

07,12

Расчет модуля Юнга одностенных нанотрубок на основе MoS_2 с использованием силового поля и гибридного метода теории функционала плотности

© А.В. Бандура, С.И. Лукьянов[†], Р.А. Эварестов, Д.Д. Куруч

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия

[†] E-mail: s.lukyanov@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 30 мая 2018 г.)

Предложено силовое поле, построенное на условии воспроизведения большого числа свойств кристаллических фаз MoS_2 , монослоя и нанотрубки с хорошей точностью. Воспроизводимые значения параметров являются результатами как экспериментов, так и квантовохимических вычислений. Разработанный потенциал взаимодействия может быть полезен, прежде всего, для исследования многостенных нанотрубок на основе MoS_2 и, в особенности их термодинамических и механических свойств, так как способен хорошо воспроизводить частоты фононного спектра кристаллических структур. В настоящей работе потенциал использован для моделирования температурной зависимости свойств ряда нанотрубок хиральности типов „кресло“ и „зигзаг“. Вычисления выполнены методом молекулярной механики в квазигармоническом приближении, то есть посредством расчетов температурной зависимости свободной энергии Гельмгольца нанотрубок.

Исследования были проведены при финансовой поддержке РФФИ грант № 17-03-00130-а и с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра „Вычислительный центр СПбГУ“ (<http://cc.spbu.ru>).

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.46731.149

1. Введение

Нанотрубки на основе MoS_2 являются одним из наиболее интенсивно исследуемых как теоретически так и экспериментально наноструктурных объектов [1–6]. В результате выполнения этих работ обнаружен ряд свойств нанотрубок из дисульфида молибдена, которые делают их чрезвычайно полезными в качестве смазочных материалов [2,3], позволяют использовать в катализе [5], в качестве анодного материала в литий-ионных батареях [6] и в электронике для создания полевых транзисторов [4].

Насколько нам известно, опубликована одна работа, посвященная синтезу одностенных, а также двух- и трехстенных, нанотрубок на основе WS_2 при жестких условиях облучения многостенных WS_2 нанотрубок высокоэнергетической плазмой [7]. Что касается одностенных нанотрубок MoS_2 , то в работе [8] сообщается о синтезе очень тонких экземпляров хиральности кресло (3,3). При этом оказывается, что структура монослоя, составляющего стенку нанотрубки, подвергнута очень сильному искажению. В то же время, распространенные и развивающиеся методы синтеза, такие как высокотемпературные реакции газ-твердое тело, сольвотермальные и гидротермальные способы позволяют получить исключительно многостенные нанотрубки с диаметрами более 20 nm [9–11]. Построенная на результатах DFTB (Density Functional Tight Binding) расчетов методом сильной связи феноменологическая модель призвана объяснить причины почти полного отсутствия одностенных тонких нанотрубок [7,9,12].

Несмотря на теоретические доказательства того факта, что практически все синтезированные нанотрубки из дисульфида молибдена являются многостенными с диаметрами в несколько десятков нанометров, подавляющее большинство *ab initio* квантово-химических исследований выполняются для одностенных и тонких нанотрубок с диаметрами меньше 5 nm. Авторы работы [9] утверждают, что все основные свойства многостенной нанотрубки формируются благодаря ковалентным связям внутри монослоя MoS_2 , при сворачивании которого образована стенка нанотрубки. Влиянием слабых взаимодействий между стенками можно пренебречь. Указывается также, что использование приближения одностенной нанотрубки для описания многостенных нанотрубок необходимо в силу ограниченности современных компьютерных ресурсов. Переход от моделирования одностенной нанотрубки к двустенной приводит к такому увеличению размера изучаемой системы, что требуются обычно недоступные расчетные мощности. Более того, *ab initio* расчеты частот и дисперсии фононов нанотрубки MoS_2 с диаметром > 3 nm являются практически невыполнимой задачей, так что расчеты термодинамических функций таких нанотрубок даже в рамках гармонического приближения оказываются невозможны.

2. Анализ современных потенциалов взаимодействия, описывающих кристаллические системы MoS_2

Тем временем, компьютерное моделирование термодинамических, механических и кинетических свойств

многостенных нанотрубок на основе MoS_2 может быть выполнено с помощью силового поля в рамках молекулярно-механических (ММ), статистико-механических и молекулярно-динамических (МД) расчетов. Первая модель силового поля для MoS_2 была предложена Вакабаяши с соавторами в 1975 г. [13] в форме валентного силового поля. Валентное силовое поле (ВСП) кристалла MoS_2 состоит из гармонических слагаемых, которые зависят от растяжения связей Mo-S , Mo-Mo и изменения углов между ними. Поле было создано для вычисления частот и плотности состояний фононов. Кристалл MoS_2 рассматривали как ковалентную систему нейтральных атомов. Позднее группа Дамьяновича адаптировала силовые константы ВСП для структуры нанотрубки и, недавно, с помощью модифицированного ВСП была исследована динамика ряда одностенных нанотрубок [14]. Многочастичный эмпирический, описывающий изменение порядка связи при химических реакциях, потенциал типа REBO, предназначенный для задания взаимодействий в системах Mo-S , был разработан Лианг с соавторами [15]. Позже в потенциал были внесены исправления [16] и он был использован для изучения механических свойств кристаллической тонкой пленки MoS_2 [17], монослоя MoS_2 [18] и одностенных и двустенных нанотрубок [19]. Потенциал описывает ковалентные связи внутри монослоя в кристаллических системах MoS_2 и включает парные взаимодействия Mo-S , Mo-Mo и S-S . Взаимодействия между монослоями задают хорошо известным потенциалом Леннарда–Джонса (ЛД) [20], действующим между ближайшими атомами серы соседних монослоев.

Для изучения адсорбции металлов из пара на поверхности полупроводника был создан ионный потенциал MoS_2 [21] (потенциал Беккера). Исследование трибохимических процессов, происходящих в трибопленке из MoS_2 привело к разработке потенциала Мориты [22]. В этом случае атомы в объемном кристалле рассматривались как ионы, а заряды поверхностных атомов вычислялись согласно схеме равновесных зарядов QEq [23]. Проанализировав силовые поля ВСП, Беккера и Мориты, авторы работы [24] предложили ионный потенциал (потенциал Варшнея), который кроме параметров решетки, расстояния между атомами серы в соседних слоях воспроизводит еще и частоты пяти фононных мод кристалла MoS_2 . Потенциал Варшнея использовался при МД моделировании термической проводимости объемного кристалла [24]. Все три ионных потенциала, Беккера, Мориты и Варшнея, основаны на потенциалах Морзе, ЛД, трехчастичном вкладе, представляющем собой гармоническую зависимость энергии от валентных углов между связями, и кулоновском взаимодействии. Для МД моделирования стабильности и трибологических свойств наборов монослоев MoS_2 и нанотрубок Даллавалл и соавторы [3] предложили силовое поле с более простой функциональной формой, состоящей из потенциалов ЛД и включающей заряды на атомах. Атомные заряды рассчитывались согласно

схеме равновесных зарядов QEq. Авторы исследовали нанотрубки от одно до шестистенных вариантов [3]. В недавно вышедшей серии работ Zhou с соавторами [25–27] на основе силового поля Варшнея были созданы потенциалы для решения задач различного типа. Из силового поля Варшнея были заимствованы потенциалы ЛД Mo-Mo , S-S взаимодействий и заряды ионов молибдена и серы.

Два вышеупомянутых потенциала ВСП и REBO определяют взаимодействия в системе, образованной ковалентными связями. ВСП имеет простую функциональную форму, а REBO, наоборот, имеет сложную зависимость от параметров. ВСП позволяют получить колебательные частоты с большой точностью, однако они непригодны для поиска оптимальной геометрии системы, так как описывают очень узкую область поверхности потенциальной энергии вблизи локального минимума. Потенциал Стиллинджера–Вебера (СВ), созданный в работе [28], являет собой нечто среднее между ВСП и REBO. С одной стороны это силовое поле оказывается в состоянии учитывать ангармонизм. С другой стороны, силовое поле СВ состоит из двух (V_2) и трех (V_3) частичных потенциалов и не столь сложно для параметризации, как потенциал REBO. Джанг и соавторы [29] подобрали параметры потенциала СВ для монослоя MoS_2 (силовое поле СВ-ДПР), а для воспроизведения свойств объемного кристалла предложили включать потенциал ЛД, заимствованный из работы [15]. Силовое поле СВ-ДПР интересно прежде всего тем, что при его конструировании значительное внимание уделено способности описывать колебательные свойства монослоя MoS_2 : кроме структурных параметров монослоя силовое поле хорошо воспроизводит его фононную дисперсию. В более поздней работе Джанг [30] предложена альтернативная параметризация (СВ-Д) для монослоя MoS_2 . Для параметризации указанного силового поля использовались значения силовых констант ВСП [13], что определяет большую точность силового поля СВ-Д при воспроизведении динамических свойств монослоя MoS_2 .

На предварительной стадии настоящей работы были проанализированы способности вышеописанных силовых полей воспроизводить структуру, энергетические параметры, механические свойства и частоты фононов двух объемных фаз $2H\text{-MoS}_2$, $3R\text{-MoS}_2$ и соответствующего монослоя. При этом использовались либо экспериментальные данные (при их наличии), либо величины, полученные в результате неэмпирических квантовохимических расчетов.

Самосогласованные *ab initio* вычисления электронной структуры периодических систем выполнены с использованием программы CRYSTAL17 [31]. Представление кристаллических функций Блоха осуществлялось с применением гауссовых атомных орбиталей. Взаимодействия остовных электронов с валентными электронами атома серы, валентными и субвалентными электронами атома

Таблица 1. Эмпирические параметры силового поля SWIG

Двухчастичные вклады SW										
Атомы	A, eV	$\rho, \text{\AA}$	$B, \text{\AA}^4$		$r_{\min}, \text{\AA}$	$r_{\max}, \text{\AA}$				
Mo–S	6.607067	1.276020	18.037784		0.0	3.16				
Трехчастичные вклады SW										
Атомы	K, eV	$\theta_0, \text{deg.}$	$\rho_1, \text{\AA}$	$\rho_2, \text{\AA}$	$r_{\min 12}, \text{\AA}$	$r_{\max 12}, \text{\AA}$	$r_{\min 13}, \text{\AA}$	$r_{\max 13}, \text{\AA}$	$r_{\min 23}, \text{\AA}$	$r_{\max 23}, \text{\AA}$
Mo–S–S	124.7630	83.700	1.334	1.334	0.0	3.16	0.0	3.16	0.0	4.27
S–Mo–Mo	130.8707	91.003	1.334	1.334	0.0	3.16	0.0	3.16	0.0	4.27
Гауссовский (со знаком "-") двухчастичный потенциал										
Атомы	D, eV		$b, \text{\AA}^{-2}$		$r^*, \text{\AA}$		$r_{\max}, \text{\AA}$			
Mo–Mo	0.943430		2.989216		2.590		20.0			
Mo–S	0.507756		4.135384		2.500		20.0			
Двухчастичный потенциал Гримме										
Атомы	$C_6, \text{eV} \cdot \text{\AA}^6$		d		$r_0, \text{\AA}$		$r_{\max}, \text{\AA}$			
S–S	118.8549		22.41904		3.450		20.0			

Mo описывались посредством релятивистских эффективных остовных псевдопотенциалов CRENB1 [32,33]. В качестве гибридного обменно-корреляционного функционала выбран HSE06 [34].

к-Точки в зоне Бриллюэна обратной решетки выбирались согласно схеме Монхорст–Пака [35]: сетка $18 \times 18 \times 10$ для объемного кристалла, 18×18 — для монослоя и 18 к-точек для нанотрубок. Дисперсионная коррекция (ДК) [36] является важной при учете взаимодействия Ван-дер-Ваальса в слоистых кристаллических структурах. Оценка параметров ДК Гримме была выполнена согласно методу Конеза [37], как и в нашей предыдущей работе [38]. Гармонические частоты вычислялись согласно прямому методу (т.е. методу замороженных фононов) [39].

Тестирование было выполнено только для тех потенциалов, которые допускают реализацию в программе GULP [40], использующей различные модели силового поля. В результате тестирования был сделан вывод о том, что наиболее точно значения массива данных (в особенности фононные частоты) воспроизводит потенциал Джанг [30], дополненный потенциалом ЛД из исследования [15] (потенциал Джанг & ЛД). Тем не менее, указанный потенциал недостаточно точно передает параметры кристаллической решетки обеих рассмотренных фаз 2H-MoS₂, 3R-MoS₂ (уменьшая их на 2–3%) и сильно занижает соответствующие константы эластичности. Кроме того, потенциал [30] дает значение энергии образования монослоя из объемного кристалла 2H-MoS₂, которое существенно ниже результата, полученного в неэмпирическом расчете. Использование параметризаций [29,30] (дополненного потенциалом ЛД [15]) для расчета одностенных нанотрубок выявило некоторое расхождение с результатами квантовохимических расчетов для периодов нанотрубок и энергии сворачивания из монослоя.

3. Силовое поле SWIG

В настоящей работе предлагается модификация потенциала [30], которая лучше воспроизводит массив тестовых величин. Оригинальный потенциал [30] не содержит дальнедействующих вкладов, поэтому он, вообще говоря, не подходит для расчета объемных кристаллов, мультислоев и многостенных нанотрубок. Это сильно сужает круг исследуемых систем. Простое добавление потенциала ЛД сильно модифицирует поведение полного потенциала и на малых расстояниях за счет отталкивательной части, что может негативно сказаться на качестве рассчитываемых колебательных частот. Для устранения указанного недостатка, в модифицированный потенциал мы ввели двух частичный потенциал Гримме V_G [36], который корректно учитывает дисперсионные взаимодействия между слоями, не влияя при этом на внутрислоевые взаимодействия:

$$V_G(r_{ij}) = -\frac{C_6}{r_{ij}^6} \left\{ 1 + \exp \left[-d \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (1)$$

Здесь, C_6 — коэффициент, отражающий дисперсионный вклад в Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между атомами серы, а множитель в фигурных скобках, который равен 0 при $r_{ij} \ll r_0$ и 1 $r_{ij} \gg r_0$, обеспечивает плавное обрезание потенциала на малых расстояниях. Эмпирические параметры r_0 и d фиксируют положение и ширину переходной зоны. Значение r_0 должно быть близко к сумме Ван-дер-Ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов.

Для улучшения качества воспроизведения констант эластичности (при сохранении качества воспроизведения частот колебаний) в потенциал добавляются двухчастичные вклады Mo–S и Mo–Mo, которые описываются гауссовыми функциями (inverse Gaussian) и служат для

Таблица 2. Экспериментальные и полученные с помощью силовых полей свойства фаз $2H$ -MoS₂, $3R$ -MoS₂. $\Delta_i = 100 \times abs((\chi_i^{calc} - \chi_i^{exp})/\chi_i^{exp})$; $\bar{\Delta} = \sum_i^n \Delta_i/n$

Параметр	Эксперимент	Силовое поле	
		SWIG	Джианг & ЛД
Фаза $2H$			
a , Å	3.161 [41]	3.156	3.118
b , Å	3.161 [41]	3.156	3.118
c , Å	12.295 [41]	12.248	12.040
$\bar{\Delta}$, %		0.24	1.60
c_{11} , GPa	238.0 [42]	228.5	175.5
c_{13} , GPa	23.0 [42]	9.4	2.1
c_{33} , GPa	52.0 [42]	74.5	16.4
c_{44} , GPa	18.9 [42]	10.8	2.5
$\bar{\Delta}$, %		0.16	1.51
B , объемный модуль, GPa	47.65 [43]	67.30	33.52
$\bar{\Delta}$, %		41	30
Модуль Юнга, GPa	209.8 [42]; 199.5 [44]	201.8	162.5
$\bar{\Delta}$, %		1	19
Фаза $3R$			
a , Å	3.163 [41]	3.156	3.118
b , Å	3.163 [41]	3.156	3.118
c , Å	18.370 [41]	18.373	18.061
$\bar{\Delta}$, %		0.16	1.51
ΔE_{3R-2H} , kJ/mole	0.4841 [QChem] [†]	0.0026	0.0034
$\bar{\Delta}$, %		100	99

Примечание. [†] Значение получено в квантовохимических расчётах, выполненных в настоящей работе.

Таблица 3. Фононные частоты (ν , см⁻¹) в Γ точке зоны Бриллюэна для монослоя MoS₂. $\Delta_i = abs(\nu_i^{calc} - \nu_i^{exp})$; $\bar{\Delta} = \sum_i^n \delta_i/n$

Колебательная мода	Эксперимент		Силовое поле, наст. раб.		Квантовохимические расчеты, функционал	
	[45]	[46]	SWIG	Джианг & ЛД	LDA [47]	HSE06, наст. раб.
A''	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
E'	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
E''	287	—	281.8	269.5	289.2	299
E'	385.3	384.3	381.3	371.8	391.7	407
A'	402.4	403.1	415.6	424.7	410.3	432
A_2''	—	—	443.2	505.4	476.0	505
$\bar{\Delta}$, см ⁻¹			6 (6) [†]	17 (16)	5 (7)	19 (25)

Примечание. [†] Значения ошибок без скобок рассчитаны относительно данных из [45], в скобках — [46].

„тонкой подгонки“ зависимостей потенциальной энергии от межатомных расстояний

$$V_{IG}(r_{ij}) = -D \exp[-b(r_{ij} - r^*)^2], \quad (2)$$

где D , b , и r^* — эмпирические параметры. Значение r^* предполагается близким к равновесному расстоянию между атомами.

Таким образом, в предлагаемом силовом поле потенциальная энергия имеет вид:

$$V = \sum_{i<j} [V_2^{SW}(r_{ij}) + V_{IG}(r_{ij}) + V_G(r_{ij})] + \sum_{i<j<k} V_3^{SW}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}), \quad (3)$$

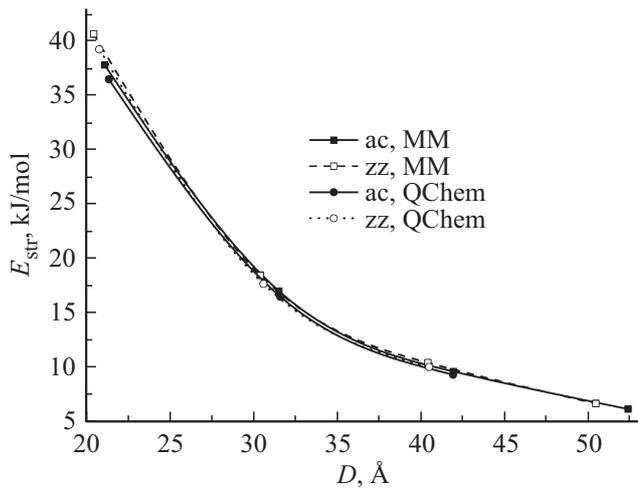


Рис. 1. Сравнение зависимостей энергии сворачивания нанотрубок хиральности типа „кресло“ (ac) (12,12), (18,18), (24,24), (30,30) и „зигзаг“ (zz) (20,0), (30,0), (40,0), (50,0), полученных молекулярно-механическим (MM) и квантовохимическим (QChem) методами.

где двух (V_2) и трех (V_3) частичные вклады определяют уравнениями (4) и (5)

$$V_2^{SW}(r_{ij}) = A \exp[\rho/(r_{ij} - r_{max})](B/r_{ij}^4 - 1), \quad (4)$$

$$V_3^{SW}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = K \exp[\rho_1/(r_{ij} - r_{maxij}) + \rho_2/(r_{ik} - r_{maxik})](\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2. \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) определены в статье [29].

В дальнейшем, мы будем использовать сокращение SWIG для обозначения предложенной потенциальной модели.

Указанные потенциалы включают ряд эмпирических параметров, которые были определены в результате минимизации отклонений между вычисленными и известными значениями свойств упомянутых выше тестовых систем. В данной работе поиск наилучших значений эмпирических параметров проводился с использованием свободно-распространяемой программы GULP [40]. Полученные значения параметров указаны в табл. 1. Сравнение качества аппроксимации свойств монослоя MoS₂ и политипов 2H и 3R приведено в табл. 2. Сопоставление экспериментальных и теоретических частот для монослоя MoS₂ дано в табл. 3.

Основное достоинство предлагаемого силового поля состоит в том что, несмотря на относительную простоту, оно позволяет воспроизвести значения обширного набора данных для кристаллов и наноструктур с хорошей точностью (табл. 2 и 3). При калибровке параметров SWIG особенное внимание уделено надежности расчетов фононов в точках Г, M и K гексагональной зоны Бриллюэна, а также правильности передачи упругих свойств объемных фаз и нанослоев и относительной устойчивости фаз 2H и 3R. По этим параметрам разработанное

силовое поле существенно превосходит предложенные ранее поля. Данное поле успешно передает и некоторые свойства нанотрубок, полученные в этой же работе в результате квантовохимических расчетов. В частности, энергия сворачивания нанотрубок почти совпадает с таковой, найденной квантовохимически (рис. 1). Сравнение результатов расчета дисперсии фононов для нанотрубок типа „кресло“ и „зигзаг“ с использованием нового силового поля с таковыми, полученными неэмпирически, показали, что эта характеристика также воспроизводится корректно.

Предполагается, что представленное силовое поле может быть успешно использовано для моделирования структуры, констант упругости, фононных частот и термодинамических функций макро- и наносистем, прекурсорами которых являются фазы MoS₂, с тригонально-призматической координацией атомов серы. Использование классических потенциалов в методах молекулярной механики и динамики существенно расширяет предсказательные возможности расчетов за счет перехода к трубкам большого диаметра и к многостенным нанотрубкам.

4. Расчет модулей Юнга нанотрубок

По определению, модуль Юнга есть линейный коэффициент для зависимости напряжения от деформации вдоль некоторой оси, при воздействии силы вдоль этой оси. В теоретических расчетах периодических систем для определения модуля Юнга чаще используют метод, основанный на вычислении энергии рассматриваемой системы. В изотермических условиях строгое вычисление модуля Юнга должно выполняться согласно выражению [48]

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon^2} \right)_{T, \epsilon=0}, \quad (6)$$

где F — свободная энергия Гельмгольца системы при постоянной температуре. V_0 — равновесный объем системы, ϵ — деформация в указанном направлении. Тем не менее, во многих работах, основанных как на использовании силовых полей, так и квантовохимических методов, используется упрощенный подход, в котором свободная энергия F заменяется на потенциальную (не зависящую от температуры) энергию E :

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=0}. \quad (7)$$

Такое положение связано с тем, что вычисление свободной энергии гораздо сложнее и затратнее, чем вычисление потенциальной энергии. Как показано в работе [49], упрощенный (7) и точный (6) подходы при $T = 0$ дают близкие результаты.

В настоящей работе мы применили оба вышеуказанных метода для расчета модуля Юнга нанотрубок MoS₂. Свободная энергия нанотрубок вычисляется в квазигармоническом приближении. Подробное изложение метода

приведено в нашей предыдущей работе [49]. Здесь мы отметим только, что в квазигармоническом приближении свободная энергия F рассчитывается как функция температуры и параметров решетки (для нанотрубок это период L). Термический вклад вычисляется в гармоническом приближении при фиксированных параметрах решетки на основе фононных частот, найденных на некоторой сетке \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна. При каждой фиксированной температуре определяется минимальное значение F и соответствующие равновесные значения параметров решетки. Таким способом находятся как значение свободной энергии и ее второй производной по деформации при каждой температуре, так и температурная зависимость периода нанотрубок.

На рис. 2 представлена температурная зависимость периода нанотрубок различного диаметра и хиральности. Как и ожидалось, период возрастает с увеличением

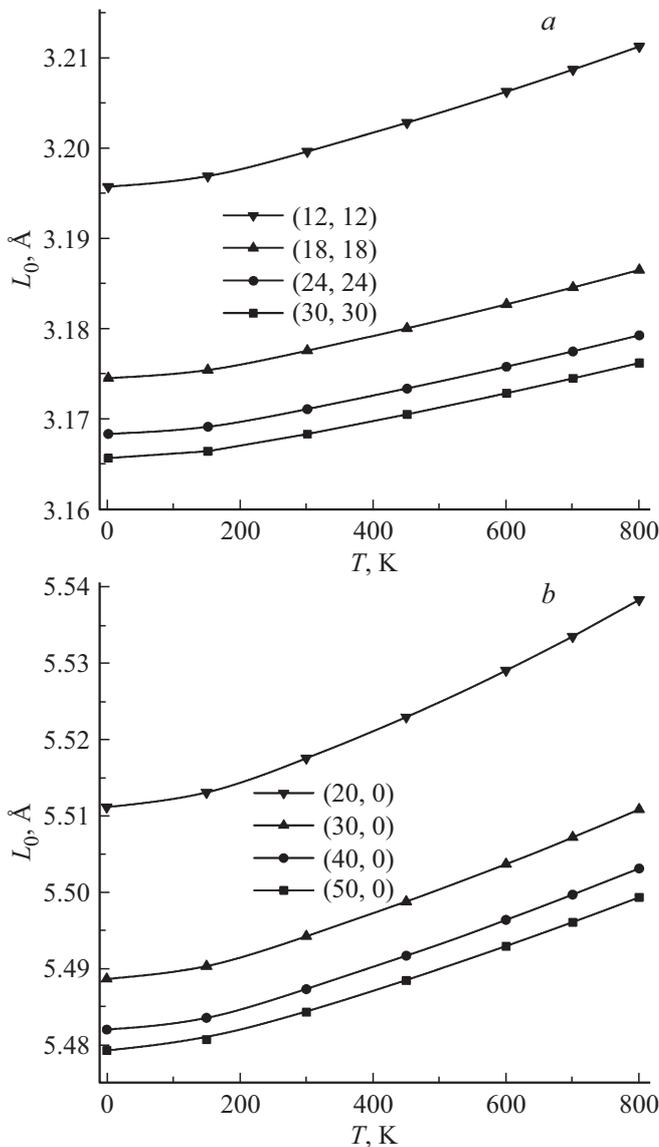


Рис. 2. Зависимость периода нанотрубок от температуры для хиральностей типа „кресло“ (a) и „зигзаг“ (b).

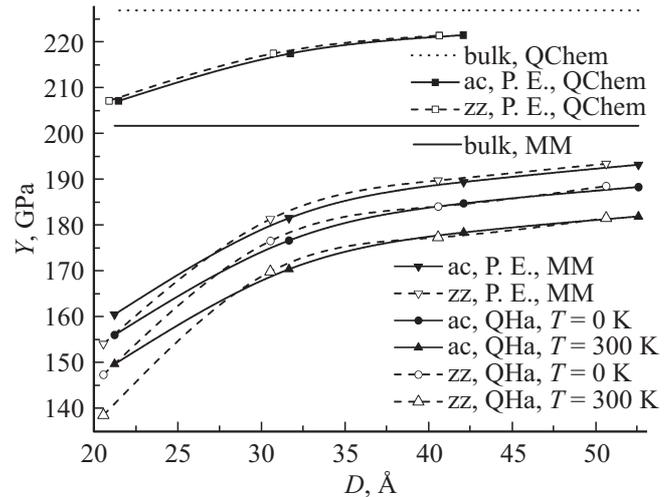


Рис. 3. Зависимости модуля Юнга нанотрубок от диаметра, рассчитанные молекулярно-механически и квантовохимически. Молекулярно-механический (ММ) расчет выполнен для нанотрубок хиральности типа „кресло“ (ac) (12,12), (18,18), (24,24), (30,30) и „зигзаг“ (zz) (20,0), (30,0), (40,0), (50,0). Квантовохимический (QChem) расчет выполнен для первых трех нанотрубок из каждого типа хиральности. P.E. — использование потенциальной энергии, расчеты основаны на уравнении (7). QHa — ММ-расчеты в квазигармоническом приближении, основанные на уравнении (6).

температуры. Относительное увеличение слабо зависит от диаметра и хиральности и составляет около 0.5% в интервале температур 0–800 К. При температурах больше 300 К зависимость $L(T)$ близка к линейной и соответствует температурному коэффициенту расширения $\alpha = (1/L)(\partial L/\partial T)$ порядка $4-8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$.

На рис. 3 сравниваются зависимости модуля Юнга от диаметра нанотрубок, рассчитанные молекулярно-механически как на основании формулы (6) с использованием свободной энергии, так и на основании формулы (7) с использованием потенциальной энергии. Уравнение (7) использовалось и при оценке модуля Юнга на основе данных квантовохимических расчетов. Как можно видеть, квантовохимические величины превышают на 15% величины, полученные в рамках предположенного силового поля. Так, рассчитанная неэмпирически и молекулярно-механически компонента модуля Юнга в плоскости слоя в объемном кристалле равна, соответственно, 227 и 202 GPa. Экспериментальное значение этой величины 210 GPa [42]. Отсюда можно сделать вывод, что неэмпирический расчет завышает значение модуля Юнга, а силовое поле — занижает его на величину порядка 5%.

Из рис. 3 следует, что модуль упругости нанотрубок MoS_2 обоих типов хиральности возрастает с ростом их диаметра, стремясь к значению для слоя в объемном кристалле. Такое поведение достаточно необычно, например, для наностержней на основе ZnO [50] наблюдается уменьшение модуля Юнга с увеличением их

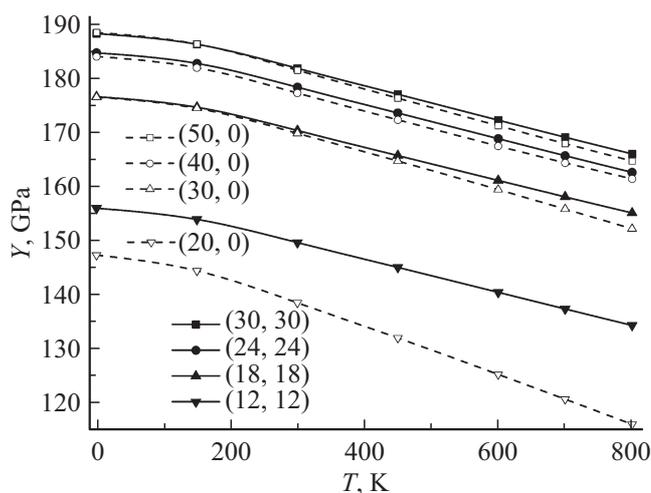


Рис. 4. Зависимость модуля Юнга нанотрубок от температуры.

диаметра. У нанотрубок TiO_2 [49] хиральности „кресло“ модуль упругости возрастает с ростом их диаметра, а у нанотрубок хиральности „зигзаг“, напротив, уменьшается. Сравнение значений модуля Юнга нанотрубок MoS_2 , найденных для разных типов хиральности, показывает, что они близки при близких значениях диаметра (см. рис. 3). С увеличением температуры, как и следовало ожидать, модуль Юнга нанотрубок уменьшается.

На рис. 4 показаны температурные зависимости модуля Юнга для различных нанотрубок. Видно, что все кривые за исключением одной (для хиральности (20,0)), практически параллельны друг другу. Понижение Y в интервале $T = 0-800$ К превышает 10%, что свидетельствует о заметном понижении жесткости с температурой. Обращает на себя внимание и тот факт, что нанотрубки обоих рассмотренных типов („кресло“ и „зигзаг“) с близкими диаметрами, например (18, 18) и (30, 0), имеют практически совпадающие зависимости. Однако, это не выполняется для нанотрубок с малыми диаметрами: (12, 12) и (20, 0).

5. Заключение

В настоящей статье предложено силовое поле SWIG, позволяющее выполнять молекулярно-механические и молекулярно-динамические расчеты кристаллических систем, созданных на основе MoS_2 . Предлагаемый потенциал атом-атомного взаимодействия построен таким образом, что позволяет воспроизводить с весьма удовлетворительной точностью структурные, энергетические, упругие свойства $2H$ и $3R$ фаз кристалла и монослоя MoS_2 и энергию сворачивания одностенных нанотрубок. С хорошей точностью воспроизводятся фононные частоты в точках Γ , M и K зоны Бриллюэна $2H-\text{MoS}_2$ и монослоя, что особенно важно при моделировании термодинамических свойств кристаллических систем на

основе MoS_2 . Способность рассчитывать свойства объемных фаз со слоистой структурой необходима при моделировании многостенных нанотрубок. Предложенное силовое поле SWIG предполагается в дальнейшем использовать для расчета свойств многостенных трубок большого диаметра, для которых практически неосуществимы неэмпирические расчеты.

Показано, что ММ-моделирование с использованием сконструированного потенциала SWIG занижает значение модуля Юнга на $\sim 5\%$, тогда как неэмпирический метод завышает значение модуля Юнга на величины от 5 до 8%.

Результаты квазигармонического ММ-моделирования с помощью разработанного силового поля свидетельствуют о снижении жесткости нанотрубок MoS_2 при нагревании. Наиболее сильно такое изменение происходит с тонкими нанотрубками. Нанотрубки разного типа хиральности, но близких диаметров имеют и близкие температурные зависимости модуля Юнга.

Список литературы

- [1] R. Tenne, M. Redlich. Chem. Soc. Rev. **39**, 1423 (2010).
- [2] I. Kaplan-Ashiri, R. Tenne. J. Miner. Met. Mater. Soc. **68**, 151 (2016).
- [3] M. Dallavalle, N. Sändig, F. Zerbetto. Langmuir **28**, 7393 (2012).
- [4] M. Strojnik, A. Kovic, A. Mrzel, J. Buh, J. Strle, D. Mihailovic. AIP Adv. **4**, 097114 (2014).
- [5] S. Zhuo, Y. Xu, W. Zhao, J. Zhang, B. Zhang. Angew. Chem. Int. Ed. **52**, 8602 (2013).
- [6] T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen, D. Mitlin. Energy Environ. Sci. **7**, 209 (2014).
- [7] V. Brüser, R. Popovitz-Biro, A. Albu-Yaron, T. Lorenz, G. Seifert, R. Tenne, A. Zak. Inorganics **2**, 177 (2014).
- [8] M. Remskar, A. Mrzel, Z. Skraba, A. Jesih, M. Ceh, J. Demsýar, P. Stadelmann, F. Levy, D. Mihailovic. Science **292**, 479 (2001).
- [9] T. Lorenz, D. Teich, J.-O. Joswig, G. Seifert. J. Phys. Chem. C **116**, 11714 (2012).
- [10] J. Wang, J. Liu, H. Yang, Z. Chen, J. Lin, Z.X. Shen. J. Mater. Chem. A **4**, 7565 (2016).
- [11] M. Virsek, M. Krause, A. Kolitsch, A. Mrzel, I. Iskra, S.D. Skapin, M. Remskar. J. Phys. Chem. C **114**, 6458 (2010).
- [12] G. Seifert, T. Kohlher, R. Tenne. J. Phys. Chem. B **106**, 2497 (2002).
- [13] N. Wakabayashi, H. G. Smith, R. M. Nicklow. Phys. Rev. B **12**, 659 (1975).
- [14] M. Damnjanović, T. Vuković, I. Milošević. Isr. J. Chem. **57**, 450 (2017).
- [15] T. Liang, S.R. Phillpot, S.B. Sinnott. Phys. Rev. B **79**, 245110 (2009).
- [16] T. Liang, S.R. Phillpot, S.B. Sinnott. Phys. Rev. B **85**, 199903(E) (2012).
- [17] J.A. Stewart, D.E. Spearot. Mod. Simul. Mater. Sci. Eng. **21**, 045003 (2013).
- [18] S. Xiong, G. Cao. Nanotechnology **27**, 105701 (2016).
- [19] E.W. Bucholz, S.B. Sinnott. J. Appl. Phys. **112**, 123510 (2012).
- [20] J.E. Jones. Proc. R. Soc. London, Ser. A **106**, 463 (1924).

- [21] U. Becker, K.M. Rosso, R. Weaver, M. Warren, M.F. Hochella. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 923 (2003).
- [22] Y. Morita, T. Onodera, A. Suzuki, R. Sahnoun, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, C.A.D. Carpio, T. Shin-yoshi, N. Nishino, A. Suzuki, A. Miyamoto. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7618 (2008).
- [23] A.K. Rappe, W.A. Goddard. *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991).
- [24] V. Varshney, S.S. Patnaik, C. Muratore, A.K. Roy, A.A. Voevodin, B.L. Farmer. *Comput. Mater. Sci.* **48**, 101 (2010).
- [25] B. Luan, R. Zhou. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 131601 (2016).
- [26] Z. Gu, P. De Luna, Z. Yanga, R. Zhou. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 3039 (2017).
- [27] X. Wang, B. Li, D.R. Bell, W. Li, R. Zhou. *J. Mater. Chem. A* **5**, 23020 (2017).
- [28] F.H. Stillinger, T.A. Weber. *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [29] J.-W. Jiang, H.S. Park, T. Rabczuk. *J. Appl. Phys.* **114**, 064307 (2013).
- [30] J.-W. Jiang. *Nanotechnology* **26**, 315706 (2015).
- [31] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël. *CRYSTAL17 User's Manual*. University of Turin, Torino (2017).
- [32] L.F. Pacios, P.A. Christiansen. *J. Chem. Phys.* **82**, 2664 (1985).
- [33] R.B. Ross, T. Atashroo, W.C. Ermler, L.A. LaJohn, P.A. Christiansen. *J. Chem. Phys.* **87**, 2812 (1987).
- [34] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof. *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [35] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [36] S. Grimme. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [37] C. Conesa. *J. Phys. Chem. C* **114**, 22718 (2010).
- [38] R.A. Evarestov, A.V. Bandura, V.V. Porsev, A.V. Kovalenko. *J. Comput. Chem.* **38**, 2088 (2017).
- [39] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Comput. Chem.* **25**, 888 (2004).
- [40] J.D. Gale, A.L. Rohl. *Mol. Sim.* **29**, 291 (2003).
- [41] B. Schonfeld, J.J. Huang, S.C. Moss. *Acta Crystallograph. B* **39**, 404 (1983).
- [42] J.L. Feldman. *Phys. Chem. Solids* **37**, 1141 (1976).
- [43] Z.-H. Chi, X.-M. Zhao, H. Zhang, A.F. Goncharov, S.S. Lobanov, T. Kagayama, M. Sakata, X.-J. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 036802 (2014).
- [44] L. Wei, C. Jun-fang, H. Qinyu, W. Teng. *Physica B* **405**, 2498 (2010).
- [45] C. Rice, R.J. Young, R. Zan, U. Bangert, D. Wolverson, T. Georgiou, R. Jalil, K.S. Novoselov. *Phys. Rev. B* **87**, 081307(R) (2013).
- [46] A. Molina-Sánchez, K. Hummer, L. Wirtz. *Surf. Sci. Reports* **70**, 554 (2015).
- [47] A. Molina-Sánchez, L. Wirtz. *Phys. Rev. B* **84**, 155413 (2011).
- [48] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. (1987). 245 с.
- [49] С.И. Лукьянов, А.В. Бандура, Р.А. Эварестов. *ФТТ* **57**, 2391 (2015).
- [50] A.V. Bandura, R.A. Evarestov, S.I. Lukyanov, S. Piskunov, Y.F. Zhukovskii. *Mater. Res. Express* **4**, 085014 (2017).

Редактор Ю.Э. Кутаев