

Молекулярно-динамическое моделирование наноструктур SnF₂ во внутренних каналах однослойных углеродных нанотрубок

© И.Ю. Готлиб¹, А.К. Иванов-Шиц², И.В. Мурин¹, А.В. Петров¹, Г.А. Романцов¹, Р.М. Закалюкин²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 27 января 2014 г.)

Проведено молекулярно-динамическое моделирование наноструктур твердого фторида олова (II), формирующихся во внутренних каналах однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ). Используются два типа модельных потенциалов — без учета и с учетом эффекта поляризации ионов. При использовании потенциала, принимающего во внимание поляризацию, в модельных углеродных нанотрубках (9,8) и (10,10) воспроизводится упорядоченная структура SnF₂@ОСУНТ, причем в ОСУНТ (10,10) — в виде внутренней нанотрубки SnF₂; в то же время структура SnF₂@ОСУНТ (11,11) оказывается заметно разупорядоченной (стеклообразной). При нагревании модельной системы SnF₂@ОСУНТ выявлено суперионное состояние, характеризующееся заметной подвижностью ионов фтора при практическом отсутствии миграции ионов олова. Используемые модельные потенциалы не учитывают ковалентный характер связывания Sn–F и специфические взаимодействия неподеленной электронной пары иона Sn²⁺, что не позволяет в полной мере воспроизвести свойства SnF₂ при обычных давлениях; в то же время при учете поляризации ионов возможно воспроизведение определенных характеристик существующей при высоких давлениях модификации SnF₂.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00875) и Санкт-Петербургского государственного университета (НИР № 12.37.135.2011).

1. Введение

Углеродные нанотрубки, как однослойные, так и включающие два углеродных слоя и более, с начала 90-х гг. стали объектами всестороннего экспериментального и теоретического изучения [1–5]. При этом особый научный и практический интерес представляют свойства композитов, содержащих, помимо нанотрубок, другие компоненты, которые могут как окружать трубку, так и заполнять ее внутренний канал, что приводит, как правило, к модификации свойств, составляющих систему наноструктурированных фаз. В частности, структурные, транспортные и иные характеристики ионных неорганических твердых фаз, внедренных внутрь углеродных нанотрубок, могут обнаруживать заметные отличия от объемной фазы [6–10]. Тем самым открываются широкие возможности для создания нанокомпозитных материалов с варьируемыми и контролируемыми свойствами.

Фториды металлов II и IV групп в степени окисления +2 (CaF₂, SrF₂, BaF₂, SnF₂, PbF₂) известны в качестве суперионных проводников, обладающих значительной ионной проводимостью по ионам фтора в широком интервале температур ниже точки плавления. При этом фториды щелочноземельных металлов обнаруживают заметную ионную проводимость лишь при высоких температурах (суперионный переход, определяемый по максимуму теплоемкости при нагревании, наблюдается в CaF₂ и SrF₂ при 1370–1380 К, в BaF₂ — при 1245 К; электр-

проводность в области перехода составляет несколько десятых $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [11], что соответствует коэффициенту диффузии ионов фтора порядка $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), в то время как изоструктурная им (флюоритоподобная) β -модификация фторида свинца (II) претерпевает переход в суперионное состояние уже при 710 К (температура плавления β -PbF₂ 1128 К) [12,13]. Возможным объяснением этого могут служить эффекты, связанные с высокой поляризуемостью ионов свинца [14]. Фторид олова (II) существенно отличается от перечисленных соединений по ряду характеристик. Это сравнительно легкоплавкое вещество (температура плавления 488 К), в твердом состоянии существующее в виде трех полиморфных модификаций (α -, β - и γ -SnF₂, принадлежащие соответственно к моноклинной, орторомбической и тетрагональной сингонии; при нагревании наблюдается переход $\alpha \rightarrow \gamma$ при 423 К, при охлаждении γ -фаза переходит в β -фазу при 339 К); при низких температурах проводимость SnF₂ (порядка $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при приближении к переходу) обусловлена в основном миграцией анионов, но выше 440 К преобладает электронная составляющая — дифторид олова выступает в качестве полупроводника n -типа [15–23]. Ряд смешанных фторидов на основе SnF₂ представляют собой анионпроводящие твердые электролиты [22]; в частности, высокой фтор-ионной проводимостью при достаточно низких температурах (уже при 450–470 К — порядка $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) отличается тетрафторостаннат (II) свинца (II) PbSnF₄ [22,24–27]. Эти особенности

SnF₂ и смешанных фторидов с его участием, вероятно, отражают особый характер химического связывания в них: двухвалентное олово, помимо высокой поляризуемости ионов, склонно к образованию ковалентных связей Sn–F [22,28].

Для ряда неорганических галогенидов были синтезированы композиты — продукты внедрения соответствующего вещества во внутренние каналы углеродных нанотрубок; экспериментально изучались их кристаллохимические свойства, электронные характеристики, отражающие взаимодействие заполнителя с трубкой, термическая стабильность [7–10, 29–31]. Недавно внутри однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) были получены наноструктуры (одномерные кристаллы) SnF₂ (SnF₂@ОСУНТ) [32–34]. Кристаллохимический анализ SnF₂@ОСУНТ [34] был использован для уточнения представлений о структуре фторида олова (II).

В то же время экспериментальных данных по подвижности ионов в неорганических ионных фазах внутри углеродных нанотрубок пока явно недостаточно.

Важным дополнительным источником информации о свойствах такого рода систем может служить компьютерное моделирование, включая классическую „атомистическую“ молекулярную динамику (МД) [35–41]. В предыдущих публикациях авторов настоящей работы [42–44] были приведены результаты молекулярно-динамического моделирования наноструктур иодида и бромида серебра и твердых растворов AgI_{1-x}Br_x внутри ОСУНТ. Выяснено, что в этих модельных системах в достаточно узких ОСУНТ образуются упорядоченные нанотубулярные структуры AgI_{1-x}Br_x, а в более широких — „нанопроволоки“ с менее регулярным расположением ионов, причем во всех случаях в температурном интервале примерно 150 К до плавления в заполненном внутреннем канале трубки наблюдается заметная проводимость по ионам серебра на фоне малоподвижных анионов галогена. В то же время сопоставление результатов моделирования с доступными экспериментальными данными (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) приводит к выводу о необходимости совершенствования модельных потенциалов.

В настоящей работе нами предпринята попытка изучения системы SnF₂@ОСУНТ методом МД с использованием доступных в литературе модельных потенциалов. Целью работы было, в частности, прояснение возможности высокой проводимости по ионам фтора при сравнительно стабильной подрешетке ионов олова в модельных системах при температурах, предшествующих плавлению. С учетом указанных выше особенностей межионного взаимодействия во фториде олова (II) можно было предположить, что модели, основанные на приближении „жестких ионов“, будут, вероятнее всего, мало пригодны для описания свойств SnF₂ и могут представлять в основном иллюстративную ценность. В связи с этим особое внимание было уделено моделированию с учетом поляризации ионов.

2. Используемые модели и методика моделирования

В качестве первого грубого приближения для моделирования SnF₂@ОСУНТ был использован приближенный парно-аддитивный потенциал UFF (Universal Force Field), разработанный на основании расчетов свойств органических и элементоорганических соединений [45] (и применявшийся также к комплексам некоторых металлов с органическими лигандами [46]). Взаимодействия атомов или ионов в моделируемой системе при этом описывались суммой кулоновского и леннард-джонсовского потенциалов

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right). \quad (1)$$

Кроме того, в выражение для энергии модельной системы входят энергии деформационных и валентных колебаний самой ОСУНТ.

Значения параметров UFF были взяты из [45], за исключением величин (эффективных) зарядов ионов олова и фтора, которые были получены путем квантовохимических расчетов [47] и составляли: $Z_{\text{Sn}} = +1.77$; $Z_{\text{F}} = -0.885$.

Вторая использованная в ходе настоящей работы модель основана на потенциале, предложенном Кастильоне с соавторами [27] для моделирования PbSnF₄. Эта модель, приближенно учитывающая эффекты, обусловленные поляризацией ионов, представляет взаимодействия Sn–Sn, Sn–F, F–F в виде

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{B_{ij} \exp(-a_{ij} r_{ij})}{r_{ij}} + B'_{ij} \exp(-a'_{ij} r_{ij}^2) + \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} - \sum_{n=6,8} \frac{C_{n,ij}}{r_{ij}^n} (f_{ij}(r_{ij}))^n, \quad (2)$$

$$f_{ij}(r) = 1 - c_{ij} \left(\sum_{k=0}^4 \frac{(b_{ij} r)^k}{k!} \right) \exp(-b_{ij} r)$$

Параметры модели были взяты из [27]. При этом взаимодействия Sn–C, F–C описывались при помощи леннард-джонсовского потенциала с параметрами UFF, а энергия самой углеродной нанотрубки (аналогично [42–44]) вычислялась с использованием модельного потенциала Терсоффа [48].

На систему налагался сдерживающий потенциал в виде отталкивающей цилиндрической стенки вокруг ОСУНТ и плоских стенок с торцов трубки.

Начальная конфигурация SnF₂@ОСУНТ строилась путем размещения ионов олова и фтора внутри ОСУНТ случайным образом, но с учетом следующих ограничений: 1) расстояние между двумя ионами не должно превышать 2 Å; 2) расстояние между ионом и атомом углерода не должно превышать 3 Å; 3) общее количество размещаемых ионов не должно превышать $n_0 V_0$, где $n_0 = 0.05464 \text{ Å}^{-3}$ — число ионов в единице объема

для γ -SnF₂ при 488 К, рассчитанное по полиномиальной аппроксимации [17], V_0 — объем цилиндра длиной, соответствующей длине ОСУНТ, и радиусом, меньшим радиуса ОСУНТ на 3 Å; 4) система должна быть электронейтральна. Затем эта конфигурация уравнивалась при температуре выше температуры плавления (когда ионы обоих сортов обнаруживают заметную подвижность), после чего изучалось ее поведение при охлаждении и последующем нагревании.

3. Результаты расчетов

1. Модельный потенциал UFF. В качестве первого приближения для моделирования SnF₂ в углеродных нанотрубках применялся потенциал UFF. При этом использовались значения эффективных зарядов на ионах олова и фтора, полученные в результате квантовохимических расчетов для SnF₂ (см. выше). Изучались системы SnF₂@ОСУНТ с различной хиральностью углеродной нанотрубки: (9,7), (9,8), (9,9), (10,7), (10,8), (10,9), (10,10), (11,7), (11,8), (11,9), (11,10), (11,11). ОСУНТ длиной 200 Å случайным образом заполнялась ионами олова и фтора в стехиометрическом соотношении и, по достижении температуры плавления подрешетки ионов фтора, выдерживалась в течение 500 ps. Ионы олова при этом совершали лишь колебательные движения с малой амплитудой, тогда как подвижность ионов фтора, особенно в направлении вдоль оси трубки, была значительна. С увеличением диаметра нанотрубки рассчитанные значения коэффициента диффузии ионов фтора D растут (при температуре, непосредственно предшествующей началу заметной миграции ионов олова, т. е. плавлению наноагрегата SnF₂ в целом, эта величина составляла приблизительно $2 \cdot 10^{-9}$ м²/с в трубке (9,7) и $9 \cdot 10^{-9}$ м²/с в трубке (11,11)).

Однако многие характеристики модельной системы, рассчитанные с использованием потенциала UFF, существенно расходятся с известными из эксперимента свойствами SnF₂. Так, в расчетах не наблюдалось какого-либо упорядочения ионов олова и фтора в виде регулярной кристаллохимической структуры. Внутри нанотрубки наблюдались концентрические цилиндрические слои ионов одного типа — олова или фтора („слой“ у центральной оси трубки фактически представлял собой нить катионов или анионов), но в пределах каждого из слоев ионы располагались практически хаотично. В сравнительно более узких трубках формировалась структура, включавшая внешний слой из ионов фтора, внутренний — из ионов олова и центральную нить из ионов фтора; с ростом диаметра трубки на месте этой центральной цепочки анионов появлялась нить катионов, окруженная цилиндром из анионов (рис. 1).

Следует также отметить, что температуры плавления подрешеток ионов фтора и олова в исследуемых системах, найденные с использованием потенциала UFF, оказываются значительно выше реальных темпе-

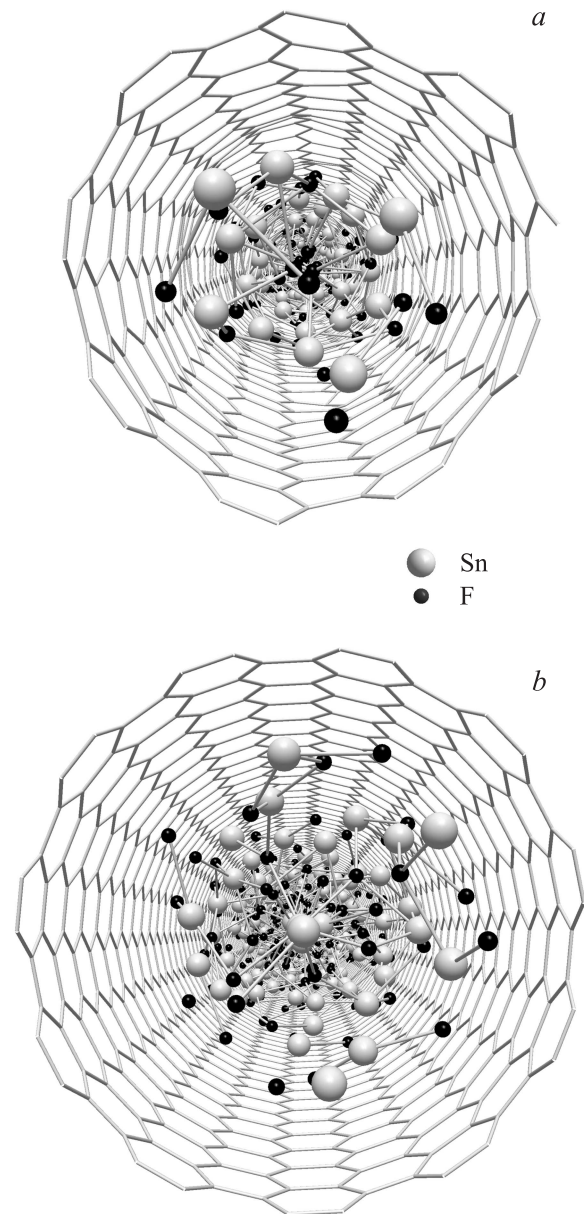


Рис. 1. Модельные конфигурации SnF₂@ОСУНТ (потенциал UFF): SnF₂@ОСУНТ(9,8) (а) и SnF₂@ОСУНТ(11,11) (б).

ратур соответствующих переходов: заметная миграция ионов фтора наблюдается в ходе моделирования лишь при $T \geq 2500$ К, ионов олова — при $T \geq 3500$ К. Указанные обстоятельства побудили нас перейти к моделированию SnF₂@ОСУНТ с использованием более тщательно разработанного потенциала, учитывающего, в частности, эффекты, связанные с поляризацией ионов.

2. Модельный потенциал Кастильоне и др. С использованием этого более сложного приближения моделировались наноструктуры SnF₂@ОСУНТ в углеродных нанотрубках (9,8) (диаметр 11.52 Å), (10,10) (диаметр 13.54 Å) и (11,11) (диаметр 14.90 Å), а также, для сравнения, объемная фаза SnF₂.

Доли атомов олова и фтора с различными значениями координационных чисел в первой координационной сфере при 150 К по результатам моделирования с применением потенциала Кастильоне и др. (приведены доли ≥ 0.01)

n	Доля атомов Sn с n атомами F в первой координационной сфере			Доля атомов F с n атомами Sn в первой координационной сфере		
	SnF ₂ @ОСУНТ (9,8)	SnF ₂ @ОСУНТ (10,10)	SnF ₂ @ОСУНТ (11,11)	SnF ₂ @ОСУНТ (9,8)	SnF ₂ @ОСУНТ (10,10)	SnF ₂ @ОСУНТ (11,11)
0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0.21	0.22	0.20
3	0	0	0	0.62	0.57	0.48
4	0	0	0	0.15	0.21	0.31
5	0.26	0.05	0.17	0.01	0	0.01
6	0.53	0.91	0.53	0	0	0
7	0.21	0.04	0.20	0	0	0
8	0	0	0.085	0	0	0
9	0	0	0.015	0	0	0

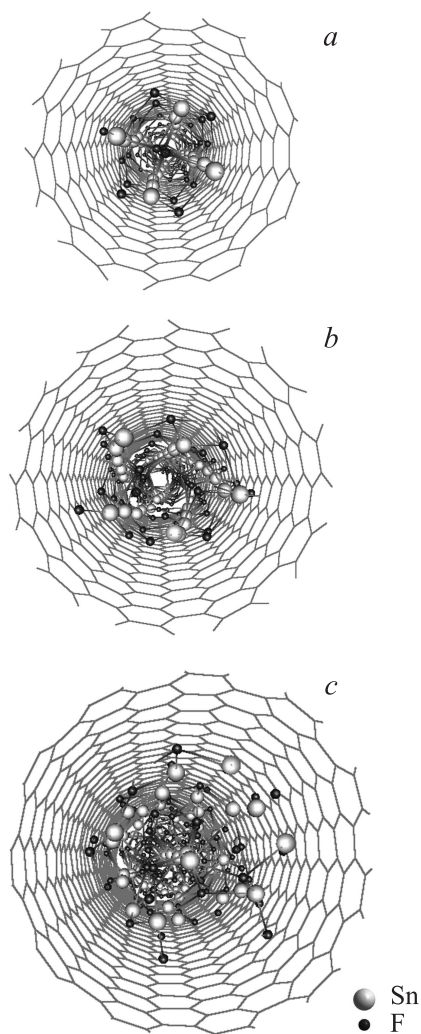


Рис. 2. Модельные конфигурации SnF₂@ОСУНТ (потенциал Кастильоне и др.) при 150 К: SnF₂@ОСУНТ(9,8) (a), SnF₂@ОСУНТ(10,10) (b) и SnF₂@ОСУНТ(11,11) (c).

Модельные структуры SnF₂ в нанотрубках, стабилизировавшиеся после охлаждения до 150 К, показаны на рис. 2.

На рис. 3 представлены рассчитанные ион-ионные радиальные парные корреляционные функции (РПКФ), на рис. 4 — радиальные профили плотности ионов.

В таблице приведено найденное по результатам компьютерного моделирования распределение по координационным числам в первой координационной сфере (образованной ионами противоположного знака) для ионов олова и фтора в этих наноструктурах.

Можно видеть, что, согласно результатам моделирования, в ОСУНТ (9,8) формируется нанопроволока фторида олова (II) с явной кристаллической упорядоченностью, а в ОСУНТ (10,10) — хиральная нанотубулярная регулярная структура SnF₂ (сжатый с боков и перекрученный цилиндр). В этих системах при низких температурах РПКФ (в особенности функции распределения, относящиеся к более крупным и менее подвижным ионам олова: Sn–Sn и Sn–F) обнаруживают (рис. 3) типичный для кристаллически упорядоченных фаз вид с большим количеством максимумов и минимумов; при повышении температуры ход этих функций становится более плавным. В то же время в системе SnF₂@ОСУНТ(11,11) признаки кристаллического порядка почти не прослеживаются и при низкой температуре (150 К).

В структурах SnF₂@ОСУНТ, обнаруживающих кристаллическую упорядоченность, ионы олова образуют стабильные цепи (4 цепи в трубке для структуры SnF₂@ОСУНТ(9,8) и 5 цепей в трубке для структуры SnF₂@ОСУНТ(10,10)), расположенные вблизи внутренней поверхности ОСУНТ. В нанопроволоке SnF₂@ОСУНТ(9,8) имеется цепь ионов фтора в центре трубки; в нанотубулярной структуре SnF₂@ОСУНТ(10,10) центральная часть трубки в основ-

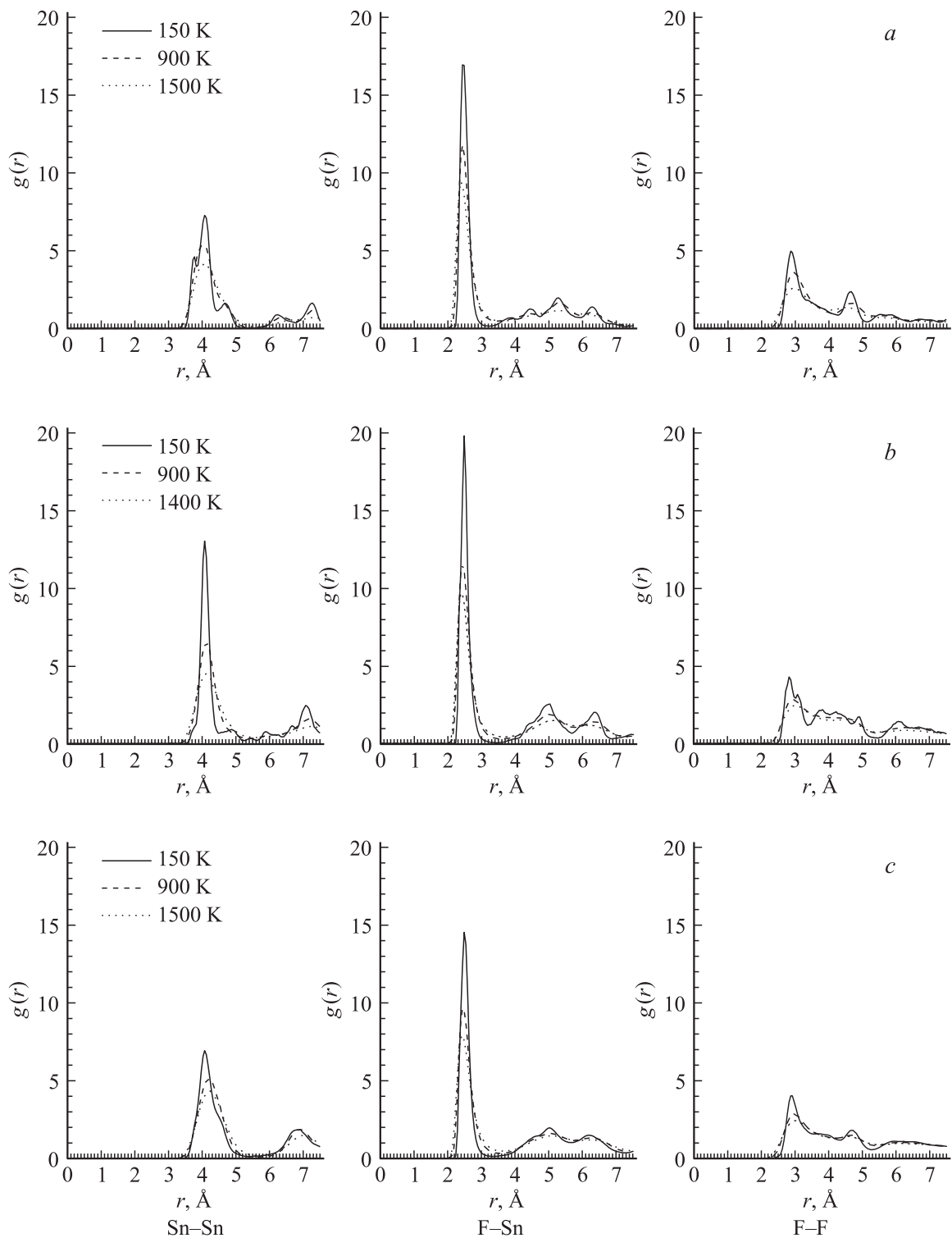


Рис. 3. Ион-ионные РПКФ в $\text{SnF}_2@OCUHT$ (потенциал Кастильоне и др.): $\text{SnF}_2@OCUHT(9,8)$ (a), $\text{SnF}_2@OCUHT(10,10)$ (b) и $\text{SnF}_2@OCUHT(11,11)$ (c).

ном свободна. В структуре $\text{SnF}_2@OCUHT(11,11)$ ионы олова дополнительно сосредоточены у оси трубки и есть „прослойка“ ионов фтора на расстоянии от оси 1.5–3 Å.

Полученные в ходе МД-расчетов модельные структуры могут быть далее интерпретированы с уче-

том данных кристаллохимического анализа SnF_2 и $\text{SnF}_2@OCUHT$ [34]. Ряд авторов [22, 28] выделяет в решетке α -модификации SnF_2 кольцеобразные тетрамеры Sn_4F_8 , связывание атомов внутри которых характеризуется значительной степенью ковалентности, в то

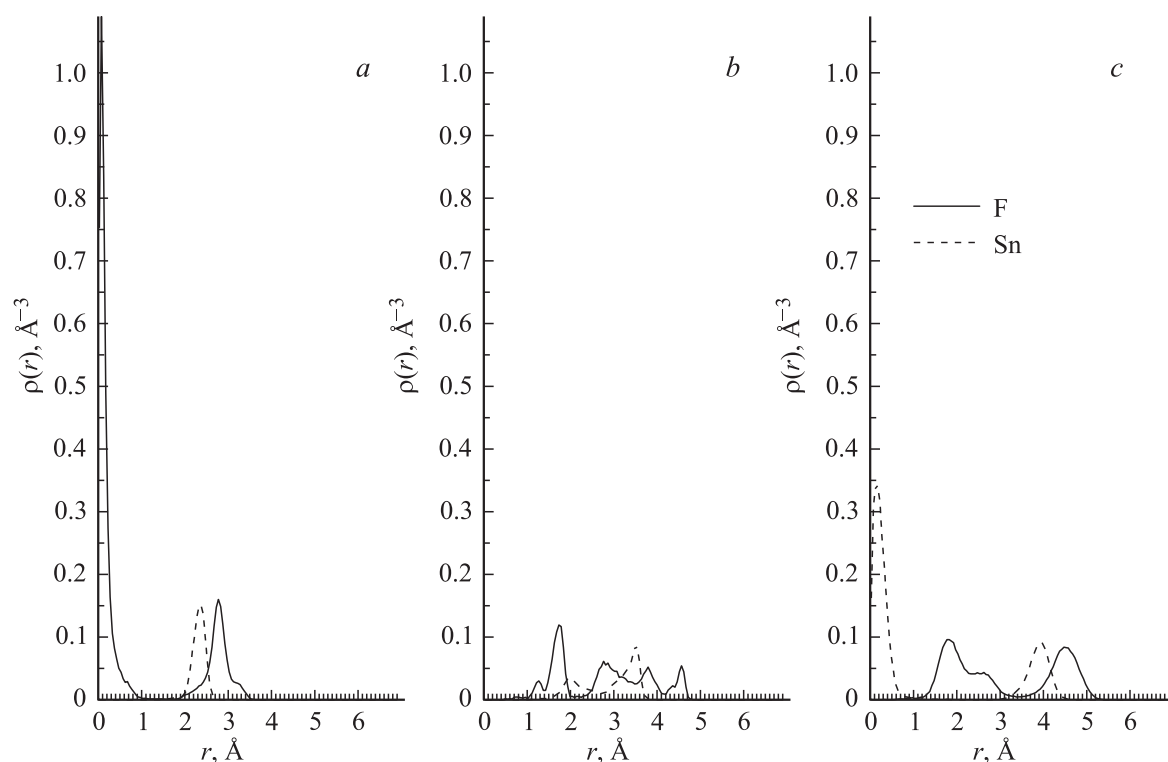


Рис. 4. Профили плотности ионов в SnF₂@OCУНТ (потенциал Кастильоне и др.) SnF₂@OCУНТ(9,8) (a), SnF₂@OCУНТ(10,10) (b) и SnF₂@OCУНТ(11,11) (c).

время как друг с другом эти тетрамеры образуют более слабые ионные связи; в [34], однако, был сделан вывод, что эта модель мало пригодна для описания структуры SnF₂@OCУНТ. Согласно [34], структура SnF₂ формируется решеткой из катионов олова. Катионы олова образуют двухслойную упаковку, в каждом слое упаковка шаров близка к плотнейшей (смещения центров катионов от идеальных позиций не превышают 0.1 Å), но в целом расположение ионов олова не соответствует гексагональной плотнейшей упаковке, поскольку катионы второго слоя не располагаются над центрами равносторонних треугольников, образованных катионами первого слоя, а смещены почти до середины одной из сторон треугольника. Как показало дальнейшее рассмотрение, это описание применимо ко всем трем полиморфным модификациям SnF₂, существующим при обычных давлениях. Соответствующие структуры с выделенными слоями ионов олова представлены на рис. 5.

В тетрагональной модификации „катионные плоскости (слои)“ располагаются параллельно плоскости (110) или (1-10), расстояние между слоями катионов составляет 3.59 Å, между катионами в слое — 4.10–4.25 Å. В орторомбической модификации „катионные плоскости“ располагаются параллельно плоскости (110) или (1-10), расстояние между ними — 3.58 Å, между катионами в слое — 4.00–4.35 Å. В моноклинной модификации „катионные плоскости“ располагаются параллельно плоскости (112) или (1-12) на расстоя-

нии 3.55 Å друг от друга, расстояние между катионами в слое составляет 3.92–4.30 Å. Понижение симметрии от тетрагональной структуры SnF₂ к моноклинной происходит за счет разупорядочения положения анионов фтора и (незначительного) смещения позиций катионов олова. Анионы фтора в тетрагональной модификации располагаются между слоями катионов (рис. 5, c), при понижении симметрии структуры SnF₂ от тетрагональной к моноклинной одновременно происходит смещение части анионов в область плоскости, образованной катионами (рис. 5, a, b), что сопровождается ростом разброса расстояний между катионами в слое.

Рассмотрение структурных характеристик „оловянной подрешетки“ в модельных наноагрегатах SnF₂@OCУНТ, полученных методом МД (рис. 6), показывает, что при низких температурах расположение катионов в SnF₂@OCУНТ(9,8) и SnF₂@OCУНТ(10,10) может быть приближенно представлено в виде плотнейшего слоя шаров — ионов олова, аналогичного выделяемому в объемном SnF₂, скрученного с определенным вектором свертывания.

Для SnF₂@OCУНТ(9,8) этот вектор равен (2, 2); идеальное расположение катионов характеризуется винтовой осью 4-го порядка (4₂), расположенной по центру трубки, и периодом, равным расстоянию между катионами в слое (4.1 Å). В нанотубулярной структуре SnF₂@OCУНТ(10,10) вектор свертывания слоя катионов равен (3, 2); пять цепочек ионов олова в канале трубки

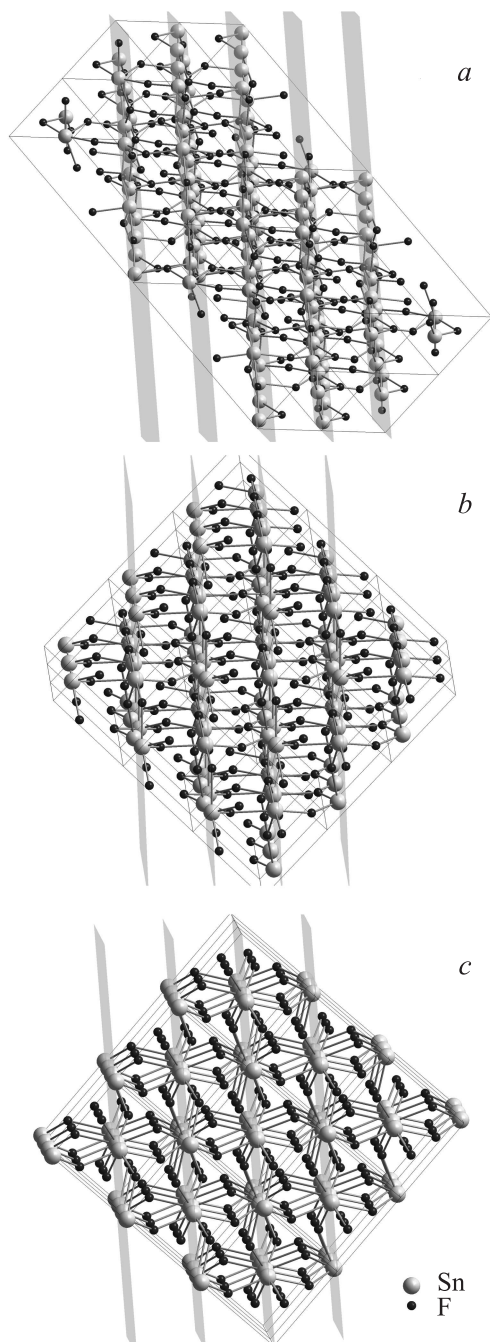


Рис. 5. „Идеальная“ кристаллическая структура моноклинного α - SnF_2 (a), орторомбического β - SnF_2 (b) и тетрагонального γ - SnF_2 (c) с выделенными слоями ионов олова.

закручены в спираль с периодом около 165 Å. Анализ структуры $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ(11,11) оказывается сложнее ввиду большей разупорядоченности и наличия центральной цепочки катионов. Здесь для некоторых фрагментов наноагрегата (рис. 6, a) оптимально соответствующей расположению атомов олова во внешнем слое „регулярной конфигурацией“, вероятно, будет „плоский“ слой, скрученный с вектором свертывания (6, 0), что дает в тубулярной структуре 6 винтовых цепочек катионов с

периодом 44–45 Å. В целом эта идеальная структура характеризуется винтовой осью 12-го порядка (12_6) и, как следствие, поворотной симметрией 6-го порядка. При этом в структуре, полученной методом МД, ионы олова, лежащие на оси трубки, преимущественно локализируются посередине между плоскостями, образованными шестиугольниками катионов внешнего слоя. Однако, как видно из рис. 6, b, для других фрагментов модельной „нанопроволоки“ $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ(11,11), отличающихся заметно менее регулярным расположением ионов, такая аппроксимация неприменима.

Относительно взаимной координации катионов и анионов в модельных системах $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ следует прежде всего отметить, что во всех полученных методом МД наноструктурах преобладают 6-координированные катионы и 3-координированные анионы. Менее всего выражено это преобладание в сравнительно разупорядоченной структуре $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ(11,11). Наиболее „регулярная“ координация ионов олова наблюдается в нанотрубке SnF_2 , формирующейся в ОСУНТ(10,10). Характерная (как следует из анализа рентгенографических данных) для α - и β - SnF_2 [15,16] координация ионов F^- вокруг Sn^{2+} в виде несколько деформированной квадратной пирамиды (координационное число 5, напротив одного из ионов F^- — неподеленная электронная пара, иначе говоря — октаэдрическая координация с удаленным ионом фтора) не преобладает ни в одной из модельных систем и заметную долю составляет лишь в $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ(9,8) — у внутренней поверхности узкой трубки. Окружение 6-координированных ионов Sn^{2+} в $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ в большинстве случаев имеет форму (искаженной) треугольной призмы (прямоугольного параллелепипеда с удаленными двумя соседними ионами фтора). Первый максимум рассчитанной РПКФ Sn–F при 150 К приходится на 2.45–2.475 Å, и лишь для единичных пар ионов Sn–F межионное расстояние не превышает 2.275 Å (т.е. соответствует длинам наиболее коротких связей Sn–F в SnF_2 согласно прямым экспериментальным данным). С другой стороны, этот максимум имеет форму одиночного острого пика, в то время как экспериментально определяемая для полиморфов SnF_2 структура предполагала бы ряд дополнительных максимумов или хотя бы „плеч“ в интервале 2.5–3.5 Å.

Моделирование твердой объемной фазы SnF_2 на основе потенциала Кастильоне и др. приводит при достаточно низких температурах к кристаллической структуре типа флюорита (с заметным количеством дефектов), с преобладанием 8-координированных ионов олова и 4-координированных ионов фтора (доли соответственно 0.69 и 0.80 при 750 К).

На рис. 7 представлена температурная зависимость рассчитанных по данным численного моделирования коэффициентов диффузии D ионов в $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ и в объемной фазе SnF_2 , а на рис. 8 — температурная зависимость среднеквадратичной флуктуации расстояния между однотипными ионами в пределах первой координационной сферы Δ . Видно, что диффузия ионов

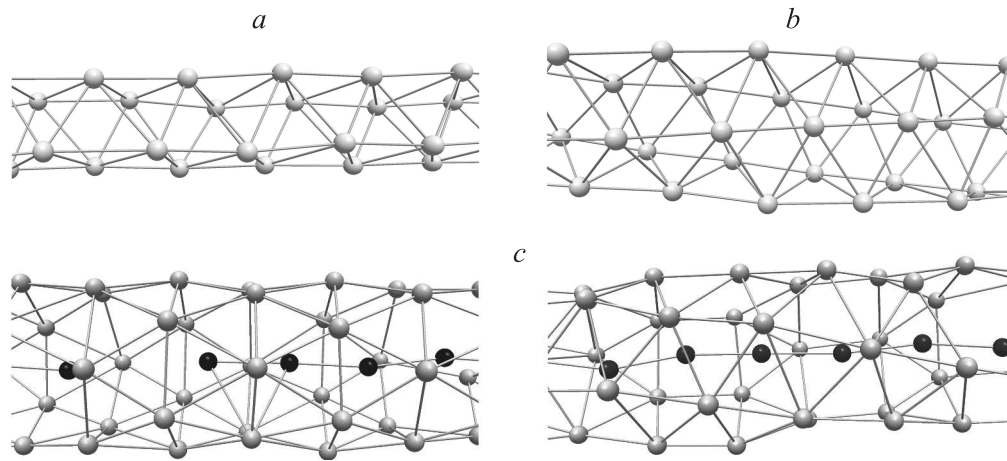


Рис. 6. Фрагменты „каркаса“ ионов олова в модельных структурах SnF₂@OCUNT при 150 К: SnF₂@OCUNT(9,8) (a), SnF₂@OCUNT(10,10) (b) и SnF₂@OCUNT(11,11) (c). Для SnF₂@OCUNT(11,11) представлены два фрагмента одной и той же конфигурации и выделены темным цветом ионы, образующие центральную нить.

фтора становится ощутимой при значительно более низких температурах, чем начинают мигрировать ионы олова, т.е. вначале происходит „плавление“ анионной подрешетки (суперионный переход) и лишь затем — катионной (собственно плавление).

Температурный интервал между этими двумя переходами составляет около 300 К в модельной объемной фазе и 400–700 К — в SnF₂@OCUNT. Сопоставление рис. 7 и 8 показывает, что плавлению как анионной, так и катионной подрешетки отвечает преодоление величины Δ для соответствующего вида ионов переходного интервала 0.10–0.14.

Из полученных результатов видно, что учитывающая поляризацию ионов модель Кастильоне и др. дает более реалистичное описание свойств фторида олова (II),

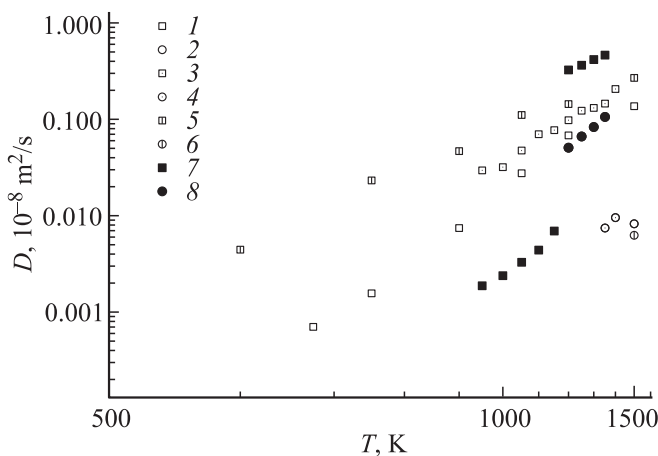


Рис. 7. Коэффициенты диффузии ионов фтора (1, 3, 5, 7) и олова (2, 4, 6, 8) в объемной фазе SnF₂ и SnF₂@OCUNT (потенциал и др.): 1, 2 — SnF₂@OCUNT(9,8); 3, 4 — SnF₂@OCUNT(10,10); 5, 6 — SnF₂@OCUNT(11,11); 7, 8 — объемная фаза.

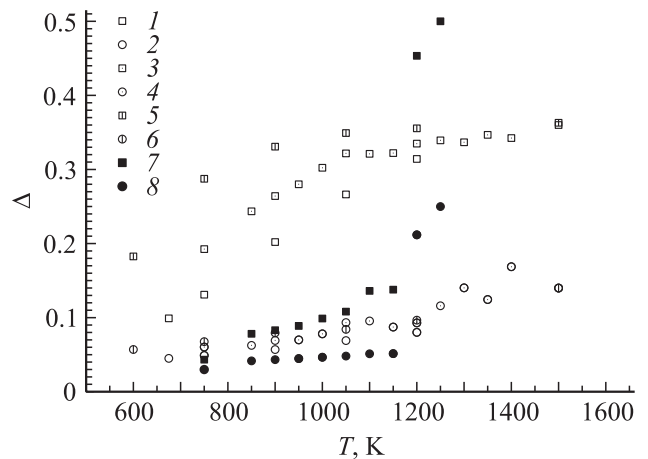


Рис. 8. Среднеквадратичная флуктуация расстояния между однотипными ионами в пределах первой координационной сферы в объемной фазе SnF₂ и SnF₂@OCUNT (потенциал Кастильоне и др.). Обозначения те же, что на рис. 7.

чем модель „жестких ионов“ UFF, но и это улучшенное приближение значительно завышает температуру плавления при обычных давлениях (рассчитанное значение для объемной фазы — между 1150 и 1200 К, примерно на 700 К выше экспериментального) и степень плотности упаковки ионов и не позволяет воспроизвести структурные особенности твердого SnF₂ (в частности, дает для объемной фазы флюоритовую структуру, характерную для ионных фторидов, образуемых щелочно-земельными металлами). Отметим, что для чистого PbF₂ расчет на основе потенциала указанного типа приводит к намного менее завышенным значениям температуры суперионного перехода и плавления (на ~ 200 К [49] и ~ 100 К [14] соответственно); распространение же этой модели на взаимодействия с участием ионов оло-

ва [27] (для моделирования PbSnF_4 , согласно результатам которого, расчетная температура плавления оказалась также примерно на 150 К выше экспериментальной) производилось путем довольно грубой подгонки (основным требованием было то, чтобы известная из эксперимента регулярная структура $\alpha\text{-SnF}_2$ соответствовала энергетическому минимуму). Таким образом, выводы о применимости разработанного Кастильоне и др. модельного потенциала к системам, содержащим двухвалентное олово, несколько преждевременны, и требуется дальнейшее усовершенствование модели.

Следует отметить, что, как свидетельствуют недавние экспериментальные исследования фазового состояния фторида олова (II) при высоких давлениях [50], при температурах ≥ 800 К и давлениях > 8 ГПа стабильной становится четвертая полиморфная модификация SnF_2 (HP-SnF₂), плавящаяся не ниже 1200–1300 К, с разупорядоченной анионной подрешеткой (что позволяет предполагать высокую подвижность ионов фтора при указанных температурах), без существенной роли ковалентного связывания Sn–F. При этом слои катионов олова в HP-SnF₂ (с плотнейшей упаковкой внутри слоя) чередуются в последовательности ABAC..., аналогично структуре α -лантана [51]. Экспериментально определенная плотность HP-SnF₂ при обычной температуре и давлении (когда этот полиморф метастабилен) составляет 4.815 g/cm^3 , на 1.4% ниже плотности α -модификации (рассчитанная методом МД в настоящей работе плотность SnF_2 при 300 К составила 4.73 g/cm^3). В структуре HP-SnF₂ в первой координационной сфере вокруг половины ионов олова расположено 8, а вокруг оставшейся половины — 14 возможных позиций ионов фтора, причем совокупность этих возможных анионных позиций заполнена на две трети, что дает среднее координационное число $(2/3) \times (8 + 14)/2 = 7.333$; для модельной объемной фазы SnF_2 при 750 К расчеты дали близкое значение — около 7.5. В „замороженном“ состоянии (при низких температурах, когда анионная подвижность мала) структура HP-SnF₂ предполагает отсутствие заметного числа пар ионов Sn–F на расстояниях $2.8 \text{ \AA} < r < 3.6 \text{ \AA}$. Можно видеть, что рассчитанные методом МД характеристики фторида олова (II) обнаруживают заметно большее сходство с HP-SnF₂, чем с полиморфами SnF_2 , стабильными при низких давлениях, хотя воспроизвести экспериментально обнаруживаемый порядок упаковки слоев катионов (и соответственно структурный тип решетки) в ходе МД-моделирования не удастся.

Модельные нанобразования SnF_2 внутри ОСУНТ, заметно отличаясь, как описано выше, друг от друга по структуре, обнаруживают в то же время заметное сходство поведения при повышенной температуре. Все они плавятся при температурах выше 1200 К; иначе говоря, „каркас“ ионов олова в них более устойчив к нагреванию, чем в модельной объемной фазе, которая при 1200 К уже представляет собой расплав.

Нанотубулярная структура $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ(10,10) разрушается при нагревании до 1350 К — легче, чем лишённые внутренних пустот $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ(9,8) и $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ(11,11), плавящиеся лишь при 1500 К. Как и объемная фаза фторида олова (II), $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ обнаруживает заметную подвижность ионов фтора на фоне сравнительно неподвижных ионов олова в широком интервале температур до плавления; в слабо упорядоченном $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ(11,11) миграция ионов F^- прослеживается уже при 600 К. При этом, если при плавлении модельной объемной фазы происходит также скачкообразный рост подвижности анионов, в SnF_2 внутри ОСУНТ скачков ионной подвижности с ростом температуры не наблюдалось.

В исследованных узких ОСУНТ подвижность ионов фтора в модельной суперионной нанофазе SnF_2 растет с увеличением диаметра трубки, а энергия активации диффузии снижается: 0.62 eV в ОСУНТ(9,8), 0.51 eV в ОСУНТ(10,10) и 0.36 eV в ОСУНТ(11,11). В суперионной (но не в расплавленной) объемной фазе рассчитанная подвижность ионов фтора ниже, чем внутри ОСУНТ, а энергия активации имеет промежуточное значение (0.52 eV). Можно предположить, что при дальнейшем увеличении диаметра объемлющей нанотрубки при некотором его значении внутри нее начнет формироваться кристаллическая фаза, аналогичная образующейся в объеме, и при этом подвижность ионов в температурном интервале, соответствующем суперионной проводимости, начнет падать.

4. Заключение

Экспериментально наблюдаемые особенности структуры и поведения SnF_2 при не слишком высоких давлениях определяются склонностью двухвалентного олова к формированию ковалентных связей Sn–F и наличием у ионов Sn^{2+} неподеленной электронной пары. Результатом становится формирование структур с достаточно сложной геометрией и сравнительно непрочной (и потому легко плавящейся) решеткой. Структурирующая роль этих факторов уменьшается при высоких давлениях, когда образуется фаза, которую можно рассматривать в первом приближении как ионный, а при повышенных температурах — суперионный кристалл. Приближенные потенциалы, использованные в настоящей работе, исходят из парно-аддитивной модели взаимодействия сферически симметричных ионов (потенциальная энергия системы представляется в виде суммы выражений, зависящих только от расстояния между двумя ионами r_{ij}) и не отражают факта наличия неподеленной электронной пары у ионов олова. Поэтому неудивительно, что расчет на базе этих потенциалов дает результаты, отчасти воспроизводящие свойства „ионного“ полиморфа HP-SnF₂, но не модификаций с ковалентным характером взаимодействий.

В то же время неорганические ионные наноструктуры, формирующиеся внутри ОСУНТ, могут проявлять свойства, отличные от свойств объемной фазы. Если в SnF₂@ОСУНТ возможно образование нанофазы с преимущественно ионным характером связывания, разумно предположить (и проведенные в настоящей работе расчеты подтверждают это), что при высоких температурах она, как и объемная фаза HP–SnF₂, будет характеризоваться высокой подвижностью ионов фтора (аналогично тому, что позволяют предположить результаты МД-моделирования AgI_{1-x}Br_x@ОСУНТ [42–44]). Для получения более детальной картины поведения фторида олова (II) в углеродных нанотрубках требуются дальнейшие экспериментальные исследования и разработка более точных моделей (основанных, возможно, на квантовохимических расчетах).

Список литературы

- [1] S. Iijima. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] А.В. Елецкий. *УФН* **167**, 9, 945 (1997).
- [3] Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications / Eds. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. Springer, Berlin–Heidelberg (2001). XVI. 448 p. (Top. Appl. Phys. V. 80.)
- [4] Carbon Nanotubes: Science and Applications / Ed. M. Meyyappan. CRC Press, Boca Raton–London–NY–Washington, DC (2005). 289 p.
- [5] Carbon Nanotubes and Their Applications / Ed. Qing Zhang. Pan Stanford, Singapore (2012). XVIII. 573 p.
- [6] P.M. Ajayan, S. Iijima. *Nature* **361**, 333 (1993).
- [7] M. Monthieux, E. Flahaut, J.-P. Cleuziou. *J. Mater. Res.* **21**, 2774 (2006).
- [8] U.K. Gautam, P.M.F.J. Costa, Y. Bando, X. Fang, L. Li, M. Imura, D. Golberg. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 054 501 (2010).
- [9] 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).
- [10] A. Eliseev, L. Yashina, M. Kharlamova, N. Kiselev. http://www.intechopen.com/download/pdf/pdfs_id/16844.
- [11] B.M. Voronin, S.V. Volkov. *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 1349 (2000).
- [12] V.M. Carr, A.V. Chadwick, R. Saghafian. *J. Phys. C* **11**, L637 (1978).
- [13] J.P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M.T. Hutchings. *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 3677 (1991).
- [14] M.J. Castiglione, M. Wilson, P.A. Madden. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 9009 (1999).
- [15] G. Dénès, J. Pannetier, J. Lucas, J.Y. le Marouille. *J. Solid State Chem.* **30**, 335 (1979).
- [16] G. Denes, J. Pannetier, J. Lucas. *J. Solid State Chem.* **33**, 1 (1980).
- [17] G. Dénès. *J. Solid State Chem.* **36**, 20 (1981).
- [18] G. Dénès. *J. Solid State Chem.* **37**, 16 (1981).
- [19] J. Pannetier, G. Dénès, M. Durand, J.L. Buevoz. *J. de Phys.* **41**, 1019 (1980).
- [20] G. Dénès. *Mater. Res. Bull.* **15**, 807 (1980).
- [21] И.В. Мури́н, С.В. Чернов, М.Ю. Власов, А.В. Шашкин, С.Р. Тхаркахова, Д. Диас Гонсалес, А.А. Пронкин. *ЖПХ* **58**, 2439 (1985).
- [22] Н.И. Сорокин. *Неорган. материалы* **40**, 1128 (2004).
- [23] L.N. Patro, P. Hariharan. *Mater. Chem. Phys.* **116**, 81 (2009).
- [24] J.-M. Réau, C. Lucat, J. Portier, P. Hagemuller, L. Cot, S. Vilminot. *Mater. Res. Bull.* **13**, 877 (1978).
- [25] I.V. Murin, O.V. Glumov, A.F. Privalov, A.V. Petrov. *Ionics* **2**, 446 (1996).
- [26] Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, О.К. Никольская, О.А. Никеева, Э.Г. Раков, Е.И. Ардашникова. *Неорган. материалы* **37**, 1378 (2001).
- [27] M. Castiglione, P.A. Madden, P. Berastegui, S. Hull. *J. Phys.: Cond. Matter.* **17**, 845 (2005).
- [28] Th. Bräuniger, S. Ghedia, M. Jansen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **636**, 2399 (2010).
- [29] J. Sloan, A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, M.L.H. Green. *Chem. Commun.* **13**, 1319 (2002).
- [30] J. Sloan, A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, M.L.H. Green. *Acc. Chem. Res.* **35**, 1054 (2002).
- [31] J.S. Bendall, A. Ilie, M.E. Welland, J. Sloan, M.L.H. Green. *J. Phys. Chem. B* **110**, 6569 (2006).
- [32] R.M. Zakalyukin, B.N. Mavrin, L.N. Dem'yanets, N.A. Kiselev. *Carbon* **46**, 1574 (2008).
- [33] Р.М. Закалюкин, Л.Н. Демьянец, Н.А. Киселев, А.С. Кумсков, М.Б. Кислов, А.В. Крестинин, Дж.Л. Хатчисон. *Кристаллография* **55**, 545 (2010).
- [34] Р.М. Закалюкин, Л.Н. Демьянец, Н.А. Киселев. *Кристаллография* **55**, 734 (2010).
- [35] M. Wilson. *Nano Lett.* **4**, 299 (2004).
- [36] M. Wilson, S. Friedrichs. *Acta Cryst. A* **62**, 287 (2006).
- [37] M. Wilson. *Faraday Discuss.* **134**, 283 (2007).
- [38] M. Baldoni, S. Leoni, A. Sgamellotti, G. Seifert, F. Mercuri. *Small* **3**, 1730 (2007).
- [39] C.L. Bishop, M. Wilson. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 115 301 (2009).
- [40] A.N. Enyashin, R. Kreizman, G. Seifert. *J. Phys. Chem. C* **113**, 13 664 (2009).
- [41] A. Ilie, S. Crampin, L. Karlsson, M. Wilson. *Nano Res.* **5**, 833 (2012).
- [42] I.Yu. Gotlib, A.K. Ivanov-Schitz, I.V. Murin, A.V. Petrov, R.M. Zakalyukin. *Solid State Ionics* **188**, 6 (2011).
- [43] И.Ю. Готлиб, А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мури́н, А.В. Петров, Р.М. Закалюкин. *ФТТ* **53**, 2256 (2011).
- [44] I.Yu. Gotlib, A.K. Ivanov-Schitz, I.V. Murin, A.V. Petrov, R.M. Zakalyukin. *J. Phys. Chem. C* **116**, 19 554 (2012).
- [45] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10 024 (1992).
- [46] A.K. Rappe, K.S. Colwell, C.J. Casewit. *Inorg. Chem.* **32**, 3438 (1993).
- [47] R.A. Evarestov, I.V. Murin, A.V. Petrov. *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 6603 (1989).
- [48] J. Tersoff. *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [49] M.J. Castiglione, P.A. Madden. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 9963 (2001).
- [50] S.A. Ghedia. High Pressure–High Temperature Investigations of Solid Oxides and Fluorides. Ph.D. Thesis. Max–Planck–Institut für Festkörperforschung. Universität Stuttgart, Stuttgart (2010). 192 p. Online: <http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2010/5649/pdf/Thesis.pdf>
- [51] К. Гшнейднер. *Кристаллография редкоземельных металлов. В кн.: Редкоземельные металлы / Сост. Ф.Х. Спеддинг, А.Х. Даан. Пер. с англ. под ред. Е.М. Савицкого. Металлургия, М. (1965). С. 218.*