механизму “гребного колеса” (“paddle wheel mechanism”) [3]. Согласно указанной модели, элементар-

ные акты миграции и реориентации скоррелированы и определяются вероятностью совместного протекания обоих процессов. Это приводит к закономерному уменьшению предэкспоненциального фактора  $A$  проводимости  $\sigma T = A \exp(E_a/kT)$  с ростом свободного объема. При переходе от  $\text{NaClO}_4$  к  $\text{CsClO}_4$  наблюдается качественная тенденция к уменьшению энергии активации. Это согласуется с моделью “гребного колеса”: при увеличении свободного объема постепенно размораживается реориентационное движение аниона, что приводит к понижению барьера миграции. По-видимому, энергия активации этого процесса лимитируется энергией реориентации аниона и монотонно уменьшается при переходе от перхлората натрия к перхлорату цезия (рис. 1).

#### 4. НИТРАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В ряду нитратов щелочных металлов существуют ОРФ. Среди них  $\text{RbNO}_3$  обладает минимальными значениями энтальпии и энтропии плавления, что косвенно свидетельствует о наиболее высокой степени ориентационной разупорядоченности. Термодинамические данные коррелируют с ионной проводимостью: нитрат рубидия обладает максимальной проводимостью [11] и представляет наибольший интерес как для теории, так и для практических применений.

При комнатной температуре стабильна тригональная фаза IV нитрата рубидия (группа симметрии  $P3_1$  или  $P3_2$ ,  $Z = 9$ ), в которой нитрат-ионы строго ориентированы [12–14]. При нагревании в  $\text{RbNO}_3$  наблюдается четыре фазовых перехода:  $\text{IV} \rightleftharpoons \text{IV}'$ ,  $\text{IV}' \rightleftharpoons \text{III}$  (кубическая решетка, структурный тип  $\text{CsCl}$ ,  $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ),  $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$  (ромбоэдрическая,  $R3m$ ,  $Z = 1$ ) и  $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$  (кубическая решетка, структурный тип  $\text{NaCl}$ ,  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ) при 73, 164, 219 и 286°C, соответственно [14, 15]. Переход  $\text{IV} \rightleftharpoons \text{IV}'$  при 73°C, обнаруженный недавно [15], проявляется как слабое искажение структуры, не приводящее к изменению класса симметрии кристаллов. Остальные переходы известны давно и сопровождаются большими изменениями энтропии и энтальпии [1].

Кристаллическая структура фазы IV получается небольшой деформацией кубической решетки фазы III с небольшим (5%) изменением объема. Принципиальное различие между ними лишь в том, что в низкотемпературной фазе IV анионы обладают ориентационной упорядоченностью. При переходе в фазу III возникает ориентационный беспорядок [14, 15], о чем говорят наибольшие изменения энтальпии и энтропии, происходящие при данном фазовом переходе. При этом происходит резкий рост проводимости [11, 16, 17].

Проводимость фазы  $\text{RbNO}_3$ -III ( $\sim 1 \times 10^{-3}$  См/см при 200°C [11, 17–19]), довольно высока и сравнима с проводимостью суперионного проводника  $\text{Rb}^+$ –

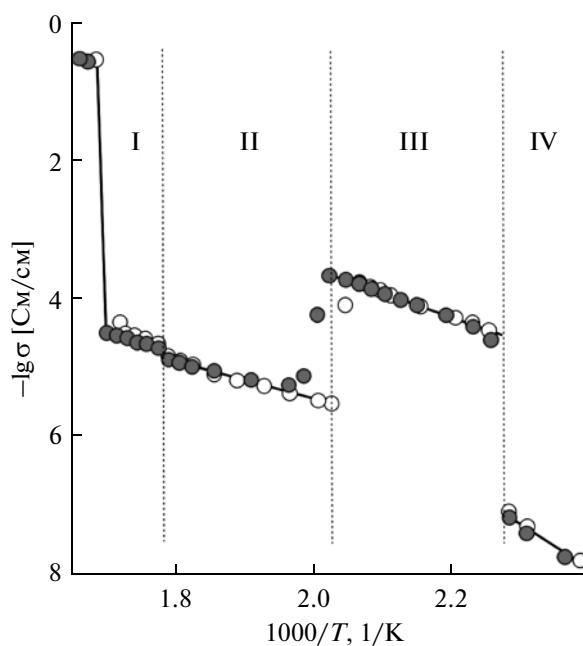
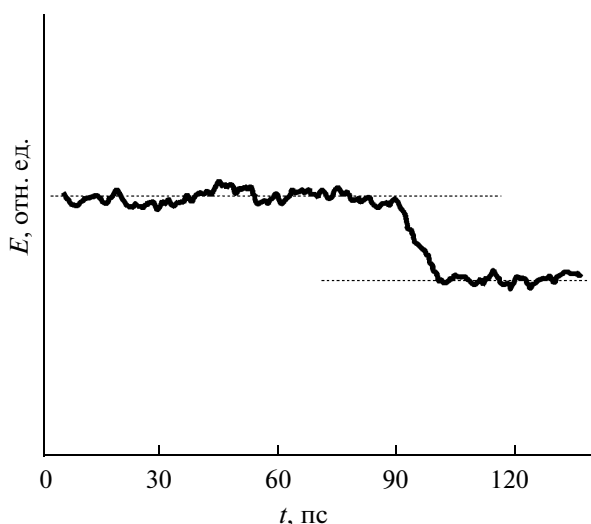


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости нитрата рубидия. Темными и светлыми символами обозначены данные, полученные при нагревании и охлаждении, соответственно.

$\beta$ -глинозема [20]. Можно было предположить, что последующий переход в более высокотемпературную фазу II также будет сопровождаться ростом проводимости. Однако, вместо этого проводимость резко уменьшается. Дальнейшее повышение температуры, вплоть до плавления, не приводит к существенному росту проводимости, даже при фазовом переходе II–I (рис. 3).

Заметим, что температуры фазовых переходов можно варьировать, используя стратегию катионного и анионного замещения. Показано, что при введении небольшой концентрации нитрита в матрицу нитрата рубидия наблюдается уменьшение температур фазовых переходов  $\text{IV} \rightleftharpoons \text{III}$  и  $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ . Таким образом, диапазон существования высокопроводящей фазы можно сместить в область низких температур [19–21]. Это можно связать с тем, что появление в анионной подрешетке нитрата рубидия анионов меньшего размера облегчает возникновение ориентационной разупорядоченности.

Таким образом, есть основания предполагать, что ориентационный беспорядок в анионной подсистеме благоприятствует высокой ионной проводимости. Однако механизм такого влияния остается не вполне ясным. Для изучения ионной проводимости на атомарном уровне и установления взаимосвязи с ориентационными эффектами мы провели моделирование кристаллического нитрата рубидия в разных фазах методом классической молекулярной динамики.



**Рис. 4.** Изменение со временем полной потенциальной энергии системы с дефектом Френкеля. Вначале пара катионная вакансия–междоузельный катион, разнесены друг от друга на максимальное возможное расстояние (порядка половины диагонали модельного бокса). Примерно через 100 пс происходит рекомбинация пары, что сопровождается уменьшением энергии.

## 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

### 5.1. Получение моделей

Для моделирования мы использовали известные пакеты программ классической молекулярной динамики DL\_POLY 2.20 [22] и GROMACS4 [23]. Они широко применяются для исследования ионных систем и поддерживают параллельные вычисления. Кроме того, пакет GROMACS обладает широкими возможностями для анализа моделей. В качестве начальных конфигураций модели брались кристаллические структуры фазы IV (324 молекулы  $\text{RbNO}_3$  в боксе с периодическими граничными условиями, состоящем из  $3 \times 3 \times 4$  элементарных ячеек), и фазы III (343 молекулы в боксе  $7 \times 7 \times 7$ ).

Большинство расчетов проводилось с использованием термостата Нозе–Гувера и баростата Парринелло–Рамана (в изотропном и анизотропном приближениях, что необходимо для моделирования фазовых переходов в кристаллической фазе). Межатомные взаимодействия рассчитывались с использованием потенциала Букингема и кулоновского взаимодействия. Положительный заряд был локализован на атоме рубидия, а отрицательный – на атомах кислорода аниона  $\text{NO}_3^-$ , при этом на атоме азота также имеется положительный заряд. Потенциал Букингема учитывает экспоненциальное межатомное отталкивание и дисперсионное взаимодействие по закону  $1/r^6$ . Для ускорения расчета мы не рассматривали поляризационные эффекты. В пакете GROMACS учитывались деформационные коле-

бания, а при работе с пакетом DL\_POLY вся группа  $\text{NO}_3^-$  считалась жесткой.

В литературе отсутствуют данные о параметрах межатомного потенциала для  $\text{RbNO}_3$  в твердой фазе, поэтому для иона рубидия мы взяли параметры, используемые для моделирования галогенидов рубидия [24], а для  $\text{NO}_3^-$ -иона – параметризацию для расплавов нитратов щелочных металлов [25]. В результате нам удалось воспроизвести структуру известных модификаций нитрата рубидия, при этом параметры кристаллических решеток оказались близкими к экспериментальным. Воспроизводится также последовательность переходов от одной фазы к другой, т.е. начиная с низкотемпературной фазы IV, модельный нитрат рубидия переходит в фазу III, а затем в фазу II. Однако полученные численные значения температур фазовых переходов оказались несколько завышенными, так переход  $\text{IV} \rightleftharpoons \text{III}$  получается в окрестности  $340^\circ\text{C}$ , а переход  $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$  при  $350^\circ\text{C}$  вместо экспериментальных значений  $164$  и  $219^\circ\text{C}$ , соответственно. Однако такие различия в температурах фазовых переходов являются обычными для компьютерного моделирования солей. Значения температур фазовых переходов очень чувствительны к тонким деталям межатомного взаимодействия, в отличие от структурных и динамических свойств системы. Поэтому можно считать, что для наших целей полученные модели дают вполне содержательную и адекватную информацию.

### 5.2. Оценка энергии образования дефектов

Одна из проблем молекулярно-динамического моделирования ионной проводимости в кристаллической фазе связана с относительно низкой концентрацией дефектов. Исходя из полученной ниже энергии образования дефекта Шоттки порядка  $E_S \approx 70$  кДж/моль, оценочное значение мольной доли дефектов в наиболее высоко проводящей фазе нитрата рубидия,  $x \approx \exp(-E_S/2kT)$ , составляет около  $2 \times 10^{-4}$ . Это означает, что соответствующие компьютерные модели должны содержать десятки тысяч молекул и анализироваться в течение времен, превышающих микросекунды. Доступные нам вычислительные возможности не позволяют проводить такие расчеты. Естественно, что в наших моделях мы не наблюдали ни одного случая спонтанного возникновения дефекта. Самая длинная молекулярно-динамическая траектория, рассчитанная нами, составляла 30 нс. Поэтому мы вводили дефекты искусственно, перемещая один катион из узла в междоузле (дефект Френкеля) или удаляя пару катион–анион (дефект Шоттки). На рис. 4 показано, как меняется потенциальная энергия системы с дефектом Френкеля. Вначале пара катионная вакансия–междоузельный катион разнесены друг от друга на максимально возможное расстояние (порядка

половины диагонали модельного бокса) и существуют независимо. Однако через времена порядка 100 пс они встречаются и рекомбинируют. Сравнительно энергию системы с дефектом и без дефекта можно оценить энергию образования дефекта. При расчете энергии образования дефекта Шоттки учитывался вклад энергетических затрат на удаление ионной пары из системы в соответствии с уравнением:  $E_S = \langle U_{\text{def}} \rangle - \langle U_{\text{ideal}} \rangle + \langle U_{\text{ideal}} \rangle / N_{\text{pairs}}$ .

В табл. 1 приведены расчетные значения энергии образования точечных дефектов Френкеля и Шоттки в различных фазах нитрата рубидия. Видно, что энергия образования дефектов обоих типов в фазе III существенно меньше, чем в фазах IV и II. Это согласуется с данными по ионной проводимости, указывая на то, что концентрация дефектов в фазе III значительно выше, чем в фазах IV и II. Заметим, что потенциальная энергия, приходящаяся на одну молекулу в разных фазах, практически одинакова и различается менее чем на 2% (последний столбец таблицы).

### 5.3. Диффузия катионов

Метод молекулярной динамики позволяет детально исследовать движение катионов и анионов. Оказывается, что в фазе III катион рубидия, перемещенный из узла в междоузлие при формировании дефекта Френкеля, образует прочный комплекс с анионом. Катион рубидия занимает анионную позицию, вытесняя анион в междоузельное положение, при этом оба иона не проявляют диффузионной подвижности. Наиболее подвижными дефектами в этой фазе нитрата рубидия являются катионные вакансии. Именно они дают вклад в ионную проводимость кристалла, обеспечивая диффузию катионов за счет прыжков из соседних узлов в вакансию.

В низкотемпературной фазе IV наблюдается аналогичная картина, однако диффузия вакансии происходит значительно медленнее. Мы считаем, что это связано, главным образом, с тем, что из-за ориентационной упорядоченности анионов в данной фазе перемещение катионов из некоторых соседних узлов в вакансию затруднено. Другими словами, некоторые направления движения для катионов закрыты анионами. В высокотемпературной фазе II, характеризующейся пониженной симметрией, наблюдается несколько иная картина. Катион, помещенный в междоузлие, не выталкивает анион из узла, и остается в междоузельной позиции. Такой катион является подвижным, однако энергия образования такого дефекта очень высока (см. табл. 1). Диффузия вакансии здесь также происходит медленнее, чем в фазе III, несмотря на более высокую температуру. Это можно связать, с одной стороны, со структурой фазы II, где перемещение катиона вдоль некоторых кристаллических

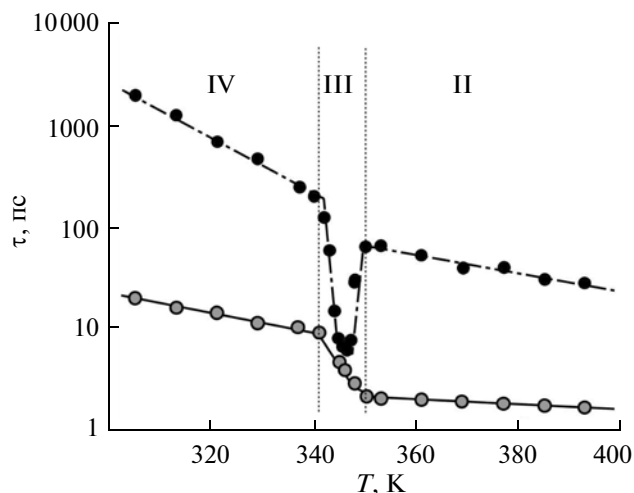
Расчетные значения энергии образования точечных дефектов Френкеля ( $E_F$ ) и Шоттки ( $E_S$ ) в различных фазах нитрата рубидия, а также средняя энергия на молекулу нитрата

Фаза RbNO <sub>3</sub>	$E_F$ , кДж/моль	$E_S$ , кДж/моль	$\langle U \rangle / N$ , кДж/моль
IV	243	146	643
III	96	73	636
II	261	174	635

направлений может быть затруднено из-за анизотропии данной структуры. С другой стороны, в данной фазе наблюдается частичное упорядочение анионной подсистемы, что также может ограничивать движение катиона в вакансию вдоль некоторых направлений, как в случае с фазой IV.

### 5.4. Ориентационная подвижность анионов

Для выяснения связи диффузии катионов с ориентационной подвижностью анионов был проведен анализ вращения анионов. Пространственную ориентацию аниона NO<sub>3</sub><sup>-</sup> можно изучать с помощью вектора, направленного перпендикулярно плоскости, в которой расположены атомы кислорода (вектор  $n$ ) вдоль оси симметрии третьего порядка данного аниона. С другой стороны, анион может сохранять свою ориентацию в пространстве, но вращаться вокруг этой оси симметрии. Для изучения такого вращения мы используем вектор  $m$ , направленный от атома азота к одному из атомов кислорода. Этот вектор будет менять направление при поворотах аниона вокруг вектора  $n$ . Молекулярно-динамическое моделирование дает возможность рассчитать автокорреляционные функции таких векторов  $A(t) = \langle V(0) \cdot V(t) \rangle$ . Скорость затухания функции  $A(t)$  определяет время корреляции  $\tau$ , которое характеризует время “забывания” исходного направления данного вектора. Таким образом, значение  $\tau$  можно использовать как меру интенсивности (скорости) переориентации аниона. На рис. 5 представлены температурные зависимости  $\tau$ , рассчитанные для обоих векторов. При нагревании скорость переориентации анионов в среднем возрастает. При этом автокорреляционная функция вектора  $m$  характеризуется меньшими значениями  $\tau$ , что говорит о более интенсивном изменении направления этого вектора, т.е. более частыми поворотами аниона вокруг своей оси третьего порядка. Для вектора  $n$  значения  $\tau$  существенно больше, т.е. переороты аниона происходят значительно реже. Однако в фазе III наблюдается резкое уменьшение величин  $\tau$  вектора  $n$ , указывающее на то, что в этой фазе наблюдается более интенсивная переориентация анионов, чем в фазах IV и II. При этом значения  $\tau$ , для обоих векторов оказываются примерно оди-



**Рис. 5.** Зависимость времени релаксации  $\tau$  для вращательного движения анионов в нитрате рубидия от температуры. Верхняя кривая (темные символы) — для вектора  $n$ , перпендикулярного к плоскости аниона, нижняя кривая (светлые символы) — для вектора  $m$ , направленного от азота к одному из атомов кислорода. Меньшие значения  $\tau$  соответствуют более интенсивному вращению.

наковыми, что может означать хаотическое вращательное движение анионов в фазе III, в отличие от фаз IV и II, где переориентация анионов является более редкой на фоне довольно интенсивных поворотов вокруг оси симметрии аниона.

Отметим, что температурная зависимость  $\tau$  для вектора  $n$  коррелирует с поведением ионной проводимости (см. рис. 3 и 5). Это явно указывает на тесную взаимосвязь ориентационной подвижности нитратных анионов с ионной проводимостью.

Для объяснения связи ионной проводимости с ориентационной подвижностью анионов был предложен механизм “гребного колеса” [3]. Из наших данных следует, что механизм миграции катионов не сводится к простому “захвату” катиона анионом и перемещению его в вакансию. Визуализация движения ионов в наших моделях показывает весьма сложную динамическую картину. В отличие от механизма “гребного колеса”, анионы не играют активной роли в перемещении катиона. Катион получает импульс к движению от взаимодействия со всем своим окружением, а анионы, вращаясь, открывают или закрывают путь для его перемещения. Там, где вращение анионов заморожено, как в фазе IV, некоторые пути для катиона оказываются закрытыми. Если же анионы интенсивно переворачиваются, то для перемещения катиона освобождается необходимое пространство между анионами. В этом смысле механизм влияния анионов на движение катиона можно сравнивать не столько с работой гребного колеса, сколько с работой шторок, которые открываются и пропускают катион.

Однако атомарный механизм диффузии иона еще не дает полного понимания ионной проводимости. Важным фактором является возникновение дефектов. Мы показали, что энергия образования дефектов в фазе III существенно ниже, чем в фазах II и IV. В настоящий момент мы не можем сказать, что является главной причиной, приводящей к высокой проводимости фазы III — относительно низкая энергия образования дефектов или более высокая подвижность вакансий. Кроме того, остается неясным, почему ориентационное разупорядочение анионов приводит существенному уменьшению энергии образования точечных дефектов в фазе III. Все это требует дальнейших исследований. Однако можно с определенностью утверждать, что обе причины, влияющие на ионную проводимость нитрата рубидия, связаны с ориентационной разупорядоченностью анионной подсистемы, имеющей место в фазе III.

## 6. ВЫВОДЫ

Ионный перенос в ОРФ определяется не только подвижностью катионов, но может лимитироваться и процессами образования носителей заряда — точечных дефектов Френкеля или Шоттки. Показано, что в ОРФ перхлоратов щелочных металлов кристаллохимические факторы оказывают существенное влияние на механизм миграции катионов: при увеличении радиуса катиона механизм диффузии катиона постепенно меняется от классического, лимитируемого размером канала проводимости, к кооперативному, определяемому существенным влиянием реориентации анионов. Проанализированы экспериментальные данные по ионной проводимости ОРФ нитрата рубидия. Показано, что область стабильности наиболее проводящей ОРФ  $\text{RbNO}_3$ -III может быть расширена с помощью допирования анионной подрешетки малоразмерными анионами  $\text{NO}_2^-$ . Проведено компьютерное моделирование фаз IV–II нитрата рубидия методом молекулярной динамики. Оценены концентрации и энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки в ОРФ  $\text{RbNO}_3$ -III. Оказалось, что наиболее предпочтительными собственными дефектами в этой фазе являются дефекты Шоттки, при этом энергия образования этих дефектов в фазе III ниже, чем в низко- и высокотемпературных фазах IV и II. Показано, что скорость реориентации анионов в фазе III существенно выше, чем в фазах IV и II. Таким образом, явно показано, что ионная проводимость связана с ориентационной подвижностью анионов.

Работа проведена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН № 86.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парсонидж Н.Г., Стейвли Л.А. Беспорядок в кристаллах. М.: Мир, 1982. 434 с.
2. Kottas G.S., Clarke L.I., Horinek D., Michl D. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1281.
3. Lunden A. // Solid State Commun. 1988. V. 65. P. 1237.
4. Aronsson R., Jansson B., Knappe H. E. G., Lunden A., Nilsson L., Sjoblom C.-A., Torell L. M. // J. Phys. Colloque C6. Suppl. 7. 1980. V. 41. P. C. 6.
5. Kaber R., Nilsson L., Andersen N.H., Lunden A., Thomas J.O. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 1925.
6. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992. 264 с.
7. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 11. С. 381.
8. Баранов А.И. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 1065.
9. Улихин А.С., Уваров Н.Ф. // Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 676. [Ulihin A.S., Uvarov N.F. // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. P. 644.]
10. Ulihin A.S., Uvarov N.F., Mellander B.-E. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. № 1–6. P. 228.
11. Уваров Н.Ф., Хайретдинов Э.Ф., Болдырев В.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 14. С. 27.
12. Stromme K.O. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 211.
13. Ahtee M., Hewat A.W. // Phys. Stat. Solidi (a). 1980. V. 58. P. 525.
14. Pohl J., Pohl D., Adividjaja G. // Acta Cryst. 1992. V. B48. P. 160.
15. Shamsuzzoha M., Lucas B.W. // Can. J. Chem. 1988. V. 66. P. 819.
16. Brown R.N., McLaren A.C. // Acta Cryst. 1962. V. 15. № 3. P. 974.
17. Коломин Л.Г., Проценко П.И. // Изв. ВУЗ. Физика. 1968. Т. 11. № 10. С. 119.
18. Chary A.S., Reddy S.N. // Phys. Stat. Sol. (b). 1998. V. 208. P. 349.
19. Мурин А.М., Мурин И.В., Корнев Б.Ф. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 1766.
20. Bates J.B., Wang J.C., Dudney N. // Phys. Today. 1982. № 7. P. 1.
21. Уваров Н.Ф., Гоньшева И.А. // Тезисы докл. 4 Всесоюз. Урал. конф. по высокотемп. физ. химии и электрохимии. Пермь, 1985. С. 126.
22. Smith W., Forester T.R., Todorov I.T. / DL\_POLY Code, STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, UK. 2002.
23. van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., Groenhof G., Mark A.E., Berendsen H.J.C. // J. Comp. Chem. 2005. V. 26. P. 1701.
24. Tosi M.P., Fumi F.G. // J. Physics and Chemistry of Solids. 1964. V. 25. P. 45.
25. Jayaraman S., Thompson A.P., von Lilienfeld O.A., Maginn E.J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 559.