

ПОСТРОЕНИЕ СИЛОВОГО ПОЛЯ ДЛЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК. II. ДИСЕЛЕНИД ВОЛЬФРАМА

© 2024 г. А. В. Бандура^{а,*}, С. И. Лукьянов^а, А. В. Домнин^а,
Д. Д. Куруч^а, Р. А. Эварестов^а

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

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

Поступила в редакцию 14.06.2024 г.

После доработки 14.07.2024 г.

Принята к публикации 22.07.2024 г.

Предложено силовое поле, предназначенное для моделирования многостенных нанотрубок WSe₂, размер которых выходит за рамки возможностей методов *ab initio*. Параметризация межатомных потенциалов успешно протестирована на одностенных и двустенных нанотрубках, строение которых определено с помощью неэмпирических расчетов. Указанное силовое поле применено для моделирования структуры и стабильности хиральных и ахиральных многостенных нанотрубок WSe₂ с диаметрами, близкими к экспериментальным величинам. Выполнено сравнение свойств нанотрубок на основе WSe₂ со свойствами аналогичных нанотрубок на основе WS₂, рассчитанными с помощью силового поля, которое описано в работе I из этой серии. Межстенные расстояния, полученные с помощью моделирования, хорошо согласуются с результатами измерений этих параметров для существующих нанотрубок WS₂ и WSe₂. Установлено, что межстенное взаимодействие вносит в стабилизацию многостенных нанотрубок несколько больший вклад в случае WSe₂, чем в случае WS₂. Анализ отклонения формы нанотрубок от цилиндрической показал близкое сходство структуры трубок обоих составов.

Ключевые слова: межатомные потенциалы, генетические алгоритмы, многостенные нанотрубки, энергия связывания, энергия сворачивания, DFT-расчеты

DOI: 10.31857/S0044457X24120169, **EDN:** IUVXNA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучение структур дихалькогенидов переходных металлов с уменьшенной периодичностью, прежде всего нанослоев и нанотрубок, осуществляется с высокой интенсивностью [1, 2] в силу научного интереса к фундаментальным знаниям, так как понижение периодичности кристаллических систем ведет к возникновению новых физических явлений [3, 4]. Новые явления, в свою очередь, порождают новые достижения в прикладных областях нано- и оптоэлектроники [5–7].

Большая часть исследований нанотрубок на основе дихалькогенидов переходных металлов сосредоточена на структурах MoS₂ и WS₂ [8]. Объясняется это обстоятельство тем, что для всех известных дихалькогенидов переходных метал-

лов пока еще не разработаны методы синтеза нанотрубок с высоким выходом и высокой кристалличностью продуктов, какие существуют для MoS₂ и WS₂ [8, 9]. В то же время известно, что диселенид вольфрама обладает некоторыми преимуществами перед дисульфидом. Диселенид более стабилен и устойчив к окислению [10], а полевые транзисторы из нанотрубок (НТ) WSe₂ более производительны и эффективны [8, 11].

Экспериментальному исследованию многостенных нанотрубок на основе диселенида вольфрама посвящено несколько работ. Один из первых способов получения стабильных НТ WSe₂ рассмотрен в работе [12]. Начальный образец представлял собой коммерческий порошок диселенида вольфрама и был облучен электронами в ускорителе. В статье [13] представлено

электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения четырехстенной нанотрубки. Авторы [14] синтезировали нанотрубки WSe_2 с диаметрами в диапазоне 300–1800 Å, при этом максимальное число образцов имело диаметр 900 Å.

Авторы работы [8] предложили метод синтеза многостенных НТ WSe_2 значительно меньших диаметров. Полученные в [8] НТ имели диаметр в диапазоне 100–400 Å, а среднее значение составило 194 ± 54 Å. Авторы сообщают, что число стенок у синтезированных НТ варьирует от 4 до 20 со средним значением 9 ± 3 . Опубликовано электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения пятистенной нанотрубки. Авторы приводят график зависимости между диаметрами наблюдаемых НТ и числом стенок в них. Сообщается, что для синтезированных в работе НТ график показывает сильную корреляцию между диаметром НТ и числом стенок в них. Из графика следует, что у четырехстенных НТ внешний диаметр составляет 100 Å, у пятистенных НТ диаметр может варьировать в интервале 130–170 Å.

Авторы статьи [15] сообщают, что разработанный ими метод синтеза многостенных НТ WSe_2 позволяет получать с большим выходом многостенные НТ с углом хиральности, одинаковым для всех стенок нанотрубки. Таких нанотрубок среди синтезированных в [15] подавляющее большинство (75%). Среди НТ с одинаковым углом хиральности стенок больше всего НТ типа “зигзаг” (угол хиральности 0°) – 31% и НТ типа “кресло” (угол хиральности 30°) – 26%. Выделяются многостенные НТ с одинаковыми хиральными углами стенок $17^\circ \pm 0.5^\circ$ (8%) и $18^\circ \pm 0.5^\circ$ (6%).

Неорганические нанотрубки, как правило, являются многостенными [14], хотя и одностенные НТ были специально синтезированы для WS_2 путем обработки многостенных НТ высокоэнергетическим плазменным излучением в радиодиапазоне [16]. В силу вычислительных ограничений неэмпирические квантово-химические методы не могут быть использованы для трубок с числом стенок больше 3 [15]. Однако структура, устойчивость, термодинамические и механические свойства многостенных нанотрубок с диаметрами, которые наблюдаются эксперимен-

тально, могут быть смоделированы посредством силовых полей.

В настоящей работе мы продолжаем исследование структуры и энергетических свойств многостенных НТ на основе дихалькогенидов переходных металлов, начатое в работах [17, 18]. Исследование базируется на молекулярно-механическом моделировании многостенных НТ с использованием силовых полей. Силовое поле, описывающее взаимодействия между атомами в периодических наносистемах WSe_2 , было разработано методом, использующим генетический алгоритм [17].

Одной из важных особенностей этих силовых полей является способность учитывать взаимодействия в слоистых системах. В литературе представлено как минимум еще одно силовое поле Колмогорова–Креспи, способное описывать взаимодействие между слоями и включающее член, зависящий от способа упаковки слоев [19]. Однако это поле предназначено для изучения релаксационных эффектов, атомной реконструкции и гофрирования в структурированных по типу муар системах слоев дихалькогенидов переходных металлов [19] и, насколько нам известно, никогда не применялось для моделирования многостенных НТ. В то же время параметризация силовых полей, предложенная в работах [17, 20], основывается на базах данных, которые включают в себя свойства одностенных НТ. Это обстоятельство и другие приемы, использованные нами при разработке силового поля, позволяют повысить его работоспособность в случае моделирования многостенных НТ.

В разделе “Расчетная часть” представлены методики квантово-химических и молекулярно-механических расчетов, силовое поле и метод его калибровки. В этом разделе также описаны основные способы создания моделей НТ и расчетов их энергетических характеристик.

В разделе “Результаты и обсуждение” описан процесс тестирования силового поля на одностенных (**ОСНТ**) и двустенных (**ДСНТ**) нанотрубках посредством сравнения результатов молекулярно-механического (**ММ**) моделирования с результатами квантово-химических (**КХ**) расчетов. В этом же разделе рассмотрены результаты использования полученного силового поля для моделирования НТ WSe_2 с числом стенок от 1 до 6 и внешним диаметром от 10 до 220 Å.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты

В настоящей работе проведение квантово-химических расчетов имело две цели: во-первых, для определения физических свойств тестовых объектов (см. следующий раздел), для которых в настоящее время нет надежных экспериментальных данных, но которые необходимы для калибровки силового поля; во-вторых, метод теории функционала плотности (**DFT**) был применен к выбранным одностенным и двустенным нанотрубкам для сравнения неэмпирических расчетанных свойств со свойствами, полученными методом силового поля.

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности в соответствии с методикой, принятой в наших предыдущих работах [21–23]. Для расчетов использовали компьютерную программу CRYSTAL17 [24, 25], предназначенную для моделирования периодических систем. Базис блоховских функций был построен из гауссовых атомных орбиталей. Для учета взаимодействия между остворами и валентными электронами атомов Se, а также взаимодействия остворов атомов W с их валентными и субвалентными электронами использовали релятивистские псевдопотенциалы CRENBL [26, 27].

Для выполнения расчетов был выбран гибридный обменно-корреляционный функционал HSE06 [28]. Суммирование по зоне Бриллюэна (**3Б**) проводили с помощью сеток Монкхорста–Пака [29], состоящих из $18 \times 18 \times 10$, 18×18 и $18 k$ -точек для объемных кристаллов WSe₂, нанослоев и нанотрубок соответственно. Одноэлектронные уравнения решали методом самосогласованного поля с точностью по энергии $\sim 10^{-9}$ эВ. Для воспроизведения ван-дер-ваальсовых взаимодействий между монослоями в объемных кристаллах и мультислоях, а также между стенками в многостенных нанотрубках (**MCNT**) в расчеты была включена дисперсионная поправка в приближении DFT-D2 [30].

Представленную методику ранее успешно использовали для расчета структурных, электронных и термодинамических свойств ОСНТ на основе дихалькогенидов переходных металлов [21–23]. Она обеспечивает разумный компромисс между точностью и вычислительными затратами для систем, содержащих сотни атомов на

единицу трансляции. Более подробное обсуждение принятой методики приведено в упомянутых выше статьях [21–23].

Молекулярно-механические расчеты

В наших предыдущих работах [17, 18] была предложена новая формулировка силового поля SWMBL-C, предназначенная для моделирования наносистем на основе дисульфидов переходных металлов. Данная потенциальная модель в основном совпадает с моделью, опубликованной в более ранней работе [20] по исследованию нанотрубок MoS₂. Она содержит пять вкладов: 1) кулоновский, выраженный в терминах эффективных зарядов на атомах; 2) двухчастичный потенциал Морзе, связанный с короткодействующими взаимодействиями W–Se и W–W; 3) потенциал Букингема, передающий парные взаимодействия между атомами серы; 4) трехчастичный потенциал Стиллинжера–Вебера, задающий вклад взаимодействий, связанных с валентными углами WSeW; 5) дополнительный трехчастичный потенциал, который обеспечивает разницу в энергии между тригонально-призматической и октаэдрической координациями серы вокруг атома металла. Полный набор аналитических выражений для указанных потенциалов приведен в табл. S1.

В настоящей работе рассмотренная модель силового поля параметризована для наносистем на основе диселенида вольфрама. Как и ранее [17, 18], для параметризации силового поля был использован генетический алгоритм с сортировкой по уровню недоминирования (**NSGA-III**) [31]. Это генетический алгоритм третьего поколения, способный решать задачи многоцелевой оптимизации с большим числом целей. В нем используется механизм отбора, основанный на равномерном распределении решений по фронту Парето [31] для поддержания разнообразия и сходимости решений. NSGA-III имеет ряд преимуществ перед другими многоцелевыми алгоритмами, таких как масштабируемость, надежность и эффективность [32–34]. Процесс подбора параметров подробно описан в наших предыдущих работах [17, 18]. На основании полученных данных генерируется набор точек, которые используются в качестве начального приближения для фитинга поля алгоритмом градиентного спуска, реализованным в програм-

ме GULP [35]. Этую программу использовали для всех молекулярно-механических расчетов.

Параметры силового поля подбирали таким образом, чтобы воспроизвести физические свойства, определенные экспериментально или расчитанные квантово-химически для ограниченного ряда калибровочных (обучающих) систем. В число таких систем были включены: 1) наиболее устойчивая модификация (**2H**) объемного кристалла WSe₂; 2) гипотетическая нестабильная фаза объемного кристалла 1T с октаэдрической координацией атомов W; 3) трехплоскостной монослой WSe₂, вырезанный из кристалла с тригонально-пирамидальной координацией атомов W; 4) пять различных политипов бислоев, образованных двумя параллельными монослоями с различным относительным сдвигом и ориентацией; 5) две тонкие нанотрубки WSe₂ с хиральностями “кресло” (6, 6) и “зигзаг” (12, 0).

Эталонные значения физических величин включали координаты атомов, параметры решеток 3D-, 2D- и 1D-периодических систем, наборы колебательных частот в точках Г, М и К зоны Бриллюэна объемного кристалла и точке Г для монослоя, константы и модули упругости объемной фазы, длины связей W–Se, валентные углы WSeW и SeWSe, а также относительные энергии всех систем, включенных в калибровочный набор. Следует дополнительно отметить, что значения относительных энергий были определены в результате квантово-химических расчетов. Высокая точность воспроизведения этих величин необходима для обеспечения достоверности результатов моделирования стабильности многостенных нанотрубок, рассматриваемых в настоящей работе.

Заряды на атомах W и Se, которые являются параметрами силового поля, были рассчитаны квантово-химически по методу Бейдера [36] в результате интегрирования электронной плотности объемного кристалла 2H WSe₂.

Моделирование нанотрубок

Исходная структура одностенной нанотрубки была получена из монослоя WSe₂ (001) с помощью так называемой процедуры сворачивания, подробно описанной в литературе для углеродных и других нанотрубок гексагональной морфологии, начиная с работ [37, 38]. Обобщение на случай нанослоев с произвольной симметри-

ей дано в работе [39] в рамках теории однопериодических (спиральных) групп симметрии. Далее приводится краткий обзор терминологии и наиболее важных соотношений.

Исходная структура одностенной нанотрубки с заданным составом нанослоя-предшественника может быть однозначно определена парой целочисленных индексов хиральности n_1 и n_2 (принимается, что $n_1 \geq n_2$). Эти два числа определяют хиральный вектор $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ в двухпериодической решетке нанослоя с главными векторами трансляций \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 , который становится окружностью цилиндрической поверхности, которая в нашем случае проходит через центры атомов W. Если n – наибольший общий делитель (**НОД**) для n_1 и n_2 , то индексы хиральности можно записать как $n_1 = n\tilde{n}_1$; $n_2 = n\tilde{n}_2$. Набор нанотрубок с одинаковой приведенной хиральностью (\tilde{n}_1, \tilde{n}_2) имеет коллинеарные хиральные векторы $\mathbf{R} = n\tilde{\mathbf{R}}$, направленные по одному лучу $\tilde{\mathbf{R}} = \tilde{n}_1\mathbf{a}_1 + \tilde{n}_2\mathbf{a}_2$ в решетке Браве монослоя. В случае гексагональной двухпериодической решетки с углом между главными векторами 60° (что предполагается везде в дальнейшем) величина приведенного хирального вектора $\tilde{\mathbf{R}}$ может быть найдена из соотношения:

$$\tilde{\mathbf{R}} = a\sqrt{\tilde{n}_1^2 + \tilde{n}_1\tilde{n}_2 + \tilde{n}_2^2}, \quad (1)$$

где a – параметр гексагональной 2D-решетки. Следовательно, исходный (до оптимизации) диаметр НТ может быть выражен соотношением:

$$D_{NT} = n\tilde{\mathbf{R}}/\pi. \quad (2)$$

Используя соотношение ортогональности [37–39] между приведенным вектором хиральности и вектором трансляции нанотрубки \mathbf{T} ($\tilde{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{T} = 0$), можно определить величину начального периода нанотрубки T_{NT} :

$$T_{NT} = |\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{\tau} \tilde{\mathbf{R}}, \quad (3)$$

где

$$\tau = \begin{cases} 1 & (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2) \bmod 3 \neq 0 \\ 3 & (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2) \bmod 3 = 0 \end{cases}. \quad (4)$$

Нанотрубки с одними и теми же приведенными индексами хиральности имеют одинаковый хиральный угол θ , который определяется как угол между векторами $\tilde{\mathbf{R}}$ и \mathbf{a}_1 . Этот угол полностью определяется отношением $\rho = \tilde{n}_2/\tilde{n}_1$:

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}\rho}{2 + \rho}. \quad (5)$$

Указанный набор нанотрубок обозначается как SCANT (single chirality angle nanotubes) [15]. Пределы изменения хирального угла определяются его величиной для ахиральных нанотрубок. Эти значения равны 0° для $(n, 0)$ НТ типа “зигзаг” и 30° для креслообразных (n, n) НТ типа “кресло”. Промежуточные значения θ соответствуют хиральным нанотрубкам (рис. S1).

В настоящей работе исходная геометрия многостенных нанотрубок была получена в результате коаксиального совмещения одностенных компонентов SCANT различного диаметра. Все составляющие ОСНТ сворачивались из одного монослоя и объединялись без поворотов и сдвигов, обеспечивая, таким образом, 3R-упаковку одностенных компонентов [2, 18]. При выборе набора одностенных компонентов для конкретной МСНТ соблюдали три требования: первое – условие SCANT, которое автоматически обеспечивает общий трансляционный период для всех стенок; второе касается начальных межстенных расстояний (т.е. расстояний между соседними цилиндрическими поверхностями из атомов W), которые выбирали в диапазоне от 6.0 до 7.0 Å, что приблизительно соответствует межслоевому расстоянию в объемном кристалле WSe₂. Этого достигали путем выбора соответствующей разницы (Δn_{NT}) между индексами хиральности соседних одностенных компонентов. Наконец, третье требование заключалось в том, чтобы НОД индексов хиральности был как можно больше, чтобы максимизировать аксиальную симметрию МСНТ. Последнее условие в основном применялось при квантово-химических расчетах двух- и трехстенных нанотрубок, но не использовалось при моделировании методом силового поля.

Для анализа стабильности многостенных нанотрубок использовали два энергетических критерия. Первый – это энергия связывания (E_{bind}), которая отражает выигрыш в энергии при объединении нескольких ОСНТ в одну МСНТ. Для N -стенной нанотрубки она определяется соотношением:

$$E_{bind} = \left(E_{MWNT} - \sum_{i=1}^N E_{SWNT_i} \right) / N_{MWNT}, \quad (6)$$

где E_{MWNT} и E_{SWNT_i} – полные энергии МСНТ и i -го одностенного компонента на одну примитивную ячейку соответственно, а N_{MWNT} – число формульных единиц WSe₂ в примитивной ячейке

МСНТ. Второе свойство – это энергия образования нанотрубки с n_w -стенками из монослоя WSe₂, содержащего n_w -монослоев [40]:

$$E_{str} = E_{MWNT} / N_{MWNT} - E_{n_w\text{-layer}} / N_{n_w\text{-layer}}, \quad (7)$$

где $E_{n_w\text{-layer}}$ и $N_{n_w\text{-layer}}$ полная энергия и число формульных единиц примитивной 2D-ячейки монослоя, состоящего из n_w -монослоев. Монослои, использованные для этой цели, были вырезаны из стабильного 3R-политипа объемного кристалла WSe₂. Энергия E_{str} , рассчитанная по формуле (7), характеризует энергетический эффект для гипотетического сворачивания монослоев в многостенные нанотрубки и является аналогом энергии сворачивания для одностенных нанотрубок, совпадая с ней при $n_w = 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование предложенного силового поля

Энергии сворачивания традиционно используются для оценки стабильности одностенных нанотрубок. На рис. 1 представлены энергии сворачивания, полученные как неэмпирически (методом DFT), так и с помощью предложенного силового поля. Для иллюстрации различий между дисульфидом и диселенидом вольфрама на рис. 1а выполнено сравнение неэмпирических данных, полученных в [17] и в настоящей работе. Как видно из рисунка, E_{str} для нанотрубок WSe₂ несколько выше (на ~20%), чем для нанотрубок WS₂, что свидетельствует о понижении устойчивости первых НТ по сравнению со вторыми. Расчеты энергии сворачивания одностенных ахиральных нанотрубок WSe₂ методом молекулярной механики показали хорошее согласие с результатами метода DFT (рис. 1б). Наблюдаются лишь небольшое (~2%) завышение результатов, полученных силовым полем. В то же время оба подхода показывают, что стабильность ОСНТ в основном определяется диаметром нанотрубки и слабо зависит от угла хиральности.

В работе выполнено неэмпирическое моделирование ряда ахиральных двустенных нанотрубок. На рис. 2 в качестве примера оптимизированных структур изображено поперечное сечение двух нанотрубок близких диаметров, но различной хиральности. Сравнение результатов, полученных методом силового поля, и квантово-химических данных для выбранных девяти дву-

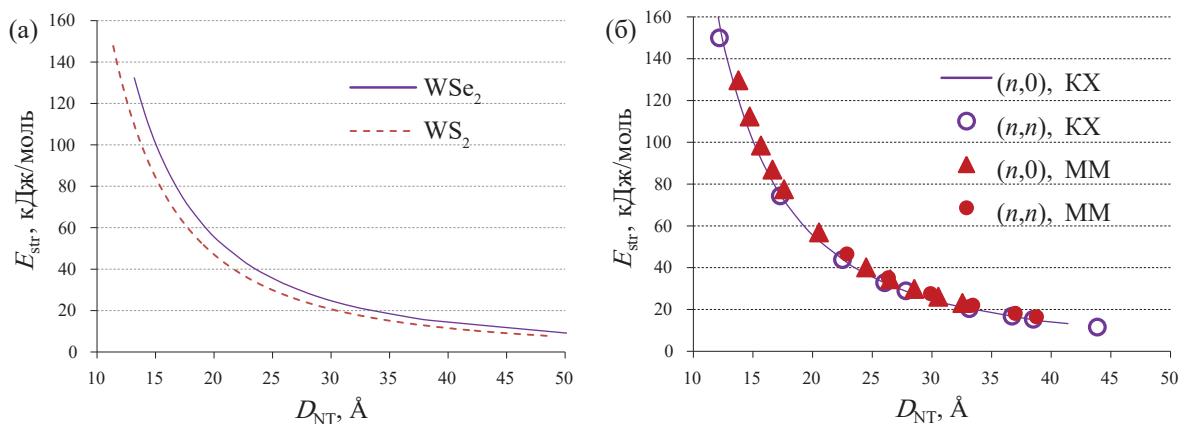


Рис. 1. Зависимость рассчитанных энергий сворачивания одностенных ахиральных нанотрубок от их диаметра: (а) – сравнение результатов квантово-химических расчетов для нанотрубок WSe_2 и WS_2 (общие кривые для двух хиральностей); (б) – сравнение результатов квантово-химических и молекулярно-механических расчетов для WSe_2 .

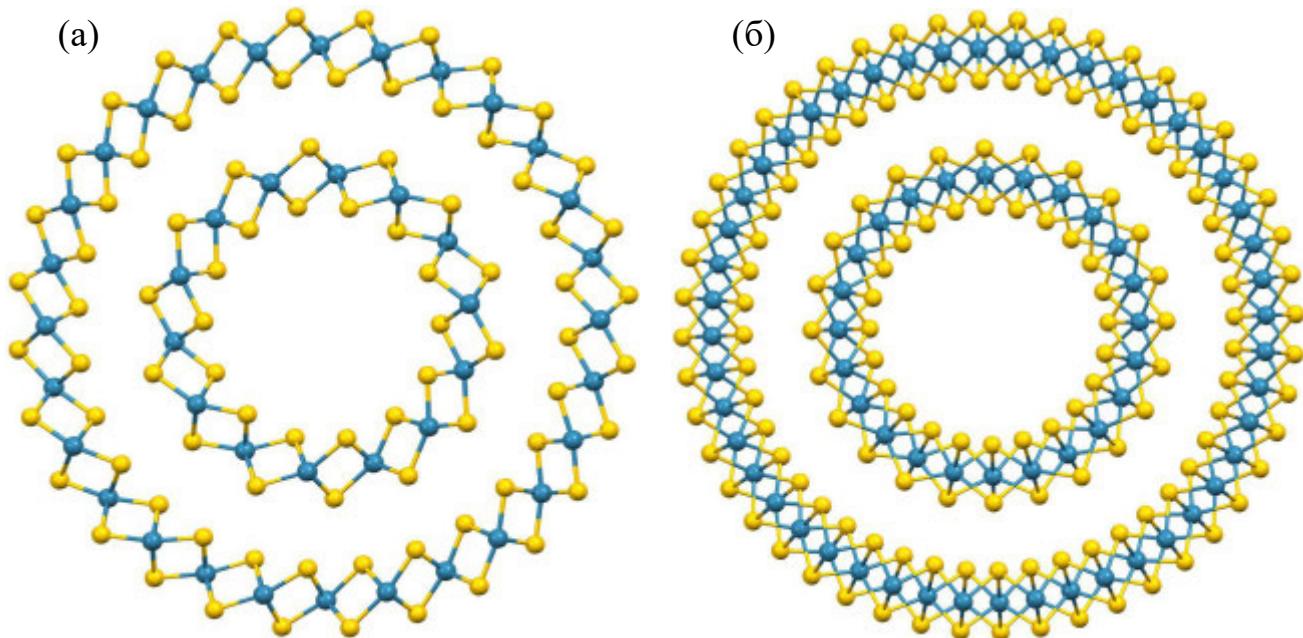


Рис. 2. Поперечное сечение двустенных нанотрубок WSe_2 : (а) – трубка типа “кресло” $(7,7)@(14,14)$; (б) – трубка типа “зигзаг” $(12,0)@(24,0)$. Результаты квантово-химических расчетов. Светлые сферы – атомы Se, темные – атомы W.

стенных НТ представлено в табл. 1. В этой таблице приведены энергии связывания E_{bind} , энергии сворачивания E_{str} , периоды T_{NT} , диаметры D_{NT} и межстенные расстояния ΔR_{NT} для девяти ахиральных двустенных трубок (поперечные сечения двух трубок различной хиральности показаны на рис. S2). Данные табл. 1 свидетельствуют о хорошем качестве силового поля. Так, отличие периодов, средних диаметров и межстенных расстояний в нанотрубках от неэмпирических величин в большинстве случаев не превышает 0.5 Å. Погрешность энергий связывания <1 кДж/моль.

На рис. 3 показаны зависимости энергий связывания от межстенного расстояния. Наличие минимумов на представленных кривых говорит о том, что по крайней мере в двустенных нанотрубках существует оптимальное расстояние между стенками. Из полученных данных следует, что это расстояние близко к 6.5 Å для обоих типов хиральности, что примерно соответствует разнице индексов хиральности Δn_{NT} , равной 7 и 13 для нанотрубок типа “кресло” и “зигзаг” соответственно. Близкие значения были получены нами для нанотрубок на основе дисульфидов

Таблица 1. Результаты расчетов свойств двустенных нанотрубок WSe₂. КХ – результаты DFT, ММ – результаты силового поля. См. текст для определения представленных величин

Хиральность (<i>n, n</i>)	ΔE_{NT}	E_{bind} , кДж/моль	$E_{\text{str}}^{\text{a}}$, кДж/моль	Период нанотруб- ки, T_{NT} , Å	Средний диаметр, D_{NT}^{b} , Å	Межстенное рас- стояние, $\Delta R_{\text{NT}}^{\text{b}}$, Å
(12, 12)@(18, 18)	–	KX	MM	KX	MM	KX
(14, 14)@(21, 21)	6	–5.1	–5.8	38.2	40.0	3.30
(12, 12)@(20, 20)	7	–10.9	–11.9	24.9	26.0	3.29
(12, 12)@(21, 21)	8	–10.9	–11.2	29.6	31.4	3.29
(<i>n, 0</i>)	–	KX	MM	KX	MM	KX
(11, 0)@(22, 0)	9	–6.3	–6.7	32.9	34.6	3.29
(12, 0)@(24, 0)	11	–5.9	–6.0	77.5	77.8	5.61
(13, 0)@(26, 0)	12	–10.7	–11.1	62.8	63.1	5.63
(14, 0)@(28, 0)	13	–11.8	–12.1	53.8	54.5	5.64
(15, 0)@(30, 0)	14	–10.2	–10.4	49.0	49.9	5.64
	15	–7.5	–7.5	46.3	47.6	5.65
						5.62
						24.4
						24.9
						7.1
						7.1

^aЭнергия образования по отношению к бислойям.

^bСумма средних радиальных расстояний до атомов W во внутренней и внешней стенках.

^вРазность средних радиальных расстояний до атомов W во внешней и внутренней стенках.

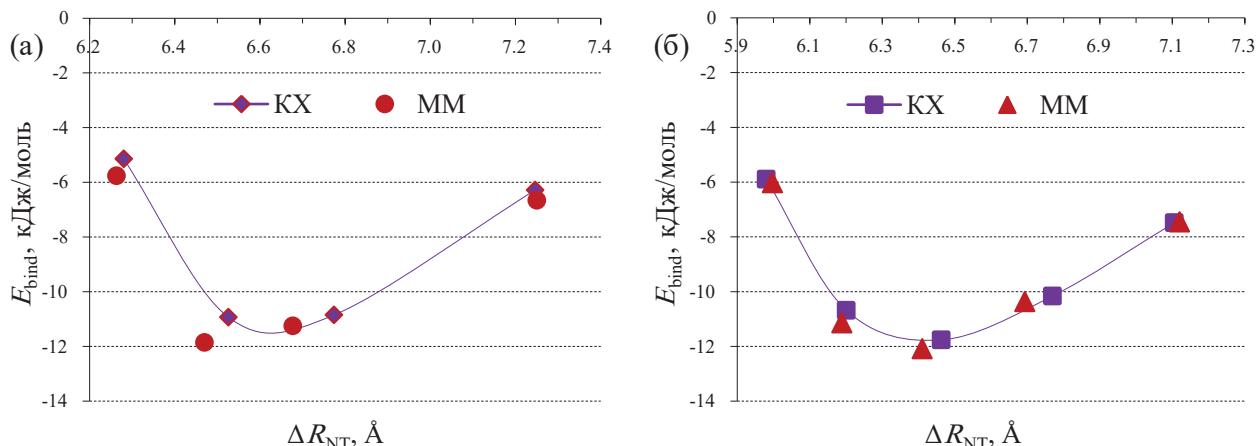


Рис. 3. Зависимость энергии связывания двустенных ахиральных нанотрубок от величины межстенного расстояния: а – трубы типа “кресло”; б – трубы типа “зигзаг”. Обозначения: ММ – результаты расчетов с помощью силового поля; КХ – результаты квантово-химических расчетов. Точки, обозначенные на графиках, соответствуют хиральностям, приведенным в первом столбце табл. 1.

вольфрама в работах [17, 18]. Тем не менее среднее межстенное расстояние в нанотрубках WSe₂ больше такового на ~0.3 Å, чем в случае нанотрубок WS₂, и практически совпадает с величиной межслоевого расстояния в объемной фазе 2Н WSe₂ (6.49 Å) [41].

Расчеты многостенных нанотрубок

Выбор МСНТ для молекулярно-механического моделирования в настоящей работе продиктован в немалой степени тем обстоятельством, что одной из ее целей является сравнение свойств МСНТ WSe₂ и WS₂. Поэтому для моделирования МСНТ диселенида вольфрама были выбраны те же ключевые объекты, которые были изучены ранее в случае дисульфида вольфрама [17, 18]. Для хиральности “зигзаг” рассмотрена последовательность шести нанотрубок от одностенной (142, 0) до шестистенной (142, 0)@(154, 0)@(166, 0)@(178, 0)@(190, 0)@(202, 0) с постоянной разницей индексов хиральности соседних стенок $\Delta n_{NT} = 12$. Для хиральности “кресло” также рассмотрена последовательность шести трубок от одностенной (84, 84) до шестистенной (84, 84)@(91, 91)@(98, 98)@(105, 105)@(112, 112)@(119, 119) с шагом хиральности $\Delta n_{NT} = 7$.

Последовательность пяти ахиральных нанотрубок с $\rho = 1/2$ и хиральным углом $\theta = 19.11^\circ$ (80, 40), ... (80, 40)@(88, 44)@(98, 49)@(106, 53)@(116, 58) характеризуется значениями разницы первых индексов хиральности соседних стенок 8 и 10, что связано с трудностью обеспечить исходное межстенное расстояние в ахиральных нанотрубках,

близкое к межслоевому промежутку в объемном кристалле. С ростом номеров стенок i значения $(n_{i+1} - n_i)$ чередуются: 8, 10, 8, 10 и т.д. МСНТ с такой структурой имеют несколько иные свойства, чем МСНТ, сгенерированные с постоянным значением Δn_{NT} , однако такой непостоянный шаг хиральности после оптимизации геометрии приводит к трубкам с равномерным межстенным промежутком.

Межстенное расстояние ΔR_{NT} является важным структурным параметром многостенных нанотрубок. Этот параметр в нанотрубках состава WSe₂ был измерен как минимум в четырех работах. В наиболее раннем исследовании [12] найдено значение $\Delta R_{NT} = 6.588$ Å, в работах [13, 42] представлены значения $\Delta R_{NT} = 6.5$ и 6.569 Å соответственно, а в сравнительно недавней работе [14] получено значение $\Delta R_{NT} = 6.7$ Å. Наше молекулярно-механическое моделирование предсказывает, что среди всех изученных в настоящей работе МСНТ наименьшее значение $\Delta R_{NT} = 6.505$ Å может иметь место в шестистенной НТ WSe₂ типа “зигзаг” между третьей и четвертой стенками, а наибольшее значение $\Delta R_{NT} = 6.562$ Å возможно в двустенной хиральной ($\theta = 19.11^\circ$) НТ WSe₂. Таким образом, наибольшее значение межстенного расстояния, предсказанное посредством моделирования, очень близко к наименьшему измеренному значению параметра. Величина межстенного расстояния в МСНТ WS₂ меньше, чем в нанотрубках WSe₂. В случае многостенных нанотрубок WS₂ измерения приводят к величинам меж-

стенных расстояний в диапазонах 6.214–6.250 Å [6, 7] и 5.950–6.420 Å [15].

Результаты нашего моделирования показывают, что у МСНТ WSe₂ и WS₂ с одинаковыми хиральностями диаметры больше у нанотрубок из WSe₂. Рассчитанные внешние диаметры шестистенных НТ хиральности “кресло” составляют $D_{NT} = 204$ Å для WS₂ и 216 Å для WSe₂. Для хиральности “зигзаг” $D_{NT} = 204$ Å для WS₂ и 213 Å для WSe₂. Внешние диаметры пятистенных хиральных НТ с $\theta = 19.11^\circ$ составляют: $D_{NT} = 155$ Å для WS₂ и 162 Å для WSe₂.

В экспериментальной работе [15] получены зависимости межстенного расстояния от внешнего диаметра многостенных нанотрубок WS₂. Наши данные качественно согласуются с результатами, приведенными в [15]. В настоящей работе мы сравниваем быстроту уменьшения среднего межстенного расстояния при увеличении внешнего диаметра для МСНТ WSe₂ с аналогичной величиной для WS₂. На рис. 4 представлены зависимости $\Delta R_{NT}(D_{NT})$ для нанотрубок трех хиральностей. Каждая зависимость $\Delta R_{NT}(D_{NT})$ аппроксимируется линейной регрессией $\Delta R_{NT} = a_i + b_i \cdot D_{NT}$, где i обозначает тип хиральности. Коэффициенты регрессий b_i соответствуют производным $\partial \Delta R_{NT} / \partial D_{NT}$, и их значения приведены на том же рисунке. Видно, что указанные параметры очень близки для НТ WSe₂ и WS₂, но по абсолютной величине b_i для НТ WSe₂ превышают b_i для НТ WS₂. Экспериментальные данные [15] представлены на рис. 4 одной точкой, так как остальные величины в [15] получены для

гораздо больших диаметров МСНТ WS₂, чем симулированные в данной работе.

Из экспериментальных наблюдений [43] известно, что величина межстенного расстояния зависит от расположения стенок внутри нанотрубки. Начальная модель МСНТ, назовем ее прекурсор, состоит из свернутых из монослоя (и неоптимизированных) одностенных нанотрубок, вставленных друг в друга. В прекурсорах МСНТ типа “кресло” постоянная разница индексов хиральности $\Delta n_{NT} = 7$ соответствует постоянному начальному межстенному расстоянию $\Delta R_{NT}^0 = 6.34$ Å, а в прекурсорах МСНТ хиральности “зигзаг” постоянное число $\Delta n_{NT} = 12$ отвечает $\Delta R_{NT}^0 = 6.27$ Å. Эти межстенные расстояния меньше, чем межслоевое расстояние в объемной фазе 2H WSe₂ (6.49 Å) [41]. При таком выборе прекурсоров результаты нашего моделирования МСНТ показывают, что значение ΔR_{NT} максимально для самых внутренних стенок. По мере приближения к поверхности МСНТ значение ΔR_{NT} убывает, достигает минимума и начинает расти, но не достигает максимального значения, наблюдаемого для самых внутренних стенок. Такое поведение ΔR_{NT} характерно как для МСНТ WS₂, [18] так и для МСНТ WSe₂. Однако сами значения ΔR_{NT} и их изменения больше у МСНТ WSe₂. В шестистенной МСНТ WSe₂ вида “зигзаг” максимальное значение межстенного расстояния $\Delta R_{NT} = 6.531$ Å наблюдается между самой внутренней и второй стенками, минимальное значение $\Delta R_{NT} = 6.505$ Å – между 4-ой и 5-ой стенками. В шестистенной МСНТ WS₂ “зигзаг”

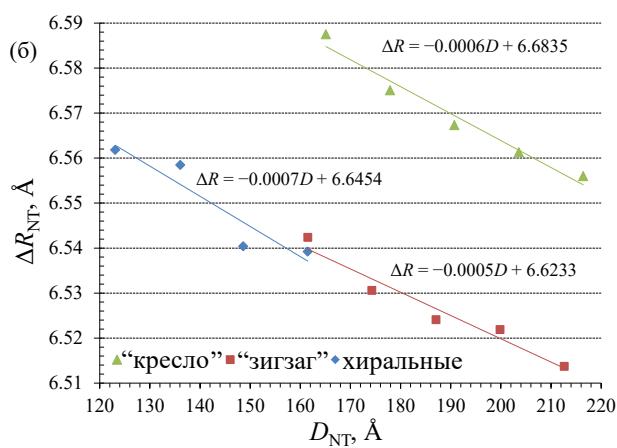
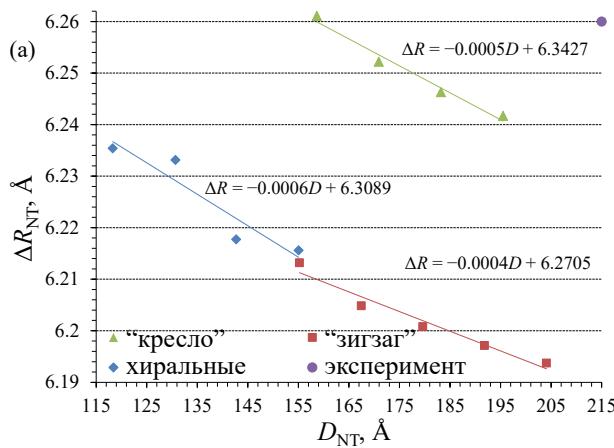


Рис. 4. Зависимости среднего межстенного расстояния от внешнего диаметра в МСНТ: (а) – WS₂, экспериментальное значение для нанотрубки типа “кресло” из работы [15]; (б) – WSe₂. Прямые линии соответствуют линейным аппроксимациям $\Delta R_{NT}(D_{NT}) = a + bD_{NT}$, коэффициенты которых также представлены на рисунках.

максимальное значение $\Delta R_{NT} = 6.207 \text{ \AA}$ наблюдается между самой внутренней и второй стенками, минимальное значение $\Delta R_{NT} = 6.187 \text{ \AA}$ – между 4-ой и 5-ой стенками.

В прекурсорах хиральных МСНТ использована структура перемежающихся значений Δn_{NT} , что, естественно, приводит к двум чередующимся начальным значениям межстенных расстояний. В прекурсоре НТ WSe₂ разница индексов хиральности $\Delta n_{NT} = 8$ соответствует $\Delta R_{NT}^0 = 5.53 \text{ \AA}$, а $\Delta n_{NT} = 10$ отвечает $\Delta R_{NT}^0 = 6.91 \text{ \AA}$.

Оптимизация структуры прекурсора с использованием разработанного силового поля приводит к следующему результату. В пятистенной НТ WSe₂ с $\theta = 19.11^\circ$ $\Delta R_{NT} = 6.547 \text{ \AA}$ для самых внутренних стенок. По мере движения к поверхности МСНТ значение ΔR_{NT} убывает до минимума (6.513 \AA). Для 4-ой и 5-ой стенок ΔR_{NT} резко возрастает до максимального значения (6.553 \AA) в пределах обсуждаемой МСНТ. В пятистенных НТ WS₂ имеет место аналогичное распределение межстенных расстояний по толщине НТ. Самые внутренние и самые внешние стенки имеют наибольшие межстенные расстояния: 1–2-ая 6.224 \AA , 4–5-ая 6.223 \AA , а минимум составляет 6.194 \AA .

Другой важный аспект структуры многостенных нанотрубок касается формы одностенных компонентов МСНТ. В нескольких предыдущих работах [44, 20] мы обнаружили отклонение формы внешних стенок многостенных нанотрубок от идеально цилиндрической в сторону частично граненой. В одной из наших ранних работ [45] мы предложили простую функцию $\eta(\varphi)$, которая отражает отклонение положения атомов от их расположения на идеальной цилиндрической поверхности:

$$\eta(\varphi) = \frac{R_A(\varphi)}{\langle R_A \rangle} - 1, \quad (8)$$

где $R_A(\varphi)$ – радиальное расстояние от оси трубы до центра атома А, φ – азимутальный угол в цилиндрической системе координат, а $\langle R_A \rangle$ – среднее значение $R_A(\varphi)$ по всем атомным позициям в данной оболочке (стенке).

Анализ, выполненный на основании расчета вышеуказанной функции, показал, что независимо от состава эффект гранености наиболее ярко выражен для нанотрубок типа “кресло” и имеет как минимум на порядок меньшую амплитуду

для МСНТ типа “зигзаг”. Хиральные трубы могут занимать промежуточное положение. Степень гранености растет с увеличением диаметра, возрастая при движении от внутренних стенок к внешним.

На рис. 5 выполнено сравнение функции отклонения от цилиндричности $\eta(\varphi)$ для наружных стенок пятистенных НТ “кресло” (84, 84)@(91, 91)@(98, 98)@(105, 105)@(112, 112) и пятистенных хиральных НТ (80, 40)@(88, 44)@(98, 49)@(106, 53)@(116, 58), рассчитанных методом силового поля для WS₂ и WSe₂. Сечения указанных трубок приведены на рис. S2a, S2b, S3a, S3b. На рис. 5a хорошо видно, что для трубы типа “кресло” результаты для дисульфида и диселенида вольфрама практически совпадают. Полученные функции проявляют характерный период, равный $2\pi/\Delta n_{NT}$ ($\sim 51.4^\circ$ при $\Delta n_{NT} = 7$), что говорит о потенциально семигранной структуре. Фасеточность многостенных нанотрубок была обоснована в работе [46] с точки зрения закономерностей межслоевой упаковки в углеродных и нитрид-борных МСНТ. Авторы [46] обнаружили, что выше некоторого критического диаметра ахиральные многостенные нанотрубки демонстрируют равномерно расположенные осевые грани, число которых фактически равно разнице индексов хиральности соседних стенок. Этот вывод полностью согласуется с нашими результатами.

Хиральная трубка (рис. S2b, S3b) проявляет примерно такую же степень отклонения от цилиндричности, что и трубка типа “кресло”, но функция $\eta(\varphi)$ не имеет выраженной периодичности. Это свидетельствует о том, что ее форма не соответствует какому-либо правильному многограннику, это, возможно, связано с рассмотренным выше способом построения прекурсора для этой трубы, использующим перемежающиеся значения Δn_{NT} .

Наружные стенки трубок WS₂ и WSe₂ типа “зигзаг” с хиральностями (142, 0)@(154, 0)@(166, 0)@(178, 0)@(190, 0) имеют отклонения от периодичности на порядок меньше, чем для двух рассмотренных выше трубок. Поэтому мы не включили для нее зависимость $\eta(\varphi)$ в рис. 5, однако ее сечение показано на рис. S2b, S3b.

На рис. 6, 7 представлены зависимости энергии связывания E_{bind} (формула (6)) и энергии сворачивания E_{str} (формула (7)) от числа стенок

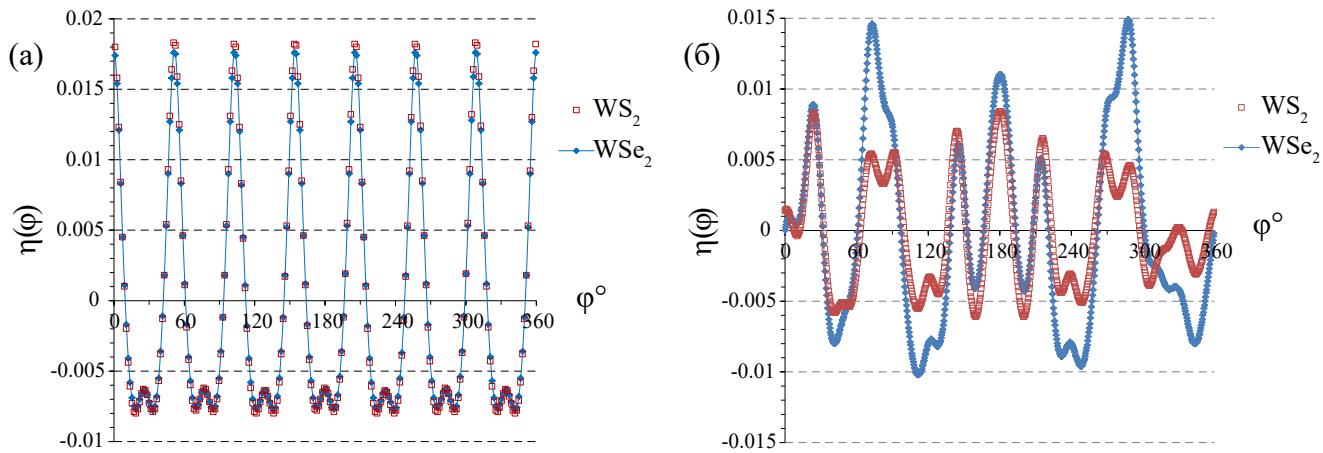


Рис. 5. Функция отклонения от цилиндричности $\eta(\phi)$ для внешних стенок пятистенных нанотрубок WS_2 и WSe_2 : (а) – функция η для НТ “кресло” (84, 84)@(91, 91)@(98, 98)@(105, 105)@(112, 112); (б) – функция η для хиральной НТ (80, 40)@(88, 44)@(98, 49)@(106, 53)@(116, 58).

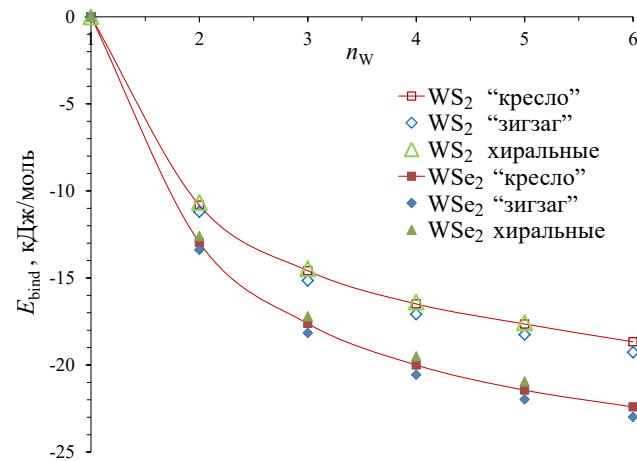


Рис. 6. Зависимости энергии связывания (E_{bind}) от числа стенок в многостенных нанотрубках WS_2 и WSe_2 . Представлены данные для ахиральных (“кресло” и “зигзаг”) и хиральных нанотрубок, полученные методом молекулярной механики.

в многостенных нанотрубках WS_2 и WSe_2 . Эти две величины соответствуют двум различным эффектам: 1) стабилизации нанотрубки в результате межстенного взаимодействия и 2) дестабилизации из-за деформации нанослоев при сворачивании.

Как видно из рис. 6, кривые $E_{\text{bind}}(n_w)$ для нанотрубок WSe_2 располагаются ниже, чем кривые для нанотрубок WS_2 , на ~4 кДж/моль в области больших диаметров. Таким образом, стабилизирующее взаимодействие между стенками в МСНТ WSe_2 сильнее, чем в МСНТ WS_2 , что, надо полагать, связано с большей интенсивно-

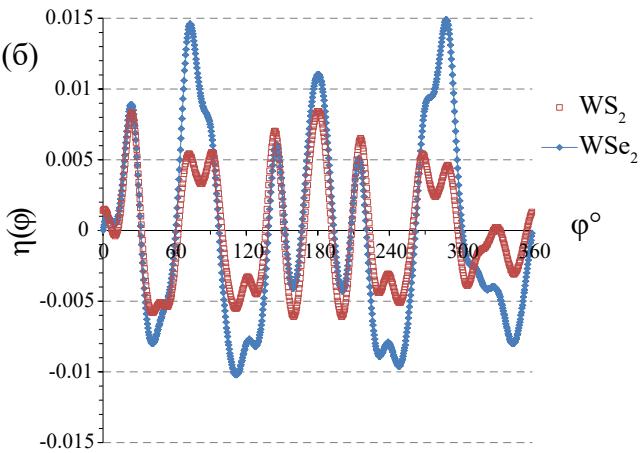


Рис. 7. Зависимости энергии образования (E_{str}) из мультислоев от числа стенок в многостенных нанотрубках WS_2 и WSe_2 . Представлены данные для ахиральных (“кресло” и “зигзаг”) и хиральных нанотрубок, полученные методом молекулярной механики.

стью ван-дер-ваальсовых сил между более объемными атомами Se. Для рассмотренных моделей МСНТ WSe_2 и WS_2 кривые $E_{\text{bind}}(n_w)$ для хиральности “зигзаг” лежат немного ниже кривых других типов хиральности для того же состава, это коррелирует с тем, что межстенные расстояния в МСНТ типа “зигзаг” являются наименьшими (рис. 4).

Как следует из рис. 7, энергия образования МСНТ из мультислоев для хиральных МСНТ из WS_2 и WSe_2 различается не сильно (в десятые доли кДж/моль), а для ахиральных – практически совпадает. Это обстоятельство в основном связа-

но с тем, что в области диаметров 100–200 Å энергия сворачивания одностенных нанотрубок мала и имеет порядок 1–2 кДж/моль для нанотрубок обоих составов. При увеличении числа стенок кривые $E_{\text{str}}(n_w)$ выходят на плато в интервале n_w от 3 до 6. Однако энергии образования МСНТ из нанослоев заметно различаются для разных типов хиральности. Они убывают в ряду хиральные > “кресло” > “зигзаг” как для WSe₂, так и для WS₂. Большие значения E_{str} для хиральных трубок, скорее всего, связаны с меньшими значениями диаметров рассмотренных МСНТ по сравнению с диаметрами ахиральных трубок (рис. 4). Различия между МСНТ “кресло” и “зигзаг”, по-видимому, обусловлены их разной геометрической структурой. Из-за искажения формы стенок в сторону гранености трубки типа “кресло” имеют более “рыхлую” структуру, что, как хорошо видно на рис. 4, выражается в больших средних межстенных расстояниях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено силовое поле для моделирования нанотрубок на основе слоистых модификаций диселенида вольфрама. Параметры силового поля настраивали на слоистых политипах объемных кристаллов, монослоев, бислоев и нанотрубок малого диаметра. Сравнение с результатами квантово-химических расчетов подтвердило, что предложенное поле хорошо воспроизводит энергии сворачивания одностенных нанотрубок, а также энергии связывания и энергии образования двустенных нанотрубок. Кроме того, силовое поле позволяет одновременно передавать периоды, диаметры, и межстенные расстояния в двустенных нанотрубках. Выбор конкретных многостенных нанотрубок для молекулярно-механического моделирования в настоящей работе продиктован тем, что одной из ее целей было сравнение свойств МСНТ WSe₂ и WS₂. Поэтому для моделирования МСНТ диселенида вольфрама были выбраны те же ключевые объекты, что были изучены ранее в случае дисульфида вольфрама. Анализ отклонений формы стенок рассматриваемых нанотрубок от цилиндрической поверхности показал, что для обоих составов наибольшее отклонение в сторону гранености наблюдается у нанотрубок типа “кресло” и рассмотренных хиральных нанотрубок. У трубок

типа “зигзаг” наблюдаемые искажения на порядок меньше.

Расчеты показали, что среди рассмотренных многостенных нанотрубок одинакового диаметра наиболее устойчивыми по отношению к соответствующим нанослоям WSe₂ и WS₂ являются трубы “зигзаг”, а хиральные трубы менее устойчивы, чем ахиральные. Рассчитанные межстенные расстояния для изученных моделей хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, они на ~0.3 Å больше для нанотрубок WSe₂. Несмотря на это, стабилизирующий вклад от межстенного взаимодействия в МСНТ WSe₂ больше, чем в МСНТ WS₂, что, надо полагать, связано с большей интенсивностью вандер-ваальсовых сил между более объемными и более поляризуемыми атомами Se.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 23-23-00040, <https://rscf.ru/project/23-23-00040/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120169>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Musfeldt J.L., Iwasa Y., Tenne R.* // Phys. Today. 2020. V. 73. № 8. P. 42. <https://doi.org/10.1063/PT.3.4547>
2. *Bar-Sadan M., Tenne R.* // Nat. Mater. 2024. V. 23. P. 310. <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01609-x>
3. *Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Berlin: Springer, 2008.

4. *Schaibley J.R., Yu H., Clark G. et al.* // *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1. P. 16055.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.55>
5. *Yomogida Y., Miyata Y., Yanagi K.* // *Appl. Phys. Express.* 2019. V. 12. P. 085001.
<https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab2acb>
6. *Heming X., Xinyu C., Song L. et al.* // *Nano Lett.* 2021. V. 21. P. 4937.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00497>
7. *Sun Y., Xu S., Xu Z. et al.* // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. P. 5391.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-33118-x>
8. *Yomogida Y., Kainuma Y., Endo T. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 116. P. 203106.
<https://doi.org/10.1063/5.0005314>
9. *Sinha S.S., Yadgarov L., Aliev S.B. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 6324.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10784>
10. *Kumar S., Schwingenschlogl U.* // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 1278.
<https://doi.org/10.1021/cm504244b>
11. *Chuang H.-J., Tan X., Ghimire N.J. et al.* // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 3594.
<https://doi.org/10.1021/nl501275p>
12. *Galvan D.H., Rangel R., Adem E.* // *Fullerene Sci. Technol.* 2000. V. 9. P. 15.
<https://doi.org/10.1080/10641220009351392>
13. *Kim H., Yun S.J., Park J.C. et al.* // *Small.* 2015. V. 11. P. 2192.
<https://doi.org/10.1002/smll.201403279>
14. *Sreedhara M.B., Miroshnikov Y., Zheng K. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. P. 10530.
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c03187>
15. *An Q., Xiong W., Hu F. et al.* // *Nat. Mater.* 2024. V. 23. P. 347.
<https://doi.org/10.1038/s41563-023-01590-5>
16. *Ghosh S., Bruser V., Kaplan-Ashiri I. et al.* // *Appl. Phys. Rev.* 2020. V. 7. P. 041401.
<https://doi.org/10.1063/5.0019913>
17. *Bandura A.V., Lukyanov S.I., Domnin A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. P. 1582.
<https://doi.org/10.1134/S003602362360209X>
18. *Bandura A.V., Lukyanov S.I., Domnin A.V. et al.* // *Comput. Theor. Chem.* 2023. V. 1229. P. 114333.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114333>
19. *Nielsen C.E.M., da Cruz M., Torche A. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2023. V. 108. P. 045402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.045402>
20. *Bandura A.V., Lukyanov S.I., Kuruch D.D. et al.* // *Physica E.* 2020. V. 124. P. 114183.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114183>
21. *Evarestov R.A., Bandura A.V., Porsev V.V. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2017. V. 38. P. 2581.
<https://doi.org/10.1002/jcc.24916>
22. *Evarestov R.A., Kovalenko A.V., Bandura A.V. et al.* // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. P. 115028.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadf00>
23. *Evarestov R.A., Kovalenko A.V., Bandura A.V. et al.* // *Physica E.* 2020. V. 115. P. 113681.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113681>
24. *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>
25. *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al.* // *CRYSTAL17 User's Manual.* University of Turin. Torino, 2018.
26. *Pacios L.F., Christiansen P.A.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 2664.
<https://doi.org/10.1063/1.448263>
27. *Ross R.B., Powers J.M., Atashroo T. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. P. 6654.
<https://doi.org/10.1063/1.458934>
28. *Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 8207.
<https://doi.org/10.1063/1.1564060>
29. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 13. № 12. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
30. *Grimme S.* // *J. Comput. Chem.* 2006. V. 27. P. 1787.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
31. *Deb K., Jain H.* // *IEEE Trans. Evol. Comput.* 2014. V. 18. P. 577.
<https://doi.org/10.1109/TEVC.2013.2281535>
32. *Bhedsadiya R.H., Trivedi I.N., Jangir P. et al.* // *Cogent Eng.* 2016. V. 3. P. 1269383.
<https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1269383>
33. *Xue X., Lu J., Chen J.* // *CAAI Trans. Intelligence Technol.* 2019. V. 4. P. 135.
<https://doi.org/10.1049/trit.2019.0014>
34. *Chen L., Gu Q., Wang R. et al.* // *Sustainability.* 2022. V. 14. P. 10766.
<https://doi.org/10.3390/su141710766>
35. *Gale J.D., Rohl A.L.* // *Mol. Simulation.* 2003. V. 29. № 5. P. 291.
<https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>
36. *Bader R.F.W.* // *Acc. Chem. Res.* 1985. V. 18. P. 9.
<https://doi.org/10.1021/ar00109a003>
37. *Jishi R.A., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 16671.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.47.16671>
38. *Barros E.B., Jorio A., Samsonidze G.G. et al.* // *Phys. Rep.* 2006. V. 431. P. 261.
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.05.007>
39. *Damjanovic M., Nikolic B., Milosevic I.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 033403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.033403>
40. *Marana N.L., Noel Y., Sambrano J.R. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 125. P. 4003.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c01682>
41. *Nguyen M.A.T., Gupta A.S., Shevlin J. et al.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 9871.
<https://doi.org/10.1039/c8ra01497c>
42. *Xu K., Wang F., Wang Z. et al.* // *ACS Nano.* 2014. V. 8. № 8. P. 8468.
<https://doi.org/10.1021/nn503027k>

43. Krause M., Mucklich A., Zak A. et al. // Phys. Status Solidi B. 2011. V. 248. P. 2716.
<https://dx.doi.org/10.1002/pssb.201100076>
44. Bandura A.V., Evarestov R.A. // J. Comput. Chem. 2014. V. 35. P. 395.
<https://dx.doi.org/10.1002/jcc.23508>
45. Bandura A.V., Evarestov R.A. // Surf. Sci. 2015. V. 641. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.04.027>
46. Leven I., Guerra R., Vanossi A. et al. // Nature Nanotech. 2016. V. 11. P. 1082.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2016.151>

DERIVATION OF A FORCE FIELD FOR COMPUTER SIMULATIONS OF MULTI-WALLED NANOTUBES.

II. TUNGSTEN DISELENIDE

A. V. Bandura^a, *[,] S. I. Lukyanov^a, A. V. Domnin^a, D. D. Kuruch^a, and R. A. Evarestov^a

^a*Quantum Chemistry Department, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

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

We propose a force field designed to model multi-walled WSe₂ nanotubes whose size is beyond the capabilities of *ab initio* methods. The parameterization of interatomic potentials is successfully tested on single-walled and double-walled nanotubes, the structure of which is determined using non-empirical calculations. The above force field was applied to model the structure and stability of chiral and achiral multi-walled WSe₂ nanotubes with diameters that approach experimental values. The properties of WSe₂-based nanotubes are compared with the properties of analogous WS₂-based nanotubes calculated using the force field, which was published in the previous paper I of this series. The interwall distances obtained from the simulations are in good agreement with recent measurements of these parameters for existing WS₂ and WSe₂ nanotubes. It is found that the inter-wall interaction contributes to the stabilization of multi-walled nanotubes slightly more in the case of WSe₂ than in the case of WS₂. Analysis of the deviation of the nanotube shape from the cylindrical one showed a close similarity of the structure of the tubes of both compositions.

Keywords: interatomic potentials, multiobjective optimization, genetic algorithms, multi-walled nanotubes, binding energy, strain energy, DFT calculations