

10

Различные подходы к *ab initio* моделированию гексагональных одностенных нанотрубок большого диаметра

© А.В. Домнин, И.Е. Михайлов, Р.А. Эварестов

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

E-mail: a.domnin@spbu.ru

Поступила в Редакцию 26 июня 2024 г.

В окончательной редакции 26 июня 2024 г.

Принята к публикации 9 июля 2024 г.

Предлагается несколько подходов для упрощения теоретического моделирования нанотрубок большого диаметра. Анализ литературы показывает, что в большинстве случаев *ab initio* моделируются нанотрубки малого диаметра для снижения вычислительных затрат. Показано, что небольшая деформация кручения может привести к значительному уменьшению числа атомов в элементарной ячейке хиральной нанотрубки. Было проанализировано несколько нанотрубок на основе WS_2 диаметром более 10 nm которые были экспериментально охарактеризованы. Наши результаты были подтверждены расчетами в рамках теории функционала плотности. Предложенные методы подходят для моделирования нанотрубок любого состава, свернутых из гексагонального слоя.

Ключевые слова: нанотрубки, *ab initio* моделирование, спиральная симметрия, дисульфид вольфрама.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58613.168

1. Введение

Гексагональные нанотрубки (НТ) привлекают внимание исследователей на протяжении последних 30 лет. С момента публикации пионерских работ Ииджимы и Тенне [1,2] были проведены всесторонние теоретические и экспериментальные исследования, связанные с различными типами нанотрубок. Ключевой особенностью НТ является наличие одного направления с возможной периодичностью. Это приводит к уникальным структурным, механическим, электронным и оптическим свойствам.

В зависимости от состава можно выделить органические и неорганические нанотрубки (НТ). Органические НТ состоят из углерода или ансамблей органических молекул. В частности, авторы [3] исследовали структуру органической нанотрубки с точечной симметрией C_5 . Неорганические нанотрубки состоят из оксидов или халькогенидов переходных металлов, а также могут быть образованы атомами бора и азота [4], кремния [5] или чистых металлов (например, Ag, Pt, Fe, Co, Ni) [6]. Область применения НТ обширна, учитывая их медицинские свойства [7,8], способность адсорбировать газы [9], катодoluminesценцию [10] и фотокаталитические свойства для расщепления воды [11].

Для теоретического моделирования НТ удобно считать, что нанотрубки получаются сворачиванием из слоя. В силу симметричных ограничений нанотрубки можно сворачивать из слоя с прямоугольной, квадратной, косоугольной или гексагональной решеткой [12]. Существует множество обзоров модели „нанотрубка из слоя“, в которых приведен подробный симметричный

анализ [13–15]. В настоящей работе для учета симметрии НТ используется теория спиральных групп.

Несмотря на развитие современных компьютерных технологий, *ab initio* моделирование нанотрубок по-прежнему связано с большими вычислительными затратами, особенно для систем, содержащих большое число атомов, а именно такие системы наблюдаются в экспериментах. Теоретическое моделирование нанотрубок неэмпирическими методами не всегда является тривиальной задачей, особенно для многостенных нанотрубок. В большинстве случаев для решения таких задач применяются методы, основанные на классической механике [16–18], но в рамках такого подхода можно охарактеризовать только механические свойства (например, модуль Юнга, коэффициент Пуассона). Зонная структура моделируется с помощью методов квантовой механики [13,15,19]. Кроме того, из-за сложности решения многоэлектронной задачи трудно подойти к *ab initio* исследованиям нанотрубок большого диаметра. Поэтому большинство современных статей посвящено ахиральным нанотрубкам, имеющим более высокую симметрию, с диаметром менее 100 Å, хотя экспериментально полученные нанотрубки преимущественно являются хиральными и имеют больший диаметр (10–300 nm) [20].

Один из способов решения этой проблемы описан в работе П.Н. Дьячкова „Quantum Chemistry of Nanotubes: Electronic Cylindrical Waves“ [21]. Благодаря сочетанию базиса линейаризованных присоединенных цилиндрических волн и использованию спиральной симметрии были достигнуты значительные успехи в моделировании нанотрубок, однако, в рамках используемого подхода, моделирование осуществляется без оптимизации геомет-

Таблица 1. Литературные данные о различных нанотрубках, которые были исследованы вычислительными методами

Состав	Хиральность	d , Å	Метод
WSSe	Кресло	35.71	DFT [24]
WS ₂	Зигзаг, кресло,	DFT [20]	
	хиральные $n(2, 1)$	38.48*	
WS ₂	Хиральные $n(4, 1)$	41.90	DFT [25]
MX ($M = \text{Ga, In};$ $X = \text{S, Se, Te}$)	Зигзаг, кресло	< 80	DFT [26]
BN, TiO ₂	Кресло, зигзаг	29.51	DFT [27]
HfO ₂ , ZrO ₂	Кресло, зигзаг	18.0	DFT [28]
WS ₂	Кресло	32.19	DFT [10]
WS ₂	Зигзаг, кресло	122.10	DFT [11]
Si	Кресло	23.5*	МД [5]
BeO	Зигзаг, кресло	< 20*	МД, DFT [18]
C	Зигзаг	12.04	МД [29]
C	Зигзаг	16.27	МД [30]
Пептидная НТ	—	< 50	МД [31]
C, BN	Зигзаг	28.19	МД [32]
C	Кресло	142.4*	МД [17]
WS ₂	Зигзаг, кресло	195.5	ММ [16]

Примечание. * — многостенная нанотрубка, диаметр указан для внешней компоненты. Если знак звезды отсутствует, диаметр указан для одностенной нанотрубки (SWNT).

рии [22], что может вносить существенную погрешность в результаты.

В табл. 1 приведены некоторые литературные данные о моделируемых нанотрубках: их тип, хиральность, диаметр и ссылка на источник. Для простых задач вместо нанотрубки можно рассчитать свойства слоя, используя методы квантовой механики: ширину запрещенной зоны, вершину валентной зоны и дно зоны проводимости [23].

В случае МД-моделирования углеродных нанотрубок НТ в первую очередь функционируют как вспомогательная система для моделирования различных процессов, например адсорбции газов [9,33]. Поэтому их диаметры ограничены значениями менее 50 Å, так как при моделировании в систему вовлекается множество других молекул.

Неорганические нанотрубки на основе WS₂ и оксидов переходных металлов привлекли значительное внимание исследователей благодаря своим электронным, структурным и механическим свойствам. Этот факт обозначает важность *ab initio* моделирования таких нанотрубок с использованием теории функционала плотности (DFT).

Диаметр экспериментально синтезированных нанотрубок (~ 2–300 nm) в большинстве случаев намного больше, чем диаметр смоделированных нанотрубок. Это может привести к несоответствию теоретических и экспериментальных данных, особенно для механических и электронных свойств. Наибольший диаметр смоделированной неорганической нанотрубки составил 195.2 Å (МД), при этом НТ была ахиральной (зигзаг) [16].

Авторы работ [34,35] показали, что диаметр и отношение индексов хиральности n_2/n_1 нанотрубки могут быть

экспериментально измерены с высокой точностью. Кроме того, в работе [20] были определены хиральные углы θ одностенных компонент многостенных нанотрубок. В указанной работе также был предложен метод селективного синтеза многостенных нанотрубок с одинаковым хиральным углом для одностенных компонент. Поскольку эффективное МД/ММ моделирование возможно для многостенных нанотрубок, компоненты которых имеют одинаковые хиральные углы, этот экспериментальный подход также важен для теоретических исследований свойств многостенных нанотрубок.

Учитывая все вышесказанное, крайне важно понять, как эффективно проводить теоретическое моделирование хиральных нанотрубок большого диаметра, чтобы установить соответствие между теорией и экспериментом.

Мы сосредоточимся на нанотрубках WS₂, поскольку этот материал демонстрирует потенциал для фотокаталитического расщепления воды [11], что является важным источником „зеленой“ водородной энергии. Кроме того, *ab initio* моделирование этого типа нанотрубок с использованием теории линейных групп уже было проведено нашей научной группой [25], поэтому предложенный ранее подход будет развит в данной работе.

2. Симметрия нанотрубок, свернутых из гексагонального слоя

Рассмотрим гексагональный слой с параметрами $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$, угол между векторами элементарных трансляций $\alpha = 60^\circ$. Хиральный вектор $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ становится длиной окружности нанотрубки при сворачивании. Слой и соответствующие нанотрубки изображены на рис. 1.

Тогда диаметр d можно рассчитать по формуле

$$d = \frac{a}{\pi} n \sqrt{\tilde{n}_1^2 + \tilde{n}_1\tilde{n}_2 + \tilde{n}_2^2}, \quad (1)$$

где n — наибольший общий делитель между (n_1, n_2) .

В силу условия ортогональности $\mathbf{R} \cdot \mathbf{T} = 0$ отношение компонент вектора трансляции $\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$ также определяется \tilde{n}_1 и \tilde{n}_2 :

$$\frac{2\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + 2\tilde{n}_2} = -\frac{t_2}{t_1}. \quad (2)$$

Порядок винтовой оси НТ определяется соотношением

$$q = n\tilde{q} = n \begin{vmatrix} \tilde{n}_1 & \tilde{n}_2 \\ t_1 & t_2 \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Спиральный вектор \mathbf{H} является важной характеристикой спиральности трубки, и его применение подробно описано в обзоре [14]. Компоненты спирального вектора определяют число r витков вращения вокруг оси спирали с порядком \tilde{q} :

$$\tilde{n}_1 h_2 - \tilde{n}_2 h_1 = 1, \quad (4)$$

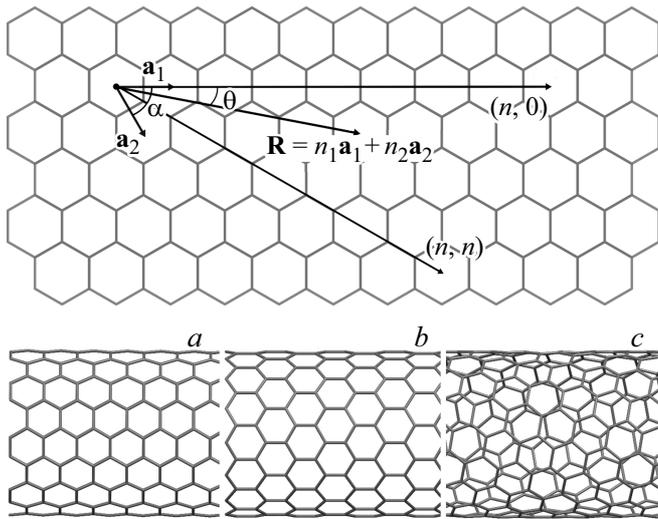


Рис. 1. Гексагональный монослой и свернутые из него нанотрубки разного типа: *a* — ахиральные „кресло“ (n, n) ; *b* — ахиральные „зигзаг“ $(n, 0)$; *c* — хиральные (n_1, n_2) .

$$r = h_1 t_2 - h_2 t_1. \quad (5)$$

Наклон вектора R относительно a_1 определяет хиральный угол θ . Общая формула для этого угла может быть получена из простых геометрических соображений

$$\theta = \arctg\left(\frac{\tilde{n}_2 |\mathbf{a}_2| \sin \alpha}{\tilde{n}_1 |\mathbf{a}_1| + \tilde{n}_2 |\mathbf{a}_2| \cos \alpha}\right), \quad (6)$$

где α — угол между векторами элементарных трансляций. В случае гексагонального слоя формула (6) преобразуется как

$$\theta = \arctg\left(\frac{\tilde{n}_2 \sqrt{3}}{2\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2}\right). \quad (7)$$

Авторы работы [35] приводят экспериментально определенное соотношение индексов хиральности n_2/n_1 и диаметров одностенных компонентов 5-стенной нанотрубки WS_2 . На основе формулы (1) они предложили индексы хиральности для пяти одностенных компонент многостенной нанотрубки. Используя эти индексы, можно рассчитать q , r , количество атомов в элементарной ячейке $N_{\text{ат.}}$ и длину вектора трансляции $|\mathbf{T}| = t$ для всех одностенных компонент нанотрубки. Все эти значения приведены в табл. 2.

Колоссальное значение $N_{\text{ат.}}$ в элементарной ячейке хиральных компонентов внутри многостенной нанотрубки может навести на мысль, что не только квантовомеханическое, но даже МД/ММ-моделирование этих систем не представляется возможным. Однако будет показано, что это препятствие может быть преодолено с помощью теории спиральных групп.

Теперь мы рассмотрим несколько выражений из теории спиральных групп, необходимых для дальнейшего анализа и развития нашего метода. Подробности могут

Таблица 2. Структурные свойства НТ с экспериментально полученными индексами хиральности и диаметрами [35]

(n_1, n_2)	$d_{\text{exp}}, \text{ \AA}$	q	$N_{\text{ат.}}(3 \cdot q)$	$t, \text{ \AA}$	θ°	r
(109, 29)	126.4	31766	95298	687.6	11.495	4373
(121, 30)	138.8	38342	115026	755.4	10.1815	1269
(134, 30)	151.7	22876	68628	412.6	9.891	9903
(147, 30)	164.5	5982	17949	99.5	9.111	1791
(159, 30)	176.4	20634	61902	320.0	8.492	4803

быть найдены в работах [13,15,25]. Спиральные группы описывают симметрию квази-1D систем, в которых возможна периодичность вдоль одного направления. Эти группы могут быть факторизованы как $L = ZP$, где Z — группа обобщенных трансляций, а P — точечная группа симметрии мономера. Спиральные группы могут быть разделены на 13 семейств в зависимости от операций симметрии в P и Z . Хиральные нанотрубки WS_2 относятся к первому семейству (факторгруппа $P = C_n$), а „кресло“ и „зигзаг“ — к 4 ($P = C_{nh}$) и 8 ($P = C_{nv}$) семействам соответственно. Элементы группы Z могут состоять из точечной и трансляционной части: спиральной оси порядка Q ($C_Q|f$), или плоскости скольжения ($\sigma_v|f$). Поскольку кристаллографических ограничений на порядок осей нет, Q может быть любым действительным числом. Если Q рационально, то можно записать $Q = q/r = (\tilde{q}n)/r$. Эта переменная определяет спиральный угол трубки $\varphi = 2\pi/Q = 2\pi r/q = 2\pi r/(\tilde{q}n)$. Спиральная группа хиральной нанотрубки WS_2 может быть записана как $L = T_q^r C_n$ („полимерная факторизация“). Кристаллографическая нотация $L = Lq_p$ может быть определена с помощью формулы перехода

$$rp = lq + n, \quad (8)$$

$$r\tilde{p} = l\tilde{q} + 1. \quad (9)$$

3. Различные подходы к моделированию гексагональных нанотрубок большого диаметра

3.1. Использование торсионного угла для уменьшения числа атомов в элементарной ячейке

В работе [25] предложен метод, основанный на использовании переменной Q для исследования деформаций кручения НТ. Под углом кручения трубки понимается изменение угла наклона спирали, вызванное деформацией кручения. До деформации нанотрубка имела спиральный угол $\varphi_0 = \frac{2\pi}{Q_0}$. Угол кручения определяется по формуле

$$\omega = \varphi_x - \varphi_0. \quad (10)$$

Тогда деформированная нанотрубка имеет $\tilde{Q}_x = \frac{2|\rho_i|}{\varphi_x}$ = $\frac{\tilde{q}_x}{r_x}$. Число формульных единиц в элементарной ячейке

деформированной нанотрубки равно $n\tilde{q}_x$. Поэтому критические деформации связаны с изменением параметра \tilde{Q}_0 .

Рассмотрим нанотрубку (109, 29) с $\tilde{Q}_0 = \frac{31766}{4373} = 7.26412$. Применяв численный поиск на определенном диапазоне Q , можно найти угол кручения $\omega = -0.00021$, что соответствует $\tilde{Q}_x = 7.26415 = \frac{385}{53}$. Это значение близко к начальному \tilde{Q}_0 , поэтому изменения в структуре трубки пренебрежимо малы, однако число атомов в элементарной ячейке резко сократилось: с 95298 до 1155. Попытаться прояснить этот эффект можно с помощью теории чисел, в частности, теории диофантовых приближений. В общем случае она утверждает, что любое действительное число может быть представлено приближенно рациональным числом. Дирихле [36] предположил, что для любого иррационального числа α существует бесконечно много дробей $\frac{p}{q}$ таких, что

$$\left| \alpha - \frac{p}{q} \right| < \frac{1}{q^2}. \quad (11)$$

Если рассматривать величину $\tilde{Q}_0 = \frac{31766}{4373}$ как аппроксимацию верхней границы некоторого иррационального числа, то величина $\tilde{Q}_x = \frac{385}{53}$ также может аппроксимировать это иррациональное число, причем формула (11) удовлетворяется для $\tilde{Q}_x = \frac{p}{q}$ и $\alpha = \tilde{Q}_0$. Результаты квантово-механического моделирования деформированной (109, 29) нанотрубки приведены в разд. 5.

3.2. Аппроксимация хиральной нанотрубки другой хиральной нанотрубкой

Используя формулы (2)–(5), можно найти, что для второй SW-компоненты 5-стенной экспериментальной нанотрубки из табл. 2, (121, 30) $q = 8342$, $d = 138.8 \text{ \AA}$, $\theta = 10.815^\circ$. Рассматривая нанотрубку с показателями хиральности (120, 30) = 30(4, 1), можно получить следующие значения: $q = 420$, $d = 137.8 \text{ \AA}$, $\theta = 10.893^\circ$. Эта нанотрубка, будучи похожей на экспериментальную (121, 30), содержит меньше атомов в элементарной ячейке, 1260 вместо 115026.

Кроме того, используя метод, предложенный в разд. 3.1, можно найти, что для угла кручения $\omega = -0.00006^\circ$ число $q = 423$. Будет показано, что оба подхода применимы, так как мы получили схожие результаты для обеих нанотрубок.

3.3. Аппроксимация хиральной нанотрубки ахиральной нанотрубкой

Известно, что для нанотрубок ширина запрещенной зоны и положение вершины валентной зоны и дна зоны проводимости почти не зависят от хиральности в случае большого диаметра. Поэтому для исследования этих свойств использование ахиральных трубок является наилучшим подходом. Для выбранных диаметров $d = 126.4$ и $d = 138.8 \text{ \AA}$, используя формулу (1), можно найти

Таблица 3. Результаты численного поиска нанотрубок с фиксированным q , равным 182

(n_1, n_2)	$d, \text{ \AA}$	\tilde{Q}
(9, 1)	9.60	1.117
(16, 1)	16.62	1.065
(6, 5)	9.60	5.515
(11, 8)	16.62	2.716
(21, 7)	25.39	1.368
(35, 14)	43.97	2.364
(26, 13)	34.60	1.556
(52, 13)	59.92	1.273
(91, 0)	91.53	2.000
(91, 91)	158.64	2.000

ахиральные (n, n) и $(n, 0)$ нанотрубки (73, 73), (126, 0), (80, 80), (138, 0). Для ахиральных нанотрубок $q = 2n$.

Примечательно, что для одного q можно получить нанотрубки с разными диаметрами, поскольку индексы хиральности (n_1, n_2) , q и d взаимосвязаны формулами (1)–(3). Например, при $q = 182$ можно получить следующие результаты (табл. 3):

4. Методика проведения квантово-химических расчетов

Ab initio расчеты проводились в программе CRYSTAL17 [37,38] с использованием функционала HSE06 (гибридный с 25% обмена по Фоку). Обоснование выбора базисного набора и релятивистских эффективных остовных псевдопотенциалов для W и S можно найти в [25]. Установлено разбиение зоны Бриллюэна (ЗБ) на отрезки $18 \times 1 \times 1$ с использованием сетки Монкхорста–Пака [39], что дало в общей сложности 10 k -точек, равномерно распределенных по ЗБ. Самосогласование считалось выполненным тогда, когда разница энергий между двумя циклами была меньше 10^{-9} а.е. Критерии точности расчета кулоновских и обменных интегралов были установлены на уровне 10^{-10} 10^{-10} 10^{-10} 10^{-10} 10^{-20} а.е. Эти критерии означают, что при прямых суммированиях по решетке одноэлектронные интегралы и двухэлектронные кулоновские интегралы менее 10^{-10} оцениваются с помощью мультипольного разложения, а двухэлектронные обменные интегралы меньше 10^{-20} игнорируются. Дополнительную информацию можно найти в руководстве пользователя CRYSTAL17 [40]. Оптимизация геометрии проводилась как для атомных координат, так и для длин векторов трансляции. Порог градиента был установлен равным 0.001 а.е. Bohr⁻¹. Критерий сходимости по смещению атомов был установлен равным 0.005 Bohr.

5. Результаты и обсуждение

Помимо двух экспериментально охарактеризованных в [35] одностенных нанотрубок, (109, 29) и (121, 30), мы представляем результаты применения нашего метода для расчетов нескольких хиральных нанотрубок диаметром ~ 100 Å, которые соответствуют хиральным углам, полученным экспериментально в [20]: $\theta = 2, 13, 15, 17^\circ$. Энергия образования (kJ/mol) нанотрубки рассчитывается по формуле

$$E_{str} = \frac{E_{NT}}{N_{NT}} - \frac{E_{mono}}{N_{mono}}, \quad (12)$$

где количество формульных единиц в примитивной ячейке для нанотрубки и монослоя равно N_{NT} и N_{mono} соответственно. Полные электронные энергии на примитивную ячейку нанотрубки и монослоя представлены E_{NT} и E_{mono} соответственно. В табл. 4 приведены результаты квантово-механического моделирования различных нанотрубок с приблизительным диаметром 126.4 Å.

Очевидно, что величина ширины запрещенной зоны нанотрубки большого диаметра приближается к значению слоя (2.53 eV [25]) как для ахиральных, так и для хиральных нанотрубок. Оптимизированные диаметры соответствуют экспериментально измеренным диаметрам компонентов многостенной нанотрубки. Эти результаты также показывают, что деформация исходной нанотрубки оказывает пренебрежимо малое влияние на ее свойства. Однако, чем больше угол ω , тем значительнее влияние на диаметр и значения энергии образования (см. Приложение). Результаты других расчетов показали, что углы $|\omega|$ более 0.004° вызывают увеличение энергии деформации до 100 kJ/mol и рост диаметра до 150 Å вследствие необратимой деформации. Аналогичный эффект наблюдался для политивистана в работе [41] и требует дополнительных исследований. Для дальнейшего рассмотрения обратимся к табл. 5, в которой приведены результаты расчета нанотрубок, представляющих экспериментальный диаметр 138.8 Å.

Стоит отметить, что для этого диаметра E_{str} деформированной нанотрубки показывает наименьшее значение по сравнению с хиральными (120, 30) и ахиральными нанотрубками. При этом значение ширины запрещенной зоны близко к таковому для монослоя (2.53 эВ), а все оптимизированные диаметры совпадают с экспериментальными результатами. Векторы трансляции для нанотрубок (121, 30) и (109, 29) имеют одинаковое значение $t = 8.36$ Å, хотя эти нанотрубки имеют разные хиральные углы: 10.8 и 11.5° соответственно, и их изначальные векторы трансляции не одинаковы: 765.4 и 687.5 Å соответственно. Значение 100 Å было указано в [20] как минимальный диаметр компонента многостенной нанотрубки. В этом случае свойства оказались более чувствительны к хиральности. В табл. 6 приведены результаты расчетов четырех хиральных нанотрубок WS₂.

Все эти нанотрубки имеют оптимизированные диаметры, близкие к 104 Å, имеют небольшие значения E_{str}

Таблица 4. Энергии образования, оптимизированные диаметры, значения ширины запрещенной зоны и оптимизированных векторов трансляции для нанотрубок с диаметром соответствующим (109, 29)

(n_1, n_2)	Lq_p	$\omega^{*\circ}$	$d_{\text{опт.}}, \text{Å}$	$E_{str}, \text{kJ/mol}$	E_{gap}, eV	$t, \text{Å}$
(109, 29)	L385 ₂₄₇	-0.00021	126.9	1.22	2.529	8.36
(73, 73)	L146 ₇₃	0	126.7	1.13	2.531	3.16
(126, 0)	L252 ₁₂₆	0	126.9	1.16	2.531	5.47

Примечание. * — рассчитано по уравнению (10).

Таблица 5. Энергии деформации, оптимизированные диаметры, значения ширины запрещенной зоны и векторы трансляции для различных подходов к представлению экспериментального диаметра (121, 30) нанотрубки

(n_1, n_2)	Lq_p	ω°	$d_{\text{опт.}}, \text{Å}$	$E_{str}, \text{kJ/mol}$	E_{gap}, eV	$t, \text{Å}$
(121, 30)	L423 ₂₇₂	-0.00006	139.4	0.843	2.533	8.36
(120, 30)	L420 ₂₇₀	0	138.4	0.953	2.532	8.36
(80, 80)	L160 ₈₀	0	138.9	0.93	2.533	3.16
(138, 0)	L276 ₁₃₈	0	138.4	1.02	2.533	5.47

Таблица 6. Энергии образования, оптимизированные диаметры, значения ширины запрещенной зоны и оптимизированные векторы трансляции для различных хиральных нанотрубок с фиксированным диаметром ~ 100 Å

θ°	(n_1, n_2)	Lq_p	ω°	$D_{\text{опт.}}, \text{Å}$	$E_{str}, \text{kJ/mol}$	E_{gap}, eV	$t, \text{Å}$
2	(101, 4)	L206 ₁₀₁	-0.001	103.8	3.63	2.513	5.47
13	(87, 27)	L315 ₂₀₁	-0.010	103.9	4.26	2.504	8.36
15	(84, 31)	L314 ₁₉₉	-0.002	103.8	11.06	2.432	8.37
17	(81, 35)	L313 ₁₉₇	-0.003	104.0	22.19	2.318	8.39

(порядка единиц и десятков kJ/mol). Поскольку диаметр меньше, чем в нанотрубках (109, 29) и (121, 30), здесь возможно использование большей торсионной деформации. С увеличением хирального угла можно заметить уменьшение ширины запрещенной зоны.

Чтобы материал подходил для фотокаталитического расщепления воды, необходимо соблюдение нескольких требований — значения ширины запрещенной зоны должны находиться в видимом интервале (1.5–2.6 eV), а значения энергии вершины валентной зоны E_{VB} и дна зоны проводимости E_{CB} должны попадать в интервал $E_{VB} < -5.67$ eV и $E_{CB} > -4.44$ eV (значения окислительного и восстановительного потенциалов воды). Кроме того, электронный переход $E_{CB} \rightarrow E_{VB}$ должен быть прямым, иначе возрастает вероятность рекомбинации носителей заряда — электрона/дырки. Результаты расчетов этих свойств представлены в табл. 7.

Таблица 7. Одноэлектронные свойства смоделированных нанотрубок WS₂

(n_1, n_2)	Lq_p	$d_{opt}, \text{Å}$	E_{VB}, eV	E_{CB}, eV	E_{gap}, eV	Тип перехода
(109, 29)	L385 ₂₄₇	126.9	-6.43	-3.91	2.595	Прямой
(73, 73)	L146 ₇₃	126.7	-6.46	-3.93	2.531	Прямой
(126, 0)	L252 ₁₂₆	126.9	-6.46	-3.93	2.531	Прямой
(80, 80)	L160 ₈₀	138.9	-6.45	-3.92	2.533	Прямой
(138, 0)	L276 ₁₃₈	138.4	-6.45	-3.92	2.533	Прямой
(101, 4)	L206 ₁₀₁	103.8	-6.46	-3.94	2.513	Прямой
(87, 27)	L315 ₂₀₁	103.9	-6.46	-3.96	2.504	Прямой
(84, 31)	L314 ₁₉₉	103.8	-6.45	-4.02	2.432	Непрямой
(81, 35)	L313 ₁₉₇	104.0	-6.43	-4.11	2.318	Прямой

Все рассмотренные нанотрубки, кроме (84, 31), отвечают формальным требованиям фотокатализатора для расщепления воды. Однако значения ширины запрещенной зоны вплотную приближаются к границе (2.6 эВ), что с практической точки зрения может привести к снижению эффективности данного материала в качестве фотокатализатора.

6. Заключение

Представлены и оценены методики *ab initio* моделирования гексагональных нанотрубок большого диаметра на примере хиральных нанотрубок WS₂ с экспериментально определенными диаметрами и хиральными углами. Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование ахиральных нанотрубок типа „кресло“ является наиболее эффективным подходом для уменьшения числа атомов в элементарной ячейке для соответствия желаемому диаметру. При необходимости в конкретных ситуациях могут быть использованы и другие стратегии. Хотя подход, основанный на деформации кручения, позволяет внести незначительные структурные изменения в нанотрубку, например, уменьшить порядок оси вращения q и вектор трансляции на несколько порядков, он может быть реализован только при определенных условиях. В частности, этот подход эффективен только для хиральных нанотрубок, у которых есть возможность значительно уменьшить количество атомов в элементарной ячейке. Несмотря на кажущуюся ограниченность, именно использование торсионной деформации позволяет достичь соответствия эксперимента и теоретического моделирования. Ахиральные нанотрубки с большим диаметром могут быть смоделированы обычным способом, так как они обладают высокой симметрией и малым вектором трансляции.

Для хиральных нанотрубок малые торсионные деформации позволяют моделировать стабильные нанотрубки. С увеличением абсолютного значения угла кручения значительно возрастает как энергия деформации, так и диаметр нанотрубки. Все смоделированные в данной работе нанотрубки, кроме одной, потенциально могут

служить фотокатализатором для процесса расщепления воды.

Благодарности

Авторы высоко ценят помощь „Вычислительного центра СПбГУ“ в проведении высокопроизводительных вычислений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Iijima. Nature **354**, 6348, 56 (1991).
- [2] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes. Nature **360**, 6403, 444 (1992).
- [3] A.P. Deshmukh, W. Zheng, C. Chuang, A.D. Bailey, J.A. Williams, E.M. Sletten, E.H. Egelman, J.R. Caram. Nature Chem. **16**, 800 (2024).
- [4] A.A. Rajhi, S. Alamri. J. Mol. Mod. **28**, 2, 50 (2022).
- [5] M. Motamedi, E. Safdari. Silicon **14**, 10, 5527 (2022).
- [6] I.A. Bryukhanov, V.A. Gorodtsov, D.S. Lisovenko. Phys. Mesomech. **23**, 6, 477 (2020).
- [7] F. Najafi. J. Nanostruct. Chem. **10**, 3, 227 (2020).
- [8] D.L. Wilson, J. Ahlawat, M. Narayan. Explor. Neuroprotective Ther. **72**, (2024).
- [9] Q. Zhou, L. Zhu, C. Zheng, J. Wang. ACS Appl. Mater. Interfaces **13**, 34, 41339 (2021).
- [10] S. Ghosh, V. Brüser, I. Kaplan-Ashiri, R. Popovitz-Biro, S. Peglow, J.I. Martínez, J.A. Alonso, A. Zak. Appl. Phys. Rev. **7**, 4, 041401 (2020).
- [11] S. Piskunov, O. Lisovski, Y.F. Zhukovskii, P.N. D'yachkov, R.A. Evarestov, S. Kenmoe, E. Spohr. ACS Omega **4**, 1, 1434 (2019).
- [12] M. Damjanović, B. Nikolić, I. Milošević. Phys. Rev. B **75**, 3, 033403 (2007).
- [13] M. Damjanović, I. Milošević. Line groups in physics: theory and applications to nanotubes and polymers. Springer, Berlin Heidelberg (2010).
- [14] E.B. Barros, A. Jorio, G.G. Samsonidze, R.B. Capaz, A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rep. **431**, 6, 261 (2006).

- [15] R.A. Evarestov. Theoretical Modeling of Inorganic Nanostructures: Symmetry and *ab initio* Calculations of Nanolayers, Nanotubes and Nanowires. Springer International Publishing, Cham. (2020).
- [16] A.V. Bandura, S.I. Lukyanov, A.V. Domnin, D.D. Kuruch, R.A. Evarestov. *Comput. Theor. Chem.* **1229**, 114333 (2023).
- [17] N.A. Sakharova, A.F.G. Pereira, J.M. Antunes, J.V. Fernandes. *Materials* **13**, 19, 4283 (2020).
- [18] Y. Rostamiyan, N. Shahab, C. Spitas, A. Hamed Mashhadzadeh. *J. Mol. Mod.* **28**, 10, 300 (2022).
- [19] M. Damjanović, T. Vuković, I. Milošević. *Isr. J. Chem.* **57**, 6, 450 (2017).
- [20] Q. An, W. Xiong, F. Hu, Y. Yu, P. Lv, S. Hu, X. Gan, X. He, J. Zhao, S. Yuan. *Nature. Mater.* **23**, 3, 347 (2024).
- [21] P.N. D'yachkov. Quantum Chemistry of Nanotubes: Electronic Cylindrical Waves. CRC Press (2021).
- [22] П.Н. Дьячков. *ЖНХ* **66**, 6, 750 (2021).
- [23] M.B. Sreedhara, Y. Miroshnikov, K. Zheng, L. Houben, S. Hettler, R. Arenal, I. Pinkas, S.S. Sinha, I.E. Castelli, R. Tenne. *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 23, 10530 (2022).
- [24] L. Ju, P. Liu, Y. Yang, L. Shi, G. Yang, L. Sun. *J. Energy Chem.* **61**, 228 (2021).
- [25] A.V. Domnin, I.E. Mikhailov, R.A. Evarestov. *Nanomaterials* **13**, 19, 2699 (2023).
- [26] A.V. Bandura, D.D. Kuruch, S.I. Lukyanov, R.A. Evarestov. *Russ. J. Inorg. Chem.* **67**, 12, 2009 (2022).
- [27] R.A. Evarestov, Yu.F. Zhukovskii, A.V. Bandura, S. Piskunov. *J. Phys. Chem. C* **114**, 49, 21061 (2010).
- [28] A. Evarestov, A.V. Bandura, V.V. Porsev, A.V. Kovalenko. *J. Comput. Chem.* **38**, 24, 2088 (2017).
- [29] S. Negi, M. Warriar, S. Chaturvedi, K. Nordlund. *Comput. Mater. Sci.* **44**, 3, 979 (2009).
- [30] Y. Wang, J. Zhao, Z. Tang. *J. Mol. Liq.* **393**, 123555 (2024).
- [31] V. Bystrov, I. Likhachev, S. Filippov, E. Paramonova. *Nanomaterials* **13**, 13, 1905 (2023).
- [32] Q. Sun, J. Leng, T. Chang. *Comput. Mater. Sci.* **233**, 112725 (2024).
- [33] H. Shin, E. Yeverovich, K.S. Kim. *J. Mater. Res.* **37**, 24, 4483 (2022).
- [34] H. Deniz, A. Derbakova, L.-C. Qin. *Ultramicroscopy* **111**, 1, 66 (2010).
- [35] Y. Chen, H. Deniz, L.-C. Qin. *Nanoscale* **9**, 21, 7124 (2017).
- [36] G.H. Hardy, E.M. Wright. An introduction to the theory of numbers. Oxford university press (1979).
- [37] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8**, 4, e1360 (2018).
- [38] R. Dovesi, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I. Bush, P. D'arco, Y. Noël, M. Rérat, P. Carbonnière. *J. Chem. Phys.* **152**, 20 (2020).
- [39] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 12, 5188 (1976).
- [40] 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. <https://www.crystal.unito.it> (2017).
- [41] A.V. Domnin, V.V. Porsev, R.A. Evarestov. *Comput. Mater. Sci.* **214**, 111704 (2022).

Редактор Ю.Э. Кутяев