

11,10

Ван-дер-Ваальсова инкапсуляция углеродных нанотрубок

© А.В. Савин^{1,2}, О.И. Савина²

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

² Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

E-mail: asavin00@gmail.com, asavin@chph.ras.ru

Поступила в Редакцию 18 февраля 2025 г.

В окончательной редакции 21 февраля 2025 г.

Принята к публикации 23 февраля 2025 г.

Проведено моделирование инкапсулированных углеродных нанотрубок, лежащих на плоской подложке. Показано, что инкапсуляция нанотрубок (покрытие листом графена или гексагонального нитрида бора) способствует их коллапсированию. Покрытие нанотрубки листом приводит к появлению на ее поверхности эффективного (внутреннего) давления, которое на некоторых участках может достигать максимальных значений в 8 GPa. Среднее значение внутреннего давления монотонно уменьшается с увеличением диаметра нанотрубки (увеличение в два раза диаметра приводит более чем двукратному уменьшению давления). Показано, что внутри инкапсулированного кластера нанотрубок давление распределяется равномерно. Для кластера нанотрубок с индексом хиральности (5,0) внутреннее давление может достигать 2 GPa. Инкапсуляция позволяет более чем в десять раз повысить энергию взаимодействия нанотрубок. Объединение двух инкапсуляций позволяет получить энергетический выигрыш в 1.22 eV, но их сближение требует преодоления энергетического барьера в 0.14 eV (инкапсуляции на малых расстояниях притягиваются, на больших — отталкиваются). Покрытие кластера нанотрубок листом графена значительно повышает его устойчивость. Методом молекулярной динамики показано, что инкапсулированный кластер сохраняет свою кристаллическую структуру при $T < 500$ K, а при более высокой температуре происходит его плавление, сопровождаемое значительным увеличением объема межслоевой полости (кармана), в которой он находится. Полость принимает форму полукружности, а ее объем монотонно увеличивается с ростом температуры.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, графен, Ван-дер-Ваальсова инкапсуляция.

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60271.36-25

1. Введение

Атомы углерода способны создавать многочисленные структуры, из которых в последнее время большое внимание исследователей привлекает монокристаллический слой — графен [1–5]. Данный наноматериал вызывает интерес из-за своих уникальных электронных [6], механических [7] и термических свойств [8,9].

Высокий интерес вызывают другие графеноподобные материалы, такие как листы гексагонального нитрида бора (h-BN), фторографена (CF), дисульфид молибдена MoS₂, селенид вольфрама WSe₂. Такие двумерные материалы дают большие возможности для создания из них гетероструктур в виде ван-дер-ваальсовых стопок, обладающих новыми свойствами [10–13]. Важной особенностью таких гетероструктур является возможность удерживать молекулы в локализованных областях между соседними слоями. Из-за Ван-дер-Ваальсова взаимодействия слоев в таких ловушках (в нанокарманах) может возникать внутреннее давление порядка нескольких GPa [14–16], что может существенно менять свойства захваченного материала. Покрытие молекулярной системы листом графена (Ван-дер-Ваальсова инкапсуляция) является удобным методом создания высокого локального давления для изменения свойств системы [17] или для ее хранения [18,19].

Высокое давление, создаваемое ван-дер-ваальсовой инкапсуляцией, может приводить к коллапсированию углеродных нанотрубок [16]. В настоящей работе будет проведено моделирование динамики инкапсулированного кластера углеродных нанотрубок. Будет получена зависимость внутреннего давления от размера и числа нанотрубок, описано взаимодействие инкапсулированных нанотрубок и проведено моделирование плавления инкапсулированного кластера. В разд. 2 описывается используемая модель. В разд. 3 моделируется коллапс инкапсулированных нанотрубок и анализируется распределение внутреннего давления. В разд. 4 описывается распределение внутреннего давления внутри инкапсулированного кластера нанотрубок. Взаимодействие инкапсулированных нанотрубок моделируется в разд. 5. Моделирование динамики инкапсулированного кластера проводится в разд. 6. В заключении (разд. 7) приводятся основные результаты.

2. 2D модель

Для описания динамики слоистых структур из листов, нанотрубок и нанолент графена (G), гексагонального нитрида бора (h-BN) удобно использовать двухмерную

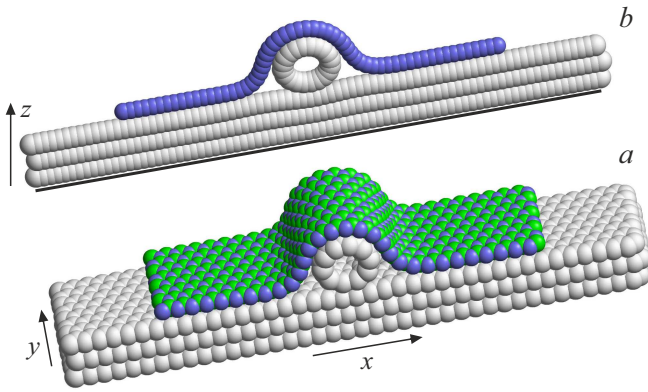


Рис. 1. Схема построения двумерной цепной модели для моделирования углеродной нанотрубки, расположенной на плоской поверхности кристаллического графита и покрытой листом гексагонального нитрида бора: *a* — полноатомная модель, *b* — двухмерная цепная модель (черная линия показывает неподвижную плоскую подложку).

модель системы молекулярных цепей [20–23]. Если считать, что наноленты и нанотрубки G и h-BN лежат так, что у всех них направление зигзаг совпадает с осью x (рис. 1), то двумерная цепная модель будет описывать сечение многослойной системы вдоль этой оси. В этой модели одной частице соответствуют все атомы наноленты (нанотрубки), имеющие одинаковые координаты x, z .

Если атомы, расположенные вдоль одной линии, параллельной оси y , двигаются синхронно, меняя только координаты x и z , то гамильтониан одной G и h-BN наноленты будет иметь вид гамильтониана цепи, расположенной в плоскости xz :

$$H_i = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2} M_i (\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + V_i(r_n) + U_i(\theta_n) + Z(\mathbf{u}_n) \right]. \quad (1)$$

Здесь индекс $i = 1, 2$ для G, h-BN наноленты. Двумерный вектор $\mathbf{u}_n = (x_n, z_n)$ задает координаты n -ого узла цепи. Масса узла для G цепи совпадает с массой атома углерода $M_1 = M_C = 12m_p$, а для h-BN цепи — со средней массой атомов бора и нитрида $M_2 = (M_B + M_N)/2 = 12.4085m_p$ ($m_p = 1.66 \cdot 10^{-27}$ kg — масса протона).

Потенциал

$$V_i(r) = \frac{1}{2} K_i (r - a_i)^2 \quad (2)$$

описывает продольную жесткость цепи, K_i — жесткость взаимодействия, a_i — равновесная длина связи (шаг цепи), $r_n = |\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n|$ — расстояние между соседними узлами n и $n + 1$.

Потенциал

$$U_i(\theta) = \epsilon_i [1 + \cos(\theta)] \quad (3)$$

описывает изгибную жесткость цепи, θ — угол между двумя соседними связями,

$$\cos(\theta_n) = -(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n)/r_{n-1}r_n,$$

вектор $\mathbf{v}_n = \mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n$.

Параметры потенциалов (2), (3) для цепи G определены в [20,21] из анализа дисперсионных кривых наноленты графена: продольная жесткость $K_1 = 405$ N/m, шаг цепи $a_1 = r_{CC}\sqrt{3}/2 = 1.228$ Å ($r_{CC} = 1.418$ Å — длина валентной связи C–C в листе графена), энергия $\epsilon_1 = 3.5$ eV. Для цепи h-BN параметры этих потенциалов определены в [23]: продольная жесткость $K_2 = 480$ N/m, шаг цепи $a_2 = r_{BN}\sqrt{3}/2 = 1.252$ Å ($r_{BN} = 1.446$ Å — длина валентной связи B–N в листе h-BN), энергия $\epsilon_2 = 1.10$ eV.

Гамильтониан цепи (1) дает энергию деформации наноленты, приходящуюся на продольную полосу ширины $\Delta y = a_i\sqrt{3}$, поэтому, если энергию системы цепей далее будем нормировать по наноленте графена, то энергию наноленты h-BN нужно умножить на нормирующий множитель $c = a_1/a_2 = r_{CC}/r_{BN} = 0.9808$.

При моделировании динамики многослойной подложки (поверхности кристалла графита) необходимо ограничить число слоев. Поэтому будем считать, что первый (самый нижний) слой подложки взаимодействует с неподвижной плоской поверхностью кристалла (на рис. 1 эта поверхность показана черной линией). Взаимодействие атомов слоев с неподвижной подложкой с хорошей точностью может быть описано потенциалом Леннарда-Джонса (k, l)

$$Z(\mathbf{u}) = Z(z) = \epsilon_0 [k(h_0/z)^l - l(h_0/z)^k]/(l - k), \quad (4)$$

где z — расстояние от узла цепи до плоскости подложки $z = 0$, ϵ_0 — энергия взаимодействия (энергия адгезии), h_0 — равновесное расстояние, степени $l = 10$, $k = 3.75$. Для кристалла графита $\epsilon_0 = 0.0518$ eV, $h_0 = 3.37$ Å [22,24].

Невалентные (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия узлов цепей с высокой точностью можно описать потенциалом Леннарда-Джонса (5,11)

$$W_i(r) = \epsilon_i [5(r_i/r)^{11} - 11(r_i/r)^5]/6, \quad (5)$$

где r — расстояние между взаимодействующими узлами цепей, ϵ_i — энергия взаимодействия, r_i — равновесная длина. Для взаимодействия G цепей (индекс $i = 1$) энергия $\epsilon_1 = 0.00832$ eV, равновесная длина $r_1 = 3.607$ Å [22]; для взаимодействия G и h-BN цепей (индекс $i = 2$) $\epsilon_2 = 0.014334$ eV, $r_2 = 3.701$ Å [23].

Взаимодействие с неподвижной подложкой (присутствие в гамильтониане цепи (1) потенциала $Z(\mathbf{u})$) достаточно учитывать только для цепей, описывающих верхние слои подложки. Для этих цепей будем использовать периодические граничные условия с периодом, равным длине цепи Na_1 . Для цепи, описывающей лист, покрывающий сверху нанотрубку, будем использовать условие свободных краев.

Углеродной нанотрубке с индексом хиральности $(m, 0)$ соответствует циклическая цепочка из $N = 2m$ звеньев, имеющая гамильтониан

$$H = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2} M_1 (\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + V_1(r_n) + U_1(\theta_n) + \frac{1}{2} \sum_{|k-n|>5} W_1(r_{n,k}) \right]. \quad (6)$$

Рассмотрим молекулярную систему, состоящую из l_1 -слойной графеновой подложки, из l_2 углеродных нанотрубок, лежащих на этой подложке, и из l_3 -слоистого листа графена или гексагонального нитрида бора, покрывающего сверху нанотрубки и подложку. Гамильтониан молекулярной системы будет иметь вид

$$H = \sum_{j=1}^l \sum_{n=1}^{N_j} \frac{1}{2} M_j (\dot{\mathbf{u}}_{n,j}, \dot{\mathbf{u}}_{n,j}) + E, \quad (7)$$

где $l = l_1 + l_2 + l_3$ — общее число цепей, N_j — число узлов в j -й цепи, $\mathbf{u}_{n,j} = (x_{n,j}, z_{n,j})$ — вектор, задающий положения n -го узла j -й цепи. Масса $M_j = M_1$ для первых $l_1 + l_2$ цепочек, а для следующих $M_j = M_1$ и sM_2 для G и h-BN цепей.

Потенциальная энергия молекулярной системы состоит из четырех частей

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4. \quad (8)$$

Первая часть

$$E_1 = \sum_{j=1}^{l_1} \sum_{n=1}^{N_j} \left[V_1(r_{n,j}) + U_1(\theta_{n,j}) + Z(\mathbf{u}_{n,j}) \right] \quad (9)$$

соответствует энергии l_1 G цепочек, образующих подвижную подложку молекулярной системы. Эти цепочки имеют одинаковую длину (число звеньев $\{N_j = N_s\}_{j=1}^{l_1}$), расстояние $r_{n,j} = |\mathbf{v}_{n,j}|$, вектор $\mathbf{v}_{n,j} = \mathbf{u}_{n+1,j} - \mathbf{u}_{n,j}$, угол $\theta_{n,j}$ определяется из уравнения $\cos(\theta_{n,j}) = -(\mathbf{v}_{n-1,j}, \mathbf{v}_{n,j}) / r_{n-1,j} r_{n,j}$.

Вторая часть

$$E_2 = \sum_{j=l_1+1}^{l_1+l_2} \sum_{n=1}^{N_j} \left[V_1(r_{n,j}) + U_1(\theta_{n,j}) + \frac{1}{2} \sum_{|k-n|>5} W_1(r_{n,j;k,j}) \right] \quad (10)$$

задает энергию l_2 циклических цепей, соответствующих углеродным нанотрубкам $(m, 0)$ лежащим на подвижной подложке (число звеньев $\{N_j = N_n\}_{j=l_1+1}^{l_1+l_2}$, $N_n = 2m$).

Третья часть

$$E_3 = c_i \sum_{j=l_1+l_2+1}^l \sum_{n=1}^{N_j} \left[V_i(r_{n,j}) + U_i(\theta_{n,j}) \right] \quad (11)$$

задает энергию последних l_3 цепей, соответствующих G или h-BN листам, покрывающим сверху нанотрубки,

число звеньев $\{N_j = N_c\}_{j=l_1+l_2+1}^l$. Здесь индекс $i = 1$, если моделируется G лист, и $i = 2$ — h-BN лист (коэффициент $c_1 = 1$, $c_2 = c$).

Последняя часть описывает энергию межцепных взаимодействий

$$E_4 = \sum_{j_1=1}^{l-1} \sum_{j_2=j_1+1}^l \sum_{n=1}^{N_{j_1}} \sum_{k=1}^{N_{j_2}} W_i(r_{n,j_1;k,j_2}), \quad (12)$$

где индекс $i = 1$ для взаимодействия G цепей и $i = 2$ для взаимодействия G и h-BN цепей, расстояние $r_{n,j_1;k,j_2} = |\mathbf{u}_{n,j_1} - \mathbf{u}_{k,j_2}|$.

3. Коллапс инкапсулированных нанотрубок

Рассмотрим вначале одну углеродную нанотрубку $(m, 0)$, лежащую на многослойной подложке и покрытую сверху листом графена или гексагонального нитрида бора (рис. 1). Для этого возьмем трехслойную подложку из G цепочек ($l_1 = 3$, $N_s = 400$), расположим над ее центром одну циклическую цепочку ($l_2 = 1$, $N_n = 2m$) и покроем все сверху однослойной или многослойной ($l_3 = 1, 2, 3$, $N_c = 300$) G или h-BN цепочкой.

Для нахождения устойчивого стационарного состояния данной многослойной структуры нужно решить задачу на минимум потенциальной энергии

$$E \rightarrow \min : \{\mathbf{u}_{n,j}\}_{n=1, j=1}^{N_j, l} \quad (13)$$

с периодическими граничными условиями для первых l_1 цепей. Задача (13) решалась численно методом сопряженных градиентов. Выбирая начальную точку процедуры минимизации, можно получить все устойчивые стационарные состояния многослойной структуры. Вид стационарных состояний нанотрубки при однослойном покрытии показан на рис. 2, а при двухслойном — на рис. 3.

Нанотрубка в такой системе может иметь два основных стационарных состояния — открытое и коллапсированное. В открытом состоянии нанотрубки малого радиуса имеют почти круговую форму, а большого — форму выпуклой капли, лежащей на плоской поверхности. Коллапсированное (схлопнутое) состояние имеет форму несимметричной гантели, в которой противоположные поверхности нанотрубки вплотную примыкают друг к другу (рис. 2, e и 3, e). Открытое состояние нанотрубки существует для всех значений индекса $m \geq 5$, схлопнутое — только при превышении порогового значения $m \geq m_1$. Пороговое значение индекса зависит от типа покрывающего листа и от числа его слоев. При отсутствии покрытия ($l_3 = 0$) $m_1 = 31$, при покрытии однослойным, двухслойным и трехслойным G листом ($l_3 = 1, 2, 3$) $m_1 = 40$, а при покрытии h-BN листом $m_1 = 33$.

Зависимость нормированной энергии E/N ($N = l_1 N_s + l_2 N_n + l_3 N_c$ — общее число частиц) от индекса нанотрубки m представлена на рис. 4. Вблизи значения

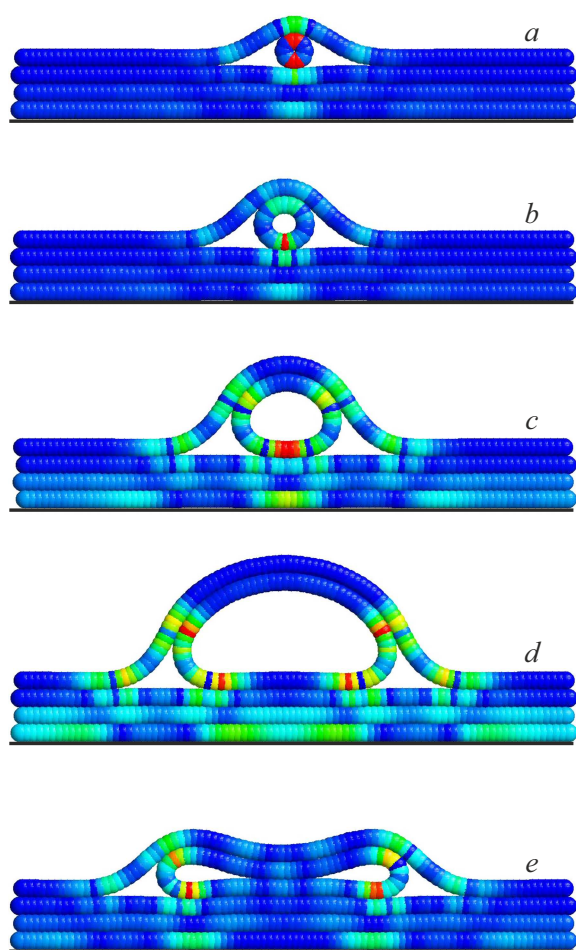


Рис. 2. Стационарное состояние углеродной нанотрубки $(m, 0)$, расположенной на многослойной подложке и покрытой однослойным листом графена. Цветом показано распределение внутреннего давления, синий цвет соответствует нулевому, а красный — максимальному значению давления $P_{\max}$. Части (a–d) показывают открытое состояние нанотрубки при $m = 5, 10, 20, 40$ ($P_{\max} = 8.0, 8.1, 3.1, 2.1$ GPa), часть (e) — коллапсированное состояние нанотрубки (40,0) ($P_{\max} = 4.5$ GPa).

m_1 открытое состояние всегда является энергетически более выгодным. С увеличением m разница энергий между схлопнутым и открытым состояниями монотонно уменьшается. Существует второе пороговое значение индекса m_2 , при $m \geq m_2$ энергетически более выгодным становится схлопнутое состояние (выигрыш энергии происходит из-за взаимодействия Ван-дер-Ваальса прилегающих друг к другу участков поверхности нанотрубки). При отсутствии покрытия пороговое значение $m_2 = 56$, при покрытии однослойным, двухслойным и трехслойным G листом значение $m_2 = 52, 50$ и 49 , а при покрытии h-BN листом $m_2 = 48$.

Таким образом, инкапсуляция нанотрубок способствует их коллапсированию. Действительно, для непокрытой нанотрубки схлопнутое состояние будет более выгод-

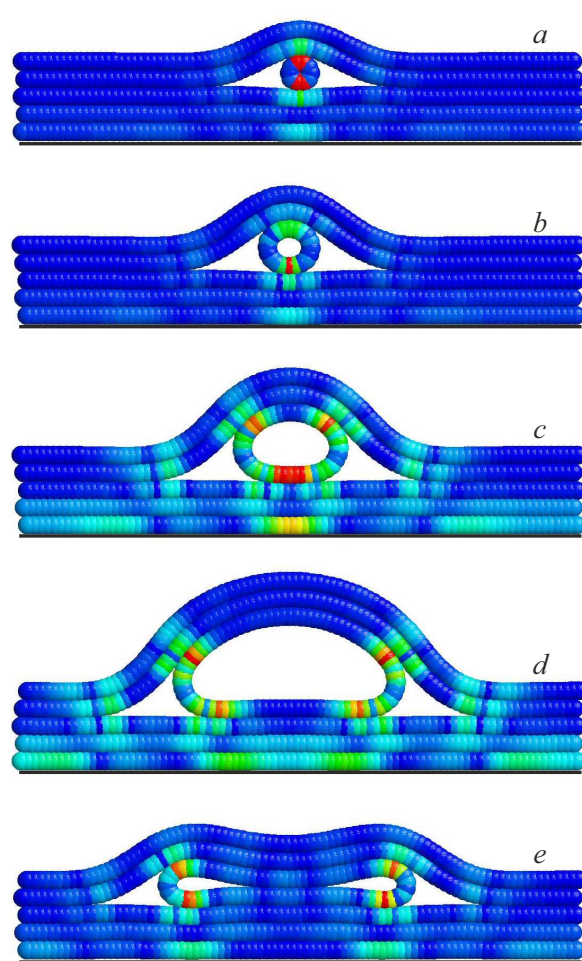


Рис. 3. Стационарное состояние углеродной нанотрубки $(m, 0)$, расположенной на многослойной подложке и покрытой двухслойным листом графена. Цветом показано распределение внутреннего давления, синий цвет соответствует нулевому, а красный — максимальному значению давления $P_{\max}$. Части (a–d) показывают открытое состояние нанотрубки при $m = 5, 10, 20, 40$ ($P_{\max} = 9.7, 8.9, 2.8, 2.4$ GPa), часть (e) — коллапсированное состояние нанотрубки (40,0) ($P_{\max} = 5.5$ GPa).

ным по энергии только для зигзаг нанотрубок с индексом $m \geq 56$ (для нанотрубок с диаметром $D > 4.38$ nm), а в случае нанотрубки, покрытой листом h-BN — для $m \geq 48$ ($D > 3.75$ nm). Поэтому инкапсуляция должна приводить к коллапсированию части нанотрубок. Это объясняет экспериментально обнаруженный коллапс части нанотрубок при их инкапсулировании [16].

4. Давление внутри системы инкапсулированных нанотрубок

Изменение формы инкапсулированных нанотрубок при увеличении их размера показано на рис. 2 и 3. Объем нанотрубки характеризуется площадью ее попереч-

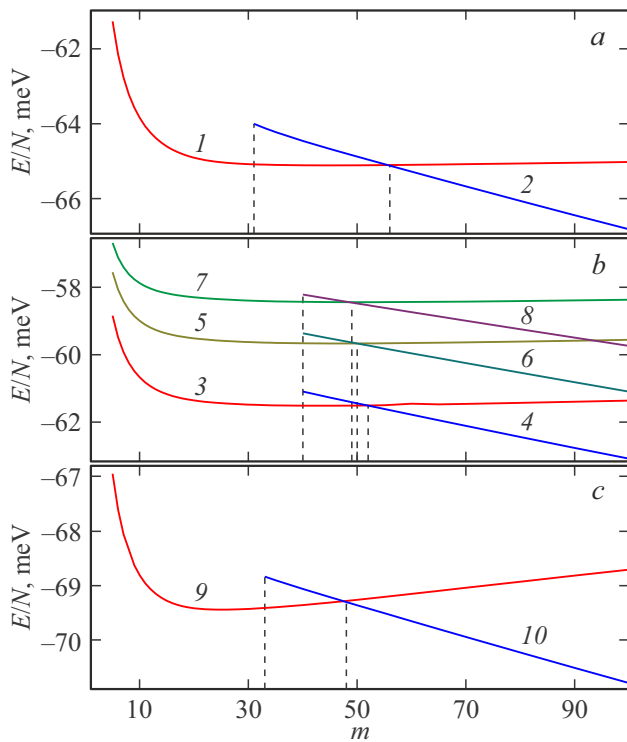


Рис. 4. Зависимость нормированной энергии E/N (N — общее число частиц) многослойной системы с углеродной нанотрубкой $(m, 0)$ от значения ее индекса хиральности m для нанотрубки (а), лежащей на многослойной подложке, б — покрытой однослойным, двухслойным и трехслойным листом графена (кривые 3, 4; 5, 6 и 7, 8), с — покрытой листом h-BN. Кривые 1, 3, 5, 7, 9 дают зависимости для открытого, а кривые 2, 4, 6, 8, 10 — для коллапсированного состояния нанотрубки. Пунктирные вертикальные линии показывают характерные значения индекса m_1 и m_2 .

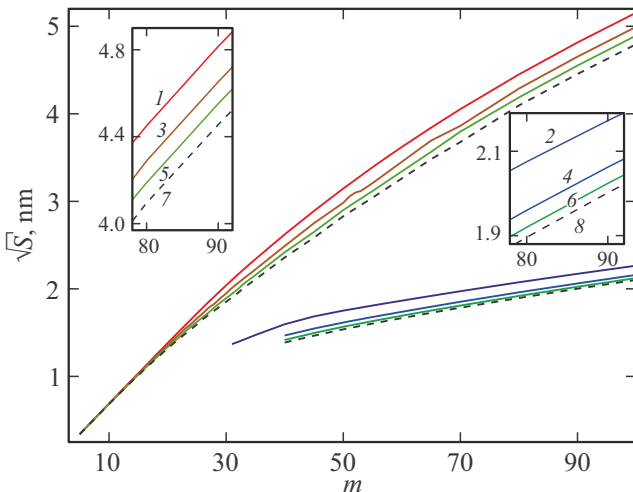


Рис. 5. Зависимость от значения индекса углеродной нанотрубки m квадратного корня площади ее поперечного сечения $\sqrt{S}$ для нанотрубки, лежащей на многослойной плоской подложке и покрытой l_3 -слойным листом графена при $l_3 = 0; 1; 2$ и 3 (кривые 1, 2; 3, 4; 5, 6 и 7, 8). Кривые 1, 3, 5, 7 соответствуют открытому, а кривые 2, 4, 6, 8 — коллапсированному состоянию нанотрубки.

Таблица 1. Коэффициент сжатия k и величина среднего значения внутреннего давления P для углеродной нанотрубки $(m, 0)$ при ее покрытии l_3 -слойным листом графена

m	k			P (GPa)		
	$l_3 = 1$	2	3	1	2	3
5	0.995	0.994	0.993	2.87	3.52	3.88
10	0.992	0.987	0.987	1.07	1.35	1.49
15	0.982	0.967	0.957	0.63	0.79	0.89
20	0.961	0.933	0.914	0.46	0.56	0.62
25	0.935	0.891	0.856	0.36	0.44	0.50
30	0.911	0.862	0.824	0.30	0.37	0.41
35	0.901	0.851	0.812	0.26	0.31	0.35

ного сечения S (площадью многоугольника, образованного циклической цепочкой $\{\mathbf{u}_{n,l_1+1}\}_{n=1}^{2m}$). Зависимость $\sqrt{S}$ от индекса нанотрубки m показана на рис. 5. Как видно из рисунка, покрытие нанотрубки листом графена всегда приводит к уменьшению ее объема. Коэффициент сжатия нанотрубки $k = S_{l_3}/S_0$, где S_{l_3} — площадь поперечного сечения стационарного состояния нанотрубки, покрытой l_3 -слойным листом графена, а S_0 — площадь поперечного сечения для непокрытой нанотрубки (при $l_3 = 0$).

Значения коэффициента сжатия k для открытых состояний нанотрубки $(m, 0)$ при ее покрытии l_3 -слойным листом графена приведены в табл. 1. Как видно из рис. 5 и табл. 1, сжатие нанотрубки монотонно увеличивается с увеличением ее размера и числа слоев у покрывающего листа. Покрытие нанотрубки листом приводит к таким же эффектам как внешнее гидростатическое давление. Величину эффективного (внутреннего) давления $P_{n,j}$, действующего на узел n цепи j , можно определить как нормальную составляющую силы, действующей на этот узел со стороны других цепей (проекцию силы на ортогональный к цепи вектор), деленную на локальный шаг цепи, умноженный на Δy .

Распределение в многослойной системе внутреннего давления показано на рис. 2 и 3. Как видно из рисунков, давление в системе распределено не равномерно, для большинства узлов системы оно близко к нулю, но на части узлов циклической цепи оно может достигать максимальных значений $P_{\max} = 8$ GPa. Здесь удобно определить среднее значение давления, действующего на всю инкапсулированную нанотрубку $(m, 0)$

$$P = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^{2m} P_{n,l_1+1}.$$

Зависимость внутреннего давления P от индекса нанотрубки m представлена на рис. 6, конкретные значения приведены в табл. 1. Величина внутреннего давления у инкапсулированной нанотрубки монотонно уменьшается с увеличением m . Так, при $m = 5, 10, 20, 40, 80$ давление

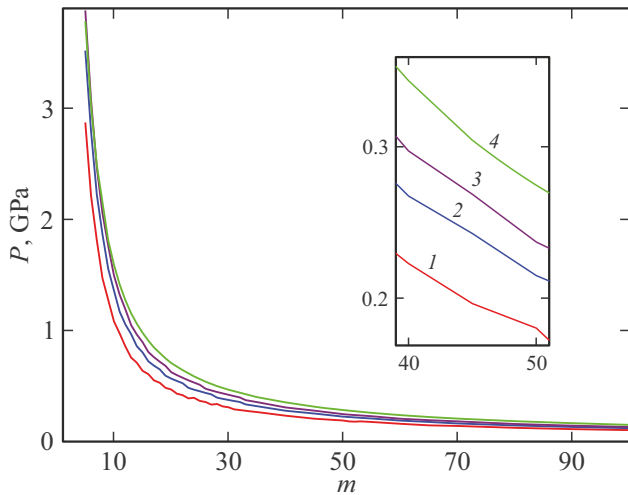


Рис. 6. Зависимость среднего значения внутреннего давления P , действующего на инкапсулированную углеродную нанотрубку от ее индекса m . Нанотрубка находится в открытом стационарном состоянии. Кривые 1, 2, 3 дают зависимость при покрытии нанотрубки l -слойным листом графена ($l = 1, 2, 3$), а кривая 4 — при покрытии листом h-BN.

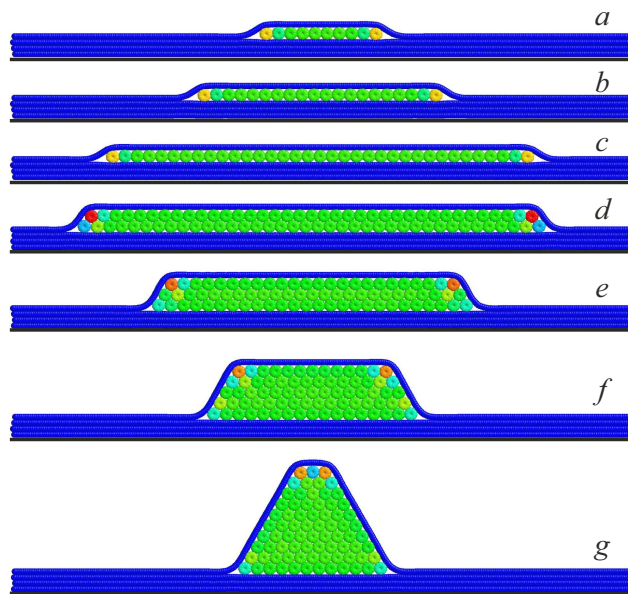


Рис. 7. Стационарное состояние k -слойной упаковки из l_2 нанотрубок (5,0), покрытых листом графена при $k = 1$ и $l_2 = 10, 20, 35$ (a, b, c) и при $l_2 = 75, k = 2, 3, 5, 10$ (d, e, f, g). Цветом показано распределение по кластеру нанотрубок внутреннего давления P , синий цвет соответствует нулевому, а красный — максимальному значению давления $P_{\max} = 3.55$ GPa.

при однослойном покрытии $P = 2.87, 1.07, 0.46, 0.22, 0.11$ GPa. Увеличение в два раза диаметра нанотрубки приводит к более чем двукратному уменьшению внутреннего давления. Увеличение числа слоев у покрывающего листа графена приводит только к незначительному

увеличению давления. Более сильное давление возникает при покрытии листом h-BN, что объясняется более сильным межцепным взаимодействием.

Рассмотрим, как распределяется давление внутри инкапсулированного кластера нанотрубок. Для этого рассмотрим уже молекулярную систему с $l_2 > 1$ нанотрубками (5,0), покрытыми однослойным листом графена (рис. 7). Стационарные состояния инкапсулированного кластера можно разделить на однослойные и многослойные упаковки. В однослойной упаковке все нанотрубки образуют линейную цепочку, лежащую на многослойной подложке (рис. 7, a, b, c), а в многослойной — систему лежащих друг на друге цепочек, длина которых монотонно уменьшается от нижнего слоя к верхнему (рис. 7, d, e, f, g).

Численное решение задачи на минимум энергии (13) показало, что среднее значение внутреннего давления в кластере нанотрубок

$$P_a = \frac{1}{l_2} \sum_{j=1}^{l_2} P_j,$$

(P_j — давление на j -ую нанотрубку), монотонно уменьшается с увеличением числа нанотрубок l_2 , но при $l_2 > 50$ оно выходит на предельное значение (рис. 8). Для однослойной упаковки это значение $P_a \approx 1.91$ GPa, а для многослойных упаковок (с числом слоев $k \geq 2$) $P_a \approx 1.84$ GPa. Как видно из рис. 7, 12, внутри кластера давление распределяется равномерно по всем нанотрубкам — более высокому давлению подвергаются только конечные нанотрубки в однослойных упаковках и угловые нанотрубки верхнего слоя у многослойных нанотрубок. Таким образом, для инкапсулированного кластера наночастиц для внутреннего давления выполняется закон Паскаля.

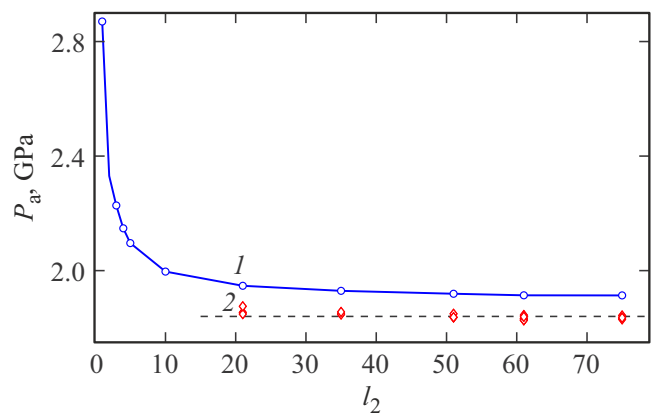


Рис. 8. Зависимость среднего значения давления P_a от числа нанотрубок l_2 в инкапсулированной упаковке. Маркеры 1 дают зависимость для однослойной упаковки, маркеры 2 — для многослойных упаковок. Пунктирная прямая соответствует значению $P = 1.84$ GPa.

Таблица 2. Значения расстояний R_0 , R_1 , R_2 и энергий E_0 , E_1 , E_2 для пары взаимодействующих нанотрубок $(m, 0)$, лежащих на многослойной подложке без покрытия ($l_3 = 0$) и с покрытием их однослойным листом графена ($l_3 = 1$)

$(m, 0)$	$l_3 = 0$		$l_3 = 1$			
	R_0 (Å)	E_0 (eV)	R_1 (Å)	E_1 (eV)	R_2 (Å)	E_2 (eV)
(5,0)	7.05	0.118	6.99	1.223	25.8	0.139
(8,0)	9.41	0.152	9.40	1.385	27.0	0.230
(10,0)	10.99	0.170	11.02	1.433	27.6	0.318

5. Взаимодействие инкапсулированных нанотрубок

Для определения энергии взаимодействия двух инкапсулированных нанотрубок рассмотрим многослойную молекулярную систему с $l_2 = 2$ нанотрубками $(m, 0)$, покрытыми листом графена (рис. 9). Возьмем начальную конфигурацию многослойной системы, соответствующую двум расположенным далеко друг от друга инкапсулированным нанотрубкам, и решим численно задачу на минимум энергии (13). Мы получим стационарное состояние с двумя невзаимодействующими инкапсулированными нанотрубками (рис. 9, *a*). Энергию этого состояния будем использовать в качестве нулевого уровня.

Определим расстояние между нанотрубками R как дистанцию между их центрами тяжести. Далее сдвинем на небольшое расстояние нанотрубки друг к другу и снова решим задачу (13) с дополнительным условием, фиксирующим координаты двух узлов циклических цепочек, наиболее удаленных друг от друга (этим фиксируется расстояние между нанотрубками). Повторяя эту процедуру многократно, мы получим зависимость энергии системы E от расстояния R . Зависимость $E(R)$ энергии взаимодействия двух инкапсулированных нанотрубок (покрытых однослойным листом графена) от расстояния между ними представлена на рис. 10.

Если нанотрубки, лежащие на многослойной подложке, не покрыты листом графена ($l_3 = 0$), то они взаимодействуют как большие частицы Леннарда-Джонса. Они образуют связанное состояние на расстоянии R_0 , близкому к Ван-дер-Ваальсовому диаметру нанотрубки. Зависимость $E(R)$ имеют форму потенциала Леннарда-Джонса с одним минимумом при $R = R_0$. Энергия связи $E_0 = -E(R_0) > 0$. При $R \nearrow +\infty$ энергия взаимодействия $E(R) \nearrow 0$ как $-1/R^5$, при $R < R_0$ и $R \searrow 0$ энергия $E(R) \nearrow +\infty$. Здесь нанотрубки при $R < R_0$ отталкиваются друг от друга, а при $R > R_0$ — притягиваются. Значения равновесного расстояния R_0 и энергии связи E_0 для нанотрубок с индексом $m = 5, 8, 10$ приведены в табл. 2.

Если нанотрубки покрыты сверху листом графена ($l_3 = 1$), то характер их взаимодействия меняется. Существует критическое расстояние R_2 , при котором меня-

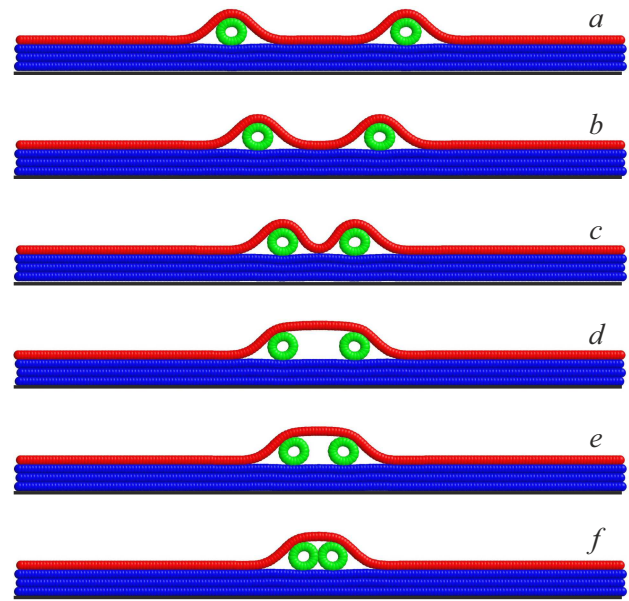


Рис. 9. Стационарные состояния системы из двух нанотрубок (10,0), расположенных на многослойной подложке и покрытых сверху однослойным листом графена при расстоянии между их центрами *a* — $R = 6.65$, *b* — 4.65, *c* — 2.76, *d* — 2.74, *e* — 1.90, *f* — 1.10 nm. Синим цветом показаны листы подложки, зеленым — нанотрубки, красным — верхний лист графена.

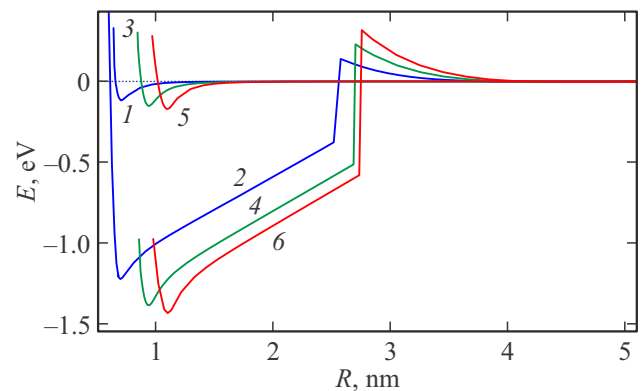


Рис. 10. Зависимость энергии взаимодействия E двух нанотрубок, лежащих на многослойной подложке, от расстояния между их центрами тяжести R . Кривые 1, 2; 3, 4 и 5, 6 дают зависимость для нанотрубок (5,0); (8,0) и (10,0). Кривые 1, 3, 5 дают зависимость для непокрытых нанотрубок ($l_3 = 0$), кривые 2, 4, 6 — для нанотрубок, покрытых однослойным листом графена ($l_3 = 1$).

ется тип взаимодействия: при $R > R_2$ нанотрубки отталкиваются, а при $R < R_2$ притягиваются. Отталкивание инкапсулированных нанотрубок на больших расстояниях связано с поведением накрывающего их листа на участке между ними (рис. 9, *a, b, c*). Сближение нанотрубок приводит к уменьшению взаимодействия покрывающего листа с многослойной подложкой. Энергия системы монотонно увеличивается при $R \searrow R_2$ и при $R = R_2$

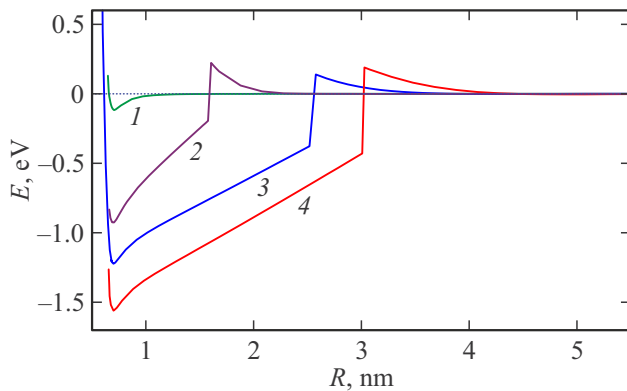


Рис. 11. Зависимость энергии взаимодействия E двух инкапсулированных нанотрубок (5,0) от расстояния между их центрами тяжести R . Кривая 1 дает зависимость для непокрытых нанотрубок, лежащих на многослойной подложке ($l_3 = 0$), кривая 2 — для нанотрубок, покрытых листом h-BN, 3 и 4 — покрытых однослойным ($l_3 = 1$) и двухслойным ($l_3 = 2$) листом графена.

достигает максимального значения $E_2 = E(R_2)$. Далее в участке между нанотрубками происходит отрыв листа от подложки, в результате образуется одна двухчастичная инкапсуляция. Дальнейшее сближение нанотрубок приводит к монотонному уменьшению энергии до образования при $R = R_1$ стационарного состояния с минимальной энергией $E(R_1) = -E_1$. Дальнейшее сближение нанотрубок из-за их отталкивания приводит к резкому росту энергии. Поэтому зависимость $E(R)$ для инкапсулированных нанотрубок имеет форму одноямычного потенциала с минимумом при $R = R_1$ и максимумом при $R = R_2 > R_1$ (рис. 10). Значения расстояний R_1 , R_2 и энергий E_1 , E_2 для нанотрубок с индексом $m = 5, 8, 10$ приведены в табл. 2.

Характер зависимости $E(R)$ не меняется от изменения типа покрывающего листа. Функция $E(R)$ будет иметь максимум при $R = R_2$ для многослойного листа графена и для листа h-BN. Меняться будут только критические значения расстояний R_1 , R_2 и энергий E_1 , E_2 (рис. 11). Таким образом, слияние двух инкапсуляций позволяет получить значительный энергетический выигрыш, равный E_1 , но их сближение требует преодоления энергетического барьера с высотой E_2 . Так для инкапсулированных нанотрубок (5,0) выигрыш от их соединения $E_1 = 1.22$ (0.93 eV), а высота энергетического барьера, препятствующего соединению, $E_2 = 0.14$ (0.22 eV) при покрытии G (h-BN) листом. В силу этого слияние таких инкапсуляций может происходить только при достаточно высоких температурах.

Инкапсуляция нанотрубок позволяет значительно повысить энергию их взаимодействия. Энергия взаимодействия непокрытых нанотрубок (5,0) $E_0 = 0.12$ eV в десять раз меньше энергии взаимодействия инкапсулированных нанотрубок $E_1 = 1.22$ eV.

6. Динамика инкапсулированного кластера

Рассмотрим динамику кластера нанотрубок (5,0), расположенных на плоской многослойной подложке и покрытых сверху листом графена (рис. 12). Для этого возьмем подложку из $l_1 = 3$ линейных цепочек с периодическими граничными условиями (число звеньев $N_s = 600$). Расположим на ней компактно кластер из $l_2 = 61$ циклических цепочек (число звеньев $N_n = 10$) и покроем его сверху цепочкой из $N_c = 580$ звеньев ($l_3 = 1$). Кластер нанотрубок имеет 7 стационарных k -слойных упаковок, $k = 1, \dots, 7$. Однослойная упаковка имеет самую высокую энергию E_0 . Будем использовать это значение как нулевой уровень энергии, тогда энергия k -слойной упаковки $E_k - E_0 = 0, -2.47, -3.07, -3.45, -3.20, -3.41, -3.29$ eV при $k = 1, \dots, 7$. Наиболее энергетически выгодными являются упаковки с числом слоев $k = 4$ и 6.

Для моделирования тепловых колебаний поместим молекулярную систему в термостат Ланжевена. Динамику многослойной системы опишем системой уравнений Ланжевена

$$M_1 \ddot{\mathbf{u}}_n = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}_n} - \Gamma M_1 \dot{\mathbf{u}}_n + \Xi_n, \quad n = 1, \dots, N, \quad (14)$$

где $N = l_1 N_s + l_2 N_n + l_3 N_c$ — общее число частиц, $\Gamma = 1/t_r$ — коэффициент трения (время релаксации

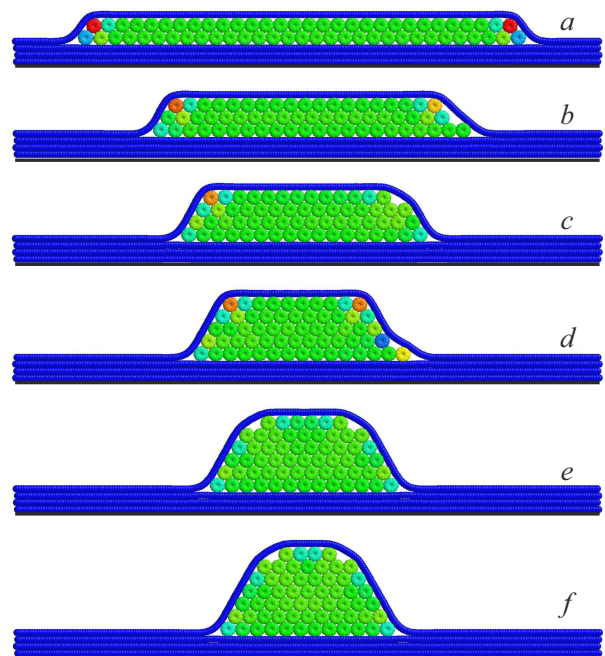


Рис. 12. Стационарные k -слойные упаковки из $l_2 = 61$ нанотрубок (5,0), покрытых однослойным листом графена при a — $k = 2$, b — $k = 3$, c — $k = 4$, d — $k = 5$, e — $k = 6$ и f — $k = 7$. Цветом показано распределение по кластеру нанотрубок внутреннего давления P , синий цвет соответствует нулевому, а красный — максимальному значению давления $P_{\max} = 3.56$ GPa.

$t_r = 10$ ps), $\Xi_n = (\xi_{n,1}, \xi_{n,2})$ — двумерный вектор нормально распределенных случайных сил, нормированных условиями

$$\langle \xi_{n,i}(t_1) \xi_{k,j}(t_2) \rangle = 2M_l \Gamma k_B T \delta_{nk} \delta_{ij} \delta(t_2 - t_1)$$

(T — температура термостата, k_B — постоянная Больцмана). В качестве начального условия возьмем стационарную k -слойную упаковку нанотрубок с $k = 1, \dots, 7$.

Численное интегрирование системы уравнений движения (14) показало, что при отсутствии покрытия сверху (при $l_3 = 0$) все кластеры нанотрубок на плоской подложке остаются устойчивыми только при $T < 290$ К. При более высокой температуре происходит разрушение кластера, сопровождаемое отрывом части нанотрубок от подложки.

Покрытие кластера листом графена (перевод его в инкапсулированное состояние) значительно повышает его устойчивость. Рассмотрим, как с увеличением температуры меняется площадь участка между подложкой и покрывающей цепочкой, в котором лежит нанокластер

$$S = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_c-1} (z_{n,l} + z_{n+1,l} - 2z_0)(x_{n+1,l} - x_{n,l}), \quad (15)$$

где $l = l_1 + l_2 + 1$ — номер цепочки, соответствующей верхнему листу графена,

$$z_0 = \frac{1}{100} \sum_{n=1}^{50} (z_{n,l} + z_{N_c-50+n,l})$$

— уровень соответствующей дну полости, вектор $\mathbf{u}_{n,l} = (x_{n,l}, z_{n,l})$ задает координаты n -го узла l -й цепи. Площадь S характеризует объем межслоевого кармана в котором находится кластер нанотрубок.

Зависимости среднего значения площади

$$\bar{S} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t S(\tau) d\tau,$$

и среднего значения внутреннего давления

$$\bar{P} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t P_a(\tau) d\tau,$$

от температуры T представлены на рис. 13. Как видно из рисунка, при $T < 500$ К увеличение температуры приводит к постепенному увеличению площади полости и к связанному с этим медленному уменьшению внутреннего давления. Структура кластера при этом сохраняется (рис. 14, *a, b*). При температуре $T = 500$ К слоистая структура кластера начинает разрушаться (рис. 14, *c*). Начинается плавление кластера, сопровождаемое быстрым увеличением объема полости инкапсуляции (рис. 14, *d, e, f*). Рост площади $\bar{S}$ резко увеличивается, а среднее внутреннее давление $\bar{P}$ в силу

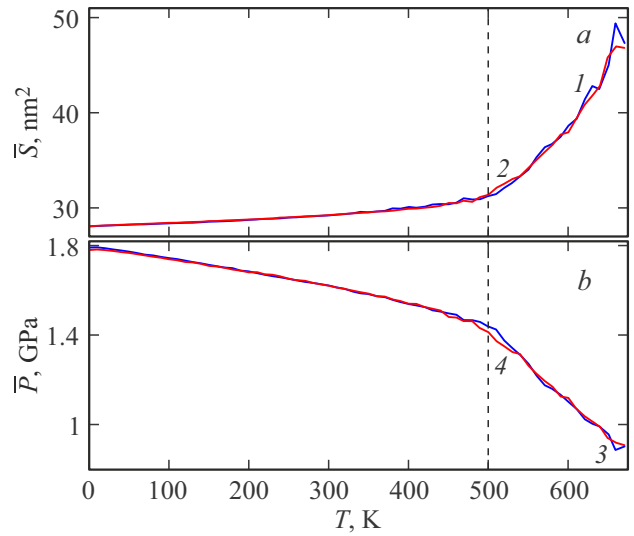


Рис. 13. Зависимость от температуры T *a* — среднего значения площади полости $\bar{S}$ и *b* — среднего значения внутреннего давления в полости $\bar{P}$ для инкапсулированного кластера из $l_1 = 61$ нанотрубок (5,0). Кривые 1, 3 (синие) и 2, 4 (красные) дают зависимости для трех- и шести-слойного кластера. Вертикальная пунктирная прямая соответствует значению температуры $T = 500$ К.

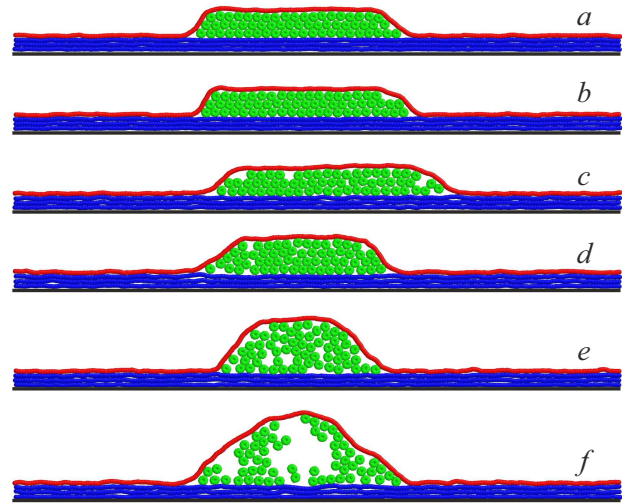


Рис. 14. Конфигурация инкапсулированного кластера из $l_1 = 61$ нанотрубок (5,0) при температуре *a* — $T = 300$, *b* — 400 , *c* — 500 , *d* — 530 , *e* — 570 и *f* — 670 К. Синим цветом показаны листы подложки ($l_1 = 3$, $N_s = 600$), зеленым — нанотрубки ($N_n = 10$), красным — верхний лист графена ($l_3 = 1$, $N_c = 580$). В начальный момент времени кластер имел трехслойную форму.

этого быстро уменьшается. Полость при этом принимает форму полуокружности. Отметим, что при всех рассмотренных температурах $T < 700$ К полная инкапсуляция нанотрубок сохраняется. Все нанотрубки всегда остаются внутри локальной полуокружности, образованной покрывающим листом графена.

7. Заключение

Проведенное численное моделирование показало, что инкапсуляция нанотрубок, лежащих на плоской подложке (покрытие их листом графена или гексагонального нитрида бора), способствует их коллапсированию (сплющиванию). После инкапсуляции слоупнутое состояние становится более энергетически выгодным, чем открытое состояние для нанотрубок диаметра $D > 3.75$ nm.

Покрытие нанотрубки листом приводит к появлению на ее поверхности эффективного (внутреннего) давления, которое на некоторых участках может достигать максимальных значений в 8 ГПа. Среднее значение внутреннего давления монотонно уменьшается с увеличением диаметра нанотрубки (увеличение в два раза диаметра приводит более чем двукратному уменьшению давления). Увеличение числа слоев у покрывающего листа приводит только к незначительному увеличению давления. Более сильное давление возникает при покрытии листом h-BN.

При инкапсуляции кластера нанотрубок давление внутри него распределяется равномерно. Это позволяет заключить, что внутри инкапсулированного кластера наночастиц для внутреннего давления выполняется закон Паскаля. Для кластера нанотрубок с индексом хиральности (5,0) внутреннее давление может достигать 2 ГПа.

Моделирование взаимодействия двух инкапсулированных нанотрубок показало, что на малых расстояниях они притягиваются, а на больших — отталкиваются. Инкапсуляция нанотрубок позволяет значительно повысить энергию их взаимодействия. Так энергия взаимодействия двух непокрытых нанотрубок с индексом хиральности (5,0) в десять раз меньше энергии взаимодействия инкапсулированных нанотрубок. Слияние двух инкапсуляций позволяет получить энергетический выигрыш в 1.22 eV, но их сближение требует преодоления энергетического барьера в 0.14 eV. Поэтому слияние отдельных инкапсуляций может происходить только при достаточно высоких температурах.

Моделирование динамики кластера нанотрубок, расположенного на плоской подложке, показывает, что он остается устойчивым только при $T < 290$ K. При более высокой температуре происходит его распад, сопровождаемый отрывом от подложки части нанотрубок. Покрытие кластера листом графена значительно повышает его устойчивость. Здесь кластер сохраняет свою кристаллическую структуру при $T < 500$ K, а при более высокой температуре происходит его плавление, сопровождаемое быстрым увеличением объема межслоевой полости (кармана), в которой он находится. Полость принимает форму полуокружности, ее объем монотонно увеличивается с ростом температуры. При всех рассмотренных температурах $T < 700$ K все нанотрубки всегда остаются внутри этой полости, т.е. их инкапсуляция всегда сохраняется.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Госзадания ФИЦ ХФ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 5696, 666 (2004).
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nat. Mater.* **6**, 3, 183 (2007).
- [3] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin. *Carbon* **48**, 8, 2127 (2010).
- [4] J.A. Baimova, B. Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou. *Phys. Status Solidi RRL* **8**, 4, 336 (2014).
- [5] J.A. Baimova, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev, B. Liu, K. Zhou. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **39**, 69 (2014).
- [6] A.K. Geim. *Science* **324**, 5934, 1530 (2009).
- [7] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Science* **321**, 5887, 385 (2008).
- [8] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau. *Nano Lett.* **8**, 3, 902 (2008).
- [9] Y. Liu, C. Hu, J. Huang, B.G. Sumpter, R. Qiao. *J. Chem. Phys.* **142**, 24, 244703 (2015).
- [10] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature* **499**, 419 (2013).
- [11] L. Wang, I. Meric, P.Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L.M. Campos, D.A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K.L. Shepard, C.R. Dean. *Science* **342**, 614 (2013).
- [12] R. Xiang, T. Inoue, Y. Zheng, A. Kumamoto, Y. Qian, Y. Sato, M. Liu, D. Tang, D. Gokhale, J. Guo, K. Hisama, S. Yotsumoto, T. Ogamoto, H. Arai, Y. Kobayashi, H. Zhang, B. Hou, A. Anisimov, M. Maruyama, Y. Miyata, S. Okada, S. Chiashi, Y. Li, J. Kong, E.I. Kauppinen, Y. Ikuhara, K. Suenaga, S. Maruyama. *Science* **367**, 537 (2020).
- [13] Y. Zhang, C. Hu, B. Lyu, H. Li, Z. Ying, L. Wang, A. Deng, X. Luo, Q. Gao, J. Chen, J. Du, P. Shen, K. Watanabe, T. Taniguchi, J.-H. Kang, F. Wang, Y. Zhang, Z. Shi. *Nano Lett.* **20**, 2770 (2020).
- [14] K.S. Vasu, E. Prestat, J. Abraham, J. Dix, R.J. Kashtiban, J. Beheshtian, J. Sloan, P. Carbone, M. Neek-Amal, S.J. Haigh, A.K. Geim, R.R. Nair. *7*, 12168 (2016).
- [15] E. Khestanova, F. Guinea, L. Fumagalli, A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nat. Commun.* **7**, 12587 (2016).
- [16] C. Hu, J. Chen, X. Zhou, Y. Xie, X. Huang, Z. Wu, S. Ma, Z. Zhang, K. Xu, N. Wan, Y. Zhang, Q. Liang, Z. Shi. *Nat. Commun.* **15**, 3486 (2024).
- [17] L. Zhang, Y. Wang, J. Lv, Y. Ma. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 17005 (2017).
- [18] J. Zheng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, J. Yang. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 1, 1048 (2012).
- [19] N.G. Apkadirova, K.A. Krylova, J.A. Baimova. *Letters on Materials (Письма о материалах)* **12**, 4, 445 (2022).
- [20] A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **92**, 035412 (2015).
- [21] A.B. Савин, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев. *ФТТ* **57**, 11, 2278 (2015).
- [22] A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **99**, 235411 (2019).
- [23] A.B. Савин. *ЖЭТФ* **160**, 6, 885 (2021).
- [24] A.B. Савин, О.И. Савина. *ФТТ* **61**, 11, 2257 (2019).

Редактор Ю.Э. Кутяев