

Маслов Михаил Михайлович

**Электронные, энергетические и кинетические характеристики
низкоразмерных ковалентных структур с нетрадиционной
геометрией каркаса и материалов на их основе**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Автор:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Maslov', is written over a light blue rectangular background.

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Научный консультант: **Каргин Николай Иванович**
Доктор технических наук, профессор, проректор НИЯУ МИФИ, г. Москва

Официальные оппоненты: **Лукичев Владимир Федорович**
Член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, директор ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, г. Москва

Баимова Юлия Айдаровна
Профессор РАН, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Наноматериалы и нанотехнологии» ИПСМ РАН, г. Уфа

Иоффе Илья Нафтольевич
Доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Дьячков Павел Николаевич
Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Защита состоится «12» мая 2021 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета МИФИ.01.02 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://ds.mephi.ru> федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Автореферат разослан «___» _____ 20 ____ года

Ученый секретарь
диссертационного совета МИФИ.01.02
доктор физико-математических наук, доцент



Руднев И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационной работы. Современное высокотехнологическое производство нуждается в передовых материалах, обладающих заданными уникальными характеристиками. В связи с этим актуальность настоящей работы определяется возможностью создания принципиально новых функциональных наноматериалов, которые станут основой будущей микро- и наноэлектроники, энергетики, метрологии и информационных технологий. Построение технологических процессов следующего поколения невозможно без использования усовершенствованной материальной базы. Например, миниатюризация электроники неизбежно ведет к необходимости использования соответствующих полупроводниковых наноматериалов, что позволит в будущем обеспечить существенный прирост быстродействия вычислительных систем. Высокоэнергетические вещества на основе систем с напряженным молекулярным каркасом могут составить достойную конкуренцию традиционным химическим энергоносителям. Если говорить о водородной энергетике, то чрезвычайно важно создание функциональных материалов, способных запасать достаточное количество водорода с целью его использования в топливных элементах. Датчики на основе функциональных наноматериалов призваны обеспечить лучшую чувствительность при меньших габаритах.

Долгое время для решения части указанных выше задач использовались соединения, в основе которых лежали элементы подгруппы углерода, а именно углерод и кремний, часто допированные функциональными группами в составе которых имели место атомы водорода, азота и кислорода. Так, кремний являлся и до сих пор является основой современной электроники, применяется при производстве солнечных батарей, а о широких перспективах углерода заговорили сразу после открытия графена. Кроме того, многообразие аллотропов углерода делает его одним из самых интересных с точки зрения прикладного применения элементов, обеспечивая широкий диапазон достижимых характеристик. Так, с древнейших времен человечеству известно о двух

углеродных аллотропах с совершенно различными физико-химическими свойствами: графите и алмазе. В то время как алмаз обладает высокой механической твердостью, оптически прозрачен и является диэлектриком, графит – это мягкий электропроводящий материал, непрозрачный в оптической области спектра. В конце пятидесятых годов был обнаружен стеклоуглерод, сочетающий хорошую электропроводность и высокую твердость, затем в разное время стали известны аморфный углерод, лонсдейлит, фуллерены, углеродные нанотрубки, карбин, углеродная нанопена и, наконец, графен. Графен ознаменовал активное развитие исследований, посвященных двумерным материалам, и в скором времени был получен также его кремниевый аналог – силицен, за которым последовало целое семейство различных 2D материалов.

Однако активное развитие нанотехнологий позволяет задуматься об использовании элементов подгруппы углерода в новых формах, с нетрадиционной геометрией каркаса, что подразумевает существенное отличие структуры системы по сравнению с традиционной, типа «тетракоординированного углерода», которая реализуется, например, в алмазе или алмазоподобном твердом кремнии. Примером нетрадиционной геометрии каркаса элементов подгруппы углерода могут служить полипризмы, использование которых в будущем позволит качественно улучшить компонентную базу будущих приборов и устройств. Например, протяженные молекулы полипризматиков вполне могут быть функциональными нанопроводами с управляемыми электронными характеристиками и использоваться в элементах вычислительной логики. Инкапсулирование внутрь высших полипризматиков метастабильных наноструктур (например, азотных цепочек) может стабилизировать последние, что позволит получить эффективный высокоэнергетический материал. Интересной представляется идея использования углеродных и кремниевых протяженных систем для запасания и транспортировки водорода вместо традиционно предлагаемых в литературе для этих целей классических углеродных наноматериалов, таких как графен, нанотрубки или фуллерены. Актуально также использование полипризматиков в качестве элементов измерительного оборудования, например, зондов (игл)

атомно-силового микроскопа. Отсутствие свободных ковалентных связей делает их нечувствительными к загрязнителям внешней среды (свободным радикалам), что понижает реакционную способность иглы, позволяя потенциально достичь в микроскопе атомных разрешений. Отдельно стоит выделить возможность получения высокоэнергетических веществ (HEDM, high-energy-density materials) в виде ковалентных кристаллов, используя призмы в качестве связующих молекулярных звеньев. Особый интерес в данном случае представляют гибридные системы на их основе и фрагменты самой энергоемкой на сегодняшний день молекулы CL-20. Несмотря на активное исследование изолированной молекулы CL-20, вопрос о возможности формирования ковалентных кристаллических комплексов, содержащих единицы CL-20 до сих пор не рассматривался. К настоящему времени активное изучение энергоемких наноструктур в этом направлении привело к созданию молекулярных (нековалентных) сокристаллов, содержащих в своем составе высокоэнергетические молекулы различного типа. В свете этого полипризмы в качестве связующих элементов для создания гибридных систем на основе CL-20 способны обеспечить более плотную упаковку этих кластеров по сравнению с молекулярными кристаллами, положительно повлиять на их кинетическую устойчивость и увеличить количество энергии, выделяющееся при их разложении.

С учетом вышеизложенного, тема диссертационной работы, направленной на получение геометрических, энергетических и электронных характеристик наноструктур, образованных напряженными замкнутыми каркасами из элементов подгруппы углерода, и гибридных функциональных материалов на их основе, а также определение их кинетической устойчивости, проводимости, механических свойств и механизмов ковалентного связывания при формировании со-кристаллов является актуальной и важной для материаловедения и физики конденсированного состояния.

Объекты исследования. В рамках настоящей диссертационной работы рассматриваются:

- Углеродные и кремниевые элементарные и высшие призманы (полипризманы), их допированные производные и продукты пиролиза;
- Высокоэнергетическая молекулярная система CL-20, квазиодномерные, квазидвумерные и объемные ковалентные кристаллические формы на основе молекул CL-20, в которых отдельные молекулы CL-20 ковалентно связаны посредством различных молекулярных мостиков, в том числе элементарных призматов (кубанов);
- Кремнийзамещенные молекулы CL-20, ковалентно связанные димеры на их основе, содержащие NO₂ и NF₂ функциональные группы и продукты их пиролиза;
- Эндоедральные комплексы, построенные из полипризматов и азотных цепочек, относящиеся к гибридным соединениям вида (азотная система)@полипризман;
- Углеродный гиперкубан и продукты его диссоциации, димеры и ковалентные кристаллы на основе гиперкубана с различным типом упаковки.

Цель работы. Целью диссертационной работы являлось определение структуры, электронных и энергетических характеристик и оценка кинетической устойчивости функциональных наноматериалов, построенных из напряженных замкнутых каркасов элементов подгруппы углерода, предсказание новых ковалентных гибридных систем на их основе для технологий и приложений следующего поколения на основе теоретических исследований и результатов компьютерного моделирования.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Подобран набор параметров неортогональной модели сильной связи (NTBM) для расчета геометрических, энергетических и электронных характеристик H-C-N-O наноструктур как изолированных молекул и кластеров, так и различных кристаллических форм, и реализован функционал полученной модели в виде программного комплекса;
2. Определены структура, энергетические, электронные и кинетические характеристики элементарных и высших полипризматов из элементов

подгруппы углерода (углерод, кремний), а именно длины связей и валентные углы, энергии связи, энергии активации и частотные факторы, электронные зонные структуры и плотности электронных состояний;

3. Определены особенности электронной структуры высших полипризманов из элементов подгруппы углерода, рассчитана совокупность квантово-механических дескрипторов и установлена взаимосвязь между их структурой и электронными характеристиками;
4. Определена структура и проведена оценка кинетической устойчивости изолированного углеродного гиперкубана, рассчитана электронная структура ковалентных кристаллов на основе гиперкубана с различным типом упаковки;
5. Проведена оценка кинетической устойчивости кремнийзамещенных каркасов CL-20, определены механизмы пиролиза как изолированных кремнийсодержащих производных CL-20, так и димеров на их основе;
6. Проведено компьютерное конструирование ковалентных низкоразмерных структур (цепочек и слоев), построенных из фрагментов CL-20, связанных друг с другом различными молекулярными мостиками, и предсказана их структура, энергетические и электронные характеристики;
7. Установлена возможность существования высокоэнергетических ковалентных сокристаллов на основе элементарных призматов и фрагментов CL-20, определена их структура и электронные характеристики;
8. Проанализирована возможность стабилизации низкоразмерных высокоэнергетических азотных систем с помощью высших полипризматов, построенных из элементов подгруппы углерода.

Научная новизна работы. В ходе выполнения диссертационной работы **впервые** были получены следующие результаты:

- определен набор параметров неортогональной модели сильной связи для расчета структуры, энергетических и электронных характеристик различных H-C-N-O соединений, как изолированных молекул и кластеров, так и различных кристаллических форм;

- определены длины связей, валентные углы и энергии связи элементарных и высших углеродных и кремниевых призматов, получен набор квантово-химических дескрипторов, таких как энергии HOMO и LUMO, потенциал ионизации, энергия сродства к электрону, химический потенциал, электроотрицательность, химическая жесткость и мягкость, индекс электрофильности;
- с помощью молекулярно-динамического моделирования проведена оценка кинетической устойчивости полипризматов и определены основные механизмы их разложения;
- из анализа зонной структуры и плотности электронных состояний обнаружена металлическая природа у систем с четырехкоординированными атомами углерода и кремния. При этом все рассмотренные кремниевые полипризманы являются металлическими соединениями, в то время как для углеродных призматов существует критический радиус, ниже которого углеродные призманы можно причислить к классу диэлектриков, а выше которого – к металлам;
- с помощью молекулярно-динамического моделирования показано, что гиперкубан обладает высокой кинетической устойчивостью, что свидетельствует о возможности стабилизации углеродных остовов высших полипризматов не с помощью точечного допирования, а посредством формирования эндоэдральных (в том числе ковалентных) комплексов. Установлено, что среди продуктов распада реакции разложения гиперкубана присутствуют молекулы ацетилена и система $C_{34}H_{18}$;
- предсказано существование и высокая термическая устойчивость ковалентных кристаллов на основе гиперкубана с различным типом упаковки и определены параметры их элементарных ячеек и электронные характеристики, такие как электронная зонная структура и плотность электронных состояний;
- установлена возможность существования ковалентных низкоразмерных систем, построенных из фрагментов CL-20, продемонстрирована

универсальность молекулярных мостиков CH_2 как для построения ковалентных цепочек из каркасов CL-20, так и слоев на их основе;

- предложены ковалентные кристаллы CL-20 и ковалентные сокристаллические формы на основе фрагментов CL-20, содержащие также и другие высокоэнергетические системы такие как кубиленовые фрагменты, определены параметры их элементарных ячеек, электронная зонная структура и плотность электронных состояний.

Практическая значимость полученных результатов обусловлена, во-первых, полученным набором параметров неортогональной модели сильной связи для расчета физико-химических характеристик H-C-N-O соединений как изолированных молекул и кластеров, так мезоскопических систем (олигомеров) и различных кристаллических форм. Представленные в настоящей диссертации результаты открывают возможности к научно обоснованному синтезу функциональных наноматериалов на основе полипризматов. Полученные данные позволяют оценить время жизни этих соединений в широком температурном диапазоне (от криогенных до комнатных) и необходимы для дальнейшего расчета температурных режимов работы приборов и устройств, основанных на углеродных и кремниевых призмах и гибридных ковалентных кристаллов на их основе. Полученные результаты необходимо учитывать при построении новых технологических процессов создания протяженных структур на основе полипризматов, например, нанопроводов или механических зондов. Кроме того, полученные данные важны для определения упругих свойств и инженерных расчетов прочности и выносливости гибридных функциональных материалов на основе полипризматов. Приобретенные знания позволят также проанализировать возможные механизмы настройки их электронных свойств в широком диапазоне: от металлических до полупроводниковых. Полученные результаты важны для выработки научно обоснованных рекомендаций для использования силапризматов в качестве стабилизаторов высокоэнергетических соединений на основе углерода и азота. Предсказанные гибридные ковалентные кристаллы на основе фрагментов CL-20, обладая повышенным

энерговыделением, могут использоваться для разработки высокоэнергетических материалов и топливных элементов.

В процессе выполнения диссертационной работы создан свободно распространяемый программный пакет, на который получены Свидетельства о государственной регистрации программ на ЭВМ. Данный программный пакет будет полезен для компьютерного моделирования различных наноструктур, в том числе имеющих прикладное значение (например, в области энергетики и фармацевтики), а также для научных разработок в области квантовой химии, вычислительной химии, химической физики, физики твердого тела и смежных областях науки.

Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы:

- определяется сравнением полученных результатов с известными литературными данными для аналогичных систем, полученных независимыми авторами в рамках других методик;
- обеспечивается использованием современных теоретических методов и подходов, применением актуальных версий программных пакетов компьютерного моделирования;
- обеспечивается соответствием результатов, полученных с помощью компьютерного моделирования и известными экспериментальными данными;
- обеспечивается использованием современных методов математической обработки и визуализации данных компьютерного моделирования с помощью современного специализированного программного обеспечения.

Основные научные положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие основные положения диссертации:

1. Набор параметров неортогональной модели сильной связи для компьютерного моделирования H-C-N-O низкоразмерных соединений и ковалентных кристаллических форм;
2. Атомная структура, энергетические, электронные и кинетические характеристики углеродных и кремниевых полипризматов;

3. Металлическая природа углеродных и кремниевых аллотропов с четырехкоординированными атомами элементов подгруппы углерода в форме полипризматов;
4. Температурные зависимости времени жизни молекулы гиперкубана и ее димеров, их кинетические характеристики и продукты диссоциации;
5. Электронные характеристики ковалентных кристаллов на основе гиперкубана, обладающие простой кубической, объемно-центрированной кубической и гранецентрированной кубической кристаллическими решетками;
6. Результаты модельных экспериментов по анализу кинетической устойчивости высокоэнергетической молекулы CL-20, димеров на ее основе и кремнийзамещенных производных;
7. Механизм формирования как низкоразмерных соединений, так и ковалентных кристаллов, построенных из единиц CL-20, посредством молекулярных мостиков;
8. Кристаллическая структура и электронные характеристики гибридных ковалентных форм на основе элементарных призматов и фрагментов CL-20.

Личный вклад автора. Автору принадлежит формулировка целей и задач диссертационного исследования, выбор объектов и методов их компьютерного моделирования, разработка теоретических моделей и методов расчета, выбор методов обработки результатов и визуализации численных экспериментов, формулировка основных результатов, выводов и научных положений, а также руководство программой теоретических исследований и компьютерного моделирования и интерпретация, систематизация, обобщение и описание полученных результатов и подготовка их к публикации. Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные автором лично либо при его непосредственном участии. Подбор параметров неортогональной модели сильной связи осуществлялся совместно с К.П. Катиным и А.И. Подливаевым, проведение дополнительных теоретических расчетов электронных характеристик полипризматов осуществлялся в сотрудничестве с К.С. Гришаковым, поисковые работы по подбору молекулярных мостиков для

гибридных ковалентных систем, построенных из фрагментов CL-20 осуществлялись в сотрудничестве с М.А. Гимальдиновой. Обсуждение полученных результатов и выводов проводились с Л.А. Опеновым, Н.И. Каргиным, К.П. Катиним, А.И. Подливаевым, К.С. Гришаковым, М.А. Гимальдиновой, В.С. Прудковским, А.И. Авхадиевой, М.В. Гордейчуком, Р.В. Рыжуком, Н.Н. Дегтяренко, В.Д. Муром, А.И. Кочаевым, А.Н. Сазановичем, С.А. Шостаченко, М.В. Javan, A. Soltani, M.A. Salem.

Методология и методы исследования. Компьютерное моделирование объектов исследования осуществлялось с помощью специально разработанной модели сильной связи NTBM и ее программной реализации, подготовленной в рамках представленной диссертационной работы. Для расчета геометрических, энергетических, электронных характеристик как изолированных молекулярных систем, так и кристаллов на их основе широко применялась теория функционала плотности и ее реализация в программных пакетах GAMESS, TeraChem, Quantum Espresso. Для исследования эволюции объектов исследования и анализа их кинетических характеристик использовался метод молекулярной динамики. Для интерпретирования и визуализации результатов квантово-механических расчетов, а также подготовке «входных» данных использовались специализированные программы-визуализаторы: ChemCraft, VESTA и XCrySDen. Кроме того, использовался молекулярный визуализатор собственной разработки ClustVis в рамках программного пакета NTBM.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и одного приложения. Общий объем диссертации – 289 страниц, включая 101 рисунок, 31 таблицу, список цитируемой литературы из 288 наименований и одно приложение.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и форумах:

- Advanced Carbon Nanostructures ACN'2011 (Санкт-Петербург, 2011);
- Научная сессия НИЯУ МИФИ (Москва, 2013, 2014);
- Первая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ» (Новосибирск, 2015);

- International Conference Advanced Carbon Nanostructures (Санкт-Петербург, 2015, 2019);
- Мокеровские чтения. Международная Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники (Москва, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019);
- Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015);
- XXIII Международная научная конференция «Релаксационные явления в твердых телах (RPS-23)» (Воронеж, 2015);
- IX Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016);
- IV Всероссийская научная молодежная конференция с международным участием «Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники» (Уфа, 2016);
- The 6th International School for Young Researchers «Smart Nanomaterials» (Ростов-на-Дону, 2017);
- II Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (Тамбов, 2017);
- 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Санкт-Петербург, 2018);
- Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2018);
- XV Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах (ЭДС-2018)» (Барнаул, Белокуриха, 2018);
- Международная конференция «Материаловедение будущего: Исследования, разработки, образование» (MSF'2019) (Нижний Новгород, 2019);
- V Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (Москва, 2019);

- II Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Троицк, Москва, 2019);
- Международная научная конференция «Nanomeeting – 2019» (Минск, Республика Беларусь, 2019);
- Международный симпозиум «Inaugural Symposium for Computational Materials Program of Excellence» (Сколково, 2019);
- III Международная школа-конференция «Applied Nanotechnology and Nanotoxicology (ANT-2019)» (Сочи, 2019).

Отдельные результаты диссертационной работы нашли отражение в учебных дисциплинах «Избранные главы физики конденсированных сред», «Методы молекулярной динамики в многоуровневом моделировании (Molecular Dynamics Methods in the Multi-Scale Modelling)» и «Теоретическая физика наносистем», читаемых автором студентам НИЯУ МИФИ, а также в учебных пособиях: Введение в физику наноструктур. Учебная книга инженера-физика, М.: НИЯУ МИФИ, 2011.; Лабораторный практикум «Компьютерное моделирование наноструктур» М.: НИЯУ МИФИ, 2013.; Molecular dynamics in multiscale modeling, М.: NRNU MEPhI, 2015.; Лабораторный практикум «Компьютерное моделирование графена и его производных», М.: НИЯУ МИФИ, 2015.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 60 печатных работах в научных журналах и сборниках трудов международных и всероссийских конференций, в том числе в **29** научных статьях в международных журналах, индексируемых базами Web of Science и Scopus и входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ. По результатам диссертационной работы получено **5** Свидетельств о государственной регистрации программ на ЭВМ. Публикации, индексируемые наукометрическими базами Web of Science и Scopus, вместе со списком РИД приведены в конце настоящего автореферата.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана краткая характеристика диссертационной работы, обосновывается ее актуальность, сформулирована цель и задачи диссертационного исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна, достоверность и практическая значимость результатов, указаны основные используемые подходы и методы исследования, отмечен личный вклад автора, приведены апробация диссертационной работы и содержание по главам.

В первой главе приводится современное состояние исследований по проблеме низкоразмерных соединений с нетрадиционной геометрией каркаса, рассматриваются и классифицируются такие системы как углеродные и кремниевые полипризмы, углеродный гиперкубан и ковалентные кристаллы на его основе, высокоэнергетические молекулы CL-20 и молекулярные комплексы, построенные из фрагментов CL-20, кремнийзамещенные CL-20 системы и их димеры, а также затрагиваются азотные высокоэнергетические комплексы и способы их стабилизации. Проведенный анализ литературы подтверждает перспективность и востребованность систем с нетрадиционной геометрией каркаса в различных отраслях современной науки и техники. Такие системы интересны как сами по себе, так и в составе гибридных соединений, за счет сокристаллизации и образования ковалентных соединений, подчеркивая достоинства и нивелируя недостатки смежных компонентов. Спектр приложений таких систем достаточно широк. Прежде всего – это наноэлектроника, где протяженные молекулы полипризматов вполне могут играть роль функциональных нанопроводов с управляемыми электронными характеристиками и использоваться в элементах вычислительной логики. Использование этих систем, скорее всего, позволит в будущем обеспечить существенный прирост быстродействия вычислительных систем. Датчики на основе полипризматов, как и углеродных нанотрубок, потенциально способны обеспечить лучшую чувствительность при меньших габаритах. Перспективным также выглядит использование полипризматов в качестве элементов

измерительного оборудования, например, зондов атомно-силового микроскопа. Отсутствие свободных ковалентных связей делает их нечувствительными к загрязнителям внешней среды (свободным радикалам), что понижает реакционную способность иглы, позволяя потенциально достичь в микроскопе атомных разрешений. Инкапсулирование внутрь высших полипризманов метастабильных азотных полимеров может стабилизировать последние, что позволит получить эффективный высокоэнергетический материал в виде гибридных соединений типа «хозяин-гость». Затрагивая тему высокоэнергетических соединений, необходимо отметить, что структуры с напряженным углеродно-азотным каркасом (например, CL-20) при надлежащем подборе связывающих «молекулярных мостиков» способны улучшить свои энергетические характеристики, необходимые для энергоэффективных материалов и топлив. Использование элементарных призматов и их производных в качестве элементов двухкомпонентной системы наряду с функциональным замещением элементов в напряженном каркасе позволит получить уникальные ковалентные сокристаллические формы, отличающиеся высокой плотностью упаковки и повышенным энерговыделением при распаде.

Все перечисленные выше возможные приложения систем с нетрадиционной геометрией каркаса и гибридных материалов на их основе ставят перед исследователями вполне конкретные задачи, которые требуют ответа до того, как будут предприняты первые попытки их экспериментального синтеза. Например, каковы предельные температурные режимы работы материалов на основе полипризматов, как оценить времена жизни образцов в экстремальных условиях (например, при криогенных температурах); как будут изменяться электронные характеристики (например, проводимость) с увеличением эффективной длины образцов; как будет влиять краевое допирование на их механические свойства; наконец, какие соединения из семейства полипризматов наиболее термодинамически и кинетически устойчивы и являются наиболее вероятными кандидатами для использования в высокоэнергетических композитных материалах вместе с напряженными углеродно-азотными каркасами. Для ответа на поставленные вопросы необходимо точно определить

структуру, энергетические и кинетические характеристики полипризманов, провести анализ и установить особенности электронной структуры высших полипризманов, рассчитать совокупность квантово-механических дескрипторов и установить взаимосвязь между их структурой и электронным строением. Кроме того, представляется особенно важным осуществить компьютерный дизайн ковалентных низкоразмерных структур (цепочек и слоев), построенных из фрагментов CL-20, связанных друг с другом различными молекулярными мостиками, и предсказать их структуру, энергетические и электронные характеристики, а также установить принципиальную возможность существования высокоэнергетических ковалентных сокристаллов на основе элементарных призм и фрагментов CL-20. Кроме того, необходимо подтвердить или опровергнуть возможность стабилизации высокоэнергетических азотных полимеров с помощью замкнутых каркасов полипризманов из элементов подгруппы углерода. Большинство из упомянутых задач успешно решены в представленной диссертационной работе.

Во второй главе описываются теоретические модели и подходы для компьютерного моделирования физико-химических характеристик низкоразмерных соединений с нетрадиционной геометрией углеродно-азотного каркаса, в том числе неортогональная модель сильной связи (NTBM) с специализированным набором параметров, разработанная автором, а также приводятся основные положения теории функционала плотности (DFT) применительно к рассматриваемым соединениям. Для неортогональной модели сильной связи представлены результаты апробационных расчетов, приведен краткий обзор экспериментальных данных по анализу структурных и энергетических характеристик $H_kC_lN_mO_n$ наноструктур.

В рамках настоящей диссертационной работы предложен набор параметров неортогональной модели сильной связи NTBM для H–C–N–O молекул и кристаллов, в том числе для систем с нетрадиционной геометрией каркаса. Эта модель обеспечивает адекватное описание межатомных взаимодействий в соединениях вида $H_kC_lN_mO_n$ и позволяет моделировать геометрию и энергетику как малых, так и относительно больших молекул, а также ковалентных

кристаллических форм. Параметры модели подбирались, исходя из требования наилучшего соответствия расчетных межатомных расстояний, валентных углов и энергий связи нескольких типичных небольших молекулярных систем вида $H_kC_lN_mO_n$ не с данными DFT, а с экспериментом. Апробация методики проводилась на более чем 200 различных молекул, кластеров и наноструктур. При этом аналитические выражения для интегралов перекрытия значительно упрощают расчет сил, действующих на атомы. Это делает возможным моделирование методом молекулярной динамики ковалентных систем, для которых использование *ab initio* подходов ограничено или невозможно из-за ограничений доступной вычислительной мощности. Предложенная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 1) и с расчетами в рамках теории функционала плотности, при этом она содержит существенно меньше подгоночных параметров для атома каждого сорта, чем широко используемые полуэмпирические модели AM1 и PM3/PM7, и менее требовательна к вычислительным мощностям.



Рис. 1. Сравнение расчетных энергий связи E_b для некоторых молекулярных соединений с экспериментальными данными

Предложенная модель использовалась нами как самостоятельно, так и в составе программного комплекса с целью проведения предварительных расчетов для последующего прецизионного анализа с помощью теории функционала плотности. С помощью предложенной модели нами успешно исследовались

физико-химические характеристики таких материалов, как тетраэдран, который относится к классу платоновых тел, классические и неклассические фуллерены, их азотосодержащие производные и эндоэдральные комплексы на их основе, различные полиморфы графена, углеродные пиподы и пентаграфен и другие системы с напряженным каркасом. Подводя итог, можно говорить о том, что предложенная неортогональная модель сильной связи NTBM является удобным и универсальным инструментом для анализа систем с нетрадиционной геометрией углеродно-азотного каркаса, особенно в сочетании с теорией функционала плотности, в том числе в составе QM/QM подходов. Кроме того, NTBM и программный пакет на ее основе также могут быть интересны для биологических приложений и фармацевтики. Пакет программ и руководство пользователя доступны для загрузки по адресу в сети Интернет <http://ntbm.info/?div=download>. Перспективами дальнейшей разработки пакета NTBM может стать расширение набора параметров на ряд других химических элементов, таких как бор, сера, фосфор.

В третьей главе приводятся результаты компьютерного моделирования структурных, энергетических, электронных и кинетических характеристик углеродных и кремниевых элементарных и высших полипризматов (рис. 2) и эндоэдральных комплексов на их основе, включая результаты молекулярно-динамического анализа эволюции и распада семейства элементарных призматов. Нами детально проанализирована кинетическая устойчивость, механизмы и продукты распада этих соединений. Представленные в диссертации результаты исследования динамических характеристик полипризматов и их производных, свидетельствуют об их высокой кинетической устойчивости. Причина этого заключается, прежде всего, в высоких энергиях активации их распада. Согласно проведенным исследованиям, времена жизни таких соединений при комнатной температуре оцененные по формуле Аррениуса могут достигать макроскопических величин (до $\sim 10^9$ с для элементарных призматов, допированных метильными группами). Несмотря на то, что в диссертации установлено, что кинетическая устойчивость финитных полипризматов падает с ростом их эффективной длины и числа вершин в составляющих их

молекулярных циклах, тем не менее она остается достаточно высокой при температуре кипения жидкого азота (77 К), что является приемлемым не только для их непосредственного экспериментального наблюдения, но и для лабораторного (а в дальнейшем, может быть, и промышленного) синтеза без использования экстремальных температурных режимов. Кроме того, возможно, разработка методов синтеза полипризматов в виде ковалентных кристаллов с использованием сверхвысоких давлений и молекулярных структур на основе отдельных элементарных призматов и их производных в качестве прекурсоров поможет стабилизировать отдельные полипризматы внутри них.

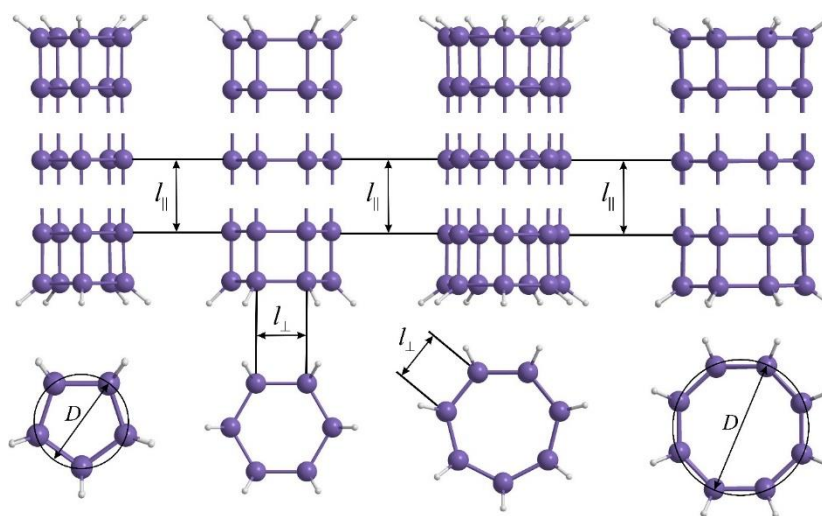


Рис. 2. Слева направо: Атомные структуры $[n,5]$ -, $[n,6]$ -, $[n,7]$ - и $[n,8]$ - углеродных и кремниевых полипризматов. Виды сбоку и сверху. Символ D соответствует эффективному диаметру призмы, символы $l_{||}$ и l_{\perp} соответствуют межплоскостным и внутривещным длинам связей соответственно.

Полученные в диссертации температурные зависимости времен жизни позволят прогнозировать эволюцию как незамещенных, так и допированных полипризматов в зависимости от начальных условий. Причиной распада метастабильных полипризматов, являются локальные флуктуации энергии, вызванные воздействием температуры как меры кинетической энергии движения атомов, что и приводит, в конечном итоге, к разрыву ковалентных связей, за которым следует изомеризация или фрагментация наноструктуры. Основным механизмом термического распада таких систем можно назвать разрыв ковалентных связей между циклами, параллельных главной оси полипризмата, с последующим расщеплением системы на отдельные фрагменты. Полученные результаты, по нашему мнению, могут подсказать направление

поиска новых способов получения углеродных и кремниевых полипризматов. Например, одним из таких способов может стать обращение хода химической реакции диссоциации при помощи соответствующих катализаторов, понижающих барьер обратной реакции, а знание продуктов распада позволит подобрать прекурсоры для таких реакций оптимальным образом. Кроме того, знание температурных зависимостей времен жизни, найденных в настоящей диссертации, необходимо для оптимизации условий синтеза этих наноструктур и материалов на их основе. При этом наблюдается согласие статического и динамического подходов. Рассчитанные нами по формуле Виньярда частотные факторы типичных термоактивированных процессов для систем с нетрадиционной геометрией каркаса хорошо согласуются с данными непосредственного численного моделирования временной эволюции системы методом молекулярной динамики. Поскольку энергия активации, входящая в закон Аррениуса для скорости протекания процесса, обычно близка к высоте соответствующего энергетического барьера, то ее, как и частотный фактор, тоже можно определить из анализа гиперповерхности потенциальной энергии. Таким образом, «статический подход» позволяет находить температурные зависимости характерных времен различных термоактивированных процессов, не прибегая к длительному и требующему больших затрат компьютерных ресурсов (а иногда и просто неосуществимому) моделированию динамики системы в режиме реального времени. Основываясь на полученных данных, оптимальным подходом для анализа кинетических характеристик можно назвать комбинацию динамического и статического моделирования, который предполагает исследование динамики системы при высокой температуре и определение основных путей перехода и встречающихся на этих путях атомных конфигураций, а затем дальнейший анализ гиперповерхности потенциальной энергии в окрестности найденных метастабильных и седловых конфигураций, расчет высот энергетических барьеров и определение соответствующих частотных факторов.

В целом можно говорить, что кремниевые призманы устойчивее своих углеродных аналогов. Это проявляется, например, в способности элементарных

кремниевых призм образуют эндоэдральные комплексы, вмещая в себя атомы достаточно тяжелых элементов, таких как кремний или германий (рис. 3). Силапризмы обладают высокой кинетической устойчивостью, что обусловлено достаточно высокими энергетическими барьерами, препятствующими их распаду (рис. 4), и длительными временами жизни, по крайней мере при криогенных температурах.

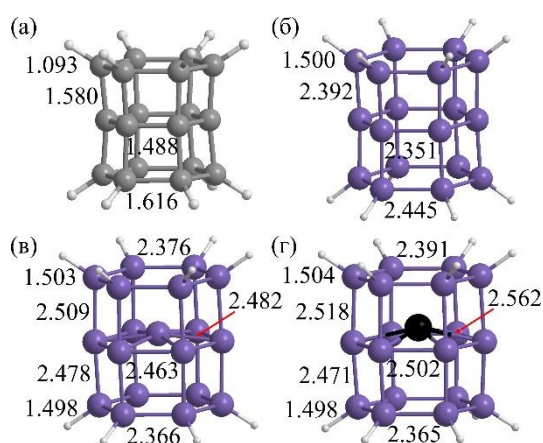


Рис. 3. Оптимизированные атомные структуры призм на уровне теории B3LYP/6-311++G(d,p): C₁₈H₁₂ (а), Si₁₈H₁₂ (б), Si@Si₁₈H₁₂ (в) и Ge@Si₁₈H₁₂ (г). Длины связей приведены в ангстремах.

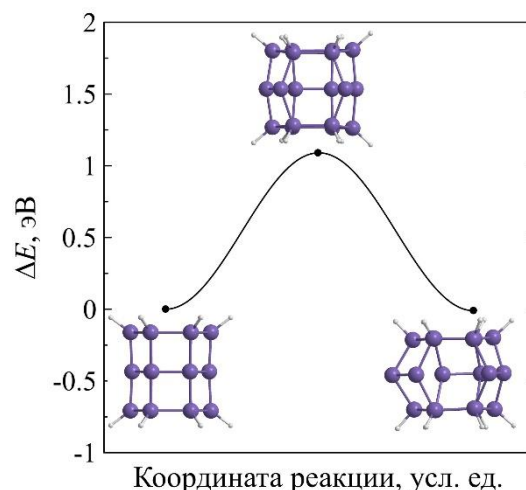


Рис. 4. Потенциальная энергия ΔE [3,6]силапризмы Si₁₈H₁₂ вдоль координаты реакции во время распада призматического остова.

На основе этого было сделано предположение о возможности стабилизации низкоразмерных азотных полимеров с помощью кремниевых каркасов полипризм. В итоге установлено, что кремниевые полипризмы с азотным полимером внутри хотя и сохраняют свою форму, тем не менее подвергаются определенным деформациям, которые иногда приводят к разрыву отдельных ковалентных связей между атомами кремния с последующим образованием связей между атомами кремния и азота. Что касается углеродных полипризм, то при размещении азотных полимеров внутри углеродного каркаса, последний теряет идентичность и трансформируется в углеродную нанотрубку. Поэтому говорить о полипризмах как об эффективных контейнерах для низкоразмерных форм молекулярного азота в виде цепочек или азотных нанотрубок пока преждевременно, для этих целей более пригодны другие углеродные и кремниевые аллотропы.

Расчет электронных характеристик полипризматов показал, что морфология полипризмата способна придавать металлические свойства четырехкоординированному углероду и кремнию. Из анализа их зонной структуры и плотности электронных состояний (рис. 5 и 6) следует, что линии энергетических зон проходят через уровень Ферми, что указывает на «металлическость» кремниевых полипризматов.

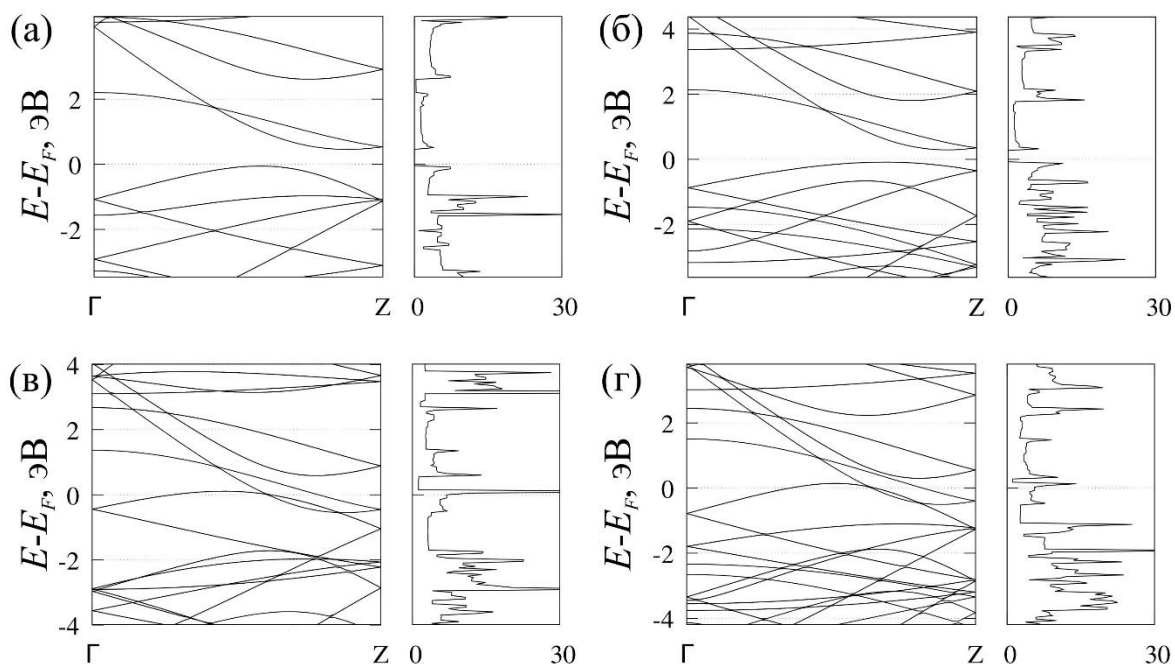


Рис. 5. Зонные структуры и плотности электронных состояний $[n,5]$ - (а), $[n,6]$ - (б), $[n,7]$ - (в) и $[n,8]$ - (г) углеродных полипризматов

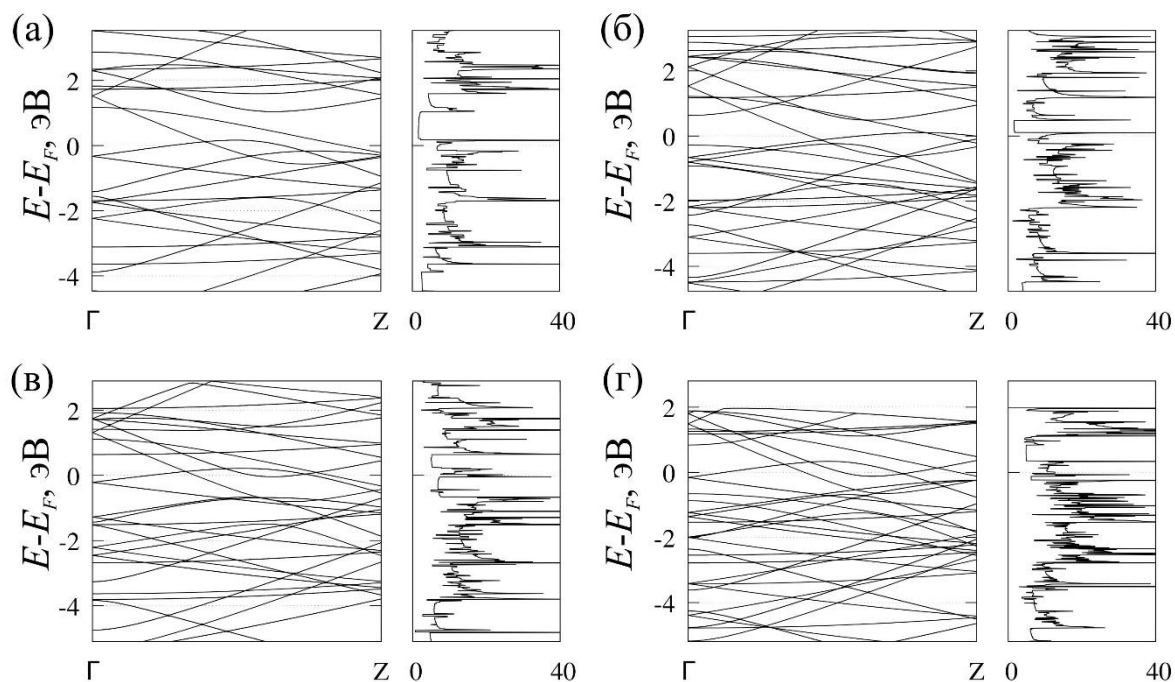


Рис. 6. Зонные структуры и плотности электронных состояний $[n,5]$ - (а), $[n,6]$ - (б), $[n,7]$ - (в) и $[n,8]$ - (г) кремниевых полипризматов

При этом запрещенная зона, характерная для полупроводниковых материалов отсутствует у всех рассматриваемых кремниевых полипризматов. Наоборот, наблюдается традиционное для металлов перекрытие энергетических зон, содержащее уровень Ферми. Таким образом, семейство кремниевых полипризматов является уникальным классом квазиодномерных металлических кремниевых соединений. С другой стороны, углеродные полипризмы становятся металлами только при некотором критическом диаметре, который не может быть меньше $\sim 3.5 \text{ \AA}$. Таким образом, первым возможным металлическим углеродным полипризматом является C_7 -полипризма, а низшие C_5 - и C_6 -полипризмы обладают шириной запрещенной зоны, равной 0.50 и 0.37 эВ соответственно. То есть с увеличением эффективного диаметра семейство углеродных полипризматов претерпевает резкое изменение электронных свойств, которое можно охарактеризовать как переход «изолятор-металл». Для подтверждения металлической природы, мы рассчитали коэффициенты трансмиссии электронного туннелирования через полипризмы. Согласно нашим расчетам, число баллистических каналов для кремниевых полипризматов увеличивается с ростом диаметра. Так, например, Si_5 - и Si_6 -полипризмы демонстрируют шесть баллистических каналов, в то время как Si_7 - и Si_8 -полипризмы – уже десять баллистических каналов, и обладают величиной проводимости $6G_0$ и $10G_0$, соответственно, где $G_0 = 2e^2/h$ – квант проводимости (здесь e – элементарный заряд и h – постоянная Планка). Металлические углеродные C_7 - и C_8 -полипризмы демонстрируют шесть баллистических каналов и, следовательно, обладают величиной проводимости $6G_0$. Вероятно, проводящие свойства полипризматов возникают в результате гибридизации локальных атомных орбиталей от различных слоев в глобальную молекулярную орбиталь вблизи уровня Ферми. Таким образом, электроны, принадлежащие молекулярной орбитали, которая пересекает уровень Ферми, становятся делокализованными и участвуют в появлении проводящего тока через наноструктуру. Из более детальных расчетов парциальной плотности электронных состояний установлено, что перекрытие зон вблизи уровня Ферми

возникает в основном за счет $2p$ -состояний атомов углерода и $3p$ -состояний атомов кремния для углеродных и кремниевых полипризматов соответственно.

На примере кремниевых полипризматов мы проанализировали влияние механического растяжения и сжатия на электронные свойства бесщелевых полисилапризматов. Полисилапризматы растягивались и сжимались вдоль их главных осей на десять процентов. Было установлено, что такие механические деформации не только не открывают энергетическую щель, но и не влияют существенно на коэффициенты электронной трансмиссии. Таким образом, установлено, что «металличность» полисилапризматов устойчива к механическим деформациям.

Уникальные электронные свойства, предсказанные в настоящей диссертационной работе, вместе с высокой кинетической устойчивостью открывают новые перспективы применения углеродных и кремниевых низкоразмерных структур в качестве базовых элементов будущей микро- и наноэлектроники.

В четвертой главе изложены результаты молекулярно-динамического моделирования кинетической устойчивости элементарного [2,4]призмата особого типа – гиперкубана, димеров на его основе, а также приводятся результаты расчета электронных характеристик ковалентных кристаллов, построенных из единиц гиперкубана, с различным типом упаковки (рис. 7). Результаты модельных экспериментов показывают, что гиперкубан обладает высокой кинетической устойчивостью, сравнимой с классическим [2,4]призматом. Полученные данные молекулярной динамики позволили нам найти температурную зависимость времени жизни гиперкубана (рис. 8) и определить энергию активации и частотный фактор для его распада (эти значения дополнительно подтверждаются в рамках теории функционала плотности). Так, при комнатной температуре (300 K) его время жизни достигает $\sim 10^{14}$ с. Что касается конечных продуктов распада, то они представляют собой пропеллерообразные углеводороды на основе трех объединенных графеновых фрагментов, пассивированных атомами водорода (рис. 9), и трех изолированных молекул ацетилена.

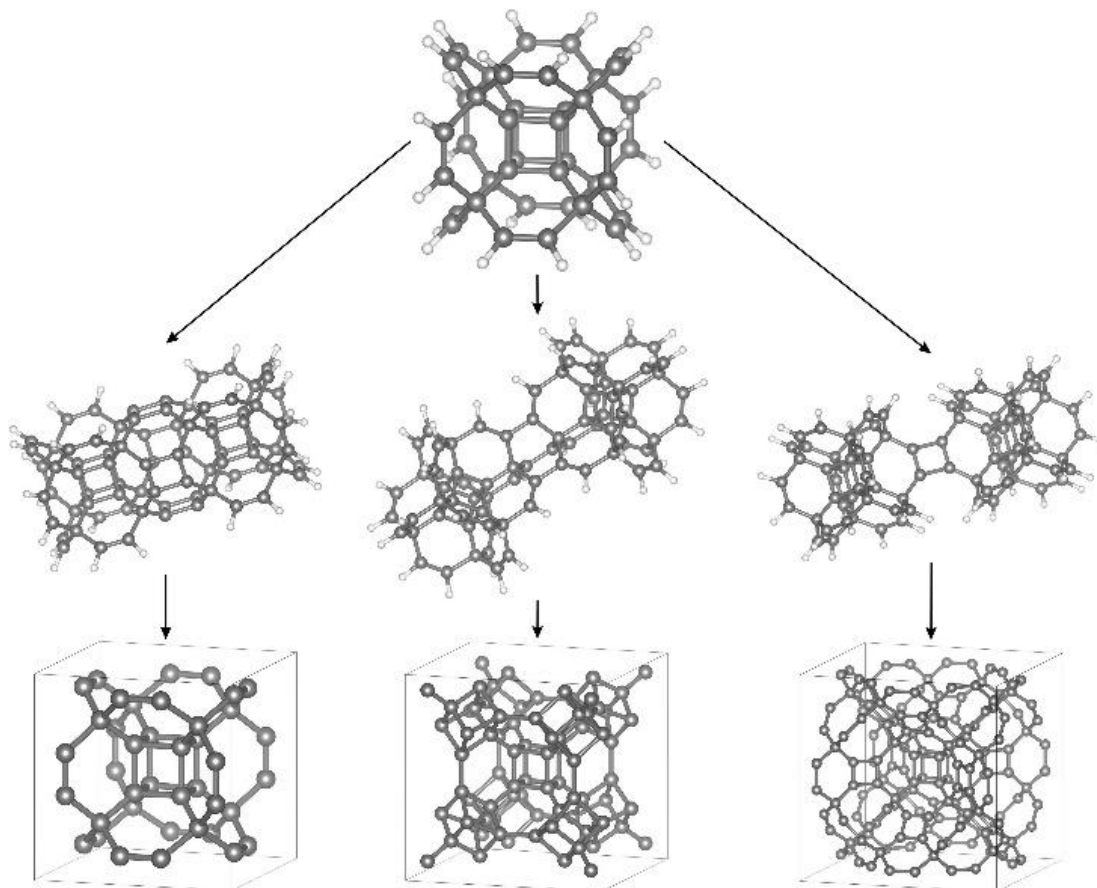


Рис. 7. Наносистемы и ковалентные кристаллические структуры, построенные на основе молекул гиперкубана. Верхний ряд: молекула гиперкубана; средний ряд слева направо: молекулярные димеры на основе гиперкубана с простым кубическим (ПК), объемно-центрированным кубическим (ОЦК) и гранецентрированным кубическим (ГЦК) типом связывания; нижний ряд слева направо: элементарные ячейки ПК, ОЦК и ГЦК ковалентных кристаллов, построенных из углеродных фрагментов гиперкубана.

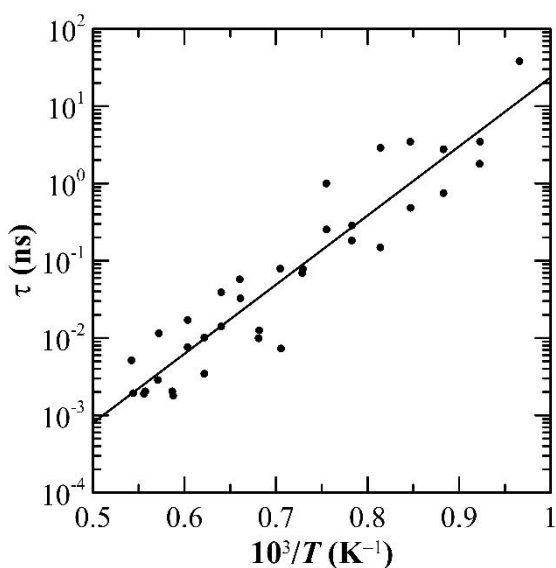


Рис. 8. Зависимость времени жизни τ гиперкубана до его распада от обратной начальной температуры: ● — результаты расчета, сплошная линия — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов

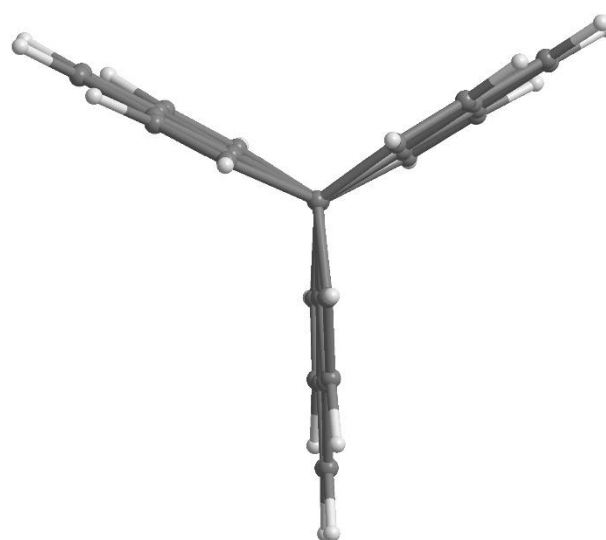


Рис. 9. Основной продукт распада молекулы гиперкубана — молекула $C_{34}H_{18}$, которая представляет собой три сросшихся в виде пропеллера фрагмента графенового листа, допированного водородом

Таким образом, один из возможных способов синтеза изолированного гиперкубана может быть реализован при сверхвысоких давлениях с использованием графеновых фрагментов и молекул ацетиленов в качестве прекурсоров. Затем мы проанализировали, в первую очередь, димеры, построенные из единиц гиперкубана, соответствующие ПК, ОЦК и ГЦК упаковкам (рис. 7). Установлено, что основным механизмом фрагментации ПК-димеров и ОЦК-димеров гиперкубана является отрыв молекулы ацетиленов C_2H_2 от углеродного остова, что соответствует начальной стадии термически индуцированного разложения мономера (изолированной молекулы) гиперкубана. Механизм распада ГЦК-димера несколько отличается и характеризуется разрывом двух ковалентных связей C–C в межмолекулярном кольце C_4 . При этом минимальные энергетические барьеры, препятствующие распаду, для ПК- и ОЦК-димеров существенно выше, чем для ГЦК-димера: 2.00, 1.87 и 0.35 соответственно. Таким образом, кинетическая устойчивость ПК-димеров и ОЦК-димеров гиперкубана сравнима с устойчивостью изолированной молекулы. Кроме того, нами впервые были предсказаны ковалентные кристаллы на основе гиперкубана, которые до настоящего времени не рассматривались в литературе (рис. 7). Мы показали принципиальную возможность их существования и проанализировали электронные характеристики. Оказалось, что ковалентные кристаллы гиперкубана способны обладать ПК, ОЦК и ГЦК-упаковкой. При этом ковалентные формы гиперкубана нельзя отнести к сверхплотным материалам, так как их плотность уступает плотности алмаза. Анализ электронных характеристик этих кристаллов, таких как электронная зонная структура и электронная плотность состояний свидетельствует о том, что ПК и ОЦК кристаллы можно отнести к классу широкозонных полупроводников (рис. 10–11). Что касается ковалентного кристалла гиперкубана с ГЦК-упаковкой, то плотность электронных состояний на уровне Ферми ненулевая (рис. 12). Тем не менее, отсутствие непрерывных sp^2 -цепочек в ГЦК-фазе свидетельствует о том, что хорошим проводником ГЦК-гиперкубан также быть не может. Общий вид плотности электронных состояний позволяет отнести его скорее к полуметаллам или узкозонным полупроводникам.

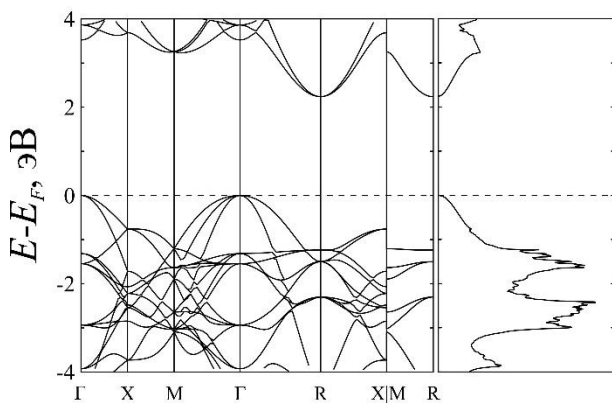


Рис. 10. Зонная структура (слева) и плотность электронных состояний (справа) ковалентного кристалла на основе гиперкубана с ПК решеткой

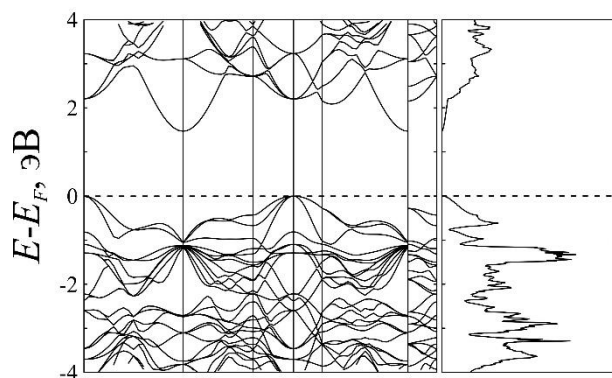


Рис. 11. Зонная структура (слева) и плотность электронных состояний (справа) ковалентного кристалла на основе гиперкубана с ОЦК решеткой

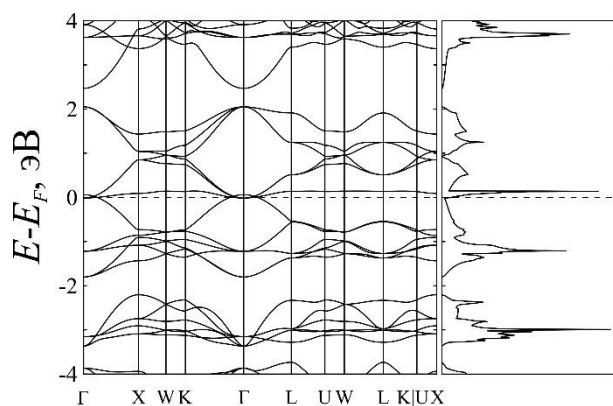


Рис. 12. Зонная структура (слева) и плотность электронных состояний (справа) ковалентного кристалла на основе гиперкубана с ГЦК решеткой

Особый интерес (по аналогии с твердым [2,4]призманом или кубаном $s\text{-C}_8\text{H}_8$) представляет также получение анизотропного «твердого» гиперкубана $s\text{-HCUB}$, в котором отдельные молекулы гиперкубана, ориентированные вдоль выделенного направления, связаны друг с другом посредством слабых ван-дер-ваальсовых связей.

Пятая глава посвящена результатам расчетов структурных, энергетических и электронных характеристик, а также теоретическому анализу квантово-механических дескрипторов как квазиодномерных цепочек и слоев, построенных из единиц CL-20, так и гибридных ковалентных сокристаллов, построенных из высокоэнергетических молекул CL-20 и углеродных призманов. Кроме того, в пятой главе приводятся данные по кремнийзамещенным производным CL-20 и молекулярным димерам, на их основе. Представленные в пятой главе результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о

принципиальной возможности формирования ковалентных связей между отдельными молекулами CL-20, что свидетельствует о существовании как олигомеров, так и трехмерных ковалентных кристаллов на их основе. На примере димеров и тетрамера продемонстрирована высокая термодинамическая и кинетическая устойчивость низкоразмерных ковалентных структур из молекул CL-20. Найденные нами высоты энергетических барьеров, препятствующих распаду димеров и тетрамера, позволяют оценить их времена жизни при различных температурах. Для предварительной оценки мы предположили, что частотный фактор составной наноструктуры слабо зависит от ее размеров и положили его равным $A = 10^{17.7} \text{ с}^{-1}$, что соответствует значению для изолированной молекулы CL-20. Тогда, при комнатной температуре для тетрамера из молекул CL-20 время жизни составляет ~ 100 нс, а при температуре кипения жидкого азота $\sim 10^{23}$ с. Поэтому можно предположить, что синтез и исследование макроскопических ковалентных структур на основе молекул CL-20 при нормальных условиях затруднен и возможен лишь при криогенных температурах. Дальнейший анализ показал, что основным механизмом термического распада составных ковалентных структур при этом является не отрыв нитрогруппы или деформация углеродно-азотного каркаса (как в изолированном CL-20), а разрыв межмолекулярных N–N или C–N связей. Таким образом, более удачный выбор «ковалентных мостиков» позволит улучшить термокинетические характеристики ковалентных форм на основе CL-20. Мы сконструировали цепочки CL-20 (рис. 13), используя молекулярные мостики CH_2 для образования ковалентных связей между изолированными фрагментами.

Показано, что такой тип соединения делает наносистемы на основе CL-20 термодинамически устойчивыми. Для одномерных цепочек их устойчивость возрастает с ростом эффективной длины. Следовательно, образование двумерных слоев CL-20 или кристаллических ковалентных твердых тел представляется энергетически выгодным. С другой стороны, компьютерное моделирование электронных свойств цепочек CL-20 показывает, что они являются широкозонными полупроводниками. Таким образом, использование чистых цепочек CL-20 с молекулярными мостиками CH_2 , например, в

приложениях наноэлектроники представляется проблематичным. Однако этот недостаток может быть решен путем адресного легирования/замещения соответствующих молекулярных мостиков в цепочке или приложения механических напряжений.

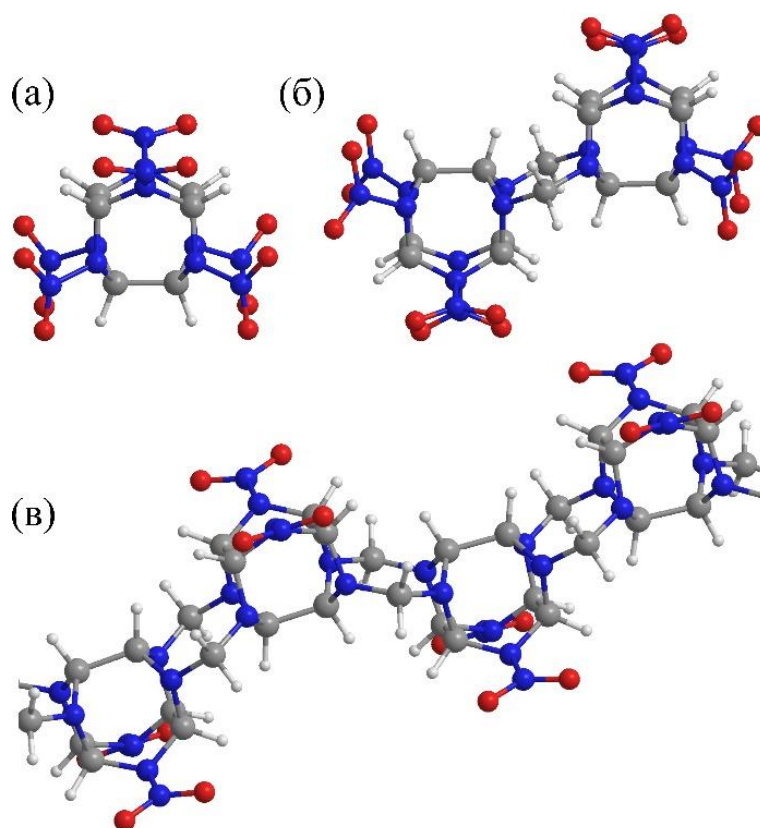


Рис. 13. Общий вид молекулы CL-20 (а), молекулярного димера CL-20 (б) и фрагмента квазиодномерной цепочки, построенной из фрагментов CL-20 с помощью молекулярных мостиков $-\text{CH}_2-$ (в)

Нами также впервые были проанализированы структурные, энергетические и электронные характеристики перспективных ковалентных низкоразмерных структур на основе CL-20. Мы рассмотрели ковалентно связанные цепочки и сети, построенные из блоков CL-20 посредством тех же молекулярных мостиков CH_2 (рис. 14). Было подтверждено, что использование мостиков CH_2 является универсальным подходом для соединения фрагментов CL-20 в цепочки и цепочек друг с другом для создания 2D-сеток. Мы обнаружили, что полученные квазидвумерные сетки CL-20 можно разделить на два класса: линейные и зигзагообразные. Существенно, что увеличение эффективных размеров и мерности ковалентных систем CL-20 приводит к росту их термодинамической устойчивости. Таким образом, образование объемных «bulk» ковалентных твердых тел CL-20 становится энергетически выгодным.

При этом ковалентные кристаллы CL-20, в принципе, имеют преимущество перед молекулярными, поскольку они способны обладать большей плотностью запасаемой энергии наряду с более высокой кинетической устойчивостью.

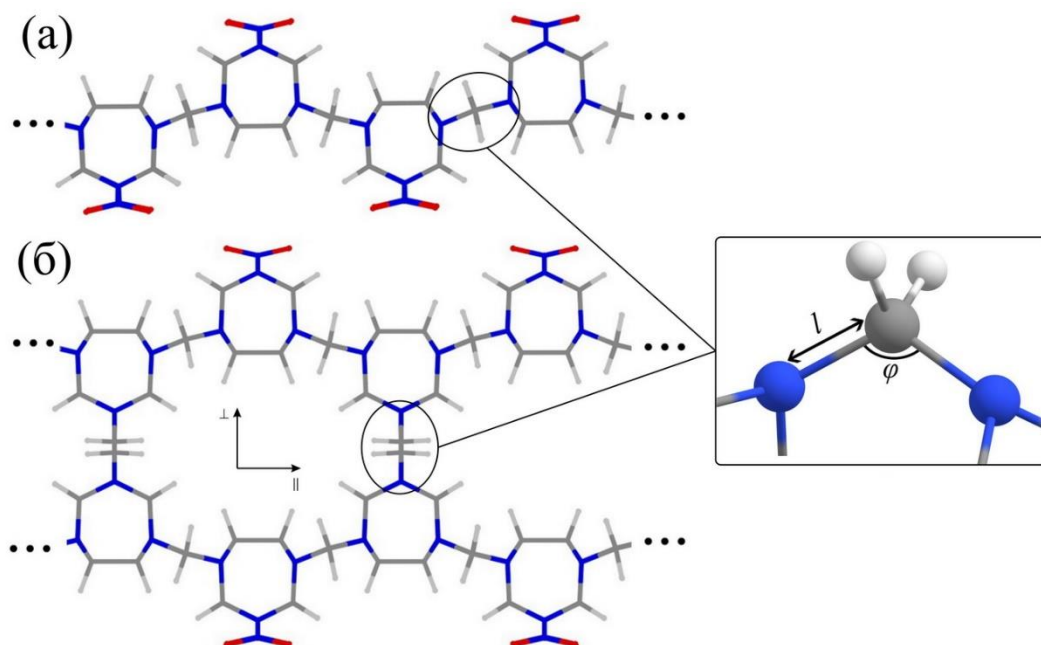


Рис. 14. Общий вид низкоразмерных комплексов на основе CL-20: простая цепочка CL-20 (а), двойная цепочка CL-20 (б). На вставке изображен молекулярный мостик CH₂, расположенный между двумя атомами азота

Таким образом, ковалентные кристаллы CL-20 имеют все шансы стать перспективными материалами для энергетики нового поколения. Дополнительный анализ электронных характеристик и параметров химической реактивности (квантово-механических дескрипторов) наноструктур на основе CL-20 позволил сделать вывод, что эти системы в объемном пределе более чувствительны к изменениям электронной конфигурации в отличие от изолированной молекулы CL-20. Значения НОМО-LUMO щелей указывают на то, что как квазиодномерные цепочки, так и квазидвумерные сети нельзя отнести к проводящим материалам. Мы классифицируем эти наноструктуры как широкозонные полупроводники. Тем не менее, этот недостаток можно обойти с помощью введения дополнительных молекулярных мостиков в цепочку/сетку или приложением механических напряжений, чтобы сделать возможным процесс переноса электронов.

Несмотря на впечатляющий прогресс в получении сокристаллов на основе CL-20, мы установили, что сокристаллизация – это не единственный способ

улучшения энергетических характеристик CL-20. В частности, замещенные производные CL-20 демонстрируют некоторые преимущества по сравнению с незамещенными каркасами. В диссертационной работе мы рассмотрели механизмы пиролиза, стабильность и реакционную способность двух перспективных кремнийсодержащих производных CL-20 (рис. 15), а также их димеров (рис. 16).

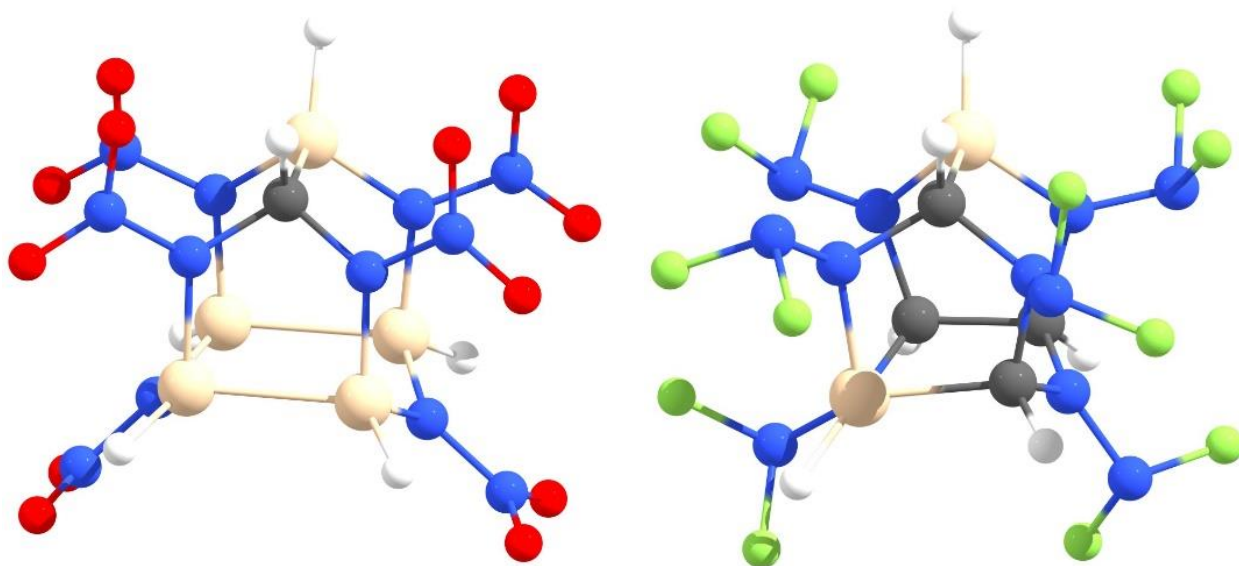


Рис. 15. Атомные структуры замещенных производных CL-20: $\text{CSi}_5\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ (слева) и $\text{C}_4\text{Si}_2\text{H}_6\text{N}_{12}\text{F}_{12}$ (справа). Серый, синий, красный, белый, коричневый и зеленый шары соответствуют атомам углерода, азота, кислорода, водорода, кремния и фтора соответственно.

Мы установили, что присутствие атомов кремния в каркасе изменяет механизмы первоначальной стадии пиролиза, но не снижает существенно устойчивость системы. Кроме того, кремнийсодержащие системы более склонны к димеризации. С другой стороны, одновременное присутствие атомов кремния и фтора приводит к нестабильности соединения. С точки зрения практических приложений наиболее привлекательной структурой может оказаться кремнийзамещенный каркас $\text{CSi}_5\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$.

Ранее опубликованные данные указывают на высокую плотность кристаллических соединений, построенных из этих производных, а также более высокие теплоты диссоциации, чем у незамещенного CL-20. При этом полученные нами результаты предсказывают, что термокинетические и электронные характеристики, такие как, например, кинетическая устойчивость,

энергии граничных орбиталей и химическая реакционная способность, очень близки к свойствам незамещенного CL-20. Однако, с другой стороны, возможность синтеза кремнийзамещенного CL-20 из кремниевых аналогов бензиламина, глиоксаля и других прекурсоров является достаточно сложной задачей, которая требует отдельной проработки.

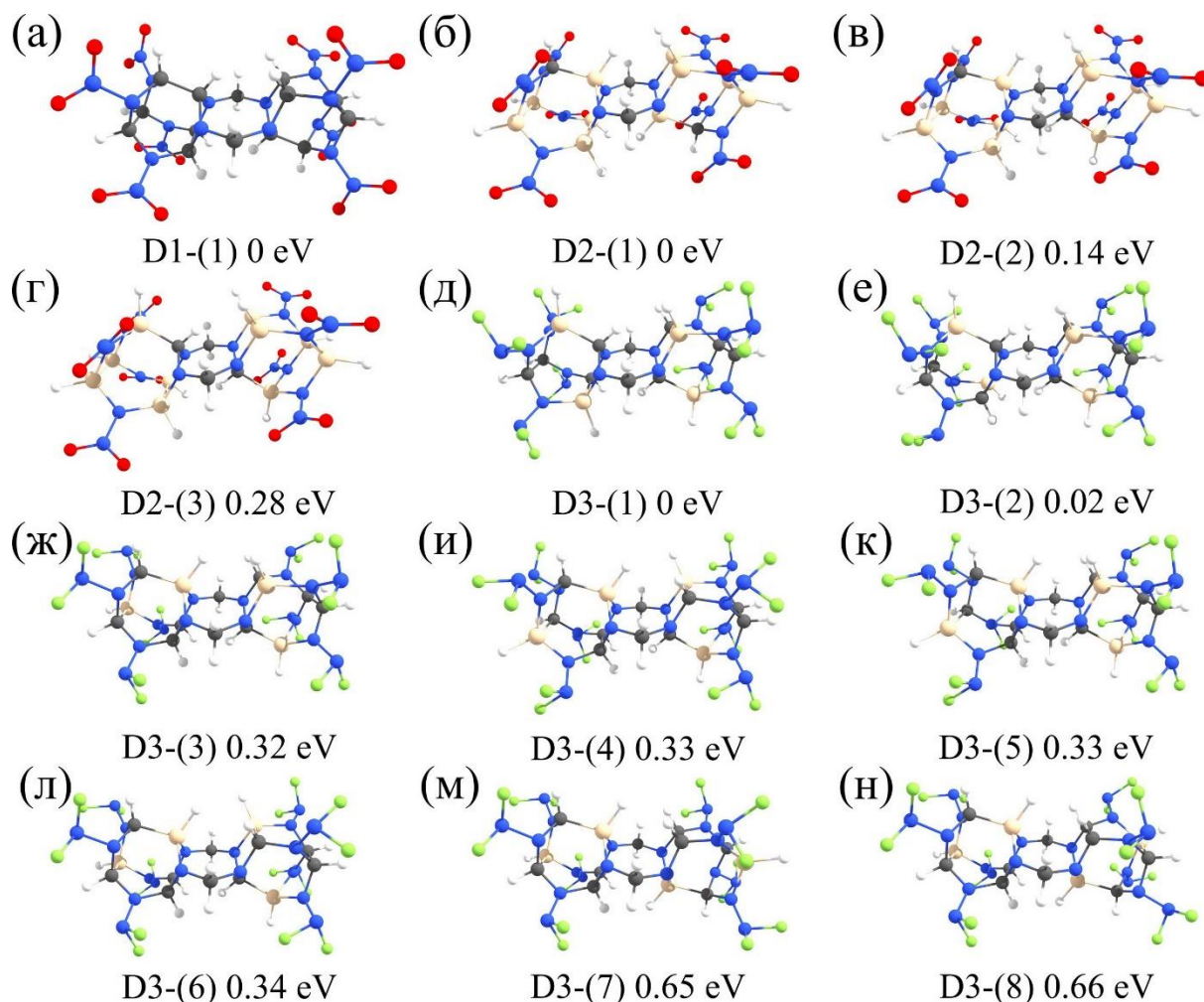


Рис. 16. Ковалентные димеры на основе незамещенного CL-20 (а), $\text{CSi}_5\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ (б) – (г) и $\text{C}_4\text{Si}_2\text{H}_6\text{N}_{12}\text{F}_{12}$ (д) – (н). Низкоэнергетические димеры обозначены как D1-(1), D2-(1) и D3-(1) соответственно. Разница в энергиях между каждым димером и соответствующим низкоэнергетическим димером представлена на вставках

Что касается их идентификации, то анализ оптических спектров является распространенной методикой экспериментального обнаружения димеризации CL-20 или его производных. Согласно нашим расчетам все рассматриваемые каркасы, а также их димеры показывают оптический отклик в УФ-диапазоне (150 ÷ 250 нм). Образование димеров приводит к красным смещениям на спектрах для всех рассмотренных клеток. Предсказанные нами величины красного смещения составляют 29, 25 и 18 нм для незамещенного CL-20, $\text{CSi}_5\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ и

$C_4Si_2H_6N_{12}F_{12}$ соответственно, что позволит экспериментально идентифицировать димеры с помощью спектрального анализа.

Завершая пятую главу, мы показали принципиальную возможность существования ковалентных кристаллов и сокристаллов (гибридных систем) на основе высокоэнергетических напряженных каркасов CL-20, связанных друг с другом различными молекулярными мостиками. При этом в роли молекулярных мостиков могут выступать как небольшие углеводороды C_2H_2 (использовавшиеся также при моделировании низкоразмерных систем на основе CL-20), так и системы с нетрадиционной геометрией каркаса: углеродные призмы и их нитропроизводные. По сути получившиеся ковалентные кристаллы CL-20+ C_2H_2 , CL-20+CUB и CL-20+ONC представляют собой набор уложенных друг на друга через молекулярные мостики (C_2H_2 , CUB, ONC) двумерных олигомеров CL-20, в которых отдельные каркасы связаны посредством радикалов CH_2 . Из рассмотренных систем CL-20+ C_2H_2 принадлежит моноклинной сингонии с 108 атомами в элементарной ячейке, а оставшиеся сокристаллы CL-20+CUB и CL-20+ONC – к триклинной с 128 и 152 атомами в ячейке соответственно (рис. 17).

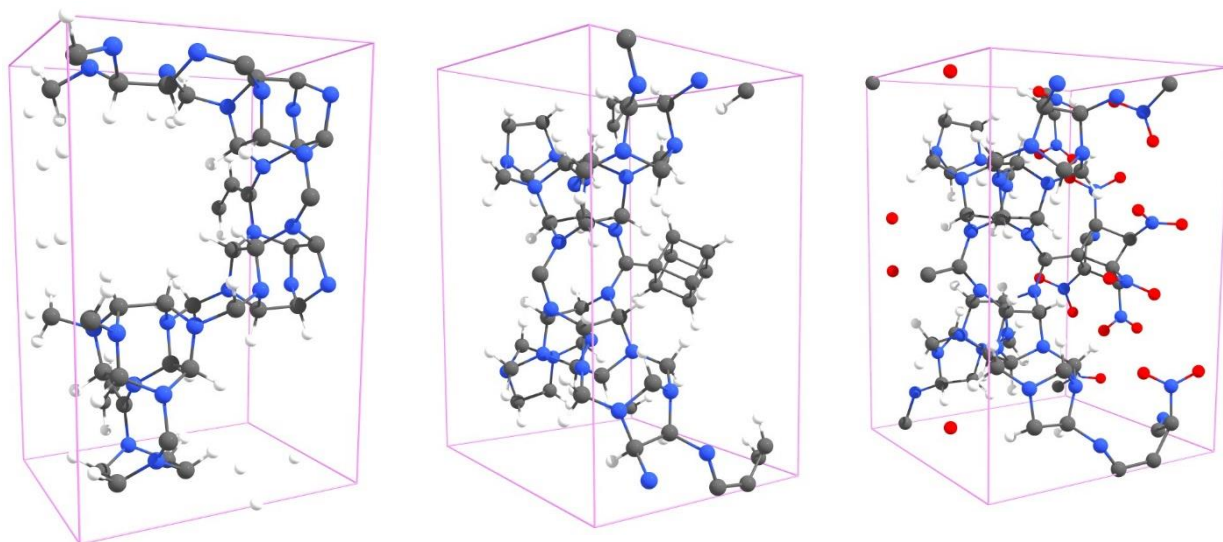


Рис. 17. Элементарные ячейки ковалентных сокристаллов CL-20+ C_2H_2 (слева), CL-20+CUB (в центре), CL-20+ONC (справа)

Особенностью молекулярных мостиков в виде ONC является разрыв одной из углерод-углеродных связей, при этом расстояние между разорвавшимися атомами превышает таковое, соответствующее переходному состоянию для

изолированного нитрозамещенного [2,4]призмана, и близко к соответствующему расстоянию для [2,4]призманов, допированных метил-группами. При этом сокристаллы сохраняют свою целостность и не подвергаются разрушению.

Согласно полученным электронным характеристикам ковалентный кристалл CL-20+C₂H₂ с запрещенной зоной более 1 эВ можно отнести к классическим полупроводникам, тогда как CL-20+CUB и CL-20+ONC содержат на плотности электронных состояний особенности, характерные для бесщелевых полупроводников, обладая нулевой запрещенной зоной.

Дальнейшее развитие направления высокоэнергетических кристаллов на основе CL-20 состоит, на наш взгляд, в создании кремнийзамещенных сокристаллов, имеющих в своем составе как кремнийсодержащие каркасы CL-20, так и нитропроизводные силапризманов. Согласно полученным нами результатам, замещение углерода на кремний в напряженных каркасах CL-20, как и использование силапризманов, скорее всего положительно скажется на кинетической устойчивости сокристаллов без ущерба для энергоэффективности.

В **Заключении** обобщаются основные результаты диссертационной работы. **Приложение А** включает данные апробации неортогональной модели сильной связи NTBM.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Определен набор параметров неортогональной модели сильной связи для расчета структуры, энергетических и электронных характеристик различных Н-С-N-O соединений, как изолированных молекул и напряженных каркасов, так и различных кристаллических форм и выполнена реализация модели в виде свободно распространяемого программного пакета;
2. Определена структура (длины связей и валентные углы) и энергии связи элементарных углеродных и кремниевых призматов. Для элементарных углеродных и кремниевых призматов получен набор квантово-химических дескрипторов, а именно энергии НОМО и LUMO, потенциал ионизации, энергия сродства к электрону, химический потенциал, электроотрицательность, химическая жесткость и мягкость, индекс электрофильности;
3. С помощью молекулярно-динамического моделирования проведена оценка кинетической устойчивости термоактивированных полипризматов. Установлено, что основным механизмом потери устойчивости является разрыв ковалентной связи либо внутри образующего призма углеродного или кремниевого кольца, либо между кольцами;
4. Обнаружена металлическая природа у систем с четырехкоординированными атомами углерода и кремния. Из анализа зонной структуры и плотности электронных состояний углеродных и кремниевых полипризматов следует, что все рассмотренные кремниевые полипризматы можно отнести к металлам, в то время как для углеродных призматов существует критический диаметр, ниже которого их можно причислить к классу диэлектриков, а выше которого – к металлам;
5. Определены структурные, энергетические и оптические характеристики углеродных и кремниевых высших полипризматов, описано поведение их квантово-химических индексов химической реактивности в зависимости от эффективной длины;

6. С помощью молекулярно-динамического моделирования показано, что элементарный [2,4]призман, модифицированный «внешней» углеродной клеткой (гиперкубан) обладает аномально высокой кинетической устойчивостью, что свидетельствует о возможности стабилизации нетрадиционных углеродных каркасов не только с помощью точечного допирования, а также посредством формирования эндоэдральных (в том числе ковалентных) комплексов. Установлено, что среди продуктов распада реакции разложения гиперкубана присутствуют молекулы ацетилена и $C_{34}H_{18}$;
7. Предсказано существование и высокая термическая устойчивость ковалентных кристаллов на основе гиперкубана с различным типом упаковки и определены их геометрические и электронные характеристики. Установлено, что кристаллы гиперкубана можно отнести к классу полупроводников. При этом их плотность уступает плотности алмаза;
8. Установлена возможность существования ковалентных низкоразмерных систем, построенных из фрагментов CL-20, продемонстрирована универсальность молекулярных мостиков CH_2 как для построения ковалентных цепочек из каркасов CL-20, так и слоев на их основе, описаны их квантово-химические индексы химической реактивности в зависимости от эффективных размеров и мерности;
9. Определены механизмы пиролиза, сделана оценка устойчивости и реакционной способности кремнийсодержащих производных CL-20, а также их димеров. Установлено, что присутствие атомов кремния в каркасе изменяет механизмы первоначальной стадии пиролиза, но не влияет на устойчивость системы;
10. Предложены ковалентные кристаллы CL-20 и ковалентные сокристаллические формы на основе каркасов CL-20, содержащие также и другие высокоэнергетические системы такие как нитропроизводные [2,4]призмана, определена их структурные параметры, электронная зонная структура и плотность электронных состояний.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Катин К.П., Маслов М.М. О термической устойчивости нитрозамещенных производных углеводородного кубана // Химическая Физика. 2011. Т. 30. С. 41–50. DOI: 10.1134/S1990793111090181
2. Maslov M.M. Tight-Binding Simulation of Cubane C_8H_8 , Methylcubane C_9H_{10} and Cubane-Based Nanostructures // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2011. V. 19. P. 127-132. DOI: 10.1080/1536383X.2010.490132
3. Maslov M.M., Katin K.P. On the thermal stability of tetrahedrane: Tight-binding molecular dynamics study // Chemical Physics. 2011. V. 387. P. 66-68. DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.06.035
4. Маслов М.М., Подливаев А.И., Опенов Л.А. Термическая устойчивость поликубанов $C_{4+4n}H_8$ // Физика Твёрдого Тела. 2011. Т. 53. С. 2403–2408. DOI: 10.1134/s1063783411120134
5. Openov L.A., Podlivaev A.I. Maslov M.M. Comparative kinetic stability of classical and non-classical fullerenes C_{46} // Physics Letters A. 2012. V. 376. P. 3146-3149. DOI: 10.1016/j.physleta.2012.09.017
6. Дегтяренко Н.Н., Катин К.П., Маслов М.М. Моделирование метастабильных структур кластеров CL-20 // Физика Твёрдого Тела. 2014. Т. 56. С. 1415–1419. DOI: 10.1134/S1063783414070099
7. Маслов М.М., Опенов Л.А., Подливаев А.И. О формуле Виньярда для предэкспоненциального множителя в законе Аррениуса // Физика твёрдого тела. 2014. Т. 56. С. 1191–1196. DOI: 10.1134/S1063783414060250
8. Maslov M.M., Katin K.P. Tight-binding Molecular Dynamics Simulation of the Endohedral Complex $C_4H_4@C_{60}$ // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2014. V. 22. P. 560-564. DOI: 10.1080/1536383x.2012.702156
9. Маслов М.М., Катин К.П., Авхадиева А.И., Подливаев А.И. Динамическое моделирование термического разложения циклотетракубила // Химическая Физика. 2014. Т. 33. С. 27–32. DOI: 10.1134/s1990793114020195
10. Шостаченко С.А., Маслов М.М., Прудковский В.С., Катин К.П. Термическая устойчивость гексапризмана $C_{12}H_{12}$ и октапризмана $C_{16}H_{16}$ //

- Физика Твёрдого Тела. 2015. Т. 57. С. 1007–1011. DOI: 10.1134/S1063783415050261
11. Katin K.P., Shostachenko S.A., Avkhadieva A.I., Maslov M.M. Geometry, Energy, and Some Electronic Properties of Carbon Polyprismanes: Ab Initio and Tight-Binding Study // *Advances in Physical Chemistry*. 2015. V. 2015. P. 506894. DOI: 10.1155/2015/506894
 12. Katin K.P., Maslov M.M. Chemical functionalization effects on cubane-based chain electronic transport // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2015. V. 2015. P. 754873-1–754873-6. DOI: 10.1155/2015/754873
 13. Katin K.P., Prudkovskiy V.S., Maslov M.M. Influence of methyl functional groups on the stability of cubane carbon cage // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2016. V. 81. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.physe.2016.02.010
 14. Maslov M. M., Podlivaev A. I., Katin K. P. Nonorthogonal tight-binding model with H–C–N–O parameterization // *Molecular Simulation*. 2016. V. 42. P. 305–311. DOI: 10.1080/08927022.2015.1044453
 15. Maslov M.M., Katin K.P. High Kinetic Stability of Hypercubane: Tight-Binding Molecular Dynamics Study // *Chemical Physics Letters*. 2016. V. 644. P. 280–283. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.12.022
 16. Katin K.P., Maslov M.M. Toward CL-20 crystalline covalent solids: On the dependence of energy and electronic properties on the effective size of CL-20 chains // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017. V. 108. P. 82–87. DOI: 10.1016/j.jpcs.2017.04.020
 17. Katin K.P., Javan M.B., Maslov M.M., Soltani A. Effect of the embedded atom on the electronic, optical properties and kinetic stability of [3,6]silaprismane // *Chemical Physics*. 2017. V. 487. P. 59–66. DOI: 10.1016/j.chemphys.2017.02.008
 18. Gimaldinova M.A., Katin K.P., Salem M.A., Maslov M.M. Energy and electronic characteristics of silicon polyprismanes: density functional theory study // *Letters on Materials*. 2018. V. 8. P. 454–457. DOI: 10.22226/2410-3535-2018-4-454-457

19. Gordeychuk M. V., Katin K. P., Grishakov K. S., Maslov M. M. Silicon buckyballs versus prismanes: Influence of spatial confinement on the structural properties and optical spectra of the $\text{Si}_{18}\text{H}_{12}$ and $\text{Si}_{19}\text{H}_{12}$ clusters // International Journal of Quantum Chemistry. 2018. V. 118. P. e25609-1 – e25609-9. DOI: 10.1002/qua.25609
20. Katin K.P., Maslov M.M. Thermal stability of carbon $[n,5]$ prismanes ($n = 2-4$): a molecular dynamics study // Molecular Simulation. 2018. V. 44. P. 703–707. DOI: 10.1080/08927022.2018.1434720
21. Gimaldinova M.A., Maslov M.M., Katin K.P. Electronic and reactivity characteristics of CL-20 covalent chains and networks: a density functional theory study // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 4336–4344. DOI: 10.1039/c8ce00763b
22. Grishakov K.S., Katin K.P., Gimaldinova M.A., Maslov M.M. Stability and energy characteristics of extended nitrogen nanotubes: density functional theory study // Letters on Materials. 2019. V. 9. P. 366-369. DOI: 10.22226/2410-3535-2019-3-366-369
23. Salem M.A., Gimaldinova M.A., Kochaev A.I., Katin K.P., Ryzhuk R.V., Kargin N.I., Maslov M.M. Nitro derivatives of silaprismanes as high-energy compounds: theoretical study // International Journal of Nanoscience. 2019. V. 18. P. 1940047-1 – 1940047-3. DOI: 10.1142/S0219581X19400477
24. Katin K.P., Javan M.B., Kochaev A.I., Soltani A., Maslov M.M. Kinetic Stability and Reactivity of Silicon and Fluorine-Containing CL-20 Derivatives // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 9659–9665. DOI: 10.1002/slct.201902583
25. Maslov M.M., Grishakov K.S., Gimaldinova M.A., Katin K.P. Carbon vs silicon polyprismanes: a comparative study of metallic sp^3 -hybridized allotropes // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 97-103. DOI: 10.1080/1536383x.2019.1680974
26. Gimaldinova M.A., Katin K.P., Grishakov K.S., Maslov M.M. Kinetic stability of nitrogen cubane inside the fullerene cage: Molecular dynamics study // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 304-308. DOI: 10.1080/1536383X.2019.1708730

27. Salem M., Gimaldinova M.A., Kochaev A.I., Maslov M.M. The effect of doping on the electronic structure and optical properties of silicon bipyrimanes: DFT and TD-DFT studies // Letters on Materials. 2020. V. 10. P. 294-298. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-3-294-298
28. Gimaldinova M.A., Kochaev A.I., Maslov M.M. Ab initio modeling of dynamic stability of silicon pyrimanes // Letters on Materials. 2020. V. 10. P. 283-287. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-3-283-287
29. Katin K.P., Grishakov K.S., Gimaldinova M.A., Maslov M.M. Silicon rebirth: *Ab initio* prediction of metallic sp^3 -hybridized silicon allotropes // Computational Materials Science. 2020. V. 174. P. 109480. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.109480

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2015617491 Российская Федерация. Неортогональный потенциал сильной связи для органических соединений / Подливаев А.И., Маслов М.М., Катин К.П.; Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 13.07.2015 г.
2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2017617579 Российская Федерация. Ортогональная модель сильной связи для кремниево-водородных наноструктур / Гордейчук М.В., Маслов М.М., Катин К.П., Рыжук Р.В., Каргин Н.И.; Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 07.07.2017 г.
3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2017618933 Российская Федерация. Программное обеспечение для генерирования атомных координат низкоразмерных высокоэнергетических соединений с напряженным углеродно-азотным каркасом / Гимальдинова М.А., Маслов М.М., Катин К.П., Гришаков К.С., Рыжук Р.В., Каргин Н.И.; Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 11.08.2017 г.

4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2018619600 Российская Федерация. Программное обеспечение для генерирования атомных координат квазиодномерных наноструктур с нетрадиционной геометрией углеродного каркаса / Долинский И.Ю., Новиков Н.В., Маслов М.М., Катин К.П., Рыжук Р.В., Каргин Н.И.; Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 08.08.2018 г.
5. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2019617571 Российская Федерация. Программное обеспечение для генерирования атомных координат высокоэнергетических ковалентных кристаллов на основе напряженных углеродно-азотных структур / Гимальдинова М.А., Маслов М.М., Катин К.П., Гришаков К.С., Рыжук Р.В., Каргин Н.И., Гришаков К.С.; Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 17.06.2019 г.