

11,10

Устойчивость плоских щелей в многослойном кристалле графита

© А.В. Савин^{1,2}, А.П. Клинов¹

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН),
Москва, Россия

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

E-mail: asavin@chph.ras.ru

Поступила в Редакцию 28 октября 2025 г.

В окончательной редакции 8 ноября 2025 г.

Принята к публикации 17 ноября 2025 г.

С использованием двумерной крупнозернистой цепной модели проведено моделирование плоских щелей в многослойных кристаллах графита. Показано, что при покрытии многослойным графеном линейной полости на плоской поверхности кристалла графита открытая (незаполненная щель) может образовываться только при ширине полости, не превышающей предельного значения L_o (при ширине $L > L_o$ образуется только закрытое состояние щели, с пространством полости, заполненным покрывающим графеном). Предельное значение ширины открытой щели L_o монотонно увеличивается с ростом количества листов графена K в покрывающем слое. Для однослойной полости существует конечное предельное значение ее ширины $L_o < 3$ nm, а для двух- и трехслойных полостей максимальная ширина открытой щели с увеличением K бесконечно растет как степенная функция K^α с показателем $0 < \alpha < 1$. Внутри кристалла двух- и трехслойные щели при любой ширине могут иметь устойчивые открытые состояния. Для щели с шириной $L > 7.6$ nm также возможно стационарное закрытое состояние, в котором ее нижняя и верхняя поверхности примыкают друг к другу. Моделирование тепловых колебаний показало, что открытые состояния двухслойных щелей ширины $L < 15$ nm всегда устойчивы к тепловым колебаниям, а более широкие щели при $T > 400$ K переходят из открытого состояния в закрытое. Открытые состояния трехслойных щелей всегда устойчивы к тепловым колебаниям.

Ключевые слова: графен, графит, плоские щели, молекулярная динамика, крупнозернистая модель.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62145.303-25

1. Введение

Поры и капилляры наноразмеров активно изучаются из-за их важности для понимания многих природных явлений и их возможного использования. Так по ним может происходить перенос жидкости, обладающей новыми свойствами, невозможными в более крупных масштабах [1]. Нанопоры используются для изучения биофизики и химии отдельных молекул [2]. Для создания гладких капилляров с точно контролируемыми размерами был предложен метод их сборки на основе взаимодействия Ван-дер-Ваальса [3] из двух атомарно плоских листов, разделенных прокладками из двумерных кристаллов [4]. В качестве двумерных материалов были использованы однослойные и многослойные графены с точно контролируемым количеством слоев [5]. Такая сборка позволяет создавать структуры, которые можно рассматривать как плоские пустые щели высотой в несколько атомов в кристалле графита [6]. Такие щели были использованы для изучения переноса воды по каналам с высотой от одного [7] до нескольких десятков атомных слоев [5,8]. На основе таких каналов предложен программируемый наножидкостный переключатель [9].

Внутренние полости также могут быть использованы в качестве нанодатчиков давления [10–13]. Плоские ще-

ли в слоистых структурах могут служить эффективными оптическими волноводами [14]. Другие варианты использования двумерных щелей приведены в обзоре [15].

При создании нанощелей в графене и других слоистых материалах возникает проблема устойчивости полученных пор к воздействию внешней среды. Так, например, в одной из первых работ наноканалы высотой в один слой атомов углерода не были стабильными и схлопывались в эксперименте [5]. Фактически, удалось получить только наноканалы высотой в два, три или большее число слоев. Как было показано в более поздней работе, невозможность получения наноканалов высотой в один слой была связана с недостаточно аккуратной обработкой краев нанокристалла графита, которая вызывала закрытие канала [7]. В работе [9] была предложена феноменологическая модель для описания устойчивости нанощелей. В этой модели устойчивость пор определяется балансом Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий верхней и нижней поверхности поры, энергией деформации поры при ее схлопывании, а также капиллярным давлением, вызванным наноконденсацией растворителя внутри канала. Хотя данная модель позволяет получить результаты, которые достаточно хорошо согласуются с экспериментом, в ней уделяется мало внимания случаю небольшого числа слоев в верхней

части поры (применяется континуальное приближение), а также не учитывается влияние скольжения слоев и тепловых флуктуаций. В данной работе благодаря использованию крупнозернистой и полноатомной модели поры графена будет более подробно учтено влияние этих факторов на устойчивость нанопор.

Графеновые листы (наноленты) могут легко изгибаться и скользить друг по другу, что позволяет им заполнять неровности подложки [16]. Такая высокая подвижность листов не позволяет образовываться большим плоским полостям (щелям) с высотой в несколько слоев, так как из-за смещения и изгиба верхний и нижний слои полости могут сблизиться, заполнив ее пространство [17]. В данной работе с помощью двумерной крупнозернистой цепной модели многослойного кристалла будут определены максимально возможные размеры полости. Будет показано, что допустимые размеры зависят от количества листов графена, образующих поверхность полости.

В разделе 2 описывается двумерная крупнозернистая цепная модель многослойного кристалла графита в виде системы параллельных линейных цепочек. В разделе 3 с помощью этой модели находятся стационарные состояния плоских щелей, образующихся при покрытии полости на плоской поверхности кристалла многослойным графеном. В разделе 4 моделируются плоские щели внутри кристалла графита, а в разделе 5 анализируется их устойчивость к тепловым колебаниям. В разделе 6 для проверки полученных результатов проводится моделирование с использованием полноатомных 3D моделей. Основные выводы представлены в заключении.

2. Цепная модель многослойного графена

Лист графена является упруго изотропным материалом, его продольная и изгибная жесткости слабо зависят от его хиральности. Поэтому для определенности рассмотрим деформации листа в направлении зигзаг; см. рис. 1, *a*.

Пусть в основном состоянии лист лежит в плоскости xz трехмерного пространства. В направлении оси x (в направлении зигзаг) лист является периодической структурой с шагом $a_x = r_c \cos(\pi/6)$, где $r_c = 1.418 \text{ \AA}$ — равновесная длина валентной связи С–С. Трансляционные ячейки этой структуры образуют атомы, расположенные вдоль линий, параллельных оси y . Если рассмотреть движения листа графена, при которых атомы, расположенные на одной вертикальной линии, синхронно смещаются, то динамику листа можно описать как смещения узлов линейной цепи атомов в плоскости xz ; см. рис. 1, *b*. Здесь каждый узел цепи описывает смещения всех атомов листа, расположенных на одной вертикальной линии (всех атомов, имеющих одинаковые координаты x, z). Такая двумерная цепная модель впервые была использована для моделирования динамики

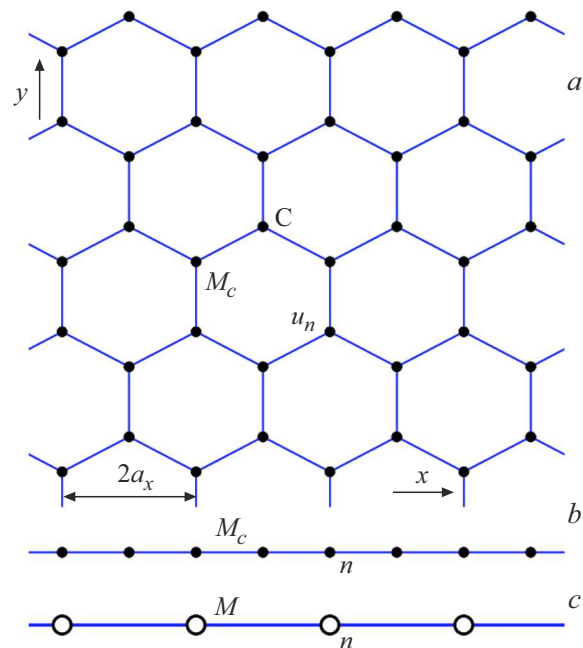


Рис. 1. Схема построения модели двумерной цепи для (*a*) плоского листа графена, лежащего в плоскости xy (u_n — вектор координат n -го атома углерода). Модель цепи (*b*) с шагом $a = a_x$ и (*c*) $a = 2a_x$ (n — номер звена цепи, M_c — масса атома углерода, $M = 2M_c$ — масса объединенного атома).

рулонов углеродных нанолент [18,19] и складок у листа графена, лежащего на плоской подложке [20].

Гамильтониан такой цепи имеет вид

$$H = \sum_n [1/2 M_c (\dot{u}_n, \dot{u}_n) + V(r_n) + U(\theta_n)], \quad (1)$$

где индекс n задает номер узла цепи, $M_c = 12m_p$ — масса узла цепи (масса атома углерода), $u_n = (x_n, z_n)$ — вектор, задающий положение n -го узла, $r_n = |v_n|$ — расстояние между соседними узлами n и $n+1$ (вектор $v_n = u_{n+1} - u_n$), θ_n — угол между соседними звеньями цепи (угол между векторами v_n и $-v_{n-1}$).

Продольная жесткость цепи описывается гармоническим потенциалом

$$V(r) = 1/2 K_r (r - a)^2, \quad (2)$$

где $a = a_x = 1.228 \text{ \AA}$ — шаг цепи, $K_r = 405 \text{ N/m}$ — жесткость межузельного взаимодействия. Изгибная жесткость цепи описывается потенциалом

$$U(\theta) = \varepsilon_\theta [\cos(\theta) + 1], \quad (3)$$

где косинус n -го угла $\cos(\theta_n) = -(v_{n-1}, v_n)/r_{n-1}r_n$, энергия $\varepsilon_\theta = 3.5 \text{ eV}$. При этих значениях K и ε_θ дисперсионные кривые цепи наиболее точно совпадают с дисперсионными кривыми продольных и изгибных колебаний плоской наноленты графена [18].

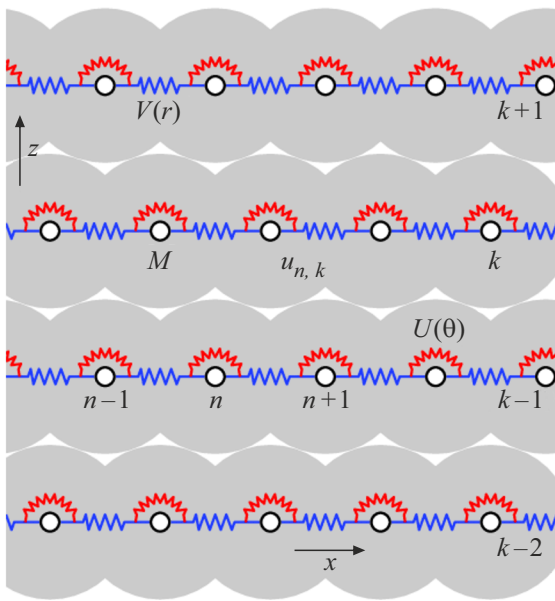


Рис. 2. Цепная модель многослойного графена, k — номер цепи (слоя листа), n — номер узла цепи (вектор $u_{n,k}$ задает координаты узла n, k), M — масса узла. Потенциал $V(r)$ описывает продольную жесткость, а $U(\theta)$ — изгибную жесткость цепи. Серые круги показывают Ван-дер-Ваальсовы радиусы узлов цепей.

В цепной модели многослойному графену соответствует система параллельных цепочек (рис. 2), имеющих гамильтониан

$$H = \sum_{k=1}^K \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} M_c (\dot{u}_{n,k}, \dot{u}_{n,k}) + E_1 + E_2, \quad (4)$$

где индекс k задает номер цепи, а n — номер узла. Вектор $u_{n,k} = (x_{n,k}, z_{n,k})$ задает координаты n -го узла k -ой цепи (K — число цепочек, N — число звеньев в цепи).

Первый член в гамильтониане (4) задает кинетическую энергию молекулярной системы, второй член описывает потенциальную энергию цепочек

$$E_1 = \sum_{k=1}^K \sum_{n=1}^N [V(r_{n,k}) + U(\theta_{n,k})], \quad (5)$$

где расстояние между соседними звеньями цепи $r_{n,k} = |v_{n,k}|$ (вектор $v_{n,k} = u_{n+1,k} - u_{n,k}$), косинус валентного угла $\cos \theta_{n,k} = -(v_{n-1,k}, v_{n,k}) / r_{n-1,k} r_{n,k}$.

Третий член

$$E_2 = \sum_{k_1=1}^{K-1} \sum_{k_2=k_1+1}^K \sum_{n_1=1}^N \sum_{n_2=1}^N W(r_{n_1,k_1;n_2,k_2}), \quad (6)$$

описывает слабые невалентные (Ван-дер-Ваальсовы) межцепные взаимодействия, $r_{n_1,k_1;n_2,k_2} = |u_{n_2,k_2} - u_{n_1,k_1}|$ —

расстояние между узлами цепей (n_1, k_1) и (n_2, k_2) . Энергия взаимодействия может быть с высокой точностью описана потенциалом Леннард–Джонса (5,11)

$$W(r) = \varepsilon_0 [5(r_0/r)^{11} - 11(r_0/r)^5] / 6, \quad (7)$$

с равновесной длиной связи $r_0 = 3.61 \text{ \AA}$, энергией взаимодействия $\varepsilon_0 = 0.0083 \text{ eV}$ [20].

Однородное состояние многослойного графена (рис. 2) задается координатами

$$\{u_{n,k}^0 = (x_{n,k}^0, z_{n,k}^0)\}_{n=1, k=1}^{N,K},$$

где $x_{n,k}^0 = na$ для нечетных k и $x_{n,k}^0 = (n + 1/2)a$ для четных k , $z_{n,k}^0 = kh_0$, $h_0 = 3.352 \text{ \AA}$ — расстояние между соседними цепями (слоями). Для моделирования бесконечного графена удобно использовать периодические граничные условия, а для графена конечного размера — условия свободных краев.

Для нахождения основного состояния нужно решить задачу на минимум потенциальной энергии молекулярной системы

$$E = E_1 + E_2 \rightarrow \min : \{u_{n,k}\}_{n=1, k=1}^{N,K}. \quad (8)$$

Задача на минимум (8) решалась численно методом сопряженных градиентов [21,22]. Для системы цепей, соответствующей кристаллическому графиту, расстояние между соседними цепями (слоями) $h_0 = 3.352 \text{ \AA}$, а энергия взаимодействия одного узла цепи с соседней цепью $E_0 = -52 \text{ meV}$. Здесь для сдвига цепи на один период нужно для каждого узла преодолеть энергетический барьер $\Delta E = 0.1 \text{ meV}$. Для сравнения энергия адгезии и пиннинга на один атом, рассчитанные в приближении теории функционала плотности (ТФП), составляют $E_0 = 49 \text{ meV}$, $\Delta E = 6 \text{ meV}$, соответственно [23]. Таким образом, двухмерная цепная модель достаточно точно описывает энергию взаимодействия листов графита, но в силу очень низкой энергии пиннинга ΔE позволяет цепям практически свободно скользить относительно друг друга. В трехмерных моделях при описании энергии взаимодействия атомов соседних слоев графена потенциалом Леннард–Джонса (6,12) [24] также получаются заниженные оценки энергии пиннинга на один атом $\Delta E = 0.43 \text{ meV}$. Точное согласие с данными из ТФП можно получить в моделях с потенциалом Колмогорова–Креспи для межслоевых взаимодействий атомов [23,25,26]. Этот потенциал учитывает зависимость энергии взаимодействия от взаимной ориентации нормалей к листу графена, что позволяет более точно описать энергетические поверхности скольжения.

В цепной модели увеличить энергию пиннинга можно за счет увеличения шага цепи a (за счет использования более крупнозернистой цепи). Введем параметр дискретности $d = a/a_x$. Для того, чтобы при увеличении в d раз шага цепи сохранилась ее линейная плотность, продольная и изгибная жесткость, нужно массу звена цепи увеличить в d раз, а параметры K и ε_0 — в d раз

Таблица 1. Изменения параметров цепной модели при увеличении шага цепи в d раз (ΔE — энергия пиннинга)

d	a	M	K_0 (N/m)	ε_θ (eV)	ε_0 (eV)	r_0 (Å)	ΔE (meV)
1	a_x	M_c	405.0	3.500	0.0083	3.610	0.1
2	$2a_x$	$2M_c$	202.5	1.750	0.0316	3.673	4.3
2.129	da_x	dM_c	190.2	1.644	0.0352	3.694	6.0

уменьшить. Параметры потенциала (7) нужно изменить так, чтобы в основном состоянии сохранились расстояние между соседними цепями h_0 и энергия их взаимодействия E_0 , приходящаяся на длину цепи a_x . Конкретные значения измененных параметров приведены в табл. 1. Конечно, при увеличении дискретности цепи мы теряем полное соответствие положения ее узлов атомам листа графена, но в континуальном приближении деформации цепи будут продолжать соответствовать деформациям листа.

3. Критическая ширина щели в зависимости от толщины верхнего слоя

Для моделирования подложки с линейной полостью рассмотрим систему из $K_s = 50$ цепей с периодически-ми граничными условиями по оси x (число звеньев в каждой цепи $N_s = 200, 400$). Для создания полости из K_g верхних цепей удалим в ее центре N_g звеньев; см. рис. 3. Число цепей $K_g = 1, 2, 3$ определяет глубину полости $L_z = K_g h_0$, а число звеньев N_g — ее ширину $L_x = (N_g + 1)a$. Затем покроем подложку сверху системой из K параллельных цепочек (число звеньев $N = 160, 320$). Эти цепочки будут моделировать K -слойный графен, покрывающий полость в подложке, для них будем использовать условия свободных краев. Таким образом, системой из $K_a = K_s + K$ цепей, состоящей из $N_a = K_s N_s - K_g N_g + KN$ звеньев, мы промоделируем линейную полость (щель) размера $L_x \times L_z$ в плоской поверхности кристалла графита, покрытую сверху конечным многослойным графеном.

Для нахождения стационарного состояния данной молекулярной системы нужно численно решить задачу на минимум ее потенциальной энергии (8). Для фиксации положения щели зафиксируем x -координаты у первых внешних звеньев цепей, образующих щель. Решение задачи (8) показало, что для $K_g = 1, 2, 3$ всегда существует конечная максимально возможная ширина полости $L_o = aN_g$, при которой покрытие многослойным графеном не будет приводить к заполнению верхним слоем пространства щели (щель остается в стационарном открытом состоянии, в котором покрывающий графен не касается ее дна); см. рис. 3, *a, c, e*. При большей ширине (при $L_x > L_o$) пространство щели будет всегда

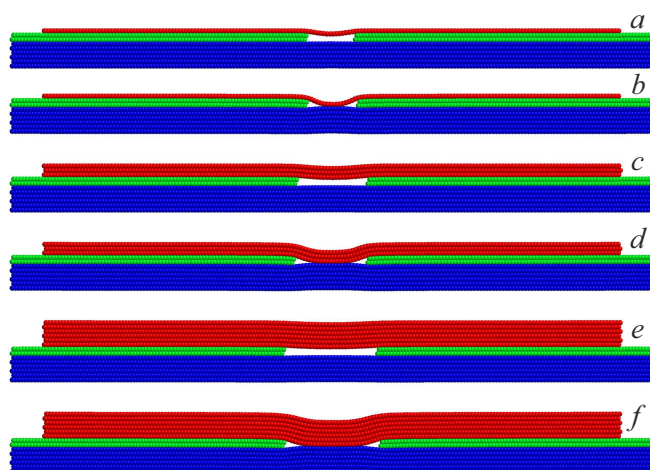


Рис. 3. Стационарное состояние двухслойной щели ($K_g = 2$) ширины $L_x = (N_g + 1)a$, покрытой K -слойным графеном, при (a) $N_g = 15$, $K = 1$; (b) $N_g = 16$, $K = 1$, (c) $N_g = 22$, $K = 3$, (d) $N_g = 23$, $K = 3$, (e) $N_g = 29$, $K = 6$, (f) $N_g = 30$, $K = 6$. Красным цветом показана верхняя часть графена, зеленым цветом — листы подложки, участвующие в образовании щели, синим цветом — остальные слои подложки. Использована цепная модель с параметром дискретизации $d = 2$ (шаг цепи $a = 2a_x = 2.456$ Å). Показаны только 8 верхних слоев подложки из $K_s = 50$ слоев (число узлов в цепи $N_s = 200$, $N = 180$).

заполняться верхним слоем (покрытие полости приводит к переходу образующейся щели в стационарное закрытое состояние); см. рис. 3, *b, d, f*. Здесь возможно только стационарное состояние, в котором верхний слой примыкает к дну щели.

Отметим, что такое закрытое состояние возможно только для щелей с шириной $L_x \geq L_c$. Для узких щелей с $L_x < L_c$ существует только стационарное открытое состояние, а при $L_x \in (L_c, L_o)$ существуют два устойчивых стационарных состояния с пустым и заполненным пространством щели. Здесь щель (покрытая полость) является бистабильной системой. Для широких щелей с $L_x > L_o$ существует только стационарное состояние с заполненным пространством щели. Зависимость предельных значений ширины щели L_c и L_o от количества листов графена K в покрывающем слое дана в табл. 2. Как видно из таблицы, для двухслойной цепи эти значения монотонно растут с увеличением числа слоев K .

Таблица 2. Зависимость предельных значений ширины щели L_c, L_o от количества листов графена K в покрывающем слое для двухслойной щели ($K_g = 2$, $d = 2$)

K	1	2	3	4	6	8	10	14	20	30
L_c (nm)	3.17	3.42	3.67	3.91	4.16	4.41	4.66	5.15	5.40	5.64
L_o (nm)	3.93	4.67	5.65	6.39	7.37	8.35	9.34	10.56	12.28	14.00

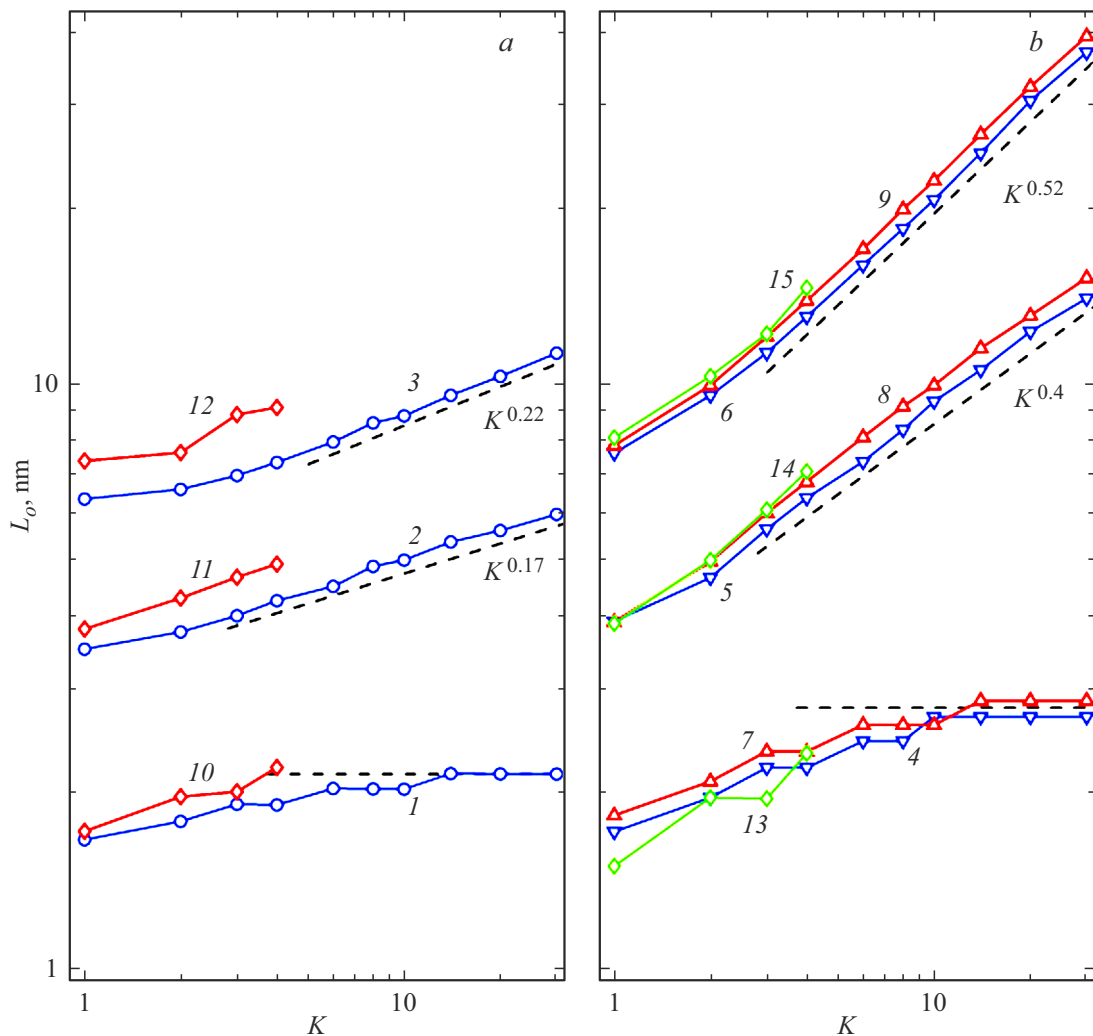


Рис. 4. Зависимость максимальной ширины открытого состояния щели L_o от количества листов графена K в покрывающем слое. В рамках различных моделей эти зависимости были рассчитаны для щели высотой в один, два и три слоя. На панели (а) сравниваются результаты исходной двухмерной модели (параметр дискретизации $d = 1$, кривые 1,2,3) с полноатомной LJ-моделью (кривые 10,11,12). На панели (b) приведены значения максимальной ширины в двухмерной модели при $d = 2$ (кривые 4,5,6), при $d = 2.129$ (кривые 7,8,9), а также в рамках трехмерной KC-модели (кривые 13,14,15). Кривые 1,4,7,10,13 дают зависимость для однослойной щели ($K_g = 1$), кривые 2,5,8,11,14 — для двухслойной щели ($K_g = 2$), а 3,6,9,12,15 — для трехслойной щели ($K_g = 3$). Использованы логарифмические оси, пунктирные прямые показывают степенные зависимости K^α .

На рис. 4 показана зависимость максимальной ширины L_o от количества листов графена K в покрывающем слое. Как видно из рисунка, для однослойной щели ($K_g = 1$) существует ограничение на размер незаполненной (открытой) щели. Независимо от числа слоев K максимальная ширина открытой щели $L_o \leq 2.16$ nm при использовании цепной модели с дискретностью $d = 1$, $L_o \leq 2.70$ nm при $d = 2$ и $L_o \leq 2.88$ nm при $d = 2.129$. Для двух- и трехслойных щелей ($K_g = 2, 3$) максимальная ширина открытой щели монотонно растет как степенная функция числа слоев K :

$$L_o \sim K^\alpha, \quad \text{при } K \rightarrow \infty.$$

Для двухслойной щели показатель $\alpha = 0.17, 0.4$, а для трехслойной — $\alpha = 0.22, 0.52$ (значения получе-

ны при использовании модели с дискретностью цепи $d = 1$ и $d = 2, 2.129$). Таким образом, увеличение параметра дискретизации d приводит к увеличению максимальной ширины щели L_o . На эту ширину влияет способность верхнего слоя заполнять собой щель, которая связана с возможностью продольного движения краев этого слоя. При увеличении d эта возможность уменьшается, так как увеличивается энергия пиннинга.

Отметим, что предельное значение ширины щели L_o не зависит от длины покрывающей цепочки $L = (N - 1)a$, если $N \gg N_g$. Так при $K_g = 2$, $K = 1$, значение $L_o = 3.93$ nm ($N_g = 15$) получается при $N = 90$, 180, 360, а при $N = 45$ ширина $L_o = 3.68$ nm ($N_g = 14$), при $N = 25$ ширина $L_o = 3.44$ nm ($N_g = 13$).

Полученные зависимости $L_o(K)$ позволяют заключить, что внутри кристалла графита (многослойного графена) однослойные незаполненные линейные полости (пустые щели) могут иметь ширину не более 3 nm, а ширина устойчивых открытых двухслойных и трехслойных полостей практически не ограничена. Заметим, что если полость в подложке перед ее покрытием была предварительно чем-то заполнена, например, водой, то размер такой полости неограничен. Здесь молекулы, заполняющие полость, будут препятствовать ее схлопыванию.

4. Щели внутри многослойного кристалла

Для моделирования щелей внутри многослойного кристалла рассмотрим систему из $K = 100$ цепочек из $N = 200$ звеньев с периодическими граничными условиями по обеим осям. Для определенности ограничимся далее использованием цепной модели с дискретностью $d = 2$.

Удалим у $K_g = 1, 2$ соседних цепочек N_g звеньев, создав тем самым в кристалле щель размера $L_x = (N_g + 1)a \times L_z = K_g h_0$. Для нахождения стационарного состояния щели решим задачу на минимум энергии системы (8). Численное решение задачи показало, что однослойная щель в кристалле может находиться в незаполненном состоянии только при $N_g \leq 11$; см. рис. 5. Таким образом, ширина открытой однослойной щели всегда меньше 2.95 nm, что совпадает с оценкой, полученной в предыдущем разделе.

Решение задачи (8) показало, что открытое состояние двухслойной щели является устойчивым при любой длине (здесь предельное значение $L_o = \infty$). При $N_g \geq 30$ (при $L_x \geq L_c = 31a = 7.61$ nm) существует также закрытое стационарное состояние щели, в котором ее верхняя и нижняя поверхности примыкают друг к другу; см. рис. 6. Зависимость разницы энергий этих стационарных состояний щели $\Delta E = E_c - E_o$ от ее ширины $L_x = (N_g + 1)a$ показана на рис. 7. Разница энергии практически линейно растет с увеличением ширины щели. При $L_x < L_1 = 12.77$ nm открытое состояние щели более выгодно по энергии ($E_o < E_c$), а при $L_x > L_1$ основным уже будет закрытое состояние ($E_o > E_c$).

5. Влияние тепловых колебаний

Для проверки устойчивости стационарных состояний щели проведем молекулярно-динамическое моделирование при температуре $T \leq 930$ K. Для моделирования тепловых колебаний многослойной структуры нужно численно проинтегрировать систему уравнений Ланжевена

$$M\ddot{u}_{n,k} = -\frac{\partial H}{\partial u_{n,k}} - \Gamma M\dot{u}_{n,k} - \Xi_{n,k}, \quad (9)$$

где индекс $k = 1, \dots, K$ задает номер цепи, индекс $n = 1, \dots, N$ — номер звена цепи. Здесь $M = 2M_c$ —

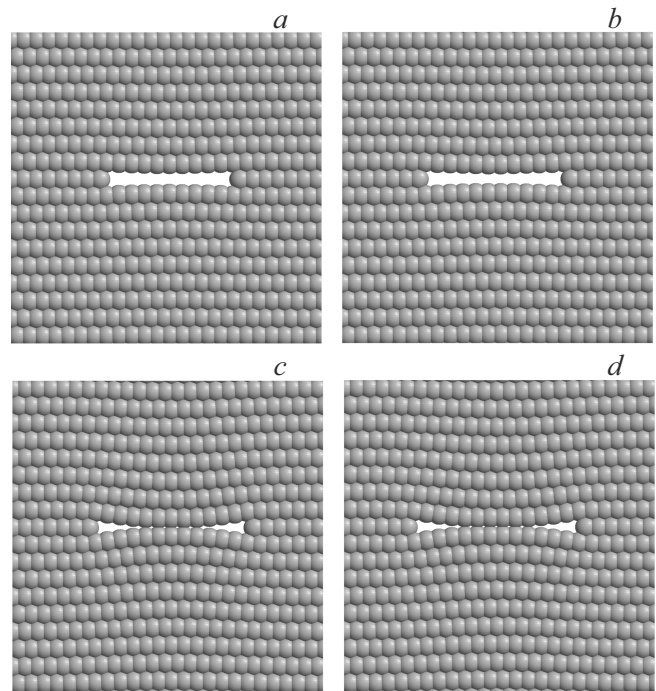


Рис. 5. Вид стационарного состояния однослойной щели в многослойном кристалле с шириной $L_x = aN_g$ при $N_g = 10, 11, 12, 13$ (a, b, c, d). Шаг цепи $a = 2a_x$ (дискретность цепи $d = 2$).

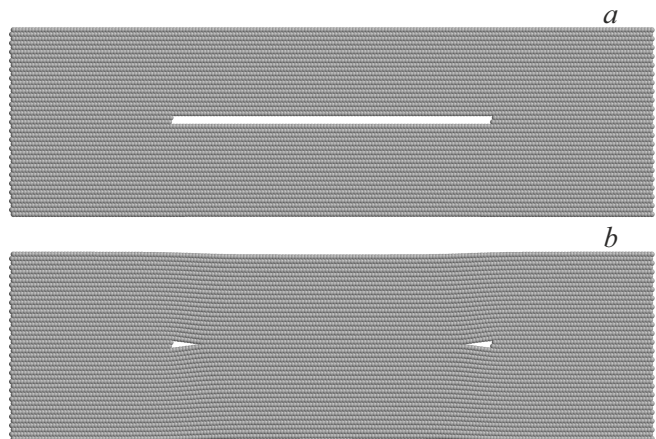


Рис. 6. Вид стационарного состояния двухслойной (a) открытой и (b) закрытой щели в многослойном кристалле с шириной $L_x = 24.8$ nm ($N_g = 100$, шаг цепи $a = 2a_x$).

масса звена цепи, $\Gamma = 1/t_r$ — коэффициент трения (время релаксации термостата $t_r = 10$ ps),

$$\Xi_{n,k} = (\xi_{n,k,1}, \xi_{n,k,2})$$

двухмерный вектор нормально распределенных случайных сил с функциями корреляции

$$\langle \xi_{n_1,k_1,i}(t_1) \xi_{n_2,k_2,j}(t_2) \rangle = 2Mk_B T \delta_{k_1 k_2} \delta_{n_1 n_2} \delta_{ij} \delta(t_2 - t_1)$$

(k_B — постоянная Больцмана, T — температура термостата).

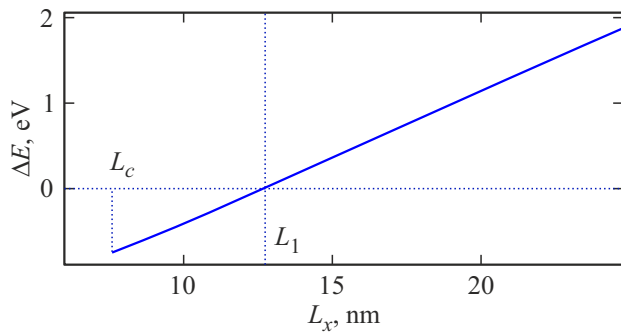


Рис. 7. Зависимость разницы энергий $\Delta E = E_o - E_c$ открытого и закрытого стационарного состояния двухслойной щели в многослойном кристалле от ее ширины L_x .

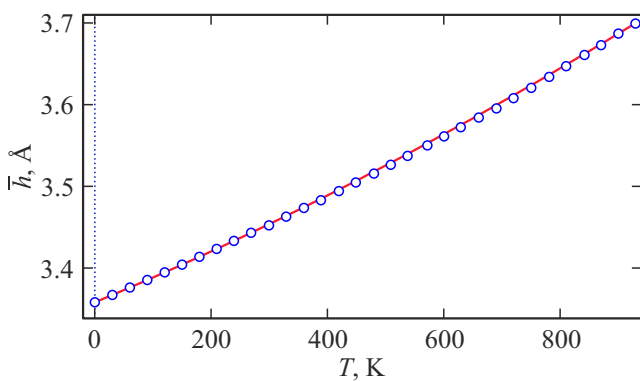


Рис. 8. Зависимость среднего расстояния между соседними цепями \bar{h} от температуры T . Маркеры дают значения полученные численно, сплошная линия соответствует зависимости (10).

При моделировании мы будем использовать периодические граничные условия с фиксированным размером ячейки. Поэтому для корректного моделирования необходимо при задании начальных размеров ячейки учесть тепловое расширение системы вдоль оси z при нагреве (сжатием вдоль оси x можно пренебречь). Чтобы изучить изменение расстояния между соседними слоями графена $\bar{h}(T)$, рассмотрим вначале систему из $K = 80$ цепей из $N = 200$ звеньев. Возьмем по оси x (по индексу n) периодические граничные условия с периодом Na , а по оси z (по индексу k) — условие свободных краев. В качестве начального условия системы уравнений движений (9) возьмем стационарное состояние системы из K параллельных цепей

$$\{u_{n,k}(0) = u_{n,k}^0, \quad \dot{u}_{n,k}(0) = 0\}_{n=1, k=1}^{N,K}.$$

Численно проинтегрируем систему уравнений движения (9) методом Верле [27] с шагом интегрирования $\Delta t = 1$ fs. После наступления равновесия с термостатом проинтегрируем систему в течение времени $t = 10$ ns и найдем среднее значение расстояния между соседними центральными цепочками \bar{h} .

Численное моделирование показало, что тепловые колебания приводят к увеличению расстояния между соседними цепочками, с высокой точностью описываемое формулой

$$\bar{h}(T) = h_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2, \quad (10)$$

где $h_0 = 3.3576$ Å, $\alpha_1 = 3.0 \cdot 10^{-4}$ Å/K, $\alpha_2 = 7.3 \cdot 10^{-8}$ Å/K²; см. рис. 8.

Для моделирования влияния тепловых колебаний на форму щели возьмем систему из $K = 100$ параллельных цепочек, расположенных на расстоянии $\bar{h}(T)$ друг от друга. Возьмем цепочки с числом звеньев $N = 200, 400, 800$. По оси x используем периодические граничные условия с периодом Na , а по оси z (по индексу k) — периодические граничные условия с периодом $K\bar{h}(T)$.

В силу неустойчивости однослойных щелей ширины $L > 3$ nm больший интерес представляет щели с высотой более одного слоя, который мы рассмотрим далее.

Для создания двухслойной щели ширины $L = (N_g + 1)a$ удалим у двух соседних цепей N_g узлов.

Численное интегрирование системы уравнений движения (9) показало, что щель с шириной $L < L_o = 15$ nm ($N_g < 60$) всегда остается в открытом состоянии при любых значениях температуры. Более широкие щели при высоких температурах будут переходить в закрытое состояние. Так при $N_g = 50$ плоская щель оставалась открытой при $T \leq 930$ K в течение всего времени численного интегрирования $t = 5$ ns. При $N_g = 60$ щель остается открытой при $T \leq 600$ K (при более высоких температурах щель периодически переходит из откры-

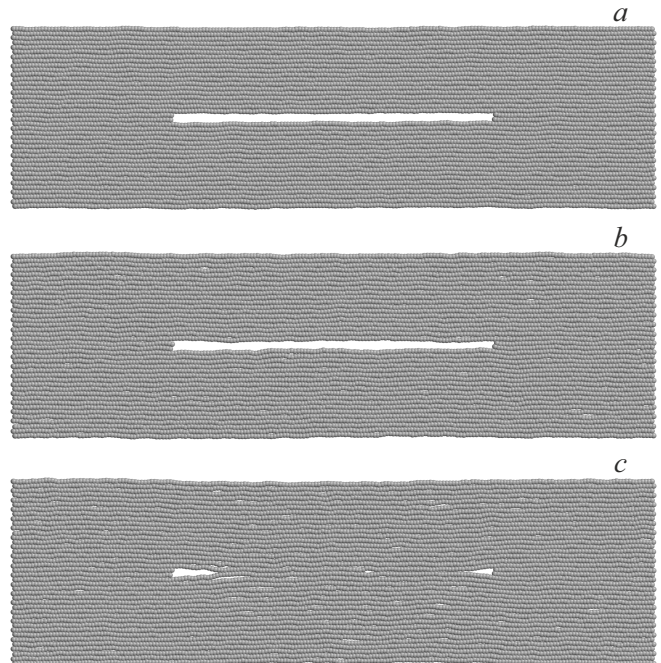


Рис. 9. Состояние двухслойной щели ($K_g = 2$, $N_g = 100$) в многослойном кристалле при температуре (a) $T = 300$, (b) 510 и (c) 540 K. Показана конфигурация многослойной системы в окрестности щели в момент времени $t = 5$ ns.

того состояния в закрытое и обратно). При $N_g = 70, 80, 100$ и 200 ($L = 17.4, 19.9, 24.8$ и 49.4 nm) щель остается открытой при температуре $T \leq T_c = 510, 630, 510$ и 420 K, соответственно. Здесь при $T > T_c$ щель переходит в закрытое состояние и далее остается в нем; см. рис. 9.

Трехслойная щель ($K_g = 3$) всегда устойчива к тепловым колебаниям. Так при любой температуре $T \leq 930$ K она всегда остается в открытом состоянии.

6. Полноатомное моделирование

Предсказания двумерной модели графена естественно сравнить с более полной трехмерной атомной моделью, в которой отдельная частица соответствует атому углерода, а не полосе атомов шириной da_x . Будем считать, что к атомам углерода на свободных краях листа графена присоединены атомы водорода. Группу этих атомов СН будем рассматривать как один (объединенный) атом массы $13m_p$.

Потенциальная энергия многослойного графена, состоящего из K нанолент, находящегося на плоской подложке, имеет вид:

$$E = \sum_{k=1}^K \sum_{n=1}^N [E_{n,k} + P(z_{n,k})] + \sum_{k_1=1}^{K-1} \sum_{k_2=k_1+1}^K \sum_{n_1=1}^N \sum_{n_2=1}^N W(r_{n_1,k_1;n_2,k_2}), \quad (11)$$

где вектор $u_{n,k} = (x_{n,k}, y_{n,k}, z_{n,k})$ задает координаты n -го атома углерода k -ой наноленты, N — число атомов в каждом слое.

Первое слагаемое суммы (11) $E_{n,k}$ задает энергию взаимодействия n -го атома k -ой наноленты с соседними атомами наноленты (учитываются деформации валентных связей, валентных и торсионных углов [28]). Потенциал

$$P(z) = e_0 [\beta (h_z/z)^\alpha - \alpha (h_z/z)^\beta] / (\alpha - \beta), \quad (12)$$

описывает энергию взаимодействия атома наноленты с плоской подложкой $z \leq 0$, образованной поверхностью кристалла графита, энергия взаимодействия $e_0 = 0.0518$ eV, равновесное расстояние до плоскости подложки $h_z = 3.37$ Å, степени $\alpha = 10, \beta = 3.75$ [29].

Последнее слагаемое в формуле (11) описывает энергию невалентного взаимодействия атомов разных слоев, $r_{n_1,k_1;n_2,k_2} = |u_{n_2,k_2} - u_{n_1,k_1}|$ — расстояние между атомами n_1, k_1 и n_2, k_2 , потенциал

$$W(r) = \varepsilon_w \{[(r_w/r)^6 - 1]^2 - 1\}, \quad (13)$$

где $\varepsilon_w = 0.002757$ eV, $r_w = 3.807$ Å [24].

Как обсуждалось в разделе 2, описанная выше модель с парными леннард-джонсовскими взаимодействиями атомов (LJ-модель) дает заниженную энергию пиннинга.

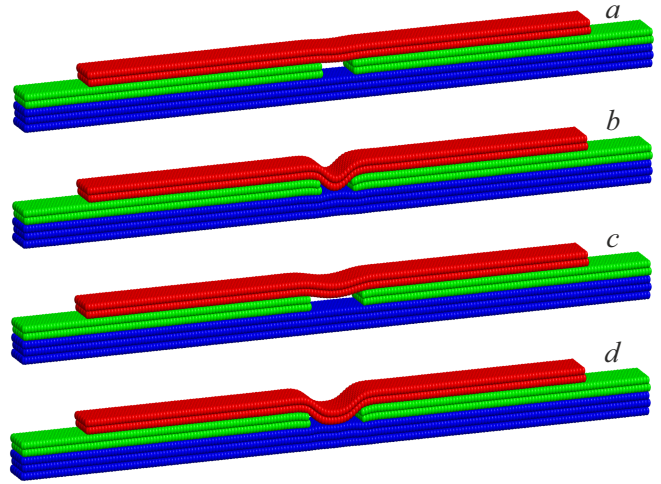


Рис. 10. Стационарное состояние двухслойной щели ($K_g = 2$), покрытой двухслойным графеном при ширине $L = 2.70$ nm ($N_g = 21$): (a) открытое и (b) закрытое состояние; при ширине $L = 4.30$ nm ($N_g = 34$): (c) открытое и (d) закрытое состояние. Красным цветом показаны верхние листы графена, зеленым цветом — листы подложки, участвующие в образовании щели. Использована LJ модель.

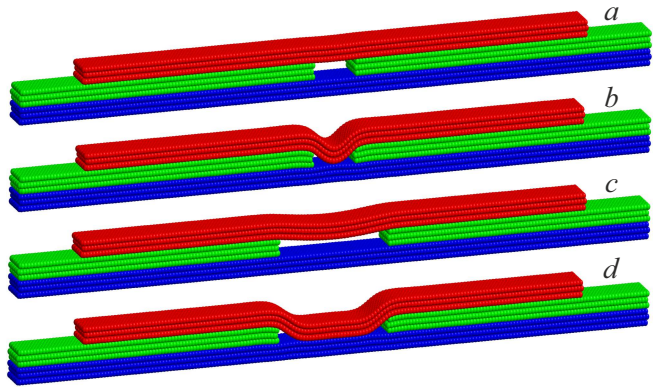


Рис. 11. Стационарное состояние трехслойной щели ($K_g = 3$), покрытой трехслойным графеном при ширине $L = 3.44$ nm ($N_g = 27$): (a) открытое и (b) закрытое состояние; при ширине $L = 8.72$ nm ($N_g = 70$): (c) открытое и (d) закрытое состояние. Красным цветом показаны верхние листы графена, зеленым цветом — листы подложки, участвующие в образовании щели. Использована LJ модель.

Поэтому рассмотрим также силовое поле (КС-модель), в котором энергия пиннинга листов графена согласуется с результатами, полученными методом ТФП [23]. В этом силовом поле взаимодействие близких атомов определяется потенциалом REBO [30], а невалентные взаимодействия атомов из различных слоев — потенциалом Колмогорова–Креспи [25]. Потенциальная энергия системы была дополнена слагаемым, отвечающим за взаимодействие с подложкой (12). Расчеты методом минимизации энергии для этой модели проводились в пакете LAMMPS [31].

Возьмем в качестве подложки многослойный графен из $K_s = 5$ нанолент, в которых направление „зигзаг“ совпадает с осью x , а направление „кресло“ — с осью y . Рассмотрим наноленты размера $L_x = 2N_x a_x \times L_y = 3N_y r_c$, где $N_x = 200$, $N_y = 5$. Каждая нанолента будет состоять из $N_s = 4N_x N_y = 4000$ атомов углерода. При моделировании подложки будем использовать периодические граничные условия с периодами по осям x и y : $2N_x a_x = 49.12 \text{ nm}$ и $3N_y r_c = 2.127 \text{ nm}$.

Для создания щели из $K_g = 1, 2, 3$ верхних нанолент удалим в их центре $N_g \times 4N_y$ атомов, создав тем самым поперечную полость ширины $L = (N_g + 1)a_x$; см. рис. 10 и 11. Затем покроем подложку с полостью K нанолентами той же ширины L_y , но меньшей длины $(2N - 1)a_x$ с числом поперечных ячеек $N = 160$. Здесь будем использовать по оси x условия свободных краев, а по оси y — периодические граничные условия. Данная трехмерная молекулярная структура будет полностью соответствовать двумерной многослойной структуре, рассмотренной в части 3.

Для нахождения стационарного состояния щели, покрытой многослойным графеном, нужно численно решить задачу на минимум потенциальной энергии

$$E \rightarrow \min : \{u_{n,k}\}_{n=1, k=1}^{N_k, K_a}, \quad (14)$$

где общее число слоев $K_a = K_s + K$, N_k — число атомов в k -том слое (наноленте).

Численное решение задачи (14) показало, что для числа слоев, участвующих в образовании щели $K_g = 1, 2, 3$, всегда существует максимально возможная ширина щели L_o , при которой существует устойчивое стационарное состояние с открытой щелью (в этом состоянии верхний слой не касается дна щели); см. рис. 10, a, c и 11, a, c . При большей ширине возможно только закрытое стационарное состояние щели, в котором верхний слой вплотную примыкает к дну щели — см. рис. 10, b, d и 11, b, d . Закрытое стационарное состояние существует только для щелей с шириной $L > L_c$, где предельное значение щели $L_c < L_o$. Таким образом, для ширины $L < L_c$ существует только открытое стационарное состояние щели, при $L \in (L_c, L_o)$ одновременно существуют два стационарных состояния (открытое и закрытое), а при $L > L_o$ у щели существует только закрытое состояние. Открытое стационарное состояние является энергетически более выгодным только при ширине щели $L < L_1$, где значение $L_1 \in (L_c, L_o)$. Характерные значения ширины щели L_c , L_1 и L_o приведены в табл. 3.

Как видно из рис. 4, трехмерная LJ-модель хорошо согласуется с двумерной цепной моделью ($d = 1$), а КС-модель — с этой же моделью при $d = 2.129$. Значения максимальной ширины щели в КС-модели, как и ожидается, несколько превышают оценки из LJ-модели. Отличия в энергии пиннинга двух трехмерных моделей также влияют на деформационные изменения верхнего слоя графена при схлопывании щели. Так в КС-модели с более сильным пиннингом схлопывание однослойной

Таблица 3. Зависимость предельных значений ширины щели L_c , L_1 , L_o от количества листов графена K в покрывающем слое для K_g -слойной щели (значения даны в nm, использована LJ-модель)

K_g	K	1	2	3	4
1	L_o	1.72	1.97	2.09	2.21
2	L_c	2.09	2.46	2.58	2.82
2	L_1	2.58	2.95	3.19	3.44
2	L_o	3.81	4.30	4.67	4.91
3	L_c	2.09	2.46	2.58	2.82
3	L_1	3.56	4.05	4.42	4.79
3	L_o	7.37	7.61	8.37	9.09

щели приводит к сдвигу краев верхнего слоя относительно средних слоев на 0.1 \AA в отличие от 1 \AA для LJ-модели. Аналогичные, но менее выраженные отличия наблюдаются при схлопывании двухслойной (смещение на 0.4 \AA против 1.3 \AA) и трехслойной щелей (смещение на 1.5 \AA против 3.5 \AA).

7. Заключение

В данной работе была доработана предложенная ранее двумерная цепная модель многослойного графена [17]. Путем увеличения шага цепи в $d = 2.129$ раз и перемасштабирования констант взаимодействий были сохранены механические свойства и энергия когезии листов графена, а энергия пиннинга приведена в соответствие со значениями, рассчитанными в рамках ТФП моделирования [23].

С использованием двумерной крупнозернистой цепной модели проведено моделирование образования плоских щелей в многослойных кристаллах графита. Показано, что при покрытии многослойным графеном линейной полости на плоской поверхности кристалла графита открытая (незаполненная щель) может образовываться только при ширине полости, не превышающей предельного значения L_o . При большей ширине полости (при $L > L_o$) верхний слой графена за счет изгиба и сдвига краев полностью примыкает к ее дну, образуя закрытое (схлопнутое) состояние щели. Закрытое состояние возможно только при ширине щели, превышающей пороговое значение $L_c < L_o$. Таким образом, для узких щелей с шириной $L < L_c$ возможно только открытое стационарное состояние. Для щелей средних размеров $L \in (L_c, L_o)$ существуют два устойчивых стационарных состояния — открытое и закрытое. Здесь щель (покрытая полость) является бистабильной системой. А для широких щелей с $L > L_o$ может существовать только закрытое стационарное состояние, с пространством полости, заполненным покрывающим верхним слоем. Предельное значение ширины открытой щели L_o монотонно

увеличивается с ростом количества листов графена K в покрывающем слое. Для однослойной полости существует конечное предельное значение ее ширины $L_o < 3$ nm, не зависящее от K . Для двух и трехслойных полостей максимальная ширина открытой щели с увеличением K растет как степенная функция: $L_o \sim K^\alpha$, при $K \rightarrow \infty$ (показатель $0 < \alpha < 1$).

Проведенное моделирование показало, что однослойная щель внутри кристалла графита может находиться в открытом (незаполненном) состоянии только при ее ширине $L < 3$ nm. Двух и трехслойные щели здесь могут иметь устойчивые открытые состояния при любой ширине (предельное значение $L_o = \infty$). При $L > 7.6$ nm двухслойная щель также может находиться в стационарном закрытом состоянии, в котором ее нижняя и верхняя поверхности примыкают друг к другу. Разница энергий этих стационарных состояний линейно растет с увеличением ширины щели. При ширине $L < L_1 = 12.8$ nm открытое состояние имеет меньшую, а при $L > L_1$ — большую энергию.

Моделирование тепловых колебаний показало, что открытые состояния двухслойных щелей ширины $L < 15$ nm устойчивы к тепловым колебаниям при температуре $T \leq 930$ K. Более широкие щели при $T > 400$ K переходят из открытого в более выгодное по энергии закрытое состояние. Открытые состояния трехслойных щелей всегда устойчивы к тепловым колебаниям.

Проведенное частичное моделирование щелей с использованием трехмерных полноатомных моделей подтвердило основные результаты, полученные с использованием двумерной цепной модели.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-20038, <https://rscf.ru/project/25-73-20038/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.B. Schoch, J. Han, P. Renaud. *Rev. Mod. Phys.* **80**, 839 (2008).
- [2] S. Howorka, Z. Siwy. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2360–2384 (2009).
- [3] A. Geim, I. Grigorieva. *Nature* **499**, 419–425 (2013).
- [4] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim. *PNAS* **102**, 3), 10451–10453 (2005).
- [5] B. Radha, A. Esfandiar, F.C. Wang, A.P. Rooney, K. Gopinadhan, A. Keerthi, A. Mishchenko, A. Janardanan, P. Blake, L. Fumagalli, M. Lozada-Hidalgo, S. Garaj, S.J. Haigh, I.V. Grigorieva, H.A. Wu, A.K. Geim. *Nature* **538**, 222–225 (2016).
- [6] A.K. Geim. *Nano Letters* **21**, 15, 6356–6358 (2021). DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c02591
- [7] K. Gopinadhan, S. Hu, A. Esfandiar, M. Lozada-Hidalgo, F.C. Wang, Q. Yang, A.V. Tyurnina, A. Keerthi, B. Radha, A.K. Geim. *Science* **363** (6423), 145–148 (2019).
- [8] A. Keerthi, S. Goutham, Y. You, P. Iamprasertkun, R.A.W. Dryfe, A.K. Geim, B. Radha. *Nature Commun.* **12**, 1, 3092 (2021).
- [9] N. Ronceray, M. Spina, V.H.Y. Chou, C.T. Lim, A.K. Geim, S. Garaj. *Nat Commun* **15**, 185 (2024).
- [10] V. Sorkin, Y.-W. Zhang. *J. Mol. Model.* **17**, 2825–2830 (2011). DOI: 10.1007/s00894-011-0972-0
- [11] A. Smith, S. Vaziri, F. Niklaus, A. Fischer, M. Sterner, A. Delin, M. Östling, M. Lemme. *Solid-State Electron.* **88**, 89–94 (2013).
- [12] M. Sanaeepur, A. Abedi, M.J. Sharifi. *IEEE Trans. Electron Devices* **64**, 1300–1304 (2017).
- [13] S. Ahn, J. Jung, S. Choi, M. Son, Y. Hong, J.-C. Park. *Sci. Rep.* **7**, 12604 (2017).
- [14] H. Ling, J.B. Khurgin, A.R. Davoyan. *Nano Letters* **22**, 15, 6254–6261 (2022).
- [15] J. Ma, K. Guan, Y. Jiang, Y. Cao, S. Hu. *Nano Research* **16** (3), 4119–4129 (2023).
- [16] E. Han, J. Yu, E. Annevelink, J. Son, D. A. Kang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Ertekin, P.Y. Huang, A.M. van der Zande. *Nature Mater.* **19**, 305–309 (2020).
- [17] A.V. Savin, S.V. Dmitriev. Cavities in multilayer homo- and heterostructures. *Physica E* **151**, 115735 (2023).
- [18] A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **92**, 035412 (2015).
- [19] А.В. Савин, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев. *Физика твердого тела*, **57**, 11, 2278–2285 (2015).
- [20] A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **99**, 235411 (2019).
- [21] R. Fletcher, C. Reeves. *Comput. J.* **7**, 2, 149–154, (1964).
- [22] D.F. Shanno, K.H. Phua. *ACM Trans. Math. Softw. (TOMS)* **2**, 1, 87–94 (1976).
- [23] W. Ouyang, D. Mandelli, M. Urbakh, O. Hod. *Nanoserpents: Nano Lett.* **18**, 9, 6009–6016 (2018).
- [24] R. Setton. *Carbon* **34**, 69 (1996).
- [25] A.N. Kolmogorov, V.H. Crespi. *Phys. Rev. B* **71**, 235415 (2005).
- [26] T. Maaravi, I. Leven, I. Azuri, L. Kronik, O. Hod. *J. Phys Chem C*. **121**, 22826–22835 (2017).
- [27] L. Verlet. *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967)
- [28] A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, B. Hu. *Phys. Rev. B* **82**, 195423 (2010).
- [29] А.В. Савин, О.И. Савина. *Физика твердого тела*, **61**, 11, 2257–2263 (2019).
- [30] D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison, S.J. Stuart, S.B. Sinnott. *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 783 (2002).
- [31] S. Plimpton. *J. Comput. Phys.* **117**, 1, 1–19 (1995).

Редактор В.В. Емцев