

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.15+544.18:538.911

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУСТЕННЫХ
НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

© 2022 г. А. В. Бандура^а, *, Д. Д. Куруч^а, С. И. Лукьянов^а, Р. А. Эварестов^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a.bandura@spbu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 06.09.2022 г.

Выполнены неэмпирические расчеты одностенных и двустенных нанотрубок, полученных сворачиванием бинарных МХ и смешанных (Янус) M_2XY ($M = Ga, In; X, Y = S, Te, X \neq Y$) монослоев. Изучена структура и устойчивость нанотрубок для двух типов хиральности и различных диаметров. Моделирование двустенных нанотрубок на основе халькогенидов постпереходных металлов выполнено впервые. Выполнен анализ стабильности нанотрубок как относительно монослоев, так и относительно фаз объемных кристаллов. Рассмотрена роль энергии связывания в повышении стабильности двустенных Янус-нанотрубок по сравнению с двустенными бинарными нанотрубками.

Ключевые слова: разноповерхностные монослои, Янус-нанотрубки, многостенные нанотрубки, DFT-расчеты, энергия образования

DOI: 10.31857/S0044457X2260116X

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды постпереходных металлов (ХППМ) образуют обширное семейство материалов, применение которых в различных областях науки и технологии представляется многообещающим. Среди данных соединений особое место занимают монокхалькогениды (МХ) галлия и индия ($M = Ga, In; X = S, Se, Te$). Наиболее часто эти халькогениды реализуются в виде слоистых кристаллов [1].

Слоистые материалы, редуцированные до монослоев или нанослоев, состоящих из нескольких монослоев, являются объектами интенсивных экспериментальных исследований. Такие нанослои были получены для GaS, GaSe, GaTe, InSe, InTe с помощью различных гетерофазных процессов осаждения [2–5] или механическим отшелушиванием [6]. Синтезированные монослои ХППМ предполагается использовать в фотодетекторах [3], газоанализаторах [7] и в качестве фотокатализаторов [8] для расщепления воды.

В последнее десятилетие опубликовано большое число теоретических исследований, посвященных моделированию структурных, электронных и фоновых свойств объемных кристаллов и монослоев монокхалькогенидов галлия и индия. В качестве примера можно привести работы, перечисленные в публикациях [9–11]. Показано, что ультратонкие пленки сульфидов, селенидов и

теллуридов Ga, а также селенидов In обладают большим потенциалом применения в наноэлектронике и оптоэлектронике [1, 12].

Недавно произошел взрывной рост интереса к так называемым Янус-монослоям. Янус-монослои характеризуются тем, что имеют разный состав граничных поверхностей. Принципы дизайна, методы синтеза и свойства Янус-слоев халькогенидов обсуждаются в недавней обзорной статье [13].

Авторы [14], по-видимому, были первыми, кто проанализировал строение всех возможных, в том числе смешанных (Янус), монослоев МХ металлов III группы. Результаты работы [14] подтверждают, что изученные янусовские структуры стабильны как динамически, так и термодинамически. Авторы установили, что рассмотренные монослои имеют ширину запрещенной зоны в интервале 0.89–2.03 эВ, что меньше, чем у соответствующих бинарных монослоев. Оказалось также, что монослои Ga_2STe , Ga_2SeTe , In_2STe , In_2SeTe [14] и In_2SSe [15] являются прямыми полупроводниками.

Слоистая структура ХППМ, так же как способность формирования свободных нанослоев, делает очень вероятным получение таких квазиодномерных нанообъектов, как нанотрубки (НТ). Действительно, в работах [16, 17] были синтезированы многостенные НТ на основе сульфида и селенида галлия. Первым был предложен про-

стой метод получения многостенных нанотрубок GaS посредством отжига пластинчатого прекурсора, приготовленного из порошков серы и галлия в газообразном Ar [16]. Почти одновременно многостенные нанотрубки GaS и GaSe были созданы расслоением кристаллов под действием излучения лазера или термической обработкой объемов халькогенидных порошков [17]. Кроме того, тонкие трубки GaS были сгенерированы методом осаждения атомарных слоев на одностенные углеродные НТ [18]. Полученный композитный материал оказался высокоэффективным анодом для литий-ионных батарей [18].

Несмотря на довольно значительное число экспериментальных данных, теоретические исследования нанотрубок на основе халькогенидов галлия и индия ограничиваются несколькими публикациями. Прежде всего, необходимо отметить расчеты одностенных нанотрубок GaS, выполненные в работах [19, 20] в рамках полупирического метода сильной связи. Первые неэмпирические вычисления были проведены в [21] для одностенной нанотрубки (ОСНТ) GaSe методом теории функционала плотности (ТФП). Сравнение структур и стабильности нанотрубок GaS и GaSe было выполнено с использованием гибридного функционала PBE0 [22]. В этой работе показано, что энергия сворачивания нанотрубок из селенида галлия выше, чем энергия сворачивания нанотрубок из сульфида галлия таких же диаметров. В то же время эта энергия не зависит от хиральности НТ при одинаковом составе и диаметре. Ранее для нанотрубок на основе InS было проведено теоретическое моделирование [23] методом ТФП, в котором нами были проанализированы структура и стабильность одно- и двустенных нанотрубок. В этой работе показано, что некоторые нанотрубки InS могут быть использованы для фотокаталитического расщепления воды в видимом спектральном диапазоне.

Несмотря на то, что неорганические НТ в основном многостенные [17, 24], теоретические исследования таких нанотрубок весьма немногочисленны. Одной из первых в этом направлении является работа [25], в которой был выполнен анализ симметрии и *ab initio* моделирование структуры и электронных свойств двустенных нанотрубок на основе BN и TiO₂. В работе [26] неэмпирическим методом были рассчитаны одно-, двух- и трехстенные НТ, полученные на основе гексагональных монослоев SnS₂. В недавней работе [27] методом ТФП смоделированы свойства двустенных нанотрубок на основе BN, допированных атомами углерода.

Следует также заметить, что одностенные и многостенные янусовские нанотрубки существуют в природе. Например, монослой минерала

галлуазита Al₂Si₂O₅(OH)₄ образуют многостенные янусовские нанотрубки и наноситки [28].

Насколько нам известно, янусовские НТ не были синтезированы ни для халькогенидов переходных металлов, ни для ХППМ. Тем не менее имеется значительное число теоретических исследований Янус-ОСНТ, основанных на дихалькогенидах переходных металлов (например, [29–31] и ссылки в них). Как было указано в [31], образование Янус-ОСНТ происходит под действием силы самосворачивания. Эта сила существует в асимметричных 2D Янус-листах благодаря несовпадению равновесных параметров решеток для “верхней” и “нижней” атомных плоскостей. Однако теоретические работы по Янус-нанотрубкам из ХППМ отсутствуют, кроме единственного исследования [32], выполненного авторами настоящей статьи. В указанной работе неэмпирические расчеты одностенных нанотрубок были использованы для специальной задачи создания эталонных систем в процессе калибровки классического силового поля, которое затем использовали для моделирования многостенных Янус-нанотрубок.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химическое моделирование выполнено в рамках периодической ТФП на основе гибридного обменно-корреляционного функционала M06 [33]. Для расчетов использовали метод КО ЛКАО, в котором кристаллические орбитали (функции Блоха) представлены в виде линейных комбинаций атомных орбиталей, как это предусмотрено в компьютерной программе CRYSTAL17 [34, 35]. Для атомов Ga, S и Se использовали полную электронную базис *rob_DZVP_rev2* [36]. Описание взаимодействия остовов с валентными электронами в атомах In и Te выполнено с использованием эффективных псевдопотенциалов и соответствующих базисных наборов *m-pVDZ-PP-Neud* [37]. При этом *4s*-, *4p*- и *4d*-электронные оболочки атомов In и Te учитывались явно.

При вычислении решеточных сумм одно- и двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов использовали повышенные значения 10⁻⁸, 10⁻⁸, 10⁻⁸, 10⁻⁹ и 10⁻¹⁸ пяти критериев точности [35]. Для выбора точек *k* в зоне Бриллюэна объемных кристаллов MX с симметрией пр. гр. (SG 194) *R6₃/mmc* использовали схему Монкхорста–Пака [38] с сеткой 16 × 16 × 4. В других случаях размерности сетки в обратном пространстве были установлены обратно пропорционально величинам соответствующих векторов трансляции, чтобы обеспечить приблизительно одинаковую плотность выбранных точек в зоне Бриллюэна.

С целью учета дисперсионных вкладов во взаимодействия Ван-дер-Ваальса между MX-слоями

использовали подход DFT-D3 [39], который реализован в компьютерном коде CRYSTAL17 [35].

Начальные структуры одностенных и двустенных нанотрубок создавали с использованием возможностей, которые существуют в рамках компьютерной программы CRYSTAL17 [35]. Параметры решетки и позиции атомов полностью оптимизировали в процессе поиска наиболее стабильных структур.

Работоспособность описанного вычислительного подхода проверялась воспроизведением свойств стабильных объемных фаз халькогенидов галлия и индия. Сравнение результатов, полученных в наших вычислениях, и имеющихся экспериментальных данных демонстрирует хорошее согласие как для структурных, так и для электронных свойств устойчивых кристаллических фаз GaS, GaSe, GaTe, InS, InSe, InTe.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стабильность одностенных бинарных нанотрубок. В рамках периодической ТФП были выполнены вычисления ОСНТ, свернутых из монослоев монохалькогенидов галлия и индия (MX, M = Ga, In; X = S, Se, Te), вырезанных из гексагональных (SG 194) фаз. Исследовали зависимость рассчитанных свойств от диаметра и хиральности нанотрубок. Диаметры (D_{NT}) моделированных НТ варьировали в интервале от 20 до 80 Å. Среднее значение D_{NT} вычисляли как сумму расстояний от оси НТ до ближайшего (R_{min}) и наиболее удаленного (R_{max}) атомов халькогена.

Стабильность нанотрубок традиционно оценивали по величине энергии сворачивания (E_{str}), которую вычисляли относительно монослоя:

$$E_{str}^{MX} = E_{NT}^{MX} / N_{NT}^{MX} - E_{mono}^{MX} / N_{mono}^{MX}, \quad (1)$$

где E_{NT} и E_{mono} – полные энергии элементарных ячеек НТ и монослоя, состоящих из N_{NT} и N_{mono} формульных единиц MX соответственно. Поскольку свободные монослои всех рассмотренных халькогенидов в действительности пока не синтезированы, энергия образования НТ относительно наиболее устойчивых фаз объемных кристаллов:

$$E_{form}^{MX} = E_{NT}^{MX} / N_{NT}^{MX} - E_{bulk}^{MX} / N_{bulk}^{MX} \quad (2)$$

является, возможно, более практически значимым критерием стабильности нанотрубок. В формуле (2) E_{bulk} – энергия элементарной ячейки объемного кристалла, содержащей N_{bulk} формульных единиц.

Расчеты показывают, что энергии сворачивания E_{str} и энергии образования E_{form} нанотрубок хиральностей (n, n) и $(n, 0)$, обладающих гексаго-

нальной морфологией, при равных диаметрах очень близки (рис. 1). Зависимости энергии сворачивания и энергии образования всех изученных ОСНТ от среднего диаметра D_{NT} показаны на рис. S1. Если исходить из энергии образования относительно стабильных объемных фаз, то устойчивость одностенных нанотрубок возрастает в ряду: InS < InTe < InSe < GaTe ≈ GaSe < GaS.

Стабильность одностенных Янус-нанотрубок. Нанотрубки, полученные из нанослоев с составом M_2XY (M = Ga, In; X, Y = S, Se, Te; X ≠ Y), представляют особый интерес, так как, предположительно, могут быть стабильнее, чем бинарные НТ. Здесь ограничимся Янус-НТ, свернутыми из гексагональных слоев с симметрией слоевой группы (LG 69) $P3m1$. Начальная геометрия таких слоев может быть получена из слоев симметрии (LG 78) $P\bar{6}m2$ заменой халькогена на одной из поверхностей монослоя. Структура рассмотренных Янус-трубок (рис. 2) практически не отличается от структуры подобных бинарных трубок. Однако предварительные расчеты подтвердили, что если атомы халькогена с большим эффективным (ван-дер-ваальсовым) радиусом расположены на внешней поверхности трубки, а атомы с меньшим эффективным радиусом занимают внутреннюю поверхность (рис. 2), то нанотрубка выигрывает в стабильности. В настоящей работе рассматривались именно такие Янус-НТ.

Энергии образования Янус-трубок состава M_2XY (M = Ga, In; X, Y = S, Te; X ≠ Y) вычисляются относительно сумм полных энергий двух стабильных родительских фаз:

$$E_{form}^{M_2XY} = \frac{1}{2} \left(E_{NT}^{M_2XY} / N_{NT}^{M_2XY} - E_{bulk}^{MX} / N_{bulk}^{MX} - E_{bulk}^{MY} / N_{bulk}^{MY} \right), \quad (3)$$

где $E_{NT}^{M_2XY}$ и $N_{NT}^{M_2XY}$ – соответственно полная энергия и число формульных единиц M_2XY в элементарной ячейке Янус-НТ. Энергия сворачивания вычисляется по уравнению (1), в котором вместо числа формульных единиц используется число атомов металла. Таким образом, в случае Янус-нанотрубок и энергия сворачивания (уравнение (1)), и энергия образования (уравнение (3)) вычисляются на один атом металла для того, чтобы обеспечить согласованность с результатами для бинарных систем.

Результаты наших *ab initio* вычислений свидетельствуют о том, что энергии сворачивания Янус-монослоев отрицательны при диаметре нанотрубок >30 Å (рис. 16, 1г). Вплоть до диаметра ~60 Å энергии образования таких Янус-трубок относительно родительских объемных кристаллов значительно меньше, чем энергия образова-

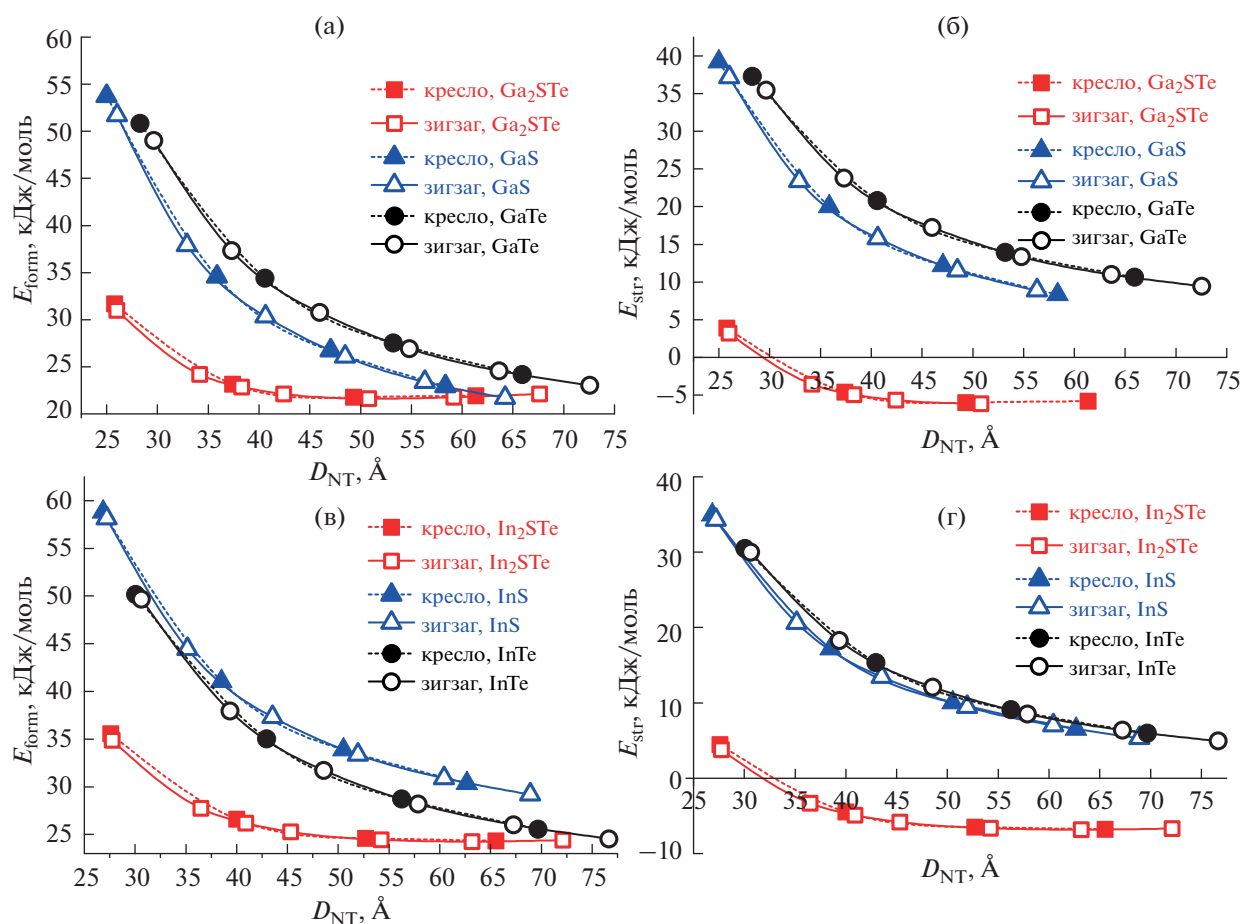


Рис. 1. Зависимости энергий образования (а, в) и энергий сворачивания (б, г) одностенных бинарных и Янус-нанотрубок от среднего диаметра. Представлены ахиральные нанотрубки, полученные сворачиванием гексагональных монослоев халькогенидов галлия (а, б) и индия (в, г).

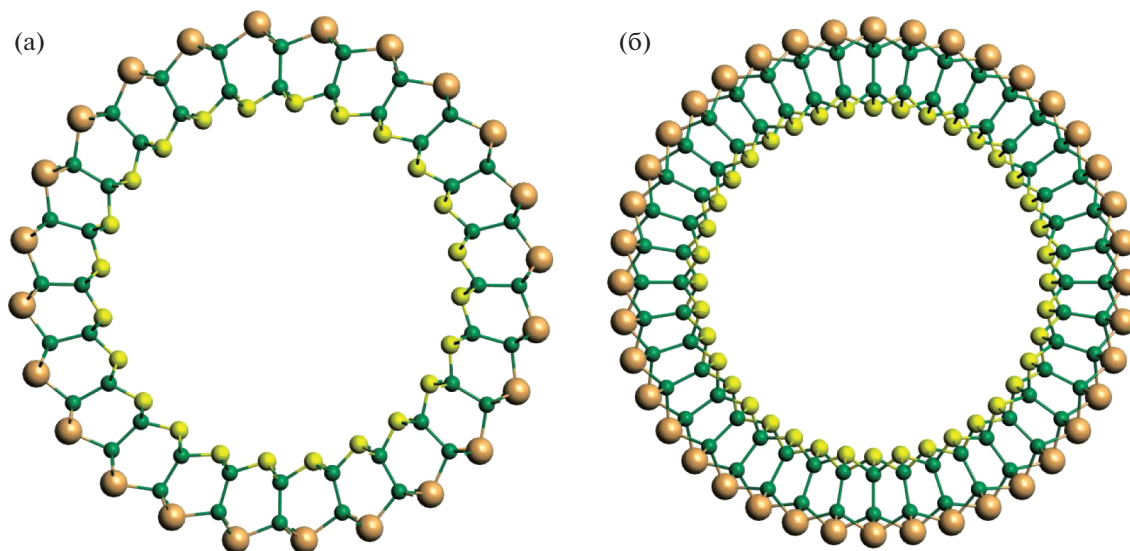


Рис. 2. Оптимизированная структура Ga₂STe Янус-нанотрубок. Показаны сечения, перпендикулярные осям трубок: а – с хиральностью “кресло” (12, 12), б – с хиральностью “зигзаг” (20, 0). Малые зеленые сферы – атомы галлия, большие бежевые сферы – атомы теллура, средние желтые сферы – атомы селена.

ния соответствующих бинарных систем (рис. 1а, 1в). В то же время в области 50–60 Å и энергия сворачивания, и энергия образования смешанных нанотрубок имеют минимумы. Как и в случае простых (бинарных) нанотрубок, Янус-НТ хиральностей “кресло” и “зигзаг” имеют одинаковые энергии при одинаковых диаметрах (рис. 1).

Расчеты двустенных нанотрубок. В настоящем исследовании было выполнено моделирование бинарных двустенных нанотрубок (ДСНТ) с двумя одностенными компонентами на основе сульфидов и теллуридов галлия и индия MX ($M = Ga, In; X = S, Te$), а также двустенных нанотрубок с Янус-структурой M_2XY ($M = Ga, In; X, Y = S, Te; X \neq Y$). В случае смешанных ДСНТ учитывали результаты, полученные для Янус-ОСНТ, и одностенные компоненты выбирали так, чтобы атом халькогена с большим эффективным радиусом располагался на внешней поверхности трубки, а атом с меньшим радиусом – на внутренней.

Моделировались ДСНТ хиральности “кресло” $(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$ и “зигзаг” $(n_1, 0)@(n_2, 0)$. Начальные структуры ДСНТ генерировались объединением двух ОСНТ одинакового типа хиральности с разными диаметрами (D_{n_1} и D_{n_2}) так, чтобы начальное расстояние между ОСНТ $\Delta R_{NT} = (D_{n_2} - D_{n_1})/2$ находилось в интервале от 7 до 9 Å. При этом подбирались индексы хиральности n_1 и n_2 , имеющие максимально возможный общий делитель N для того, чтобы получить для ДСНТ наивысший порядок поворотной оси симметрии.

Для изучения стабильности ДСНТ была рассчитана энергия связывания E_{bind} , которая показывает выигрыш в энергии (на один атом металла) при объединении двух ОСНТ, тем самым отражая вклад межстенных взаимодействий в энергию ДСНТ. Энергию связывания рассчитывали по следующему соотношению:

$$E_{bind} = (E_{DWNNT} - E_{SWNT_1} - E_{SWNT_2})/N_{DWNNT}, \quad (4)$$

где E_{DWNNT} – энергия элементарной ячейки ДСНТ, E_{SWNT_1} и E_{SWNT_2} – энергии элементарной ячейки одностенных нанотрубок, из которых состоит ДСНТ, а N_{DWNNT} – число формульных единиц (или атомов металла) в двустенной нанотрубке. Для расчета энергии образования бинарных нанотрубок использовали уравнение (2), а энергии образования двустенных Янус-нанотрубок вычисляли по уравнению (3).

Всего было рассмотрено 37 двустенных нанотрубок. Конкретный состав моделированных нанотрубок, их хиральности, диаметры, межстенное расстояние и ширины запрещенных зон приведены в табл. S1. Результаты квантово-химических расче-

тов энергий образования и энергий связывания представлены в табл. S1 и на рис. 3 и 4.

Энергия образования двустенных бинарных нанотрубок показывает стандартную зависимость от диаметра (рис. 3а): с увеличением диаметра энергия образования близких по размеру ДСНТ, имеющих одинаковый тип хиральности, снижается. Для Янус-нанотрубок обнаруживается немонокотная зависимость энергии образования от диаметра с минимумом в интервале D_{NT} 44–48 Å, который, очевидно, обусловлен наличием минимумов на аналогичных кривых для одностенных Янус-нанотрубок (рис. 1а, 1в).

Зависимость E_{bind} от диаметра также имеет минимум для всех рассмотренных рядов (рис. 3б), однако природа этого минимума иная, чем в случае энергий образования. Каждой двустенной нанотрубке типа “кресло” $(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$ или “зигзаг” $(n_1, 0)@(n_2, 0)$, приведенной на рис. 3, соответствует некоторая разница индексов хиральности смежных стенок $\Delta n_{NT} = (n_2 - n_1)$. Для любой двустенной нанотрубки Δn_{NT} можно связать с межстенным расстоянием. Действительно, средний диаметр одностенной НТ (n, n) или $(n, 0)$ до релаксации равен:

$$D_n = n\tilde{L}/\pi, \quad (5)$$

где \tilde{L} – приведенное значение длины вектора сворачивания для данного типа хиральности. Для ОСНТ с гексагональной морфологией типа “кресло” $\tilde{L} = a$, а для нанотрубок типа “зигзаг” $\tilde{L} = \sqrt{3}a$, где a – параметр гексагональной решетки сворачиваемого слоя. Поэтому исходное межстенное расстояние (т.е. расстояние между серединами стенок) ΔR_{NT} прямо пропорционально Δn_{NT} :

$$\begin{aligned} \Delta R_{NT} &= (D_{n_2} - D_{n_1})/2 = \\ &= (n_2 - n_1)\tilde{L}/(2\pi) = \Delta n_{NT}\tilde{L}/(2\pi). \end{aligned} \quad (6)$$

Из рис. 3б и 3г видно, что существует такое значение Δn_{NT} , при котором отрицательная величина E_{bind} минимальна. Поэтому можно предположить, что энергия связывания является основным фактором, определяющим Δn_{NT} и межстенное расстояние в ДСНТ.

Наиболее низкая энергия реализуется при $\Delta n_{NT} = 8$ в случае ДСНТ типа “кресло” и при $\Delta n_{NT} = 14$ (или 13 для некоторых трубок) в случае ДСНТ типа “зигзаг”. Так как геометрические параметры монослоев рассмотренных халькогенидов близки, допустимо предположить, что найденная разница индексов хиральности будет справедлива с точностью ± 1 и для многостенных нанотрубок других составов и диаметров.

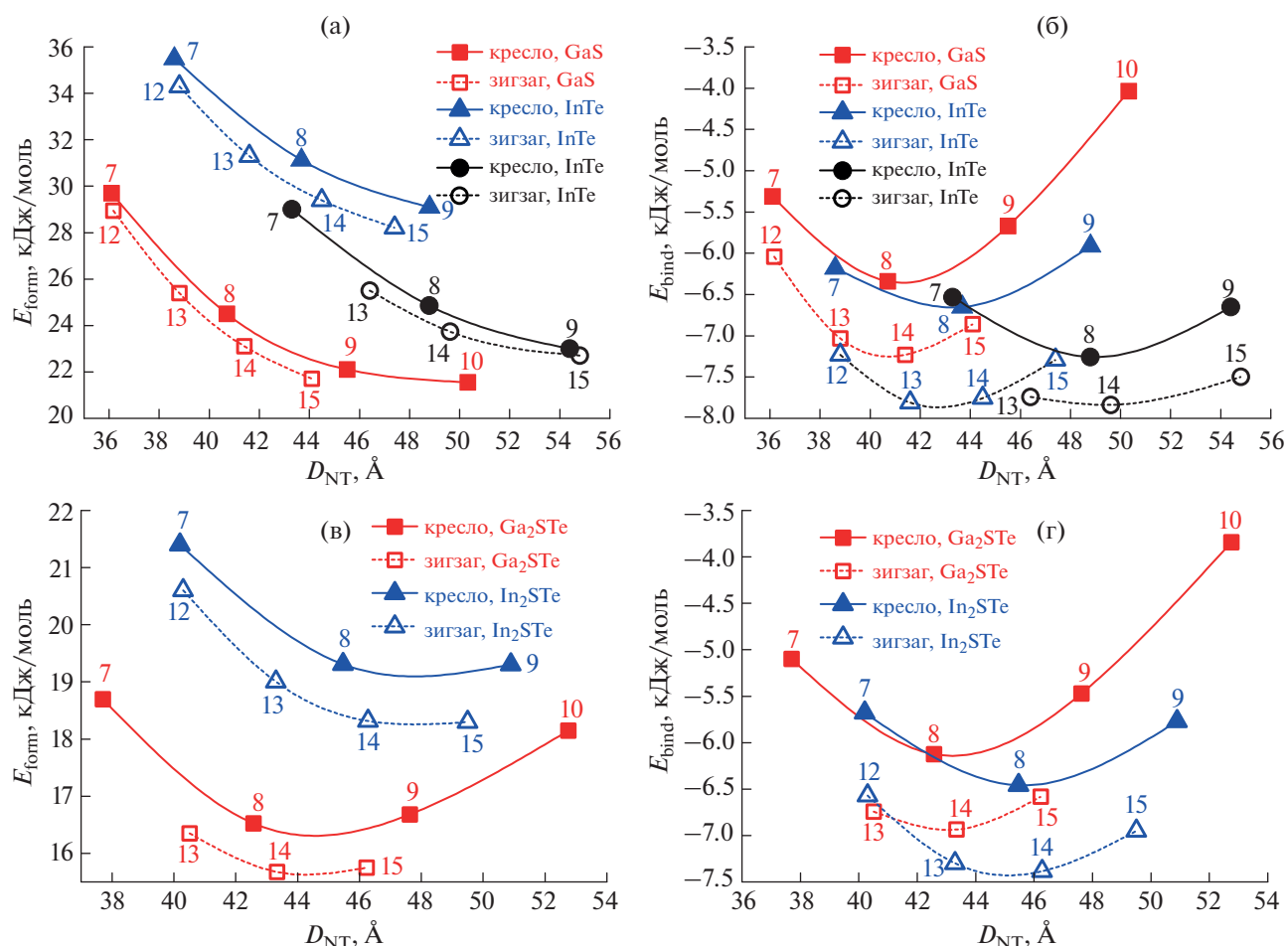


Рис. 3. Зависимость энергии образования (а, в) и энергии связывания (б, г) от среднего диаметра для указанных рядов двустенных бинарных (а, б) и Янус- нанотрубок (в, г) с хиральностью $(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$ и $(n_1, 0)@(n_2, 0)$. Для каждой нанотрубки приведена разница индексов хиральности внутренней и внешней одностенных компонент.

Экспериментально измеренное расстояние между ближайшими цилиндрами, которые образуют атомы серы соседних одностенных компонентов многостенных нанотрубок GaS, составляет 3.15 \AA [17]. Расчеты показывают, что после оптимизации геометрии ДСНТ GaS среднее расстояние, соответствующее расстоянию между ближайшими серными оболочками двух соседних стенок, достигает 3.08 \AA для НТ типа “кресло” и 3.13 \AA для НТ типа “зигзаг”. Таким образом, результаты нашего моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными [17] для многостенных нанотрубок GaS.

Сравнение энергий образования и энергий связывания в рядах GaS–Ga₂STe–GaTe и InS–In₂STe–InTe выполнено на рис. 4 при фиксированных хиральностях. Видно, что если для теллуридов и сульфидов галлия энергии образования бинарных двустенных нанотрубок близки (рис. 4а), то энергии образования нанотрубок InTe достоверно ниже, чем у InS (рис. 4г). Полученные данные

свидетельствуют о том, что при одинаковых хиральностях, энергии образования Янус-трубок заметно ниже, чем эти величины для соответствующих бинарных ДСНТ (рис. 4а, 4в). Однако все энергии связывания (рис. 4б и 4г) лежат примерно в одном интервале ($-8 \dots -6 \text{ кДж/моль}$). При этом E_{bind} для Янус-нанотрубок немного выше, чем E_{bind} для бинарных нанотрубок. В то же время все НТ хиральности “зигзаг” более стабильны относительно объемного кристалла, чем близкие по диаметру НТ хиральности “кресло” (рис. 4а, 4в). Этот факт, вероятно, обусловлен большей величиной энергии связывания стенок в случае хиральности “зигзаг” (рис. 4б, 4г), что, в свою очередь, связано с различной формой многостенных нанотрубок типа “кресло” и “зигзаг” (см. ниже).

Сечение двустенных трубок обеих рассмотренных хиральностей проиллюстрировано на рис. 5 на примере In₂STe. Тщательный анализ положения атомов в исследованных нанотрубках показывает, что форма атомных оболочек (по-

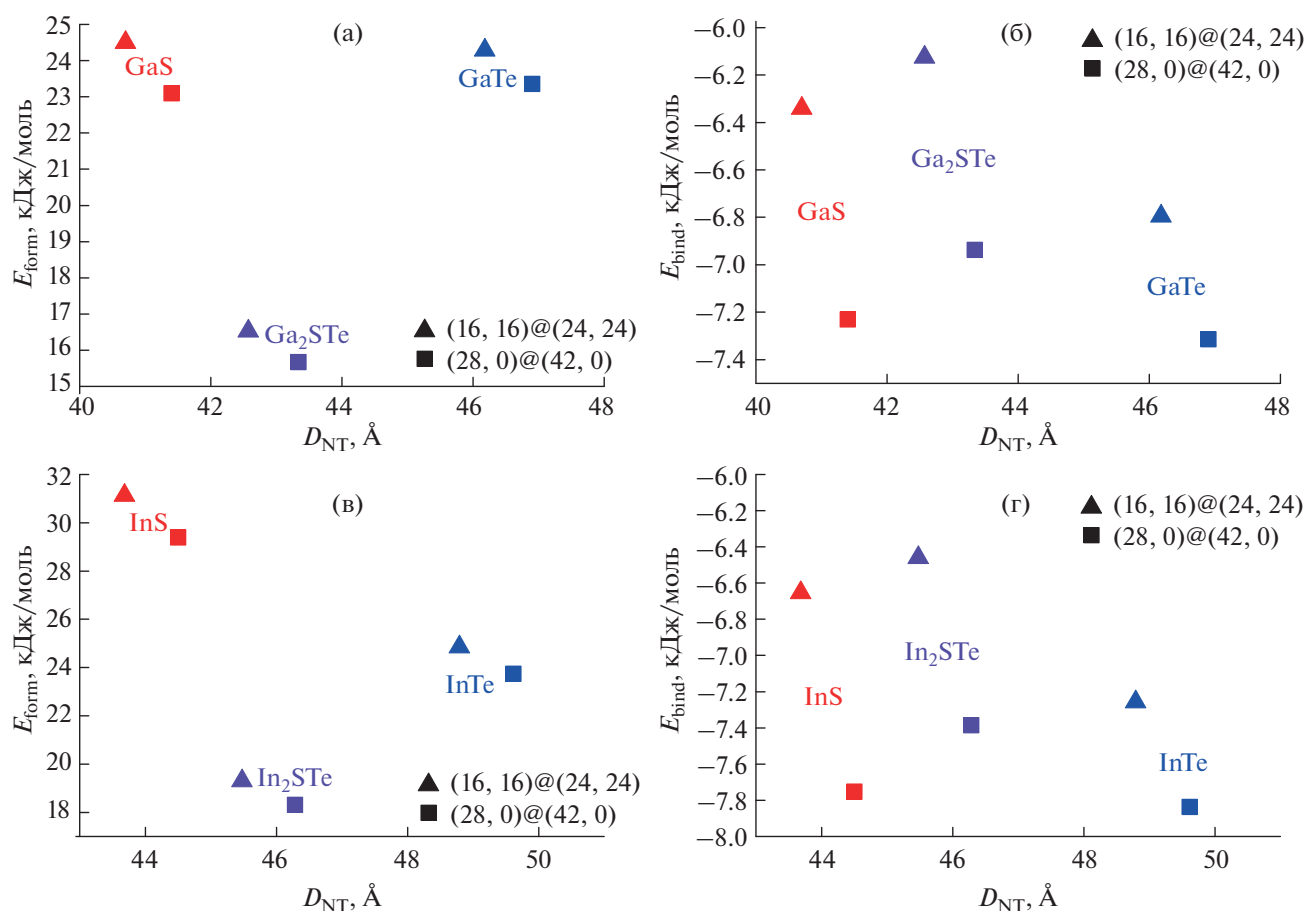


Рис. 4. Сравнение энергии образования E_{form} (а, в) и энергии связывания E_{bind} (б, г) двустенных нанотрубок в рядах GaS–Ga₂STe–GaTe (а, б) и InS–In₂STe–InTe (в, г), рассчитанных для Δn_{NT} , равном 8 (трубки типа “кресло”) и 14 (трубки типа “зигзаг”). Энергии приведены для соответствующих средних значений диаметров двустенных нанотрубок.

верхностей, слоев) различна для хиральностей “кресло” и “зигзаг”. В одной из предыдущих работ [26] в качестве меры цилиндричности атомной оболочки было предложено использовать простую функцию, заданную в цилиндрических координатах:

$$\eta(\varphi) = R_M(\varphi) / \langle R_M \rangle - 1, \quad (7)$$

где R_M – радиальное расстояние до атома металла (M) в данной оболочке нанотрубки, $\langle R_M \rangle$ – усредненное по всем атомам M оболочки значение R_M , а полярный угол φ соответствует угловой цилиндрической координате. На рис. 6 представлена зависимость параметра отклонения от цилиндричности для четырех оболочек из атомов металлов в двустенных нанотрубках In₂STe с хиральностями “кресло” (16, 16)@(24, 24) и “зигзаг” (28, 0)@(42, 0). Поскольку в каждой одностенной трубке In₂STe имеется по две оболочки из атомов In, радиальное расстояние R_M для данной трубки вычисляли как среднее значение $(R_{In_1} + R_{In_2})/2$, где In₁ и In₂ – два

связанных между собой атома. Начальное значение угла φ для каждой трубки выбрано таким образом, чтобы оно примерно соответствовало минимуму R_M для внутренней оболочки в двустенной трубке.

Из рис. 6 видно, что, как и в случае SnS₂ [26], в двустенных нанотрубках типа “зигзаг” атомы располагаются на поверхностях в виде почти идеальных цилиндров. В то же время для внешней атомной оболочки в двустенных нанотрубках типа “кресло” имеет место небольшое, но заметное отклонение от идеальной цилиндрической формы в сторону “гранености”. Так как при оптимизации нанотрубок использовалась аксиальная симметрия, то число потенциальных граней определяется порядком поворотной оси: 8 для хиральности (16, 16)@(24, 24) и 14 для хиральности (28, 0)@(42, 0). Очевидно, что эти же соображения определяют периодичность функции $\eta(\varphi)$.

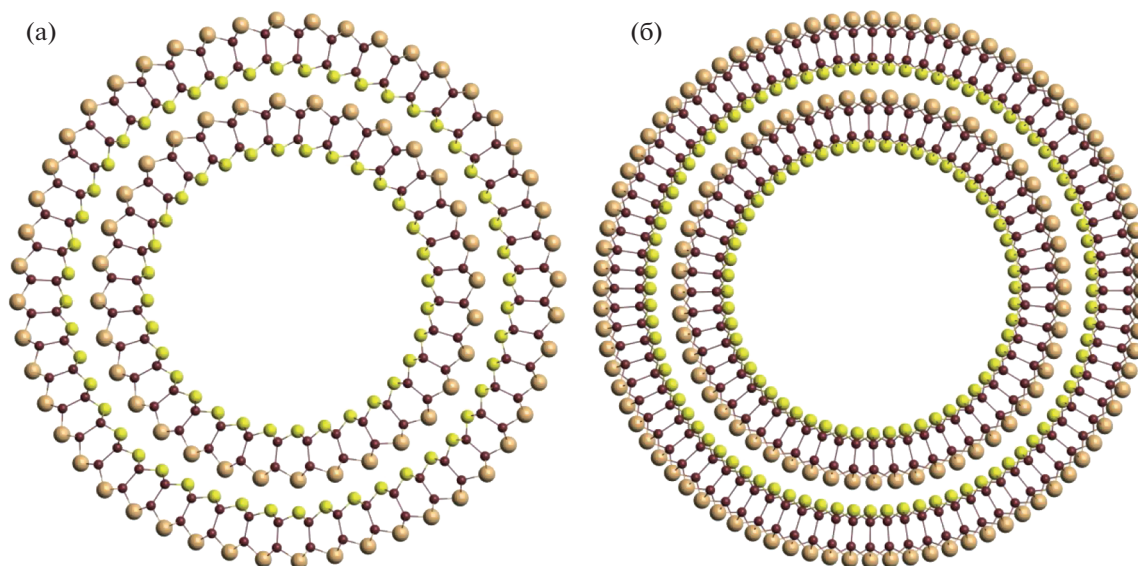


Рис. 5. Сечение двустенных трубок In_2Sb типа “кресло” (а) и “зигзаг” (б). Малые бордовые сферы – атомы индия, большие бежевые сферы – атомы теллура, средние желтые сферы – атомы серы.

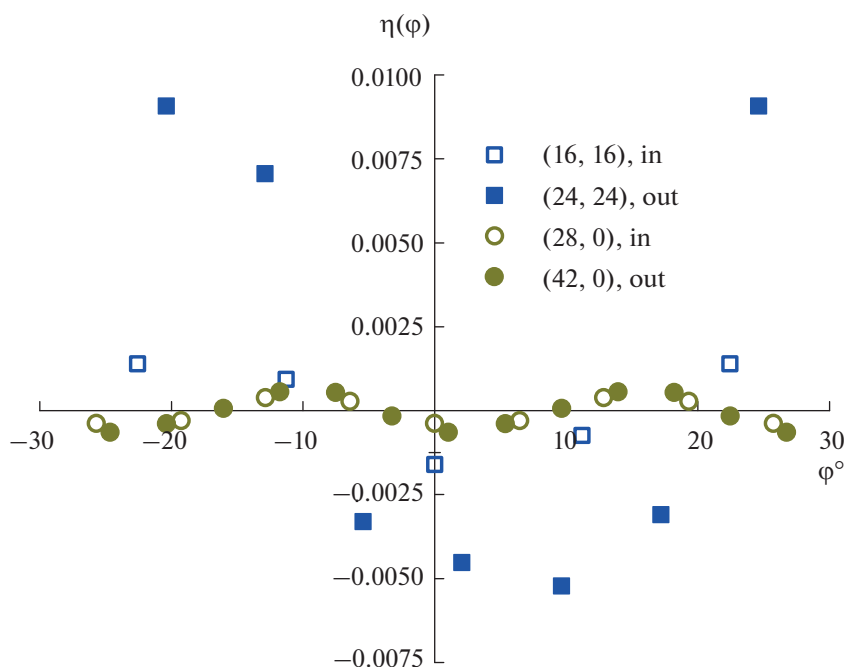


Рис. 6. Зависимость параметра отклонения от цилиндричности для оболочек из атомов металлов в нанотрубках In_2Sb с хиральностями (16, 16)@(24, 24) и (28, 0)@(42, 0). Обозначения: in – внутренняя трубка, out – наружная трубка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы моделировали большой набор одностенных нанотрубок, свернутых из монослоев, которые, в свою очередь, были получены из гексагональных фаз объемных кристаллов халькогенидов индия и галлия. Проведена оценка стабильности рассмотренных нанотру-

бок как относительно наиболее стабильных фаз объемных кристаллов (E_{form}), так и относительно монослоев (E_{str}). Установлено, что энергии сворачивания E_{str} и образования E_{form} нанотрубок “кресло” и “зигзаг” с гексагональной морфологией очень близки при равных диаметрах нанотрубок. При данном диаметре НТ энергии обра-

зования нанотрубок из халькогенидов Ga ниже, чем энергии образования нанотрубок из халькогенидов In. В общем E_{form} нанотрубок с гексагональной морфологией увеличивается в следующем ряду: GaS < GaSe \approx GaTe < InSe < InTe < InS.

Вычисления поддерживают предположение о том, что Янус-НТ имеют меньшую энергию образования, чем их исходные бинарные аналоги, если более тяжелый атом халькогена расположен на внешней поверхности НТ. Кроме того, установлено, что зависимости энергии образования и энергии сворачивания Янус-нанотрубок от диаметра имеют минимумы между 50 и 60 Å.

Согласно результатам неэмпирического моделирования, двустенные НТ хиральности “зигзаг” более стабильны относительно объемного кристалла, чем НТ хиральности “кресло”, что, вероятно, определяется большей энергией связывания в случае хиральности “зигзаг”. Полученные данные подтверждают отклонение формы атомных оболочек от идеально цилиндрической в многостенных нанотрубках типа “кресло”, которое было обнаружено авторами данной статьи для других халькогенидов металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Ресурсному центру “Вычислительный центр СПбГУ” за предоставленные вычислительные ресурсы и помощь в проведении высокопроизводительных расчетов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00271.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Зависимость энергии образования и сворачивания одностенных нанотрубок от среднего диаметра.

Табл. S1. Рассчитанные свойства двустенных нанотрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huang W., Gan L., Li H. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 22. P. 3968. <https://doi.org/10.1039/c5ce01986a>
- Wang X., Sheng Y., Chang R.-J. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 7. P. 7897. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00749>
- Wang Z., Safdar M., Mirza M. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 16. P. 7252. <https://doi.org/10.1039/c4nr07313d>
- Li F., Chen M., Wang V. et al. // iScience. 2021. V. 24. № 9. P. 103031. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103031>
- Mishra S., Singh P.K., Lohia P., Dwivedi D.K. // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 4. P. 341. <https://doi.org/10.1134/S1087659620040094>
- Zhou J., Shi J., Zeng Q. et al. // 2D Mater. 2018. V. 5. № 2. P. 025019. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aab390>
- Marvan P., Mazánek V., Sofer Z. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. № 10. P. 4310. <https://doi.org/10.1039/c8nr09294j>
- Wang Y., Zhao Y., Ding X. et al. // J. Energy Chem. 2021. V. 60. P. 451. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.01.021>
- Zhuang H.L., Hennig R.G. // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 15. P. 3232. <https://doi.org/10.1021/cm401661x>
- Bandura A.V., Kovalenko A.V., Kuruch D.D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 2. P. 126. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000634>
- Magorrian S.J., Zólyomi V., Drummond N.D. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. № 9. P. 094118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.094118>
- Esmaili P., Asgary S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040094>
- Yagmurcukardes M., Qin Y., Ozen S. et al. // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. № 1. P. 011311. <https://doi.org/10.1063/1.5135306>
- Guo Y., Zhou S., Bai Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. № 16. P. 163102. <https://doi.org/10.1063/1.4981877>
- Kandemir A., Sahin H. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 15. P. 155410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.155410>
- Hu P.A., Liu Y.Q., Fu L. et al. // Appl. Phys. A. 2005. V. 80. № 7. P. 1413. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-3187-8>
- Gautam U.K., Vivekchand S.R.C., Govindaraj A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 11. P. 3658. <https://doi.org/10.1021/ja042294k>
- Meng X., He K., Su D. et al. // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. № 34. P. 5435. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401002>
- Köhler T., Frauenheim T., Hajnal Z. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 19. P. 193403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.193403>
- Enyashin A.N., Brontvein O., Seifert G. et al. // Isr. J. Chem. 2017. V. 57. № 6. P. 529. <https://doi.org/10.1002/ijch.201600121>
- Côté M., Cohen M.L., Chadi D.J. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 8. P. R4277. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R4277>
- Karpov V.V., Bandura A.V., Evarestov R.A. // Phys. Solid State. 2020. V. 62. № 6. P. 1017. [Карпов В.В., Бандура А.В., Эварестов Р.А. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 6. С. 908. <https://doi.org/10.21883/FIT.2020.06.49346.023> <https://doi.org/10.1134/S1063783420060116>
- Bandura A.V., Kuruch D.D., Evarestov R.A. // Isr. J. Chem. 2016. V. 57. № 6. P. 490. <https://doi.org/10.1002/ijch.201600054>

24. *Serra M., Arenal R., Tenne R.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 17. P. 8073.
<https://doi.org/10.1039/c9nr01880h>
25. *Evarestov R.A., Zhukovskii Yu.F., Bandura A.V. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 29. P. 14067.
<https://doi.org/10.1021/jp2027737>
26. *Bandura A.V., Evarestov R.A.* // *Sur. Sci.* 2015. V. 641. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.04.027>
27. *Talla J.A., Al-Khaza'leh Kh., Omar N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 7. P. 1025.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070178>
28. *Arsent'ev M.Yu., Golubeva O.Yu.* // *Glass Phys. Chem.* 2020. V. 46. № 6. P. 598. [*Арсентьев М.Ю., Голубева О.Ю.* // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. № 6. С. 638.
<https://doi.org/10.31857/S0132665120060037>
<https://doi.org/10.1134/S1087659620060036>
29. *Evarestov R.A., Kovalenko A.V., Bandura A.V.* // *Physica E*. 2020. V. 115. P. 113681.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113681>
30. *Yin W.-J., Tan H.-J., Ding P.-J. et al.* // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. № 23. P. 7543.
<https://doi.org/10.1039/d1ma00660f>
31. *Bölle F.T., Mikkelsen A.E.G., Thygesen K.S. et al.* // *npj Comput. Mater.* 2021. V. 7. P. 41.
<https://doi.org/10.1038/s41524-021-00505-9>
32. *Lukyanov S.I., Bandura A.V., Evarestov R.A.* // *Physica E*. 2021. V. 133. P. 114779.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114779>
33. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // *Theor. Chem. Acc.* 2008. V. 120. № 1–3. P. 215.
<https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
34. *Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al.* // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8. № 4. P. e1360.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
35. *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al.* // *CRYSTAL17 User's Manual*, University of Turin, Torino, Italy, 2018.
36. *Vilela Oliveira D., Peintinger M.F., Laun J. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2019. V. 40. № 27. P. 2364.
<https://doi.org/10.1002/jcc.26013>
37. *Heyd J., Peralta J.E., Scuseria G.E. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. № 17. P. 174101.
<https://doi.org/10.1063/1.2085170>
38. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13. № 12. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
39. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. № 15. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>