

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

Кафедра *квантовой химии*

Направление подготовки *Фундаментальная и Прикладная Химия*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

*«Квантовохимические расчеты наноструктур на основе дисульфида
вольфрама»*

Студент V курса:

Коваленко А.В.

Уровень/ступень образования:

специалитет

Заведующий кафедрой:

доктор физ.-мат. наук, профессор

Эварестов Роберт Александрович

Научный руководитель:

Эварестов Роберт Александрович

Консультант:

к.х.н., доцент Бандура Андрей Вилович

Санкт-Петербург

2017 г

Содержание

Введение	3
I. Литературный обзор.....	5
1.1. Свойства объемного кристалл WS ₂	5
1.2. Получение и свойства монослоя WS ₂	6
1.3. Получение, структура и свойства нанотрубок на основе WS ₂	9
II. Методическая часть.....	14
2.1. Методика квантовохимических расчетов	14
III. Обсуждение результатов	15
3.1. Сравнение результатов расчета свойств объемного кристалла WS ₂ с экспериментальными данными.....	15
3.2. Структура и фононные спектры монослоя WS ₂	16
3.3. Устойчивость нанотрубок на основе WS ₂	19
3.4. Частоты фононных колебаний и термодинамические свойства нанотрубок на основе WS ₂	27
IV. Выводы	32
V. Благодарности.....	33
VI. Список цитированной литературы	34
Приложения.....	38

Введение

Кристаллический дисульфид вольфрама, который имеет слоистую структуру (рисунок 1), находит широкое применение в трибологии, катализе, электрохимических устройствах, а также в технологиях хранения газообразного водорода. Уникальные электронные свойства делают WS_2 перспективным компонентом наноэлектронных устройств [1,2]. Быстро развивающиеся нанотехнологии открывают широкие возможности для повышения производительности хранения водорода и аккумуляторных батарей на основе материалов из WS_2 .

К настоящему времени выполнено достаточно много квантовохимических расчетов электронной структуры и устойчивости нанослоев и нанотрубок на основе дисульфида вольфрама. Тем не менее, практически отсутствуют как экспериментальные, так и теоретические данные относительно спектральных и термодинамических характеристик указанных систем. В данной работе выполнены квантовохимические расчеты фононных частот нанослоев и нанотрубок для последующего их использования при вычислении термодинамических свойств наноразмерных систем состава WS_2 .

Таким образом, в качестве объекта исследования был выбран дисульфид вольфрама WS_2 . *Целью* настоящей дипломной работы является теоретическое моделирование фононных спектров и термодинамических характеристик нанослоев и нанотрубок на основе дисульфида вольфрама. Для её достижения требовалось решить следующие *задачи*:

- Выбор базиса для квантовохимических расчетов WS_2 ;
- Оптимизация структуры кристалла WS_2 в выбранном базисе;
- Моделирование структуры свободного слоя WS_2 ;
- Расчет фононных частот и термодинамических характеристик нанослоя WS_2 ;
- Моделирование структуры нанотрубок на основе WS_2 ;
- Расчет фононных частот и термодинамических характеристик нанотрубок на основе WS_2 .

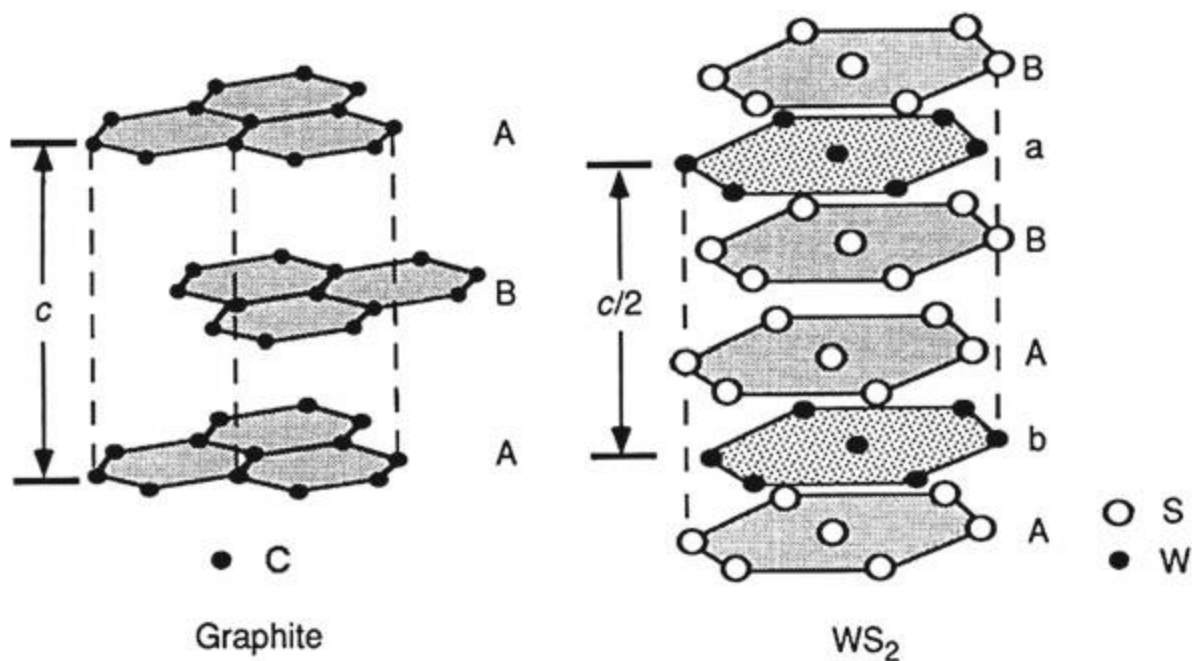


Рисунок 1. Слоистая структура графита и WS₂. Графит образован слоями из атомов углерода, которые связаны между собой внутри одного слоя посредством ароматических связей. Кристалл WS₂ состоит из слоев, каждый из которых представляет собой сэндвич из трех плоскостей состава S-W-S, связанных ковалентными тетраэдрическими связями W-S. Соседние плоскости серы удерживаются вместе слабыми ван-дер-ваальсовыми силами [3].

Дипломная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, методической части, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Литературный обзор содержит описание экспериментальных и теоретических исследований нанослоя и нанотрубок. В методической части изложен метод моделирования нанотрубок.

І. Литературный обзор

1.1. Свойства объемного кристалл WS_2

Дисульфид вольфрама образует темно-серые кристаллы со слоистой структурой. Подобно близкородственному MoS_2 , он часто используется в качестве сухой смазки. Химически он довольно инертен, но подвергается воздействию смеси азотной и плавиковой кислот. При нагревании в кислородсодержащей атмосфере WS_2 превращается в триоксид вольфрама. При нагревании в отсутствие кислорода WS_2 не плавится, а разлагается на вольфрам и серу при $1250\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Материал подвергается расслоению в результате обработки различными реагентами, такими как хлорсульфоновая кислота [5].

Политипическая модификация $2H-WS_2$ имеет гексагональную структуру с пространственной группой $P6_3/mmc$. Примитивная элементарная ячейка (рисунок 2) содержит гексагональные плоскости атомов W, заключенные между двумя гексагональными плоскостями из атомов S. Элементарная ячейка содержит два чередующихся слоя S-W-S, один из которых сдвинут и повернут относительно другого на 180° . Таким образом, структура объемного кристалла WS_2 , в некотором смысле, аналогична структуре графита, и состоит из слоев S-W-S, связанных слабыми взаимодействиями типа Ван-дер-Ваальса. Параметры решетки составляют $a=3.1532\text{ \AA}$ и $c=12.323\text{ \AA}$ [6].

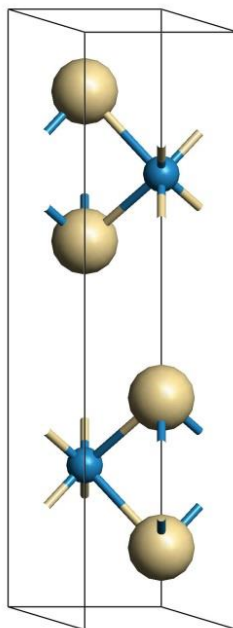


Рисунок 2. Структура элементарной ячейки WS_2 .

1.2. Получение и свойства монослоя WS₂

С момента открытия графена [7,8] двумерные наноструктуры привлекают большое внимание исследователей [9-14]. Графен представляет собой одноплоскостной гексагональный лист из атомов углерода [9]. Двупериодический бесконечный лист графена представляет собой полуметалл, в то время как лента, вырезанная из графена, может проявлять свойства полупроводника или полуметалла в зависимости от структуры краев [10,11]. Графеновые листы обычно получают методом микромеханического расщепления, с помощью которого моно- и многослойные листы извлекают из слоистого графитового материала [8]. В последнее время сообщается об использовании новых химических методов, таких как эпитаксиальный рост на поверхностях SiC, химическое осаждение из паровой фазы на металлических поверхностях и восстановление оксида графита. Последний из указанных методов может быть применен для промышленного производства графена [7-9]. Помимо углеродных наноструктур были синтезированы и исследованы другие неорганические наноматериалы, прежде всего те, которые аналогичны по структуре графену [16]. Одним из первых был синтезирован графеноподобный нанослой WS₂ [17]. Как и в кристалле 2H-WS₂, в монослое каждый атом W координируется с шестью атомами S, а каждый атом S координируется с тремя атомами W, образуя конфигурацию с тригональной призматической координацией.

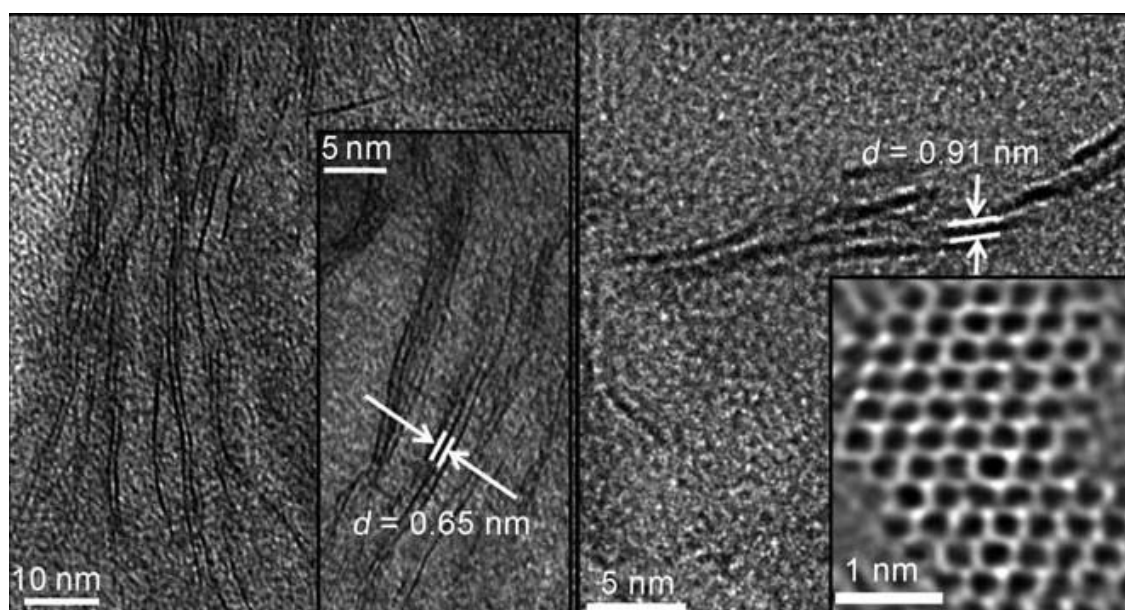


Рисунок 3. Изображения слоев WS₂. Изгибы в слоях возникают из-за дефектов структуры.

На левой части рисунка 3 показан слой дисульфида вольфрама, который был получен из объемного кристалла WS_2 в результате интеркаляции литием с последующим расслоением в воде. В реакции между интеркалированным литием в WS_2 и водой образуется гидроксид лития и газообразный водород, из-за которого происходит расслоение сульфидных слоев и потеря периодичности вдоль оси c . На второй части рисунка 3 показан слой, который был получен в результате обработки вольфрамовой кислоты избытком тиомочевины в атмосфере N_2 при 773 К.

Для изучения влияния квантовой локализации на электронные свойства нанослоев WS_2 данные системы были синтезированы химическими методами [18, 30-31] и экспериментально исследованы методами фотоэлектронной и оптической спектроскопии [22, 26-29, 32]. Теоретические исследования моно- и многослойных моделей были выполнены в рамках методов теории функционала плотности (DFT) [17, 19-25, 33-41].

Слоевая группа $DG78 (P-6m2)$ является группой симметрии монослоя WS_2 [42]. Многослойные структуры с четным числом слоев S-W-S относятся к слоевой группе $DG72 (P-3m1)$ с инверсионной симметрией. Многослойные структуры с нечетным числом слоев S-W-S относятся к слоевой группе $DG78 (P-6m2)$ без инверсионной симметрии. Соответствующая зона Бриллюэна, в обоих случаях, является гексагональной.

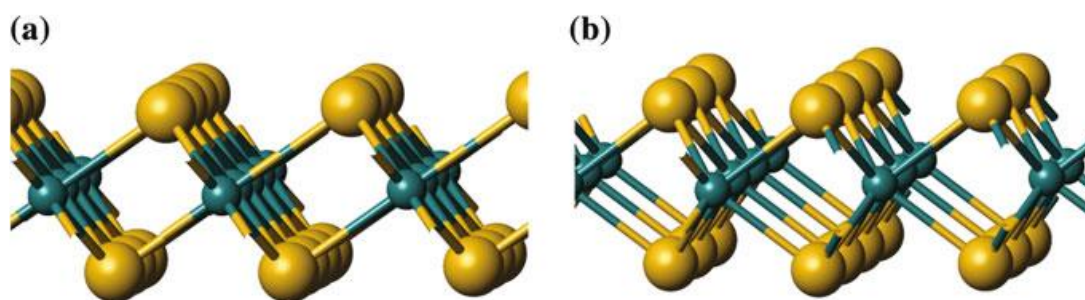


Рисунок 4. Гексагональные слои с октаэдрической (а) и тригональной призматической (b) координацией атомов металла. Маленькие темные сферы – атомы металла, большие желтые сферы - атомы серы

В отличие от полуметаллической природы графена, слои WS_2 [22] имеют ненулевые запрещенные зоны и относятся к полупроводникам. Поэтому они могут служить важным дополнением для графена в области применения полупроводниковых материалов.

В недавней работе Zou и др. [43] исследовали дислокации и межзеренные границы в одиночных слоях WS_2 . Их моделирование показало, что ядра дислокаций в WS_2 образуют вогнутые многогранники. Линейные участки этих дислокаций затем образуют межзеренные границы между взаимно наклоненными кристаллическими доменами. Наличие межзеренных границ порождает вакантные электронные состояния внутри запрещенной зоны WS_2 , которые могут служить акцепторами электронов.

Зависимость электронных свойств слоистых структур WS_2 от толщины слоев в различных системах изучалась в работе [24]. Объемные, а также одно- и многослойные структуры были исследованы теоретически в рамках DFT с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE и PBE0 и приближения, в котором кристаллические одноэлектронные функции представляются как линейные комбинации атомных орбиталей (LCAO). На рисунке 5 показана зонная структура WS_2 , рассчитанная с использованием функционала PBE0 для систем различной протяженности (толщины) от объемного кристалла до монослоя. Видно, что с уменьшением числа слоев, ширина непрямой запрещенной зоны увеличивается и становится максимальной в монослое, таким образом, что материал переходит в 2D полупроводник с прямой запрещенной зоной. В то же время, расстояние между уровнями в точке К остается почти неизменным (независимо от толщины слоя) и близко к значению оптического перехода в точке К для объемного кристалла.

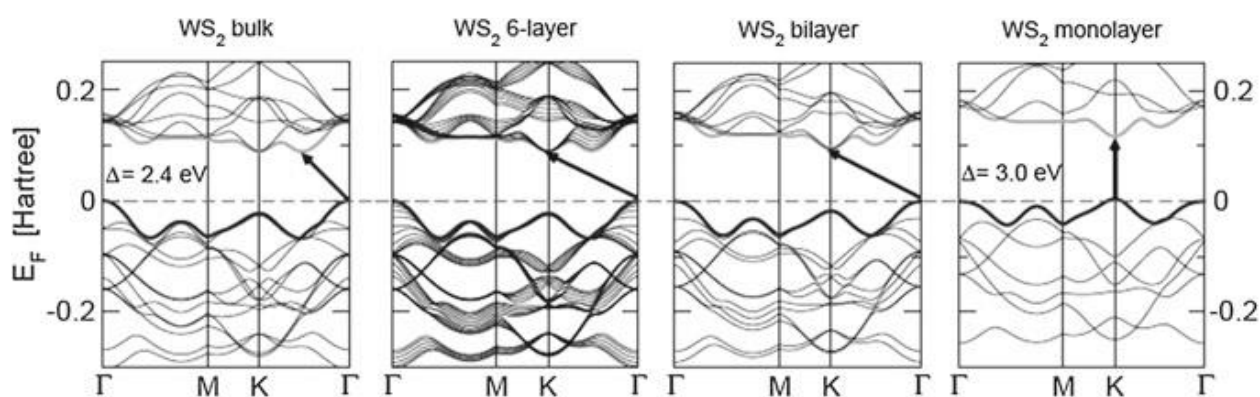


Рисунок 5. Зонная структура объемного кристалла WS_2 , его моно- и полислоев.

Горизонтальные пунктирные линии указывают уровень Ферми. Стрелками обозначена запрещенная зона (прямая или непрямая) для указанных систем [24].

1.3. Получение, структура и свойства нанотрубок на основе WS_2

Аналогично углероду, наночастицы различных неорганических слоистых материалов, таких как WS_2 , могут образовывать фуллереноподобные и

нанотрубчатые формы. В 1992 и 1993 гг. Tenne показал, что слоистые дихалькогениды переходных металлов, в частности WS_2 , легко образуют неорганические нанотрубки и фуллереноподобные наночастицы [44]. Начиная с работ Tenne, слоистые дихалькогениды переходных металлов интенсивно изучались экспериментально и теоретически в течение последних 25-ти лет [45-57].

В работе A. Margolin и др. [46] были успешно синтезированы нанотрубки состава WS_2 в результате газозависимых реакций различных хлоридов и оксихлоридов вольфрама с сероводородом H_2S . (Рисунок 6)

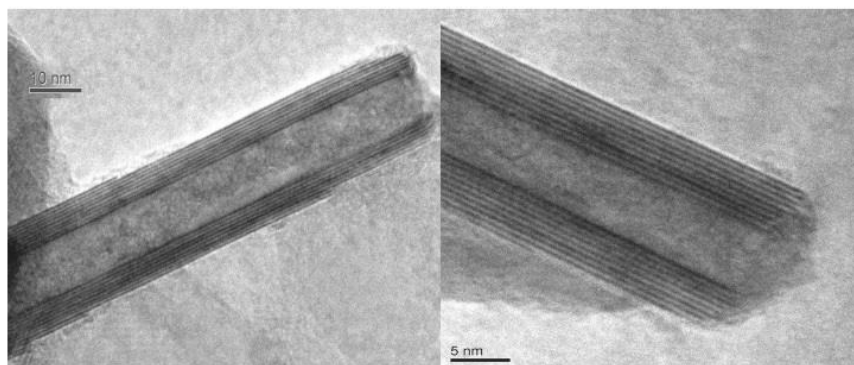


Рисунок 6. ПЭМ (Просвечивающая электронная микроскопия) микроснимки нанотрубок WS_2 , полученных в реакции между WCl_5 и H_2S [46].

В исследовании Volker Brüser и др. [55] были получены одно- или трехстенные нанотрубки с диаметром 3-7 нм и длиной 20-100 нм в результате интенсивного плазменного облучения различных материалов на основе WS_2 . В качестве материалов-мишеней были выбраны плоские кристаллы, квази-сферические наночастицы и многослойные (состоящие из 20-30 слоев) нанотрубки WS_2 . (Рисунок 7)

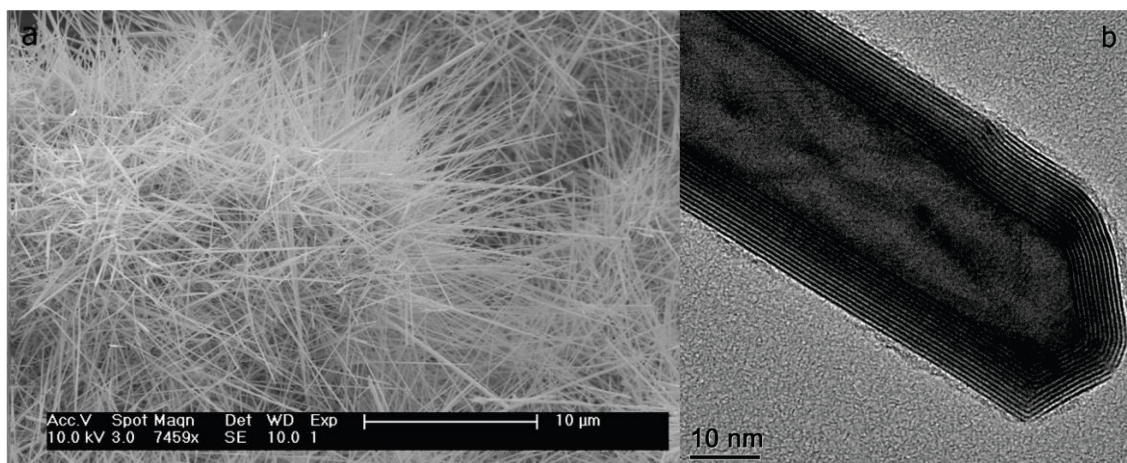


Рисунок 7. (а) РЭМ (Растровая (сканирующая) электронная микроскопия) и (b) ПЭМ микрофотографии нативной многослойной нанотрубки WS_2 [55].

Группа ученых во главе с Ch. Li [56] синтезировала нанотрубки WS_2 методом термического разложения с использованием подложки на основе Al_2O_3 . РЭМ-изображения показывают, что продукт состоит из длинных и довольно однородных нанотрубок WS_2 диаметром около 100 нм, которые вертикально выровнены по отношению к подложке, как показано на рисунке 8.

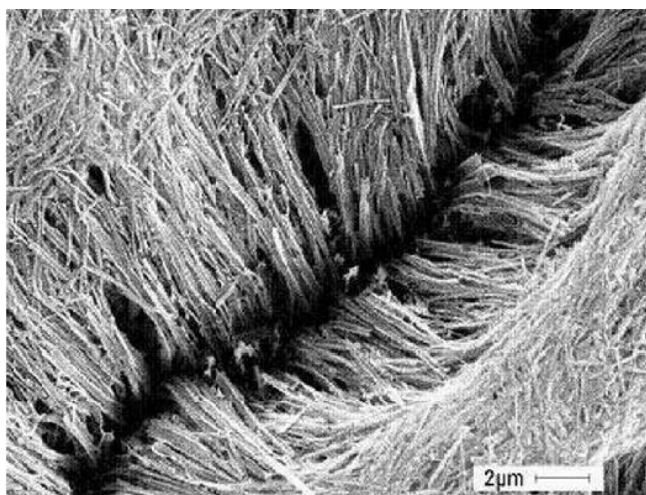


Рисунок 8. РЭМ изображение синтезированных [56] нанотрубок WS_2 .

Свойства симметрии нанотрубок на основе дихалькогенидов переходных металлов изучались в работе [43] с использованием теории однопериодических групп.

Сравнение электронных свойств объемного кристалла, монослоя и нанотрубок дисульфида вольфрама было выполнено в работе [25] с использованием неэмпирических квантовохимических расчетов в рамках DFT (PBE, LCAO). На

рисунке 9 показаны атомные структуры, полученные для слоистых и трубчатых структур WS_2 . Расчеты объемного кристалла, монослоя и нанотрубок проводились с использованием 3D, 2D и 1D периодических граничных условий, соответственно, как это реализовано в программе CRYSTAL09 [65].

Расчеты [25] проводились для нанотрубок $(n, 0)$ «зигзаг» и (n, n) «кресло» в зависимости от n . Диаметры нанотрубок (d) варьировались от 12,4 Å до 24,9 Å для нанотрубок типа «зигзаг» и от 19,2 Å до 42,3 Å для нанотрубок типа «кресло», что соответствует индексу $n = 11-24$. Структура нанотрубок сравнивалась со структурой объемного кристалла и нанослоя. Период a нанотрубок наиболее заметно изменяется при сворачивании трубок типа «зигзаг» небольшого диаметра, уменьшаясь по сравнению с параметром $a\sqrt{3}$ исходного монослоя на 0.1–0.2 Å, но при увеличении диаметра трубок он увеличивается, достигая указанного выше значения для монослоя. Нанотрубки типа «зигзаг» характеризуются более длинными связями между атомами W-S (большими на 0.3 Å в зависимости от диаметра трубки), чем нанотрубки типа «кресло». Оптимизированные длины связей W-S в нанотрубке несколько отличаются от длины этих связей в нанослое.

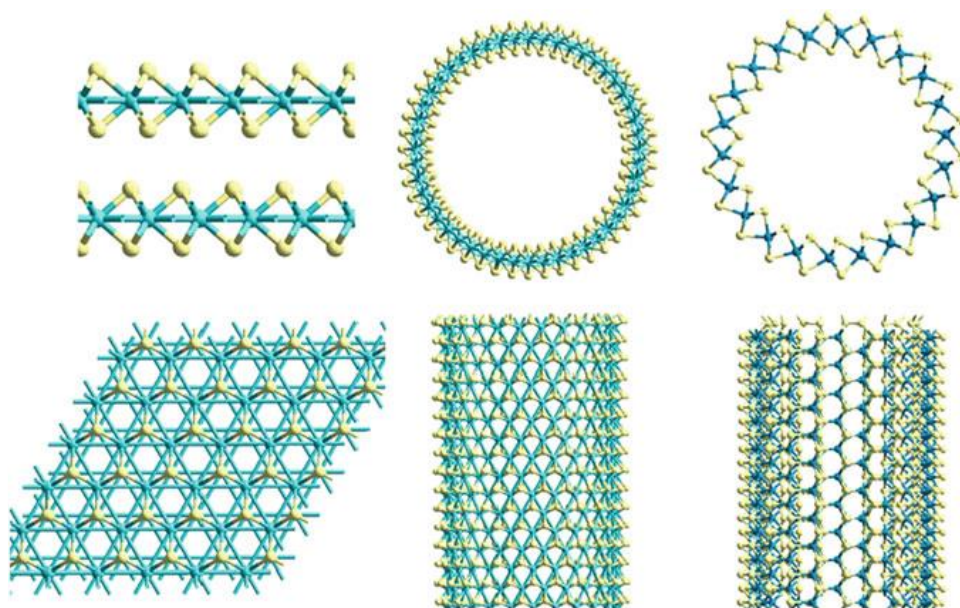


Рисунок 9. Атомные структуры слоистого (слева) и трубчатого (по центру – «зигзаг» и справа – «кресло») дисульфида вольфрама. Сечение (сверху), вид сверху на гексагональные листы и вид сбоку на нанотрубки (внизу) [25].

Сворачивание монослоя WS_2 в нанотрубку изменяет заряды на атомах q (вычисленные по Малликену) в заметной степени для нанотрубок с малым диаметром.

Как правило, нанотрубки обоих типов имеют одинаковые значения q при одинаковом диаметре. Заряд атомов металла становится менее положительным при увеличении диаметра трубки. Для самых малых трубок эти значения ближе к зарядам в объемной фазе кристалла, а для d более 15 Å они приближаются к зарядам монослоя. Атомные заряды принимают постоянные значения при диаметрах около 25 Å. Найдено [25], что структура нанотрубок из дисульфида вольфрама отклоняется от структуры кристаллических слоев гораздо больше, чем структура нанотрубок из дисульфида молибдена.

Электронные и оптические свойства WS_2 зависят от характера d орбиталей W, которые вносят доминирующий вклад в зону проводимости. Спроектированные DOS (PDOS) объемного кристалла WS_2 показывают, что p -состояния атомов серы гибридизируются с d -состояниями атомов переходного металла в верхней части валентной зоны и нижней части зоны проводимости. В основных состояниях доминируют s -орбитали атома серы. PDOS трубчатых структур существенно не изменяется по сравнению с таковыми в слоистых формах.

Как следует из результатов расчетов [25], зонная структура нанотрубок типа «зигзаг» напоминает зонную структуру соответствующих одностенных углеродных нанотрубок. Однако, в отличие от одностенных углеродных нанотрубок, все WS_2 -нанотрубки являются полупроводниками. В то время как зонная структура нанотрубок с хиральностью $(n, 0)$ похожа на структуру зон монослоя и имеет прямую запрещенную зону, зонная структура нанотрубок с хиральностью (n, n) более напоминает таковую для объемного кристалла, особенно при больших диаметрах трубок. При заданном диаметре трубки значения ширины запрещенной зоны нанотрубок типа «зигзаг» больше, чем у нанотрубок типа «кресло». Эти значения, в отличие от одностенных углеродных нанотрубок, увеличиваются с увеличением диаметра трубки, начиная со значений, близких к значениям для объемных систем (при малых d) и приближаясь к значениям для монослоя (при больших d).

В расчетах методом DFTB [59] электронных свойств и оптических спектров одностенных нанотрубок на основе WS_2 использовалась полная симметрия соответствующих однопериодических групп, что позволило рассчитать тензор оптической проводимости и поляризацию оптического поглощения в зависимости от диаметра и хирального угла нанотрубок, включая трубки большого диаметра и

высокохиральные трубки. Расчеты [59] указывают на наличие красного смещения пиков поглощения при увеличении диаметра трубок. Кроме того, установлено, что искривление поверхности вызывает сильную зависимость спектров поглощения от хирального угла.

Проблема устойчивости неорганических нанотрубок MX_2 типа «зигзаг» $(n, 0)$ и «кресло» (n, n) была изучена в работе [60], в которой был разработан метод расчета кулоновского вклада в энергию сворачивания неорганических нанотрубок, состоящих из противоположно заряженных коаксиальных атомных цилиндров (X-M-X). Этот метод позволяет описать различия в устойчивости неорганических нанотрубок в зависимости от ионности химической связи и атомной структуры системы. Численные оценки, выполненные в работе [60], показывают, что устойчивость неорганических нанотрубок, как правило, уменьшается с увеличением ионности межатомных связей. Предлагаемый метод может быть использован для расчета кулоновского вклада в энергию сворачивания и оценки стабильности неорганических наноструктур с иной морфологией, например, фуллереноподобных молекул и т.д. В работе [61] показано, что среди сульфидных нанотрубок, наиболее неустойчивыми являются трубки с октаэдрической координацией атомов металлов (TiS_2 , ZrS_2 , HfS_2) и наиболее устойчивыми являются трубки с тригонально-призматической координацией атомов металлов (MoS_2 , WS_2). Нанотрубки, основанные на ионных слоистых соединениях (дихлоридах металлов), менее стабильны, чем дисульфидные нанотрубки.

II. Методическая часть

2.1. Методика квантовохимических расчетов

Расчеты проводились в рамках DFT с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала HSE06 [62] и программы CRYSTAL14 [63]. Для учета межслоевого взаимодействия Ван-дер-Ваальса в объемном кристалле WS₂ была использована полуэмпирическая поправка Grimme [64]. Одноэлектронные функции Блоха выражались через линейные комбинации атомных гауссовых орбиталей [65-67]. Взаимодействие остовных электронов с валентными и субвалентными электронами в W описывалось посредством псевдопотенциалов CRENL [66-67] с малыми остовами. Более подробную информацию об использованном в работе базисе можно найти в Приложении. Для генерации k-точек в зоне Бриллюэна использовался метод Монкхорста-Пака (Monkhorst-Pack) [68]. Для гексагональной объемной фазы генерировалась k-сетка размерностью 18 × 18 × 5. В случае других рассчитанных систем число точек вдоль каждого периодического направления масштабировалось обратно пропорционально соответствующему параметру прямой решетки. Были применены строгие критерии точности (10⁻⁸, 10⁻⁸, 10⁻⁸, 10⁻⁸, 10⁻¹⁶ [63]) при расчете сумм кулоновских и обменных интегралов [63]. Уравнения Кона-Шэма решались итерационно до самосогласования по полной энергии в пределах 3×10⁻⁹ эВ.

Постоянные решетки и позиции атомов были полностью оптимизированы до уменьшения всех сил, действующих на атомы, ниже значения 0.003 а.е. Фононные частоты были рассчитаны в гармоническом приближении прямым методом [69, 70]. В этом методе фононные частоты вычисляются на основе сил, обусловленных смещениями атомов из положений равновесия в соответствующей расширенной ячейке. Полученные фононные частоты использовались для оценки термодинамических свойств нанослоев и нанотрубок. Для определения колебательных вкладов в термодинамические функции применены известные выражения для статистических сумм в гармоническом приближении [71].

III. Обсуждение результатов

3.1. Сравнение результатов расчета свойств объемного кристалла WS₂ с экспериментальными данными

На первом этапе нашего исследования мы рассчитали свойства объемного кристалла WS₂ с гексагональной структурой. После оптимизации геометрии были рассчитаны энергия атомизации, ширина запрещенной зоны. Полученные результаты вместе с доступными экспериментальными значениями приведены в таблице 1. Можно видеть, что отклонение вычислительных параметров решетки от экспериментальных значений в основном составляет 0.5%. Поправка Гримме лучше передает энергию атомизации, но завышает параметр решетки c (вдоль оси z) и значение ширины запрещенной зоны.

Таблица 1. Свойства объемного кристалла WS₂ (в скобках указаны экспериментальные значения).

Объемный кристалл	HSE06	HSE06GRM
a , Å	3.160	3.157 (3.153)
c , Å	12.437	12.530 (12.323)
E_{atm} , эВ	16.3	16.9(17.3)
E_g , эВ	1.58	1.63 (1.35)

В таблице 2 сравниваются расчетные и экспериментальные частоты фононов объемного кристалла WS₂. Можно видеть, что отклонение частот от экспериментальных значений небольшое. Поправка Гримме лучше воспроизводит значения в высокочастотной области.

На рисунке 10 представлена зонная структура и плотность состояний объемного кристалла. Спроектированная DOS объемного кристалла WS₂ показывает, что p -состояния атомов серы гибридизируются с d -состояниями атомов переходного металла в верхней части валентной зоны и нижней части зоны проводимости.

Таблица 2. Частоты объемного кристалла WS₂.

Моды		Частоты (см ⁻¹)			Неприводимые представления	Raman
		В этой работе		Эксперимент		
		HSE06	HSE06GRM			
1-	1	0.0	0.0		A2u	I
2-	3	0.0	0.0		E1u	I
4-	5	26.3	24.7	27.4	E2g	A
6-	6	42.5	45.2		B1g	I
7-	8	317	315		E2u	I
9-	10	320	317	306	E1g	A
11-	12	385	381		E1u	I
13-	14	386	382	356	E2g	A
15-	15	452	442		B2u	I
16-	16	457	450	421	A1g	A
17-	17	469	468		A2u	I
18-	18	475	475		B1g	I

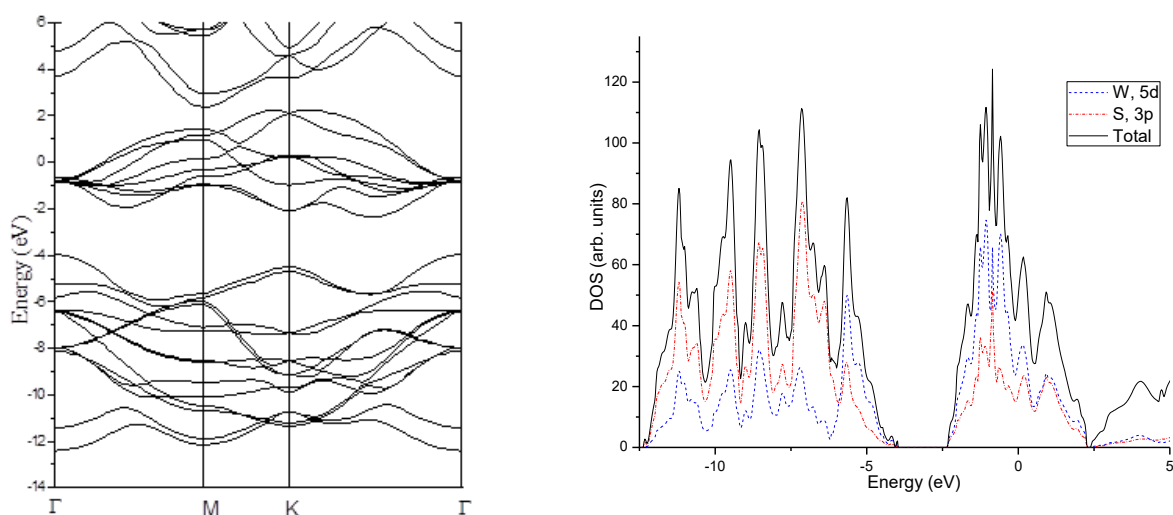


Рисунок 10. Зонная структура и плотность электронных состояний объемного кристалла WS₂.

3.2. Структура и фононные спектры монослоя WS₂

На втором этапе нашего исследования мы выполнили моделирование монослоя дисульфида вольфрама (рисунок 11).

После оптимизации мы рассчитали энергию образования и поверхностную энергию по следующим формулам:

$$E_{form} = \frac{E_{slab}}{n_{slab}} - \frac{E_{bulk}}{n_{bulk}}, \quad (1)$$

где E_{slab} , n_{slab} и E_{bulk} , n_{bulk} – это полная энергия и количество формульных единиц в элементарной ячейке слоя и кристалла, соответственно.

$$E_{surf} = \frac{\left(E_{slab} - \frac{n_{slab} * E_{bulk}}{n_{bulk}}\right)}{2 * S_{slab}}, \quad (2)$$

где E_{bulk} и n_{bulk} относятся к исходной объемной фазе, а S_{slab} – площадь поверхности оптимизированной элементарной ячейки слоя.

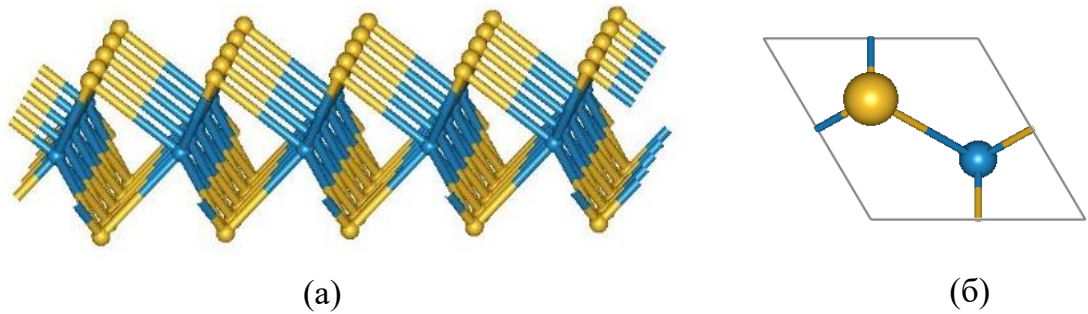


Рисунок 11. Оптимизированная структура свободного монослоя WS_2 , вырезанного из гексагональной ($P6_3/mmc$) фазы и параллельно плоскости (001). Вид с боку (а) и сверху (б), большие сферы - атомы S, маленькие сферы - атомы W.

Параметр решетки a для монослоя составил 3.161 \AA , а ширина запрещенной зоны 2.53 эВ как с поправкой Гримме, так и без нее. Энергия образования монослоя с поправкой Гримме $22.6 \text{ кДж*моль}^{-1}$, а без поправки – $9.5 \text{ кДж*моль}^{-1}$. Поверхностная энергия в монослое с поправкой Гримме равна 0.19 Дж*м^{-2} , а без поправки Гримме равна 0.05 Дж*м^{-2} . Таким образом, дисперсионное взаимодействие, передаваемое поправкой Гримме, существенно увеличивает энергию образования монослоя из-за уменьшения полной энергии объемного кристалла.

В этой работе мы вычислили фононные частоты слоя в Γ -точке и некоторых других точках высокой симметрии, соответствующей 2D зоны Бриллюэна (таблица 3). Во всех случаях мы не нашли мнимых частот. Отсюда можно сделать вывод, что обсуждаемый монослой локально (колебательно) устойчив. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными о стабильности свободного трехплоскостного монослоя.

Таблица 3. Частоты свободного слоя WS₂ в точке Г ЗБ.

Моды		Частоты (см ⁻¹)			Неприводимые представления	Raman
		В этой работе		Эксперимент		
		HSE06	HSE06GRM			
1-	1	0.0	0.0		A''	I
2-	3	0.0	0.0	0	E'	A
4-	5	311	311	298	E''	A
6-	7	377	378	357	E'	A
8-	8	441	442	419	A'	A
9-	9	464	467		A''	I

На рисунке 12 представлена зонная структура и плотность состояний 3-х плоскостного слоя дисульфида вольфрама. Верхний энергетический уровень валентной зоны и нижние четыре уровня зоны проводимости образованы, в основном, 5*d*-состояниями W. В остальных уровнях валентной зоны преобладает вклад 3*p*-состояний серы. Из литературы [24] известно, что уменьшение количества слоев до монослоя в материале приводит к синему сдвигу в характеристиках поглощения и смещению ширины запрещенной зоны в область видимого света. Поэтому эти материалы могут быть интересны в оптоэлектронике и при расщеплении воды для создания водородного топлива.

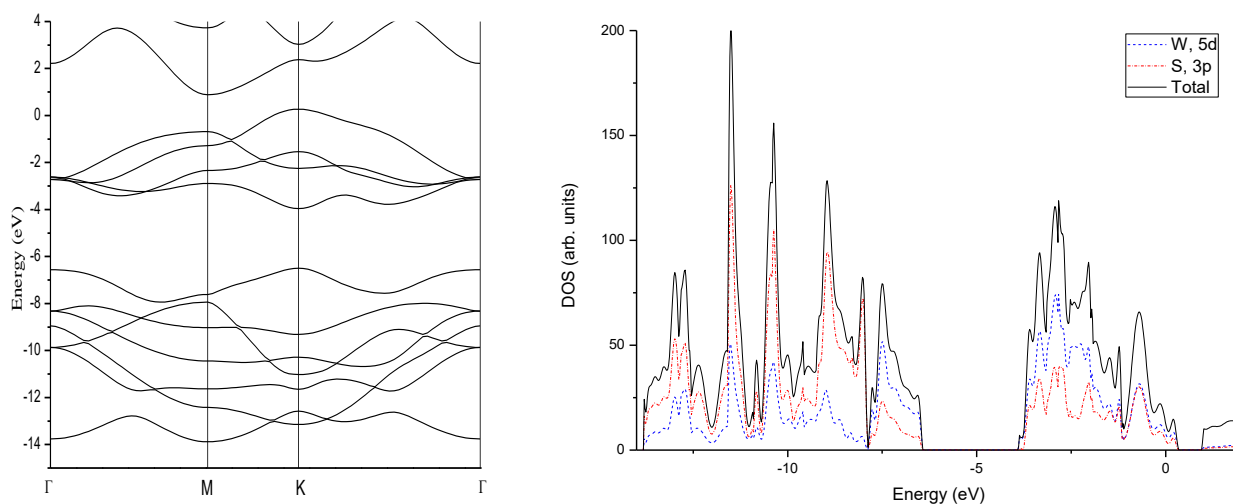


Рисунок 12. Зонная структура и плотность электронных состояний 3-х плоскостного слоя WS₂.

На рисунке 13 показана дисперсия частот для монослоя дисульфида вольфрама. Большая атомная масса вольфрама приводит к большему разбросу частот между низко-

и высокочастотными модами (110 см^{-1}), так как верхняя акустическая ветвь сдвигается вниз.

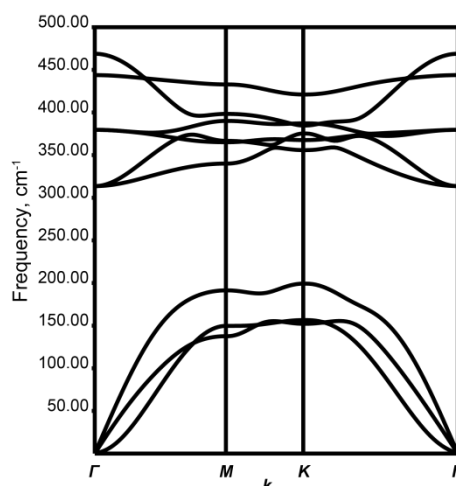


Рисунок 13. Дисперсия фононных частот для свободного слоя WS_2 .

3.3. Устойчивость нанотрубок на основе WS_2

Для генерации нанотрубок мы выбрали монослой, вырезанный из гексагональной ($P6_3/mmc$) фазы и параллельно плоскости (001). Примеры рассмотренных нанотрубок приведены на рисунке 14.

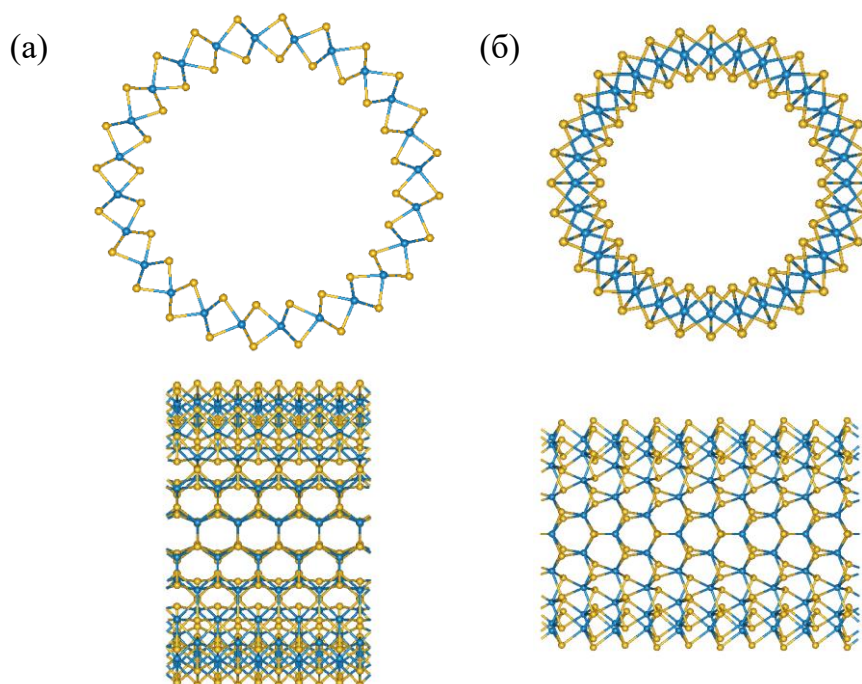


Рисунок 14. Вид поперечного сечения и вид сбоку на WS_2 -нанотрубки, свернутые из гексагонального слоя с хиральностью (12, 12) (а) и (16, 0) (б).

В таблице 4 мы сравниваем структурные и энергетические свойства нанотрубок на основе WS_2 . Энергия образования нанотрубок может быть рассчитана с помощью

уравнения (1), с использованием значения полной энергии E_{NT} и количества формульных единиц n_{NT} для нанотрубки. В качестве стандартного состояния (т.е. состояния с нулевой энергией) для нанотрубок использовалась объемная гексагональная фаза, как это было принято для монослоя. Энергия сворачивания была рассчитана по формуле:

$$E_{str} = \frac{E_{NT}}{n_{NT}} - \frac{E_{bulk}}{n_{bulk}}, \quad (3)$$

Эта величина может быть интерпретирована как энергия образования нанотрубок из родительского слоя.

Таблица 4. Свойства нанотрубок на основе WS₂.

Хиральность	Число формульных единиц	D (Å)	E_{form} (кДж/моль)	E_{str} (кДж/моль)	E_{gap} (эВ)
(6, 6)	12	11.39	168.0	145.5	-0.8
(8, 8)	16	14.70	109.0	86.4	-1.3
(10, 10)	20	18.07	79.4	56.8	-1.6
(12, 12)	24	21.47	62.9	40.3	-1.9
(16, 16)	32	28.32	45.9	23.4	-2.1
(20, 20)	40	35.21	37.9	15.3	-2.3
(8, 0)	16	9.55	243.4	220.8	-0.6
(10, 0)	20	11.37	174.7	152.2	-0.9
(12, 0)	24	13.23	133.7	111.2	-1.1
(16, 0)	32	17.02	87.8	65.2	-1.6
(20, 0)	40	20.89	65.1	42.6	-1.9
(28, 0)	56	28.76	44.9	22.4	-2.2
(36, 0)	72	36.69	36.3	13.8	-2.3

На рисунке 15 показана зависимость энергии образования нанотрубок с хиральностями $(n, 0)$ и (n, n) от диаметра. Видно, что с увеличением диаметра энергия образования уменьшается.

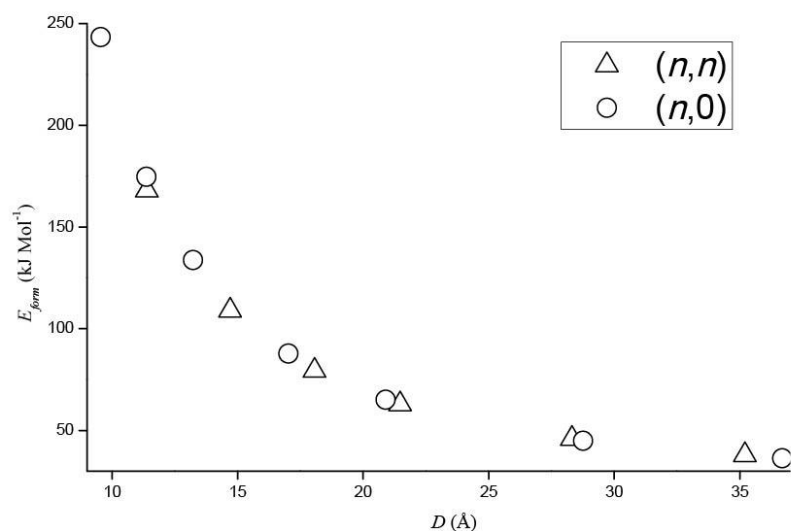


Рисунок 15. Зависимость энергии образования нанотрубок от диаметра.

На рисунке 16 показана зависимость энергии сворачивания нанотрубок с хиральностями $(n, 0)$ и (n, n) от диаметра. Видно, что с увеличением диаметра энергии сворачивания убывают с ростом их диаметра обратно пропорционально квадрату его величины, что полностью согласуется с результатами предыдущих исследований [48]. При малых диаметрах, значения энергий сворачивания, рассчитанные в данной работе, несколько отличаются от значений энергий в работе [25], но при больших диаметрах они близки. При фиксированном значении диаметра, сворачивание нанотрубок типа «кресло» является чуть более выгодным, чем нанотрубок типа «зигзаг».

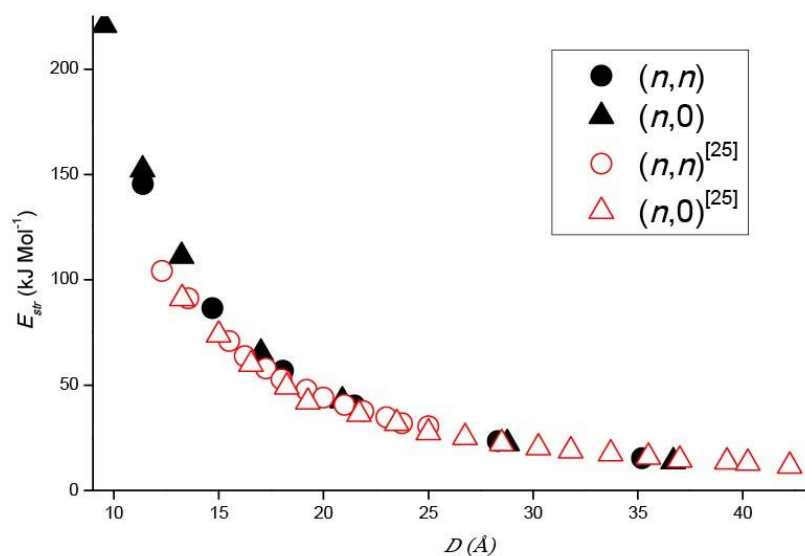
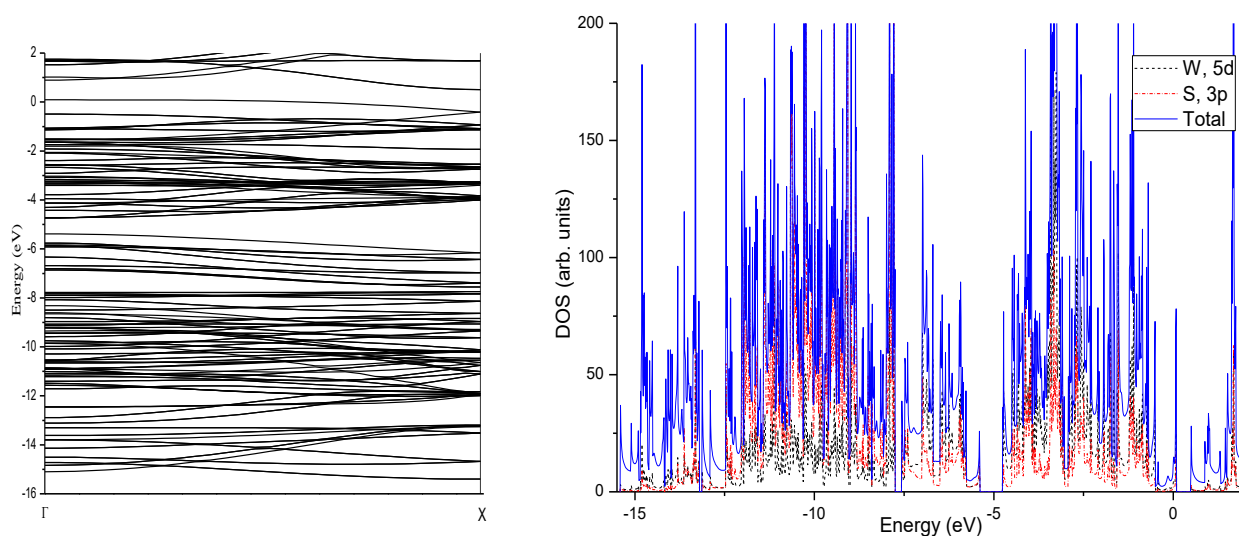


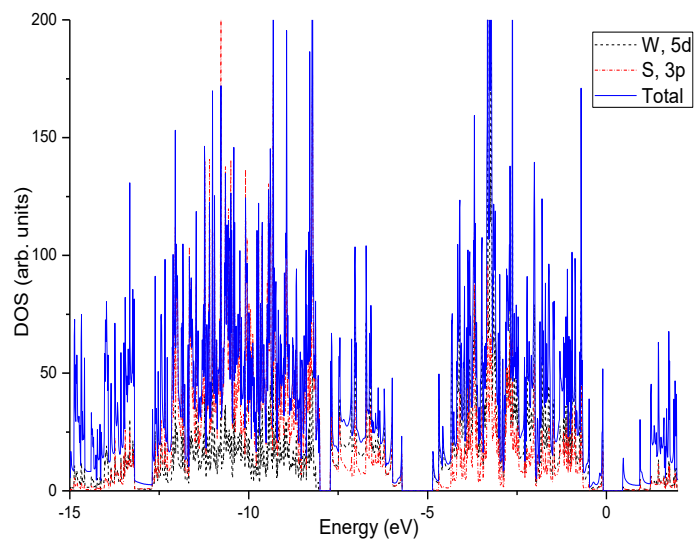
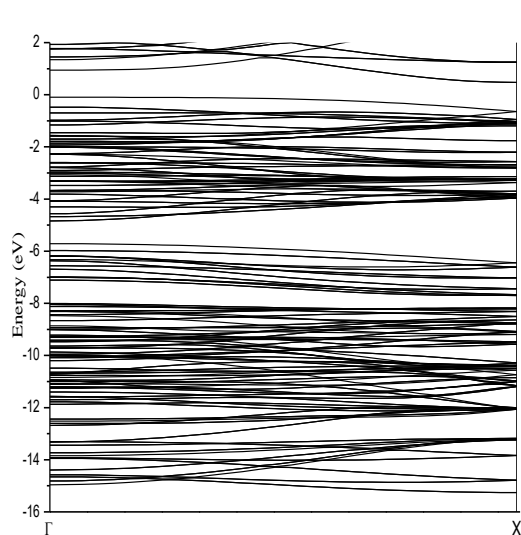
Рисунок 16. Зависимость энергии сворачивания нанотрубок от диаметра.

На рисунке 17 показана зонная структура и плотность состояний нанотрубок типа «зигзаг» и «кресло». Зонная структура нанотрубок с хиральностью $(n, 0)$ похожа на структуру зон монослоя и имеет прямую запрещенную зону, зонная структура нанотрубок с хиральностью (n, n) более напоминает таковую для объемного кристалла, особенно при больших диаметрах трубок. При заданном диаметре трубки, значения ширины запрещенной зоны нанотрубок типа «зигзаг» и «кресло» почти совпадают. Значения ширины запрещенной зоны увеличиваются с увеличением диаметра трубки, начиная со значений, близких к значениям для объемных систем (при малых d) и приближаясь к значениям для монослоя (при больших d). DOS нанотрубок существенно не изменяется при их сворачивании. Для нанотрубок типа «кресло» последний выраженный пик в валентной зоне, который, в основном, образован $5d$ -состояниями W, отличается от такого же пика в нанотрубках типа «зигзаг». Для нанотрубок с малым диаметром, $5d$ -пик в валентной зоне выражен слабее, чем у нанотрубок с большим диаметром.

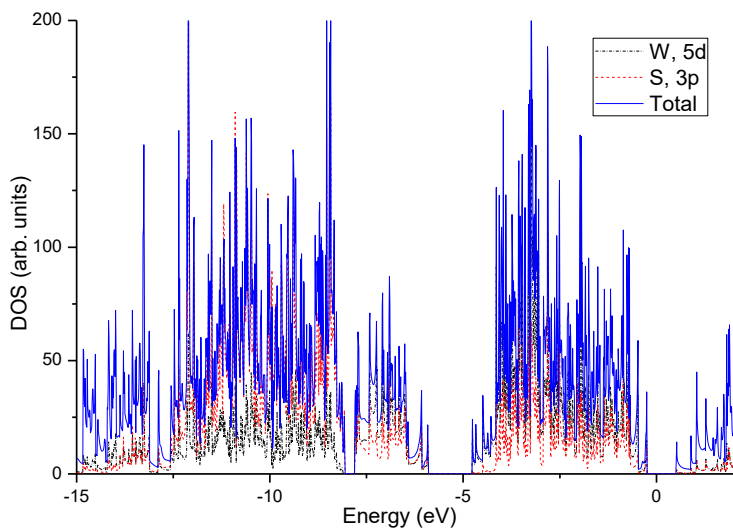
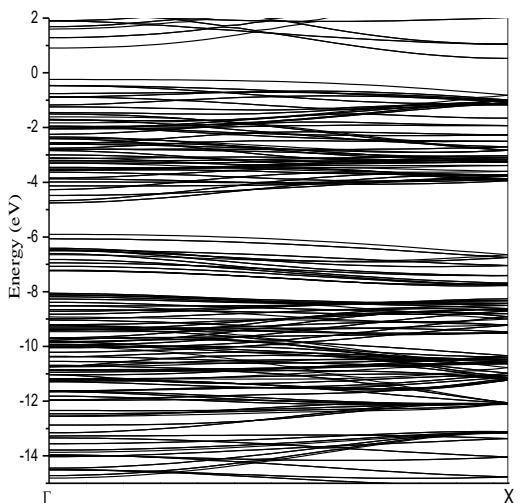
Нанотрубка (8,0)



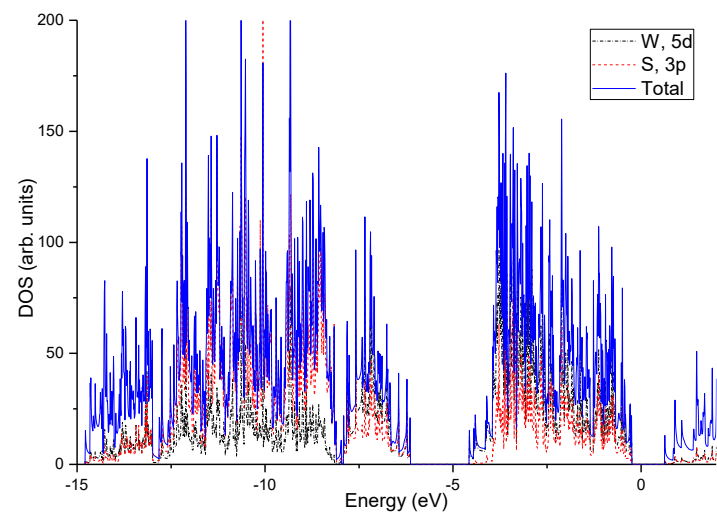
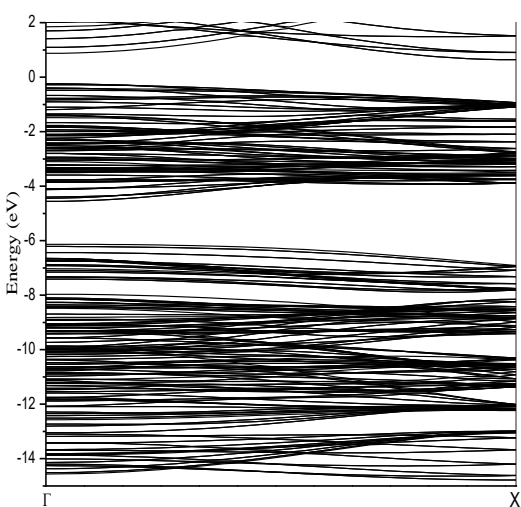
Нанотрубка (10,0)



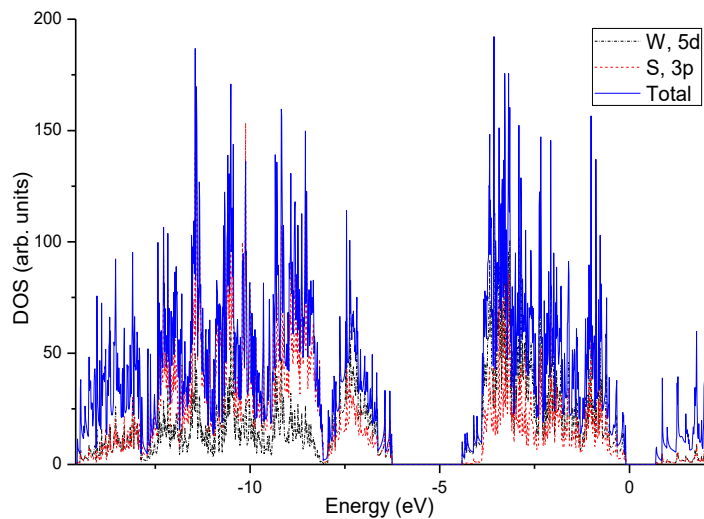
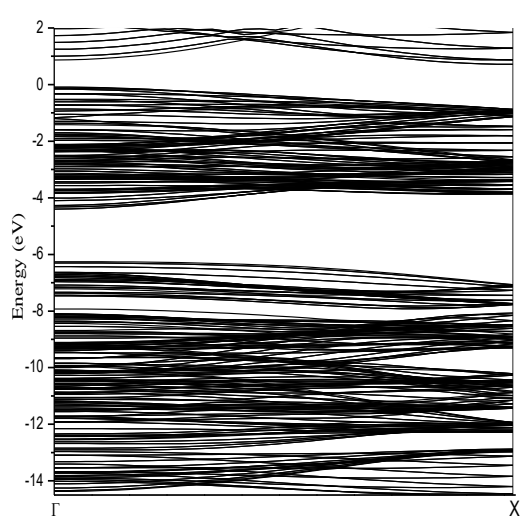
Нанотрубка (12,0)



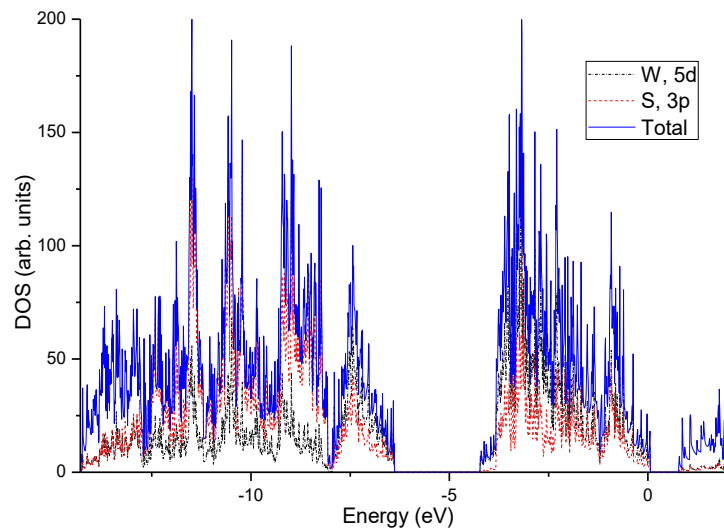
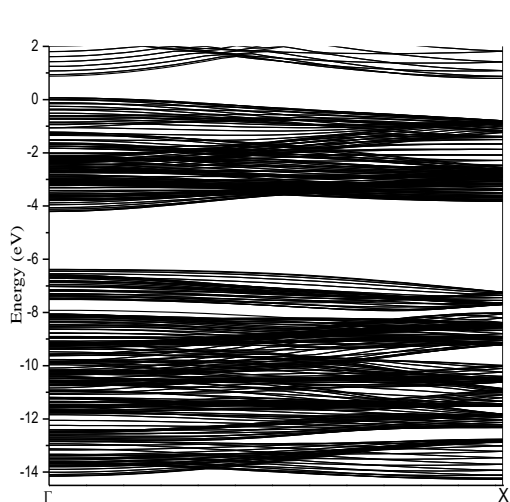
Нанотрубка (16,0)



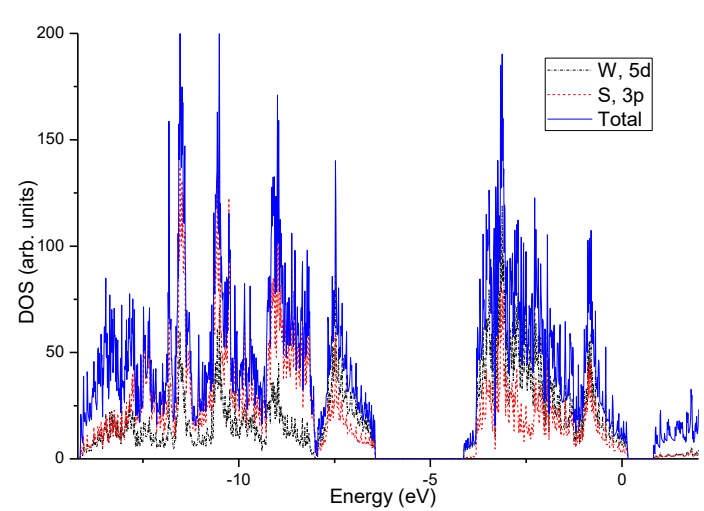
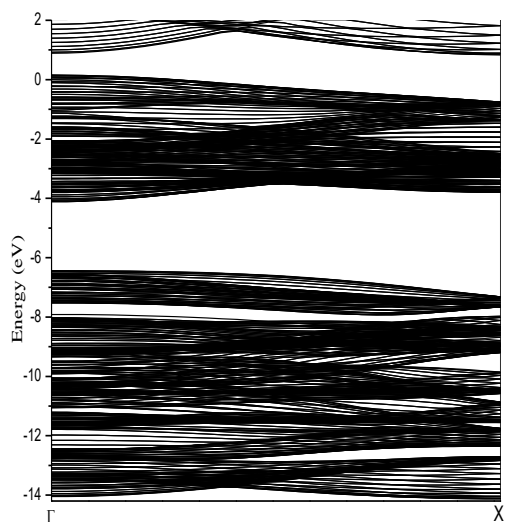
Нанотрубка (20,0)



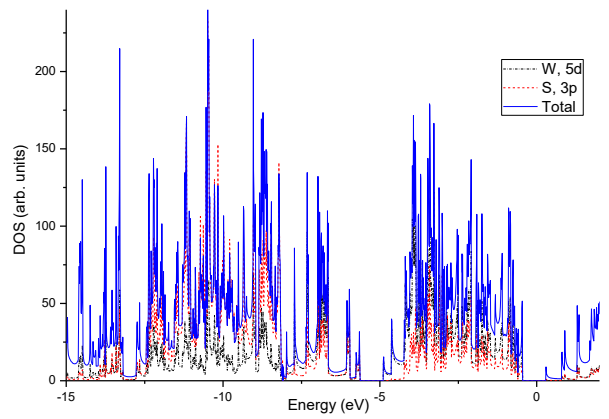
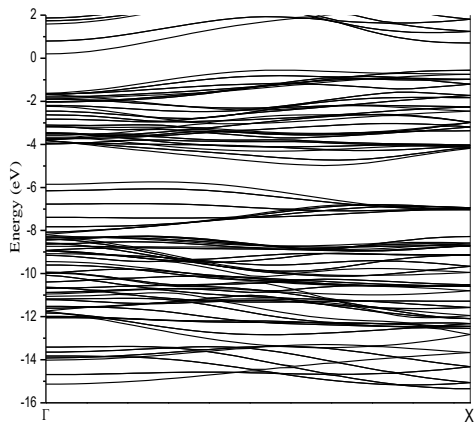
Нанотрубка (28,0)



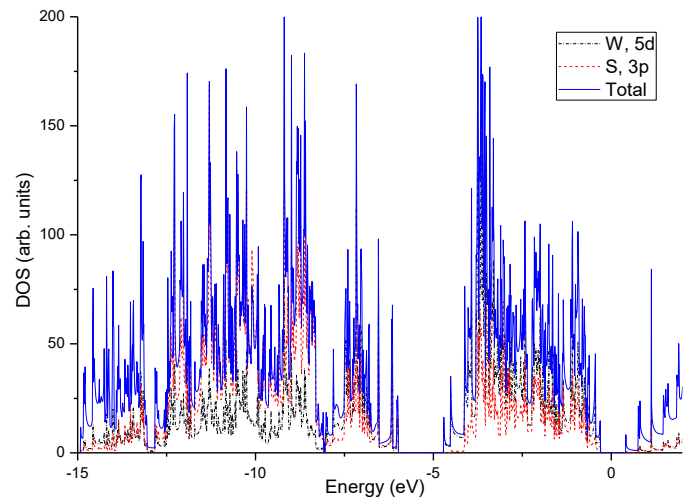
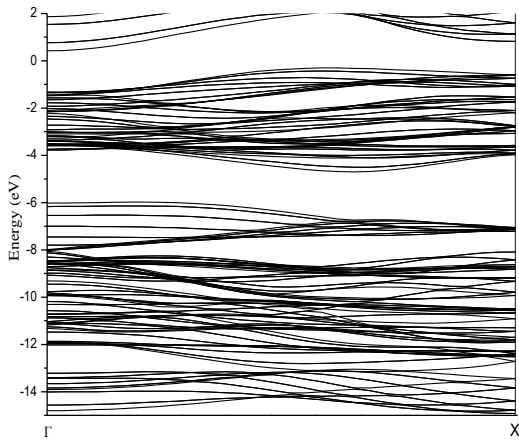
Нанотрубка (36,0)



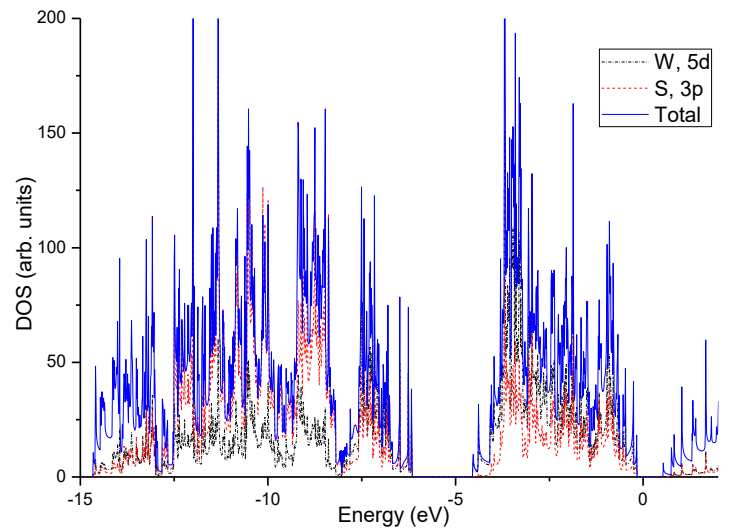
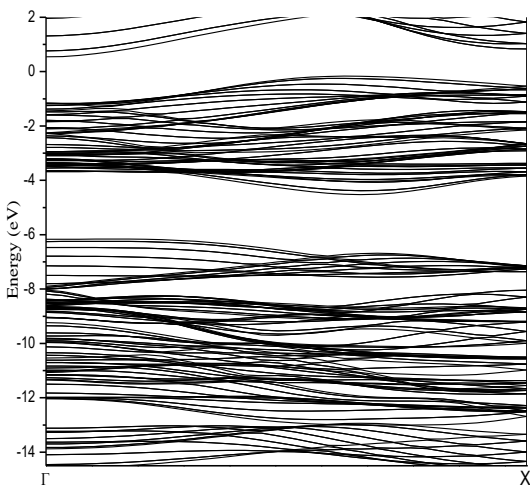
Нанотрубка (6,6)



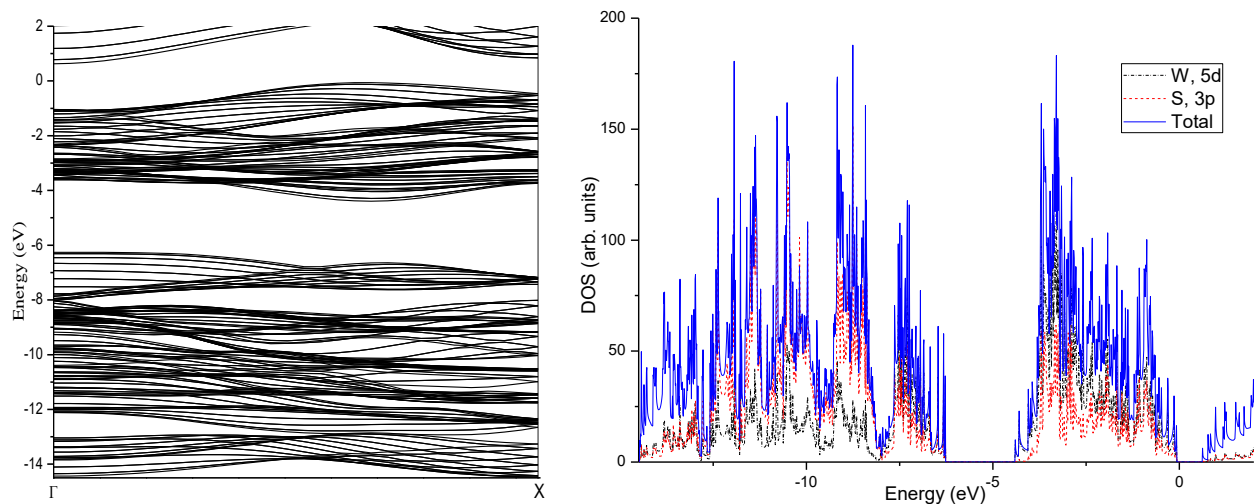
Нанотрубка (8,8)



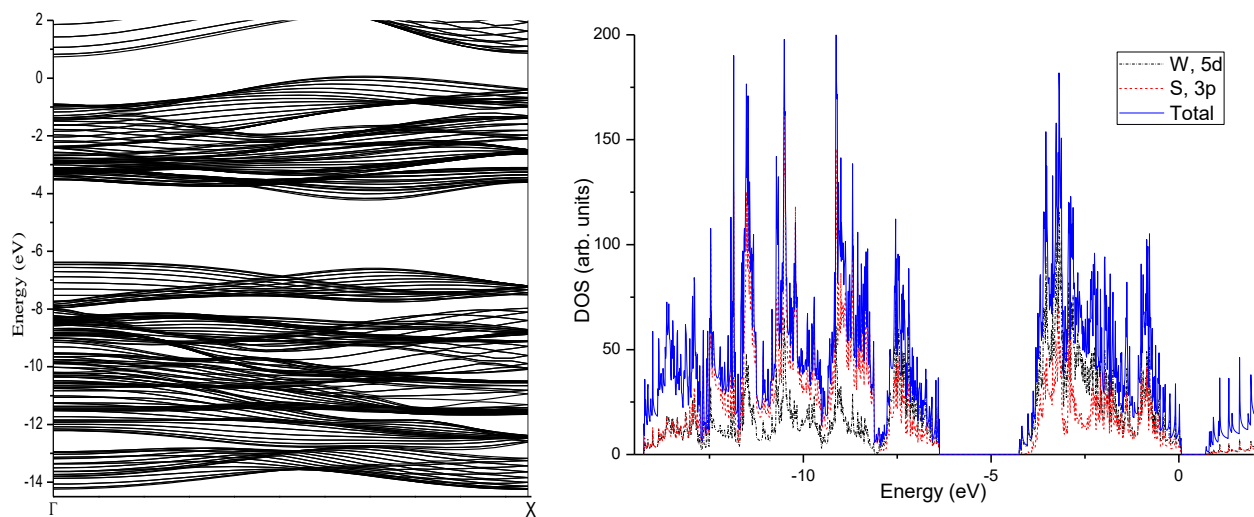
Нанотрубка (10,10)



Нанотрубка (12,12)



Нанотрубка (16,16)



Нанотрубка (20,20)

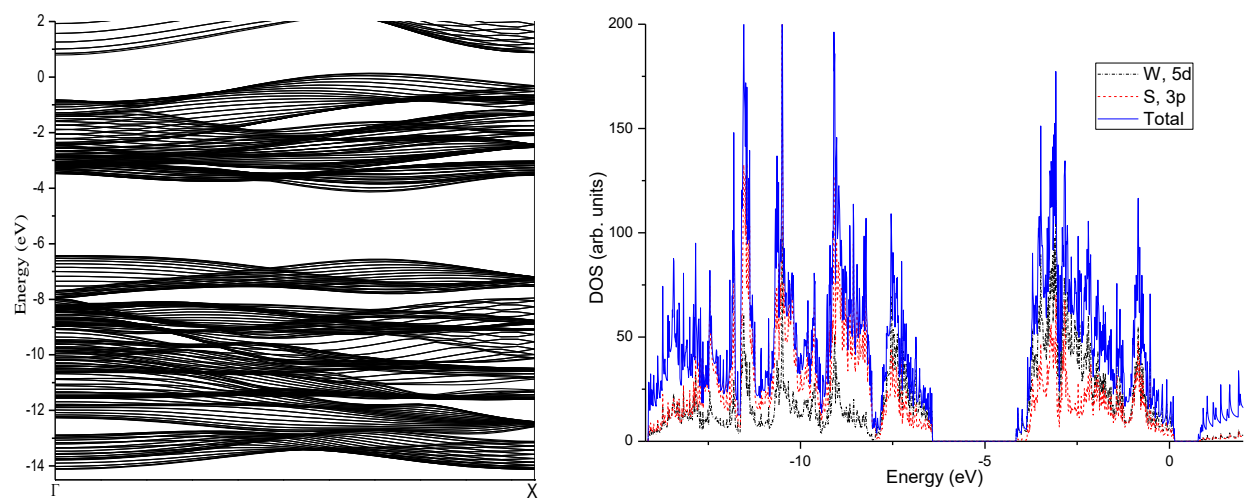


Рисунок 17. Зонная структура (слева) и плотность электронных состояний (справа) нанотрубок на основе WS_2 с хиральностями (n, n) и $(n, 0)$

3.4. Частоты фононных колебаний и термодинамические свойства нанотрубок на основе WS₂

Одна из задач этой работы состояла в том, чтобы проверить локальную устойчивость нанотрубок WS₂ путем расчета частот колебаний. Из-за вычислительных ограничений нами были рассчитаны фононные спектры нескольких типов нанотрубок с малыми диаметрами. Мы обнаружили, что все нанотрубки, полученные из гексагональной фазы с хиральностями $(n,0)$ и (n, n) , устойчивы по отношению к малым смещениям вдоль нормальных мод.

На рисунке 18 показана дисперсия фононных частот нанотрубок на основе WS₂. Число атомов в ахиральных нанотрубках WS₂ равно $6n$, что дает 18 невырожденных фононных мод и $9(n-1)$ дважды вырожденных мод в каждой точке однопериодической зоны Бриллюэна. В точке Γ имеется 6 полносимметричных состояний. Две акустические моды, соответствующие продольным и крутильным колебаниям, имеют линейную дисперсию при $k \rightarrow 0$. Поперечная двукратно вырожденная акустическая мода квадратична по k . В целом, дисперсия фононных частот в нанотрубках похожа на дисперсию частот в монослое. В частности, имеется разделение низко- и высокочастотных мод. Однако, в промежутке между низко- и высокочастотными модами в области $240\text{--}320\text{ см}^{-1}$ (при $k = 0$) возникают компактные ветви, которых нет в структуре зон монослоя. Можно предположить, что эти состояния представляют собой суперпозицию продольных и крутильных колебаний. Обращает на себя внимание и тот факт, что дисперсия высокочастотных фононов для трубки типа «зигзаг» заметно меньше таковой для трубки типа «кресло».

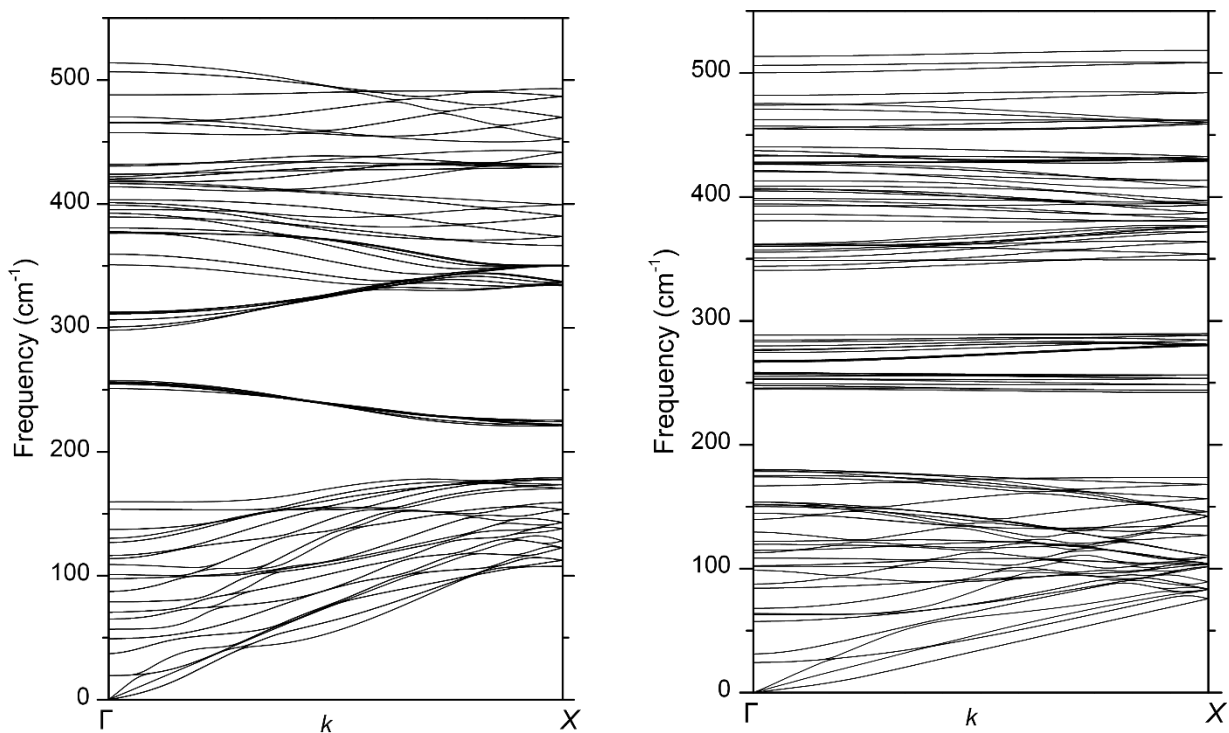


Рисунок 18. Дисперсия фононных частот для WS_2 -нанотрубок с хиральностью (6, 6) и (10, 0) слева и справа соответственно.

На рисунке 19 показана зависимость абсолютных значений теплоемкости нанотрубок и монослоя от температуры. Видно, что при низких температурах значения теплоемкости нанотрубок выше, чем у монослоя как для хиральности (n, n) , так и для хиральности $(n, 0)$, а при высоких температурах значения теплоемкости нанотрубок близки к значениям для монослоя.

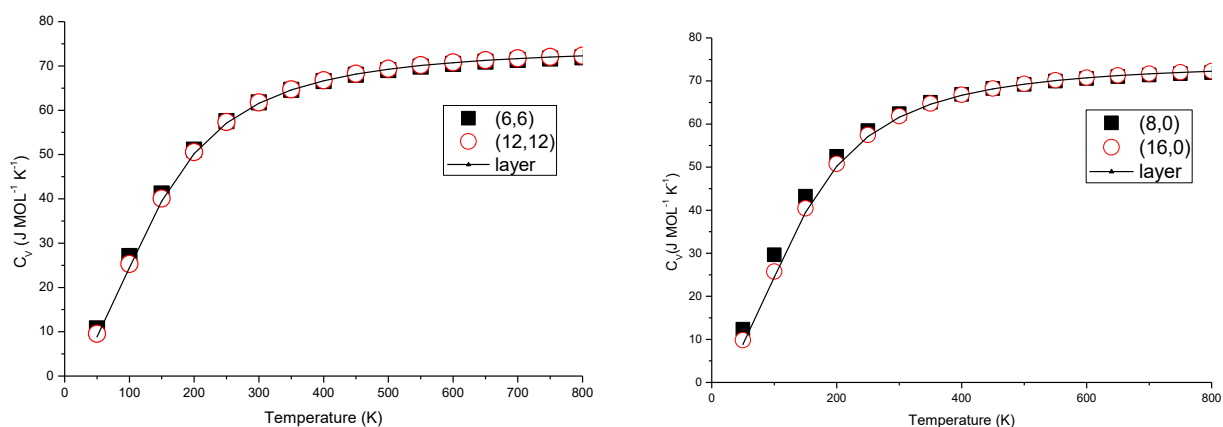


Рисунок 19. Температурная зависимость теплоемкости монослоя и нанотрубок с хиральностью (n, n) (слева), $(n, 0)$ (справа).

На рисунке 20 показана зависимость абсолютных значений энтропии нанотрубок и монослоя от температуры. Значения абсолютной энтропии для нанотрубок с малым диаметром выше, чем у монослоя как для хиральности (n, n) , так и для хиральности $(n, 0)$, то есть с увеличением диаметра нанотрубок значения

энтропии стремятся к значениям энтропии для монослоя. Однако при высоких температурах различие между энтропиями трубок и монослоя возрастает.

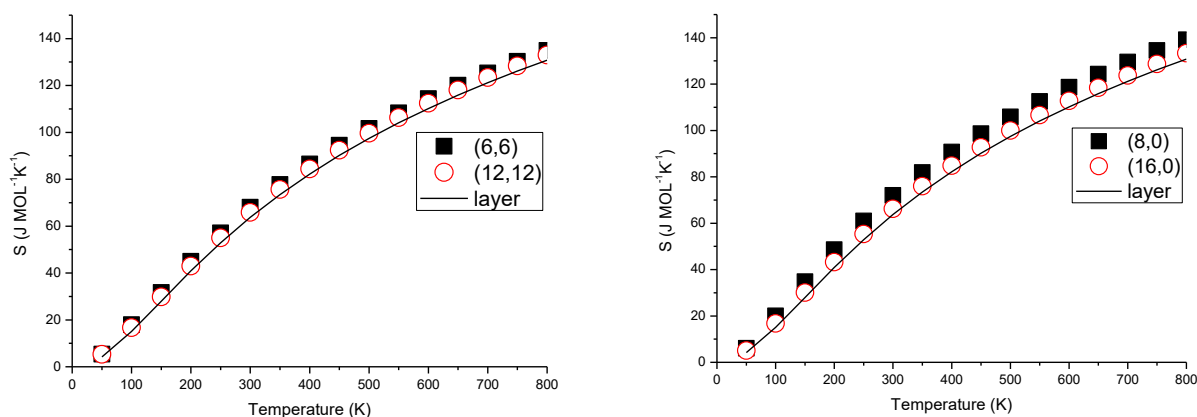


Рисунок 20. Температурная зависимость энтропии монослоя и нанотрубок с хиральностью (n, n) (слева), $(n, 0)$ (справа).

На рисунке 21 показана зависимость абсолютных значений энергий Гельмгольца нанотрубок и монослоя от температуры. Видно, что при высоких температурах значения энергий Гельмгольца нанотрубки ниже, чем у монослоя как для хиральности (n, n) , так и для хиральности $(n, 0)$, а при низких температурах значения энергий Гельмгольца нанотрубок близки к таковым для монослоя.

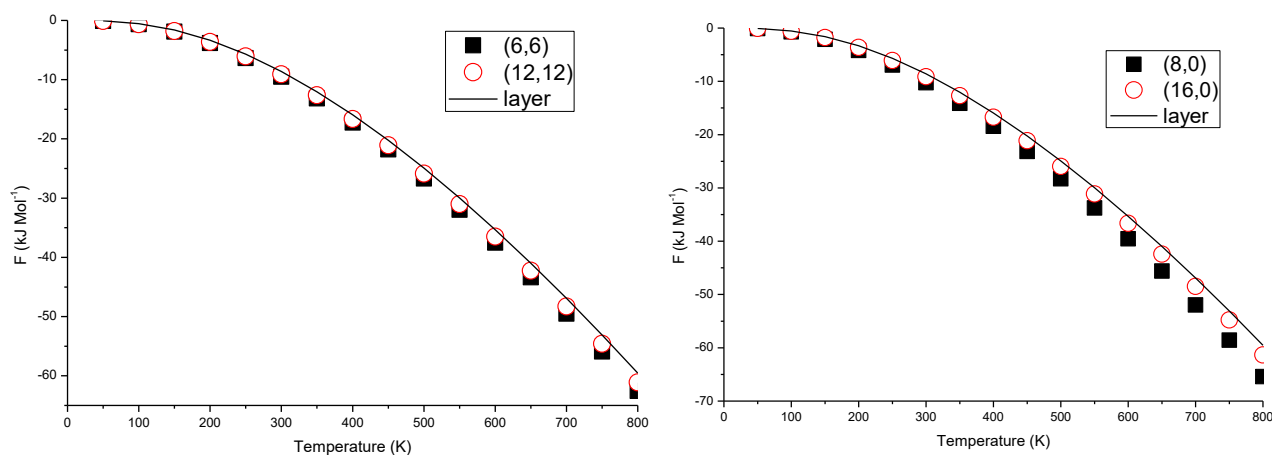


Рисунок 21. Температурная зависимость энергии Гельмгольца монослоя и нанотрубок с хиральностью (n, n) (слева), $(n, 0)$ (справа).

На рисунке 22 показана зависимость теплоемкости нанотрубок от температуры, вычисленная относительно монослоя. Видно, что при низких температурах кривые для нанотрубок $(6, 6)$ и $(8, 0)$ с малым диаметром имеют выраженный максимум при температурах около 100 К. При увеличении диаметра нанотрубок максимум на кривой зависимости теплоемкости от температуры уменьшается.

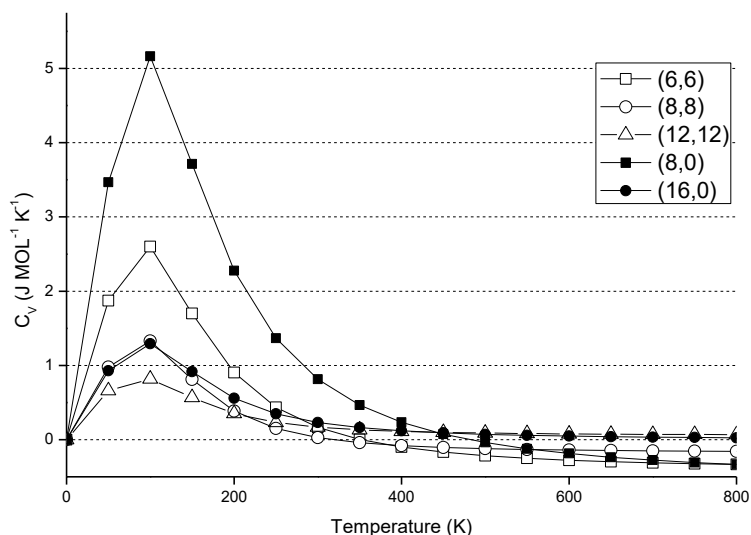


Рисунок 22. Температурная зависимость разности теплоемкости нанотрубок и монослоя.

На рисунке 23 показана зависимость избыточной энтропии нанотрубок от температуры относительно монослоя. При температурах больше 250 К рассчитанные кривые выходят на плато. Предельные значения избыточной энтропии для нанотрубок (6, 6) и (8, 0) с малым диаметром заметно выше, чем у остальных. При увеличении диаметра нанотрубок обеих хиральностей различия между кривыми становятся малыми.

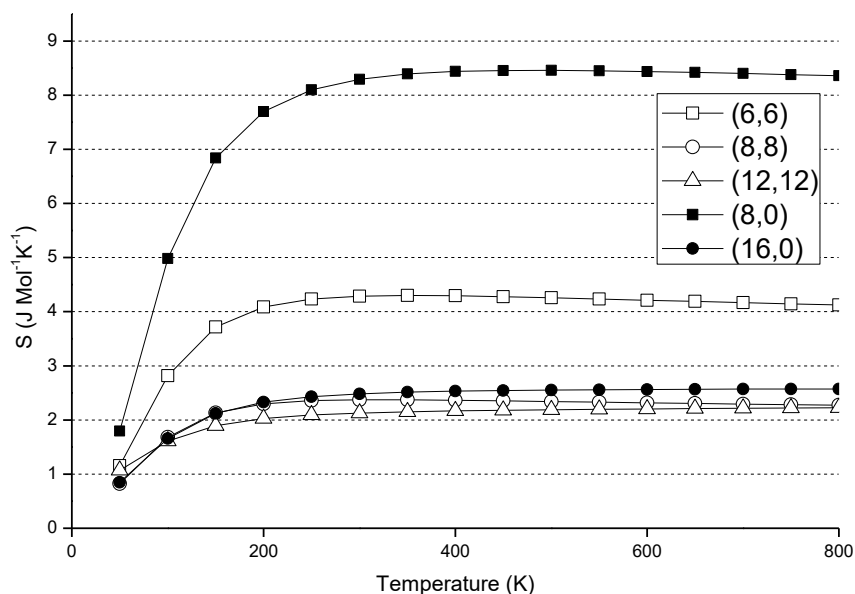


Рисунок 23. Температурная зависимость энтропии нанотрубок, вычисленная относительно энтропии монослоя.

На рисунке 24 показана зависимость избыточной (по отношению к монослою) энергии Гельмгольца нанотрубок от температуры. Видно, что при увеличении температуры эта зависимость приближается к линейной. Различие между наклонами полученных прямых велико для трубок самых малых диаметров. Однако, при увеличении диаметра разница между наклонами становится незначительной.

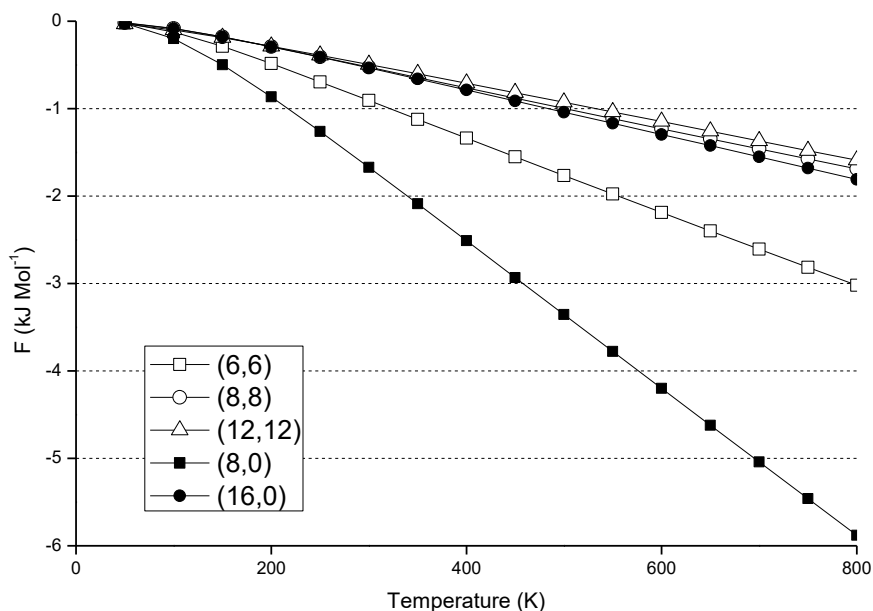


Рисунок 24. Температурная зависимость энергии Гельмгольца нанотрубок, вычисленная относительно свободной энергии монослоя.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что термический вклад в устойчивость нанотрубок на основе WS_2 существен и должен учитываться при оценке их относительной стабильности.

IV. Выводы

- Квантовохимические расчеты подтвердили отсутствие мнимых частот в точках симметрии зоны Бриллюэна свободного слоя, что свидетельствует о его локальной устойчивости и согласуется с экспериментально установленной стабильностью свободного монослоя;
- Установлено, что учет дисперсионной энергии необходим для корректного определения энергии образования нанослоев и нанотрубок в рамках неэмпирических расчетов;
- Полученные энергии сворачивания нанотрубок на основе WS_2 убывают с ростом их диаметра обратно пропорционально квадрату его величины, что полностью согласуется с результатами предыдущих исследований;
- Впервые рассчитанные неэмпирически дисперсионные кривые фононных частот свидетельствуют о структурной устойчивости нанотрубок на основе дисульфида вольфрама;
- Проведенный впервые анализ температурных зависимостей термодинамических функций, полученных в результате неэмпирических расчетов, указывает на заметные отклонения термодинамических свойств нанотрубок от свойств монослоя: для теплоемкости при низких температурах, а для энтропии, наоборот, при высоких температурах;
- Впервые показано, что термический вклад в устойчивость нанотрубок на основе WS_2 имеет заметную величину, особенно при малых диаметрах нанотрубок.

Публикации по материалам работы

A. V. Kovalenko, A. V. Bandura, R. A. Evarestov, Quantum-chemical study of WS_2 -based nanostructures. In Book of Abstracts of International conference «Functional materials and nanotechnologies 2017». University of Tartu, Institute of Physics, Tartu, Estonia, April 24-27, 2017.

V. Благодарности

Расчеты были выполнены на кафедре квантовой химии Института химии СПбГУ и в ресурсном центре «Вычислительный центр СПбГУ».

Мы выражаем благодарность РЦ «Вычислительный центр СПбГУ», доценту кафедры квантовой химии Института химии СПбГУ Бандуре Андрею Виловичу и заведующему кафедры квантовой химии Института химии СПбГУ Эварестову Роберту Александровичу.

Список литературы

1. F. Cheng, J. Chen, *J. Mater. Res.* **21**, p. 2744 (2006)
2. R. Tenne, in *Nanotubes and Nanofibers*, ed. by Y. Gogotsi (Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2008), p. 135–155
3. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **360**, p. 444 (1992)
4. M. Eagleson, *Concise encyclopedia of chemistry*. (Walter de Gruyter: Berlin New York, 1994). p. 1129
5. R. Bhandavat, L. David, G. Singh, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, p. 1523 (2012)
6. W. J. Schutte, J. L. de Boer, F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* **70**, p. 207-209 (1987)
7. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, p. 666 (2004)
8. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, p. 10451 (2005)
9. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, p. 109 (2009);
A. K. Geim, *Science* **324**, p. 1530 (2009)
10. Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature (London)* p. 347 (2006)
11. M. Ezawa, *Eur. Phys. J. B* **66**, p. 245 (2008);
W. H. Liao, B. H. Zhou, H. Y. Wang, G. H. Zhou, *Eur. Phys. J. B* **76**, p. 463 (2010)
12. L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, J. Deng, *Physica B* **405**, p. 3337 (2010);
R. Thapa, D. Sen, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay, *Physica B* **406**, p. 368 (2011)
13. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, p. 7752 (2009)
14. S. Park, R.S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **4**, p. 217 (2009)
15. M. Ye, Y.T. Cui, Y. Nishimura, Y. Yamada, S. Qiao, A. Kimura, M. Nakatake, H. Namatame, M. Taniguchi, *Eur. Phys. J. B* **75**, p. 31 (2010)
16. R. Tenne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, p. 5124 (2003);
R. Tenne, *Nat. Nanotechnol.* **1**, p. 103 (2006)
17. H. S. S. Ramakrishna Matte, A. Gomathi, A. K. Manna, D. J. Late, R. Datta, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, p. 4059 (2010)

18. A. S. Golub, Ya. V. Zubavichus, Yu. L. Slovokhotov, Yu. N. Novikov, *Russ. Chem. Rev.* **72**, p. 123 (2003)
19. K. Kobayashi, J. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **51**, p. 17085 (1995)
20. S. Lebegue, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **79**, p. 115409 (2009)
21. S. Zhao, J. Hue, W. Kang, *Chem. Phys. Lett.* **595**, p. 35 (2014)
22. A. Klein, S. Tiefenbacher, V. Eyert, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, *Phys. Rev. B* **64**, p. 205416 (2001)
23. K. Albe, A. Klein, *Phys. Rev. B* **66**, p. 073413 (2002)
24. A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, *Phys. Rev. B* **83**, p. 245213 (2011)
25. N. Zibouche, A. Kuc, T. Heine, *Eur. Phys. J. B* **85**, p. 49 (2012)
26. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **105**, p. 136805 (2009)
27. H. R. Gutierrez, N. Perea-Lopez, A. L. Elias, A. Berkdemir, B. Wang, R. Lv, F. Lopez-Urias, V. H. Crespi, H. Terrones, M. Terrones, *Nano Lett.* **13**, p. 3447 (2013)
28. A. Berkdemir, H. R. Gutierrez, A. R. Botello-Mendez, N. Perea-Lopez, A. L. Elías, C. I. Chia, B. Wang, V. H. Crespi, F. Lopez-Urías, J.-C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones, *Sci. Rep.* **3**, p. 1755 (2013)
29. H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, X. Cui, *Sci. Rep.* **3**, p. 1608 (2013)
30. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Lett.* **10**, p. 1271 (2010)
31. A. Castellanos-Gomez, M. Barkelid, A. M. Goossens, V. E. Calado, H. S. J. van der Zant, G. A. Steele, *Nano Lett.* **12**, p. 3187 (2012)
32. H. G. Fuchtbauer, A. K. Tuxen, P. G. Moses, H. Topsoe, F. Besenbachera, J. V. Lauritsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, p. 15971 (2013)
33. C. Ataca, S. Ciraci, *J. Phys. Chem. C* **115**, p. 13303 (2011)
34. Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, J. Lu, B. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, p. 15546 (2011)
35. A. Molina-Sanchez, L. Wirtz, *Phys. Rev. B* **84**, p. 155413 (2011)
36. N. Singh, G. Jabbour, U. Schwingenschlogl, *Eur. Phys. J. B* **85**, p. 392 (2012)
37. E. S. Kadantsev, P. Hawrylak, *Solid State Commun.* **152**, p. 909 (2012)
38. T. Cheiwchanchamnangij, W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **85**, p. 205302 (2012)

39. J. Wei, Z. Ma, H. Zeng, Z. Wang, Q. Wei, P. Peng, *AIP Adv.* **2**, p. 042141 (2012)
40. K. Kosmider, J. Fernandez-Rossier, *Phys. Rev. B* **87**, p. 075451 (2013)
41. J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li, J. Wu, *Appl. Phys. Lett* **102**, p. 012111 (2013)
42. I. Milosevic, T. Vukovic, M. Damnjanovic, B. Nikolic, *Eur. Phys. J. B* **17**, p. 707 (2000)
43. X. Zou, Y. Liu, B.I. Yakobson, *Nano Lett* **13**, p. 253–258 (2013)
44. A. Margolin, F. L. Deepak, R. Popovitz-Biro, M. Bar-Sadan, Y. Feldman and R. Tenne, *Nanotechnology* **19**, p. 095601 (2008)
45. M. Virsek, A. Jesih, I. Milosevic, M. Damnjanovic, M. Remskar, *Surface Science* **601**, p. 2868–2872 (2007)
46. M. Ghorbani-Asl, N. Zibouche, M. Wahiduzzaman, A. F. Oliveira, A. Kuc, T. Heine, *Sci. Rep.* **3**, p. 2961 (2013)
47. M. Damnjanovic, E. Dobardžic, I. Milošević, M. Viršek, and M. Remškar, *Mater. Manufact. Proc.* **23**, p. 579–582 (2008)
48. G. Seifert, T. Kohler, and R. Tenne, *J. Phys. Chem. B* **106**, p. 2497-2501 (2002)
49. A. Rothschild, R. Popovitz-Biro, O. Lourie, and R. Tenne, *J. Phys. Chem. B* **104**, p. 8976-8981 (2000)
50. K. R. O’Neal, J. G. Cherian, A. Zak, R. Tenne, Z. Liu, and J. L. Musfeldt, *Nano Lett.* **16**, p. 993–999 (2016)
51. L. Xin, W. Zhenyu, Z. Jinying, X. Chong, L. Beibei, W. Rui, L. Jun, N. Chunming, *Carbon* **85**, p. 168-175 (2015)
52. Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, N. Grobert, B. H. Chang, M. Terrones, H. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Mater.* **12**, p. 1190-1194 (2000)
53. R. Tenne and G. Seifert, *Annu. Rev. Mater. Res.* **39**, p. 387–413 (2009)
54. M. B. Sadan, M. Heidelmann, L. Houben, R. Tenne, *Appl Phys A* **96**, p. 343–348 (2009)
55. V. Brüser, R. Popovitz-Biro, A. Albu-Yaron, T. Lorenz, G. Seifert, R. Tenne, A. Zak, *Inorganics* **2**, p. 177-190 (2014)
56. L. Changsheng, L. Junmao, Y. Kehong, L. Yanqing, L. Wanzhang, S. Xinya, Q. Zhou, *Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems* January 18-21, 2006, Zhuhai, China

57. L. Yanqing, L. Changsheng, Y. Jinghai, H. Zhong, L. Junmao, Y. Kehong, Z. Shuhuo, *J. Mater. Sci. Technol.*, **23** p.185-188, (2007)
58. 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, P. D'Arco, M.Llunell, *CRYSTAL09 User's Manual*, (University of Torino, Torino, 2010)
59. I. Milosevic, B. Nikolic, E. Dobardzic, M. Damnjanovic, I. Popov, G. Seifert, *Phys. Rev. B* **76**, p. 233414 (2007)
60. A.N. Enyashin, Y.N. Makurin, A.L. Ivanovskii, *Dokl. Phys. Chem.* **399**, p. 293 (2004)
61. A.N. Enyashin, V.V. Ivanovskaya, A.L. Ivanovskii, *Mendeleev Commun.* **107**, p. 94 (2004)
62. A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125** p. 224106 (2006);
- J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, p. 3865-3868, (1996)
63. R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, M. Causa, Y. Noel, *CRYSTAL14 User's Manual*, University of Turin, (2016)
64. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, p. 1787 (2006)
65. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, p. 5829–5835 (1994)
66. L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo, W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **87**, p. 2812–2824 (1987)
67. R. B. Ross, J. M. Powers, T. Atashroo, W. C. Ermler, L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **93**, p. 6654–6670 (1990)
68. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, p. 5188–5192 (1976)
69. F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **25**, p. 888–897 (2004)
70. M. T. Yin, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, p. 3259–3272 (1982)
71. D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (Dover: New York, 1998)

Приложение

Орбитальные экспоненты и коэффициенты разложения гауссовых базисных функций и псевдопотенциалов, использованные в квантовохимических расчетах наносистем на основе WS₂ в формате входных файлов для Crystal 2014:

Базис для атома W:

274 10

INPUT

14 6 8 8 8 8 0

1.16069996	-0.54709101	0
3.19729996	-9.24740410	0
8.38640022	-52.48021317	0
22.00390053	-106.44053650	0
73.78410339	-320.76925659	0
241.43850708	-47.99345398	-1
2.27020001	-39.29640198	0
2.63599992	124.15521240	0
3.46090007	-228.80580139	0
5.08890009	432.31655884	0
7.92360020	-361.88928223	0
12.65060043	357.38705444	0
35.13869858	30.99152946	-1
32.79159927	6.80353212	-2
1.82889998	-31.35513878	0
2.16409993	103.97112274	0
2.87249994	-200.15911865	0
4.19990015	372.58468628	0
6.40469980	-344.03176880	0
9.77509975	300.36007690	0
25.06100082	36.69195175	-1
34.81399918	5.78834915	-2

1.33169997	-24.22998619	0
1.55110002	75.06442261	0
2.06049991	-149.58029175	0
2.91930008	267.75427246	0
4.37589979	-291.28921509	0
6.54969978	253.97956848	0
16.10079956	26.81559563	-1
20.45079994	7.90078878	-2
0.87849998	37.99953842	0
0.95969999	-73.81892395	0
1.22749996	102.53340149	0
1.33510005	-60.67398453	0
3.73200011	25.93541336	0
10.76949978	93.24456787	0
28.34440041	33.22473145	-1
66.98750305	1.05253196	-2
0 0 1 2.0 1.0		
2.8533000	1.0000000	
0 0 1 2.0 1.0		
0.9067000	1.0000000	
0 0 1 0.0 1.0		
0.2815000	1.0000000	
0 2 1 6.0 1.0		
3.0085000	1.0000000	
0 2 1 0.0 1.0		
1.7265000	1.0000000	
0 2 1 0.0 1.0		
0.7364000	1.0000000	
0 2 1 0.0 1.0		
0.3189000	1.0000000	
0 3 1 4.0 1.0		
1.0170000	1.0000000	

0 3 1 0.0 1.0		
0.4026000	1.0000000	
0 3 1 0.0 1.0		
0.1632000	1.0000000	

Базис для атома S:

216 10

INPUT

6 4 5 5 0 0 0			
2.69159999	-1.09096500	0	
7.70099998	-9.88182199	0	
22.82830000	-26.41339898	0	
70.11800003	-6.83946300	-1	
2.79040000	-59.91221809	0	
3.26820001	182.12236595	0	
3.99610001	-115.52312756	0	
6.41450000	5.37397599	-1	
4.27050000	2.95619199	-2	
2.23629999	-48.71918821	0	
2.60190001	140.84932518	0	
3.14840001	-100.90417099	0	
5.23589998	4.19983298	-1	
3.34340000	4.77143699	-2	

0 0 1 2.0 1.0		
17.0300000	1.0000000	
0 0 1 0.0 1.0		
1.7770000	1.0000000	
0 0 1 0.0 1.0		
0.4184000	1.0000000	
0 0 1 0.0 1.0		
0.1449000	1.0000000	
0 2 1 4.0 1.0		

11.8400000	1.0000000
0 2 1 0.0 1.0	
3.5990000	1.0000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.5082000	1.0000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.1492000	1.0000000
0 3 1 0. 1.0	
1.705	1.0
0 3 1 0. 1.0	
0.354	1.0