

## НАНОТУБУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ: МОДЕЛИРОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОТРУБОК ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА МОЛЕКУЛАМИ $TiCl_4$

А. Н. Еняшин<sup>1</sup>, А. Л. Ивановский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела Уральского Отделения РАН, Екатеринбург  
enyashin@ihim.uran.ru, ivanovskii@ihim.uran.ru

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования процесса капиллярного заполнения нанотрубок дисульфида молибдена  $MoS_2$  молекулами тетрахлорида титана  $TiCl_4$  с образованием нанотубулярного композита  $TiCl_4/MoS_2$ .

**Ключевые слова:** нанотубулярные композиты, капиллярное заполнение трубок, моделирование.

### 1. Введение

Термин «нанотубулярные композиты» (НТК) используется для обозначения очень широкой группы достаточно разнородных наноматериалов, в состав которых входят нанотрубки. Так, к простейшим НТК можно отнести квазиодномерные (1D) структуры — т.н. функционализированные нанотрубки (НТ). К таковым причисляют собственно нанотрубки, покрытые слоем (слоями) инородных веществ или соединений — т.н. экзодраально функционализированные НТ. Другой тип НТК представляют интекалированные (эндодраально функционализированные) НТ. К этим НТК относят также «гибридные» трубчатые структуры, представляющие собой систему разнородных НТ, вложенных друг в друга, а также материалы, содержащие интеркалянты в промежутках между отдельными трубками в их «связках» и (или) между стенками многослойных трубок. Известен также большой класс НТК — материалов, где неорганические трубки помещены в какую-либо среду в качестве наполнителя, и т.д. Примеры этих (и подобных НТК) обсуждаются, например, в работах [1-5].

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают большое внимание исследователей, благодаря уникальному набору электронных, механических и термических свойств, перспективных для создания на их основе различных элементов микро- и нанoeлектроники, а также прочных композитных материалов [6]. Одним из первых возможных практических применений УНТ рассматривалось их использование в качестве нанокапилляров («нанопипеток») и наноконтейнеров для разных газов и жидкостей [7]. Эта идея впервые была реализована на примере капиллярного заполнения полости УНТ легкоплавкими висмутом и пентоксидом ванадия [2,8-10]. Кислые растворы нитратов или хлоридов также могут быть внедрены в полость УНТ [11,12], и их последующая кальцинация на воздухе позволяет синтезировать оксидные наночастицы и нановолокна внутри УНТ, которые затем могут быть восстановлены до металлических частиц [2,13].

Аналогичным способом — капиллярным внедрением и медленным охлаждением в полости УНТ — достигнут значительный прогресс в создании нановолокон галогенидов металлов — например, KI [14],  $AgCl_{1-x}I_x$  [15], CuI [16] или  $PbI_2$  [17]. Во многих случаях эти соединения кристаллизуются с необычным для них координационным окружением ионов

(например,  $BaI_2$  [18],  $ErCl_3$  [19]) или даже с иной стехиометрией ( $LaI_2$  [20]), что может обусловить появление интересных электронных, люминесцентных и магнитных свойств.

Неуглеродные аналоги нанотрубок – неорганические нанотрубки на основе слоистых сульфидов  $d$  металлов ( $WS_2$ ,  $MoS_2$  и др.) были открыты всего год спустя после углеродных НТ [21,22]. Несмотря на то, что работы по изучению капиллярных свойств сульфидных нанотрубок начались сравнительно недавно, обнаружилось, что их заполнение может быть отличным от заполнения УНТ [23,24]. Благодаря более высоким энергиям свёртки, диаметр сульфидных нанотрубок на порядок превышает диаметры УНТ [25], и это, в свою очередь, позволяет получать не только нановолокна, но и нанотрубки на основе других соединений, используя в качестве темплата внутреннюю поверхность сульфидной нанотрубки. Например, капиллярным наполнением и последующим охлаждением расплавов иодидов  $PbI_2$ ,  $BiI_3$ ,  $SbI_3$  внутри нанотрубок  $WS_2$  были синтезированы композитные наноструктуры: нанотрубки слоистых иодидов внутри нанотрубок  $WS_2$  ( $PbI_2@WS_2$ ,  $BiI_3@WS_2$ ,  $SbI_3@WS_2$ ). Это открывает возможности для масштабного синтеза нанотрубок на основе широкого класса слоистых галогенидов. Отметим, что ранее эти НТ были получены лишь в крайне ограниченном количестве в продуктах лазерной, солнечной или электронной абляции - в виде смеси наночастиц разной морфологии (нанотрубок, фуллеренов, наноплёнок и нанокристаллитов) [26-30]. Кроме того, большинство галогенидов являются весьма чувствительными к составу атмосферы (например, влажности), и поэтому дополнительным преимуществом получения галогенидных нанотрубок методом капиллярного заполнения является тот факт, что сульфидные нанотрубки будут играть роль «саркофагов», поскольку являются весьма инертными в воздействиях окружающей среды и радиационных излучений.

Капиллярное заполнение сульфидных нанотрубок галогенидами может быть использовано и для получения более сложных наноструктур сульфидов - например, композитных нанотрубок по типу  $M'S_2@M»S_2$ . Так, заполнением нанотрубок  $WS_2$  в молекулярным хлоридом  $MoCl_5$  с последующим гидролизом  $MoCl_5$  и восстановлением образующегося  $MoO_2$ , удалось синтезировать коаксиальные нанотрубки с чередующимися фазами  $WS_2$  и  $MoS_2$ , где нанотрубки  $MoS_2$  располагались либо внутри ( $MoS_2@WS_2$ ), либо по обеим сторонам нанотрубок  $WS_2$  ( $MoS_2@WS_2@MoS_2$ ). Очевидно, этот метод может быть перспективным для получения других сульфидных гетероструктур с использованием молекулярных хлоридов  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $SnCl_4$  и др.

В данной работе с использованием молекулярно-динамического моделирования нами изучается капиллярное заполнение сульфидных нанотрубок  $MoS_2$  молекулярным соединением - хлоридом  $TiCl_4$ , и проводится сравнение этого процесса с изучавшимся ранее процессом капиллярного заполнения нанотрубок  $MoS_2$  ионным расплавом [24].

## 2. Модели и метод расчетов

В качестве моделей для изучения капиллярного внедрения жидкого хлорида титана внутрь сульфидных нанотрубок нами были выбраны фрагменты нанотрубок (21,21)  $MoS_2$  и (28,28)  $MoS_2$ , состоящих из 40 элементарных ячеек, которые конструировались согласно методологии, изложенной ранее [24,25]. Длина фрагментов сульфидных нанотрубок составила 126.4 Å, их внутренние радиусы - 16.71 и 24.5 Å, соответственно. Жидкость  $TiCl_4$  моделировалась каплей, состоящей из 810 молекул. Таким образом, наше теоретическое описание капиллярного наполнения не подразумевало рассмотрение потока жидкости внутри нанотрубки, и основное внимание уделялось заполнению нанотрубок конечным количеством жидкости.

Для молекулярно-динамического моделирования использован эффективный парный потенциал типа «6-12»:

$$V_{ij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}, \tag{1}$$

где  $A_{ij}$  и  $B_{ij}$  — параметры взаимодействия молекул  $TiCl_4$  с атомами молибдена или серы, находящихся на расстоянии  $r_{ij}$  и составляющих стенку нанотрубок, и моделирующие близкодествующие силы (отталкивание ядер, электронных оболочек, Ван-дер-Ваальсовские силы). Эта форма потенциала успешно применена для моделирования капиллярного наполнения УНТ расплавами металлов [31,32], а с учётом кулоновского взаимодействия ионов широко используется для моделирования устойчивости и свойств многих ионных соединений в кристаллическом и наноструктурированном состояниях, в том числе, для изучения образования нановолокон KI, KBr, AgI внутри УНТ [33-35] и заполнения нанотрубок  $MoS_2$  ионным расплавом  $PbI_2$  [24].

При расчетах использовались параметры межмолекулярного взаимодействия, которые позволяют моделировать эмпирические уравнения состояния жидкости  $TiCl_4$ , а также адсорбционные свойства наночастиц слоистого  $MoS_2$  [36,37]. Дополнительные параметры парных взаимодействий (между молекулами  $TiCl_4$  и атомами серы и молибдена) были найдены с помощью правил смешения Лорентца-Бертло. Все использованные в уравнении (1) параметры приведены в табл. 1.

	$A \cdot 10^{-6}$	$B \cdot 10^{-3}$
Mo	4.61	0.415
S	29.54	1.564
$TiCl_4$	1235.00	13.336

ТАБЛИЦА 1. Параметры парных взаимодействий  $A$  и  $B$ , использованных в уравнении (1) для молекулярно-динамического моделирования капиллярного заполнения нанотрубок  $MoS_2$  жидким  $TiCl_4$

Проникновение капли  $TiCl_4$  в трубки рассматривалась с использованием метода молекулярной динамики (МД) NVT ансамбля при температуре  $T = 300$  К и в течение 1 нс с временным шагом 5 фс. Во время процесса МД координаты атомов для нанотрубок были зафиксированы, то есть нанотрубки рассматривались жёсткими цилиндрами.

### 3. Обсуждение результатов

Визуальная картина процесса проникновения капли  $TiCl_4$  в полость сульфидной нанотрубки имеет одинаковый характер для обеих рассматривавшихся нанотрубок  $MoS_2$  и изображена на Рис. 1 для (28,28) $MoS_2$ . На начальном этапе наблюдается быстрая адсорбция молекул  $TiCl_4$  на краях внутренней и внешней поверхности нанотрубки. Далее происходит преимущественное заполнение полости нанотрубки жидкостью, причём наиболее быстро она распространяется вблизи стенок нанотрубки — образуется вогнутый мениск. Затем наблюдается более медленная диффузия молекул во внутренний канал жидкого  $TiCl_4$ , адсорбированного на внутренней стенке нанотрубки.

В целом, заполнение полости рассматриваемых нанотрубок молекулами  $TiCl_4$  происходит за период порядка 0.5 нс, что значительно быстрее, чем заполнение нанотрубки  $MoS_2$  ионным  $PbI_2$ , в случае которого капля расплава с меньшими в три раза размерами полностью размещалась в полости нанотрубки за время порядка 1 нс [24].

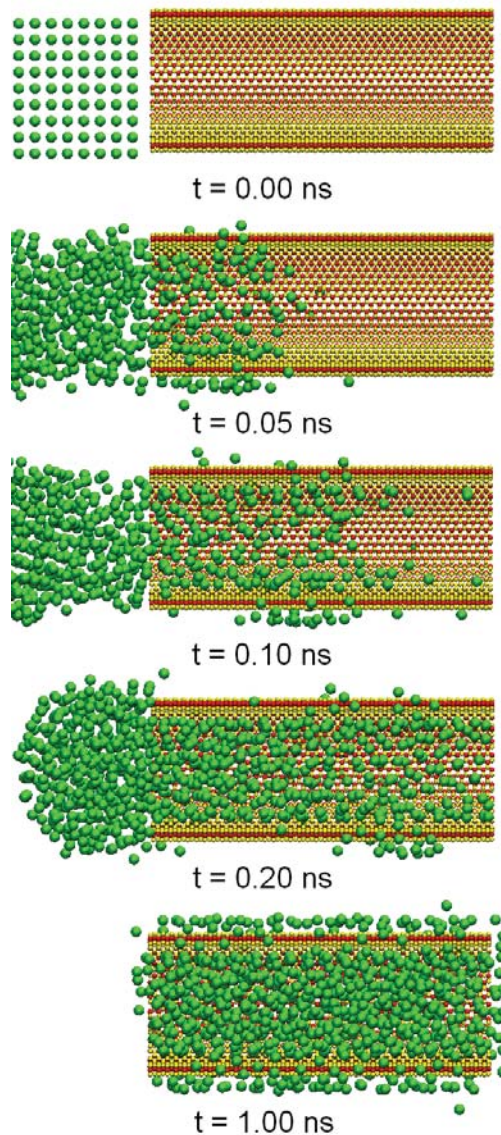


Рис. 1. Стадии процесса заполнения (28,28)  $\text{MoS}_2$  нанотрубки каплями тетрахлорида титана в разные моменты времени по данным молекулярно-динамических расчетов

Такое быстрое движение молекулярной жидкости  $\text{TiCl}_4$  внутри нанотубулярного канала можно объяснить слабыми энергиями взаимодействия между молекулами и стенкой нанотрубки, а также между самими молекулами, которые фактически описывается исключительно с привлечением дисперсионных взаимодействий. Очевидно, что более сильные электростатические взаимодействия как между ионами в расплавах солей, таких как  $\text{PbI}_2$ , должны затрудняют и обуславливают более слабый дрейф ионов (и всего расплава в целом) внутрь нанотрубок.

Рассматривая процесс заполнения нанотрубок жидким  $\text{TiCl}_4$ , стоит обратить внимание на изменение состояния жидкости внутри нанотрубок по сравнению с её состоянием в виде свободной капли. Анализ функций распределения  $g_{ij}(r)$  для межмолекулярных расстояний  $\text{TiCl}_4\text{TiCl}_4$  свидетельствует, что тетрахлорид титана при заданных условиях действительно является жидкостью, как в свободном состоянии, так и внутри нанотрубок, см.

рис. 2. Причём, между профилями функций  $g_{ij}(r)$  для всех трёх рассмотренных случаев не наблюдается какой-либо существенной разницы как в форме и интенсивности состояний, так и в расположении пиков. Наиболее ярко выраженными пиками являются пики при 7.2 и 14 Å, соответствующие радиусам первой и второй координационных сфер молекул.

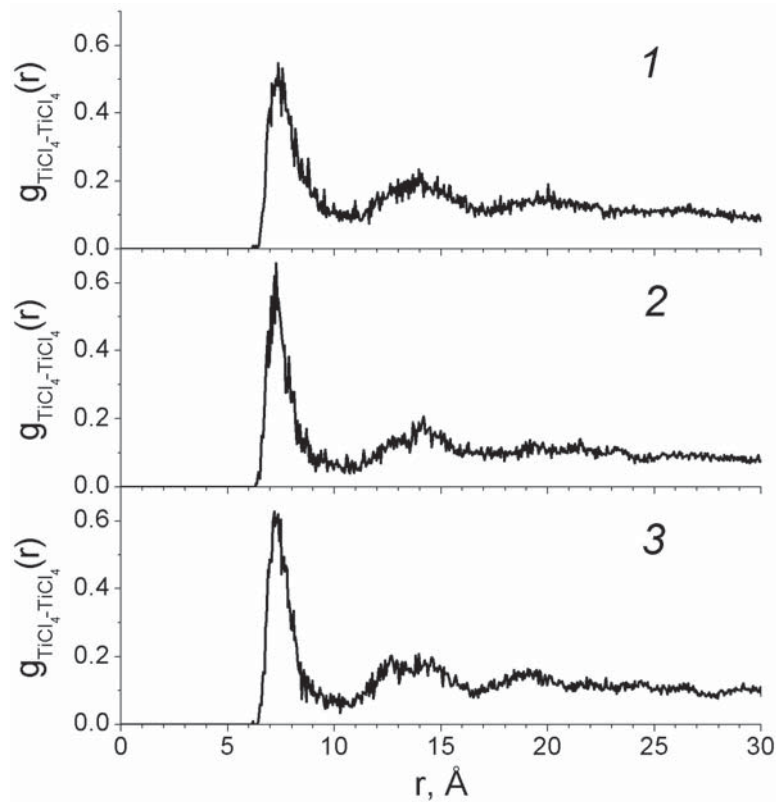


Рис. 2. Функции распределения для молекул тетрахлорида титана спустя 1 нс в свободной капле  $\text{TiCl}_4$  (1), капле  $\text{TiCl}_4$  внутри (21,21)  $\text{MoS}_2$  (2) и (28,28)  $\text{MoS}_2$  (3) нанотрубок

Несмотря на жидкое состояние  $\text{TiCl}_4$  внутри полости сульфидных нанотрубок, более детальный анализ функций распределения показывает, что жидкость становится более структурированной в радиальном направлении и приобретает «оболочечную» структуру: наблюдаются области с повышенной концентрацией частиц. На Рис. 3 изображен ряд профилей радиальных функций распределения (число молекул  $\langle N \rangle$   $\text{TiCl}_4$ , находящихся на соответствующем расстоянии от оси нанотрубки) в зависимости от времени. Видно, что «оболочечная» структура жидкости возникает уже на первых этапах пенетрации и становится всё более выраженной с течением времени — в случае (21,21) и (28,28)  $\text{MoS}_2$  нанотрубок образуются соответственно 2 и 3 оболочки из молекул  $\text{TiCl}_4$ , рис. 3.

Хотя нами рассматривается наполнение нанотрубок каплей конечного размера, представляется полезным проанализировать применимость макроскопических уравнений, описывающих движение потока жидкости в капилляре. В настоящее время известно несколько типов для режима потока. Классическое уравнение ЛукасаУошборна для течения капиллярного потока, которое было выведено для несжимаемой ньютоновской жидкости внутри цилиндрического капилляра, связывает высоту столбика наполняющей капилляр жидкости  $h$  (длину проникновения) с течением времени  $t$  как  $h \sim \sqrt{t}$  [38]. Однако, позднее были обнаружены зависимости типа  $h \sim t^2$  или  $h \sim t$ , когда жидкость ускоряется капиллярными

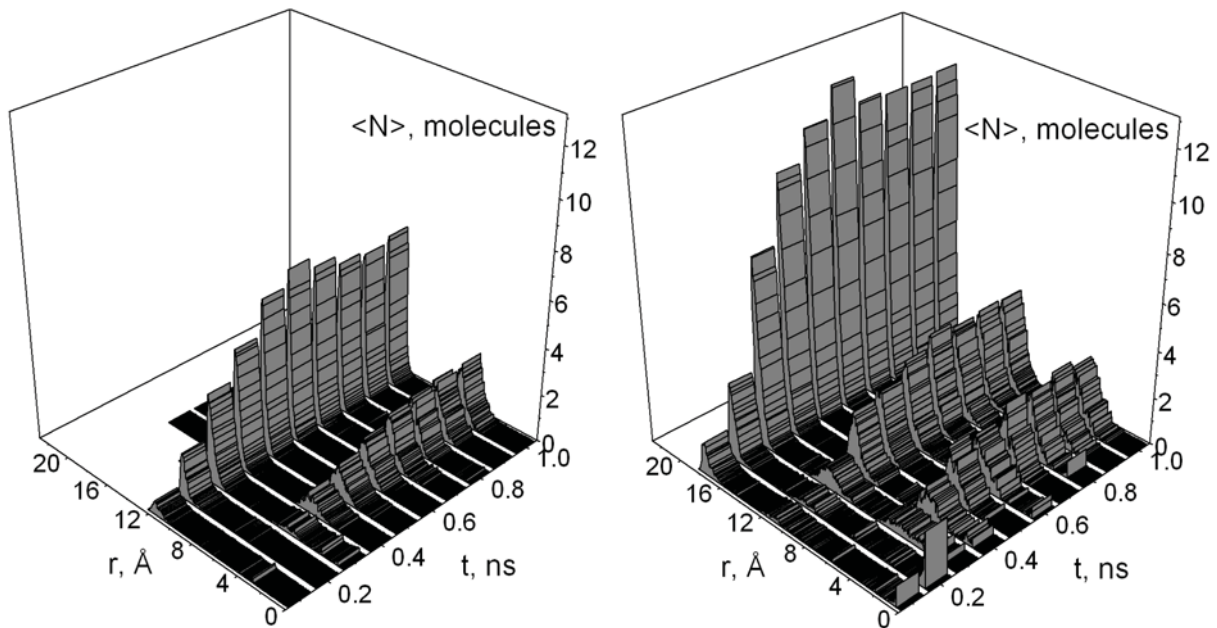


РИС. 3. Радиальное распределение числа молекул  $\langle N \rangle$  в зависимости от времени  $t$  для капли жидкого  $\text{TiCl}_4$ , наполняющей (21,21)  $\text{MoS}_2$  (слева) и (28,28)  $\text{MoS}_2$  (справа) нанотрубки

силами и необходим учёт инерционных эффектов [39,40]. Недавнее изучение проникновения ионного расплава  $\text{PbI}_2$  внутрь углеродных и бор-азотных нанотрубок показало, что зависимость длины проникновения от времени, которое может быть также выражено через число частиц  $\langle N \rangle$ , зашедших в полость нанотрубки, описывается смешанной функцией типа:

$$\langle N \rangle = \frac{at^2}{b + t^{3/2}}, \quad (2)$$

которая ведёт себя на начальном этапе времени как пропорциональная  $t^2$ , а с течением времени становится пропорциональна  $\sqrt{t}$  ( $a$  и  $b$  - постоянные) [24]. При этом было также установлено, что для описания движения того же ионного расплава внутри сульфидной  $\text{MoS}_2$  нанотрубки достаточно воспользоваться классической зависимостью  $\langle N \rangle = a\sqrt{t}$ , что возможно получить из уравнении (2) при  $b = 0$ .

Проведённый нами анализ радиальных функций распределения в зависимости от времени, Рис. 3, показывает, что кинетика проникновения  $\text{TiCl}_4$  внутрь нанотрубок  $\text{MoS}_2$  может описываться индивидуально для каждой образующейся «оболочки» и носить смешанный характер, который будет зависеть от радиуса нанотрубок. В случае малой нанотрубки (14,14) движение жидкости описывается для каждой оболочки с помощью уравнения (2) (табл. 2). Согласно постоянным  $b$ , которые отличны от нуля, начало проникновения в данном случае требует некоторого индукционного времени. При этом, в полном согласии с визуальной картиной вхождения жидкости в полость нанотрубки, требуется большее индукционное время для проникновения внутренней части жидкости. Для нанотрубки (28,28) с большим радиусом наблюдается аналогичная картина, однако для оболочек, находящихся ближе к стенкам нанотрубки, константа  $b = 0$  и их рост можно описать классическим уравнением Лукаса—Уошборна.

нанотрубка	$r_{Pb}$	$a$	$b$
(21,21) MoS <sub>2</sub>	5.2	2.69	0.21
	11.7	9.54	0.14
(28,28) MoS <sub>2</sub>	5.0	3.70	0.30
	11.4	2.49	0.00
	17.8	10.14	0.00

ТАБЛИЦА 2. Средний радиус ( $r_{Pb}$ , Å) оболочек из молекул, образующихся в жидкости TiCl<sub>4</sub> в процессе капиллярного заполнения сульфидных нанотрубок и параметры  $a$  и  $b$  для их кинетических кривых, описываемых уравнением (2)

#### 4. Заключение

Методом молекулярной динамики и анализом функций распределения нами были исследованы капиллярные свойства неорганических нанотрубок сульфида молибдена MoS<sub>2</sub> в отношении соли TiCl<sub>4</sub>. Визуально процесс наполнения сульфидных нанотрубок жидкими молекулярными солями будет аналогичен наполнению ионным расплавом [24] и будет проходить через те же стадии с образованием вогнутого мениска. Тем не менее, наблюдаемая скорость проникновения в рассмотренном нами случае оказывается значительно выше ввиду более слабых взаимодействий между частицами жидкой фазы.

Сульфидные нанотрубки демонстрируют сложную динамику наполнения молекулярной жидкостью TiCl<sub>4</sub>, которая выражается в образовании «оболочечной» структуры жидкости внутри их полостей. Несмотря на то, что похожее явление наблюдается и для случая наполнения ионным расплавом, рассматривавшимся ранее на примере PbI<sub>2</sub> [24], кинетика проникновения для случая молекулярной соли TiCl<sub>4</sub> более сложна и имеет свои особенности. В то время как проникновения ионного расплава описывается исключительно классическим уравнением Лукаса–Уошборна, проникновение молекулярной соли должна рассматриваться как раздельная для каждой из цилиндрических «оболочек» (областей жидкости с повышенной концентрацией молекул в радиальном направлении). При этом обнаруживается, что описание диффузии «оболочек» вдоль оси нанотрубок будет зависеть от их радиуса. В случае малых нанотрубок необходимо использование модифицированного уравнения (2). В то время как движение жидкости внутри нанотрубок большего радиуса должно описываться с использованием классического уравнения Лукаса–Уошборна для «оболочек» вблизи поверхности нанотрубки и уравнения (2) для внутренних «оболочек» жидкости.

Наши результаты свидетельствуют, что процесс наполнения сульфидных нанотрубок молекулярными галогенидами не будет фактором, лимитирующим синтез более сложных композитных систем сульфидных нанотрубок типа M'S<sub>2</sub>@M»S<sub>2</sub>, и особое внимание следует уделить изучению изменения кинетики химических реакций гидролиза и сульфурирования внутри полости и на поверхности нанотрубок-темплатов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума РАН.

#### Литература

- [1] Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Изд-во «Екатеринбург», Екатеринбург, 1999, 180 с.
- [2] Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2005, 239 с.

- [3] Jurewicz K., Delpeux S., Bertagna V., Beguin F., Frackowiak E. Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 347 (1-3), 36-40.
- [4] Gao B., Yuan C., Su L., Chen L., Zhang X. Nickel oxide coated on ultrasonically pretreated carbon nanotubes for supercapacitor. *J. Solid State Electrochem.* 2009, 13 (8), 1251-1257.
- [5] Zhu Z., Zhou Y., Yu H., Nomura T., Fugetsu B. Photodegradation of humic substances on MWCNT/nanotubular-TiO<sub>2</sub>-composites. *Chem. Lett.* 2006, 35 (8), 890-891.
- [6] Harris J.P.F. *Carbon Nanotube Science. Synthesis, Properties and Applications.* Cambridge University Press, N.Y., 2009. 303 p.
- [7] Pederson M.R., Broughton J.Q. Nanocapillary in fullerene tubulrs. *Phys. Rev. Lett.* 1992, 69 (18), 2689-2692.
- [8] Ajayan P.M., Iijima S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature*, 1993, 361 (6410), P. 333-334.
- [9] Ajayan P.M., Ichihashi T., Iijima S. Distribution of pentagons and shapes in carbon nanotunes and nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 202 (5), 384-388.
- [10] Ajayan P.M., Stephan O., Redlich P., Colliex C. Carbon nanotubes as removable templates for metal-oxide nanocomposites and nanostructures. *Nature*, 1995, 375 (6532), 564-567.
- [11] Tsang S.C., Chen Y.K., Harris P.J.P., Green M.L.H. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature*, 1994, 372 (6502), 159-162.
- [12] Sloan J., Cook J., Chu A., Zweifka-Sibley M., Green M.L.H., Hutchison J.L. Selective deposition of UC<sub>14</sub> and (KCl)<sub>x</sub>(UC<sub>14</sub>)<sub>y</sub> inside carbon nanotubes using eutectic and noneutectic mixtures of UC<sub>14</sub> with KCl. *J. Solid State Chem.*, 1999, 142 (2), 470-473.
- [13] Dujardin E., Ebbesen T. W., Hiura H., Tanigaki K. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science*, 1994, 265 (5180), 1850-1852.
- [14] Meyer R.R., Sloan J., Dunin-Borkowski R.E., Kirkland A. I., Novotny M.C., Bailey S.R., Hutchison J.L., Green M.L.H. Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2000, 289 (5483), 1324-1326.
- [15] Sloan J., Terrones M., Nufer S., Friedrichs S., Bailey S.R., Woo H.-G., Rühle M., Hutchison J.L., Green M.L.H. Metastable one-dimensional AgC<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub> solid-solution wurzite 'tunnel' crystals formed within single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124 (10), 2116-2117.
- [16] Kiselev N.A., Zakalyukin R.M., Zhigalina O.M., Grobert M., Kumskov A.S., Grigoriev Y.V., Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Krestinin A.V., Tretyakov Y.D., Freitag B., Hutchison J.L. The structure of 1D CuI crystals inside SWNTs. *J. Microscopy*, 2008, 232 (2), 335-342.
- [17] Flahaut E., Sloan J., Friedrichs S., Kirkland A. I., Coleman K. S., Williams V. C., Hanson N., Hutchison J. L., Green M. Crystallization of 2H and 4H PbI<sub>2</sub> in carbon nanotubes of varying diameters and morphology. *Chem. Mater.* 2006, 18 (8), 2059-2069.
- [18] Sloan J., Grosvenor S.J., Friedrichs S., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. A one-dimensional BaI<sub>2</sub> chain with five- and six-coordination, formed within a single-walled carbon nanotube. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41 (7), 1156-1159.
- [19] Kitaura R., Ogawa D., Kobayashi K., Saito T., Ohahima S., Nakamura T., Yoshikwa H., Awaga K., Shinohara H. High Yield synthesis and characterization of structural and magnetic properties of crystalline ErCl<sub>3</sub> nanowires in single-walled carbon nanotube templates. *Nano Res.*, 2008, 1 (2), 152-157.
- [20] Friedrichs S., Falke U., Green M.L.H. Phase separation of LaI<sub>3</sub> inside single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6 (2), 300-305.
- [21] Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, 1992, 360 (6403), 444-446.
- [22] Feldman Y., Wasserman E., Srolovitz D.J., Tenne R. High-rate, gas phase growth of MoS<sub>2</sub> nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, 1995, 267 (5195), 222-225.
- [23] Kreizman R., Hong S.Y., Sloan J., Popovitz-Biro R., Albu-Yaron A., Tobias G., Ballesteros B., Davis B.G., Green M.L.H., Tenne R. Core-shell PbI<sub>2</sub>WS<sub>2</sub> inorganic nanotubes from capillary wetting. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48 (7), 1230-1233.
- [24] Enyashin A.N., Kreizman R., Seifert G. Capillary imaging of PbI<sub>2</sub> by inorganic and carbon nanotubes. *J. Phys. Chem.*, 2009, C113 (31), 13664-13669.
- [25] Seifert G., Terrones H., Terrones M., Jungnickel G., Frauenheim T. Structure and Electronic Properties of MoS<sub>2</sub> Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85 (1), 146-149.
- [26] Hacoen R.Y., Grunbaum E., Tenne R., Sloan J., Hutchison J.L. Cage structures and nanotubes of NiCl<sub>2</sub>. *Nature*, 1998, 395 (6700), 337-338.
- [27] Popovitz-Biro R., Twersky A., Rosenfeld Hacoen Y., Tenne R. Nanoparticles of CdCl<sub>2</sub> with closed cage structures, *Israel J. Chem.*, 2001, 41 (1), 7-14.



- [28] Hacoen Y., Popovitz-Biro R., Prior Y., Gemming S., Seifert G., Tenne R. Synthesis of NiC<sub>12</sub> nanotubes and fullerene-like structures by laser ablation: theoretical considerations and comparison with MoS<sub>2</sub> nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5 (8), 1644-1651.
- [29] Popovitz-Biro R., Sallacan N., Tenne R. CdI<sub>2</sub> nanoparticles with closed-cage (fullerene-like) structures, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13 (7), 1631-1634.
- [30] Bar-Sadan M., Popovitz-Biro R., Prior Y., Tenne R. Closed-cage (fullerene-like) structures of NiBr<sub>2</sub>, *Mater. Res. Bull.*, 2006, 41 (11), 2137-2146.
- [31] Kang J.W., Hwang H.J., Song K.O., Choi W.Y., Byun K.R., Kwon O.K., Lee J.H., Kim W.W. Ordered phases of cesium in carbon nanotubes, *J. Korean Chem. Soc.*, 2003, 43 (4), 534-539.
- [32] Schebarchov D., Hendy S.C. Dynamics of capillary absorption of droplets by carbon nanotubes, *Phys. Rev. E*, 2008, 78 (4), art. 046309.
- [33] Bishop C.L., Wilson M. The energetics of inorganic nanotubes, *Mol. Physics*, 2008, 106 (12-13), 1665-1674.
- [34] Baldoni M., Leoni S., Sgamellotti A., Seifert G., Mercuri F. Formation, structure, and polymorphism of novel lowest-dimensional AgI nanoaggregates by encapsulation in carbon nanotubes, *Small*, 2007, 3 (10), 1730-1734.
- [35] Yang C., Zhu X., Lu X., Feng X. Molecular dynamics simulation of nucleation of KBr clusters confined within armchair single-walled carbon nanotubes, *J. Mol. Structure: THEOCHEM*, 2009. 896 (1-3), 6-11.
- [36] Brunier T.M., Drew M.G.B., Mitchell P.C.H. Molecular mechanics study of the interaction of thiophene with a molybdenum-disulphide catalyst. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88 (21), 3225-3232.
- [37] Faye P., Payen E., Bougeard D. Molecular mechanics study of the interaction of molybdenum disulfide layers with a gamma-alumina support in hydrotreating catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, 92 (13), 2437-2443.
- [38] Washburn E.W. The Dynamics of Capillary Flow, *Phys. Rev.*, 1921, 17, 273-283.
- [39] Zhmud B.V., Tiberg F., Hallstenson K.J. Dynamics of capillary rise, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 228 (2), 263-269.
- [40] Supple S., Quirke N. Rapid imbibition of fluids in carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90 (21), art. P. 214501.