

# Молекулярно-динамическое моделирование наноструктур бромида серебра в однослойных углеродных нанотрубках

© И.Ю. Готлиб<sup>1</sup>, А.К. Иванов-Шиц<sup>2</sup>, И.В. Мурин<sup>1</sup>, А.В. Петров<sup>1</sup>, Р.М. Закалюкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: gotlib@ns.nonel.pu.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2011 г.)

Методом молекулярной динамики изучены наноструктуры, образующиеся при заполнении бромидом серебра углеродных однослойных нанотрубок различного диаметра (от 11.5 до 17.6 Å). Результаты компьютерного моделирования показывают, что в таких трубках возможно образование как нанотрубок AgBr в виде свернутых двумерных кристаллических сеток (причем могут формироваться структуры и с тригональной, и с тетрагональной координацией ионов), так и фрагментов структуры типа NaCl, свойственной объемному кристаллу AgBr. На начальном этапе заполнения в расплаве бромида серебра углеродные трубки деформируются в среднем заметно сильнее, чем в аналогичной системе с AgI. После извлечения из расплава степень деформации трубок уменьшается, и в большинстве случаев внутри них формируются нанотубулярные структуры AgBr на основе гексагональной сетки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-01039 и 11-03-00875) и Санкт-Петербургского государственного университета (НИР 12.37.135.2011 „Наноструктурирование материалов ионники твердого тела как основа для создания твердых электролитов нового поколения“).

## 1. Введение

Нанокристаллические структуры, образуемые кластерами неорганических соединений с числом атомов от нескольких десятков до нескольких тысяч — как находящимися в вакууме, так и помещенными в полости кристаллической или стеклообразной матрицы-хозяина или в нанотрубки, вызывают в последние годы значительный научный интерес [1,2]; в частности, ряд работ посвящен неорганическим наноструктурам, формирующимся в углеродных нанотрубках [3,4]. Структура и свойства (электрические, оптические и т.д.) систем, включающих одномерные (1D) нанокристаллы ионных неорганических соединений внутри углеродных нанотрубок, зависят от природы заполняющего соединения (в простейшем приближении — от стехиометрического соотношения ионов и их радиусов) и геометрии трубки, для однослойной нанотрубки (ОСНТ) — диаметра и вектора свертывания (хиральности) [3,5].

Важным дополнением к методам экспериментального изучения такого рода наноструктур (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, спектроскопия комбинационного рассеяния и т.д.) является компьютерное моделирование, прежде всего методом молекулярной динамики (МД). Этот метод позволяет рассчитывать как энергетику и структуру, так и динамические (в частности, транспортные) характеристики исследуемых систем. МД-моделирование может быть чисто классическим или же включающим квантово-химический расчет вклада меняющейся во времени элек-

тронной структуры в энергию и силы (*ab initio* МД). При условии выбора подходящего и в то же время достаточно простого приближения для расчета энергии метод МД дает возможность воспроизвести свойства систем со значительно большим количеством атомов, нежели доступно непосредственному квантово-химическому расчету [6]. Классическое МД-моделирование применялось для изучения формирования ионных неорганических нанокристаллических структур в углеродных ОСНТ и свойств образующихся нанокомпозитных систем; при этом использовались как „условные“ модельные потенциалы, так и построенные таким образом, чтобы воспроизвести свойства объемных фаз реальных веществ (KI, SrCl<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub>, PbI<sub>2</sub>) [7–11].

Наноструктуры галогенидов серебра в углеродных ОСНТ представляют интерес благодаря как физическим свойствам самих нанофаз Ag(Cl,Br,I) (в частности, возможности регулировать структуру и электропроводность в зависимости от геометрии трубки и состава смешанных галогенидов), так и их способности к восстановлению с образованием металлического серебра под воздействием света или электронов. В экспериментальных работах, посвященных чистым и смешанным галогенидам серебра в углеродных трубках, изучались прежде всего структурные характеристики нанокристаллов с использованием электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS) [12,13]. Недавно было проведено подробное исследование наноструктур AgCl, AgBr и

AgI в углеродных ОСНТ (AgCl@ОСНТ, AgBr@ОСНТ, AgI@ОСНТ) [14], где, кроме того, при помощи спектроскопии оптического поглощения и рамановской спектроскопии изучалась электронная структура этих композитных систем и были продемонстрированы электроакцепторные свойства галогенидов серебра по отношению к углеродной трубке.

Иодид серебра в углеродных ОСНТ моделировался методом МД — первоначально в [15] и затем авторами настоящей работы в [16,17]. Была рассмотрена зависимость морфологии образующихся наноструктур AgI и подвижности ионов в них от диаметра трубки [17]; модельные структуры AgI@ОСНТ сравнивались с полученными в [18] для изолированных нанокластеров иодида серебра путем минимизации энергии (также с применением достаточно простого приближения для потенциала). На основании этих работ можно сделать вывод (в рамках используемой приближенной модели), что нанокластеры AgI, содержащие несколько сот атомов, как в вакууме, так и в углеродных ОСНТ склонны к формированию нанотрубчатых структур, причем преимущественно на основе гексагональной сетки с тригональной координацией ионов. В то же время зафиксировано образование нанотрубок AgI и на основе квадратной сетки (с тетрагональной координацией ионов). Нанотрубки AgI@ОСНТ характеризуются пониженной ионной подвижностью по сравнению с объемной фазой иодида серебра, особенно в тонких трубках; температурный интервал, в котором наблюдается суперионное состояние (с заметной подвижностью ионов серебра и отсутствием ощутимой миграции ионов иода), для системы AgI@ОСНТ более узок, чем для объемной фазы  $\alpha$ -AgI.

В настоящей работе МД-моделирование применено к системе AgBr@ОСНТ. Как известно, ионный радиус брома меньше, чем иода („эффективные ионные радиусы“ по Шэннону [19] — 1.96 и 2.20 Å соответственно), и степень ковалентности связи Ag–Br ниже, чем связи Ag–I, чем обусловлены существенные различия экспериментально наблюдаемых структурных и транспортных характеристик AgBr и AgI. Так, при обычных давлениях бромид серебра не образует суперионной фазы, аналогичной  $\alpha$ -модификации AgI (термодинамически стабильной от 420 К до температуры плавления 828 К), и термодинамически стабильная твердая фаза AgBr имеет структуру NaCl, в то время как AgI при низких температурах образует кристаллы со структурой типа вюрцита (стабильная  $\beta$ -модификация) или сфалерита (метастабильная  $\gamma$ -модификация). При высоких давлениях (тысячи или десятки тысяч атмосфер) могут быть получены другие полиморфные модификации (в частности, для AgI — со структурой NaCl, для AgBr — со структурой киновари) [20]. С указанным различием в размерах ионов связывают также аномально высокую ионную проводимость, наблюдаемую в бинарной системе  $\beta$ -AgI–AgBr при определенных составах [21].

Целью настоящей работы было моделирование процессов образования наноструктур AgBr внутри углеродных ОСНТ различной толщины, определение их структурных характеристик и сравнение с результатами моделирования AgI@ОСНТ.

## 2. Описание модели

Ранее в работах по молекулярно-статическому или молекулярно-динамическому моделированию AgBr и AgBr-содержащих систем [22–29] предлагались различные приближенные модельные потенциалы. Наиболее простой аппроксимацией, в то же время позволяющей получать результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом, можно считать модельный потенциал Парринелло–Рамана–Вашишты [30] общего вида

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{H_{ij}}{r_{ij}^{n_{ij}}} - \frac{P_{ij}}{r_{ij}^4} - \frac{W_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между ионами  $i$  и  $j$ ;  $q_i, q_j$  — эффективные электростатические заряды; параметры  $H_{ij}, n_{ij}$  описывают дисперсионное отталкивание,  $W_{ij}$  — ван-дер-ваальсово притяжение,  $P_{ij}$  — поляризационное взаимодействие:  $P_{ij} = \frac{1}{2}(\alpha_i q_j^2 + \alpha_j q_i^2)$ , где  $\alpha_i, \alpha_j$  — поляризуемости ионов  $i$  и  $j$ . Для моделирования бромида серебра применялись три различных набора значений параметров  $H_{ij}, n_{ij}, W_{ij}, P_{ij}$  (см. соответственно работы [24], [26] и [29]), которые подбирались таким образом, чтобы воспроизвести свойства AgBr или AgBr-содержащих бинарных систем при температурах, близких к температуре плавления. В настоящей работе были использованы значения из [26,27], где методом МД изучались свойства суперионной фазы и расплава смешанной системы  $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ , причем для взаимодействий с участием ионов иода в этих работах использовались те же параметры (взяты в [31]), что и авторами настоящей работы в [16,17]. Значения параметров для взаимодействий Ag–Ag, Ag–Br и Br–Br приведены в табл. 1. В данной модели все  $W_{ij}$  для ионов приняты равными нулю, т. е. более короткодействующие эффекты ван-дер-ваальсова притяжения считаются пренебрежимо малыми по сравнению с вкладом поляризационных взаимодействий.

Таблица 1. Параметры модельного потенциала (1) для AgBr

$i$	$j$	$n_{ij}$	$H_{ij}, \text{eV} \cdot \text{\AA}^{n_{ij}}$	$P_{ij}, \text{eV} \cdot \text{\AA}^4$	$W_{ij}, \text{eV} \cdot \text{\AA}^6$
Ag	Ag	11	0.162348	0.0	0.0
Ag	Br	9	547.583	9.5059	0.0
Br	Br	7	2299.52	19.0121	0.0

Примечание.  $q_{\text{Ag}} = +0.5815|e|$ ,  $q_{\text{I}} = -0.5815|e|$ .

Взаимодействие ионов серебра и брома с атомами углерода описывалось потенциалом Леннарда-Джонса

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right), \quad (2)$$

значения параметров:  $\epsilon_{AgC} = 0.0335$  eV,  $\sigma_{AgC} = 2.926$  Å [15–17];  $\epsilon_{BrC} = 0.0057684$  eV,  $\sigma_{BrC} = 3.47$  Å [32].

Энергия системы атомов углерода, образующих нанотрубку, рассчитывалась с использованием потенциала Терсоффа [33]

$$U_{ij} = f_C(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})], \quad (3)$$

$$\begin{aligned} f_R(r_{ij}) &= A_{ij} \exp(-\lambda_{ij}r_{ij}), \\ f_A(r_{ij}) &= -B_{ij} \exp(-\mu_{ij}r_{ij}), \end{aligned} \quad (4)$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} \leq R_{ij}, \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \frac{\pi(r_{ij} - R_{ij})}{S_{ij} - R_{ij}}, & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij}, \\ 0, & r_{ij} \geq S_{ij}, \end{cases} \quad (5)$$

$$b_{ij} = \chi_{ij}(1 + \beta_i^n \xi_{ij}^{n_i})^{1/2n_i}, \quad \xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}),$$

$$\chi_{ii} = 1, \quad \omega_{ii} = 1, \quad \chi_{ij} = \chi_{ji}, \quad \omega_{ij} = \omega_{ji},$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2}, \quad (6)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2}, \quad \mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2},$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}, \quad B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2},$$

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2}, \quad S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2}. \quad (7)$$

Здесь  $r_{ij}$  — расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $\theta_{ijk}$  — угол между связями  $i-j$  и  $i-k$ . Значения параметров для углерода:  $A_C = 1393.6$  eV,  $B_C = 346.7$  eV,  $\lambda_C = 3.4879$  Å<sup>-1</sup>,  $\mu_C = 2.2119$  Å<sup>-1</sup>,  $\beta_C = 1.5724 \cdot 10^{-7}$ ,  $n_C = 0.72751$ ,  $c_C = 3.8049 \cdot 10^4$ ,  $d_C = 4.3484$ ,  $h_C = -0.57058$ ,  $R_C = 1.8$  Å,  $S_C = 2.1$  Å.

Для моделирования применялся программный пакет DL\_POLY [34].

### 3. Ход моделирования и обсуждение результатов

Общий алгоритм моделирования системы AgBr@ОСНТ был аналогичен примененному для AgI@ОСНТ в [16,17]. На предварительном этапе моделировался чистый бромид серебра. В кубическую ячейку МД было помещено по 4000 ионов серебра и брома ( $10 \times 10 \times 10 = 1000$  элементарных ячеек структуры каменной соли, на каждую из которых приходится четыре формульные единицы AgBr). В начальной конфигурации ионы располагались в узлах идеальной решетки типа NaCl. Применялись стандартные кубические периодические граничные условия.

Электростатический вклад в энергию рассчитывался методом суммирования по Эвальду. С использованием алгоритмов термостатирования и баростатирования Носе–Хувера система уравнивалась при нулевом давлении и температуре 1200 К, соответствующей жидкому состоянию AgBr (экспериментальная точка плавления 705 К). Длина генерируемой фазовой траектории составляла 250 ps, временной шаг —  $10^{-3}$  ps.

Затем в конфигурации, соответствующей уравновешенному расплаву, вырезалась полость (удалялись ионы серебра и брома с соблюдением электронейтральности модельной системы) в центре ячейки МД таким образом, чтобы туда можно было поместить углеродную ОСНТ требуемого диаметра  $d$  (значения  $d$  варьировались от 11.52 Å для „идеальной“ трубки с вектором свертывания (9,8) до 17.63 Å для „идеальной“ трубки (13,13)) длиной 40 Å. Систему с трубкой в полости термостатировали и баростатировали при 500 К и нулевом давлении на протяжении 300 ps. При этом трубка заполнялась ионами одновременно с застыванием расплава. Затем систему дополнительно выдерживали 400 ps при 400 К и нулевом давлении. В результате внутри ОСНТ формировалась наноструктура AgBr. Далее заполненная ОСНТ может быть „извлечена“ из расплава путем удаления всех ионов за пределами трубки при условии сохранения электронейтральности системы (число катионов должно быть равно числу анионов).

Полученные структуры AgBr внутри трубок имеют вид либо нанотрубок, либо нанокристаллов со структурой типа NaCl, либо сочетания фрагментов обоих типов. При этом углеродные ОСНТ в ряде случаев деформируются, чаще всего принимая в сечении вид „скругленного прямоугольника“, что влияет и на геометрию наноструктур AgBr в них. Для бромида серебра в сильно деформированных ОСНТ расчеты демонстрируют тенденцию к образованию фрагментов кристалла со структурой каменной соли, имеющих вид параллелепипеда с сечением  $m \times n$  кубических элементов решетки — октантов элементарной ячейки; при  $m = 1$  такой параллелепипед может рассматриваться и как предельно сплюснутая нанотрубка AgBr на основе квадратной сетки с вектором свертывания  $(n+1, n+1) - (n+1, n+1)_{sq}$  в обозначениях [9].

Для оценки влияния деформации заполняемой углеродной трубки на результат заполнения был проведен аналогичный компьютерный эксперимент, в котором моделировалась помещенная в расплав AgBr условная „жесткая“ трубка, где все атомы углерода фиксированы („заморожены“) в позициях идеальной ОСНТ с соответствующим вектором свертывания. Затем (аналогично тому, что делалось для иодида серебра в [16,17]) из заполненных таким образом трубок „извлекалась“ конфигурация ионов серебра и брома (с соблюдением условия электронейтральности системы) и пять „копий“ этой конфигурации помещались в углеродную ОСНТ с тем же вектором свертывания  $(n, m)$  длиной 200 Å. Эти трубки с AgBr далее моделировались вне расплава в

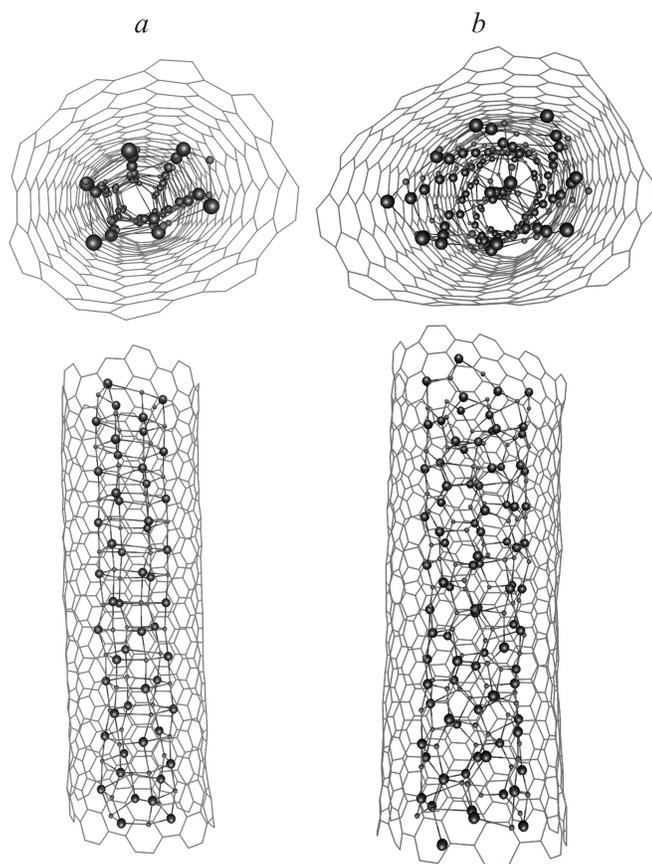
**Таблица 2.** Геометрия наноструктур AgBr, образующихся в „незамороженных“ и „замороженных“ углеродных ОСНТ с различными векторами свертывания ( $n, m$ )

$(n, m)$	$d, \text{Å}$	В „незамороженной“ трубке в расплаве	В „замороженной“ трубке в расплаве	В трубке длиной 40 Å после выдерживания вне расплава	В трубке длиной 200 Å вне расплава после „отжига“
1	2	3	4	5	6
(9,8)	11.52	„Сплюснутая“ нанотрубка (3,3) <sub>sq</sub> — искаженный фрагмент решетки типа NaCl с сечением 1×2 элемента решетки	Нанотрубка (3, 3) <sub>sq</sub>	Нанотрубка (3, 3) <sub>sq</sub> или нанотрубка (3,2) <sub>hex</sub> (в зависимости от начальной конфигурации)	Нанотрубка (3, 2) <sub>hex</sub>
(10,7)	11.57	„Сплюснутая“ нанотрубка (3, 3) <sub>sq</sub> — искаженный фрагмент решетки типа NaCl с сечением 1×2 элемента решетки	То же	Нанотрубка (3, 2) <sub>hex</sub>	Нанотрубка (3, 2) <sub>hex</sub>
(9,9)	12.19	Деформированная нанотрубка (4,3) <sub>sq</sub>	Нанотрубка (4,3) <sub>sq</sub>	Нанотрубка (3, 3) <sub>hex</sub>	Нанотрубка (3, 2) <sub>hex</sub>
(10,8)	12.21	Деформированная нанотрубка (4,4) <sub>sq</sub>	То же	То же	То же
(10,9)	12.87	То же	Нанотрубка (4,4) <sub>sq</sub>	Нанотрубка (4,4) <sub>sq</sub>	Нанотрубка (3,3) <sub>hex</sub>
(11,8)	12.92	Нанотрубка (4, 4) <sub>sq</sub>	То же	То же	То же
(10,10)	13.54	Нанотрубка (5, 4) <sub>sq</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри	Нанотрубка (5, 4) <sub>sq</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри	Нанотрубка (4, 3) <sub>hex</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри	Нанотрубка (5, 1) <sub>hex</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри
(11,9)	13.56	Деформированная нанотрубка (4, 3) <sub>hex</sub> („сплюснутая“ на одном конце, с дополнительной нитью AgBr на другом)	То же	Нанотрубка (5, 1) <sub>hex</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри	Сочетание фрагментов нанотрубок (4, 3) <sub>hex</sub> + (5, 1) <sub>hex</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри
(12,8)	13.63	„Сплюснутая“ нанотрубка (4, 4) <sub>sq</sub> — искаженный фрагмент решетки типа NaCl с сечением 1×3 элемента решетки	То же	Нанотрубка (4, 3) <sub>hex</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри	Сочетание фрагментов нанотрубок (6, 0) <sub>hex</sub> + (5, 1) <sub>hex</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри
(11,11)	14.90	Нанотрубка (5, 3) <sub>hex</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри	Нанотрубка (4, 4) <sub>hex</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри	Нанотрубка (4, 4) <sub>hex</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри	Нанотрубка (6, 1) <sub>hex</sub> с одной дополнительной нитью AgBr внутри
(12,12)	16.27	Нанотрубка (6, 3) <sub>hex</sub> с двумя (прерывистыми) дополнительными нитями AgBr внутри	Нанотрубка (6, 6) <sub>sq</sub> с тремя (прерывистыми) дополнительными нитями AgBr внутри	Нанотрубка (7, 1) <sub>hex</sub> с тремя (прерывистыми) дополнительными нитями AgBr внутри	Сочетание фрагментов нанотрубок (6, 3) <sub>hex</sub> + (7, 1) <sub>hex</sub> + (8, 0) <sub>hex</sub> с тремя (прерывистыми) дополнительными нитями AgBr внутри
(13,13)	17.63	Трубка сильно и неравномерно „сплюснута“, на одном конце искаженный фрагмент решетки типа NaCl с сечением 1×6 элементов решетки, на другом — фрагмент решетки типа NaCl с сечением 2×2 элемента решетки между двумя фрагментами нанотрубок на основе квадратной сетки	Нанотрубка (8, 1) <sub>hex</sub> с четырьмя (прерывистыми) дополнительными нитями AgBr внутри	Нанотрубка (8, 1) <sub>hex</sub> или нанотрубка (7, 3) <sub>hex</sub> с четырьмя (прерывистыми) дополнительными нитями AgBr внутри	Нанотрубка (8, 1) <sub>hex</sub> с четырьмя (прерывистыми) дополнительными нитями AgBr внутри

Примечание. Использованы обозначения Вильсона [7,9], применявшиеся для AgI в [16,17] (в [16] некоторые структуры были обозначены ошибочно; в [17] и в настоящей работе эти ошибки исправлены).

удерживающем сфероцилиндрическом поле, что может рассматриваться как приближенное описание поведения нанотрубки, когда она не изолирована, а зажата в „связке“ (bundle); они уравнивались в течение

120 ps при 820 К и затем охлаждались до 400 К. При 400 К генерировались фазовые траектории длиной не менее 400 ps. Кроме того, сами модельные трубки длиной 40 Å, заполненные в расплаве и извлеченные из

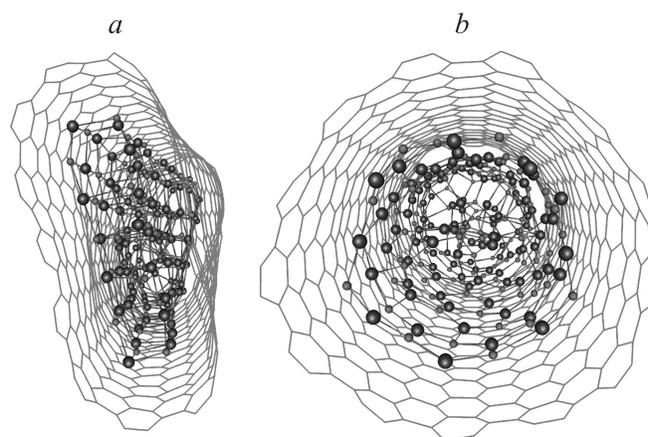


**Рис. 1.** Типичные структуры AgBr@ОСНТ, полученные при заполнении („незамороженных“) модельных трубок длиной 40 Å. Вид изнутри в направлении оси трубки и сбоку. *a* — углеродная трубка (9,8), внутри которой находится „сплюснутая“ трубка AgBr (3,3)<sub>sq</sub>, *b* — углеродная трубка (11,11), внутри которой расположена трубка AgBr (5, 3)<sub>hex</sub> с дополнительной нитью AgBr в центре. Сферы большего размера — ионы брома, меньшего — ионы серебра.

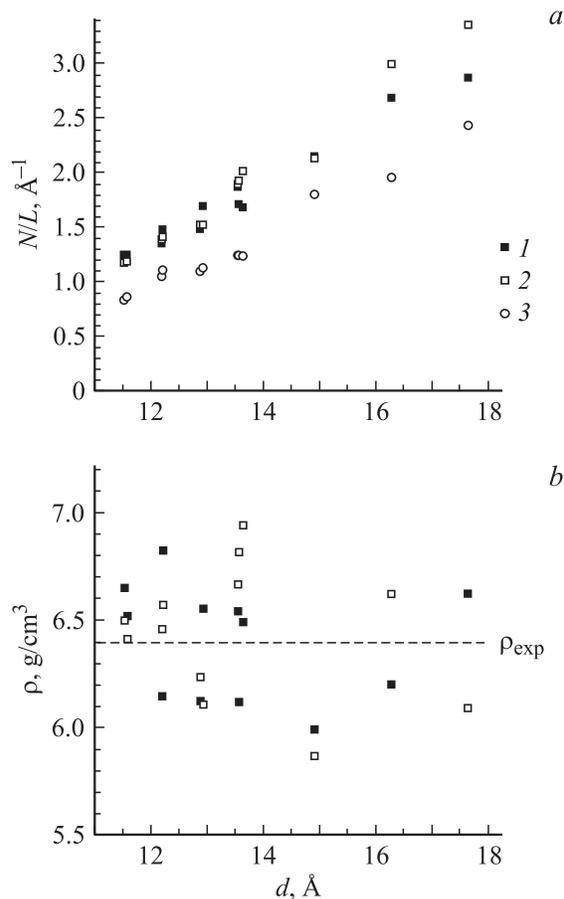
него, также выдерживались вне расплава при 400 К на протяжении 400 ps.

Время заполнения „незамороженных“ модельных углеродных ОСНТ варьирует от ~ 100 ps для наиболее тонких до 250–300 ps для наиболее толстых из рассмотренных трубок. „Замороженные“ углеродные ОСНТ, в которых образуются однослойные нанотрубки AgBr, заполняются в ходе компьютерного эксперимента не более чем за 100 ps; время заполнения „замороженных“ трубок большего диаметра может быть заметно выше — до 300 ps.

Геометрические характеристики наноструктур AgBr, образующихся в изученных модельных углеродных трубках, приведены в табл. 2. На рис. 1,2 изображены примеры таких структур. На рис. 3,*a* представлена зависимость среднего числа  $N/L$  формульных единиц AgBr (и для сравнения AgI) на единицу длины заполненной углеродной ОСНТ от ее („идеального“) диаметра  $d$  для „замороженных“ и „незамороженных“ трубок,



**Рис. 2.** Структуры AgBr@ОСНТ в модельной углеродной трубке (13,13) длиной 40 Å. *a* — вид трубки, находящейся в расплаве бромида серебра, *b* — вид извлеченной из расплава трубки после эволюции вне расплава в течение 20 ps. Обозначение ионов то же, что на рис. 1.



**Рис. 3.** Зависимость среднего числа формульных единиц AgBr на единицу длины углеродной ОСНТ  $N/L$  (*a*) и плотности AgBr внутри трубки  $\rho$  (*b*) от ее диаметра для „незамороженных“ (1) и „замороженных“ (2) трубок. 3 — данные [17] для  $N/L$  в случае AgI@ОСНТ (приведены для сравнения).  $\rho_{\text{exp}}$  — экспериментальное значение плотности кристаллического AgBr при 400 К.

на рис. 3, *b* — зависимость плотности AgBr внутри нанотрубки от  $d$ ; плотность  $\rho$  рассчитывается исходя из отношения среднего числа формульных единиц AgBr внутри трубки  $N$  к внутреннему свободному объему  $V_f$ , оцениваемому как объем той части внутреннего пространства углеродной ОСНТ, которая отстоит от ее стенок не менее чем на  $1.7 \text{ \AA}$ .

Сравнивая данные компьютерного эксперимента по заполнению углеродных нанотрубок AgI [16,17] и AgBr, можно видеть, что значения  $N/L$  для AgBr заметно выше, чем для AgI в модельных углеродных ОСНТ с тем же вектором свертывания [17]. При этом углеродные ОСНТ, заполняемые из расплава бромидом серебра с одновременной кристаллизацией, деформируются значительно сильнее, чем в аналогичной системе с AgI. Нежесткость углеродного каркаса влияет на результат заполнения, увеличивая разброс в значениях  $N/L$  для трубок с близким диаметром; сильнее всего искажается форма наиболее широких трубок, где это приводит к заметному уменьшению  $N/L$  по сравнению с „замороженными“ углеродными ОСНТ. Как для AgBr, так и для AgI зависимость  $N/L(d)$  характеризуется сдвигом вверх при появлении дополнительных нитей из ионов серебра и галогена в центральной области трубки. Отношение величины  $N/L$  для AgBr@ОСНТ в модельной „замороженной“ трубке к аналогичной величине для AgI@ОСНТ оказывается наибольшим ( $> 50\%$ ) в случае углеродных трубок (10,10), (11,9) и (12,8) (диаметр  $13.5\text{--}13.6 \text{ \AA}$ ), где бромид серебра образует нанотрубку с дополнительными ионами в центре, а иодид — однослойную, и трубки (12,12) („идеальный“ диаметр  $16.27 \text{ \AA}$ ), где AgBr образует нанотрубку с тремя (хотя и прерывистыми) дополнительными нитями ионов в центре, а AgI — с одной. При этих же значениях  $d$  в компьютерном эксперименте наблюдаются повышенные значения плотности бромида серебра внутри „замороженных“ трубок (рис. 3, *b*); для незамороженных углеродных ОСНТ эффект „утяжеления“ структуры AgBr благодаря появлению новых центральных нитей „смазывается“ деформацией.

Изложенные результаты согласуются с экспериментальными данными по плотности объемных кристаллических фаз AgBr и AgI: при комнатной температуре и атмосферном давлении молярная плотность AgBr (структура NaCl) выше, чем у AgI (с более рыхлой структурой вюрцита), на 43%, а при давлении 0.5 GPa, когда стабильные фазы AgBr и AgI обе имеют структуру NaCl, — на 18% [35]. Рассчитанные значения  $\rho$  для AgBr@ОСНТ как в „замороженных“, так и в „незамороженных“ трубках, немонотонно меняясь с ростом  $d$ , отклоняются от экспериментального значения плотности объемной фазы AgBr при 400 K  $\rho_{\text{exp}} \approx 6.39 \text{ g/cm}^3$  не более чем на 10%.

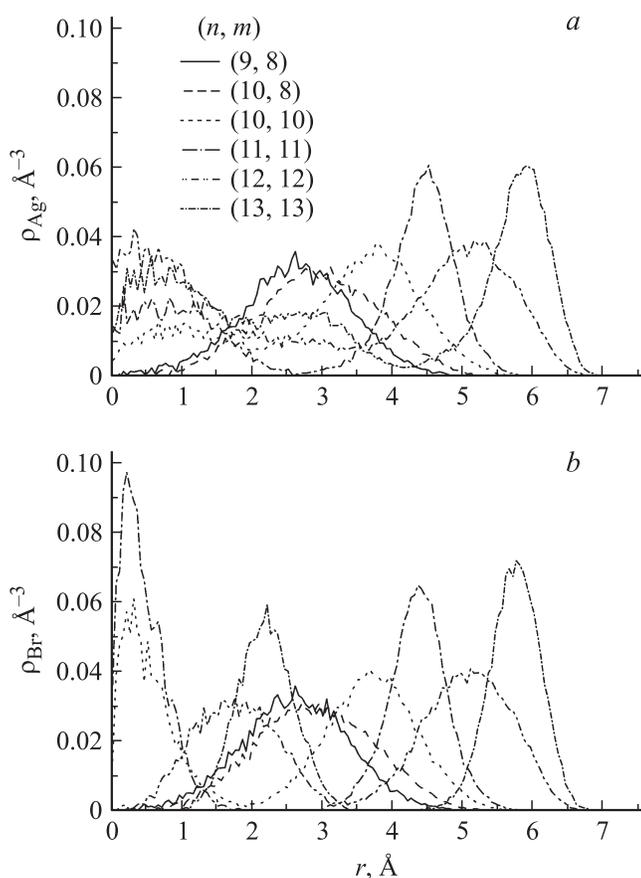
Деформация углеродных трубок, помещенных в полость внутри расплава, происходит в основном перед началом их заполнения ионами и на первой стадии процесса заполнения, когда внутри трубки еще остается

пустое пространство; за 30–50 ps на поверхности трубки, имевшей первоначально вид, близкий к правильному цилиндру, формируются хорошо видные уплощенные участки. Если заполнение углеродных ОСНТ галогенидом серебра моделируется не при 400 K, а при 1000 K, т. е. без застывания расплава, степень деформации трубок заметно меньше и близка для AgI и AgBr. При выдерживании вне расплава деформированных в расплаве модельных трубок длиной  $40 \text{ \AA}$  форма как внешнего углеродного каркаса, так и неорганического нанокластера внутри быстро (в течение 5–10 ps) „округляется“ (рис. 2). Отсюда можно сделать вывод, что основным фактором, обуславливающим деформацию, вероятно, является образование фрагментов плоской поверхности неорганической фазы у внешней поверхности трубки, взаимодействие с которыми искажает геометрию самой ОСНТ. Различие в степени деформации модельных углеродных ОСНТ в застывающем расплаве AgBr и AgI согласуется с тем, что бромид серебра, как демонстрирует компьютерный эксперимент, и в наноструктурах внутри трубок более склонен к кристаллизации в виде фрагментов, хотя бы локально приближающихся по форме к параллелепипедам, вырезанным из структуры объемной фазы типа NaC, со сравнительно плоской поверхностью. Искажение формы нанотрубок при взаимодействии с внешним (застывающим) расплавом экспериментально и теоретически изучалось на примере поведения различных металлов у поверхности углеродных трубок в [36], где было показано, что степень деформации существенно снижается при переходе от расплава, не смачивающего поверхность трубки, к смачивающему (и тем самым более склонному к образованию искривленной контактной поверхности, сохраняющей форму при застывании, в результате чего сохраняется и форма трубки).

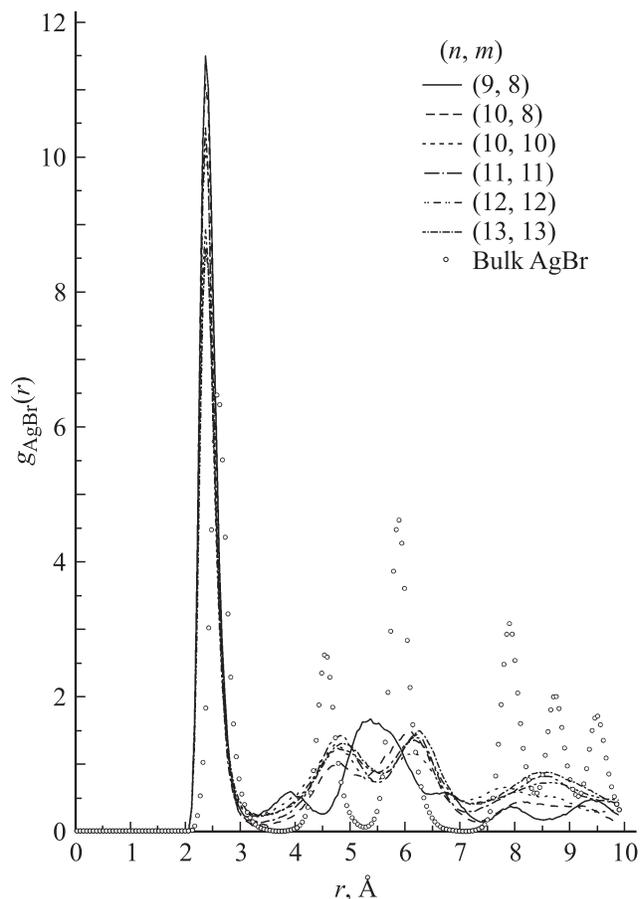
В то же время качественные различия между структурами AgI и AgBr, формирующимися в углеродных ОСНТ, не так значительны, как для объемных фаз. Иодид серебра способен в этих условиях к образованию нанотрубок на основе квадратной сетки с тетрагональной координацией ионов [16,17], в то время как в ходе нашего компьютерного эксперимента была получена структура AgBr@ОСНТ в углеродных трубках (11,9), (11,11) и (12,12) длиной  $40 \text{ \AA}$  в застывающем расплаве, в которых AgBr у внутренней поверхности заполненной углеродной ОСНТ образует нанотрубку на основе гексагональной сетки (с тригональной координацией ионов). При „отжиге“ же в изолированных трубках длиной  $200 \text{ \AA}$  все рассмотренные нами наноструктуры AgBr@ОСНТ перестроились с переходом к гексагональной сетке. Аналогичная эволюция наблюдалась в большинстве трубок длиной  $40 \text{ \AA}$  при выдерживании их при 400 K вне расплава — кроме углеродных ОСНТ (10,9) и (11,8), а также (9,8) при одной из двух взятых начальных конфигураций. Следует отметить, что и в углеродной трубке (9,8) длиной  $200 \text{ \AA}$  многие шестиугольники в  $(3, 2)_{\text{hex}}$ -структуре AgBr заметно искажены — „сжаты“

таким образом, что одна из длинных диагоналей короче двух других. Это можно рассматривать как „отголосок“ тетрагональной структуры. В последнем случае перестройка структуры бромида серебра в трубке в основном происходила на протяжении первых  $\sim 10$  ps, т.е. занимала примерно столько же времени, сколько и релаксация углеродного каркаса. Таким образом, есть основания полагать, что характер взаимодействия углеродной трубки с окружением влияет не только на геометрию самой трубки, но и на морфологию образующихся в ней наноструктур. При этом в отсутствие деформирующего воздействия со стороны окружающей неорганической фазы нанотубулярные структуры AgBr в углеродных ОСНТ, в особенности структуры на основе гексагональной сетки, стабилизируются по сравнению с малыми фрагментами объемного кристалла с плоскими поверхностями.

На рис. 4 приведены радиальные профили средней плотности для ионов серебра и брома  $\rho_{\text{Ag}}(r)$  и  $\rho_{\text{Br}}(r)$  в некоторых углеродных ОСНТ длиной  $200 \text{ \AA}$ , а на рис. 5 — радиальные функции распределения Ag–Br. Сравнение профилей плотности с результатами [16,17] для AgI показывает, что закономерности распределения ионов в AgBr@ОСНТ и AgI@ОСНТ в целом схожи, с



**Рис. 4.** Профили плотности ионов серебра (а) и брома (б) в зависимости от расстояния от оси трубки  $r$  в углеродных ОСНТ длиной  $200 \text{ \AA}$  ( $(n, m)$  — вектор свертывания) при  $400 \text{ K}$ .



**Рис. 5.** Радиальные функции распределения для корреляций Ag–Br  $g_{\text{AgBr}}(r)$  в углеродных ОСНТ длиной  $200 \text{ \AA}$  ( $(n, m)$  — вектор свертывания) при  $400 \text{ K}$ . Показана также  $g_{\text{AgBr}}(r)$ , рассчитанная для объемного кристалла AgBr.

поправкой на то, что в случае AgBr ионы в центральной части трубки (выстраивающиеся, как правило, в дополнительную нить из анионов и катионов) появляются в заметном количестве уже в углеродной ОСНТ (10,10) ( $d = 13.54 \text{ \AA}$ ), а в случае AgI — лишь в углеродной ОСНТ (11,11) ( $d = 14.90 \text{ \AA}$ ).

Как и в системе AgI@ОСНТ, профили  $\rho_{\text{Ag}}(r)$  и  $\rho_{\text{Br}}(r)$  в периферийной области трубки обнаруживают хорошо выраженный максимум, соответствующий „приповерхностной“ (в тонких трубках — однослойной) нанотрубке AgBr. При этом если в AgI@ОСНТ плотность катионов имеет максимум при значениях  $r$ , как правило, на  $\sim 0.25 \text{ \AA}$  больших, чем плотность анионов (например, в углеродной трубке (10,10) эти значения составляют  $3.75$  и  $3.5 \text{ \AA}$  соответственно), то в AgBr@ОСНТ положение максимумов  $\rho_{\text{Ag}}(r)$  и  $\rho_{\text{Br}}(r)$  практически совпадает, что согласуется с различием эффективных радиусов ионов  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$ .

В трубках с одной дополнительной нитью ионов в центре ((11,11) для AgI@ОСНТ, (10,10) и (11,11) для AgBr@ОСНТ) распределение анионов в центральной области характеризуется резким пиком при малых  $r$ ,

в то время как распределение „центральных“ катионов заметно более равномерно в  $\text{AgBr}@OСНТ$ , нежели в  $\text{AgI}@OСНТ$ . В углеродных трубках (12,12) и (13,13) с  $\text{AgBr}$ , где появляются дополнительные нити ионов, профиль  $\rho_{\text{Br}}(r)$  характеризуется двумя хорошо выраженными максимумами (1.8–1.9 и 5.1–5.2 Å в  $OСНТ$  (12,12), 2.15–2.25 и 5.75–5.85 Å в  $OСНТ$  (13,13) — вторые значения отвечают „приповерхностной“ нанотрубке), а на профиле  $\rho_{\text{Ag}}(r)$  помимо „приповерхностного“ максимума видны заметно повышенная плотность катионов при малых  $r$  и дополнительный слабо выраженный максимум при 2.5–3 Å.

У радиальных функций распределения  $g_{\text{AgBr}}(r)$  в нанотрубках первый максимум несколько сдвинут в сторону меньших  $r$  по сравнению с объемной фазой бромида серебра (2.4–2.45 Å в  $\text{AgBr}@OСНТ$ , 2.6–2.65 Å в модельном объемном кристалле), т.е. имеет место сжатие структуры в нанотрубке (подтверждаемое и экспериментальными данными [14]). При более высоких значениях  $r$  поведение функции  $g_{\text{AgBr}}(r)$  в  $\text{AgBr}@OСНТ$  сильно отличается от ее поведения в объемной фазе, что неудивительно при таком различии структур. В трубках  $\text{AgBr}$  на основе гексагональной сетки  $g_{\text{AgBr}}(r)$  имеет максимум при 4.8–4.9 Å, отвечающий длинной диагонали шестиугольника сетки, аналогично тому, что наблюдалось для нанотрубок  $\text{AgI}@OСНТ$  [17], где наличие такого максимума отличало структуры на основе гексагональной сетки от „тетрагональных“. Исключение составляет  $\text{AgBr}$  в углеродной  $OСНТ$  (9,8), где в результате искажения шестиугольников у  $g_{\text{AgBr}}(r)$  появляется два максимума — при 3.9 Å и (заметно более высокий) при 5.3–5.4 Å, отвечающие меньшей и двум большим длинным диагоналям шестиугольника соответственно.

#### 4. Заключение

В ходе моделирования воспроизведены наноструктуры бромида серебра в углеродных  $OСНТ$ , которые могут иметь вид как нанотрубок на основе квадратной или гексагональной сетки (в углеродных трубках диаметром более 13.5 Å — с дополнительными нитями  $\text{AgBr}$  в центральной части трубки), так и фрагментов объемной структуры типа  $\text{NaCl}$ ; возможны и переходные морфологии. Образование фрагментов структуры объемного кубического кристалла, как правило, связано с заметной деформацией углеродной трубки в расплаве. В изолированных от внешнего расплава трубках бромид серебра перестраивается в нанотубулярные структуры, в большинстве случаев — на основе гексагональной сетки.

Результаты МД-моделирования согласуются с экспериментальными данными [14], подтверждающими возможность образования гексагональных нанокристаллических структур  $\text{AgBr}$  внутри углеродных нанотрубок. В то же время, как отмечалось в [17], данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения свидетельствуют в пользу предположения о

формировании в углеродных  $OСНТ$  диаметра 13–14 Å наноструктур  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  в виде фрагментов объемной структуры типа вюрцита, в то время как при МД-моделировании и в углеродных трубках, и в вакууме (для иодида серебра [18]), как правило, воспроизводятся „классические“ нанотубулярные структуры на основе гексагональной сетки. Дальнейшие экспериментальные исследования в сочетании с компьютерным моделированием на основе усовершенствованных модельных потенциалов, вероятно, были бы целесообразны для более точного установления структуры нанокластеров галогенидов серебра.

Сходство нанотубулярных структур бромида и иодида серебра позволяет предположить, что в нанотрубках  $\text{AgBr}$  при определенных температурах возможна высокая подвижность ионов серебра во внутреннем „канале“, аналогичная наблюдавшейся в компьютерном эксперименте для  $\text{AgI}@OСНТ$  [17], — в противоположность непроводящей объемной фазе со структурой  $\text{NaCl}$ . Поэтому системы  $\text{AgBr}@OСНТ$  и особенно твердые растворы  $\text{AgI}-\text{AgBr}$  в нанотрубках ( $\text{Ag(I,Br)}@OСНТ$ ) заслуживают дальнейшего изучения в качестве возможных суперионных нанофаз.

#### Список литературы

- [1] The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications / Eds C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham. Wiley-VCH, Weinheim (2004). 761 p.
- [2] R. Tenne, M. Remškar, A. Enyashin, G. Seifert. In: Carbon nanotubes. Advanced topics in the synthesis, structure, Properties and applications / Eds A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2008). P. 631.
- [3] А.А. Елисеев, М.В. Харламова, М.В. Чернышева, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков, А.С. Кумсков, Н.А. Киселев. Успехи химии **78**, 901 (2009).
- [4] H. Chu, L. Wei, R. Cui, J. Wang, Y. Li. Coord. Chem. Rev. **254**, 1117 (2010).
- [5] J. Sloan, A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, M.L.H. Green. Chem. Commun. **13**, 1319 (2002).
- [6] A. Nakano, M.E. Bachlechner, R.K. Kalia, F. Lidorikis, P. Vashishta, G.Z. Voyiadjis, T.J. Campbell, S. Ogata, F. Shimojo. Comp. Sci. Eng. **3**, 56 (2001).
- [7] M. Wilson. Nano Lett. **4**, 299 (2004).
- [8] M. Wilson, S. Friedrichs. Acta Cryst. A **62**, 287 (2006).
- [9] M Wilson. Faraday Discuss. **134**, 283 (2007).
- [10] C.L. Bishop, M. Wilson. J. Phys.: Cond. Matter. **21**, 115 301 (2009).
- [11] A.N. Enyashin, R. Kreizman, G. Seifert. J. Phys. Chem. C **113**, 13 664 (2009).
- [12] J. Sloan, D.M. Wright, Hee-Gweon Woo, S. Bailey, G. Brown, A.P.E. York, K.S. Coleman, J.L. Hutchison, M.L.H. Green. Chem. Commun. **8**, 699 (1999).
- [13] J. Sloan, M. Terrones, S. Nufer, S. Friedrichs, S.R. Bailey, Hee-Gweon Woo, M. Rühle, J.L. Hutchison, M.L.H. Green. J. Am. Chem. Soc. **124**, 2116 (2002).

- [14] A.A. Eliseev, L.V. Yashina, M.M. Brzhezinskaya, M.V. Chernysheva, M.V. Kharlamova, N.I. Verbitsky, A.V. Lukashin, N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, R.M. Zakalyukin, J.L. Hutchison, B. Freitag, A.S. Vinogradov. *Carbon* **48**, 2708 (2010).
- [15] M. Baldoni, S. Leoni, A. Sgamellotti, G. Seifert, F. Mercuri. *Small* **3**, 1730 (2007).
- [16] И.Ю. Готлиб, А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин, А.В. Петров, Р.М. Закалюкин. *Неорган. материалы* **46**, 1509 (2010).
- [17] I. Yu. Gotlib, A.K. Ivanov-Schitz, I.V. Murin, A.V. Petrov, R.M. Zakalyukin. *Solid State Ion.* In press (2010).
- [18] A. Wootton, P. Harrowell. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8412 (2004).
- [19] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [20] R.N. Schock, J.C. Jamieson. *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1527 (1969).
- [21] K. Shahi, J.B. Wagner, Jr. *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1713 (1982).
- [22] P.W. Jacobs, J. Corish, B.A. Devlin. *Photographic Sci. Eng.* **26**, 50 (1982).
- [23] D.C. Gupta, R.K. Singh. *Phys. Rev. B* **43**, 11 185 (1991).
- [24] Ç. Tasseven, J. Trullàs, O. Alcaraz, M. Silbert, A. Giró. *J. Chem. Phys.* **106**, 7286 (1997).
- [25] A.K. Ivanov-Schitz, G.N. Mazo, E.S. Povolotskaya, S.N. Savvin. *Solid State Ion.* **173**, 103 (2004).
- [26] S. Matsunaga. *Solid State Ion.* **176**, 1929 (2005).
- [27] S. Matsunaga. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3459 (2007).
- [28] S. Matsunaga. *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **178**, 113 (2009).
- [29] S. Matsunaga. *J. Phys.: Conf. Ser.* **144**, 012 011 (2009).
- [30] M. Parrinello, A. Rahman, P. Vashishta. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1073 (1983).
- [31] F. Shimojo, M. Kobayashi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3725 (1991).
- [32] C. Yang, X. Zhu, X. Lu, X. Feng. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **896**, 6 (2009).
- [33] J. Tersoff. *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [34] W. Smith. The DL\_POLY molecular simulation package. [http://www.cse.clrc.ac.uk/msi/software/DL\\_POLY/](http://www.cse.clrc.ac.uk/msi/software/DL_POLY/).
- [35] S.N. Vaidya, G.C. Kennedy. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 951 (1971).
- [36] J.J. Cha, M. Weyland, J.-F. Briere, I.P. Daykov, T.A. Arias, D.A. Muller. *Nano Lett.* **7**, 3770 (2007).