

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

На правах рукописи

Гимальдинова Маргарита Александровна

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОВАЛЕНТНЫХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЗАМКНУТЫХ
КАРКАСОВ, ГРАФЕНА И РОДСТВЕННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва – 2024

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

**Научный
руководитель:**

Маслов Михаил Михайлович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики конденсированных сред Института нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Москва

**Официальные
оппоненты:**

Квашнин Дмитрий Геннадьевич, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, заведующий центром «Компьютерного моделирования неорганических и композитных наноразмерных материалов» Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

Дмитриев Сергей Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Компьютерного моделирования в физике кристаллов» Института физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа

Сибатов Ренат Тимергалиевич, доктор физико-математических наук, начальник Лаборатории мемристивных систем на основе самоорганизованных наноструктур НПК «Технологический центр», г. Москва

Защита состоится «03» июля 2024 г. в 17 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета МИФИ.1.04 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 «__» _____ 2024 года.

Врио ученого секретаря
диссертационного совета МИФИ.1.04,
доктор физико-математических наук



Попруженко С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационной работы. Прогресс вычислительных методов компьютерного материаловедения оказывает непосредственное влияние на развитие как фундаментальной науки, так и современных технологий. Компьютерное моделирование находит широкое применение для предсказания новых материалов и способов их получения. Моделирование предшествует эксперименту, позволяет ускорить изучение наноструктур и последующее внедрение их в промышленное использование и, кроме того, снижает затраты на дорогостоящие лабораторные исследования.

В настоящее время актуален поиск новых энергоэффективных соединений, способных найти применение в современном высокотехнологическом производстве и различных энергетических приложениях, например, в качестве составляющих эффективных горючих материалов и топливных элементов. Такие структуры могут быть полезны в построении технологических процессов в материаловедении следующего поколения. Особый интерес представляют современные энергоэффективные структуры, среди которых уникальное соединение с напряженным каркасом – молекула CL-20. Ведутся интенсивные исследования по оптимизации методов синтеза и технологии производства CL-20, а также способов улучшения энергетических характеристик и устойчивости систем на ее основе. Один из широко применяемых методов для модернизации физико-химических свойств, в том числе увеличения плотности и ослабления чувствительности к температурным и механическим воздействиям, – это использование со-кристаллов на основе молекул CL-20 и других соединений. В научных трудах можно встретить со-кристаллы на основе CL-20 с полярными растворителями, содержащими карбонильную (N,N-диметилацетамид и N-метилпирролидон) или эфирную (диэтиленгликоль и тетрагидрофуран) группы, со-кристалл CL-20/капролактан, выведенный методом быстрого испарения растворителя, и другие композиты с участием CL-20. К текущему моменту исследовано, что на основе широкого спектра «напряженных» кластеров могут быть сформированы и синтезированы как молекулярные, так и ковалентные

структуры. Например, на основе изолированных кластеров углеводородного кубана C_8H_8 может быть получен ван-дер-ваальсовский кристалл $s-C_8H_8$, а также линейные или двумерные структуры, где дегидрированные кубаны связаны прочными ковалентными связями, и даже макроскопическая ковалентная система – суперкубан. Необходимо отметить, что ковалентные соединения способны обладать преимуществом перед молекулярными, так как отличаются более высокой плотностью энергии и кинетической устойчивостью. В связи с этим анализ способности ковалентного связывания высокоэнергетических молекул CL-20 и исследование вопроса о подборе молекулярных мостиков и других соединительных элементов для создания устойчивых структур (ковалентных олигомеров и объемных кристаллов на основе CL-20) представляется как никогда актуальным.

В современных углеродсодержащих каркасах также используют замещение атомов углерода другими элементами его подгруппы, а именно кремнием и германием, с целью улучшения физико-химических свойств наноструктур. Например, кинетическая устойчивость кремниевых CL-20 очень близка к традиционной CL-20, но в то же время кремнийсодержащий каркас демонстрирует более высокую теплоту реакции разложения. С этой точки зрения актуальным вопросом является изучение влияния замещения на геометрические, энергетические, электронные свойства в системах CL-20/SiCL-20/GeCL-20, а также их ковалентных соединениях.

В настоящее время большую известность в научном мире приобрел графен. Создаются и активно изучаются различные производные графена и принципиально новые двумерные наноматериалы схожей с ним архитектуры, например оксид графена, гексагональные слои нитрида бора, силицен и другие. Особый интерес представляют построенные на их основе композиты и гетероструктуры. Графенсодержащие композиты могут стать перспективными кандидатами на роль высокоэнергетических материалов, так как присутствие графена и его производных позволяет снизить чувствительность соединений к механическим и температурным воздействиям, увеличивая при этом их кинетическую устойчивость. В качестве

примеров можно привести современные работы о получении композита на основе CL-20, размещенного в пене графена, а также наноразмерных композитов CL-20/оксид-графен, произведенных с помощью технологии одностадийного шарового измельчения. Вопрос дальнейшего поиска новых устойчивых структур на основе CL-20 и графена остается актуальным. Кроме того, известно, что графен является бесщелевым полупроводником с нулевой запрещенной зоной, что препятствует его широкому применению в нанoeлектронике. Поэтому в настоящее время рассматриваются различные способы создания полупроводниковой щели в графене. Одним из возможных способов получения запрещенной зоны в графене является его допирование, то есть присоединение к нему атомов, радикалов или молекул. Например, присутствие молекул CL-20 способно открыть в графене полупроводниковую щель, что позволит использовать такие композиты в качестве элементов электронных приборов и устройств.

С учетом вышеизложенного, тема диссертационной работы, направленной на определение структурных, энергетических, электронных свойств наноструктур на основе углеродсодержащих замкнутых каркасов, графена и родственных материалов, является актуальной и важной для физики конденсированного состояния и материаловедения.

Объекты исследования. В рамках настоящей диссертационной работы рассматриваются:

1. Изолированная высокоэнергетическая молекула CL-20 (химическая формула $C_6N_{12}H_6O_{12}$), ее кремниевые Si_nCL-20 и германиевые Ge_nCL-20 производные ($Si_nC_{6-n}N_{12}H_6O_{12}$ и $Ge_nC_{6-n}N_{12}H_6O_{12}$, соответственно), в которых атомы углерода C заменены атомами кремния Si или германия Ge при $n = 1 \div 6$, а также молекула CL-20 на графеновой подложке;
2. Ковалентно-связанные димеры и олигомеры (цепочки и двумерные слои/сети), построенные из CL-20 и ее кремниевых $Si_5CN_{12}H_6O_{12}$ и германиевых $Ge_5CN_{12}H_6O_{12}$ производных;

3. Ковалентные кристаллы и со-кристаллы, построенные из каркасов CL-20, элементарных призматов (кубанов и нитрокубанов) и полипризматов, а также графена и оксида графена.

Цель работы. Целью диссертационной работы являлось определение кристаллических и со-кристаллических форм на основе замкнутых напряженных каркасов, содержащих элементы подгруппы углерода, графена и родственных наноматериалов, и расчет их структурных, электронных и энергетических характеристик.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие **задачи**:

1. Разработан алгоритм для генерирования атомных координат новых ковалентных кристаллических форм на основе молекулы CL-20 и ее производных и создано реализующее предложенный алгоритм программное обеспечение;
2. Определена структура, энергетические и электронные характеристики, а также индексы химической реактивности изолированной классической высокоэнергетической молекулы CL-20, ее кремниевых $\text{Si}_n\text{C}_{6-n}\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ и германиевых $\text{Ge}_n\text{C}_{6-n}\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ производных, а также CL-20 на графеновой подложке;
3. Произведен расчет и сравнение энергий деформации каркаса молекул $\text{C}_6\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ и ее полностью замещенных кремниевой $\text{Si}_6\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ и германиевой $\text{Ge}_6\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ производных;
4. Определена структура ковалентных низкоразмерных структур (димеров, цепочек и сетей) на основе классической молекулы CL-20 и ее Si/Ge-производных, определены их энергетические и электронные характеристики, произведена оценка устойчивости и расчет индексов реакционной способности;
5. Проведён анализ зависимости структурных, энергетических и электронных характеристик и устойчивости от числа n замещенных атомов углерода C на атомы кремния Si и германия Ge для изолированных молекул CL-20, $\text{Si}_n\text{CL-}$

- 20, $\text{Ge}_n\text{CL-20}$, а также от числа фрагментов $\text{CL-20/Si}_5\text{CL-20}$ в структуре для классических CL-20 и кремниевых SiCL-20 олигомеров (цепочек и сетей);
6. Доказана универсальность функциональных групп CH_2 , с помощью которых могут соединяться как классические изолированные молекулы CL-20 , так и ее кремниевые и германиевые производные в квазиодномерные и квазидвумерные структуры;
 7. Установлена возможность существования высокоэнергетических ковалентных кристаллов и со-кристаллов на основе молекул CL-20 , слои которых связаны с помощью молекулярных мостиков C_2H_2 , молекул кубана, нитрокубана и C_6 -полипризматов, а также графена и оксида графена, между которыми расположены простые цепи или сети CL-20 .

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

1. Разработан алгоритм и создано программное обеспечение на его основе для генерирования атомных координат низкоразмерных кристаллов (ковалентных цепочек и сетей), кристаллов и со-кристаллов на основе высокоэнергетических молекул CL-20 ;
2. Получены длины связей, эффективный диаметр каркаса, рассчитаны энергии связи и энергии деформации кремнийзамещенной $\text{Si}_n\text{C}_{6-n}\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ и германийзамещенной $\text{Ge}_n\text{C}_{6-n}\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ производных высокоэнергетической молекулы CL-20 ; вычислены энергии НОМО и LUMO, НОМО-LUMO щель, а также индексы химической реактивности, проведен анализ зависимости данных характеристик от числа n замещенных Si/Ge-атомов;
3. Доказана возможность существования низкоразмерных систем (димеров, цепей и сетей), построенных из классических каркасов CL-20 , их кремниевых $\text{Si}_5\text{CL-20}$ и германиевых $\text{Ge}_5\text{CL-20}$ производных; доказана универсальность функциональных связывающих групп CH_2 как для построения классических олигомеров (цепей и сетей), состоящих из CL-20 , так и ее кремниевых и германиевых производных;

4. Получены энергии связи, энергии HOMO и LUMO, HOMO-LUMO щель, а также индексы реакционной способности ковалентных димеров $\text{Si}_5\text{CL-20}$ и $\text{Ge}_5\text{CL-20}$ и олигомеров (цепочек и сетей) из кремнийзамещенных $\text{Si}_5\text{CL-20}$, осуществлен анализ зависимости полученных свойств от мерности и эффективных размеров наноструктур CL-20/SiCL-20;
5. Предложен механизм формирования ковалентных кристаллов и сокристаллов, состоящих из каркасов CL-20, соединенных посредством функциональных групп CH_2 , C_2H_2 , элементарных призматов и полипризматов, слоев графена и оксида графена, получены параметры их элементарных ячеек, плотность электронных состояний и электронная зонная структура.

Практическая значимость. Определение структуры и физико-химических свойств кремниевых $\text{Si}_n\text{C}_{6-n}\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ и германиевых $\text{Ge}_n\text{C}_{6-n}\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ производных высокоэнергетической молекулы CL-20, новых ковалентных кристаллических форм на основе классических и кремниевых CL-20, а также содержащих кубиленовые фрагменты, графен и оксид графена является важным не только с целью получения новых фундаментальных знаний об этих уникальных системах, но и для технологических приложений в области электроники и энергетики следующего поколения. Например, предсказанные ковалентные кристаллы и сокристаллы на основе высокоэнергетических молекул CL-20 после их успешного экспериментального синтеза могут использоваться в дальнейшем для получения высокоэнергетических материалов и топливных элементов. Кроме того, представленные в настоящей диссертации результаты важны для выработки научно обоснованных рекомендаций для синтеза функциональных наноматериалов на основе замещенных CL-20, полипризматов, графена и оксида графена. В процессе выполнения диссертационного исследования разработан программный пакет, на который были получены Свидетельства о государственной регистрации программ на ЭВМ №2017618933 и №2019617571, позволяющий конструировать различные ковалентные соединения на основе CL-20 с возможностью дальнейшего расширения функционала на другие классы систем, например, кубиленовые

системы и фуллерены. Данный программный пакет будет полезен для компьютерного моделирования различных низкоразмерных соединений и кристаллических форм на основе не только CL-20, но и других каркасных систем, имеющих прикладное значение, а также для научных разработок в областях квантовой химии, вычислительной химии, химической физики и физики твердого тела.

Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы подтверждается апробацией расчетной методики, демонстрирующей согласие результатов настоящей работы с известными литературными данными, полученными независимыми авторами в рамках иных методик, а также с помощью экспериментальных исследований; обеспечена использованием современных программных комплексов компьютерного моделирования и новейших методов обработки и визуализации данных; обусловлена применением актуальных и широко используемых теоретических методик.

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

1. Атомная структура, энергетические, электронные характеристики и стабильность кремниевых и германиевых производных высокоэнергетической молекулы CL-20;
2. Обобщение механизма формирования низкоразмерных соединений и кристаллов, построенных из единиц CL-20 посредством групп CH_2 , на кремний- и германийзамещенные производные CL-20;
3. Результаты модельных экспериментов по анализу влияния мерности и эффективных размеров олигомеров на основе кремнийзамещенных $\text{Si}_5\text{CL-20}$ на их электронные характеристики;
4. Структурные и электронные характеристики ковалентных со-кристаллов на основе высокоэнергетической молекулы CL-20, полипризманов, графена и графен-оксида.

Личный вклад автора. Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные автором лично либо при его

непосредственном участии. Постановка задач, выбор методов компьютерного моделирования, планирование численных экспериментов и анализ полученных результатов обсуждались с научным руководителем. Формирование выводов и результатов работы обсуждались с М.М. Масловым, К.П. Катиным и К.С. Гришаковым. Вклад автора состоит в том, что им построены атомистические модели ковалентно-связанных олигомеров на основе молекул CL-20 и ее кремниевых и германиевых производных, а также ковалентных кристаллов и со-кристаллов на основе CL-20, кубанов, нитрокубанов, C₆-полипризманов, графена и оксида графена; установлено и настроено необходимое для проведения расчетов программное обеспечение; проведена обработка и визуализация результатов численных экспериментов; установлены основные закономерности в рассчитанных параметрах объектов исследования; проведена систематизация, обобщение и описание полученных результатов. Автор принимал непосредственное участие в подготовке текстов научных публикаций по теме диссертационного исследования.

Методология и методы исследования. Генерирование атомных координат объектов исследования осуществлялось с помощью специально разработанного в рамках представленной диссертационной работы программного комплекса, позволяющего получать ковалентные структуры на основе CL-20 и их производных: димеры, цепочки и сети, а также кристаллы и со-кристаллы, состоящие из высокоэнергетических молекул CL-20, связанных посредством молекулярных мостиков CH₂, C₂H₂, NO₂, кубанов, нитрокубанов и фуллеренов.

Структурные, энергетические, электронные характеристики, а также индексы реакционной способности ковалентных кристаллических форм на основе углеродсодержащих замкнутых каркасов, графена и родственных материалов были получены с применением теории функционала плотности и ее реализации в программных пакетах GAMESS, TeraChem, Quantum Espresso.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 134 страницы, включая 62 рисунка, 18 таблиц и список цитируемой литературы из 168 наименований.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях и форумах: The International Conference «Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF-2019)» (Нижний Новгород, 2019); The International Conference on Physics and Technology of Nanoheterostructure Microwave Electronics «Mokerov Readings» (Москва, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2023); The III International School-Conference «Applied Nanotechnology & Nanotoxicology (ANT-2019)» (Сочи, 2019); XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (пос. Эльбрус Кабардино-Балкарской Республики, 2020); The 14th International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (Санкт-Петербург, 2019); Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы (УМЗНМ-2018)» (Уфа, 2018); VI Международная школа для молодых ученых «Интеллектуальные наноматериалы (IWSN-2017)» (Ростов-на-Дону, 2017); XV Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах (ЭДС-2018)» (Барнаул, Белокуриха, 2018).

Отдельные результаты диссертационной работы нашли отражение в учебных дисциплинах, читаемых студентам НИЯУ МИФИ: «Современные языки и методы программирования» и «Методы молекулярной динамики в многоуровневом моделировании (Molecular Dynamics Methods in the Multi-Scale Modelling)», опубликованной на образовательной платформе «Открытое образование» (https://openedu.ru/course/mephi/mephi_mdmitmsm/).

Результаты настоящей диссертации были использованы при выполнении проектов:

1. «Развитие новых подходов по управлению оптическими свойствами гибридных нано- и метаматериалов для генерации и детектирования электромагнитного излучения» при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSWU-2023-0075);
2. «Компьютерное моделирование высокоэнергетических ковалентных кристаллических комплексов на основе молекулярных систем с

нетрадиционной геометрией углеродно-азотного каркаса» при поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект МК-4040.2018.2);

3. «Построение и апробация модели для предсказания результатов дифференциальной сканирующей калориметрии высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов; компьютерный поиск новых высокоэнергетических соединений» при поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект МК-722.2020.2).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в **32** печатных работах в научных журналах и сборниках трудов международных и всероссийских конференций, в том числе в **14** научных статьях, опубликованных в рецензируемых изданиях, индексируемых базами Web of Science и Scopus и входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ. По результатам диссертационной работы получено **2** Свидетельства о государственной регистрации программы 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 кратко обосновывается актуальность темы исследования, представлены объекты исследования, сформулирована цель работы и поставленные для ее достижения задачи, приведены положения, выносимые на защиту, объясняются научная новизна и практическая значимость исследования, а также достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы, описаны методы исследования, личный вклад автора, публикации, апробация работы и содержание по главам.

В первой главе описано современное состояние исследований по вопросу наноструктур на основе углеродсодержащих замкнутых каркасов, графена и родственных материалов, рассматриваются высокоэнергетическая молекула CL-20 и молекулярные комплексы на ее основе, кремнийзамещенные системы CL-20, димеры CL-20, различные типы кристаллов и со-кристаллов с участием CL-20, графен и композиты на его основе, а также родственные наноматериалы (оксид графена и другие). В главе также затрагивается вопрос о замещении атомов углерода атомами кремния и германия в современных углеродсодержащих каркасах. Обзор литературы демонстрирует перспективность и востребованность исследований соединений на основе углеродсодержащих замкнутых каркасов, графена и родственных наноматериалов для их дальнейшего применения в различных отраслях современной науки и техники.

Образование ковалентных структур на основе соединений с напряженным углеродно-азотным каркасом (например, CL-20) и корректный подбор связывающих молекулярных мостиков способны улучшить энергетические характеристики данных элементов, необходимые для энергоэффективных материалов и топлив, так как ковалентные кристаллы обладают более высокой плотностью энергии и кинетической устойчивостью по сравнению с молекулярными. Замещение атомов углерода в соединениях на кремний и германий является потенциальным способом модернизации физико-химических свойств таких систем, например, геометрических параметров и кинетической устойчивости образцов. Использование высокоэнергетических молекул CL-20,

графена или его производных в качестве элементов двухкомпонентной системы наряду с функциональным замещением элементов в напряженном каркасе позволит получить уникальные ковалентные со-кристаллические формы. При этом ковалентное связывание энергоемких молекул CL-20 с графеном и оксидом графена может снизить их высокую чувствительность к механическим и температурным воздействиям, а также улучшить их проводимость. Более того, присутствие молекул CL-20 способно открыть в графене полупроводниковую щель, что позволит использовать такие композиты в качестве элементов электронных приборов и устройств.

Все перечисленные выше положения ставят перед исследователями задачи, требующие рассмотрения до первых попыток экспериментального синтеза. Например, как будут изменяться электронные характеристики (например, проводимость) с увеличением эффективной длины образцов; как будет влиять краевое допирование на их механические свойства; какие ковалентные формы на основе замкнутых каркасов, содержащих элементы подгруппы углерода, а также графена и родственных наноматериалов являются наиболее вероятными кандидатами для использования в высокоэнергетических композитных материалах. Для ответа на поставленные вопросы необходимо провести компьютерное конструирование таких соединений, определить структурные и энергетические характеристики, провести анализ и установить особенности электронной структуры. Большинство из упомянутых задач успешно решены в представленной диссертационной работе.

Во второй главе приведен обзор методов компьютерного моделирования молекул и кристаллов, используемых в данной работе, а также их апробация. Представлен программный комплекс, специально разработанный в рамках настоящей диссертационной работы, использующийся для генерации атомных координат объектов исследования и позволяющий получать ковалентные структуры на основе CL-20: димеры, цепочки и сети, а также кристаллы и со-кристаллы, состоящие из высокоэнергетических молекул CL-20, связанных через молекулярные мостики CH_2 , C_2H_2 , NO_2 , кубиленовые фрагменты и фуллерены. В

разделе приведено описание основ теории функционала плотности, используемой для расчетов наноструктур в настоящей диссертации, представлены основные теоремы и уравнения, алгоритм расчета, указаны функционалы электронной плотности, используемые в настоящей работе, а также обоснован выбор данного подхода.

В третьей главе рассмотрена изолированная классическая высокоэнергетическая молекула CL-20, кремниевые $\text{Si}_n\text{CL-20}$ и германиевые $\text{Ge}_n\text{CL-20}$ производные ($\text{Si}_n\text{C}_{6-n}\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ и $\text{Ge}_n\text{C}_{6-n}\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$, соответственно), в которых атомы углерода C заменены атомами кремния Si или германия Ge при $n = 1 \div 6$ (рисунок 1), а также молекула CL-20, расположенная на графеновой подложке.

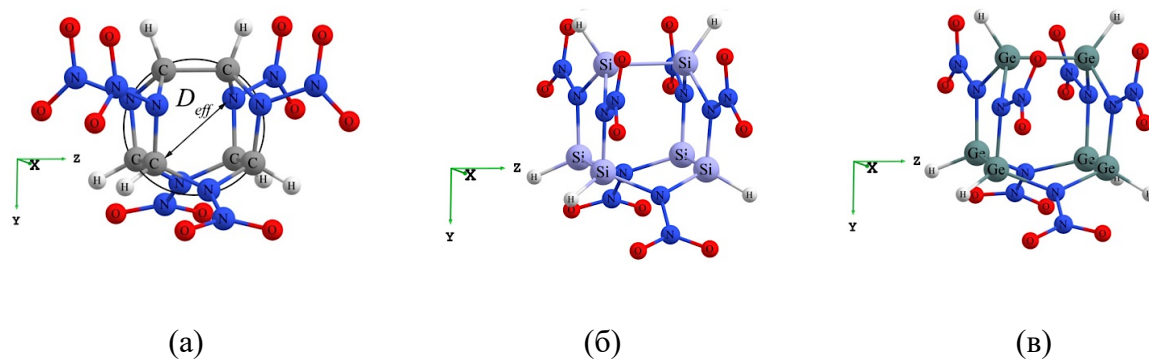


Рисунок 1 – Изолированная молекула CL-20 (а); изолированная молекула $\text{Si}_6\text{CL-20}$ (б); изолированная молекула $\text{Ge}_6\text{CL-20}$ (в).

Были проанализированы структурные характеристики Si/Ge-производных CL-20. Установлено, что добавление атомов кремния и германия в каркас приводит к увеличению эффективного диаметра каркаса (таблица 1) и повороту нитрогрупп.

Таблица 1 – Эффективный диаметр молекул $\text{Si}_n\text{CL-20}$ и $\text{Ge}_n\text{CL-20}$ для наиболее термодинамически устойчивых конфигураций при числе замещенных атомов в структуре $n = 1 \div 6$, полученный на уровне теории DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

n		0	1	2	3	4	5	6
$\text{Si}_n\text{CL-20}$	$D_{eff}, \text{Å}$	3.208	3.363	3.498	3.646	3.803	3.960	4.125
$\text{Ge}_n\text{CL-20}$			3.401	3.556	3.743	3.934	4.142	4.357

Энергия деформации систем определялась как разница между энергиями начального и конечного состояний системы в гомодесмотической реакции (рисунок 2):

$$E_s = E_{tot}(\text{reactants}) - E_{tot}(\text{products}), \quad (1)$$

где E_s – энергия деформации, $E_{tot}(\text{reactants})$ – полная энергия реагентов при 0 К, $E_{tot}(\text{products})$ – полная энергия продуктов реакции при 0 К.

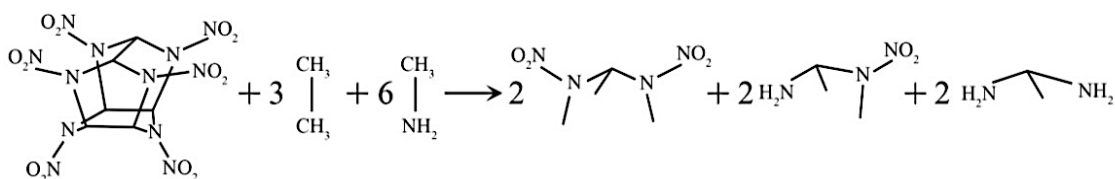


Рисунок 2 – Гомодесмотическая реакция разложения каркаса CL-20.

Полученные значения энергии деформации для соединений $C_6N_{12}H_6O_{12}$, $Si_6N_{12}H_6O_{12}$ и $Ge_6N_{12}H_6O_{12}$ составляют 2.84 эВ, 1.47 эВ и 2.04 эВ, соответственно. Энергия деформации клетки вносит большой вклад в мощность высокоэнергетических соединений. Кроме того, чем выше энергия деформации, тем неустойчивее ведет себя молекула и тем сложнее ее экспериментальный синтез. Анализ полученных величин энергии деформации показывает, что для традиционной молекулы CL-20 характерно наибольшее значение энергии деформации каркаса по сравнению с ее Si/Ge-аналогами.

Энергия связи E_b на атом для наноструктур определялась уравнением

$$E_b \left[\frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right] = \frac{1}{N_{at}} \{ iE(H) + kE(O) + lE(N) + mE(C) + nE(\text{Si/Ge}) - E_{tot}(\text{Si}_n\text{CL-20}/\text{Ge}_n\text{CL-20}) \}, \quad (2)$$

где $N_{at} = i + k + l + m + n = 36$ – это полное число атомов в системе ($i=6, k=12, l=12, m+n=6$), $E_{tot}(\text{Si}_n\text{CL-20}/\text{Ge}_n\text{CL-20})$ – полная энергия наноструктуры $\text{Si}_n\text{CL-20}/\text{Ge}_n\text{CL-20}$, $E(H)$, $E(O)$, $E(N)$, $E(C)$, $E(\text{Si/Ge})$ – энергии изолированных атомов водорода, кислорода, азота, углерода и кремния/германия, соответственно.

Установлено, что энергия связи и, как следствие, термодинамическая стабильность замещенных соединений уменьшается с ростом числа замещенных атомов (рисунок 3). Тем не менее, все каркасы остаются устойчивыми и сохраняют свою замкнутую структуру.

Для изолированных классических и Si/Ge-замещенных каркасов CL-20 также выполнен расчет электронных характеристик и индексов химической реактивности, таких как энергии НОМО и LUMO, величина НОМО-LUMO щели, энергия сродства к электрону, первый потенциал ионизации, химическая твердость

и мягкость, химический потенциал, электроотрицательность и индекс электрофильности. Установлено, что, хотя НОМО-LUMO щель убывает с ростом числа замещенных атомов, предельных значений недостаточно для того, чтобы обеспечить электронную проводимость (рисунок 4). Пики на графике НОМО-LUMO щели могут быть вызваны структурными искажениями каркаса и распределением заряда в соединении.

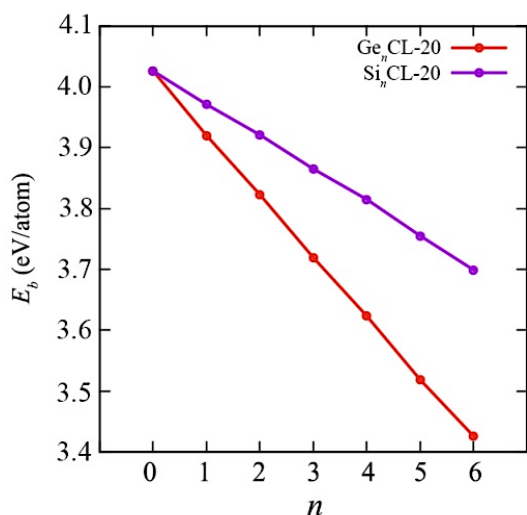


Рисунок 3 – Зависимость энергии связи от числа Si/Ge-атомов n в молекуле $\text{Si}_n\text{CL-20}/\text{Ge}_n\text{CL-20}$, полученная на уровне теории DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

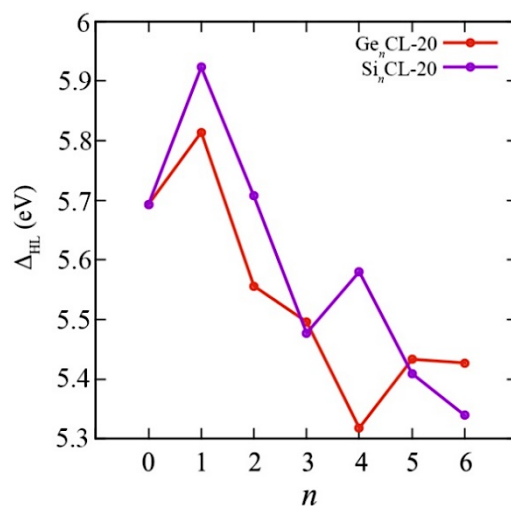


Рисунок 4 – Зависимость НОМО-LUMO щели от числа Si/Ge-атомов n в молекуле $\text{Si}_n\text{CL-20}/\text{Ge}_n\text{CL-20}$, полученная на уровне теории DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

В данной главе было также изучено влияние ковалентного связывания с графеновой подложкой на энергию связи и величину НОМО-LUMO щели изолированной молекулы CL-20. Энергия связи на уровне теории DFT/B3LYP/6-311G(d,p) для систем CL-20 и CL-20/графен составляет 4.03 эВ/атом и 4.82 эВ/атом, соответственно. Величина НОМО-LUMO щели системы CL-20/графен составляет 0.56 эВ, что практически в десять раз меньше данного значения для классической молекулы CL-20, равного 5.69 эВ. Таким образом, присутствие CL-20 способно открыть полупроводниковую щель в графене.

В четвертой главе представлены ковалентные димеры и олигомеры (цепочки и сети) на основе молекулы CL-20 и ее замещенных каркасов $\text{Si}_5\text{CL-20}/\text{Ge}_5\text{CL-20}$ ($\text{Si}_5\text{CN}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ и $\text{Ge}_5\text{CN}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$). Для кремниевых и германиевых димеров рассматривалось три типа конфигураций с различным расположением

атомов кремния/германия в каркасе. Значения энергии связи E_b димеров представлены в таблице 2. Димеры с различным типом расположения кремниевых или германиевых атомов обладают близкими значениями энергии связи, а также индексами химической реактивности. Таким образом, расположение атомов кремния и германия в каркасе не оказывает существенного влияния на термодинамическую устойчивость димера и другие характеристики.

Таблица 2 – Энергии связи димеров CL-20, Si₅CL-20 и Ge₅CL-20, полученные на уровне теории DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

Димер	CL-20	SiCL-20			GeCL-20		
	D1-(1)	D2-(1)	D2-(2)	D2-(3)	D3-(1)	D3-(2)	D3-(3)
E_b , эВ/атом	4.16	3.84	3.84	3.85	3.58	3.58	3.58

Были рассмотрены простые и двойные цепи на основе высокоэнергетической классической CL-20 и кремнийзамещенной Si₅CL-20 молекул, общая схема которых представлена на рисунке 5. Простые цепи содержали до шести фрагментов CL-20/Si₅CL-20 (6 × 1), двойные цепи – до двенадцати фрагментов CL-20/Si₅CL-20 (6 × 2).

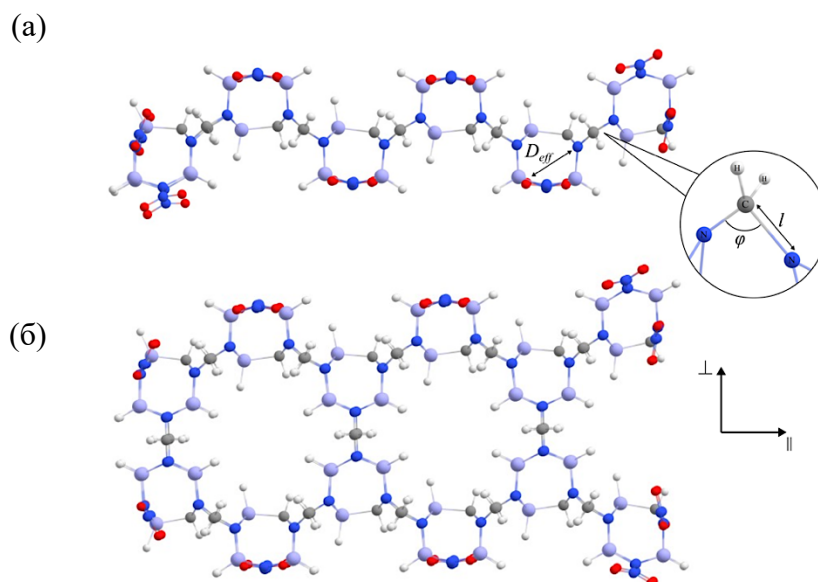


Рисунок 5 – Общая схема образцов: (а) – простая цепь; (б) – двойная цепь. D_{eff} – эффективный диаметр фрагмента; φ – угол N–C–N; l — длина связи C–N.

Были проанализированы структурные, электронные, энергетические характеристики таких соединений, а также определен ряд индексов химической

реактивности. На рисунках 6 и 7 представлены графики энергии связи, характеризующей термодинамическую устойчивость соединения, и НОМО-LUMO щели, полученные на уровне теории DFT/PBE0/6-311G(d,p).

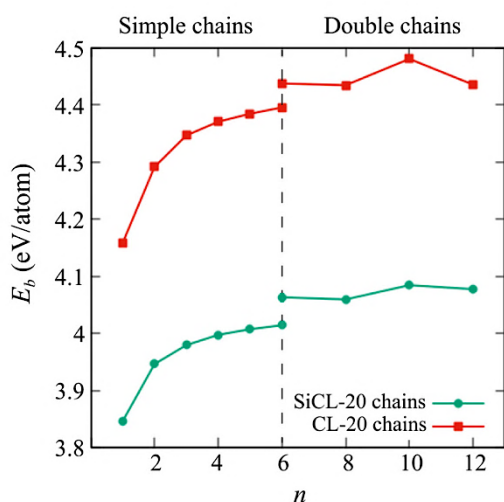


Рисунок 6 – График зависимости энергии связи от числа фрагментов Si₅CL-20/CL-20.

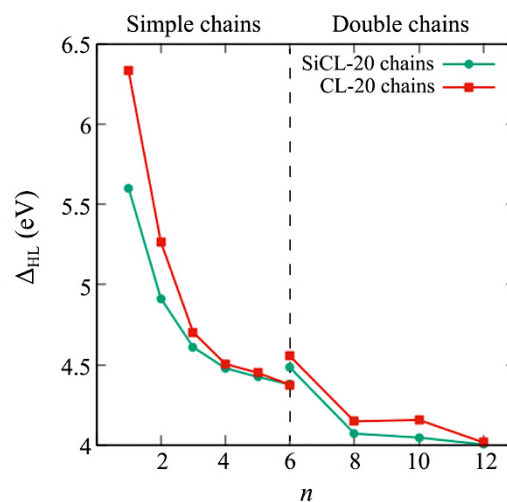


Рисунок 7 – График зависимости НОМО-LUMO щели от числа фрагментов Si₅CL-20/CL-20.

Установлено, что по мере увеличения количества фрагментов в цепи энергия связи становится выше, а следовательно, простые и двойные становятся более термодинамически устойчивыми. Как следствие, образование макроскопических 2D-кристаллов или объемных ковалентных твердых тел SiCL-20/CL-20 может быть энергетически выгодным. НОМО-LUMO щель Δ_{HL} уменьшается с увеличением эффективного размера системы, что характерно для низкоразмерных наноструктур (например, углерода, нанотрубок нитрида бора, углеродных полипризматов и графеновых нанолент). Тем не менее, эти значения остаются достаточно высокими для обеспечения электронной проводимости.

Затем были сконструированы кремниевые 2D-сети CL-20: $4 \times 3L$ и $4 \times 3Z$. Такие сети содержат три цепи, каждая из которых содержит четыре фрагмента CL-20/Si₅CL-20, но отличаются взаимным расположением цепей (L – linear, Z – zigzag). Энергии связи молекул CL-20 размером $4 \times 3L$ и $4 \times 3Z$, полученные на уровне теории DFT/PBE0/6-311G(d,p), составляют 4.47 эВ/атом для $4 \times 3L$ и 4.44 эВ/атом для $4 \times 3Z$. Энергии связи кремниевых аналогов SiCL-20 размером $4 \times 3L$ и $4 \times 3Z$, полученные на том же уровне теории, очень близки между собой и составляют 4.08

эВ/атом. Таким образом, для классических сетей CL-20 система типа linear является более термодинамически устойчивой относительно zigzag, а для кремниевых сетей SiCL-20 термодинамическая устойчивость линейных и зигзагообразных цепочек практически не отличается, что обусловлено, скорее всего, большим эффективным диаметром фрагмента.

Установлено, что образование объемных ковалентных твердых веществ CL-20 является энергетически выгодным. Как следствие, ковалентные кристаллические вещества CL-20 имеют все шансы стать перспективными материалами для энергетики нового поколения. Необходимо также отметить универсальность мостиков CH_2 , с помощью которых были получены как димеры и цепочки, так и слои на основе классических, кремниевых и германиевых CL-20.

Пятая глава посвящена исследованию свойств кристаллов и со-кристаллов на основе CL-20, призманов, графена и оксида графена: CL-20/ C_2H_2 , CL-20/CUB, CL-20/ONC, CL-20/Gr[1], CL-20/Gr[2], CL-20/GrO, CL-20/ C_6 -polyprismane и его кремниевого аналога SiCL-20/Si₆-polyprismane (рисунок 8). Все соединения оказались устойчивыми за исключением SiCL-20/Si₆-polyprismane, чья структурная оптимизация привела к разрыву ковалентных связей с последующей деградацией. Кристаллы и со-кристаллы CL-20/ C_2H_2 , CL-20/CUB, CL-20/ONC, CL-20/Gr[1], CL-20/Gr[2], CL-20/ C_6 -polyprismane являются ковалентными, а для CL-20/GrO характерно связывание ковалентных слоев между собой посредством ван-дер-ваальсового взаимодействия. Параметры решеток представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры ячеек кристаллов и со-кристаллов CL-20.

Параметры решетки	a , Å	b , Å	c , Å	α	β	γ	Объем базисной ячейки, Å ³	Плотность, г/см ³
CL-20/ C_2H_2	7.77	9.93	14.80	90.0	92.5	90.0	1140.54	1.253
CL-20/CUB	9.97	15.01	9.87	90.1	91.2	93.9	1426.98	1.179
CL-20/ONC	10.02	15.19	9.72	91.2	96.8	89.3	1469.25	1.755
CL-20/Gr[1]	9.81	8.53	9.75	90.0	90.0	90.0	816.57	1.555
CL-20/Gr[2]	11.40	16.86	9.88	90.0	92.7	81.3	1875.11	1.446
CL-20/ C_6 -polyprismane	12.62	15.01	9.80	90.0	88.8	85.4	1849.49	1.262
CL-20/GrO	8.62	9.86	15.80	90.0	90.0	90.0	1342.89	0.822

Были получены электронные плотности состояний (DOS) и зонные структуры для всех исследуемых в рамках данной диссертации кристаллов и со-кристаллов. В качестве примера на рисунке 9 приведены данные для кристалла CL-20/C₂H₂.

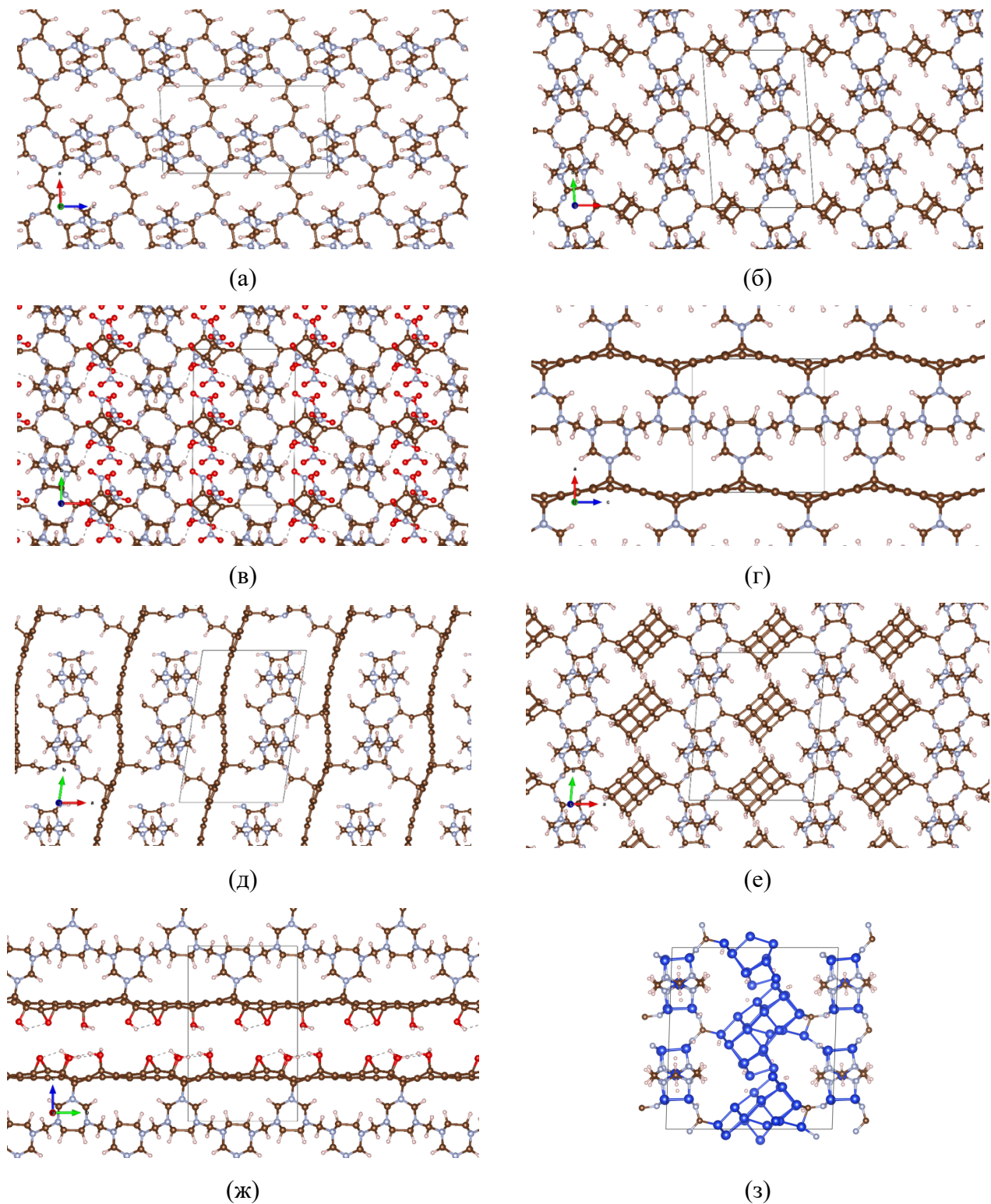


Рисунок 8 – Структуры ковалентных кристаллов и со-кристаллов: CL-20/C₂H₂ (а), CL-20/CUB (б), CL-20/ONC (в), CL-20/Gr[1] (г), CL-20/Gr[2] (д), CL-20/C₆-polyprismane (е), CL-20/GrO (ж); а также разрыв связей в неустойчивом соединении SiCL-20/Si₆-polyprismane (з).

Анализ ширины запрещенной зоны показал, что структура CL-20/C₂H₂ обладает полупроводниковой щелью. В то же время структуры CL-20/Gr[1] и CL-20/Gr[2] можно классифицировать как узкозонные полупроводники, а CL-20/CUB, CL-20/ONC, CL-20/C₆-polyprismane и CL-20/GrO относятся к бесщелевым полупроводникам. Электронные свойства, предсказанные в настоящей диссертационной работе, открывают потенциальные перспективы применения ковалентных кристаллов и со-кристаллов на основе CL-20, призматов, графена и оксида графена в качестве элементов будущей микро- и нанoeлектроники.

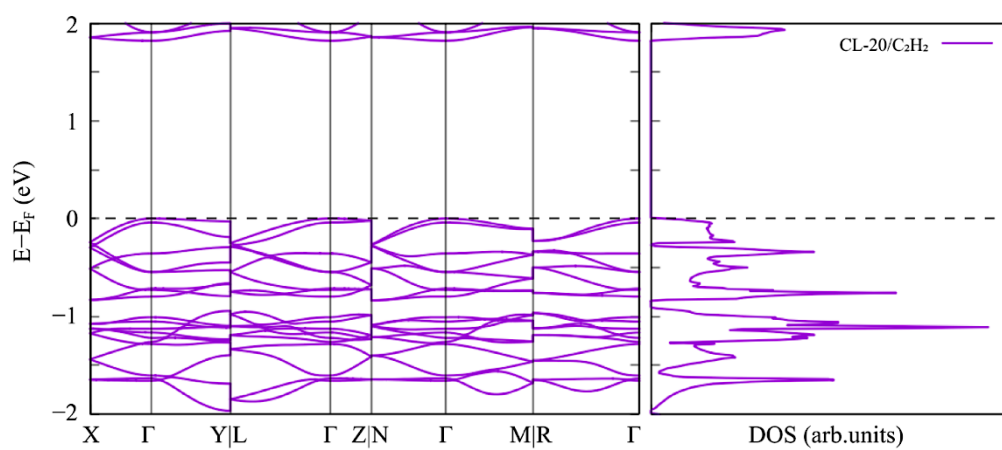


Рисунок 9 – Распределение плотности электронных состояний в зависимости от энергий и зонная структура ковалентного кристалла CL-20/C₂H₂.

Одним из перспективных направлений дальнейшего исследования является изучение новых кристаллов и со-кристаллов на основе молекулы CL-20, а также различных производных графена, например, гетероструктуры из графена и борофена, изучении их свойств, в том числе устойчивости. Развитие направления высокоэнергетических материалов на основе CL-20 может состоять в создании со-кристаллов на основе кремнийсодержащих каркасов CL-20. Увеличение энергоэффективности соединений CL-20 возможно также благодаря их использованию вместе с другими высокоэнергоэффективными соединениями на основе азота, например, октаазакубаном. Можно также рассмотреть полностью азотные системы N₄ и N₆. Возможно, использование композитов на основе CL-20 и азотных наноструктур положительно скажется на энергоэффективности таких соединений без потери их устойчивости.

В заключении обобщаются основные результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Разработан алгоритм для генерирования атомных координат новых ковалентных кристаллических форм на основе молекулы CL-20 и ее производных и создано реализующее предложенный алгоритм программное обеспечение;
2. Получены структура (эффективный диаметр и длины связей), рассчитаны энергии связи и энергии деформации каркаса, электронные свойства, а также индексы химической реактивности для кремнийзамещенных $\text{Si}_n\text{C}_{6-n}\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ и германийзамещенных $\text{Ge}_n\text{C}_{6-n}\text{N}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ производных высокоэнергетической молекулы CL-20 при $n = 1 \div 6$, осуществлен анализ зависимости данных характеристик от числа замещенных атомов кремния или германия в соединении;
3. Установлена возможность существования ковалентных низкоразмерных соединений на основе кремниевых и германиевых аналогов CL-20, доказана универсальность функциональных групп CH_2 для построения ковалентных кристаллических соединений на основе кремний- и германийзамещенных аналогов CL-20;
4. Определены структурные, энергетические и электронные характеристики, а также индексы реакционной способности димеров и олигомеров (цепочек и сетей), состоящих из классических CL-20, а также их кремниевых аналогов $\text{Si}_5\text{CL-20}$, описано их поведение в зависимости от мерности и эффективных размеров соединений CL-20/SiCL-20, произведен сравнительный анализ для классических и кремнийзамещенных образцов;
5. Предложены ковалентные кристаллы и со-кристаллы на основе фрагментов CL-20, связанных посредством молекулярных мостиков CH_2 и C_2H_2 , а также полипризманов, графена и оксида графена, определены их структурные параметры, электронная зонная структура и плотность электронных состояний.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Maslov M.M., Kochaev A.I., Gimaldinova M.A., Grekova A.A., Katin K.P. Hypercubane covalent crystals: insight from density functional theory // *Materials Today Communications*. 2023. V. 35. P. 106146. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106146
2. Gimaldinova M.A., Maslov M.M., Katin K.P. Energy and electronic properties of nanostructures based on the CL-20 framework with the replacement of the carbon atoms by silicon and germanium: a density functional theory study // *Materials*. 2022. V. 15. P. 6577. DOI: 10.3390/ma15196577
3. Grishakov K.S., Katin K.P., Kochaev A.I., Savas K., Gimaldinova M.A., Maslov M.M. Ab initio study of hydrogen adsorption on metal-decorated borophene-graphene bilayer // *Energies*. 2021. V. 14. P. 2473. DOI: 10.3390/en14092473
4. Gimaldinova M.A., Zemenkov L.I., Merinov V.A. Stabilization of small nitrogen clusters via spatial constraint // *Journal of Physics Conference Series*. 2020. V. 1435. P. 012062. DOI: 10.1088/1742-6596/1435/1/012062
5. 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
6. Salem M.A., Gimaldinova M.A., Kochaev A.I., Maslov M.M. The effect of doping on the electronic structure and optical properties of silicon biprismanes: DFT and TD-DFT studies // *Letters on Materials*. 2020. V. 10. P. 294-298. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-3-294-298
7. Gimaldinova M.A., Kochaev A.I., Maslov M.M. Ab initio modeling of dynamic stability of silicon prismanes // *Letters on Materials*. 2020. V. 10. P. 283-287. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-3-283-287
8. 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. Vol. 174. P. 109480. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.109480

9. 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
10. 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
11. 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. DOI: 10.1142/S0219581X19400477
12. 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
13. Gimaldinova M. A., Salem M. A., Grishakov K. S. Quantum-chemical study of structural Stone–Wales defect in functionalized fullerene C_{20} // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2018. V. 45. P. 227-229. DOI: 10.3103/S1068335618080018
14. 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

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2017618933. 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. – Заявка № 2017615974. Дата поступления 22 июля 2017 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 11 августа 2017 г.
2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2019617571. 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. – Заявка № 2019616301. Дата поступления 30 мая 2019 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 17 июня 2019 г.