

На правах рукописи

Маслов Михаил Михайлович

СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КУБАНА C_8H_8
И НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ В РАМКАХ
МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва – 2010

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете
«МИФИ»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат физико-математических наук,
доцент **Опенев Леонид Артурович**,
Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», г. Москва

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор физико-математических наук,
профессор **Молотков Сергей Николаевич**,
Институт физики твердого тела РАН,
г. Черноголовка, Московская обл.

доктор физико-математических наук
Лукичев Владимир Федорович,
Физико-технологический институт
Российской академии наук (ФТИАН),
г. Москва

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

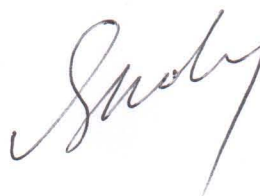
Защита состоится « 24 » ноября 2010 г. в 16 час. 00 мин.
на заседании диссертационного совета Д 212.130.06 при Национальном
исследовательском ядерном университете «МИФИ» по адресу: 115409,
г. Москва, Каширское шоссе, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан « » 2010 года

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном
экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ
на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор



В.П. Яковлев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационной работы. В последние годы резко возросло количество публикаций, посвященных созданию и исследованию новых наноматериалов. Отчасти этот интерес обусловлен их уникальными свойствами, зачастую радикально отличающимися от свойств уже известных «классических» материалов, а также перспективами практического использования. Обычно подобные соединения состоят из элементарных блоков (кластеров), обладающих особой геометрией структуры. Объединившись в ансамбли, эти блоки порождают целые классы веществ с новой архитектурой и необычными физико-химическими свойствами. Кубан C_8H_8 , открытый в 1964 г., является наиболее известным соединением из ряда платоновых углеводородов. Молекула кубана представляет собой куб, в вершинах которого расположены атомы углерода, так что угол связи C–C–C равен 90° , в отличие от обычного для sp^3 -гибридизованных углеродных орбиталей значения 109.5° (как, например, у алмаза, метана CH_4 или этана C_2H_6). Таким образом, обусловленное геометрией структуры угловое «напряжение» в кубане весьма значительно. Кубан C_8H_8 и его производные являются прекрасными кандидатами для высокоэнергетичных материалов (high-energy-density materials), топлива, медицины. Возможность замены атомов водорода различными функциональными группами (например, CH_3 в метилкубане или NO_2 в октанитрокубане) открывает путь к синтезу новых соединений с уникальными свойствами. Так, например, производные кубана с кето-, циано- и амидо-группами сдерживают развитие вируса иммунодефицита (ВИЧ) без оказания негативного воздействия на здоровые клетки человека, а фенилкубан обладает антиоксидантными свойствами, что позволит использовать производные кубана в борьбе с опухолевыми заболеваниями. Особый интерес представляют линейные олигомеры, построенные из элементарных фрагментов, так называемых, дегидрированных кубанов. Помимо перспектив их практического использования (например, в качестве строительных блоков для

жидкокристаллических соединений), исследование олигомеров на основе кубана представляет еще и фундаментальный интерес. Теоретическое моделирование этих соединений – первый шаг к анализу устойчивости макроскопических трехмерных кластерных структур на основе кубиленовых фрагментов (например, структуры суперкубана).

С момента своего синтеза кубан и его производные активно исследовались, однако вопросы термической устойчивости данных наноструктур до сих пор оставались открытыми. Определение температурных зависимостей времени жизни кубана и соединений на его основе, а также детальное исследование каналов и продуктов их распада может оказаться полезным как при оптимизации уже известных методик синтеза, так и для открытия новых способов получения данных наноструктур. В настоящее время интенсивно исследуются гетеромолекулярные соединения типа «ротор-статор» на основе кубана и фуллеренов C_{60} и C_{70} , которые предполагается использовать в качестве основы для молекулярных моторов. Однако до сих пор не было проведено детальных исследований структурных и энергетических характеристик твердого кубана, знание которых поможет выработать условия оптимизации синтеза соединений фуллерен-кубан и более детально разобраться с их физико-химическими свойствами. Что касается суперкубана, то долгое время предполагалось, что данная структура принадлежит к классу сверхплотных веществ, с плотностью большей, чем у алмаза. Однако до сих пор на этот счет не выработано единого мнения. Теоретические и экспериментальные работы различных научных коллективов дают совершенно противоположные результаты. Экспериментальные данные указывают на то, что суперкубан является сверхплотным веществом, а теоретические расчеты предсказывают обратное. Для разрешения данного противоречия целесообразно было бы провести численное моделирование структуры суперкубана, определить его геометрические и энергетические характеристики, а также непосредственно рассчитать его плотность, что поможет внести ясность в вопрос о причислении суперкубана к классу сверхплотных веществ. Необходимость детального исследования углеводородного кубана и

наноструктур на его основе для разрешения очерченных выше проблем и определяет актуальность диссертационной работы.

Цель работы. Целью диссертационной работы являлось определение геометрических и энергетических характеристик кубана C_8H_8 и кластерных веществ на его основе, а также термической устойчивости данных наноструктур и температурных зависимостей времен их жизни до момента распада.

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

- разработана методика теоретического исследования статических и динамических характеристик углеродных и углеводородных наноструктур на основе неортогональной модели сильной связи;
- получены температурные зависимости времен жизни кластеров кубана C_8H_8 и метилкубана C_9H_{10} и определены величины энергий активации и частотных факторов их распада;
- определены структурные и энергетические характеристики низкотемпературной и высокотемпературной фаз твердого кубана $s-C_8H_8$;
- исследована термическая устойчивость олигомеров на основе кубана, состоящих из двух, трех и четырех кубиленовых фрагментов;
- определены геометрические характеристики фрагментов структуры суперкубана и произведена оценка плотности суперкубана.

Научная новизна работы. В ходе проведенных исследований впервые были получены следующие результаты:

- определены параметры неортогональной модели сильной связи для теоретического исследования статических и динамических характеристик различных углеродных и углеводородных наноструктур;
- получены структурные и энергетические характеристики малых углеводородных кластеров кубана C_8H_8 и его производной – метилкубана C_9H_{10} ; непосредственно определены температурные

зависимости времен жизни данных кластеров, а также детально исследованы возможные каналы и окончательные продукты их распада;

- определены структурные и энергетические характеристики высокотемпературной фазы молекулярного кристалла s-C₈H₈;
- получены геометрические и энергетические характеристики квазиодномерных и квазидвумерных углеводородных наноструктур на основе кубана C₈H₈; методом молекулярной динамики исследована их термическая устойчивость и определены температурные зависимости времен жизни линейных и двумерных олигомеров, построенных из кубиленовых единиц; детально исследованы возможные каналы и окончательные продукты распада этих наноструктур;
- проведен анализ геометрических и энергетических характеристик фрагментов структуры суперкубана; произведена оценка плотности суперкубана; показано, что суперкубан не относится к классу сверхплотных веществ.

Практическая значимость работы. Разработанная в диссертации методика сильной связи может быть использована при численном моделировании различных углеродных и углеводородных кластеров и наноструктур, в том числе имеющих прикладное значение, а также для исследования их свойств, в том числе определения молекулярной структуры, геометрических и энергетических характеристик. Полученные результаты позволяют предсказывать новые углеродные и углеводородные наноструктуры.

Результаты настоящей диссертации могут быть использованы как для оптимизации условий уже известных способов синтеза кубана C₈H₈ и соединений на его основе, так и для разработки новых методов и путей формирования углеводородных наноструктур. Полученные данные обеспечивают эффективное определение температурного режима, необходимого для получения углеводородов на основе кубана, а также

возможность качественной/количественной оценки их устойчивости при различных температурах.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Неортогональная модель сильной связи для исследования статических и динамических характеристик углеродных и углеводородных кластеров и наноструктур.
2. Результаты теоретического исследования геометрических и энергетических характеристик кубана C_8H_8 , а также квазиодномерных, квазидвумерных и трехмерных углеродных и углеводородных наноструктур на его основе.
3. Температурные зависимости времен жизни углеводородных кластеров кубана C_8H_8 и метилкубана C_9H_{10} , а также малых квазиодномерных (кубилкубан, трикубил, тетракубил) и квазидвумерных (циклический тетракубил) олигомеров, построенных из кубиленовых единиц.
4. Результаты исследования структурных и энергетических характеристик молекулярного кристалла – твердого кубана s- C_8H_8 и кластерного вещества – суперкубана.

Достоверность научных положений, результатов и выводов.

Достоверность теоретических исследований, проведенных в диссертации, подтверждается известными экспериментальными данными, а также результатами численных расчетов, проводимых ранее независимыми авторами в рамках других методик.

Личный вклад соискателя. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из Введения и обзора литературы, пяти глав и Заключения. Диссертация изложена на 145 страницах, содержит 36 рисунков, 9 таблиц и список цитируемой литературы из 170 наименований.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международной конференции по теоретической физике Дубна-Нано2008 (Dubna-Nano2008, 7–11 июля 2008 г., Дубна, Россия), 9-ой Международной конференции «Фуллерены и атомные кластеры» (IWFAC'2009, 6–10 июля 2009 г., Санкт-Петербург, Россия), 1-ой Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (ММПСН-2008, 12–14 марта 2008 г., Москва), 2-ой Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (ММПСН-2009, 27–29 мая 2009 г., Москва), Конференции «Завалишинские Чтения'08» (7–14 апреля 2008 г., ГУАП, Санкт-Петербург), Конференции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем – 2008» (11–12 ноября 2008 г., ИФХЭ РАН, Москва), Конференции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем – 2009» (3–4 декабря 2009 г., ИФХЭ РАН, Москва), 1-ом Международном конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологий в рамках Международного форума по нанотехнологиям (Rusnanotech'08, 3–5 декабря 2008 г., Москва, Россия), 2-ом Международном конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологий в рамках Международного форума по нанотехнологиям (Rusnanotech'09, 6–8 октября 2009 г., Москва, Россия), Научных Сессиях МИФИ 2006, 2007, 2008, 2009, 2010 гг., в том числе на V Конференции НОЦ CRDF «Фундаментальные исследования материи в экстремальных состояниях» в рамках Научной Сессии МИФИ-2007, на XII Конференции «Молодежь и наука» в рамках Научной Сессии МИФИ-2009 и на XIII Конференции «Молодежь и наука» в рамках Научной Сессии НИЯУ МИФИ-2010.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 печатные работы в научных журналах и сборниках трудов Международных и Российских конференций, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении дана краткая характеристика работы и обзор литературы по методам получения, основным физико-химическим свойствам, перспективам и возможностям применения углеводородного кубана, метилкубана, квазиодномерных и квазидвумерных олигомеров, построенных из кубиленовых единиц, молекулярного кристалла твердого кубана и кластерного соединения суперкубана, сформулированы цель работы и очерчен круг решаемых задач, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе описана методика исследования статических и динамических характеристик углеродных и углеводородных соединений в рамках неортогонального потенциала сильной связи, позволяющая также рассматривать временную эволюцию кластеров методом молекулярной динамики. Определен набор параметров модели, адекватно описывающий широкий спектр углеводородных молекул, кластеров и наноструктур. Представлены результаты тестовых расчетов для различных классов соединений, в том числе: малых углеродных и углеводородных кластеров и молекул, графена, фуллеренов и их взаимодействия с атомами водорода. Приведен краткий обзор экспериментальных данных по исследованию структурных и энергетических характеристик углеводородных наноструктур.

Компьютерное моделирование является универсальным инструментом анализа молекулярных систем в тех случаях, когда экспериментальные исследования по каким-либо причинам затруднительны или невозможны. Обычно для расчетов характеристик углеводородных соединений используются либо классические потенциалы межатомного взаимодействия, такие как потенциал Терзофа-Бреннера, либо так называемые подходы из первых принципов (*ab initio*), например, теория функционала плотности (DFT). Для расчета энергий различных атомных конфигураций методы сильной связи представляют собой разумный компромисс между чрезмерно упрощенными

классическими потенциалами межатомного взаимодействия и более строгими подходами из первых принципов. Они позволяют определить вклад электронной подсистемы в полную энергию более точно, чем при использовании классических моделей, но в то же время не требуют таких больших затрат вычислительных ресурсов, как методы *ab initio*. С помощью методов сильной связи становится возможным моделировать системы со сравнительно большими временами жизни до $t \geq 1$ пс, что существенно облегчает исследование процессов эволюции в рамках молекулярной динамики. В предшествующих работах уже были предложены различные методы сильной связи, однако, не лишённые ряда недостатков. Например, отсутствие параметров взаимодействия водород-водород или более длительное время расчёта полной энергии системы по сравнению с другими методиками. Подвергнув детальному анализу подходы, предложенные в предшествующих работах, нам удалось на базе известной неортогональной модели сильной связи получить набор параметров, лишенный недостатков предыдущих методов. Для этого параметры модели подбирались, исходя из требования наилучшего соответствия расчётных межатомных расстояний и энергий связи нескольких типичных небольших молекул и кластеров C_nH_m не с данными DFT, а с экспериментом. Апробация методики проводилась на более чем ста различных молекулах, кластерах и наноструктурах. На рис. 1 для ряда молекулярных соединений представлены результаты расчётов энергий связи E_b в рамках предложенной в диссертации методики по сравнению с экспериментальными данными.

На основании проведенных исследований сделан вывод, что предложенный набор параметров гамильтониана сильной связи позволяет адекватно описывать структуру и энергетические характеристики как чисто углеродных (малых кластеров, фуллеренов, графитовых слоев и т.д.), так и углеводородных соединений, включая молекулы и кластеры C_nH_m , фуллерены с адсорбированными на них атомами водорода и т.д.

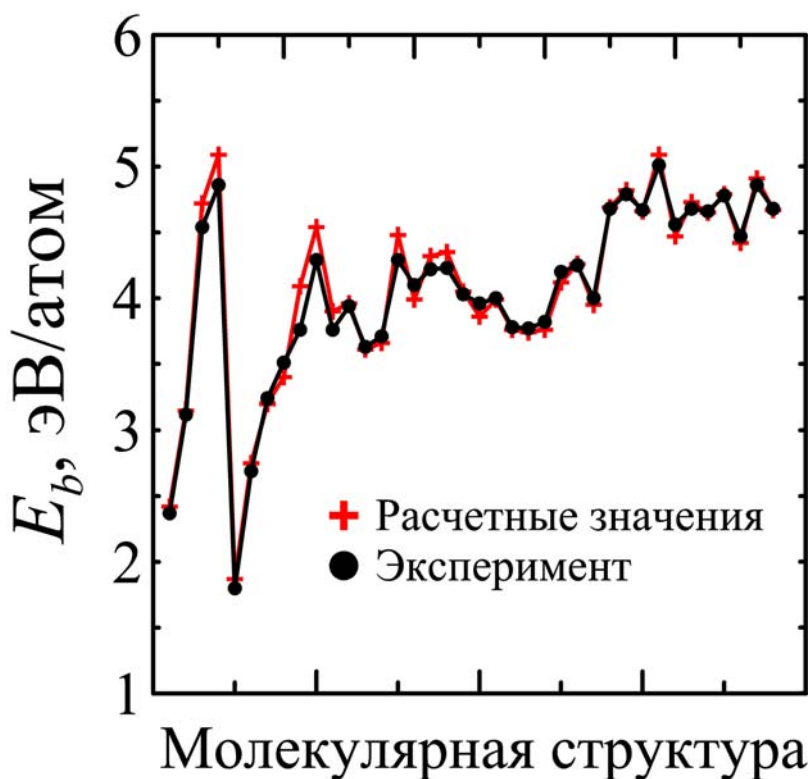


Рис. 1. Сравнение расчетных энергий связи E_b для некоторых молекулярных соединений с экспериментальными данными

Отметим, что аналитическая зависимость интегралов перекрытия атомных орбиталей от координат атомов существенно облегчает расчет сил, действующих на атомы, что делает возможным численное моделирование динамических характеристик сравнительно больших систем (для которых применению методов *ab initio* препятствуют ограниченные возможности современной вычислительной техники), а также позволяет на несколько порядков увеличить «физическое время», в течение которого можно проследить за эволюцией атомных кластеров при использовании методов молекулярной динамики.

Во второй главе исследована термическая устойчивость молекул кубана C_8H_8 (рис. 2) и метилкубана C_9H_{10} (рис. 3). Детально рассмотрены возможные каналы и определены окончательные продукты распада данных соединений. Определены температурные зависимости времен жизни до момента распада и сделана оценка времени жизни при комнатной температуре.

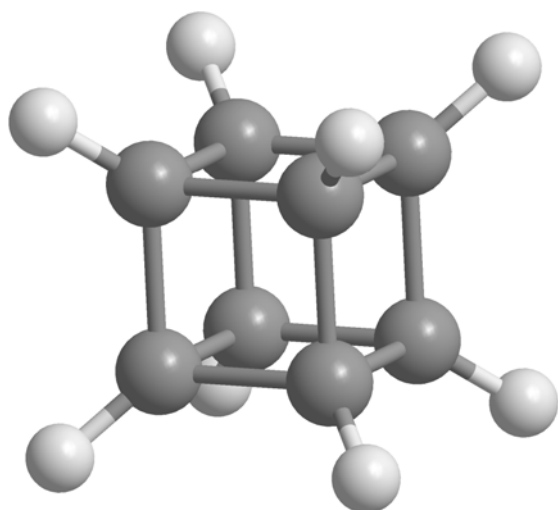


Рис. 2. Кубан C_8H_8

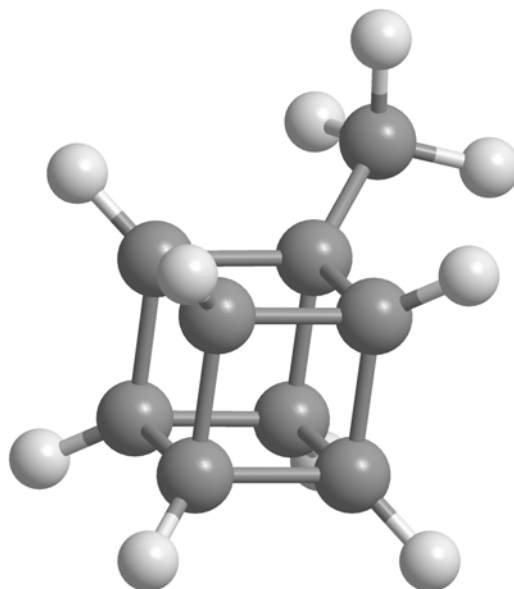


Рис. 3. Метилкубан C_9H_{10}

Кластеры кубана C_8H_8 и метилкубана C_9H_{10} исследовались в рамках разработанной в диссертации неортогональной модели сильной связи. Конечной целью был непосредственный расчет энергетических и геометрических характеристик молекул, в том числе длин межатомных связей и энергий связи, определение кластерной структуры, моделирование временной эволюции, а также исследование возможных каналов и окончательных продуктов реакции термического распада кубана и метилкубана. Выбранная методика позволила исследовать динамику кластеров и набрать статистику, достаточную для определения энергии активации распада и времени жизни метастабильного состояния. Для исследования термической устойчивости кубана и метилкубана мы использовали метод молекулярной динамики. В начальный момент времени каждому атому сообщались случайные скорости и смещения таким образом, чтобы импульс и момент импульса всего кластера были равны нулю. Затем вычислялись действующие на атомы силы. Классические уравнения движения Ньютона интегрировались численно с использованием алгоритма скоростей Верле (velocity Verlet method). Полная энергия кластера (сумма потенциальной и кинетической энергии) в процессе моделирования оставалась неизменной. Ранее данный подход с успехом применялся при моделировании углеродного кластера «призмана» C_8 , а также квазиодномерных структур на его основе. Локальные флуктуации энергии,

вызванные воздействием температуры как меры кинетической энергии движения атомов, приводят к распаду метастабильных кластеров: происходит «разрыв» ковалентных связей, за которым следует изомеризация или фрагментация исследуемого кластера на несколько молекулярных ассоциатов. Проведенный анализ эволюции кубана и метилкубана при различных наборах начальных скоростей и смещений атомов, соответствующих широкому диапазону температур, позволил нам определить величины энергий активации и частотных факторов в уравнении Аррениуса:

$$\tau^{-1}(T) = A \exp \left[-\frac{E_a}{k_B T} \right], \quad (1)$$

где E_a – энергия активации, A – частотный фактор с размерностью $[\text{с}^{-1}]$. Согласно этой формуле, зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T$ является прямой линией (см. рис. 4), наклон которой определяет энергию активации, а точка ее пересечения с осью ординат – частотный фактор.

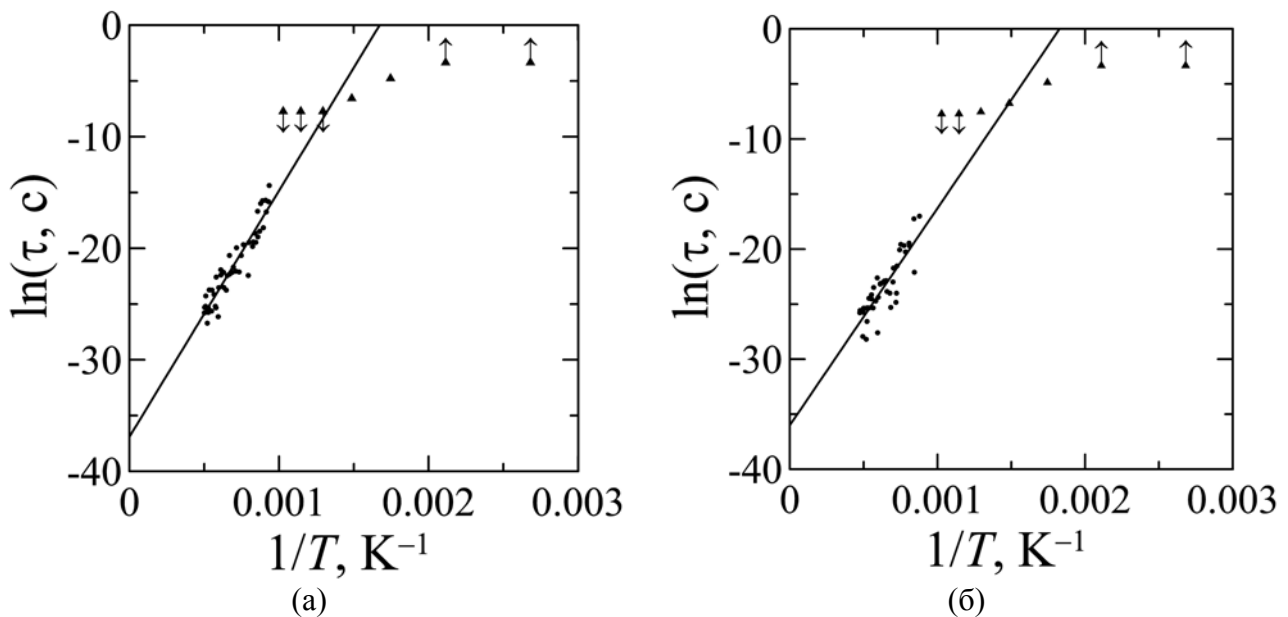


Рис. 4. Зависимости логарифма времени жизни τ кубана (а) и метилкубана (б) до момента распада от обратной начальной температуры T : $\bullet$ – результаты расчета, $\blacktriangle$ – экспериментальные данные. Сплошная линия – аппроксимация расчетных данных методом наименьших квадратов. Стрелки означают, что при данной температуре значение $\ln \tau$ лежит выше или ниже приведенной точки

Для кубана расчетные значения энергии активации и частотного фактора составили $E_a = 1.9 \pm 0.1$ эВ и $A = 10^{16.03 \pm 0.36} \text{с}^{-1}$ соответственно. Примечательно, что эти величины E_a и A хорошо согласуются с экспериментальными

значениями $E_a = 1.87 \pm 0.04$ эВ и $A = 10^{14.68 \pm 0.44} \text{ с}^{-1}$, полученными при исследовании пиролиза кубана в очень узком диапазоне $T = 230 - 260^\circ\text{C}$, далеко отстоящем от изученного в диссертации интервала температур. Что касается метилкубана, то полученные нами величины энергии активации и частотного фактора оказались равными $E_a = (1.7 \pm 0.2)$ эВ и $A = 10^{15.63 \pm 0.53} \text{ с}^{-1}$.

Кроме того, были детально исследованы возможные каналы распада кубана и метилкубана и определены их окончательные продукты. Обнаружено, что наиболее вероятными продуктами распада кубана являются бензол C_6H_6 и ацетилен C_2H_2 или изомер C_8H_8 – молекула циклооктатетраена. Для метилкубана основными продуктами распада являются либо изомер C_9H_{10} – молекула метилциклооктатетраена, либо смеси молекул бензола C_6H_6 с пропином C_3H_4 или толуола C_7H_8 с ацетиленом C_2H_2 .

В третьей главе определены структурные и энергетические характеристики молекулярного кристалла s- C_8H_8 , идентифицированы и исследованы низкотемпературная и высокотемпературная фазы твердого кубана. До настоящего времени уже проводились теоретические и экспериментальные исследования s- C_8H_8 . Несмотря на это, в более ранних исследованиях, в рамках *ab initio* методик, разупорядоченная фаза твердого кубана не была идентифицирована, а потенциальная энергия s- C_8H_8 в упорядоченной фазе не зависела от ориентации молекулы в кристалле. Само значение потенциальной энергии при этом отличалось от экспериментального более чем в два раза. Из недостатков же более поздних работ необходимо отметить отсутствие полного спектра свойств высокотемпературной фазы, в частности, ее структурных характеристик. В рамках предложенной в диссертации методики сильной связи и классического потенциала межмолекулярного взаимодействия нам удалось идентифицировать низкотемпературную и высокотемпературную фазы твердого кубана и детально исследовать их структурные и энергетические характеристики. Полученные нами результаты дополняют недостающие экспериментальные и теоретические данные по s- C_8H_8 .

Четвертая глава посвящена квазиодномерным и квазидвумерным олигомерам, построенным из кубиленовых фрагментов. Исследованы как линейные и зигзагообразные цепочки, так и двумерные слои. Методом молекулярной динамики исследована термическая устойчивость данных соединений при различном числе составляющих их фрагментов.

Ранее олигомеры, построенные из кубиленовых фрагментов, уже рассматривались в рамках DFT, в частности, рассчитывались их геометрические и энергетические характеристики, однако максимальный размер исследуемых наноструктур ограничивался девятью кубиленовыми фрагментами. Скорее всего, это ограничение накладывала выбранная методика исследования. Кроме того, вопрос о термической устойчивости одномерных (см. рис. 5) и двумерных соединений, построенных из кубиленовых единиц, как и в случае изолированных кубана и метилкубана, до сих пор оставался открытым.

При анализе термической устойчивости мы ограничились рассмотрением малых линейных олигомеров, состоящих из двух, трех или четырех кубиленовых фрагментов, т. к. время, необходимое для проведения численных расчетов при данной температуре T , увеличивается с ростом N_{at} пропорционально N_{at}^3 , где N_{at} – количество атомов в олигомере. Устойчивость олигомеров определяется величиной энергии активации – минимальной энергии, которая требуется для инициирования процесса распада.

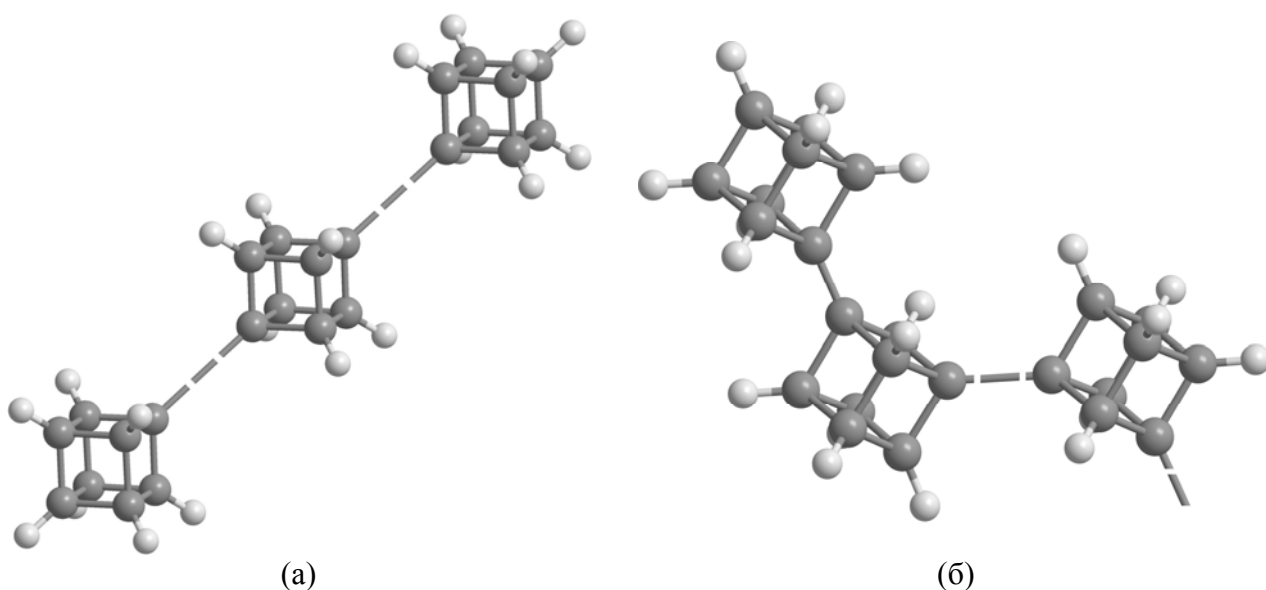


Рис. 5. Олигомеры, построенные из кубиленовых фрагментов: линейный (а), зигзагообразный (б)

Поскольку распад олигомера (как и любого другого метастабильного соединения) носит вероятностный характер, то имеет смысл говорить не о какой-то критической «температуре распада», а о среднем времени жизни τ при той или иной температуре. Для набора статистики, достаточной для определения температурной зависимости τ , были выполнены расчеты при нескольких десятках значений начальной температуры $T = 800 - 1750$ К, соответствующих различным наборам исходных скоростей и смещений. Для определения энергий активации процессов распада E_a мы проанализировали температурные зависимости времени жизни τ олигомеров, состоящих из двух (кубилкубан), трех (трикубил) и четырех кубиленовых фрагментов (тетракубил и циклический тетракубил), используя формулу (1). На рис. 6 представлены результаты расчета τ при различных начальных температурах для кубилкубана по сравнению с трикубилем. На рис. 7 продемонстрированы результаты расчета τ при различных начальных температурах для тетракубила по сравнению с циклическим тетракубилем.

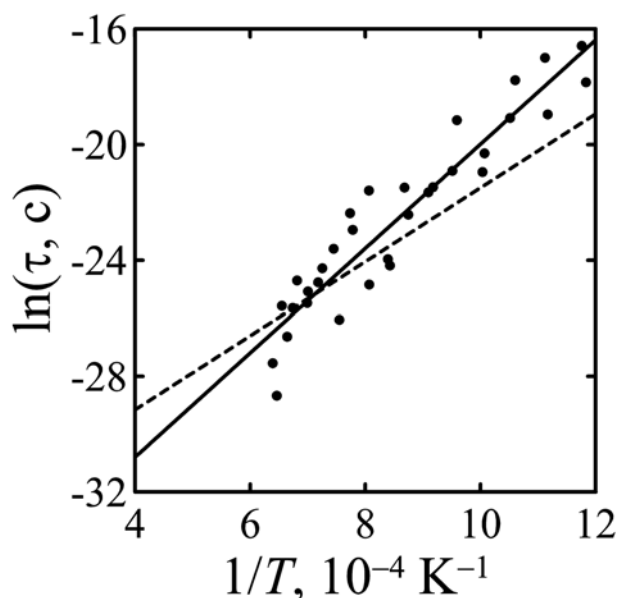


Рис. 6. Зависимости логарифма времени жизни τ олигомеров ССВ и ЗСВ до момента их распада от обратной начальной температуры T : • – результаты расчета для ССВ, сплошная и пунктирная линии – линейные аппроксимации методом наименьших квадратов для ССВ и ЗСВ соответственно

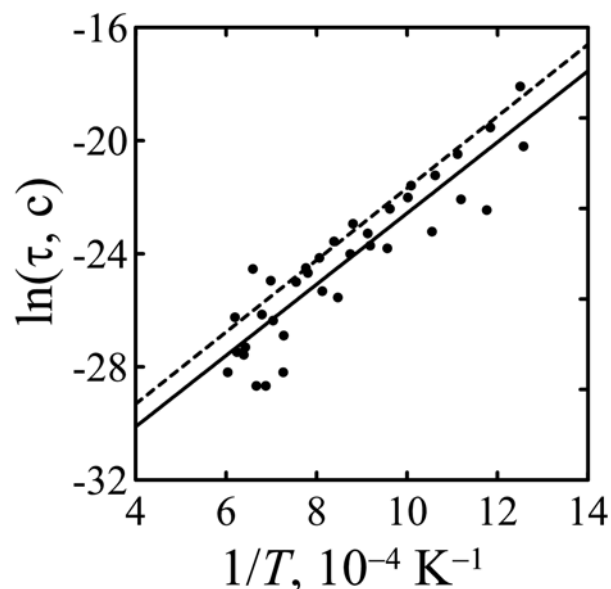


Рис. 7. Зависимости логарифма времени жизни τ олигомеров тетракубила 4СВ до момента распада от обратной начальной температуры T : • – результаты расчета для циклического 4СВ, сплошная и пунктирная линии – линейные аппроксимации методом наименьших квадратов для циклического и линейного 4СВ соответственно

Рассчитанные нами величины энергий активации и частотных факторов составили: $E_a = 1.6 \pm 0.1$ эВ и $A = 10^{16.51 \pm 0.44} \text{ с}^{-1}$ для кубилкубана, $E_a = 1.1 \pm 0.1$ эВ и $A = 10^{14.88 \pm 0.32} \text{ с}^{-1}$ для трикубила, $E_a = 1.1 \pm 0.1$ эВ и $A = 10^{14.94 \pm 0.37} \text{ с}^{-1}$ для тетракубила. Видно, что при увеличении числа кубиленовых фрагментов N в линейном олигомере энергия активации сначала существенно уменьшается, а затем остается практически неизменной. Таким образом, устойчивость олигомеров понижается с ростом N . Для циклического тетракубила полученные нами величины энергии активации и частотного фактора составили $E_a = 1.1 \pm 0.1$ эВ и $A = 10^{15.26 \pm 0.37} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Отметим, что энергии активации и частотные факторы тетракубила и циклического тетракубила практически совпадают.

В пятой главе проведено моделирование фрагмента структуры суперкубана. Определены его геометрические характеристики и рассчитана плотность. Сделан вывод о том, что суперкубан не относится к классу сверхплотных веществ.

Структура суперкубана, впервые предложенная на основе результатов экспериментов по дифракции электронов на тонких углеродных пленках, представляет собой объемно-центрированную кубическую решетку, в узлах которой сосредоточены кластеры C_8 , с расположением атомов углерода в вершинах кубов, подобно кубану C_8H_8 (см. рис. 8).

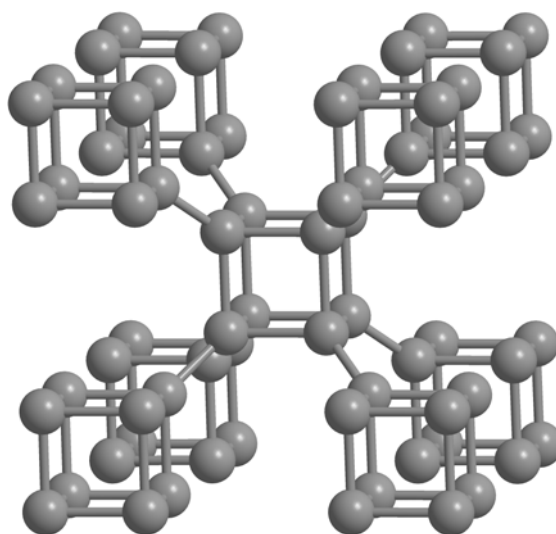


Рис. 8. Фрагмент структуры суперкубана

Долгое время предполагалось, что данная структура принадлежит к классу сверхплотных веществ, с плотностью большей, чем у алмаза. Однако до сих пор на этот счет не выработано единого мнения. Целью заключительного этапа настоящей диссертации было моделирование структуры суперкубана, определение его геометрических и энергетических характеристик, а также непосредственный расчет его плотности, что поможет внести ясность в вопрос о причислении суперкубана к классу сверхплотных веществ.

Геометрические характеристики ковалентного кристалла определялись по кластерам $C_{72}H_{56}$ и $C_{280}H_{152}$, внутренняя структура которых практически не искажалась благодаря пассивации «краев» фрагментов суперкубана водородом. Значение периода кубической решетки составило 4.89 Å. Длина межкастерной связи составила 1.460 Å. Заметим, что рассчитанные длины внутрикластерных связей C-C для кластеров C_8 оказались равными 1.600 Å, то есть несколько больше рассчитанных в рамках той же модели длин связей C-C в изолированном кубане C_8H_8 (1.570 Å).

Проведенный детальный расчет показал, что суперкубан не является сверхплотным соединением, так как рассчитанная нами плотность составила всего лишь 2.73 г/см³, что коррелирует с результатами как *ab initio*, так и полуэмпирических расчетов (см. табл.), а плотность алмаза $\approx$ 3.6 г/см³. Полученные результаты лишний раз подчеркивают явное несоответствие теоретических предсказаний с экспериментальными данными. Возможно, это связано с тем, что в эксперименте наблюдалась отличная от суперкубана структура, которая, тем не менее, обладала схожей дифракционной картиной.

Таблица. Рассчитанные величины постоянной решетки и плотности фрагментов структуры суперкубана

	Данная работа	Первопринципные расчеты	Полуэмпирические расчеты
Постоянная решетки, Å	4.89	4.81	4.89
Рассчитанная плотность, г/см ³	2.73	2.90	2.74

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Получен набор параметров неортогональной модели сильной связи для исследования статических и динамических характеристик различных углеродных и углеводородных наноструктур;
2. Определены структурные (длины связей) и энергетические (энергии связи) характеристики малых углеводородных кластеров: кубана C_8H_8 и его производной – метилкубана C_9H_{10} ; методом молекулярной динамики непосредственно получены температурные зависимости времен жизни данных кластеров, а также детально исследованы возможные каналы и окончательные продукты распада;
3. Определены структурные и энергетические характеристики низкотемпературной и высокотемпературной фаз твердого кубана s- C_8H_8 ;
4. Получены геометрические и энергетические характеристики квазиодномерных, квазидвумерных и трехмерных углеводородных наноструктур на основе кубана C_8H_8 ; показана принципиальная возможность существования таких систем; методом молекулярной динамики исследована их термическая устойчивость и определены температурные зависимости времен жизни линейных и двумерных олигомеров, построенных из кубиленовых единиц; детально исследованы возможные каналы и окончательные продукты распада этих наноструктур;
5. Непосредственно определены геометрические и энергетические характеристики фрагментов структуры суперкубана; произведена оценка плотности суперкубана; сделан вывод о том, что суперкубан не относится к классу сверхплотных веществ.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Подливаев А.И., Маслов М.М., Опенев Л.А. Неортогональный метод сильной связи для углеводородных соединений // Инженерная физика. 2007. № 5. С. 42–49.
2. Maslov M.M. Theoretical modeling of the cubane-based chains, networks and bulks // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. V. 129. P. 012045-1–012045-4.
3. Маслов М.М., Лобанов Д.А., Подливаев А.И., Опенев Л.А. Термическая устойчивость кубана C_8H_8 // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 609–612.
4. Маслов М.М. Моделирование термического распада молекулы метилкубана C_9H_{10} // Химическая Физика. 2009. Т. 28. С. 43–47.
5. Maslov M.M., Podlivaev A.I., Openov L.A. Nonorthogonal tight-binding model for hydrocarbons // Phys. Lett. A. 2009. V. 373. P. 1653–1657.
6. Маслов М.М. Термическая устойчивость линейных олигомеров, построенных из кубиленовых единиц // Химическая Физика. 2010. Т. 29. С. 92–96.
7. Maslov M.M. Theoretical studies on the cubane chains, networks and bulks // Dubna-Nano2008: Book of Abstracts of the International Conference on Theoretical Physics. Dubna: JINR, 2008. P. 86–87.
8. Maslov M.M. Numerical simulation of hydrocarbon cubane-based nanostructures // Book of Abstracts of 9th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. St. Petersburg, 2009. P. 259.
9. Маслов М.М. Моделирование углеводородных структур на основе кубана C_8H_8 в рамках неортогональной модели сильной связи // Сб. тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Москва, 2008. С. 545–547.
10. Маслов М.М. Теоретическое моделирование квазиодномерных линейных наноструктур на основе кубана C_8H_8 // Сб. тезисов докладов

- участников Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Москва, 2009. С. 224–226.
11. Маслов М.М. Моделирование одномерных, двухмерных и объемных структур на основе кубейна C_8H_8 // I Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»: Сб. тезисов докладов. М.: МИФИ, 2008. С. 206–207.
 12. Маслов М.М., Лобанов Д.А., Подливаев А.И., Опенов Л.А. Термическая устойчивость молекул кубана C_8H_8 и метилкубана C_9H_{10} // II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»: Сб. тезисов докладов. М.: МИФИ, 2009. С. 258–259.
 13. Маслов М.М. Термическая устойчивость и каналы распада кластера метилкубейна C_9H_{10} // Завалишинские чтения: Сб. докладов. СПб.: ГУАП, 2008. С. 112–116.
 14. Маслов М.М. Моделирование углеводородных наноструктур на основе кубана C_8H_8 в рамках неортогональной модели сильной связи // Конференция «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем – 2008»: Сб. тезисов докладов. М.: ИФХЭ РАН, 2008. С. 17.
 15. Маслов М.М. Исследование термической устойчивости углеводородных наноструктур, построенных из кубиленовых единиц // Конференция «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем – 2009»: Сб. тезисов докладов. М.: ИФХЭ РАН, 2009. С. 40.
 16. Маслов М.М., Мишин Е.И. Численное моделирование углеводородных систем // Науч. сессия МИФИ-2006: Сб. науч. тр.: В 16 т. М.: МИФИ, 2006. Т.4. С. 179–180.
 17. Подливаев А.И., Маслов М.М., Опенов Л.А. Неортогональная модель сильной связи для углеродно-водородных кластеров // Науч. сессия МИФИ-2007: Сб. науч. тр. В 17 т. М.: МИФИ, 2007. Т. 4. С. 161–163.
 18. Маслов М.М. Термическая устойчивость молекулы кубейна C_8H_8 // Науч. сессия МИФИ-2007. V Конференция Научно-образовательного

- центра CRDF. Фундаментальные исследования материи в экстремальных состояниях. Сб. науч. тр. М.: МИФИ, 2007. С. 41–42.
19. Маслов М.М. Моделирование структурных и энергетических характеристик твердого кубейна // Науч. сессия МИФИ-2007. V Конференция Научно-образовательного центра CRDF. Фундаментальные исследования материи в экстремальных состояниях. Сб. науч. тр. М.: МИФИ, 2007. С. 43–44.
 20. Маслов М.М. Термическая устойчивость молекулы метилкубейна C_9H_{10} // Науч. сессия МИФИ-2008: Сб. науч. тр.: В 15 т. М.: МИФИ, 2008. Т. 7. С. 64–65.
 21. Маслов М.М. Моделирование квазиодномерных олигомеров на основе кубейна C_8H_8 // Науч. сессия МИФИ-2008: Сб. науч. тр.: В 15 т. М.: МИФИ, 2008. Т. 7. С. 66–67.
 22. Маслов М.М. Моделирование углеводородных наноструктур на основе молекулы кубана C_8H_8 // XII конференция «Молодежь и наука»: Сб. докладов. Часть 1 / М.: МИФИ, 2009. С. 106–107.
 23. Маслов М.М. Термическая устойчивость одно- и двумерных олигомеров, построенных из кубиленовых единиц // Науч. сессия НИЯУ МИФИ-2010: Аннотации докладов: В 3 т. М.: НИЯУ МИФИ, 2010. Т. 2. С. 53.