

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
"Кемеровский государственный университет"

На правах рукописи



ФЕДОРОВ ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ПРОЯВЛЕНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ И АМИНОКИСЛОТ**

специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор Журавлев Юрий Николаевич

Барнаул – 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Исследования свойств молекулярных кристаллов. Литературный обзор	15
1.1 Структурные свойства молекулярных кристаллов	15
1.2 Исследование энергетических и структурных свойств димеров углеводородов	17
1.3 Исследования свойств молекулярных кристаллов.....	19
1.4 Влияние давления на физико-химические свойства молекулярных кристаллов	29
1.5 Упругие свойства молекулярных кристаллов	35
Выводы к Главе 1	38
Глава 2. Методы теории функционала плотности в исследовании молекулярных кристаллов.....	40
2.1. Современное состояние теории функционала плотности	40
2.2. Методы исследования структуры молекулярных кристаллов.....	45
2.3. Методы исследования зарядовых состояний атомов.....	50
2.4. Силы Ван-дер-Ваальса	53
2.5. Учет ван-дер-ваальсового взаимодействия в вычислительных схемах....	56
2.6. Колебательные свойства в рамках теории функционала плотности.....	60
2.7. Методы исследования межмолекулярного взаимодействия.....	63
2.8. Исследование свойств димеров и кристалла бензола	68
Выводы к Главе 2	81
Глава 3. Структурные и электронные свойства димеров полициклических углеводородов.....	83
3.1. Структурные свойства димеров полициклических углеводородов	83
3.2. Электронное строение димеров полициклических углеводородов	88
Выводы к Главе 3	93
Глава 4. Структурные, механические и электронные свойства кристаллических углеводородов.....	94
4.1. Кристаллическая структура углеводородов.....	94
4.2. Модификация схемы DFT-D для кристаллических углеводородов.....	103

4.3 Структурные свойства кристаллических углеводов.....	107
4.4 Влияние давления на структурные свойства кристаллов углеводов	117
4.5. Влияние давления на электронное строение кристаллов углеводов	136
4.6. Упругие свойства кристаллов углеводов	165
Выводы к Главе 4.....	178
Глава 5. Структурные, механические и электронные свойства кристаллических энергетических материалов.....	180
5.1 Кристаллическая структура энергетических материалов	180
5.2 Структурные свойства кристаллов энергетических материалов.....	185
5.3 Влияние давления на структурные свойства кристаллов энергетических материалов.....	192
5.4 Упругие свойства кристаллов энергетических материалов	201
5.5 Влияние давления на электронное строение кристаллов энергетических материалов.....	214
5.6 Детонационные свойства кристаллов энергетических материалов	227
Выводы к Главе 5.....	229
Глава 6. Структурные, механические и электронные свойства кристаллических аминокислот.....	231
6.1 Кристаллическая структура аминокислот.....	231
6.2 Структурные свойства кристаллов аминокислот	234
6.3 Влияние давления на структурные свойства кристаллов аминокислот ..	238
6.4 Упругие свойства кристаллов энергетических материалов	245
6.5 Влияние давления на электронное строение кристаллов аминокислот...	254
Выводы к Главе 6.....	262
Заключение	264
Публикации автора по теме диссертации	267
Список литературы	270

Введение

Ван-дер-ваальсовы силы играют важную роль при формировании молекулярных комплексов, процессах физической абсорбции, стабильности молекулярных кристаллов и во многих других природных явлениях. Количество различных молекулярных кристаллов на порядок превосходит количество ионных, ковалентных и ионно-ковалентных кристаллов вместе взятых. Тем не менее систематических исследований, посвященных молекулярным кристаллам, относительно немного, особенно если сопоставить с их количеством. В данной работе выполнено систематическое исследование свойств молекул, димеров и молекулярных кристаллов. Все это сделано в рамках единого подхода, что упрощает сопоставление полученных результатов друг с другом. Таким образом, особенностью данного подхода является рассмотрение физико-химических свойств кристаллов на основе первопринципных расчетов и их сопоставление со свойствами молекул и димеров.

Актуальность темы. В настоящее время системы, в которых ван-дер-ваальсово взаимодействие играет ключевую роль, представляют большой фундаментальный и практический интерес. К данным объектам относятся молекулярные кристаллы, молекулярные комплексы, ван-дер-ваальсовые гетероструктуры и наносистемы.

В настоящее время компьютерное моделирование представляет собой мощный инструмент для исследования свойств как периодических, так и непериодических структур. Квантово-механические методы расчета являются таким же инструментом, как экспериментальные или аналитические методы. Силы Ван-дер-Ваальса играют ключевую роль при образовании димеров, молекулярных комплексов, молекулярных кристаллов. В последнее время к данным силам стали проявлять повышенный интерес, так как они ответственны

за взаимодействие между собой нанотрубок, листов графена, а также наномашин. Данные силы вносят вклад во взаимодействие между белками. Компьютерное моделирование свойств молекулярных кристаллов было трудновыполнимо, как из-за сложности объектов, больших вычислительных ресурсов, так и из-за отсутствия необходимых алгоритмов. Интерес к сложным молекулярным системам и удешевление вычислительных ресурсов привели к тому, что стали разрабатываться новые схемы для учета ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Свойства молекулярных кристаллов полициклических ароматических углеводородов (нафталин, антрацен, тетрацен, пентацен, пирен, перилен, коронен), энергетических материалов (TATB, PETN, ETN, RDX, HMX, TNT, DADNE, NM), а также аминокислот (аланин, валин, лейцин, изолейцин) привлекают внимание ученых на протяжении многих лет. Молекулярные кристаллы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) представляют интерес для создания органической электроники. Энергетические материалы также достаточно давно исследуются, а компьютерное моделирование их свойств часто применяется для решения практически важных задач. Это связано с тем фактом, что данные объекты являются нестабильными, а их разложение может сопровождаться большим выделением энергии за короткий промежуток времени. Компьютерное моделирование позволяет исследовать энергетические материалы в широком интервале давлений, а также определить их электронное строение, механические и детонационные характеристики. Аминокислоты играют важную роль в пищевой и фармакологической промышленности, где они подвергаются механической обработке.

Для молекулярных кристаллов в целом отсутствует систематическое исследование влияния давления на электронное строение. Это связано с тем

фактом, что методы, позволяющие это сделать, появились относительно недавно. В настоящее время синтезируются новые комплексы, имеющие уникальные характеристики для практического применения, поэтому интерес к данной области исследований только увеличивается.

Степень разработанности темы. Большой вклад в экспериментальное и теоретическое исследование молекулярных кристаллов внес Китайгородский А.И., чьи пионерские работы остаются актуальными и в настоящее время. Изучению различных свойств молекулярных кристаллов посвящен ряд исследований под руководством отечественных и зарубежных ученых: Болдырева Е. В., Гребенкин К. Ф., Цирельсон В. Г., Ambrosch-Draxl С., Vaitheeswaran G. S. и др.

В настоящее время расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT, density functional theory) часто применяются для исследования структурных и электронных свойств твердых тел. Развитие методов учета сил Ван-дер-Ваальса в рамках теории функционала плотности позволяет исследовать свойства молекулярных кристаллов, в том числе и с учетом высокого давления. В настоящее время компьютерное моделирование физико-химических свойств твердых тел в рамках DFT можно выполнить с использованием программ VASP, Quantum ESPRESSO, CRYSTAL, CASTEP и др.

Так как молекулярные кристаллы обладают интересными для практического применения свойствами, то их исследование продолжается и в настоящее время. Таким образом, представляется актуальным выполнить в рамках единого подхода первопринципное исследование структурных, механических и электронных свойств характерных представителей молекулярных кристаллов.

Цель работы.

Исследования влияния давления на структурные, механические и электронные свойства ряда перспективных органических молекулярных кристаллов с учетом корректного описания ван-дер-ваальсового межатомного взаимодействия.

Задачи

1. Изучить геометрическую и электронную структуру димеров полициклических ароматических углеводородов в рамках схемы DFT-D3(BJ) для исследования ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами.
2. Использовать схему DFT-D3(BJ) для исследования роли межмолекулярного взаимодействия в образовании молекулярных кристаллов полициклических ароматических углеводородов, энергетических материалов и аминокислот.
3. Исследовать влияние давления на структурные параметры, энергетическое и пространственное распределение электронов молекулярных кристаллов ПАУ, энергетических материалов и аминокислот.
4. Вычислить скорость и давление детонации молекулярных кристаллов энергетических материалов.
5. Определить в широком интервале давлений параметры уравнений состояний кристаллов ПАУ, энергетических материалов и аминокислот и установить закономерности роли ван-дер-ваальсовых сил.
6. Вычислить полные наборы упругих постоянных и установить влияние ван-дер-ваальсовых сил на механические свойства кристаллов ПАУ, энергетических материалов и аминокислот в рамках использования схемы DFT-D3(BJ).

Научная новизна

1. Вычислительная схема DFT-D3(BJ), на примере кристалла коронена, была впервые использована для определения структурных параметров органических молекулярных кристаллов. Данная схема впервые применена для исследования влияния давления на структурные свойства энергетического материала ТАТБ. Показано хорошее согласие с экспериментальными данными. Это продемонстрировало применение данной схемы для исследования свойств кристаллов, состоящих из крупных органических молекул, в том числе и с учетом высокого давления.

2. Впервые в рамках схемы DFT-D3(BJ) выполнен расчет равновесных конфигураций кристаллов ПАУ и исследовано влияние давления на их структурные параметры данных кристаллов.

3. Впервые в рамках DFT-D3(BJ) выполнено систематическое исследование электронного строения молекулярных кристаллов ПАУ, энергетических материалов и аминокислот под давлением.

4. Вычислены полные наборы упругих постоянных молекулярных кристаллов ПАУ, энергетических материалов, аминокислот и систематически исследована их анизотропия сжимаемости в рамках использования схемы DFT-D3(BJ).

5. Впервые в рамках схемы DFT-D3(BJ) вычислены скорости и давления детонации энергетических материалов.

6. Впервые с использованием схемы DFT-B3(BJ) определены фононные спектры нафталина под давлением.

Защищаемые положения:

1. Схема DFT-D3(BJ) позволила определить с высокой точностью полные энергии молекулярных кристаллов ПАУ, энергетических материалов и аминокислот, что позволило вычислить корректные значения энергий когезии.

2. Схема DFT-D3(BJ) позволяет определить с необходимой точностью параметры уравнения Камлет-Якобса для прогнозирования скорости и давления детонации в энергетических материалах.

3. Исследована сжимаемость кристаллов и продемонстрирован конкурирующий характер между межмолекулярным притяжением, вызванным ван-дер-ваальсовым взаимодействием и отталкиванием, связанным с перекрыванием орбиталей соседних молекул. Анизотропия сжимаемости кристаллов определяется ван-дер-ваальсовым притяжением.

4. Нелинейное поведение ширины запрещенной зоны для кристаллов ПАУ под давлением обусловлено вращением молекул.

5. Исследование механических свойств кристаллов ПАУ, энергетических материалов и аминокислот продемонстрировало, что аддитивный подход учета ван-дер-ваальсовых сил приводит к хорошему согласию между теоретическими и экспериментальными значениями.

Теоретическая и практическая значимость работы.

В диссертационной работе представлены результаты систематического исследования структурных, механических и электронных свойств типичных представителей молекулярных кристаллов углеводородов, энергетических материалов и аминокислот. Полученные результаты представляют самостоятельный интерес, а также могут использоваться для создания различных моделей, описывающих структурные, механические и электронные свойства молекулярных кристаллов. Закономерности, полученные при исследовании упругих характеристик углеводородов, энергетических материалов и аминокислот, представляют интерес для более глубокого понимания роли межмолекулярного взаимодействия в механических свойствах и могут быть обобщены на более широкий спектр молекулярных кристаллов. В силу того, что ван-дер-ваальсово взаимодействие играет ключевую роль в

наноструктурах, полученные результаты имеют большое значение при конструировании материалов с заданными характеристиками.

Методы исследования

В настоящей диссертации для решения поставленных задач использовались вычислительные методы, основанные на теории функционала электронной плотности. Равновесные состояния молекулярных кристаллов рассчитаны программой Quantum ESPRESSO с использованием ультрамягких псевдопотенциалов Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) в базисе плоских волн. Программа CRYSTAL, применялась для расчетов электронного строения молекулярных кристаллов с использованием полноэлектронных базисных наборов гауссова типа. Структурные и электронные свойства димеров ПАУ исследовались с использованием программы CRYSTAL. Для учета ван-дер-ваальсового взаимодействия использовалась схема DFT-D3(BJ). При исследовании свойств молекулярных кристаллов аминокислот также использовался ван-дер-ваальсов функционал плотности (vdW-DF, van der Waals density functional). Для визуализации кристаллических структур использовалась программа Diamond. Все ресурсоемкие расчеты были выполнены в центре коллективного пользования «Высокопроизводительные параллельные вычисления» КемГУ (icp.kemsu.ru).

Личный вклад автора

Постановка цели и задач диссертационного исследования, результаты теоретических и численных расчетов, а также их анализ были выполнены автором лично, либо при его непосредственном участии. Основные результаты и выводы диссертации были получены и сформулированы лично автором.

Апробация работы

Результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XI Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (ЭДС-2010) (Барнаул, 2010); V Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2011); VIII Международной научной школе-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение» (Барнаул, 2011); IV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы радиофизики» (АПР-2012) (Томск, 2012), V Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы радиофизики» (АПР-2013) (Томск, 2013); VI Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2013); II Всероссийской конференции (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015); Международном Российско-Казахстанском Симпозиуме «Углекислота и экология Кузбасса» (Кемерово, 2017); III Всероссийской конференции (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, 2019), 4th Computational Methods in Systems and Software «CoMeSySo 2020» (онлайн, 2020), III Международной конференции «Проблемы и перспективы современной научной мысли в России и за рубежом» (Кемерово, 2021).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 23 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации или приравненных к ним (из них 13 статей в зарубежных научных журналах, индексируемых в «Web of Science» первого и второго квартиля, и 2 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются в «Web of Science», 1 статья в сборнике трудов международной

конференции, включенная в библиографическую базу данных цитирования «Scopus»).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 12-02-31353 – руководитель (проект 2.1.1./1230), в рамках государственного задания №3.1235.2014К, государственного задания № 15.3487.2017/ПЧ, при поддержке целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2010-2011 гг.)». Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-03-2020-097/1 (проект № FZSR-2020-0007).

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается внутренней непротиворечивостью полученных результатов и их согласием с экспериментальными данными.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, в котором приведены основные результаты и выводы. Изложена на 314 страницах машинописного текста, включая 109 рисунков и 82 таблицы. Библиография включает 378 наименований.

Во **введении** излагается суть проблемы, краткий обзор её современного состояния, сформулированы цели и задачи работы, новизна и практическая значимость, защищаемые положения, апробация, личный вклад автора.

В **первой главе** выполнен литературный анализ методов учета ван-дер-ваальсового взаимодействия в рамках первопринципных вычислений, структур кристаллов и димеров. Кратко изложены основные теоретические и экспериментальные результаты, выполненные к настоящему времени для молекулярных кристаллов углеводов и энергетических материалов. Описаны экспериментальные данные, полученные при исследовании влияния давления на структурные параметры. Изучены экспериментальные данные об

упругих свойствах молекулярных кристаллов. Также представлены основные результаты, полученные при исследовании димеров ароматических соединений.

Вторая глава посвящена современному состоянию возможностей компьютерного моделирования в квантовой химии и химии твердого тела. Теория функционала плотности включает все типы взаимодействий, но в зависимости от выбранного приближения, часть из них игнорируется. В классических приближениях локальной и градиентной плотности ван-дер-ваальсово взаимодействие не учитывается.

В третьей главе исследуется влияние конфигурации димеров полициклических углеводородов на энергетические и электронные свойства. Рассмотрены характерные представители полициклических углеводородов: нафталин ($C_{10}H_8$), антрацен ($C_{14}H_{10}$), тетрацен ($C_{18}H_{12}$), пентацен ($C_{22}H_{14}$), пирен ($C_{16}H_{10}$), перилен ($C_{20}H_{12}$) и коронен ($C_{24}H_{12}$).

В четвертой главе приведены результаты исследования структурных и электронных свойств кристаллических углеводородов. Давление представляет собой мощный инструмент исследования внутреннего строения кристаллов. Исследование отклика кристалла на механические деформации помогает лучше понять связь между его структурой и свойствами. Изучается влияние гидростатического давления на параметры решеток, а полученные данные используются для определения упругих свойств кристаллов. Также анализируется энергетическое и пространственное распределение электронов.

В пятой главе приведены результаты исследования структурных и электронных свойств кристаллических энергетических материалов. Исследовано влияние давления на структурные параметры, энергетическое и пространственное распределение электронов энергетических материалов. Выполнен анализ сжимаемости данных соединений. Так как молекулы

энергетических материалов имеют как планарную, так и непланарную структуру, то это представляет дополнительный интерес для понимания роли сил Ван-дер-Ваальса в молекулярных кристаллах.

В шестой главе приведены результаты исследования влияния гидростатического давления на структурные и электронные свойства кристаллов аминокислот. Определены полные наборы упругих постоянных, что позволило вычислить основные упругие свойства данных кристаллов. Также исследована электронная зонная структура, а также пространственное распределение электронов.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

Глава 1. Исследования свойств молекулярных кристаллов. Литературный обзор

1.1 Структурные свойства молекулярных кристаллов

Молекулярные кристаллы исследуются на протяжении многих десятилетий. В классических работах А. И. Китайгородского [1, 2] молекулярные кристаллы исследовались как экспериментальными, так и теоретическими методами. Теоретический подход основывался на схеме атом-атомных потенциалов, которую разработал А. И. Китайгородский [2]. В исследованиях, выполненных под его руководством, получены важные результаты, которые не потеряли своей актуальности и в настоящее время, поэтому регулярно цитируются и в современных работах. Данный коллектив выполнил пионерские экспериментальные исследования свойств молекулярных кристаллов. Использование теоретических методов позволило установить связь между некоторыми свойствами молекулярных кристаллов и их структурой. Так как на тот момент не были развиты первопринципные методы исследований, то не было возможности исследовать теоретическими методами электронное строение молекулярных кристаллов, а также влияние высокого давления на физические и химические свойства. В настоящее время экспериментальные работы часто дополняются компьютерным моделированием, что позволяет значительно сократить временные затраты при создании новых материалов, а также способствует лучшему пониманию физико-химических свойств исследуемых объектов.

Молекулярные кристаллы обладают различными свойствами. Например, молекулярные кристаллы углеводов и аминокислот имеют интересные для практического применения электронные свойства. Также среди молекулярных кристаллов имеются соединения, которые представляют интерес как

лекарственные препараты. Несмотря на различные свойства, все молекулярные кристаллы формируются из молекул, которые связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами.

Структуры молекулярных кристаллов углеводов, энергетических материалов и аминокислот неоднократно исследовались различными коллективами. Полученные результаты имеют хорошее согласие между собой. В ранних работах молекулярные кристаллы изучались при помощи рентгеноструктурного анализа. При этом координаты атомов водорода часто были не определены. В более поздних исследованиях, выполненных в том числе с использованием дифракции нейтронов, были установлены координаты атомов водорода.

В данном исследовании из всего многообразия молекулярных кристаллов были выбраны кристаллы полициклических углеводов, а также энергетических материалов. Для выбранных соединений кристаллические структуры достоверно установлены. Также для данных молекулярных кристаллов определены различные физико-химические свойства, что позволит выполнить сопоставление с полученными теоретическими результатами при отладке методов расчета. Таким образом, несмотря на то, что структуры исследуемых молекулярных кристаллов достоверно установлены, имеет смысл определить равновесные конфигурации с использованием первопринципных схем. Полученные результаты позволят определить возможности современных вычислительных схем. Это, в свою очередь, позволит использовать данные вычислительные схемы для исследования свойств молекулярных кристаллов, в том числе и с учетом давления.

1.2 Исследование энергетических и структурных свойств димеров углеводородов

Первые первопринципные исследования влияния ван-дер-ваальсовых сил на равновесные конфигурации были выполнены для димеров инертных газов, а также димеров углеводородов [3]. Димер бензола представляет собой простейшую систему, в которой силы Ван-дер-Ваальса играют ключевую роль. Развитие вычислительных схем, таких как метод Меллера-Плессета второго порядка (MP2) и метод связанных кластеров (CCSD(T)), а также рост вычислительных мощностей позволили выполнить необходимые расчеты. Полученные результаты дали возможность определить равновесные конфигурации и соответствующие энергии связи для димеров бензола. В данном случае расчеты были выполнены с очень высокой точностью, а полученные результаты представляют большой интерес для понимания роли ван-дер-ваальсового взаимодействия в формировании молекулярных комплексов. Подробнее о данных результатах можно узнать в обзорах, которые посвящены данной теме. Например, в работе [3] подробно описывается процедура расчета CCSD(T)/MP2, а также полученные результаты. Настоящие исследования достаточно сложны и отличаются высокой ресурсоемкостью вычислений. Несмотря на сложности, данные работы были выполнены различными коллективами [4–7], а полученные результаты были подвергнуты глубокому анализу [3], т.к. представляют интерес для современных исследований. Изучение слабых межмолекулярных связей привлекает внимание ученых для понимания таких процессов, как, например, сворачивание белка и супрамолекулярная сборка. Также слабое π - π взаимодействие между ароматическими кольцами помогает стабилизировать двойную спираль ДНК и РНК [8]. Нековалентные π - π взаимодействия также заслуживают внимания, т.к.

они имеют большое значение для многих областей химии, биологии и материаловедения. Данные взаимодействия необходимо учитывать при создании новых лекарств и органических материалов. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия играют важную роль в существовании ван-дер-ваальсовых гетероструктур на основе графена [9]. Экспериментальное исследование нековалентных взаимодействий сталкивается с рядом трудностей. В свою очередь, теоретический учет данного взаимодействия также имеет ряд проблем. При этом объекты могут содержать несколько типов нековалентных взаимодействий, что затрудняет их изолированное изучение. Разработанные несколько десятилетий назад реализации приближений теории функционала плотности, широко используемые в квантовой химии и физики твердого тела, не учитывали слабые ван-дер-ваальсовы силы. За последнее десятилетие развитие высокоточных вычислительных схем позволило надежно определять слабые межмолекулярные силы с необходимой точностью.

Сочетание метода связанных кластеров (CCSD(T)) и теории Меллера-Плессета второго порядка (MP2) позволило исследовать димер бензола с высокой точностью [10–12]. В методе связанных кластеров CCSD(T) ресурсоемкость задачи зависит от числа атомов $\sim N^7$. Димер бензола содержит 24 атома, поэтому возможно учесть все возможные корреляции, а также практически использовать так называемый “полный базисный набор”. По этой причине полученные результаты входят в базы данных [13, 14], которые используются при тестировании и калибровке всех схем учета межмолекулярного взаимодействия. Для димера бензола также был выполнен топологический анализ электронной плотности [15], что позволило установить, что силы Ван-дер-Ваальса характеризуются появлением критических точек между молекулами. Также в рамках высокоточных схем MP2, QCISD(T) и CCSD(T) были исследованы димеры нафталина [16] и коронена [4, 17, 18]. В

данных случаях, из-за увеличения количества атомов, авторы были вынуждены использовать упрощенные базисные наборы. Полученные данные продемонстрировали переносимость результатов между димерами углеводов.

При использовании высокоточных схем расчета необходимо использовать большие базисные наборы, например, базисы Даннинга [19]. Только совместное использование высокоточных методов и расширенных базисных наборов позволяет определить свойства димеров с высокой точностью. В случае исследования подобных систем, если данное условие не выполняется, полученные результаты часто оказываются хуже, чем при использовании более простой схемы и базиса [3]. Таким образом появилось понимание того, как можно выполнить учет слабых межмолекулярных сил для расчета свойств органических систем, которые представляют как фундаментальный, так и практический интерес. Высокоточные схемы MP2 и CCSD(T) не могут использоваться напрямую для исследования свойств кристаллов. Тем не менее полученные с их помощью результаты позволили создать упрощенные схемы, которые можно использовать для исследования свойств молекулярных комплексов.

1.3 Исследования свойств молекулярных кристаллов

Так как для молекулярных кристаллов имеется большое количество работ, то приоритет будет отдаваться обзорным статьям, а также исследованиям, которые важны для диссертационной работы. В настоящее время углеводороды широко используются на практике. Также они являются перспективными материалами для многих практических применений, прежде всего, в оптике и электронике [20–26]. По этой причине в литературе имеется подробное исследование некоторых свойств данных объектов.

Главными преимуществами органических полупроводников являются их гибкость и простота изготовления. Это позволит создать на их основе новые электронные устройства [20, 27]. Таким образом, представляет интерес установление влияния механических деформаций на электронные свойства кристаллов. Также в настоящее время синтезируются производные от углеводородов, которые также обладают интересными свойствами [26]. По данной теме имеются обзорные статьи, например, авторами [20, 26] представлен подробный обзор, посвященный органической электронике и перспективам ее применения. Новые соединения имеют интересные характеристики, например, продемонстрирована возможность создания люминесцентных органических полупроводников [22].

Тетрацен является полупроводником, который используется в органических полевых транзисторах и органических светодиодах. В работе [28] исследователи сообщили о создании биполярного светоизлучающего транзистора, сделанного из одного кристалла тетрацена. Биполярный означает, что электрический заряд передаётся как положительно заряженными дырками, так и отрицательно заряженными электронами. Тетрацен также может использоваться как активная среда в лазерах на красителях в качестве фотосенсибилизатора в хемолюминесценции [28]. Кристаллический тетрацен исследовался во многих экспериментальных и теоретических работах [29, 30]. Пентацен также представляет интерес для практического применения [31, 32]. Относительно недавно на основе пентацена был создан первый органический процессор [33]. Позже данный коллектив представил гибридный процессор [34].

Теоретические исследования электронного строения кристаллических линейных углеводородов были выполнены разными коллективами [35]. В работе [36], в рамках DFT, исследовались электронные и оптические свойства

кристаллов ПАУ, содержащих от двух до пяти ароматических колец. Так как на тот момент схемы учета межмолекулярного взаимодействия не были развиты, то использовались экспериментальные значения параметров кристаллической решетки, а координаты атомов были оптимизированы. В более поздних работах было выявлено влияние полиморфизма на структурные, электронные и оптические свойства пентацена, который обладает высокой подвижностью носителей заряда [37]. Основываясь на расчетах из первых принципов, авторы установили происхождение пиков в фотоэлектронных и оптических спектрах, вызванных переходами электронов между молекулярными состояниями различной симметрии [37]. Данные компьютерного моделирования позволили рассмотреть возможность предсказания подвижности дырок в линейных углеводородах [38].

Молекулы пирена, перилена и коронена также при конденсации формируют молекулярные кристаллы. Данные кристаллы имеют интересные перспективы в качестве основы для оптоэлектронных устройств, таких как органические светоизлучающие диоды и органические фотоэлектрические элементы [21, 23, 39]. Также данные соединения, как и линейные углеводороды, представляют собой удобные системы для исследования фундаментальных свойств органических полупроводников. Молекулы полициклических ароматических углеводородов часто исследуют из-за их жесткой планарной структуры, высокой стабильности и характерного оптического и электронного поведения. Все это поддерживает стабильный интерес к данным системам [24, 26].

Достаточно подробно исследован кристалл коронена. Есть работы [40–42], посвященные исследованию колебательных свойств молекул коронена, что связано в том числе и с исследованиями астрофизиками Вселенной. Например, в работе [42] показано, что появление особенностей в наблюдаемых спектрах

вызвано нарушением симметрии молекул. Коронен представляет интерес для материаловедения, т.к. может рассматриваться как минимально возможный блок для графена и графеновых материалов [43]. Одно направлений использования органических кристаллов – создание дешевых и простых в изготовлении полупроводниковые приборы [20]. В работах [24, 25] авторы показали, что на основе кристаллического перилена может быть создан полевой транзистор.

Отдельный интерес представляет наличие сверхпроводимости для молекулярных кристаллов углеводов. Это отдельное поле исследований, которое нельзя не упомянуть, поэтому будут приведены некоторые ключевые результаты. Возможность существования сверхпроводимости для ароматических молекулярных кристаллов предполагалась достаточно давно. Впервые сверхпроводимость была обнаружена для допированного пицена [44]. Таким образом, данная работа открыла новое направление исследований. В работе [45] авторы, используя первопринципные расчеты, исследовали электронную структуру коронена и обнаружили, что он проявляет сверхпроводимость при допировании калием. Авторы [45] не учитывали дисперсионное взаимодействие, а использовали экспериментальные параметры решетки, в свою очередь, координаты атомов были оптимизированы. Химическая связь, как и в большинстве других работ, посвященных молекулярным кристаллам, не изучалась. Также коронен исследовался в недавней работе [46]. Коллектив авторов впервые синтезировал кристалл β -коронена. Используя экспериментальные данные о кристаллической структуре, ученые выполнили теоретическое исследование электронных свойств β -коронена. Также в работе использовалась модификация схемы DFT-D2, предложенная нами ранее [47]. Данная схема предсказала корректное согласие с экспериментально определенными параметрами кристаллической решетки

для β -коронена. Авторы исследовали различные свойства кристалла, а также выполнили расчет его зонного спектра.

Следовательно, углеводороды представляют собой удобные модельные объекты, а исследование их свойств улучшает понимание фундаментальных характеристик молекулярных кристаллов. Также данные соединения являются интересными объектами с точки зрения изучения ван-дер-ваальсового взаимодействия в молекулярных кристаллах.

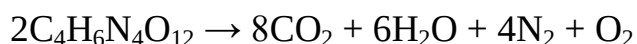
Свойства энергетических материалов представляют большой интерес для практического применения, поэтому имеется большое количество экспериментальных и теоретических работ по данной теме. В отличие от углеводородов, которые различаются количеством ароматических колец, энергетические материалы более разнообразны, поэтому имеет смысл рассмотреть каждый кристалл отдельно.

Триаминотринитробензол (ТАТБ) – это мощное взрывчатое вещество (немного менее мощный, чем гексоген, но более мощный, чем тротил), малочувствительное к ударам, вибрациям, огню или удару. ТАТБ неоднократно изучался экспериментальными и теоретическими методами, но интерес к нему не исчезает [48–52]. Это относится и к другим выбранным энергетическим материалам.

В ранних работах, посвященных первопринципным исследованиям свойств ТАТБа, дисперсионное взаимодействие не учитывалось. В работах [53–60] результаты получены с использованием первопринципных методов. В работе [53] была исследована зонная структура ТАТБа в рамках метода Хартри-Фока. В работе [61] авторы использовали DFT для изучения влияния одноосного сжатия на электронную структуру кристалла.

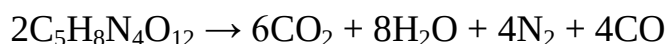
Тетрапентаэритрит, тетранитрат пентаэритрита (ТЭН, PETN) – одно из самых мощных бризантных взрывчатых веществ. В отличие от ТАТБа, он

чувствителен к удару. Эритриттетранитрат, тетранитрат эритрита (ЭТН, ETN) – бризантное взрывчатое вещество, по химическому составу похожее на ТЭН. ЭТН был впервые синтезирован британским химиком Джоном Стэнхаусом в 1849 году, но кристаллическая фаза впервые была определена в 2014 г. [62]. Как и ТЭН, данное соединение чувствительно к удару и трению. ЭТН имеет положительный баланс кислорода, что позволяет ему выделять при разложении кислород, которого достаточно для полного окисления всех атомов углерода и водорода. Процесс разложения ЭТНа описывается следующей формулой:



Таким образом, при разложении эритриттетранитрата, в расчете на один моль, выделяется 1/2 моля свободного O_2 .

Процесс разложения ТЭНа описывается формулой:



Оксид углерода (CO) требует кислорода для завершения окисления в диоксид углерода (CO_2). Таким образом, оставшийся кислород при разложении ЭТНа может быть использован для окисления дополнительной металлической пыли или взрывчатых веществ с недостатком кислорода, например, тротила или ТЭНа, поэтому ЭТН может использоваться в смесях.

ТЭН неоднократно исследовался экспериментальными и теоретическими методами. В работе [63] изучена электронная структура кристалла ТЭНа с использованием теории Хартри-Фока. В работе [64] вычислена ширина запрещенной зоны ТЭНа с использованием гибридного функционала. Электронная структура и оптические свойства кристаллического ТЭНа были исследованы при помощи теории функционала плотности в работе [65]. Авторы [66] рассчитали фононные и вибронные дисперсионные соотношения, а также колебательную плотность состояний в кристалле ТЭНа.

Тринитротолуол или тротил (ТНТ) – одно из наиболее распространённых бризантных взрывчатых веществ. Из-за сочетания высокой мощности и низкой чувствительности имеет широкое практическое применение. Температура плавления ($80,85\text{ }^{\circ}\text{C}$) намного ниже его температуры вспышки ($290\text{ }^{\circ}\text{C}$), что позволяет придать ему необходимую форму посредством литья. Хотя в последние годы существует тенденция к его замене на составы пониженной чувствительности к различным внешним воздействиям. Из-за полиморфизма кристаллическую структуру не удавалось точно определить. Впервые полная структура кристалла ТНТ представлена в работе [67]. Для понимания полиморфизма ТНТ экспериментально исследовалось влияние давления на параметры кристаллической структуры [68, 69].

Гексоген (RDX, циклотриметилентринитрамин, циклонит, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$) и октоген (HMX, циклотетраметилентетранитрамин, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$) – также хорошо известные взрывчатые вещества [54, 64, 70, 71]. Часто применяют не чистый гексоген, а его смесь с различными веществами, например, в состав широко известной пластичной взрывчатки С-4 входит 91% гексогена. Данные кристаллы исследовались как экспериментальными, так и теоретическими методами [54, 72–75]. Тем не менее интерес к ним не исчезает [76, 77].

В обычных условиях нитрометан находится в жидком состоянии, а кристаллизация наступает при низких температурах. Также он кристаллизуется при комнатной температуре и давлении 0.3 ГПа. В работе [78] в рамках теории функционала плотности и молекулярной динамики выполнено моделирование свойств нитрометана, чтобы изучить возможную роль электронных возбуждений при ударном механизме инициирования детонации. Данное моделирование показало, что сжатие несущественно уменьшает ширину запрещенной зоны. Тем не менее в последующей работе было показано, что

образуется переходный квазиметаллический слой вблизи фронта ударной волны [79, 80].

1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (ДАДНЭ, FOX-7, DADNE) представляет собой относительно новый состав (открыт в 1998 г.) [81]. ДАДНЭ, подобно ТАТБу, обладает высокой нечувствительностью к механическим воздействиям. ДАДНЭ имеет двойную углеродную связь, а не бензольное кольцо, как ТАТБ, но amino- и нитрогруппы имеют аналогичную последовательность.

Большой вклад в первопринципное исследование свойств ДАДНЭ, как и других энергетических материалов, был сделан М. М. Kukulja и соавторами. Данным коллективом были предложены механизмы разложения, а также исследованы механические, электронные и колебательные свойства ДАДНЭ. Например, в работе [82] было выполнено первопринципное исследование изменений химических и электронных свойств ДАДНЭ под действием поперечных деформаций. Было установлено, что кристалл демонстрирует сильную анизотропию под действием смещений. После устранения нагрузки деформированный молекулярный кристалл возвращается к своей первоначальной структуре. При этом некоторые плоскости молекул остаются сдвинутыми относительно друг друга на вектора, которые обычно несоизмеримы с любыми векторами трансляций идеального кристалла. Этот факт делает существование идеальных кристаллов ДАДНЭ достаточно проблематичным. Также установлено отсутствие металлизации при деформациях сдвига.

Для энергетических материалов имеются обзорные работы [83–85]. Так, в работе [85] авторы, используя имеющиеся литературные данные, демонстрируют, что DFT-D3(BJ) – наиболее эффективный метод учета межмолекулярного взаимодействия для энергетических материалов.

Аланин имеет несколько хиральностей и представляет интерес на протяжении длительного времени. L-аланин исследовался экспериментальными и теоретическими методами [86–90]. В работе [91] экспериментально опровергнуто наличие фазовых переходов DL-аланина в интервале 0–8 ГПа.

Валин представляет собой аминокислоту, которая, как и аланин, входит в состав ДНК-белков, поэтому, как и другие аминокислоты, она исследуется на протяжении десятков лет. Так как молекулы аминокислот обладают различной хиральностью, то они представляют интерес для применения в оптических устройствах. Кроме того, наличие двух форм с разной хиральностью позволяет изучить влияние структуры молекулы на физико-химические свойства кристалла. Все это представляет как практический, так и фундаментальный интерес. Хорошо известно, что одна из главных целей компьютерного моделирования состоит в создании методов, предсказывающих соединения с заданными свойствами. Таким образом, с данной точки зрения исследование хиральных соединений заслуживает внимания.

Лейцин и изолейцин ($C_6H_{13}NO_2$) являются аминокислотами, которые формируют белки. Так же, как и аланин, они являются алифатическими аминокислотами, т.е. не имеют углеродного кольца. Так как белки формируются из 20 аминокислот, то исследование их свойств представляет собой фундаментальный интерес. В настоящее время биоинформатика является мощным инструментом для исследования свойств белков [92, 93]. Необходимо отметить, что физико-химические свойства кристаллов лейцина и изолейцина мало исследовались. Влияние давления на свойства данных кристаллов, а также их механические свойства не изучались. При этом белки в настоящее время начинают рассматриваться как перспективные объекты для материаловедения [94–96]. Возможность формировать различные комбинации из аминокислот позволяет создавать материалы с необходимыми свойствами. Следовательно,

изучение механизмов взаимодействия между аминокислотами под воздействием механических деформаций представляет интерес [97–100].

Учет межмолекулярного взаимодействия позволяет исследовать кристаллы, в которых важную роль играют как водородные связи, так и ван-дер-ваальсовы силы. Наличие как сильных водородных связей, так и слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами может проявляться в виде отрицательной линейной сжимаемости. Например, отрицательная линейная сжимаемость наблюдается для следующих молекулярных кристаллов: GPI, пурина, ODD [101–103].

В настоящее время известна кристаллическая структура многих аминокислот. Тем не менее исследования в этой сфере чаще всего являются единичными [90]. В основном исследованы структуры кристаллов, а механические или электронные свойства слабо изучены. Особенность данных соединений состоит в том, что молекулы этих кристаллов часто имеют различные формы хиральности. Так как химический состав молекулы не меняется, то это представляет особый интерес, т.к. позволяет исследовать, как влияет форма молекулы на физико-химические свойства кристалла. В данном исследовании были рассмотрены молекулярные кристаллы аланина, валина, лейцина и изолейцина. Молекулы данных соединений образованы из атомов водорода, углерода, азота и кислорода. Можно отметить, что только аланин является заменимой аминокислотой, а остальные аминокислоты — незаменимые, т.е. не синтезируются человеком самостоятельно.

Для исследования механических свойств кристалла необходимо определить полный набор упругих постоянных. Молекулярные кристаллы аминокислот имеют низкую симметрию кристаллических ячеек, а также содержат дефекты, что осложняет определение упругих постоянных. В случае DL-форм лейцина и изолейцина кристаллы имеют триклинную симметрию, а

значит, необходимо определить все упругие постоянные. Экспериментальное определение упругих постоянных молекулярных кристаллов представляет собой сложную задачу, даже в случае кристаллов, имеющих симметрию элементарных ячеек выше триклинной [104–107]. При этом отметим, что в кристаллах аминокислот присутствуют как прочные ковалентные связи внутри молекул, так и слабые водородные и ван-дер-ваальсовы связи между ними. Это усложняет исследование их механических свойств и требует тщательного подбора и тестирования параметров для компьютерного моделирования.

1.4 Влияние давления на физико-химические свойства молекулярных кристаллов

Давление позволяет исследовать свойства кристаллов, т.к. изучая реакцию кристалла на внешнее воздействие, ученые лучше понимают внутреннее строение кристалла. В результате давления расположение молекул друг относительно друга будет изменяться в кристаллах различным образом. Это связано с формой и свойствами молекул, а также типом взаимодействия между ними. Поэтому реакция каждого кристалла на деформацию является уникальной. Появление метода алмазных наковален позволило создать в лабораториях условия, в которых реализуется гидростатическое давление в десятки гигапаскалей. Исследование влияния давления на свойства молекулярных кристаллов позволяет установить связь между структурой и свойствами кристалла. Например, давление играет важную роль при исследовании кристаллов аминокислот, т.к. при таблетировании может происходить изменение свойств лекарств [91, 108–111]. Также давление используется для компьютерного дизайна новых соединений и прогнозирования их свойств [112–114].

В настоящее время для линейных углеводородов существует ряд экспериментальных работ, в которых исследовано влияние давления на структурные свойства кристаллов [115–117]. В работе [118] был описан фазовый переход кристалла нафталина при 3 ГПа. Последующие исследования данный результат не подтвердили [119]. В последние годы выполнены исследования влияния давления на структуру кристаллического нафталина, но однозначных результатов наличия или отсутствия фазового перехода по-прежнему нет. Благодаря данным экспериментальным исследованиям для нафталина было подробно изучено влияние давления на параметры кристаллической ячейки в интервале 0–8 ГПа. В недавних работах [120, 121], используя как экспериментальные, так и вычислительные методы, ученые показали, что начальная моноклинная фаза нафталина с пространственной группой $P2_1/c$ ($P2_1/a$) была стабильна, по меньшей мере, до 773 К, в диапазоне давлений 3–15 ГПа. Данные авторы вычислили зависимость частот от давления и выполнили сопоставление с данными, полученными в работе [122].

В работе [115] было исследовано влияние высокого давления на структурные свойства линейных углеводородов, параметры ячеек, а также расположение молекул для кристаллов антрацена и тетрацена. Относительно недавно, при использовании DFT, изучено влияние давления на ширину запрещенной зоны кристаллов линейных углеводородов [123].

В отличие от линейных углеводородов, кристаллы пирена, перилена и коронена мало исследованы. В работе [124] выполнено экспериментальное исследование влияния гидростатического давления (до 6 ГПа) на кристалл коронена, изучена стабильность соединения. В недавней работе [125] авторы использовали первопринципные вычисления, чтобы исследовать упругие свойства ПАУ.

Для молекулярных кристаллов энергетических материалов имеются различные экспериментальные данные [126–128]. Экспериментальное исследование влияния давления на объем кристалла ТАТБа представлено в работе [129]. В работах [58–60] авторы теоретически изучили его структурные свойства под давлением. Также определено уравнение состояний для данного кристалла [60]. Для учета межмолекулярного взаимодействия использовалась схема vdW-DFT [130]. Необходимо отметить, что использование приближения LDA приводит к разумному предсказанию параметров кристаллической ячейки. Данный факт связан с взаимной компенсацией ошибок, что подтверждается тем, что вычисленная энергия когезии **значительно** занижена.

Влияние давления на объем кристалла ТЭНа экспериментально исследовано до 10 ГПа в работе [131] и до 12 ГПа в работе [132]. В работе [133] авторы рассчитали гидростатическое сжатие ТЭНа с использованием теории функционала плотности. В работах [54, 59, 60] изучалось влияние давления на свойства энергетических материалов. В работе [60] авторы получили уравнения состояния энергетических материалов в рамках теории функционала плотности с учетом ван-дер-ваальсового взаимодействия, а также тепловой и нулевой поправок к энергии.

Детонационные свойства тротила исследовались очень подробно [134], но существует мало работ, посвященных изучению влияния постоянного давления на структурные свойства [135], т.к. тротил нестабилен при давлениях больше 11 ГПа. Относительно недавно (в 2008 г.) изучено влияния давления на структурные свойства тротила [68]. Расшифровка структуры достаточно сложна, так как содержит полиморфную фазу, которая нестабильна при нормальных условиях. Как и в случае с ТЭНом, молекула тротила не имеет центра симметрии.

В литературе представлены экспериментальные и теоретические работы, в которых исследовались детонационные свойства гексогена [136–139]. Также изучалось влияние давления на его структурные свойства [140]. Гексоген исследовался первопринципными методами расчета [54, 64, 141], но влияние давления на электронные свойства подробно не исследовалось.

Отдельно стоит отметить работы, посвященные кристаллическим фазам ДАДНЭ и нитрометана. Данные соединения относительно новые, поэтому исследование их свойств совпало с развитием схем учета межмолекулярного взаимодействия. В отличие, например, от ТАТБа, данные кристаллы имеют относительно высокую симметрию элементарной ячейки, которая обладает небольшим объемом. Это упрощает компьютерное моделирование свойств данных кристаллов, поэтому для данных объектов имеется большое количество публикаций.

Структура кристаллического нитрометана, а также влияние на нее давления подробно исследовались экспериментальными методами. В работе [142] использовался метод потенциалов для проведения моделирования в рамках молекулярной динамики с учетом температуры и давления. Полученные результаты показали, что данный подход способен точно воспроизводить изменения структурных параметров кристаллов как функции температуры или давления. Кроме того, вычисленный объемный модуль сжатия нитрометана имел отличное согласие с соответствующими экспериментальными данными. С развитием методов DFT-D данные авторы исследовали влияния давления на структурные параметры типичных энергетических кристаллов [54].

Механические свойства нитрометана неоднократно исследовались теоретическими методами. В работе [143] авторы использовали DFT расчеты с учетом гидростатического сжатия и исследовали колебательные спектры твердого нитрометана до 20 ГПа. В работе [144] авторами применялись как

расчеты в рамках метода Хартри-Фока, так и DFT для изучения свойств нитрометана, в том числе его зонной структуры. В данных работах не использовались схемы учета дисперсионных сил, но было получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Сделан вывод, что это связано с тем, что ошибка, вызванная суперпозицией базисного набора (BSSE), компенсирует ошибку, вызванную отсутствием дисперсионных сил. В работе [145] исследовано влияние давления на структурные, электронные и колебательные свойства кристаллического нитрометана.

Исследованию свойств нитрометана под давлением посвящен ряд теоретических и экспериментальных работ. Также выполнено исследование влияния давления на внутренние вращательные движения метильной группы [146–148]. В данных работах, при использовании алмазной наковальни, определена структура нитрометана при давлении от 0.3 до 15.3 ГПа [146, 147]. В работе [148] давление было увеличено до 27.3 ГПа. Было обнаружено, что пространственная группа и упаковка молекул остаются неизменными для низкотемпературной структуры. Результаты данного исследования, а также работы [149], опровергли мнение о четырех твердотельных фазовых переходах нитрометана, происходящих приблизительно при давлениях 3, 7.5, 13.2 и 25 ГПа, при комнатной температуре [150]. Другими словами, было установлено, что симметрия кристаллической ячейки остается неизменной, но происходят изменения в структуре молекул.

В работе [151] выполнено исследование структурных изменений ДАДНЭ, вызванных давлением до 4.2 ГПа. В данной работе использовались как экспериментальные, так и теоретические методы исследования. Результаты показали высокую степень сжатия вдоль оси b , по сравнению с двумя другими осями. В работе [152] выполнено моделирование с учетом высокого давления (до 100 ГПа). Расчет выполнен в рамках градиентного приближения (GGA

DFT), и было установлено, что энергетическая щель уменьшается с 1.8 до 0.8 эВ. Также установлено, что при увеличении давления бесконечные двумерные волнообразные слои сохраняются, но атом водорода сближается с NO_2 -группами соседних молекул.

ДАДНЭ (FOX-7) испытывает три фазовых превращения (при 2 ГПа, 5 ГПа и выше 10 ГПа) [153, 154]. В работе [153], в рамках использования ИК-спектроскопии, сообщается об укреплении водородной связи и смягчения NH_2 при высоком давлении. В работе [154] исследованы спектры комбинационного рассеяния при изотермическом сжатии (до 15 ГПа) и изобарическом нагревании (до 500 К), и утверждается о наблюдении двух фазовых переходов при 2 и 4.5 ГПа. У ДАДНЭ наблюдается наличие трех (возможно, четырех) твердых полиморфных фаз, которые являются функциями температуры [155–157].

Механические и электронные свойства рассматривались в большинстве теоретических работ, посвященных исследованию нитрометана и ДАДНЭ. При этом существует ряд теоретических работ, в которых выполнено комплексное исследование влияния давления на структурные, электронные и колебательные свойства ДАДНЭ. Характерным примером данного подхода является работа [158]. Авторы исследовали структурные, электронные и колебательные свойства ДАДНЭ под действием давления. Использование схемы учета дисперсионных сил DFT-D2 позволило получить хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными. Расчеты подтвердили экспериментальные данные о высокой сжимаемости вдоль оси b . Используя уравнение Берча-Мурнагана второго порядка, авторы вычислили объемный модуль сжатия, который равен 18.43 ГПа, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 17.6 ГПа [159]. Объемный модуль сжатия, полученный с использованием приближений LDA и GGA, равен 31.26 и 18.43 ГПа соответственно.

Имеет смысл отдельно отметить вклад группы физиков-теоретиков под руководством G. Vaitheeswaran, которая исследовала влияние давления на свойства энергетических материалов. Данным коллективом достаточно подробно были исследованы свойства кристаллов нитрометана [145], ДАДНЭ [158] и других энергетических материалов [160–165].

Существуют работы, в которых несколько энергетических материалов исследовались в рамках единого подхода. В работе [54] авторы, используя схему DFT-D2, продемонстрировали, что она позволяет предсказывать корректное поведение кристаллических параметров под действием внешнего давления, особенно в области малых давлений (0-3 ГПа). Подобные работы связаны с использованием одной из схем учета дисперсионных сил. Основная цель данных работ состояла в сопоставлении теоретических результатов и экспериментальных данных [85, 166].

Таким образом, для выбранных молекулярных кристаллов имеются экспериментальные данные, полученные при исследовании влияния давления на структурные параметры кристаллов. Это позволит выполнить сопоставление между теоретическими и экспериментальными данными для апробации методов расчета. Использование полученных данных делает возможным систематическое исследование влияния давления на электронное строение молекулярных кристаллов.

1.5 Упругие свойства молекулярных кристаллов

В случае молекулярных кристаллов основную роль, в области малых давлений, играют слабые межмолекулярные силы. Таким образом, зависимость линейной сжимаемости или модуля объемного сжатия от направлений в кристалле позволяет исследовать поведение межмолекулярных сил вдоль различных направлений в кристалле. Для вычисления данных характеристик

необходимо определить полный набор упругих постоянных. Данная процедура подробно описана в литературе. Например, в работе [167] демонстрируется, как использование полного набора упругих постоянных позволяет вычислить различные механические характеристики, в том числе сжимаемость кристалла. Подобная информация представлена в монографии А. И. Китайгородского [1]. Базовые механические характеристики также вычисляются в пакетах программ для расчетов упругих постоянных. В свою очередь, зависимость линейной сжимаемости от направления в кристалле относительно несложно визуализировать с использованием современных математических пакетов. Таким образом, полный набор упругих постоянных представляет большой интерес, так как позволяет вычислить все механические характеристики кристалла и лучше понять его внутреннее строение.

Для молекулярных кристаллов имеется ряд работ, в которых экспериментально определены полные наборы упругих постоянных. В пионерских работах группы А. И. Китайгородского были исследованы упругие постоянные для кристаллов нафталина и антрацена [1, 168, 169]. Позже данные кристаллы дополнительно исследовались, а полученные данные уточнялись [170–172]. Достаточно подробно исследованы кристаллы энергетических материалов PETN [173], RDX [105] [106, 107, 174] и HMX [175–177]. Это связано в том числе и с тем фактом, что симметрия кристаллических ячеек данных объектов выше моноклинной, что существенно упрощает задачу. Тем не менее, например, для кристалла HMX потребовалась серия работ, чтобы определить корректные значения полного набора упругих постоянных [176].

Необходимо отметить, что для кристаллов с ковалентной, ионной или металлической связями часто имеются точные данные упругих постоянных. Для молекулярных кристаллов существуют некоторые проблемы, непосредственно связанные с их свойствами, которые затрудняют

экспериментальное и теоретическое исследование их упругих свойств. Прежде всего, молекулярные кристаллы часто имеют низкую симметрию. Например, кристаллы тетрацена и ТАТБа имеют триклинную симметрию, а значит, необходимо определить все возможные упругие постоянные. В случае триклинной симметрии имеется 21 независимое значение. При этом небольшая погрешность в ориентации кристалла при измерениях приводит к высокой погрешности в значениях упругих постоянных. По этой причине для этих кристаллов отсутствуют данные об экспериментальном определении упругих постоянных. Также молекулярные кристаллы имеют много дефектов, а так как для точного определения упругих постоянных необходимо использовать крупные образцы, то, следовательно, это приводит к увеличению количества дефектов и ухудшению точности. Поэтому экспериментально определенные данные могут заметно отличаться между собой. Особенно это актуально при сопоставлении ранних и современных результатов.

Таким образом, теоретические расчеты упругих постоянных молекулярных кристаллов оказываются очень полезными. Отсутствие учета межмолекулярных сил в рамках классических приближений DFT ограничивало возможность проведения подобных расчетов для молекулярных кристаллов. Развитие данных схем позволило выполнить подобные расчеты. Также необходимо отметить, что теоретические значения упругих постоянных **очень** зависят от точности расчета [178]. Так как молекулярные кристаллы обладают низкой симметрией, то расчет их упругих констант представляет определенную проблему. В работе [179] выполнен расчет упругих постоянных ТЭНа и ТАТБа, являющихся типичными представителями энергетических материалов. Так как расчет соответствует нулевой температуре, то полученные значения будут немного отличаться от экспериментальных данных [179]. Достаточно подробно теоретическими методами исследован кристалл ТАТБ с использованием

методов молекулярной динамики [180] и теории функционала плотности [49–52].

Таким образом, систематическое исследование механических характеристик молекулярных кристаллов в рамках единой схемы представляет большой интерес. Расчет упругих постоянных представляет дополнительный интерес, чтобы показать возможности современных схем учета сил Ван-дер-Ваальса.

Выводы к Главе 1

Электронное строение (зонные спектры, распределение и перераспределение электронной плотности) молекулярных кристаллов исследовалось недостаточно систематически. В настоящее время в литературе имеются фрагментарные данные, посвященные исследованию влияния давления на структурные, упругие и электронные свойства молекулярных кристаллов.

Наличие высокоточных данных для димеров бензола позволило лучше понять роль межмолекулярных взаимодействий. Данные результаты способствовали развитию схем учета межмолекулярного взаимодействия в рамках DFT, что позволило исследовать свойства молекулярных кристаллов с необходимой точностью. Таким образом, представляет большой интерес систематическое исследование свойств молекулярных кристаллов в рамках единого подхода.

Для некоторых кристаллов углеводородов и энергетических материалов имеются экспериментальные результаты, описывающие влияние давления на структурные параметры. В основном они ограничены давлением до 10 ГПа. Наличие экспериментальных данных позволит выполнить сопоставление с теоретическими данными, чтобы установить возможности схем учета

взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Исходя из этого, для исследования роли межмолекулярного взаимодействия необходимо определить в рамках единого подхода влияние давления на структурные свойства выбранных молекулярных кристаллов. На основании полученных данных становится возможным исследовать влияние давления на электронное строение молекулярных кристаллов.

В литературе отсутствует систематическое исследование сжимаемости молекулярных кристаллов в зависимости от направления. Также необходимо сопоставить механические характеристики молекулярных кристаллов, чтобы установить рядовые закономерности. Для решения данной задачи необходимо определить полные наборы упругих постоянных.

Глава 2. Методы теории функционала плотности в исследовании молекулярных кристаллов

2.1. Современное состояние теории функционала плотности

В качестве основного метода исследования свойств молекулярных кристаллов в данной работе была выбрана теория функционала плотности. В данной главе приводится краткое описание метода исследования с акцентом на его использование для систем, в которых слабые межмолекулярные силы играют важную роль.

В 1998 году нобелевская премия по химии присуждена Уолтеру Кону (за развитие теории функционала плотности) [181] и Джону Поплу (за разработку компьютерных вычислительных методов квантовой химии) [182]. Таким образом, квантово-химические методы расчета признаются таким же инструментом, как экспериментальные или аналитические методы. Кон продемонстрировал, что возможны расчеты электронной структуры молекул без решения полного уравнения Шредингера, если известно распределение электронной плотности. При этом электронная плотность является функцией пространственных координат, а полная энергия системы – «функцией функций» или функционалом.

Методы основанные на DFT реализованы во многих пакетах. В настоящее время к наиболее известным пакетам относятся коммерческие продукты: CRYSTAL [183], VASP [184], Wien2k [185]. Существуют и свободные и бесплатные программные пакеты, например, Quantum ESPRESSO [186], ABINIT [187], SIESTA [188], Firefly [189, 190]. Ранее соискатель использовал DFT для исследования электронной структуры карбонатов щелочных металлов [191]. При этом использовалось приближение DFT, реализованное научным руководителем Ю. Н. Журавлевым [192].

Теория функционала плотности основана на теореме Хоэнберга и Кона [193]. Основное состояние неоднородного взаимодействующего электронного газа в присутствии внешнего поля $V_{ext}(\vec{r})$, в которое входит и поле ядер, можно описать, если использовать функционал от электронной плотности $\rho(\vec{r})$.

В приближении Кона-Шема [194] он может быть записан как

$$E(\rho) = T(\rho) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}(\rho). \quad (2.1)$$

$T(\rho)$ это кинетическая энергия системы, состоящей из невзаимодействующих электронов, а функционал $E_{xc}(\rho)$ содержит в себе многоэлектронные эффекты, т. е. обмен и корреляцию. Данные величины тоже функционалы плотности

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.2)$$

где $\psi_i(\vec{r})$ – одночастичная волновая функция состояния i с числом заполнения f_i . Кинетическая энергия невзаимодействующей системы:

$$T(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i f_i \int \psi_i(\vec{r})^* \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.3)$$

Используя вторую теорему [193] истинная электронная плотность системы минимизирует функционал (2.1), при условии $\int |\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1$. Выполняя варьирование по переменным $\psi_i(\vec{r})$, получаем уравнения Кона-Шэма:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (2.4)$$

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.5)$$

где ε_i – множители Лагранжа, образующие спектр энергий одночастичных состояний. Уравнения (2.4) и (2.5) должны решаться самосогласованно с уравнением (2.2).

Если известно точное значение функционала $E_{xc}(\rho)$, то уравнения (2.1)-(2.5) дают точные значения электронной плотности и полную энергию. Самым простым является приближение локальной плотности

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho)d\vec{r}. \quad (2.6)$$

Здесь $\varepsilon_{xc}(\rho)$ – вклад обмена и корреляции в полную энергию для однородного электронного газа с плотностью $\rho(\vec{r})$. Это приближение соответствует окружению каждого электрона обменно-корреляционной дыркой. Заметим, что в классических приближениях локальной и градиентной плотности ван-дер-ваальсово взаимодействие игнорируется. Таким образом, в рамках DFT оперируют значениями не волновой функции, а электронной плотности. Так как вместо многоэлектронной волновой функции используется электронная плотность, то это значительно упрощает задачу. Это связано с тем, что многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных, то есть 3 -х пространственных координат для каждого из N электронов, где плотность –

функция лишь трёх пространственных координат. Недостатки DFT состоят в том, что, во-первых функционал $E[\rho(\vec{r})]$ неизвестен, а во-вторых он является неявным и нелокальным. Для практических применений используются приближения к точному, но неизвестному функционалу.

Основное различие между методом Хартри-Фока (ХФ) и DFT состоит в том, что если в методе ХФ обменные корреляции являются. В случае DFT V_{xc} включает неизвестные формы для обменной и кулоновской корреляций, а также поправки к кинетической энергии. В качестве примера кратко рассмотрим несколько приближений DFT. Более подробно это описано, например, в работе [195]. Наиболее простому случаю соответствует приближение, получившее название “локальная аппроксимация плотности” (LDA – local density approximation). В данном приближении предполагается, что плотность изменяется при переходе от одной точки к другой, а ее величина соответствует значению однородного электронного газа. Данное выражение имеет вид:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})), \quad (2.8)$$

где $\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$ – обменная энергия Дирака/Слэтера электронного газа (из интерполяций данных). Расчеты в приближении LDA часто используются при исследовании свойств металлов.

В рамках приближения обобщенного градиента (GGA – generalized gradient approximations) учитывают то, что происходит вариация плотности в пространстве. В этом случае для обменного и кулоновского взаимодействия

аппроксимация проводится отдельно. В настоящее время в рамках GGA существует достаточно большое количество различных приближений: LYP (Lee, Parr, Yang), PW91 (Perdew, Wang), P86 (Perdew).

Операторы обменных корреляций часто сочетаются с функционалами для кулоновских корреляций. В этом случае

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d(\vec{r}), \quad s_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}. \quad (2.9)$$

Существует два вида функционалов, использующихся для операторов обменных корреляций:

- Becke: $F^B = \frac{\beta s_{\sigma}}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1}(s_{\sigma})}$;
- Perdew: $F^{86} = (1 + 1.296x^2 + 14x^4 + 0.2x^6)^{\frac{1}{15}}$;
- $x = \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{\frac{1}{3}}}$.

В форме Беке значение β представляет собой подгоночный параметр к электронной плотности для большого количества атомов. В свою очередь, в форме Perdew любые эмпирические параметры отсутствуют.

Метод Хартри-Фока приводит к завышенным значениям энергии системы и заниженным равновесным межатомным расстояниям. Для DFT наблюдается противоположная картина. Это привело к идее совместить данные методы, чтобы при их сочетании получить более точную схему расчета. Данный тип приближения получил название гибридный функционал. Самым распространенным функционалом такого вида является функционал B3LYP. Выполнение расчетов для большого количества элементарных молекул

показало среднеквадратичную погрешность, приблизительно равную 0.1 эВ. Данный оператор имеет следующую форму:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSD} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_c^{B88} + E_x^{LSD} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LSD}. \quad (2.10)$$

Параметры a , b , c отвечают за включение соотношений ХФ для обменных взаимодействий и кулоновских корреляций. Они были определены путем подгонки под известные данные. Отметим, что именно с появлением гибридных функционалов стали широко выполняться расчеты методами квантовой химии в рамках DFT. В настоящее время существуют работы, в которых рассматривается опыт применения DFT, ее возможности, преимущества и недостатки, а также дальнейшие пути улучшения [196–199].

2.2. Методы исследования структуры молекулярных кристаллов

Базисный набор играет важную роль при проведении расчетов свойств молекул и кристаллов [3]. Базис плоских волн относительно просто реализуется, а точность вычислений легко контролируется путем простого увеличения их числа. Теорема Блоха гласит, что в периодических структурах волновая функция записывается следующим образом:

$$\psi_i(\vec{r}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \cdot f_i(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Функция $f_i(\vec{r})$ с периодом решетки разложима в бесконечный ряд по базису плоских волн. Волновые векторы записываются как

$$f_i(\vec{r}) = c_{i,\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}], \quad (2.12)$$

при этом вектора обратной решетки кристалла $\vec{G}$ можно найти из условия $\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m$ для всех $\vec{l}$, где $\vec{l}$ – это вектор прямой решетки, а m – целое число. Следовательно, волновая функция может быть записана как бесконечный ряд, состоящий из суммы плоских волн:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]. \quad (2.13)$$

Часто коэффициенты $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$, которые имеют небольшую кинетическую энергию $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$, более важны в разложении. Следовательно, базис плоских волн можно ограничить предельной энергией. Введение энергии обрезки позволит использовать в расчетах ограниченный базисный набор. Очевидно, что данная процедура приведет к ошибкам в вычислении полной энергии. Поэтому необходимо постепенно увеличивать энергию обрезки, чтобы достигнуть сходимости расчетов по энергии. При этом для разных задач (колебательные свойства, оптимизация, электронное строение) используются разные значения энергии обрезки. Например, для получения фоновых спектров энергия обрезки достигает сходимости быстрее, чем при оптимизации геометрии. Это связано с тем фактом, что когда итоговый результат получается путем вычитания одних величин из других, то сходимость достигается быстрее.

Недостатком обрезки энергии является то, что количество базисных векторов изменяется скачкообразно при изменениях энергии обрезки. Это проявляется для различных значений энергий обрезки и для различных k -точек в базисе. Также количество плоских волн изменяется из-за преобразований формы или объема элементарной ячейки. В качестве частичного решения данной проблемы выступает использование более плотного набора k -точек для

уменьшения вклада от каждого конкретного состояния. К недостаткам также следует отнести и то, что при увеличении набора требуемая память компьютера растет как квадрат числа плоских волн, а время счета – как куб. Плоские волны являются полностью делокализованными функциями, поэтому они затрудняют интерпретацию получаемых результатов. Тем не менее, базис плоских волн за десятилетия применения был хорошо изучен, а его недостатки хорошо известны, что позволяет его использовать для решения существующих задач.

Стоит отметить, что создание базисных наборов – отдельная, трудоемкая и достаточно сложная задача. Хороший базисный набор должен обладать переносимостью от одного соединения к другому. В пакете Quantum ESPRESSO используется базис плоских волн. В пакетах CRYSTAL и Firefly используются базисы Поупла. Чем больше базис, тем более точный результат будет получен, однако время расчета будет увеличиваться ($\sim N^3$). Таким образом, чаще всего при выполнении моделирования свойств актуальных систем и явлений необходимо найти компромисс между точностью расчета и возможностью его проведения.

При исследовании свойств димеров выбор базиса имеет некоторые особенности. В пакете Firefly есть готовые базисы, которые определяются параметрами GBASIS и NGAUSS. Задавая значения, можем определить любой из базисов Поупла. Существует возможность использовать внешние базисы, которые можно сгенерировать самостоятельно или использовать готовые. Наибольший интерес представляют базисы Даннинга [19], которые являются самосогласованными. При исследовании молекул, образующих молекулярные кристаллы, базисы Поупла приводят к весьма точным значениям. При исследовании димеров, например, ароматических молекул, которые образуются благодаря силам Ван-дер-Ваальса, необходимо использовать протяженные в пространстве базисные наборы. Эти условия необходимы, чтобы корректно

описать распределение электронной плотности на удалении от молекул. Однако увеличение базисного набора будет приводить к сокращению расстояния между молекулами димера. Поэтому последовательное увеличение базисного набора не будет приводить к систематическому улучшению результатов, если расчет выполняется в рамках теории функционала плотности. Улучшение результатов будет происходить, если используются высокоточные методы расчета, которые включают необходимые корреляционные эффекты, в том числе межмолекулярные взаимодействия. Такими методами являются теория возмущения Меллера-Плессета второго порядка (MP2) и метод связанных кластеров (CCSD(T)). В свою очередь, игнорирование корреляционных эффектов в приближениях теории функционала плотности приводит к увеличению равновесного расстояния между молекулами димера [3]. При моделировании свойств кристаллов нецелесообразно применять протяженные базисные наборы, т.к. используется элементарная ячейка, которая бесконечно повторяется. В этом случае протяженные базисные наборы могут вызвать ошибку, связанную с их линейной зависимостью. Таким образом, использование базисов Поупла представляется вполне оправданным при исследовании свойств молекул, димеров и молекулярных кристаллов в рамках DFT.

Использование локализованных базисов приводит к проблеме, называемой в литературе ошибкой суперпозиции базисного набора или суперпозиционной ошибкой базиса (BSSE – basis set superposition error). Объясним ее на примере вычисления энергии связи димера. Для определения энергии связи необходимо вычислить полные энергии димера, первой и второй молекулы. Тогда

$$E_{\text{связи}} = E_{\text{димер}} - E_1 - E_2.$$

Если при расчете свойств первой молекулы использовалось N_1 базисных функций, а второй молекулы – N_2 , то полная энергия димера будет вычислена с использованием (N_1+N_2) базисных функций. Так как число базисных функций влияет на точность определения полной энергии, то все три величины определены с разной точностью, что приведет к погрешности вычисления энергии связи. Данную проблему можно устранить, если использовать максимально большой базисный набор, так называемый полный базисный набор (complete basis set), тогда последующее увеличение количества базисных функций не сказывается на точности величин. В случае исследования димеров ароматических молекул последовательное расширение базисных наборов Даннинга приводит к систематическому уменьшению данной ошибки до несущественных значений, когда ее можно не рассматривать. Как уже было сказано, базисы Даннинга целесообразно применять при использовании высокоточных методов. Также хорошо известно, что увеличение базисного набора приводит к увеличению времени расчета. В настоящее время для компенсации данной ошибки (BSSE) используют метод противовесов, который был разработан Бойсом и Бернарди [200]. Идея состоит в том, чтобы использовать базисный набор димера для расчета полных энергий составляющих ее молекул. При расчете свойств первой молекулы, в точке, где находятся атомы второй молекулы, помещаются соответствующие базисные функции. При этом атомы второй молекулы отсутствуют, а присутствуют только базисные функции. По причине отсутствия атомов, но присутствия базисных функций данные атомы называются “призраками” (ghosts). В дальнейшем все приведенные энергии связи димеров скорректированы на данную ошибку по описанному методу.

В основном, ошибка тем больше, чем короче расстояние между молекулами. При большой дистанции между молекулами, когда базисные функции не перекрываются (нет суперпозиции), данная ошибка исчезает. Таким образом, базис, содержащий малое число функций и имеющий малую протяженность, будет приводить к меньшей ошибке, но будет малоприменим для получения корректных результатов.

2.3. Методы исследования зарядовых состояний атомов

Для анализа химической связи используется расчет электронной плотности электронов. Также выполняются вычисления деформационной плотности, то есть разности между кристаллической, или молекулярной электронной плотностью, и результатом суперпозиции электронных плотностей свободных атомов.

Заряды атомов удобно использовать для анализа физико-химических свойств. Однозначного определения заряда в рамках квантовой механики не существует, поэтому разделение электронной плотности между атомами выполняется по различным алгоритмам. Распространен метод Малликена [195, 201], который основан на равном распределении перекрывания между двумя атомными орбиталями химически связанных атомов. Метод используется, когда базисные функции локализованы на атоме. Электроотрицательность атомов не полностью учитывается, а электронная плотность определяется базисными функциями, поэтому значения малликеновских зарядов зависят от базисных наборов. К преимуществам метода относится простота его понимания и реализации в компьютерных программах. Анализ заселенностей орбиталей, по Малликену, это быстрый и полезный способ определения частичного заряда. Если необходимо исследовать изменение заряда, например, под действием давления, то данная схема представляется разумной и удобной.

Данный метод удобен в случаях, когда, например, необходимо выполнить сопоставление между различными соединениями.

Другой подход, предложенный Бейдером (Bader) [202], заключается в рассмотрении зарядовой плотности. Это позволяет выделять атомы, используя только распределение электронной плотности, которая получена теоретическим или экспериментальным способами. Практическая реализации метода Бейдера была ранее выполнена соискателем [203]. В настоящее время метод Бейдера реализован во многих вычислительных пакетах. Также широко применяется схема, описанная в работе [204], которая позволяет анализировать результаты, полученные различными способами. Именно данная схема и была ранее реализована автором [203].

Электронная плотность $\rho(\vec{r})$ – это физическая величина, имеющая некоторое значение в каждой точке пространства, также она имеет максимумы, минимумы и седловые точки. Эти особенности можно охарактеризовать полем градиента электронной плотности $\nabla\rho$, среди которого выделяют критические точки, где градиент электронной плотности равен нулю. Сорт и количество критических точек определяют строение многоэлектронной системы и взаимодействия в ней. Чтобы охарактеризовать сорт критической точки, вычисляют вторые производные электронной плотности, которые составляют симметричную действительную матрицу размером 3×3 (гессиан):

$$\nabla^2\rho = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}. \quad (2.14)$$

Главные компоненты кривизны электронной плотности в критической точке (собственные значения гессиана λ_i) определяют ранг p и признак q критической точки $\{p, q\}$; ранг есть число ненулевых собственных значений, признак равен алгебраической сумме их знаков. Для электронной плотности $p = 3$ возможны всего четыре невырожденные критические точки: $(3, -3)$, $(3, -1)$, $(3, 1)$, $(3, 3)$.

Критические точки $(3, -3)$ отвечают локальным максимумам $\rho(\vec{r})$, которые совпадают с положениями ядер. На ядрах заканчиваются градиентные траектории, совокупность таких траекторий определяет область пространства, которая называется бассейном соответствующего ядра. Каждая пара смежных бассейнов разделяется межатомной поверхностью $S(\vec{r})$, для которой выполняется условие:

$$\nabla \rho(\vec{r}) \cdot \mathbf{n}(\vec{r}) = 0, \quad \vec{r} \in S(\vec{r}), \quad (2.15)$$

где $\mathbf{n}(\vec{r})$ – единичный вектор, нормальный к поверхности в точке $\vec{r}$.

Общий недостаток при использовании метода Бейдера – это вычислительные затраты и сложность алгоритмов [205, 206]. При определении области атома выполняют интегрирование зарядовой плотности, что дает электронную заселенность атома Q_I . Тогда заряд I -го атома q_I по Бейдеру можно вычислить следующим образом: $q_I = Z_I - Q_I$, где Z_I – атомный номер атома I .

В настоящее время существуют программные реализации метода Бейдера, такие как TopMoD [207], InteGritы [208], Extreme 94 [209], MORTHY [210]. В настоящей работе результаты получены с использованием пакета TOPOND, который интегрирован в пакет CRYSTAL14, а также в более поздние

версии. Также результаты были дополнительно проверены в пакете Critic2 [211].

2.4. Силы Ван-дер-Ваальса

Силы Ван-дер-Ваальса представляют собой межмолекулярное притяжение и отталкивание. Они были названы в честь Яна-Дидерика Ван-дер-Ваальса, который первым принял во внимание взаимодействия между молекулами для объяснения свойств жидкостей и реальных газов. Этими силами определяются отличия идеальных газов от реальных. Также данные силы отвечают за существование жидкостей и молекулярных кристаллов.

Данное взаимодействие играет ключевую роль при образовании димеров, молекулярных комплексов, молекулярных кристаллов. Также данное взаимодействие отвечает за формирование молекул ДНК и адсорбцию газа на поверхности. В связи с развитием нанотехнологий к данным силам стали проявлять повышенный интерес, так как они ответственны за взаимодействие нанотрубок, листов графена, наномашин между собой. При этом масштаб действий данных сил позволяет им играть заметную роль именно в области наномасштабов. Существует ряд классических работ, посвященных природе и характеру данного взаимодействия. При этом ряд работ написан авторами, внесшими заметный вклад в понимание природы данных сил [1, 212]. В частности, Е. М. Лившиц нашел ряд общих решений, а полученные им результаты используются в современных схемах учета данного взаимодействия.

Взаимодействие Ван-дер-Ваальса разделяют на три типа слабых электромагнитных взаимодействий: ориентационное, дисперсионное и индукционное [1, 212–214].

Ориентационное взаимодействие (или сила Кизома) появляется между двумя полярными молекулами с дипольными моментами d_1 и d_2 . Энергия взаимодействия

$$W_D = \frac{d_1 d_2 - 3(d_1 n)(d_2 n)}{r^3} \sim \frac{1}{r^3} \quad (2.16)$$

зависит от взаимного расположения молекул. Здесь n – единичный вектор вдоль линии, соединяющей молекулы, r – расстояние между диполями.

Тепловое движение противодействует стремлению диполей выстроиться вдоль единого направления. Выполнив статистическое усреднение взаимодействия всем возможным ориентациям двух молекул, можем определить потенциал взаимодействия. Распределение Гиббса $\sim \exp(-W/kT)$ показывает вероятность системы при температуре T находиться в состоянии, которое имеет энергию W . Из-за этого результат усреднения не будет равен нулю.

Выполнив усреднение, получим следующий результат:

$$W_{orient} = \frac{\int W_D \exp\left(-\frac{W_D}{kT}\right) dv}{\int \exp\left(-\frac{W_D}{kT}\right) dv}, \quad (2.17)$$

где v – параметр, который обеспечивает перебор всех возможных взаимных ориентаций двух диполей.

Если $W_D \ll kT$, то в этом случае можно разложить экспоненту в ряд:

$$\exp\left(-\frac{W_D}{kT}\right) \approx 1 - \frac{W_D}{kT}. \quad (2.18)$$

Тогда энергия ориентационного взаимодействия будет следующей:

$$W_{orient} \sim \frac{\int W_D dv + \int \frac{W_D^2}{kT} dv}{\int dv + \int W_D dv}. \quad (2.19)$$

Так как $\int W_D dv = 0$, то $W_{orient} \sim W_D^2$. Используя уравнение (2.16) и введя константу A_1 , записываем:

$$W_{orient} = \frac{const}{kT} \frac{1}{r^6} = -\frac{A_1}{r^6} \quad (2.20)$$

Индукционное взаимодействие (или сила Дебая) возникает между полярной и неполярной молекулой. В этом случае диполь d_1 формирует электрическое поле со значением напряженности, равным E , что приводит к тому, что диполь наводит поляризацию на другую молекулу. Используя первый порядок теории возмущений, вычисляем индуцированный момент $d_{ind} = \chi E$, где χ – поляризуемость молекулы. Таким образом, потенциал индукционного взаимодействия записывается следующим образом:

$$W_{ind} = d_{ind} E = \chi E^2 = \chi \frac{-3(nd_1)^2 + d_1^2}{r^6} = -\frac{\chi d_1^2}{2r^6} \sim \frac{1}{r^6}. \quad (2.21)$$

Дисперсионное взаимодействие (или сила Лондона) возникает в том числе и между неполярными молекулами. Отметим, что природа дисперсионного взаимодействия была установлена после развития методов квантовой механики. В рамках классической механики это сделать невозможно. Средние значения дипольных моментов для неполярных молекул в любом состоянии n равны нулю: $\langle \psi_n | d_{1,2} | \psi_n \rangle = 0$. Недиagonalные матричные элементы

$\langle \psi_n | d_{1,2} | \psi_m \rangle$ уже имеют значения, отличные от нуля. Значение второй квантово-механической поправки к энергии взаимодействия не равно нулю:

$$W_n^{(2)} = \sum_{n,m} \frac{|\langle \psi_n | W | \psi_m \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}, \quad (2.22)$$

где в качестве возмущения W выступает энергия взаимодействия (2.16), ε_n , ε_m – энергии системы, состоящие из двух молекул, находящихся в состояниях n и m , соответственно.

Поправка (2.16) пропорциональна второй степени возмущения W_D . Следовательно, можно записать:

$$W_{disp} \sim W_D^2, \quad W_{disp} = \frac{A_3}{r^6}. \quad (2.23)$$

Постоянная $A_3 = \frac{3I_1I_2}{2(I_1+I_2)}\chi_1\chi_2$ называется константой Гамакера (здесь I_1 , I_2 – потенциалы ионизации, χ_1 , χ_2 – поляризуемости молекул). Таким образом, дисперсионное взаимодействие существует и между молекулами, имеющими центр инверсии, несмотря на то, что дипольный момент таких молекул всегда строго равен нулю. Примерами подобных молекул являются, например, такие ароматические молекулы, как бензол, антрацен, коронен и др.

2.5. Учет ван-дер-ваальсового взаимодействия в вычислительных схемах

Важной проблемой при моделировании свойств димеров и молекулярных кристаллов является корректный учет дисперсионных сил. Отсутствие в приближении для обменно-корреляционного потенциала данного слагаемого приводит к некорректным предсказаниям, а именно к невозможности

существования, например, димера бензола. Стоит отметить, что проблема учета сил Ван-дер-Ваальса в вычислительных схемах представляет самостоятельный и большой интерес. При этом отдельный интерес имеют схемы, которые позволяют учесть данное взаимодействие в рамках теории функционала плотности. Высокоточные схемы расчета, как метод связанных кластеров CCSD(T), а также теория возмущения Меллера-Плессета во 2-ом порядке (MP2), включают все необходимые взаимодействия. Высокая ресурсоемкость $\sim N^6$ и выше позволяет использовать их только при исследовании систем, состоящих из десятков атомов. В случае кристалла бензола, с опорой на экспериментальные структурные данные, были вычислены энергии взаимодействия различных конфигураций димеров [7]. В результате энергия когезии определена с очень высокой точностью.

Классические приближения DFT не включают дисперсионное слагаемое. В настоящее время для устранения данной проблемы развиты схемы, которые позволяют включить межмолекулярное взаимодействие в DFT. Было показано, что учет дисперсионного слагаемого позволяет корректно описывать поведение кристаллов, как при нормальных условиях, так и под давлением [54]. В настоящее время существуют работы и подробные обзоры, посвященные данной проблеме [215–219].

Дисперсионная энергия [1, 220] играет важную роль в межмолекулярных взаимодействиях внутри молекулярных кластеров, растворов, твердых тел и биологических макромолекул. Теория функционала плотности в формулировке Кона-Шэма с имеющимися обменно-корреляционными функционалами не описывает корректно дисперсионное взаимодействие [219]. Чтобы преодолеть эту проблему, было предложено усовершенствовать существующие приближения DFT: (I) полностью первопринципные подходы (т.е. не эмпирические), (II) перепараметризация существующих функционалов и (III)

включение эмпирических слагаемых. Возможность включить дисперсионную энергию в приближения DFT была показана Коном и соавторами [221], и наиболее известными первопринципными схемами являются vdW-DF [222–225], VV10 [226, 227], а также TS-DFT [228]. К последнему типу относятся алгоритмы, которые, например, предложил Гримме (Grimme) [229; 230], а также DFT-D3 [231], который является дальнейшей модификацией данных схем. Более подробная информация о различных схемах содержится, например, в работах [215, 216, 218, 219], а также в исследовании [217], в котором подробно изложено развитие эмпирических и полуэмпирических коррекций DFT. Также регулярно проводятся тестирования различных схем [232, 233].

Заметим, что коэффициенты в последней версии алгоритма DFT-D [231] вычисляются с использованием нестационарной теории функционала плотности (TDDFT). Таким образом, понятие эмпирической поправки несколько размыто, тем более все параметры можно вычислить, в том числе и на каждом шаге расчета, что не выполняется для экономии времени. Одна из первых схем, которую начали реализовывать в вычислительных пакетах, доступных для широкого применения, была предложена Гримме в 2006 г. [230]. Данная схема получила название DFT-D2, и она позволяет учитывать силы Ван-дер-Ваальса в первопринципных расчетах. Эта схема сейчас реализована почти во всех вычислительных пакетах, например, в Quantum ESPRESSO [234] и CRYSTAL [216]. Основная идея алгоритма DFT-D2 состоит в том, чтобы к обменно-корреляционному потенциалу добавить эмпирический потенциал, имеющий вид $C_6 R^{-6}$, где R – это расстояние между атомами в разных молекулах, а C_6 представляет собой дисперсионный коэффициент, значение которого зависит от типов атомов.

В рамках этой схемы полную энергию кристалла описывают уравнением:

$$E_{DFT} = E_{KS} + E_{disp}, \quad (2.24)$$

где E_{KS} и E_{disp} – вклады, которые были получены благодаря решению уравнений Кона-Шэма и учету дисперсионной поправки соответственно,

$$E_{disp} = -S_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}). \quad (2.25)$$

Для любого числа атомов N данная поправка представляется как сумма парных эмпирических потенциалов. S_6 – фактор, который определяется типом выбранного функционала, C_{ij}^6 – эмпирические коэффициенты, R_{ij} – расстояние между атомами. Для того, чтобы устранить сингулярность, которая возникает на небольших расстояниях от атомов, в данной схеме используется затухающая функция $f_{dmp}(R_{ij})$. В ранее проведенных исследованиях свойств нафталина, антрацена и ТЭНа [47, 235] было установлено, что метод DFT-D2 корректно воспроизводит геометрические параметры кристаллической ячейки, а значение энергии когезии близко к экспериментальному значению энтальпии сублимации.

Позже Гримме разработал новый вариант схемы, который получил обозначение DFT-D3 [231]. В настоящее время в качестве f_{dmp} часто используют функцию Беке-Джонса [236, 237]. Гримм предложил акроним DFT-D3(BJ) для данной реализации [238]. В настоящей версии дисперсионная энергия записывается следующим образом:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} S_6 \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6 + [f(R_{ij}^0)]^6} + S_8 \frac{C_8^{ij}}{R_{ij}^8 + [f(R_{ij}^0)]^8}, \quad (2.26)$$

$$(2.27)$$

$$f(R_{ij}^0) = a_1 R_{ij}^0 + a_2,$$

$$R_{ij}^0 = \sqrt{\frac{C_8^{ij}}{C_6^{ij}}}, \quad (2.28)$$

где N_{at} — количество атомов в системе, пара взаимодействующих атомов обозначена индексами ij , масштабирующий коэффициент, который зависит только от используемого функционала, обозначен через s_n , и R_{ij} — межатомное расстояние. Из работ автора метода были взяты все необходимые параметры [238]. Схема DFT-D3(BJ) используется в данном диссертационном исследовании.

Сейчас существует большое количество различных схем учета ван-дер-ваальсового взаимодействия, что свидетельствует о большом интересе к данной проблеме. Учет данного взаимодействия приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными [37, 239], и поэтому данная поправка реализована в большинстве современных версий известных программ (SIESTA, QE, CRYSTAL, ABINIT, VASP, Wien2k, Firefly) для моделирования свойств сложных систем и периодических структур. На начальном этапе развития схем часто было так, что каждый пакет содержал только некоторые варианты учета ван-дер-ваальсового взаимодействия. В настоящее время набор схем примерно одинаков, что показывает, что все они хорошо себя зарекомендовали. Тем не менее, процесс разработки новых алгоритмов не прекращается [240].

2.6. Колебательные свойства в рамках теории функционала плотности

Хорошо известно, что определения термодинамических свойств кристаллов необходимо знать соответствующий колебательный спектр. В

настоящее время, в рамках теории функционала плотности возможно вычислить колебательный спектр даже для относительно сложных молекулярных кристаллов [60, 241, 242]. В работе [243] авторы последовательно демонстрируют процедуру для определения основных термодинамических характеристик кристаллов на основе первопринципных расчетов. Данный подход реализован в виде программного продукта Gibbs2. Необходимо отметить, что первопринципный расчет колебательного спектра кристалла остается сложной задачей с вычислительной точки зрения, поэтому сложные кристаллы требуют проведения длительных расчетов.

Фонон - это квантовое описание колебаний решетки [244]. Тепловые колебания атомов в решетке из-за межатомных взаимодействий зависят друг от друга. Энергия колебаний решетки имеет вид:

$$E = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (2. 29)$$

Здесь n – квантовое число, $\hbar$ - постоянная Планка (Дж*с) и ω – частота (с⁻¹). Фононные спектры показывают, как энергия фононов зависит от волновых векторов вдоль направлений высокой симметрии в зоне Бриллюэна. Энергия фононов в гармоническом приближении определяется следующим образом:

$$E = \sum_{qj} \hbar\omega_{qj} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{qj}}{k_B T}\right) - 1} \right) \quad (2. 30)$$

Где q обозначает волновой вектор, j – номер фононного уровня, T – температура (К) и k_B – постоянная Больцмана (Дж*К⁻¹) [245]. Зависимость частоты фононов (ω , ТГц) от волнового вектора известна как дисперсия фононов $\omega(q)$ [244–246], а колебательная плотность состояний $F(\omega)$ для фононного спектра - это плотность состояний фононов (DOS, 1/ТГц):

$$F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{qj} \delta(\omega + \omega(q, j)), \quad (2.31)$$

где N обозначает количество элементарных ячеек в кристалле.

Фононный спектр и основанные на них параметры кристаллов могут быть получены на основании расчетов из первых принципов (включая теорию функционала плотности). Например, в вычислительном пакете Quantum ESPRESSO реализована возможность расчетов фононных спектров, а также плотности состояний фононов. Вначале выполняются процедуры оптимизации кристаллической структуры, а затем расчет фононного спектра. Затем выполняется анализ и интерпретация полученных результатов.

Техника замороженных фононов - это прямой метод *ab initio* расчетов фононов. Данный подход основан на прямых вычислениях сил Геллмана-Фейнмана, которые действуют на атомы. Метод включает в себя некоторые процедуры, такие как небольшое возмущение атомных позиций и вычисление сил взаимодействия между атомами. Суперячейки, в данном случае, необходимы для точного прогнозирования дальнедействующих межатомных взаимодействий. Свойства фононов можно описать с помощью гармонического приближения с формированием динамической матрицы (D):

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}, jk) = (M_j M_k)^{-1/2} \sum \Phi_{\alpha\beta}(b, jk) e^{i\vec{q}\vec{t}_b}, \quad (2.32)$$

Где j и k обозначают два разных атома в одной системе; α и β - их декартовы индексы; t_b представляет собой смещение между положениями равновесия для двух разных атомов, а M и c обозначают атомный вес и силовую постоянную второго порядка, соответственно.

Линейная комбинация трехмерных межатомных силовых констант, использовалась для вычисления межплоскостной силовой константы между атомными плоскостями с высокой симметрией [247]. Затем межатомные силовые константы могут быть получены путем решения набора линейных уравнения, и, таким образом, могут быть получены $\omega(q)$ вдоль направлений высокой симметрии

$$q = 2\pi/\lambda, \quad (2.33)$$

Волновой вектор имеет следующий вид:

$$\omega = \vec{\omega}(\vec{q}), \quad (2.34)$$

где λ представляет собой длину волны.

Метод замороженных фононов без каких-либо эмпирических параметров более эффективен и точнее, чем некоторые модели молекулярной динамики с использованием универсального силового поля, в случае, если ангармонизм не задействован. Однако метод замороженных фононов используется при 0 К и включает только гармонические составляющие, в то время как моделирование методом молекулярной динамики помогает описать ангармонические эффекты. Более того, метод замороженных фононов требует гораздо больше вычислительного времени, поскольку обычные *ab initio* вычисления проводятся для относительно большой суперячейки.

2.7. Методы исследования межмолекулярного взаимодействия

Давление это мощный инструмент, который по отклику кристалла на внешнее сжатие позволяет понять его внутреннее строение, а также

макроскопические свойства. Анализируя влияние давления на параметры кристаллической решетки можно установить характер межмолекулярного взаимодействия. Традиционно зависимость давления от объема принято записывать в виде изотермического уравнения состояния твердого тела. В данной работе используются наиболее известные уравнения, которые начали применяться достаточно давно. Параметрами данных уравнений выступают равновесный объем V_0 , изотермический модуль объемного сжатия B_0 и его производная B_0' , определенные при нулевом давлении. Зная эти величины, можем с помощью соответствующей аналитической формулы рассчитывать давления в широком диапазоне изменений объема. Ниже представлены два известных уравнения состояний. Уравнение состояния Берч-Мурнагана (Birch-Murnaghan) [248]:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (2. 35)$$

Уравнение Винета (Vinet) [249]:

$$P(V) = 3B_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \exp \left[\frac{3}{2} (B_0' - 1) \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \right]. \quad (2. 36)$$

Здесь V_0 – объем при нулевом давлении, B_0 – объемный модуль упругости и B_0' – производная объемного модуля упругости по давлению.

В настоящее время существует большое количество вычислительных пакетов. Довольно часто в рамках исследования одного соединения одновременно используется несколько пакетов. Приведем описание параметров вычислительных схем, используемых в данной работе для большинства объектов. При необходимости в тексте работы будут указываться дополнительные параметры, необходимые для исследования конкретного кристалла.

Расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) методом псевдопотенциала с использованием пакета Quantum ESPRESSO (QE) в базисе плоских волн. Приближение обменно-корреляционной энергии было выбрано в виде функционала Пердью-Бурке-Эрзенхова (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE) [250]. Для расчета использовались ультрамягкие псевдопотенциалы Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) [251]. Для оптимизации геометрии использовалась **k**-сетка, полученная по методу Монкхорста-Пака [252]. Основная идея выбора **k**-сетки хорошо известна. Так, в случае полупроводников не требуется большая густота точек, при этом, чем больше объем элементарной ячейки, тем меньше требуется точек [253]. В качестве начальной геометрии использовались структурные данные кристаллов.

Для учета ван-дер-ваальсового взаимодействия использовалась схема DFT-D3(BJ). На начальных шагах она была реализована автором данного диссертационного исследования на базе пакета QE [254]. Также для учета дисперсионного взаимодействия применялся ван-дер-ваальсов функционал плотности (vdW-DF, van der Waals density functional) vdW-DF2-b86r, также называемый rev-vdW-DF2 [222, 224, 225, 255, 256], который реализован в QE. При исследовании свойств молекулярных кристаллов аминокислот также использовался ван-дер-ваальсов функционал плотности. Оптимизированные параметры использовались в дальнейшем для исследования электронных свойств кристалла в рамках гибридного функционала PBE0 [257] пакета CRYSTAL с использованием полноэлектронных базисных наборов гауссова типа.. В данном случае в качестве входных данных использовались структурные параметры, полученные при помощи QE. Остальные параметры для расчета были оставлены по умолчанию. Структурные и электронные свойства димеров ПАУ исследовались с использованием программы

CRYSTAL. Для расчетов в рамках G_0W_0 применялся пакет YAMBO [258–260]. Для визуализации кристаллических структур использовалась программа Diamond [261, 262]. Упругие постоянные вычислены с использованием модуля thermo_pw для пакета QE. Все ресурсоемкие расчеты были выполнены в центре коллективного пользования «Высокопроизводительные параллельные вычисления» КемГУ (icp.kemsu.ru).

Также для обработки, анализа и визуализации данных использовались самостоятельно написанные программы для вычисления углов между молекулами, визуализации распределения и перераспределения электронной плотности, расчета детонационных характеристик, определения параметров уравнений состояний, вычисления механических характеристик.

Как уже говорилось при обсуждении моделирования свойств молекул и димеров, при использовании локализованных базисов есть некоторые моменты, которые необходимо учитывать [3]. При моделировании молекул и молекулярных систем увеличение протяженности базиса играет важную роль для получения точных значений. Это особенно важно при моделировании свойств димеров, в стабилизации которых важную роль играют ван-дер-ваальсовы силы. В этом случае включение диффузных функций обязательно для получения точных результатов. Имеет смысл использовать еще более протяженные функции, к которым относятся базисы Даннинга. При этом увеличение полноты базиса сопровождается увеличением длины связи. Это корректно, но необходимо использовать метод расчета, включающий корреляции высокого уровня, что сопровождается сокращением межатомных расстояний. Другими словами, увеличение точности метода расчета, например, при переходе от DFT к MP2, а от MP2 к CCSD(T) должно сопровождаться улучшением базисных наборов. В этом случае будет получен точный результат. Улучшение качества только одной части расчета, т.е. базиса или метода

приведет к ухудшению точности. Таким образом, точность расчета зависит одновременно и от базиса, и от метода. Поэтому выбор сбалансированного сочетания базиса и метода очень важен. В рамках DFT нецелесообразно использовать базисы с большим числом базисных функций, поэтому базисы Поупла хорошо себя зарекомендовали для решения подобных задач. Кроме того, при моделировании свойств кристаллов использование сильно протяженных базисов часто не имеет смысла, т.к. базисные функции будут простираться в соседние элементарные ячейки, которые связаны между собой трансляционной симметрией. Все это приводит к линейной зависимости базисных наборов и невозможности выполнения расчета. Особенно значительно данная проблема проявляется при учете гидростатического давления, т.к. в этом случае размеры кристаллических ячеек уменьшаются, а молекулы сближаются. Таким образом, для получения корректных результатов необходимо учитывать особенности исследуемых структур и выбирать оптимальное сочетание параметров расчета. При необходимости (в контексте объекта исследования) в тексте работы подобные моменты будут подробно рассматриваться.

Для начала, чтобы отладить метод расчета, необходимо выполнить исследование свойств димеров и кристалла бензола для детального понимания возможностей методов компьютерного моделирования свойств молекулярных систем. Исследование димеров позволяет изолированно изучить взаимодействие между двумя бензольными кольцами. Также бензол представляет интерес в рамках данной работы, т.к. бензольное кольцо является базовым элементом молекул углеводородов. Интерес представляют следующие характеристики: длины связей, распределение электронной плотности, энергия и форма верхней заполненной и нижней незанятой молекулярных орбиталей, зонный спектр кристалла, атомные заряды. Также для димеров бензола

существуют расчеты, выполненные в рамках таких высокоточных схем, как метод связанных кластеров (CCSD(T)) и теория возмущения Меллера-Плессета второго порядка (MP2). Это связано с тем фактом, что димеры бензола являются простейшими органическими структурами, в которых силы Ван-дер-Ваальса играют ключевую роль. Стоит отметить, что именно межмолекулярное взаимодействие удерживает молекулы вместе. Также представляет интерес сопоставление результатов, полученных в рамках DFT-D3(BJ), с известными литературными данными.

2.8. Исследование свойств димеров и кристалла бензола

Простейшим молекулярным комплексом является система, состоящая из двух молекул (димер). На Рисунке 2.1 представлены четыре вида димера бензола: сэндвичеобразный, графитоподобный, Т-образный и мономерный. На Рисунке 2.2 представлен молекулярный кристалл бензола [263, 264].

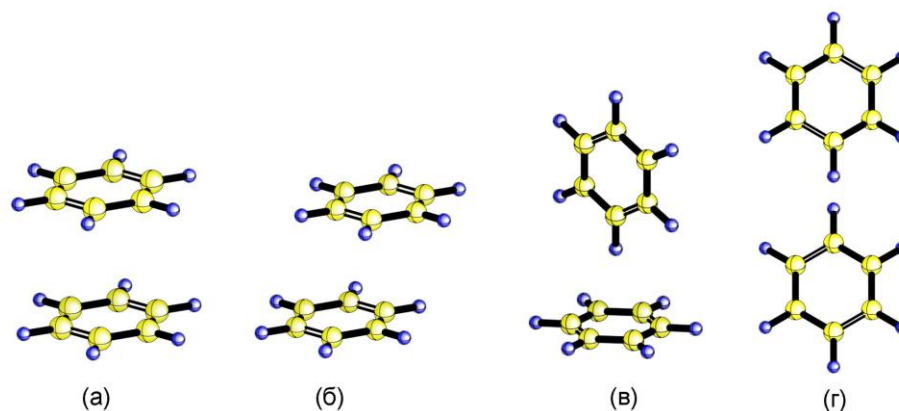


Рисунок 2.1 – Димеры бензола: сэндвичеобразный (а), графитоподобный (б), Т-образный (в), мономерный (г)

На Рисунке 2.3 представлена молекула бензола в кристалле. В отличие от изолированной молекулы в данном случае только три атома углерода и три

атома водорода являются неэквивалентными. Другими словами, если изолированная молекула бензола имеет симметрию C_6 , то молекула в кристалле – C_2 . Хорошо видно, что кристалл представляет собой в первом приближении совокупность димеров. Например, энтальпию сублимации кристалла можем вычислить, определив полную энергию кристалла как сумму энергий составляющих его димеров.

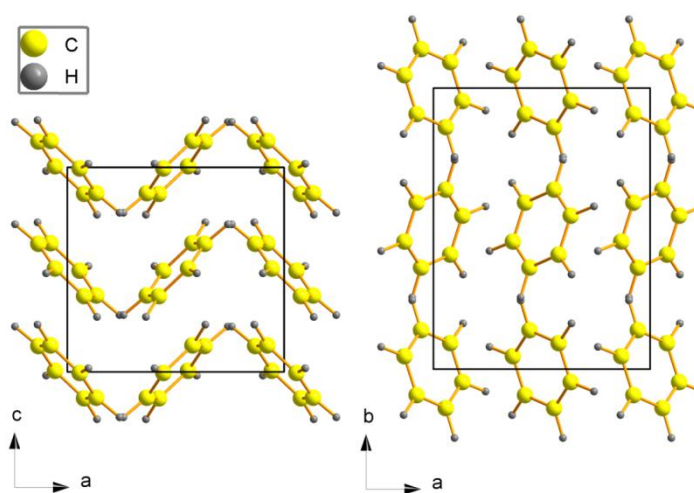


Рисунок 2.2 – Проекция кристаллической ячейки бензола на плоскости ac и bc

При этом димеры могут иметь различную форму, которая зависит от взаимной ориентации молекул. Поэтому сначала нужно выполнить исследование различных форм димеров. Традиционно рассматривают три формы димера, которые подробно исследованы с использованием высокоточных методов квантовой химии (CCSD(T)) и расширенных базисов Даннинга. Таким образом, имеется возможность сопоставить полученные результаты с указанными данными.

Для определения равновесной конфигурации димера необходимо определить зависимость энергии связи от расстояния между молекулами. Как

известно, минимум данной зависимости будет соответствовать равновесному расстоянию между молекулами.

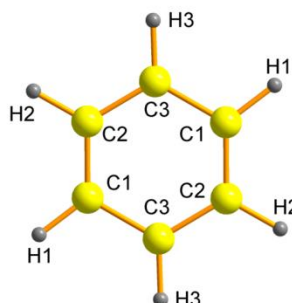


Рисунок 2.3 – Молекула бензола в кристалле

Энергия связи определяется по общей формуле:

$$E_{\text{связи}} = E_{\text{димер}} - E_{\text{мономер}}^1 - E_{\text{мономер}}^2. \quad (2.37)$$

Для димера бензола $E_{\text{мономер}}^1, E_{\text{мономер}}^2$ – полные энергии первой и второй молекулы бензола. Так как используемый на практике базис не является полным, то данные энергии нужно вычислить с использованием процедуры по коррекции суперпозиционной ошибки базиса (BSSE). Таким образом, для каждого расстояния необходимо выполнить расчет полной энергии димера и мономеров. При этом полные энергии мономеров вычисляются с использованием такого же количества базисных функций и такого же размещения их в пространстве, что и для димера.

Расчет был выполнен с использованием пакета Firefly. На Рисунке 2.4 представлена зависимость энергии связи (без дисперсионной поправки) от расстояния между молекулами. Полученные результаты предсказывают, что для димера бензола энергия связи стремится к нулю при увеличении расстояния. При наличии стабильной равновесной конфигурации обязательно должна быть точка минимума. Кроме этого, в силу определения энергии связи

(1) равновесная энергия должна иметь отрицательный знак, т.е. при образовании димера из двух молекул происходит выделение энергии. Полученный результат показывает, что с энергетической точки зрения формирование димера не выгодно. Причина подобного результата состоит в том, что не было учтено взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Таким образом, учет межмолекулярного взаимодействия играет ключевую роль при моделировании подобных соединений. Пренебрежение данным слагаемым приводит к качественно неверным результатам, а именно к невозможности существования подобных систем.

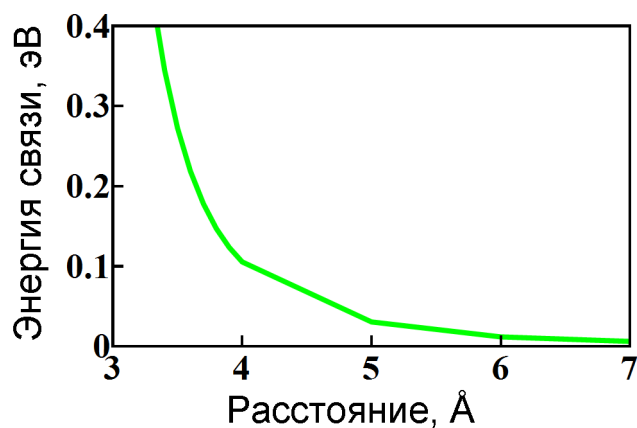


Рисунок 2.4 – Зависимость энергии связи от расстояния между молекулами для сэндвичеобразного димера бензола

Все энергии связи вычислены с учетом коррекции BSSE. В результате выявлено, что равновесное расстояние для сэндвичеобразного димера бензола равно 3.8 Å, а соответствующая энергия связи равна -0.070 эВ. Расчет в рамках высокоточного метода CCSD(T) предсказывает равновесное расстояние, равное 3.9 Å, а энергия связи равна -0.073 эВ [6].

Таким образом, учет межмолекулярного взаимодействия представляет собой отдельную задачу, которая в настоящее время полностью не решена. Тем

не менее, метод DFT-D3(BJ) предсказывает корректные значения даже по сравнению с высокоточным методом квантовой химии CCSD(T). При этом для расчета в рамках метода CCSD(T) одного значения энергии связи для димера бензола, с использованием персонального компьютера с процессором Core2Duo (3 ГГц), необходимо порядка двух недель. В свою очередь, временные затраты метода DFT-D3 составляют несколько минут. Тем не менее, результаты, полученные в рамках CCSD(T), имеют самостоятельную ценность. Наборы различных характеристик, полученные в рамках CCSD(T) для различных систем, выступают в качестве эталонов для калибровки приближенных методов, в том числе и коэффициентов метода DFT-D3. В частности, значения энергий связи для различных форм димеров бензола обязательно включаются в различные базы данных, на которых калибруются методы по учету дисперсионного взаимодействия. По этой причине отличное согласие между результатами CCSD(T) и DFT-D3, которое получено для димера бензола, объясняется в том числе и данным фактом. В случае исследования сложных систем чаще всего согласие является хорошим или, что встречается реже, удовлетворительным.

Теперь выполним подобный подход для исследования оставшихся двух форм димеров бензола. Отметим, что в случае Т-формы расстояние измеряется между центрами молекул бензола. В случае сэндвичеобразной формы расстояние между центрами молекул эквивалентно расстоянию между плоскостями молекул. В таблице 2.1 приведены равновесные расстояния и соответствующие энергии связи для трех форм димера бензола. Также в таблице приведены результаты, полученные в рамках CCSD(T) [6]. Видно, что во всех случаях наблюдается хорошее согласие между результатами, полученными в рамках различных методов.

Полученные данные предсказывают, что графитоподобная и Т-форма димера обладают близкими энергиями связи, это означает, что данные формы являются наиболее стабильными. Выполнив исследования влияния расстояния между молекулами на энергию связи, перейдем теперь к исследованию влияния расстояния на электронные свойства димеров.

Таблица 2.1 – Сопоставление результатов для димеров бензола, полученных в рамках DFT-D3(BJ) и CCSD(T)

	Сэндвичеобразный		Графитоподобный		Т-образный	
	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$
DFT-D3(BJ)	3.8	-0.070	3.5	-0.114	5.0	-0.114
CCSD(T) [6]	3.9	-0.073	3.6	-0.121	5.0	-0.112

В качестве характеристики электронного строения была выбрана энергетическая щель (E_{gap}), т.е. разность между энергией нижней незанятой молекулярной орбитали (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) и энергией молекулярной орбитали (МО), соответствующей верхней валентной молекулярной орбитали (НОМО – highest occupied molecular orbital). Это дает возможность установить изменения, которые вызваны сближением молекул, например, под действием внешнего воздействия. Количество заполненных молекулярных орбиталей в димере бензола равно 42. Таким образом, 42 – номер МО, которая является LUMO, а 43 – НОМО. Нас интересуют значения энергий для уровней 42 и 43, которые равны -0.2447 и -0.0135 а.е. Таким образом, разность между НОМО и LUMO равна -0.2312 а.е., что равно 6.29 эВ. Для сравнения: энергетическая щель для молекулы бензола равна 6.84 эВ. Повторим данную процедуру ко всем данным, полученным для трех форм бензола.

На Рисунках 2.5-2.7 приведены графики зависимости изменения энергетической щели от расстояния между молекулами димера. Хорошо заметно, что значение энергетической щели существенно изменяется при сближении молекул в первой форме димера (сэндвичеобразный). Сближение молекул для графитоподобного и Т-образного димера меньше сказывается на энергетической щели. Сближение молекул для мономерной формы димера практически не сказывается на энергетической щели, и она остается такой же, как для свободной молекулы.

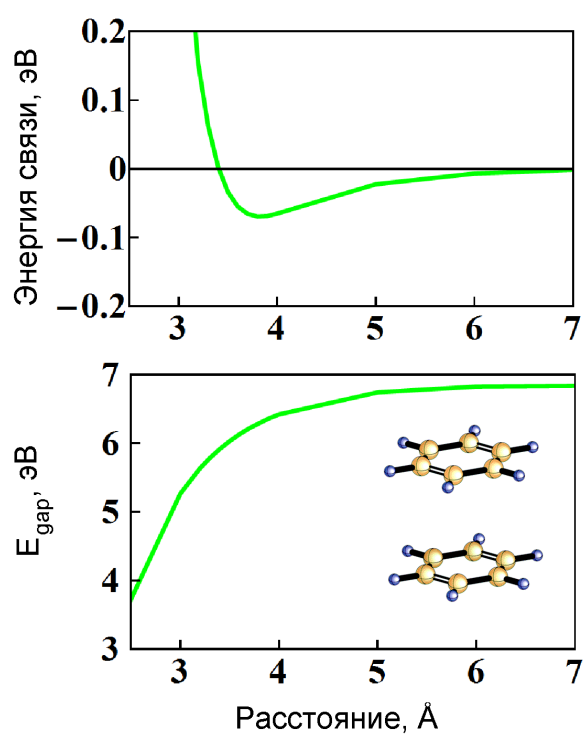


Рисунок 2.5 – Зависимость энергии связи и энергетической щели от расстояния между молекулами в сэндвичеобразном димере бензола

При сближении молекул в первой и второй формах димера главную роль в стабильной конфигурации играют слабые силы Ван-дер-Ваальса, поэтому

молекулы можно сблизить на расстояние, когда начнется сильное перекрывание p -орбиталей углерода, что приведет к изменению энергетической щели. Особенно сильное перекрывание p -орбиталей углерода наблюдается в случае сэндвичеобразного димера, т.к. в этом случае атомы углерода расположены строго друг над другом. Это приводит к максимальному перекрыванию орбиталей, что обуславливает, в свою очередь, более сильное уменьшение значения энергетической щели, чем для других случаев. В случае мономерной формы димера, в равновесной конфигурации, силы Ван-дер-Ваальса играют меньшую роль. Таким образом, сокращение расстояния между молекулами примерно на 1 Å приводит к отталкиванию и не позволяет вызвать заметное изменение в энергетической щели димера.

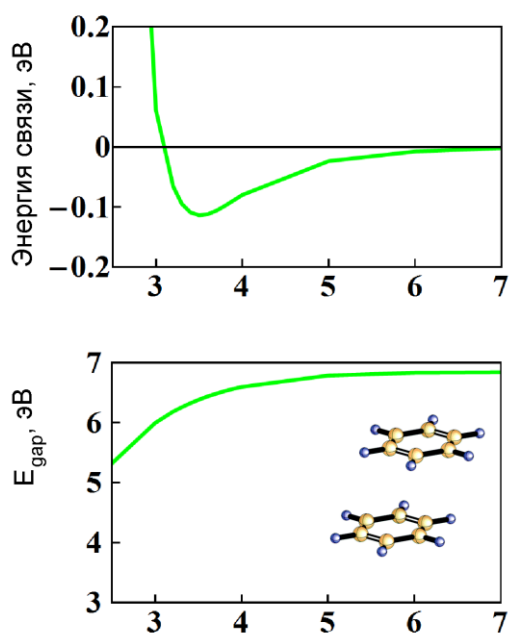


Рисунок 2.6 – Зависимость энергии связи и энергетической щели от расстояния между молекулами в графитоподобной форме димера бензола

Для визуализации результатов расчетов, выполненных при помощи пакета Firefly, использовался пакет Gabedit [265], который обладает широкими возможностями и может выполнять визуализацию для большого числа квантово-химических пакетов.

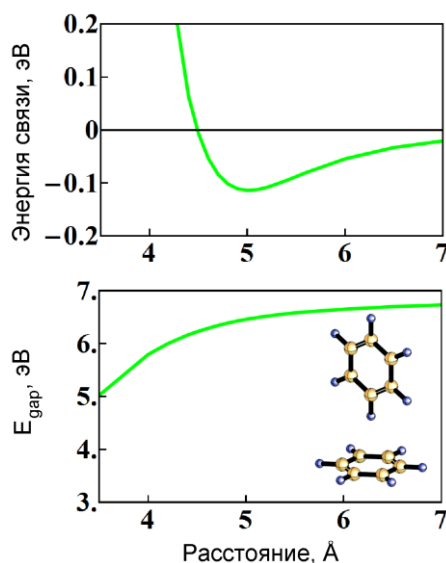


Рисунок 2.7 – Зависимость энергии связи и энергетической щели от расстояния между молекулами в Т-образном димере бензола

Таким образом, при сближении молекул бензола, когда атомы расположены строго друг над другом (сэндвич), происходит перекрывание орбиталей, что приводит к отталкиванию молекул. Для компенсации данного эффекта молекулы смещаются друг относительно друга, что будет сопровождаться уменьшением отталкивания, а значит, позволит молекулам сблизиться на меньшую дистанцию. Это подтверждается тем, что сэндвичеподобный димер имеет меньшую энергию связи и большее межмолекулярное расстояние, чем графитоподобный димер. Таким образом, наиболее выгодное расположение молекул такое, когда атом углерода одной

молекулы находится напротив центра бензольного кольца другой. Данное расположение наблюдается в кристалле графита, который состоит из пластин графена. В случае конечных молекул подобное расположение в кристалле оказывается энергетически невыгодным, и наблюдается что-то среднее между графитоподобной и Т-формой.

Вычислим энергию решетки кристаллического бензола, представляя кристалл как совокупность димеров [7]. Задача состоит в вычислении энергии связи кристаллического бензола в рамках DFT с учетом дисперсионного слагаемого (DFT-D3(BJ)). На Рисунке 2.8 представлены различные формы димеров бензола, которые реализуются в кристалле [7]. В данной работе содержатся координаты атомов для указанных форм димеров.

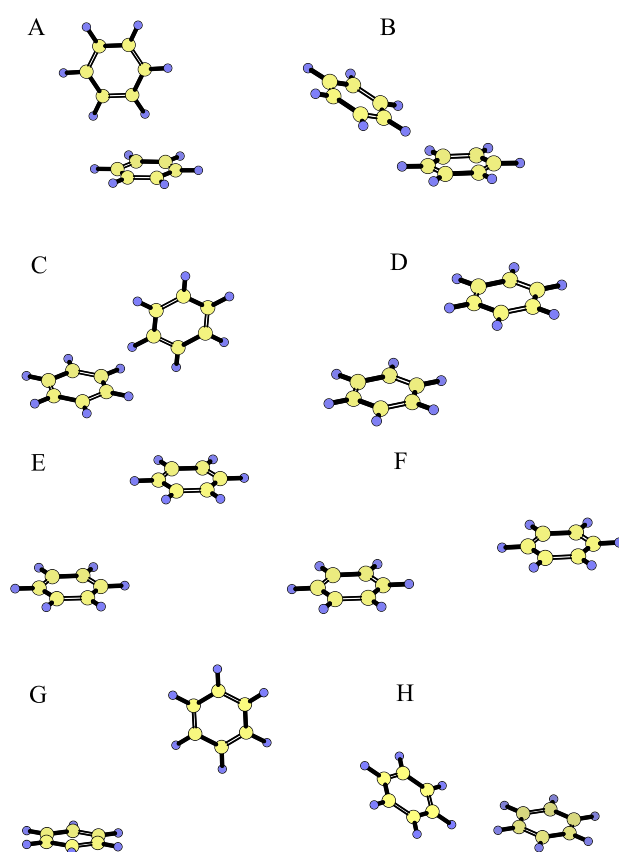


Рисунок 2.8 – Димеры, образующие кристаллический бензол

Энергии связи димеров бензола, полученные в рамках DFT-D3(BJ): -0.119, -0.083, -0.065, -0.020, -0.013, -0.003, -0.004, -0.003 эВ (2.2). Энергии связи данных димеров, вычисленные в рамках CCSD(T): -0.102, -0.068, -0.054, -0.020, -0.012, -0.003, -0.004, -0.003 эВ [7]. Энергия когезии кристалла бензола вычислена по формуле:

$$E_{\text{ког}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 N_i E_i^{\text{димер}} . \quad (2.38)$$

Множитель $\frac{1}{2}$ связан с тем фактом, что энергия когезии вычисляется в расчете на одну молекулу, а энергия связи димера соответствует двум молекулам. Энергия когезии кристалла бензола, вычисленная в рамках DFT-D3(BJ), равна -0.60 эВ, что лишь немного отличается от значения -0.58 эВ, полученного в рамках CCSD(T). При повторе процедуры в работе [7], которая учитывает различные эффекты, в том числе и температурные, была вычислена энтальпия сублимации кристаллического бензола, равная -0.51 [7] и -0.53 эВ, в рамках CCSD(T) и DFT-D3(BJ) соответственно. Данное значение хорошо согласуется с экспериментальным значением, которое лежит в интервале 0.45-0.49 эВ [7].

Таблица 2.2 – Сопоставление результатов для димеров бензола, полученных в рамках DFT-D3(BJ) и CCSD(T)

Форма	N	DFT-D3(BJ)	CCSD(T) [10]
A	4	-0.119	-0.102
B	4	-0.083	-0.068
C	4	-0.065	-0.054
D	2	-0.020	-0.020
E	2	-0.013	-0.012
F	2	-0.003	-0.003
G	8	-0.004	-0.004
H	8	-0.003	-0.003

Таким образом, наблюдается хорошее согласие с результатами, полученными в рамках высокоточного метода CCSD(T). Существует большое число работ, посвященных вычислениям энергий связи разных форм димеров бензола, именно вычисленное значение энтальпии сублимации кристалла можно сопоставить с экспериментальными данными.

Результаты расчетов электронного строения молекул помогают интерпретировать электронную структуру кристаллов. Особенно это относится к молекулярным кристаллам, которые представляют собой периодическую систему и образованы из молекул, связанных слабыми межмолекулярными силами. Таким образом, совершенно естественно сопоставление между энергетическими уровнями кристалла и молекулы, что позволяет установить происхождение энергетических уровней кристаллических орбиталей из молекулярных. Также это позволяет установить, как проявляется влияние взаимодействия между молекулами в кристалле. На Рисунке 2.9 представлен зонный спектр кристалла бензола. Были выбраны точки высокой симметрии $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (0.5, 0.0, 0.0)$, $S = (0.5, 0.5, 0.0)$, $Y = (0.0, 0.5, 0.0)$, $Z = (0.0, 0.0, 0.5)$, $U = (0.5, 0.0, 0.5)$, $R = (0.5, 0.5, 0.5)$, $T = (0.0, 0.5, 0.5)$. Пунктирной линией показана вершина валентной зоны.

Для кристалла расчет был выполнен в рамках DFT с использованием пакета CRYSTAL. Зонный спектр кристалла бензола был получен в рамках B3LYP. Использовались $4 \times 4 \times 4$ k -точки в зоне Бриллюэна, полученные по методу Монкхоста-Пака. Для расчета применялись базисные наборы H_3-1p1G и C_6-31d1G. В качестве входных данных использовались структурные параметры [264].

В результате вычислений было получено значение ширины запрещенной зоны $E_{\text{gap}} = 5.53$ эВ. Данное значение коррелирует со значением интервала

запрещенной энергии между HOMO и LUMO для рассмотренных трех форм димеров бензола. Вершина валентной зоны реализуется в точке Г, как и дно незанятой зоны. Таким образом, минимальный межзонный переход имеет прямой характер.

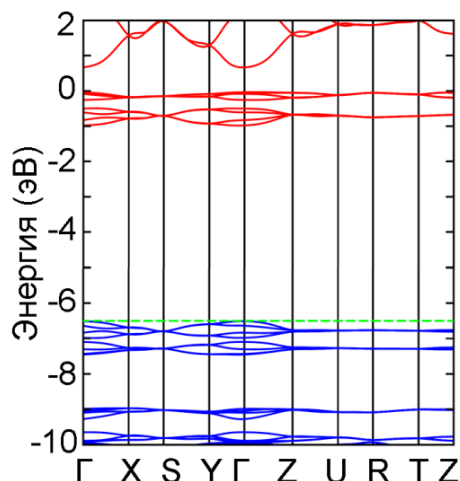


Рисунок 2.9 – Зонный спектр кристаллического бензола

В Таблице 2.3 приведены заряды атомов в кристалле бензола, полученные по схеме Малликена.

Таблица 2.3 –Заряды атомов в кристалле бензола, полученные по схеме Малликена

Атом	Заселенность	Заряд, $ e $
C1	6.108	-0.108
C2	6.094	-0.094
C3	6.112	-0.112
H1	0.897	0.103
H2	0.892	0.108
H3	0.898	0.102

Атомы углерода имеют отрицательный заряд, а атомы водорода – положительный. В отличие от молекулы в кристалле, не все атомы являются эквивалентными, что также проявляется, хотя и незначительно, в величинах зарядов.

Выводы к Главе 2

В настоящее время для молекулярных кристаллов имеется большой набор экспериментальных и теоретических данных, в которых исследуются физико-химические свойства. Исследования димеров углеводородов продемонстрировали основные свойства систем, в которых слабые межмолекулярные силы играют важную роль. Данные схемы показали возможность корректно определять полные энергии систем, а затем находить разницу между ними для вычисления энергии связи. Очень часто полная энергия молекул составляет сотни а.е., а их разность $\sim 10^{-4}$ а.е. Таким образом, для корректного определения равновесных конфигураций требуется высокая точность расчетов. Некорректный учет межмолекулярных сил приводит не только к количественно, но и к качественно неверным предсказаниям. В настоящее время методы компьютерного моделирования позволяют обеспечить необходимую точность расчетов для первопринципного исследования различных свойств молекулярных комплексов.

В литературе имеется большое количество работ, в которых исследуются свойства молекулярных кристаллов. При этом структурные, механические и электронные свойства молекулярных кристаллов исследованы недостаточно систематически. Представленные в литературе данные имеют фрагментарный характер, а имеющиеся результаты получены с использованием различных вычислительных схем, что затрудняет их сопоставление. Применение единого

подхода при исследовании свойств молекулярных кристаллов позволит исследовать роль межмолекулярного взаимодействия.

Молекулярные кристаллы имеют различные физико-химические свойства. Анализ литературных данных демонстрирует, что необходимо исследовать структурные, механические и электронные свойства молекулярных кристаллов. Для понимания роли межмолекулярного взаимодействия следует выполнить исследования данных свойств и с учетом давления. Использование современных схем компьютерного моделирования позволит получить отсутствующие результаты для некоторых молекулярных кристаллов. Также это позволит выполнить сопоставление результатов между собой, что позволит установить общие закономерности в свойствах молекулярных комплексов.

Глава 3. Структурные и электронные свойства димеров полициклических углеводородов

3.1. Структурные свойства димеров полициклических углеводородов

Димеры, которые подобны трем формам димеров бензола, также можно сформировать из других молекул углеводородов (Рисунок 3.1). В Таблице 3.1 представлены названия углеводородов, их химическая формула и количество бензольных колец. Нафталин, антрацен, тетрацен, пентацен представляют собой линейные углеводороды.

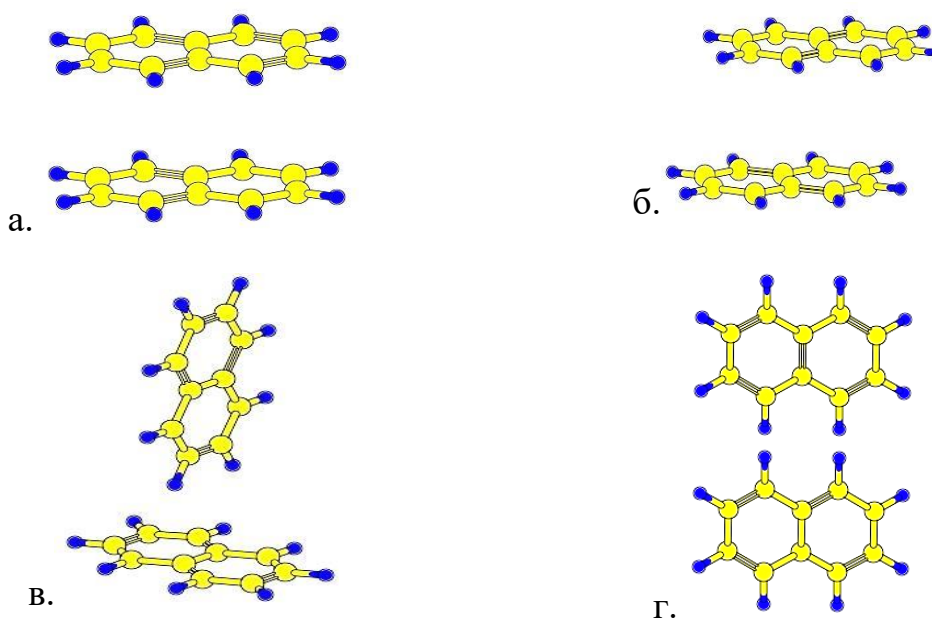


Рисунок 3.1 – Димеры нафталина: сэндвичеобразный (а), графитоподобный (б), Т-образный (в), мономерный (г)

Результаты расчетов получены в рамках метода DFT-D3(BJ) с использованием пакета CRYSTAL17. Для димеров бензола имеются точные значения, полученные в рамках высокоточного метода CCSD(T). Таким

образом возможно сопоставить результаты, полученные с использованием различных вычислительных схем.

Таблица 3.1 – Название молекул углеводородов, соответствующая химическая формула и количество бензольных колец (n)

Название	Формула	n
Бензол	C_6H_6	1
Нафталин	$C_{10}H_8$	2
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	3
Тетрацен	$C_{18}H_{12}$	4
Пентацен	$C_{22}H_{14}$	5
Пирен	$C_{16}H_{10}$	4
Перилен	$C_{20}H_{12}$	5
Коронен	$C_{24}H_{12}$	5

В Таблице 3.2 представлены результаты, полученные с использованием пакетов CRYSTAL и Quantum ESPRESSO. Пакет QE использовался для исследований нафталина и перилена. Наблюдается хорошее согласие между полученными результатами. Заметим, что в пакете QE используется делокализованный базис плоских волн в отличие от локализованного базиса Поупла, используемого в Firefly и CRYSTAL. При этом имеются небольшие количественные отличия, но ключевые и качественные результаты, важные для понимания механизмов взаимодействия, схожи. Таким образом, можно использовать данные схемы для исследования молекулярных комплексов. При этом пакет Firefly является квантово-химическим пакетом с широким функционалом для визуализации результатов. Пакет CRYSTAL позиционируется для химии твердого тела. В своих работах мы использовали

все указанные пакеты, которые дополняют друг друга и дают более полную картину [254, 266, 267].

Таблица 3.2 – Сопоставление результатов для димера нафталина, полученных с использованием локализованного базиса (CRYSTAL) и плоских волн (QE)

	Сэндвичеобразный		Графитоподобный		Т-образный		Мономерный	
	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$
CRYSTAL	3.9	-0.0961	3.4	-0.1658	6.0	-0.1216	7.2	-0.0465
QE	3.9	-0.1457	3.4	-0.2233	6.1	-0.1361	7.2	-0.0433

Равновесные конфигурации димеров углеводородов характеризуются расстоянием между молекулами и соответствующими энергиями связи, которые представлены в таблице 3.3. В данном случае все расчеты выполнены в рамках DFT-D3(BJ), который реализован в CRYSTAL17 с использованием предопределенного в данном пакете базиса POB-TZVP.

Сопоставление результатов, полученных в рамках DFT-D3(BJ) для димеров углеводородов: сэндвичеобразный (S), графитоподобный (GL), Т-образный (Т) и мономерная форма (М).

Увеличение количества бензольных колец сопровождается уменьшением равновесного расстояния. Данный факт показывает, что с увеличением количества атомов увеличивается количество возможных пар атомов, что приводит к возрастанию притяжения молекул из-за сил Ван-дер-Ваальса. В свою очередь, это также приводит к увеличению взаимодействующих p -орбиталей, что приводит к отталкиванию. Так как количество пар возрастает быстрее, чем количество p -орбиталей, то это сопровождается тем, что силы Ван-дер-Ваальса сильнее сил отталкивания. При сближении молекул

перекрывание p -орбиталей увеличивается, а это приводит к возрастанию отталкивающих сил, что приводит к стабилизации системы. При этом, начиная с антрацена, для сэндвичеобразных и графитоподобных димеров равновесные расстояния практически не изменяются.

Таблица 3.3 – Сопоставление результатов, полученных в рамках DFT-D3(BJ), для димеров углеводородов: сэндвичеобразный (S), графитоподобный (GL), Т-образный (T) и мономерная форма (M)

Димер	S		GL		T		M	
	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{\AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$
C_6H_6	3.8	-0.1230	3.6	-0.1422	5.0	-0.1049	7.2	-0.0266
C_{10}H_8	3.7	-0.2727	3.6	-0.3131	6.2	-0.1379	7.3	-0.0541
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	3.7	-0.4269	3.5	-0.4831	7.4	-0.1554	7.3	-0.0794
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	3.7	-0.5814	3.5	-0.6715	8.7	-0.1585	7.3	-0.1124
$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	3.7	-0.7360	3.5	-0.8525	9.8	-0.1694	7.3	-0.1426
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	3.7	-0.5371	3.5	-0.5977	7.1	-0.1720	9.2	-0.0551
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	3.7	-0.7193	3.5	-0.7939	6.1	-0.3614	11.5	-0.0590
$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$	3.7	-0.9021	3.5	-1.0190	7.2	-0.2959	11.6	-0.0577

Таким образом, определение равновесной конфигурации и энергии связи для димеров представляет собой важную задачу. Димер позволяет изолированно исследовать дисперсионное взаимодействие между двумя молекулами, что очень удобно для понимания механизмов образования кристаллов и кластеров. Для демонстрации на Рисунке 3.2 показаны зависимости энергии связи от расстояния для димера перилена. Основные закономерности совпадают с результатами, полученными для димеров бензола. Отметим, что данные результаты получены с использованием пакета QE (базис

плоских волн) [268]. При этом используются две схемы учета дисперсионного взаимодействия vdW-DF2 и DFT-D3(BJ). Полученные равновесные расстояния хорошо коррелируют друг с другом, а также с результатами, полученными с использованием метода ЛКАО (CRYSTAL).

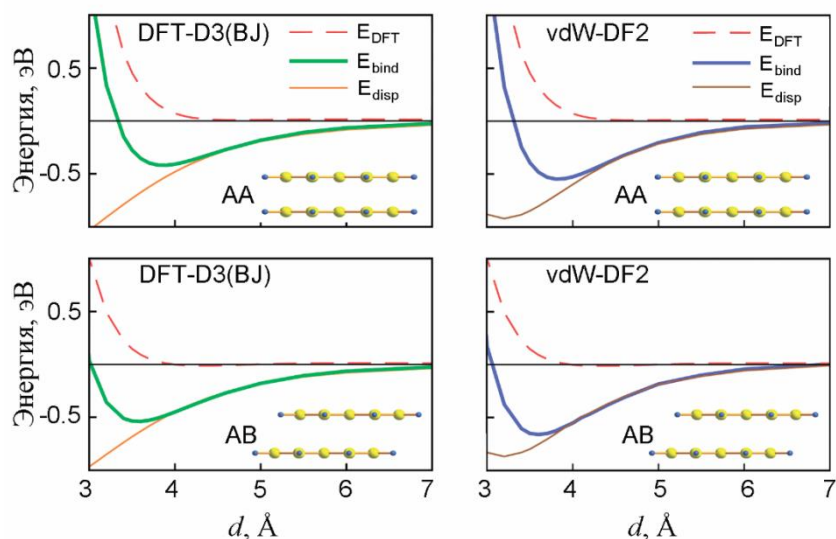


Рисунок 3.2 – Зависимости энергии связи (E_{bind}) от расстояния (d) между молекулами в димерах перилена полученные в рамках DFT-D3(BJ) (слева) и vdW-DF2 (справа)

Конфигурация графитоподобного димера более стабильна, чем сэндвичеобразного. Данный факт подтверждается расположением молекул в кристаллах и объясняет наличие моноклинного угла. Так как крупные молекулы углеводородов имеют углеродный каркас, то очень часто они выступают в качестве прототипов листов графена. Таким образом, полученные результаты могут использоваться для моделирования взаимодействия между листами графена. Также неважно, в рамках каких приближений и базисов выполняется учет сил Ван-дер-Ваальса по схеме Гримме. Это демонстрирует высокую переносимость данного метода. Это также подтверждается тем

фактом, что данная схема в настоящее время реализована почти во всех известных вычислительных пакетах. Помимо этого данную схему можно использовать в других приближениях, в том числе и в рамках молекулярной динамики [269–273].

3.2. Электронное строение димеров полициклических углеводородов

В Таблице 3.4 представлены значения НОМО-LUMO для равновесных конфигураций димеров углеводородов.

Таблица 3.4 – Сопоставление НОМО-LUMO (E_{gap}) для сэндвичеобразных (S), графитоподобных (GL) и Т-образных (Т) димеров углеводородов, полученных в рамках DFT-D3(BJ)

Димер	S	GL	T
	$E_{\text{gap}}, \text{эВ}$	$E_{\text{gap}}, \text{эВ}$	$E_{\text{gap}}, \text{эВ}$
C_6H_6	6.61	6.70	6.60
C_{10}H_8	4.45	4.75	4.58
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	3.17	3.44	3.27
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	2.33	2.64	2.53
$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	1.76	2.09	1.93
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	3.35	3.63	3.51
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	2.79	2.85	2.82
$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$	3.29	3.64	3.56

Полученные результаты показывают, что увеличение количества бензольных колец приводит к уменьшению запрещенного интервала энергии E_{gap} , который представляет собой разницу между НОМО и LUMO. Уменьшение

расстояния между молекулами в димере сопровождается уменьшением E_{gap} . Особенно быстро уменьшается значение E_{gap} в случае сэндвичеобразного димера. Это вызвано перекрыванием p -орбиталей углерода, т.к. в данном случае атомы находятся строго друг над другом. Таким образом, даже небольшое сокращение расстояния вызывает заметное изменение запрещенного интервала энергии. Следует заметить, что в данном случае сближение молекул требует больших усилий из-за более сильного отталкивания молекул.

В качестве примера исследуем распределение полной и деформационной плотности для димера нафталина. Для этого рассмотрим карты электронной плотности для различных расстояний сэндвичеобразного димера нафталина (Рисунки 3.3-3.5).

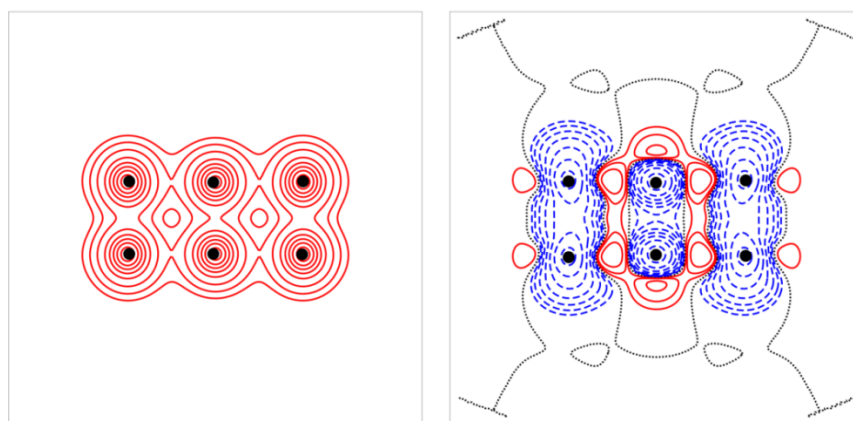


Рисунок 3.3 – Распределение полной электронной (слева) и деформационной электронной (справа) плотности для сэндвич-формы димера нафталина в плоскост xz для расстояния 2.0 Å

Положительные значения (сплошные линии) обозначают области натекания заряда, отрицательные (пунктирные) – вытекания, а нулевой контур обозначен точечной линией. Используется логарифмическая шкала, минимальное значение 0.075 и $\pm 0.001 \text{ e} \cdot \text{Å}^3$ для полных и разностных

плотностей соответственно. Точками обозначены местоположения атомов углерода, расположенные над и под плоскостью рисунка.

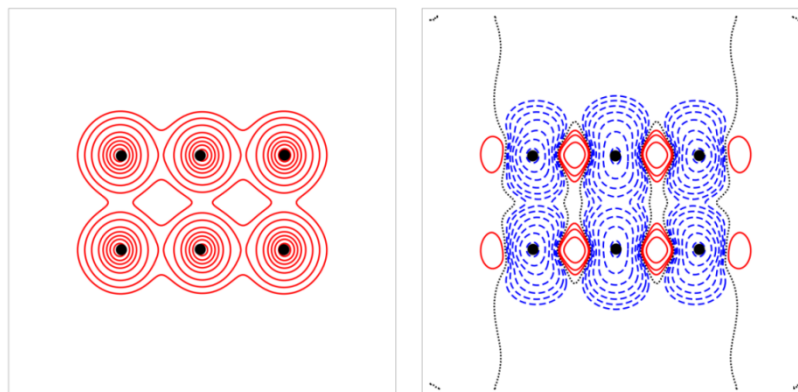


Рисунок 3.4 – Распределение полной электронной (слева) и деформационной электронной (справа) плотности для сэндвич-формы димера нафталина в плоскост xz для расстояния $2.8 \text{ \AA}$

Для расстояния между молекулами, равного $2 \text{ \AA}$, наблюдается димеризация, т.е. появление общих контуров между молекулами. В этом случае можно говорить не о двух отдельных молекулах, а о появлении новой системы. В кристаллах для сближения молекул на подобные расстояния требуется давление свыше 100 ГПа . При расстоянии $d = 2.8 \text{ \AA}$ в целом наблюдается распределение, соответствующее распределению при расстоянии $d = 2.0 \text{ \AA}$, но перекрывание молекулярных орбиталей уменьшается. При равновесном расстоянии $d = 3.7 \text{ \AA}$ в целом наблюдается распределение, соответствующее изолированным молекулам. Это означает, что при данном расстоянии главную роль играют силы Ван-дер-Ваальса, а заметные взаимодействия между молекулами отсутствуют. Это также относится и к расстояниям больше $7 \text{ \AA}$ (расстояние, при котором молекулы практически перестают взаимодействовать).

Исследование взаимодействий между двумя молекулами углеводов позволяет определить некоторые общие закономерности. Главную роль в формировании данных систем играют ван-дер-ваальсовы силы, которые очень малы, поэтому энергия связи тоже очень мала. Это приводит к невозможности или высокой сложности экспериментального исследования свойств отдельных димеров, но может быть выполнено посредством компьютерного моделирования. Для этих целей используются высокоточные, но и ресурсоемкие вычислительные схемы. Полученные результаты позволяют лучше понимать физико-химические свойства кристаллов углеводов.

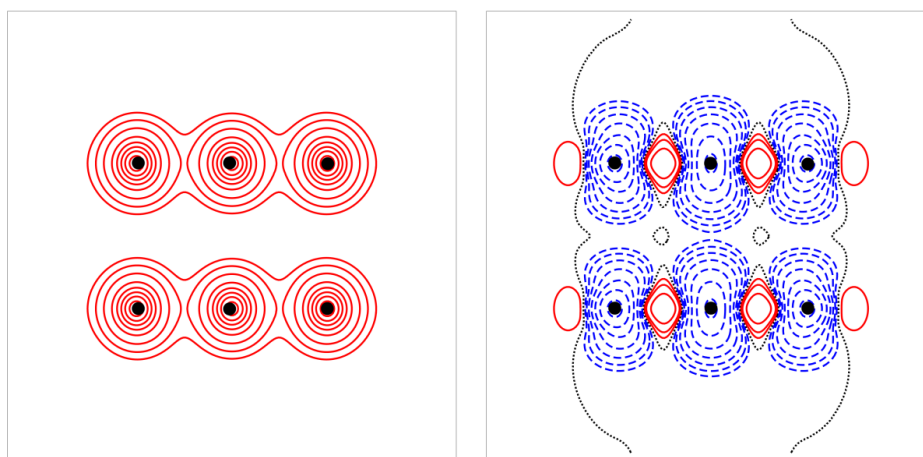


Рисунок 3.5 – Распределение полной электронной (слева) и деформационной электронной (справа) плотности для сэндвич-формы димера нафталина в плоскость xz для расстояния $3.7 \text{ \AA}$

В примере с кристаллами, большое количество молекул способствует большему значению энергии связи, это приводит к тому, что кристаллические формы углеводов стабильны даже при комнатных температурах. Только кристалл бензола стабилен при температуре ниже 0°C [264]. Это позволяет исследовать влияние сил Ван-дер-Ваальса на структурные и упругие свойства, а также на электронные свойства кристаллов. Расположение молекул в кристалле

сложнее, чем в димере, но тем не менее сопоставление результатов между собой позволит лучше понять свойства молекулярных кристаллов.

Подобные распределения полной и деформационной плотности наблюдаются и для других углеводородов. В целом, для равновесных расстояний, а также немного отличающихся от них, распределение электронной плотности объясняется взаимодействием между атомами внутри молекул. Тем не менее имеются небольшие возмущения, вызванные межмолекулярным взаимодействием, но они значительно меньше ковалентного взаимодействия внутри молекул. Для демонстрации данного эффекта рассмотрим разностную плотность между димером и составляющими его молекулами. На Рисунке 3.6 представлено распределение разностной плотности для димера нафталина.

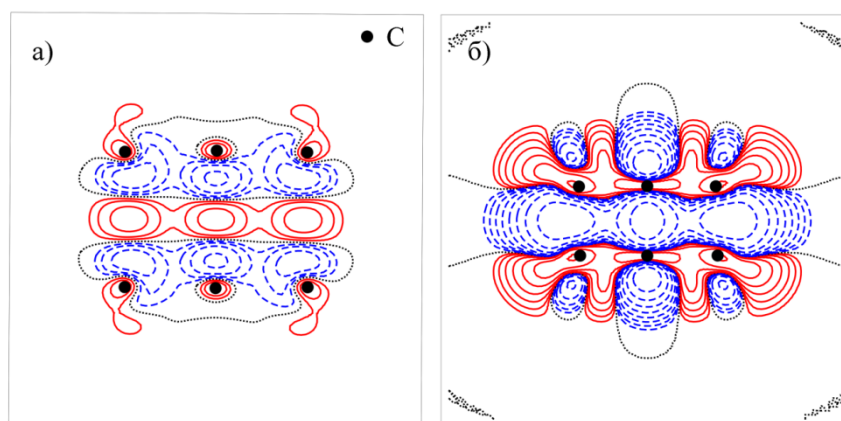


Рисунок 3.6 – Разностная плотность (логарифмическая шкала, минимальное значение 0.00025 eA^3) в плоскости xz для димера нафталина для межмолекулярного расстояния $d=3.7$ (а) и 2.0 Å (б). Точками обозначены местоположения атомов углерода, расположенные над и под плоскостью рисунка

Рассмотрим случай, когда димер находится в равновесной конфигурации. Полученные результаты демонстрируют, что зарядовая плотность увеличивается между молекулами (рисунок 3.6 а). Следовательно, слабое

межмолекулярное взаимодействие вызывает сближение молекул, что приводит к такому натеканию электронной плотности, чтобы скомпенсировать отталкивание ядер из-за их сближения. Также заряд аккумулируется в антисвязывающих областях. Так как энергия подобного взаимодействия очень мала, по сравнению с ковалентным взаимодействием, то и перераспределение электронной плотности тоже невелико.

При расстоянии между молекулами, равном 2 Å (рисунок 3.6 б), наблюдается вытекание заряда из межмолекулярного пространства. Это связано с сильным перекрыванием *p*-орбиталей, что вызывает сильное отталкивание между молекулами. При этом силы отталкивания значительно превосходят силы притяжения, что проявляется в более высоких значениях разностной плотности. Таким образом, механизм перераспределения заряда из-за ван-дер-ваальсовых сил подобен формированию ковалентной связи, но только значения перераспределения электронной плотности меньше на порядок.

Выводы к Главе 3

В рамках единой подхода, основанного на схеме DFT-D3(BJ), определены равновесные конфигурации для димеров полициклических углеводородов. Установлено, что наиболее стабильной конфигурацией является графитоподобная форма, что согласуется с результатами для димеров бензола. Таким образом, это указывает на причину, по которой молекулы в кристалле не располагаются строго друг над другом. Увеличение количества углеродных колец в димере сопровождается увеличением энергии связи для равновесной конфигурации. Анализ распределения электронной плотности показывает, что в равновесном состоянии заряд аккумулируется в пространстве между димерами, что компенсирует отталкивание молекул.

Глава 4. Структурные, механические и электронные свойства кристаллических углеводородов

4.1. Кристаллическая структура углеводородов

Для исследования физико-химических свойств кристаллов углеводородов вначале необходимо рассмотреть их кристаллическую структуру. Параметры решеток представлены в Таблицах 4.1 и 4.2. Моноклинная сингония наблюдается у большинства молекулярных кристаллов и данная упаковка наиболее оптимальна при формировании подобных кристаллов [1, 2]. Кристаллические решетки нафталина и антрацена (Рисунок 4.1 и 4.2) не являются исключением и при нормальных условиях имеют группу симметрии $P2_1/a$ (C_{2h}^5), что впервые было установлено Брэггом [274].

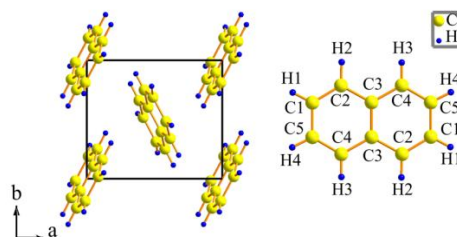


Рисунок 4.1 – Кристаллическая структура нафталина (слева) и молекула нафталина в кристалле (справа)

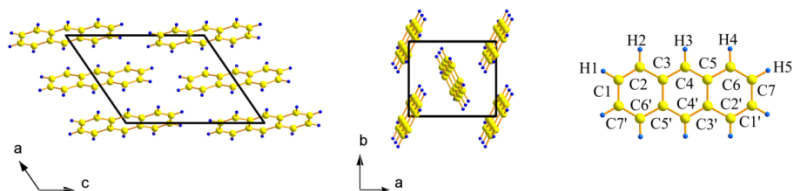


Рисунок 4.2 – Проекция кристаллической ячейки антрацена на плоскости ac и ab (слева). Молекула антрацена в кристалле (справа)

Детальное исследование (параметры решетки, координаты атомов) кристаллической структуры нафталина и антрацена было впервые выполнено Робертсоном [275, 276], и в последующем полученные данные неоднократно уточнялись [277–279]. Температурная зависимость координат атомов в кристалле нафталина (при семи различных значениях температуры) и антрацена (при шести различных значениях температуры) была определена в работах [278, 279]. Кристаллическая ячейка данных кристаллов содержит две эквивалентные молекулы, взаимодействующие посредством сил Ван-дер-Ваальса. Изолированные молекулы нафталина и антрацена имеют симметрию D_{2h} . Долгое время оставался открытым вопрос, какую симметрию имеет молекула в кристалле? Хотя ранние экспериментальные данные говорят о понижении симметрии, но экспериментальная ошибка была больше, чем фиксируемые различия в длинах связей. Окончательный ответ дал эксперимент, в котором на основании сдвигов ЯМР (ядерный магнитный резонанс) было показано, что симметрия молекулы в кристалле совпадает с симметрией элементарной ячейки, хотя различия в длинах связи действительно очень малы [280].

Таблица 4.1 – Параметры кристаллических решеток линейных углеводородов

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
Нафталин[278]	8.2128	5.9727	8.6745	90	123.388	90.0	355.28
Антрацен [279]	8.5526	6.0158	11.1720	90	124.596	90.0	473.20
Тетрацен [281]	7.90	6.03	13.53	100.3	113.2	83.6	599.2
Пентацен [282]	6.266	7.775	14.53	76.475	87.682	84.68	685.155

Таблица 4.2 – Параметры кристаллических решеток пирена, перилена и коронена

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Пирен $T=-160^{\circ}\text{C}$ [283]	13.532	9.159	8.387	100.25	1022.8
Пирен $T=20^{\circ}\text{C}$ [283]	13.667	9.267	8.479	100.25	1056.8
SHV Перилен [284]	11.277	10.826	10.263	100.55	1231.78
SHV Перилен [285]	11.132	10.786	10.239	100.92	1207.12
γ -Перилен [286]	9.65	5.88	11.27	92.1	639.0
γ -Перилен [285]	9.813	5.887	10.649	96.93	610.6
β -Коронен [46]	10.386	3.821	17.211	96.24	678.98
γ -Коронен [287]	16.11	4.70	10.10	110.9	714.4
γ -Коронен [46]	15.60	4.67	10.02	106.7	699.2

В качестве демонстрации в таблицах 4.3 и 4.4 представлены расстояния между атомами углерода [266] внутри молекул нафталина и антрацена. Полученные данные демонстрируют, что межатомные расстояния внутри молекул в кристалле практически не отличаются от расстояний для изолированных молекул. Это также относится и к другим молекулярным кристаллам, рассмотренным в данном диссертационном исследовании.

Кристаллы, состоящие из линейных молекул, содержащих четыре (тетрацен) и пять (пентацен) бензольных колец, имеют более низкую триклинную симметрию. Тетрацен ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}$) кристаллизуется в структуру с пространственной группой симметрии $P\bar{1}$ [281] и содержит две молекулы в элементарной ячейке (Рисунок 4.3). Кристалл также имеет слоистую «елочную» структуру, в которой молекулы располагаются послойно вдоль оси a . Две

молекулы тетрацена расположены в элементарной ячейке кристалла независимо от центра симметрии.

Таблица 4.3 – Длины связей C-C (Å) для нафталина

	Кристалл, теор. [266]	Кристалл, эксперимент [278]	Свободная молекула, теор. [266]
C(1)-C(5)	1.4130	1.407	1.4173
C(1)-C(2)	1.3761	1.368	1.3770
C(2)-C(3)	1.4163	1.424	1.4219
C(3)-C(3)	1.4324	1.420	1.4339
C(3)-C(4)	1.4162	1.419	-
C(3)-C(5)	1.3766	1.374	-

Таблица 4.4 – Длины связей C-C (Å) для антрацена

	Кристалл, эксперимент [279]	Кристалл, теор. [266]	Изолированная молекула, теор. [266]
C(7)-C(1)	1.415	1.4201	1.4269
C(1)-C(2)	1.353	1.3709	1.3702
C(2)-C(3)	1.429	1.4243	1.4309
C(3)-C(4)	1.393	1.3987	1.4014
C(3)-C(5)	1.432	1.4438	1.4452
C(4)-C(5)	1.396	1.3995	1.4014
C(5)-C(6)	1.426	1.4226	1.4309
C(6)-C(7)	1.353	1.3706	1.3702

При нормальных условиях кристаллическая ячейка пентацена, как и тетрацена, обладает триклинной симметрией [282]. На рисунок 4.3 и рисунок 4.4 представлены кристаллические ячейки тетрацена и пентацена. На примере тетрацена демонстрируются ориентационные углы между молекулами, которые будут использоваться в дальнейшем. Молекула пентацена состоит из пяти бензольных колец (Рисунок 4.4).

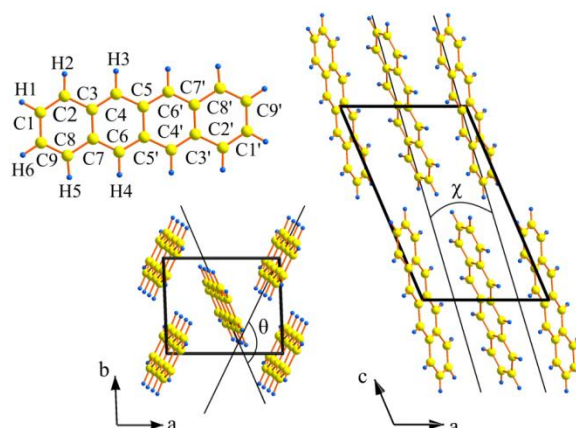


Рисунок 4.3 – Проекция кристаллической ячейки тетрацена на плоскости ac и ab . Молекула тетрацена в кристалле. Показаны ориентационные углы θ и χ

Таким образом, начиная с четырех бензольных колец в молекуле, кристаллы линейных углеводородов формируют ячейку, имеющую триклинную сингонию. Молекулы линейных углеводородов в кристалле являются практически плоскими, и они имеют симметрию ниже, чем изолированные молекулы. Так, молекулы линейных углеводородов имеют в кристалле симметрию C_{2h} , в отличие от D_{2h} в газообразной форме.

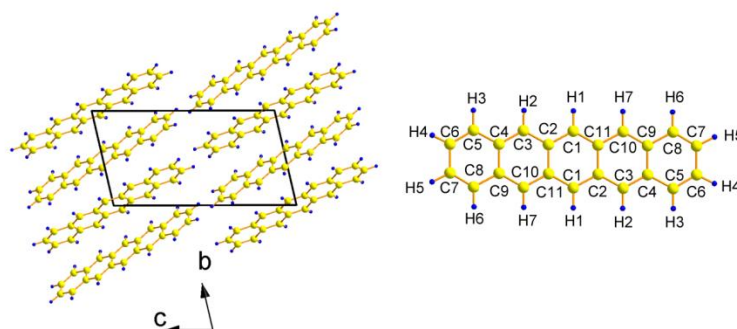


Рисунок 4.4 – Проекция кристаллической структуры пентацена на плоскость cb (слева). Молекула пентацена в кристалле (справа)

Рассмотрим теперь кристаллическую структуру кристаллов пирена, перилена и коронена. Изолированные молекулы, так же как и у линейных углеводородов, являются плоскими. Параметры кристаллических решеток данных кристаллов представлены в таблице 4.2. Все рассмотренные в данном исследовании кристаллы пирена, перилена и коронена имеют моноклинную сингонию. При нормальных условиях элементарная ячейка пирена имеет пространственную группу $P2_1/a$ [283], как у нафталина и антрацена. Элементарная ячейка показана на Рисунке 4.5. Молекула пирена состоит из четырех бензольных колец и в кристалле имеет группу симметрии C_{2h} (рисунок 4.5). Изолированная молекула пирена имеет симметрию D_{2h} . Таким образом, количество бензольных колец равно четырем, как и у тетрацена, но формы молекул отличаются.

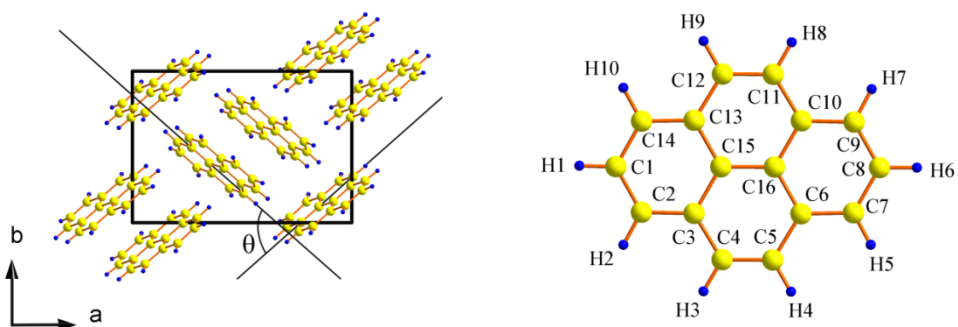


Рисунок 4.5 – Проекция кристаллической ячейки пирена на плоскость ab (слева). Молекула пирена в кристалле (справа)

Элементарные ячейки кристаллов перилена и коронена при нормальных условиях также имеют группу симметрии $P2_1/a$. Кристаллическая структура перилена была впервые определена в работе [288]. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы, участвующие в ван-дер-ваальсовых взаимодействиях. Кристаллическая структура коронена была впервые

определена Робертсоном [289] и неоднократно исследовалась в дальнейшем [287, 290, 291]. Проекция кристаллических ячеек показаны на Рисунках .6 и 4.7. Здесь также можно наблюдать молекулярную укладку «елочка», типичную для кристаллов ароматических углеводородов. Для перилена кратчайшее расстояние между параллельными молекулярными плоскостями равно 3.47 Å [284], а для коронена оно равно 3.45 Å, что немного больше, чем расстояние между слоями графита, равное 3.35 Å. Угол между непараллельными молекулярными плоскостями («елочкой») равен 69.3° и 85.4° для перилена и коронена, соответственно.

Молекулярные кристаллы перилена и коронена имеют полиморфные формы. Дезираджу (Desiraju) и Гавеззотти (Gavezzotti) предложили классифицировать кристаллы углеводородов по четырем типам упаковки молекул [292]. В дальнейшем будут использоваться предложенные ими обозначения. Характерным представителем α -формы является кристаллический нафталин. По данной классификации кристалл пирена является димерной (dimeric) или «сэндвич-елочка» (sandwich herringbone, SHB) формой.

Структурные данные γ -коронена и димерной формы перилена известны достаточно давно [285, 287], а β -коронен был выращен с использованием магнитного поля относительно недавно (CORONE04) [46]. Кристаллическая ячейка имеет группу симметрии $P2_1/n$. Кристалл β -коронена стабилен и может сохранять свою структуру в условиях окружающей среды и нулевого магнитного поля. В работе [286] была определена структура γ -формы перилена, которая имеет пространственную группу $P2_1/c$. Наличие у молекулярного кристалла нескольких форм позволяет изучить влияние упаковки молекул на его свойства. По этой причине будут исследованы свойства для различных форм ПАУ, чтобы установить, как гидростатическое давление влияет на

расположение молекул в кристалле и как это проявляется в структурных и электронных свойствах кристалла.

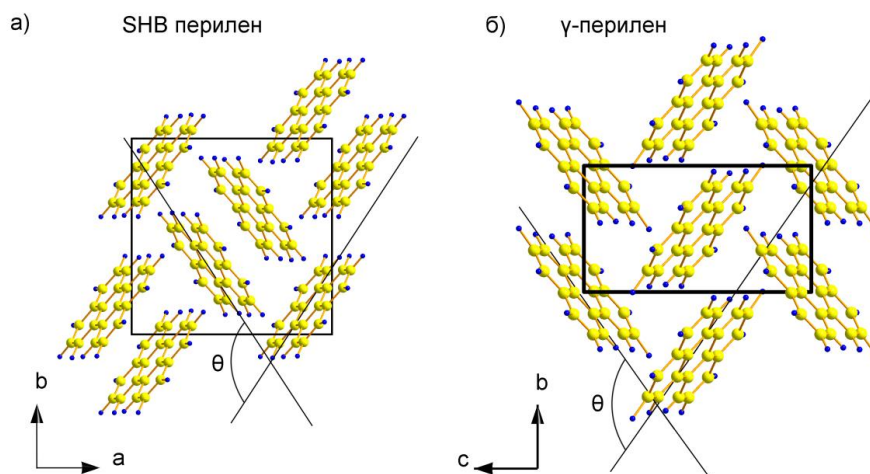


Рисунок 4.6 – Кристаллические ячейки SHB перилена (а) и γ -перилена (б)

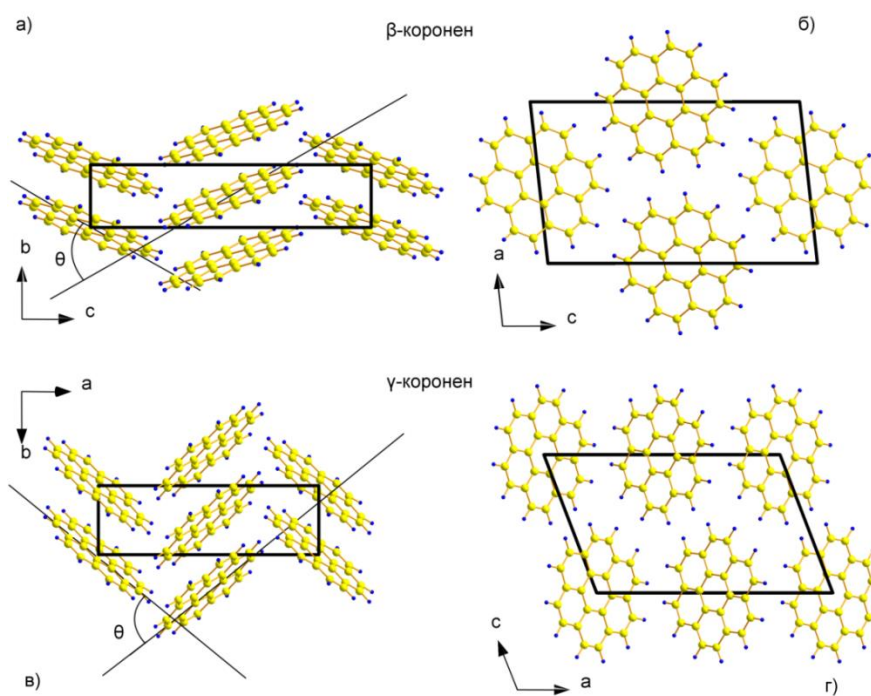


Рисунок 4.7 – Кристаллическая ячейка β -коронена (а, б) и γ -коронена (в, г)

Молекулы перилена и коронена в кристалле, имеющие симметрию C_{2h} , представлены на Рисунке 4.8. Изолированные молекулы перилена имеют симметрию D_{2h} . Изолированная молекула коронена имеет симметрию D_{6h} , как и бензол, поэтому молекулу коронена иногда называют «супербензол».

Таким образом, молекулярные кристаллы углеводородов имеют много общего. Они формируются при конденсации плоских ароматических молекул, которые укладываются в кристалле в виде «елочки». Все кристаллические ячейки имеют низкую симметрию (моноклинная или триклинная), а между молекулами имеются большие пустоты, при этом объем кристаллических ячеек изменяется от ~ 350 до $1200 \text{ \AA}^3$.

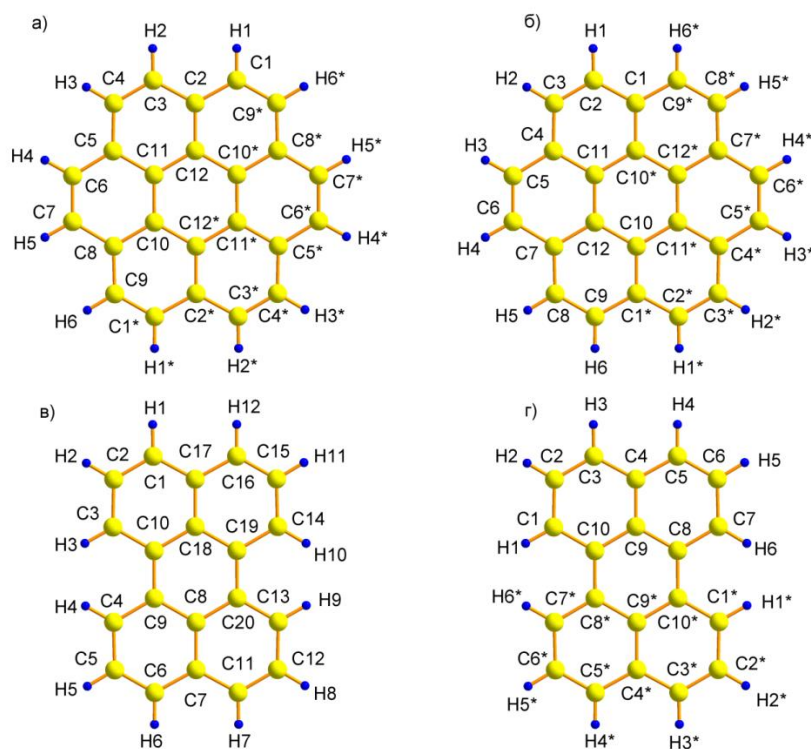


Рисунок 4.8 – Молекула β -коронена (а), γ -коронена (б), SHB перилена (в) и γ -перилена (г) в кристалле

4.2. Модификация схемы DFT-D для кристаллических углеводов

Так как нафталин представляет собой простейший линейный углеводород, то данный объект часто выступает в качестве тестового объекта для различных вычислительных схем. В некотором роде, как сказано в работе Китайгородского [1], он является аналогом поваренной соли для молекулярных кристаллов. Остановимся на его рассмотрении более подробно, т.к. многие результаты, полученные для нафталина, справедливы и для других углеводов.

Если в расчетах не принять во внимание ван-дер-ваальсово взаимодействие, то в результате будут получены завышенный объем элементарной ячейки кристалла (Таблица 4.5) и отрицательное значение энергии когезии. Таким образом, компьютерное моделирование без учета сил Ван-дер-Ваальса предсказывает невозможность существования нафталина, как и других молекулярных кристаллов углеводов. При использовании схемы DFT-D2 для полной оптимизации геометрии кристалла с параметрами, указанными в работе [231, 293], был получен объем элементарной ячейки, заниженный на ~3 % [266]. Применяемые в схеме DFT-D2 эмпирические параметры имеют различные значения в разных соединениях, а значит, их можно варьировать. Радиус Ван-дер-Ваальса в различных соединениях может принимать разные значения, поэтому был выбран в качестве вариационного параметра. Значения радиусов Ван-дер-Ваальса были увеличены на 10, 20 и 30%. Увеличение радиусов для атомов углерода и водорода на 20% дает наиболее близкое значение к экспериментальным параметрам. Данные значения коррелируют с табличными значениями радиусов, приведенными в литературе [294, 295]. В результате были выбраны экспериментальные радиусы Ван-дер-Ваальса [295], что улучшило согласие между теоретическими и

экспериментальными данными [4]. Аналогичная проблема была обнаружена и в работе [216] при использовании B3LYP-D, что привело авторов к созданию модифицированной схемы B3LYP-D* на основе измененных радиусов.

Таблица 4.5 – Вычисленные и экспериментальные значения параметров решетки кристаллического нафталина в отсутствии давления

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
DFT	9.0281	6.3767	9.0182	123.112	434.861
DFT-D2	8.1904	5.9993	8.5840	124.002	349.671
DFT-D3(BJ)	8.1803	5.9401	8.6273	123.746	348.58
Exp. [278]	8.2128	5.9727	8.6745	123.388	355.28

Варьирование радиусов Ван-дер-Ваальса позволило установить, что наибольший вклад в межмолекулярное взаимодействие вносит атом углерода, так как изменение его радиуса, а значит, изменение сил Ван-дер-Ваальса, вызывает большее изменение объема элементарной ячейки, чем изменение радиуса водорода. Установлено, что наиболее чувствительной осью является c , которая реагирует на изменения сильнее, чем две другие. Данный факт объясняется тем, что молекулы располагаются вдоль данной оси, тогда как две другие оси определяют расстояние между слоями молекул.

Некорректный учет межмолекулярных сил при расчете линейных молекул углеводородов вызван затухающей функцией f_{dmp} , которая используется в схеме DFT-D2. На Рисунке 4.9 представлен фрагмент молекулы нафталина и изображены радиусы Ван-дер-Ваальса (по схеме Гримме) для двух атомов углерода. Как видно, данные радиусы не пересекаются, а значит, $f_{\text{dmp}} \neq 0$, следовательно, в данной схеме силы Ван-дер-Ваальса являются как

межмолекулярными, так и внутримолекулярными. Проведение расчетов по схеме DFT-D2 для свободной молекулы нафталина показало, что E_{disp} равно -0.32 эВ. Если использовать экспериментальные значения радиусов Ван-дер-Ваальса [295], то E_{disp} равно -0.15 и -0.45 эВ для свободной молекулы и молекулы в кристалле, соответственно. Таким образом, использование радиусов Ван-дер-Ваальса, отличных от предложенных в схеме DFT-D2, позволяет частично устранить проблему переоценки сил Ван-дер-Ваальса для нафталина и антрацена, но для учета данных сил между молекулами в кристалле величина R_r должна быть меньше кратчайшего расстояния между ними.

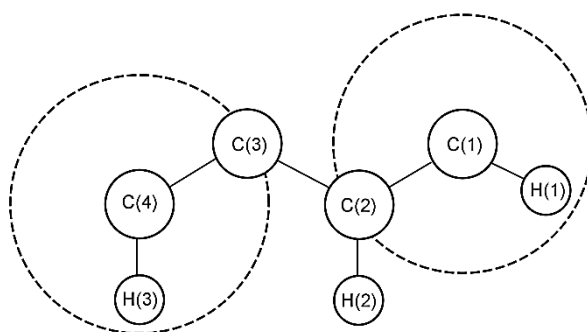


Рисунок 4.9 – Фрагмент молекулы нафталина и радиусы R_r

Данный подход был использован коллективом авторов при исследовании свойств β -коронена [46]. Авторы настоящего исследования впервые вырастили β -форму кристалла коронена, а затем выполнили теоретический расчет его свойств. Полученные результаты продемонстрировали хорошее согласие с экспериментальными данными для β -коронена. При этом данная схема предсказала параметры, которые лучше согласуются с экспериментальными данными, чем стандартный вариант DFT-D2. Такой вариант авторы обозначили

как GF (Grimme-Fedorov) [46]. Таким образом, данный подход показал свою эффективность и в случае исследования свойств более сложного объекта.

В ранних теоретических исследованиях молекулярных кристаллов приходилось использовать экспериментальные данные и не выполнять полную оптимизацию геометрии молекулярных кристаллов [36]. Разработанная Гримме схема привела к росту работ, посвященных первопринципным исследованиям молекулярных кристаллов. В настоящее время можно выполнить полную оптимизацию молекулярного кристалла, что представляет собой отдельную и интересную задачу. Несмотря на то, что данная задача выполняется в любом известном пакете и ее можно отнести к рутинной процедуре, все равно остаются некоторые проблемы с отдельными кристаллами [109]. По этой причине желательно выполнять сопоставление вычисленных значений параметров решетки с экспериментальными данными.

В Таблице 4.5 приведены значения параметров кристаллической ячейки нафталина, полученные в рамках DFT-D2 и DFT-D3(BJ). Результаты, полученные ранее в рамках DFT-D2, не имеют заметных отличий от вычисленных значений в рамках DFT-D3(BJ). Это закономерный результат, так как в случае такой простой молекулы, как нафталин, учет только дипольного взаимодействия уже приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными. В случае более крупных молекул, например, коронена, необходимо учитывать члены более высокого порядка. Расчет выполнен при $T=0$ К, поэтому вычисленные параметры решетки меньше, чем экспериментальные значения. Так как имеется хорошее согласие с экспериментальными данными, то полученные результаты можно использовать для вычисления характеристик данного кристалла. Не имеет значения дальнейшая подгонка параметров для лучшего согласия с экспериментом, так как даже отличия ~ 0.01 Å практически

незаметны в количественном описании энергетического спектра и распределении электронной плотности молекулярных кристаллов.

4.3 Структурные свойства кристаллических углеводородов

Первым шагом для исследования физико-химических свойств кристалла является определение параметров кристаллической ячейки и координат атомов. Это позволяет выполнить сопоставление с имеющимися экспериментальными данными и определить точность методов расчета. В данном диссертационном исследовании во всех случаях в качестве начальной геометрии использовались структурные экспериментальные данные. В Таблице 4.5 представлены значения параметров решетки для кристалла нафталина. Параметры ячейки кристалла антрацена приведены в Таблице 4.6. Для нафталина использовались структурные данные, полученные при температуре $T = 239\text{ K}$ [278], а для антрацена – при $T = 295\text{ K}$ [279].

Важным параметром также является энергия когезии, которая вычислялась следующим образом:

$$E_{\text{ког}} = E_{\text{крист}} - N \cdot E_{\text{мол}},$$

где $E_{\text{крист}}$ – полная энергия кристалла, $E_{\text{крист}}$ – полная энергия молекулы, N – количество молекул в элементарной ячейке кристалла. Таким образом, данное значение имеет положительный знак в случае стабильного соединения и отрицательный, если соединение нестабильно. Следовательно, определение корректных значений энергии когезии кристаллов позволяет предсказывать стабильность соединений.

Вычисленные значения энергии когезии кристалла нафталина представлены в Таблице 4.7, где также приведены литературные данные, полученные разными авторами. Так как существуют различные экспериментальные данные, представленные в работе [296], то были выбраны

рекомендуемые значения для энтальпии сублимации [297]. Установлено, что значения энергий решеток, полученные в рамках DFT-D2 и DFT-D3(BJ), близки (~ 0.8 эВ). Энергия когезии немного завышена по сравнению с экспериментальным значением энтальпии сублимации. Это связано с тем, что энергия когезии вычисляется при $T = 0$ К, также она отличается от энтальпии сублимации значением энергии нулевых колебаний и энергией, связанной с изменением числа степеней молекулы свободы при переходе от кристаллической фазы в газообразную фазу. В работе [298] были вычислены компоненты энтальпии сублимации с использованием метода, в котором дисперсионная поправка вычисляется с учетом многих тел.

Таблица 4.6 – Вычисленные и экспериментальные значения параметров решетки кристаллического антрацена в отсутствии давления

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
DFT-D3(BJ)	8.5207	5.9584	11.1184	124.915	462.87
DFT-D2	8.5494	6.0151	11.0647	125.120	465.419
PBE+vdW [123]	8.399	5.906	11.120	-	-
Exp [279]	8.5526	6.0158	11.1720	124.596	473.20

Таблица 4.7 – Вычисленные значения энергии когезии и экспериментальное значение энтальпии сублимации (эВ) кристаллического нафталина

Метод	DFT-D2	DFT-D3(BJ)	PBE0+MBD	ΔH_{sub}
Энергия	0.83	0.77	0.88[298]	0.75[297]

В Таблицах 4.8 - 4.9 представлены значения параметров решетки для тетрацена и пентацена. Симметрия кристаллов тетрацена и пентацена ниже, чем у нафталина и антрацена, поэтому их кристаллическая ячейка описывается шестью параметрами. Во всех случаях наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными.

Таблица 4.8 – Вычисленные и экспериментальные значения параметров решетки кристаллического тетрацена в отсутствии давления

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
DFT-3D(BJ)	7.8949	6.0200	13.3691	101.397	113.113	85.855	572.862
PBE+vdW [123]	7.706	6.050	13.030	-	-	-	-
Эксп [299]	7.90	6.03	13.53	100.3	113.2	83.6	599.2

Энергия кристаллической решетки антрацена равна 1.18 эВ, а тетрацена – 1.42 эВ. Таким образом, добавление одного ароматического кольца увеличивает энергию решетки примерно на 20%. Экспериментальное значение энтальпии сублимации для кристаллического антрацена и тетрацена составляет 1.07 и 1.21-1.49 эВ [296], соответственно.

Таблица 4.9 – Вычисленные и экспериментальные значения параметров решетки кристаллического тетрацена в отсутствии давления

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
DFT-D3(BJ)	6.243	7.769	14.432	76.269	88.414	84.573	676.955
Эксп [300]	6.266	7.775	14.53	76.475	87.682	84.684	685.155

Энергия когезии для пентацена равна 1.83 эВ, а экспериментальное значение энтальпии сублимации лежит в интервале 1.60-1.90 эВ [296]. Как уже было сказано, вычисленное значение энергии когезии отличается от энтальпии

сублимации из-за энергии нулевых колебаний и энергии, связанной с изменением числа степеней свободы молекулы во время фазового перехода из кристалла в газ. Но так как нас интересует рядовая зависимость, то это не сказывается на результатах.

На Рисунке 4.10 показан график зависимости энергии когезии для линейных кристаллов углеводородов в зависимости от количества ароматических колец. Данная зависимость демонстрирует, что увеличение количества бензольных колец сопровождается ростом энергии когезии кристалла. При этом наблюдается почти линейная зависимость между энергией решетки и количеством бензольных колец.

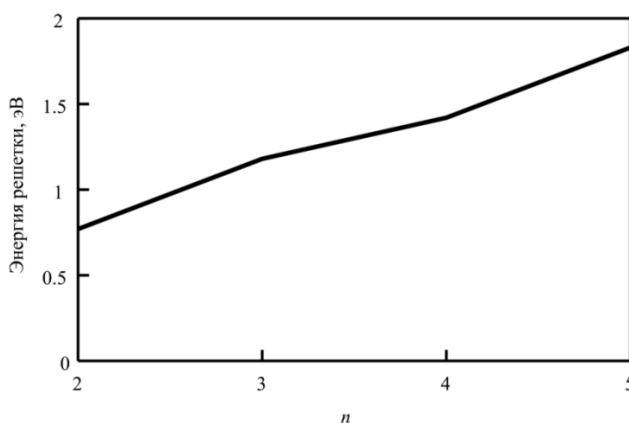


Рисунок 4.10 – Зависимость энергии когезии кристаллов линейных углеводородов от количества ароматических колец (n)

Как было рассмотрено в предыдущем параграфе на примере кристаллов нафталина и антрацена, наблюдается занижение вычисленных параметров решетки по сравнению с экспериментальными данными. Использование экспериментальных значений радиусов Ван-дер-Ваальса в качестве параметров R_{vdw} в схеме DFT-D привело к систематическому улучшению согласия между экспериментальными и теоретическими данными. Схемы DFT-D2 и DFT-D3(BJ) предсказывают близкие значения параметров решеток для нафталина и

антрацена (таблицы 4.5 и 4.6). В случае более крупных молекул для описания дисперсионного взаимодействия необходимо учитывать члены более высокого порядка. Например, для такой молекулы, как коронен, учет только первого слагаемого в дисперсионном взаимодействии дает адекватное значение, но учет слагаемых, описывающих взаимодействие диполь-квадруполь и квадруполь-квадруполь, систематически улучшает согласие с экспериментальными данными.

Рассмотрим использование различных вариантов схем учета дисперсионного взаимодействия на примере двух кристаллов, состоящих из крупных молекул. В этих случаях различия между схемами будут более наглядными. Результаты для кристалла γ -коронена, полученные с использованием различных методов, приведены в Таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Вычисленные и экспериментальные значения параметров и энергии когезии кристаллического γ -коронена в отсутствии давления

Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	E_{coh} (эВ)
DFT-D2	15.607	4.617	9.777	109.61	663.60	1.42
DFT-D2 ^a	16.331	4.699	9.924	110.32	714.10	1.24
DFT-D3(BJ)	15.746	4.648	9.927	110.61	680.04	1.67
DFT-D3(BJ) ^a	15.891	4.741	9.993	110.89	703.42	1.45
DFT-D3(BJ) ^b	15.861	4.737	9.977	110.86	700.50	1.48
Эксп. [287] [296], [297]	16.119	4.702	10.102	110.9	715.27	1.39-1.54
^a Экспериментальные значения радиусов Ван-дер-Ваальса.						
^b Экспериментальные значения радиусов Ван-дер-Ваальса для атомов углерода.						

Использовались экспериментальные радиусы 1.09 и 1.75 Å для водорода и углерода, соответственно [295]. Результаты вычислений соответствуют

температуре 0 К, поэтому параметры решетки, полученные с помощью DFT-D3(BJ), являются более точными, чем параметры, полученные с использованием DFT-D2. Угол между плоскостями непараллельных молекул равен 85.6°.

Энергия когезии коронена равна 1.24 эВ (DFT-D2) и 1.48 эВ (DFT-D3(BJ)). Эти значения хорошо согласуются с экспериментальным значением энтальпии сублимации, которая равна 1.39 эВ [297]. При этом существует некоторый разброс экспериментальных данных [296, 297]. С другой стороны, как следует из работы, посвященной энтальпии сублимации для полициклических углеводов, наименьшее значение энтальпии сублимации для коронена должно быть 1.54 эВ [297].

Таким образом, вычисленное значение для коронена, полученное в рамках DFT-D3(BJ), имеет лучшее согласие с экспериментальными данными, чем значение, полученное в рамках DFT-D2. Следовательно, в случае коронена, учет диполь-квадрупольного взаимодействия необходим для хорошего согласия расчетных значений с экспериментальными данными.

В Таблице 4.11 приведены вычисленные значения энергии когезии SHB перилена. Данные значения имеют хорошее согласие с энтальпией сублимации 1.26-1.51 эВ [296]. В последующей работе экспериментальное значение было определено как 1.43 эВ [297].

Энергии когезии, полученные в рамках DFT-D3(BJ) и vdW-DF2, близки между собой. Несмотря на то, что схема DFT-D2 предсказывает вполне корректные результаты, использование схемы DFT-D3(BJ) улучшает согласие с экспериментальными данными. Это заметно проявляется в случае кристаллов, состоящих из крупных молекул.

Таблица 4.11 – Вычисленные и экспериментальные значения параметров и энергии когезии кристаллического SHB перилена в отсутствии давления

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	E_{coh} (эВ)
DFT-D2 ^a	11.317	10.845	10.273	102.99	1228.58	1.10
DFT-D3(BJ)	11.249	10.765	10.223	101.39	1213.58	1.34
vdW-DF	11.592	10.971	10.425	102.39	1294.93	1.62
vdW-DF2	11.344	10.834	10.294	102.19	1236.62	1.54
vdW-DF2-C09	11.038	10.604	10.265	101.24	1178.44	1.15
Эксп. [284]	11.277	10.826	10.263	100.55	1231.78	1.26-1.51 [296], 1.43[297]

Таблица 4.12 – Вычисленные и экспериментальные значения параметров решеток кристаллов коронена

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
β -коронена	DFT-D3(BJ)	10.331	3.902	17.161	96.05	687.87
	Эксп. [46]	10.386	3.821	17.211	96.24	678.98
γ -коронена	DFT-D3(BJ)	15.898	4.752	9.998	110.90	705.63
	Эксп. [287]	16.11	4.70	10.10	110.9	714.4
	Эксп. [46]	15.60	4.67	10.02	106.7	699.2

Теперь необходимо исследовать свойства полиморфных форм перилена и коронена. В Таблицах 4.13 и 4.13 представлены значения параметров решеток кристаллов для различных форм кристаллов пирена, перилена и коронена, вычисленные в рамках единообразного подхода, основанного на схеме DFT-

D3(BJ). В Таблице 4.14 представлены вычисленные значения энергий решеток для кристаллов пирена, перилена и коронена.

Таблица 4.13 – Вычисленные и экспериментальные значения параметров решеток кристаллов пирена и перилена

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
SHB-пирен	DFT-D3(BJ)	13.5659	9.1517	8.4029	100.185	1026.79
	Эксп. [283], -160° C	13.532	9.159	8.387	100.25	1022.8
	Эксп. [283], 20° C	13.667	9.267	8.479	100.25	1056.8
SHB-перилена	DFT-D3(BJ)	11.249	10.765	10.223	101.39	1213.66
	Эксп. [284]	11.277	10.826	10.263	100.55	1231.78
	Эксп. [285]	11.132	10.786	10.239	100.92	1207.12
γ -перилена	DFT-D3(BJ)	9.780	5.733	10.821	97.80	601.15
	Эксп. [286]	9.65	5.88	11.27	92.1	639.0
	Эксп. [285]	9.813	5.887	10.649	96.93	610.6

Так как разница в энергии между полиморфными формами мала, то дополнительно приведены значения энергий решеток в единицах кДж/моль. Энергия когезии пирена равна 84.9 кДж/моль, а экспериментальное значение энтальпии сублимации находится в интервале 91.2-103.1 кДж/моль [301]. Особый интерес представляет сопоставление энергий решеток для полиморфных форм перилена и коронена (таблица 4.14). Это позволит определить, какие формы будут более стабильными.

Расчеты в рамках DFT-D3(BJ) показывают, что разница между энергиями решеток для γ -перилена и SHB перилена равна 1.23 кДж/моль. В случае коронена, при $T=0\text{K}$, β -форма более стабильна ($\Delta E_{\text{coh}} = 0.85$ кДж/моль).

Таким образом, как и в случае кристаллов линейных углеводородов, увеличение количества ароматических колец сопровождается ростом энергии когезии. Разница между полиморфными формами перилена и коронена небольшая, но фиксируемая, и примерно равна 1 кДж/моль.

Таким образом, установлено, что все рассмотренные кристаллы имеют стабильную форму, а вычисленные значения энергии и параметров решеток имеют хорошее согласие с экспериментальными данными. Все это позволяет использовать схему DFT-D3(BJ) для исследования влияния ван-дер-ваальсового взаимодействия на физико-химические свойства молекулярных кристаллов.

Таблица 4.14 – Вычисленные значения энергий решеток для кристаллов полициклических углеводородов

Кристалл	пирен	SHB перилен	γ -перилен	β -коронен	γ -коронен
E_{coh} (эВ)	0.88	1.34	1.36	1.48	1.47
E_{coh} (кДж/моль)	84.9	129.79	131.02	142.43	141.58

После определения структурных параметров кристаллов и соответствующих энергий решеток представляется необходимым еще раз рассмотреть выбранные вычислительные схемы. В настоящее время современные методы учета сил Ван-дер-Ваальса чаще всего демонстрируют результаты, имеющие хорошее согласие с экспериментальными данными. Это было достигнуто за счет нескольких итераций, в которых вычислительные схемы последовательно улучшались. В диссертационном исследовании

кристалл перилена среди рассмотренных углеводородов имеет самый большой объем, поэтому он был исследован разными методами. Полученные результаты представлены в таблице 4.11. В отличие от кристалла нафталина, в этом случае разные схемы приводили к разным результатам, которые могли заметно отличаться от экспериментальных данных. Анализ показал, что схема DFT-D3(BJ), в случае кристаллов углеводородов, предсказывает с хорошей точностью как геометрические параметры решетки кристаллов, так и энергию связи. На момент теоретического исследования перилена и коронена (2011-2013 гг.) данная схема была самой лучшей, поэтому и была реализована автором данного диссертационного исследования. За последние годы она была реализована во многих вычислительных пакетах (CRYSTAL17, ABINIT, Quantum ESPRESSO и др.), которые предназначены для исследования свойств кристаллических тел. Необходимо отметить, что данная схема может использоваться при исследовании не только периодических структур. В настоящее время она реализована и в вычислительных пакетах для компьютерного моделирования свойств молекулярных комплексов (Firefly, GAMESS, Gaussian и др.). Следствием этого является то, что в настоящее время данная схема применяется для решения широкого круга задач. На данный момент схема по-прежнему является универсальной и практически не увеличивает время расчета по сравнению с классическими приближениями DFT. По этой причине данная схема использовалась нами при исследованиях свойств кристаллов углеводородов, энергетических материалов и аминокислот. Также схема DFT-D использовалась автором при исследованиях свойств новых ван-дер-ваальсовых гетероструктур [302–304], сама концепция которых была предложена не так давно [9]. Интересно отметить, что в настоящее время продолжается использование схемы DFT-D2, которая предсказывает результаты, имеющие хорошие согласие с экспериментальными данными. Это

демонстрирует, что основные идеи данного подхода оказались очень удачными. Также необходимо отметить, что в случае кристаллов, образованных молекулами, которые не являются планарными, используются и другие схемы расчета. Таким образом, идеальная схема учета ван-дер-ваальсового взаимодействия еще не создана, но имеющиеся варианты достаточны для исследования физико-химических свойств молекулярных кристаллов с высокой точностью. Это демонстрируется хорошим согласием между экспериментальными и теоретическими данными. При исследовании свойств отдельного соединения представляется возможным использовать несколько схем и выбрать лучшую из них. При этом для разных классов кристаллов и схемы часто оказываются различными. Возможно, что эта тенденция сохранится, и ситуация будет похожа на использование различных приближений функционалов плотности. В настоящее время универсальное приближение не создано, и для металлов в основном используют LDA, для полупроводников и диэлектриков часто используют GGA в варианте PBE, а для исследований в квантовой химии часто применяется гибридный функционал B3LYP. При этом появляются новые приближения, а старые модифицируются.

4.4 Влияние давления на структурные свойства кристаллов углеводородов

Давление представляет собой мощный инструмент исследования внутреннего строения кристаллов. Исследование отклика кристалла на механические деформации помогает понять внутреннюю структуру соединения, а также установить связь между его структурой и свойствами. Особый интерес представляют высокие давления, т.к. позволяют сблизить молекулы на короткие расстояния.

На Рисунках 4.11-рисунок 4.16 представлены влияния давления на параметры решеток кристаллов линейных углеводородов. Так как свойства

кристаллов углеводородов представляют большой интерес, то для некоторых из них имеются результаты качественных экспериментальных измерений [115–117; 120; 121] Таким образом, имеется возможность выполнить сопоставление экспериментальных и теоретических данных.

Для исследования влияния давления на структуру кристалла удобно использовать интегральные характеристики, которые позволяют сопоставлять различные кристаллы друг с другом. Для этого удобно использовать объемный модуль сжатия и его первую производную. Указанные параметры при подстановке в уравнение состояний позволяют описывать изменение объема кристалла от давления. При этом неважно, получена данная зависимость экспериментально или теоретически.

Кристалл нафталина является характерным и простейшим представителем линейных углеводородов, поэтому неоднократно исследовался экспериментально. Также для данного кристалла имеется экспериментально определенный колебательный спектр. Вначале значения параметров решетки быстро изменяются под внешним давлением (до 3 ГПа), а затем замедляются (Рисунок 4.11).

Данное поведение связано с тем фактом, что молекулы связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса, поэтому даже небольшие деформации приводят к уменьшению расстояний между ними. Последующее сжатие приводит к меньшим деформациям, т.к. орбитали соседних молекул начинают перекрываться, что приводит к возрастанию отталкивания атомов. Следует отметить, что результаты, полученные в рамках DFT-D2, также имеют хорошее согласие с экспериментальными данными [306].

Дисперсия фононов в d_8 -нафталине ($C_{10}D_8$) была определена при 6 К для пяти направлений с помощью когерентного неупругого рассеяния нейтронов [307]. Наблюдается хорошее согласие между теоретическими и

экспериментальными данными (рисунок 4.12). Если не учесть ван-дер-ваальсово взаимодействие, то в результате расчета будут получены отрицательные частоты ($\sim -150 \text{ см}^{-1}$).

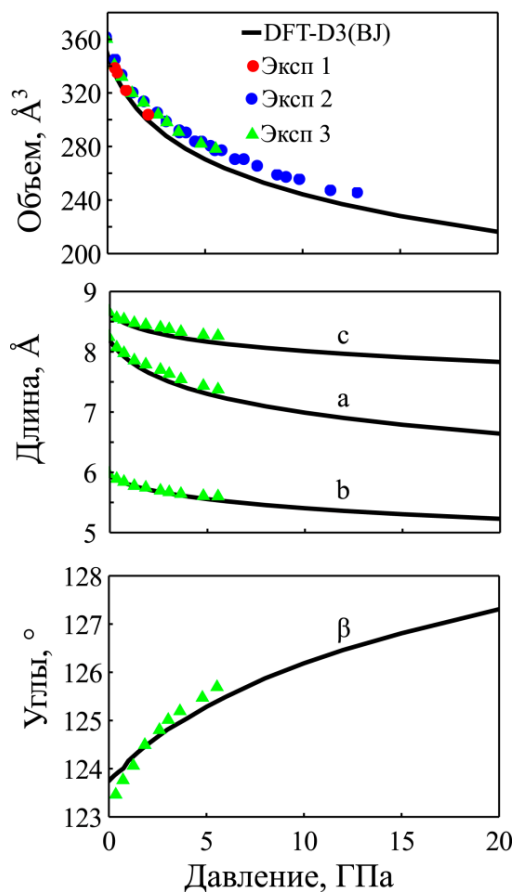


Рисунок 4.11 – Вычисленные и экспериментальные [120, 121, 305] зависимости параметров решетки кристалла нафталина от давления

Для исследования стабильности соединения были изучены колебательные спектры кристаллического нафталина под давлением (Рисунок 4.13). Было установлено, что давление приводит к увеличению колебательных частот атомов. Таким образом, схема DFT-D3(BJ) предсказывает корректные фононные спектры, что важно для определения стабильности кристалла.

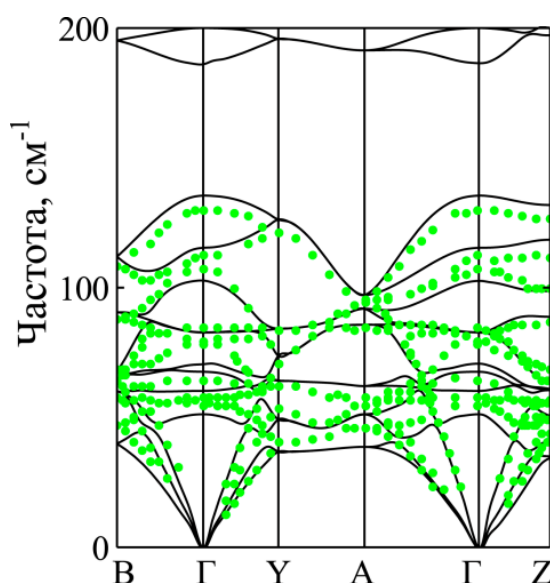


Рисунок 4.12 – Вычисленный фононный спектр для кристаллического нафталина (сплошная линия). Экспериментальный фононный спектр для d_8 -нафталина при $T=6$ К (точки) [307]

Существуют некоторые разногласия по поводу фазового перехода кристаллического нафталина при гидростатическом давлении ~ 3 ГПа [118] [308]. Когда происходит фазовый переход, в расчетах часто появляются большие значения отрицательных частот, которые могут указывать на нестабильность кристалла. Подобное не было обнаружено в диапазоне давлений 0-20 ГПа. Возможно, это связано с тем, что расчет соответствует температуре абсолютного нуля. Таким образом, расчеты из первых принципов предсказывают отсутствие фазового перехода при 0-20 ГПа и $T = 0$ К. Возможно, что фазовый переход может быть связан с эффектом многих тел.

В Таблице 4.15 приведены значения параметров для нафталина, которые были получены при помощи изотермических уравнений состояния. Вычисленный объемный модуль сжатия и его первая производная по давлению хорошо согласуются с экспериментальными значениями и расчетами других авторов [120, 121].

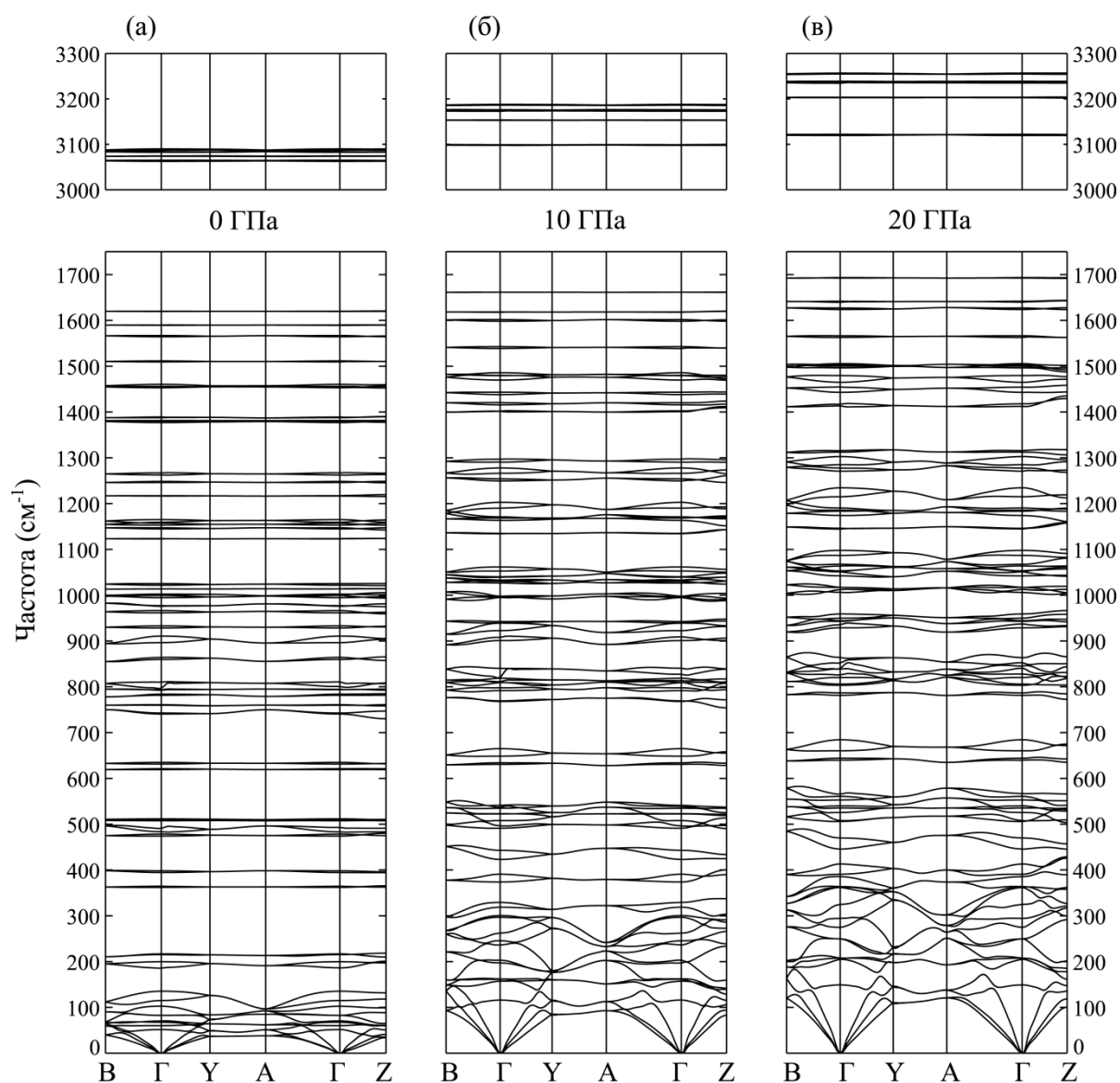


Рисунок 4.13 – Вычисленный фононный спектр для кристаллического нафталина в отсутствии давления и при давлении 10 и 20 ГПа

На Рисунке 4.14 представлены вычисленные в рамках DFT-D3(BJ) зависимости объемов кристаллических ячеек антрацена и тетрацена. Рассмотрим более детально влияние давления на поведение параметров решетки антрацена. В основном, в качестве примера выбирается кристалл нафталина, как наиболее простой среди углеводородов. В случае антрацена

имеются различные экспериментальные данные, посвященные в том числе внутреннему расположению молекул, поэтому в данном случае был выбран антрацен. Также свойства антрацена исследовались экспериментально при давлениях свыше 20 ГПа.

Таблица 4.15 Значения объемного модуля сжатия (B_0) и его первой производной по давлению (B'_0) для кристаллического нафталина, определенные с использованием уравнения Винета и Берча-Мурнагана.

Метод	Берча-Мурнагана		Винета	
	B_0 (ГПа)	B'_0	B_0 (ГПа)	B'_0
DFT-D2 [306]	-	-	9.46	8.16
DFT-D3(BJ)	7.75	7.84	7.88	7.50
vdW-DF2 [120]	-	-	8.4	7.2
Эксп [121]	-	-	7.9	7.5

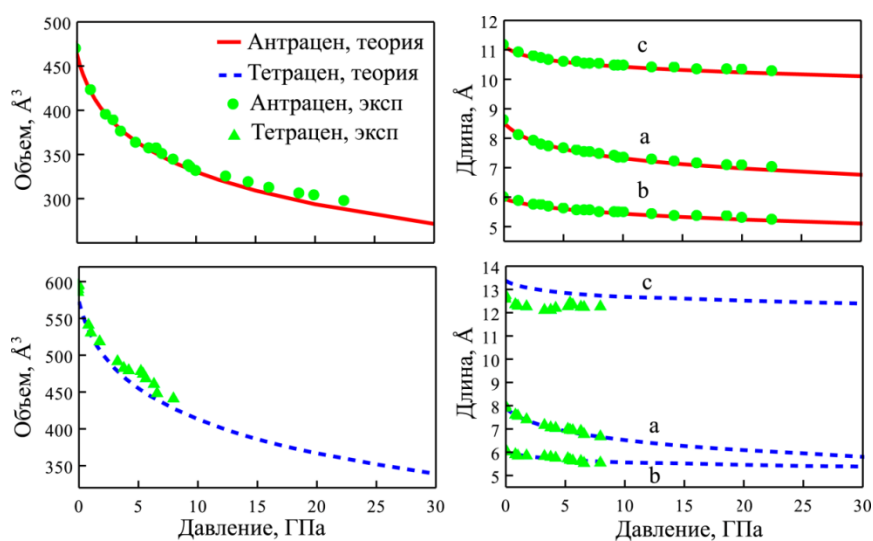


Рисунок 4.14 – Вычисленные и экспериментальные зависимости влияния давления на параметры элементарных ячеек кристаллов антрацена [117] и тетрацена [115]

Таким образом, давление вначале приводит к быстрому изменению параметров решетки. Рост давления сопровождается уменьшением скорости изменения параметров решетки. Также хорошо видно, что в кристалле имеется анизотропия свойств. Сжатие вдоль оси a сильнее, чем вдоль оси c . На Рисунке 4.2 представлена проекция на плоскость ac для кристалла антрацена. Хорошо видно, что вдоль оси a молекулы расположены друг над другом и между ними имеются большие пустоты. Сближение молекул вдоль данного направления будет сопровождаться перекрыванием p -орбиталей углерода, что вызывает небольшое отталкивание при малых давлениях. Сближение вдоль оси c будет сопровождаться сокращением расстояния между атомами водорода, что вызовет большее отталкивание.

Также представлены экспериментальные данные. При давлении 5 ГПа постоянная решетки a уменьшилась на 10.42%, b – на 6.06%, c – на 4.72%, угол β увеличился на 1.9%. Объем решетки V уменьшился на 21.3%. При возрастании давления до 10 ГПа параметры решетки a , b и c уменьшились на 14.11%, 8.72% и 6.23%, угол β увеличился на 1.85%, объем решетки V уменьшился на 28.63%. При давлении 20 ГПа постоянная решетки a уменьшилась на 18.15%, b – на 12.05%, c – на 7.96%, угол β увеличился на 2.67%, объем решетки V уменьшился на 36.55%. При давлении 30 ГПа постоянная решетки a уменьшилась на 20.65%, b – на 14.33%, c – на 9.12%, угол β увеличился на 3.18%, объем решетки V уменьшился на 41.36%.

Относительная сжимаемость для антрацена и тетрацена показана на Рисунке 4.15. При давлении 5 ГПа объем элементарной ячейки антрацена уменьшился на 21.3 %, а тетрацена – на 20.6 %. Увеличение давления до 30 ГПа приводит к сжатию антрацена на 41.4, а тетрацена – на 40.8 %. Таким образом, сжимаемость антрацена и тетрацена примерно одинаковая.

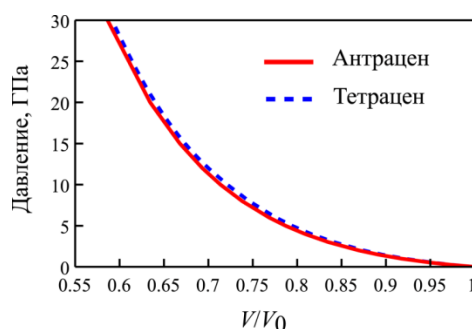


Рисунок 4.15 – Зависимость V/V_0 от давления для кристаллов антрацена и тетрацена

На Рисунке 4.16 представлена экспериментальная [115] и вычисленная в рамках DFT-D3(BJ) зависимость объема кристаллической ячейки пентацена от давления. Наблюдается хорошее согласие между вычисленными и экспериментальными значениями. Также исследовано, как влияет давление на параметры решетки, а полученные зависимости сопоставлены с экспериментальными данными.

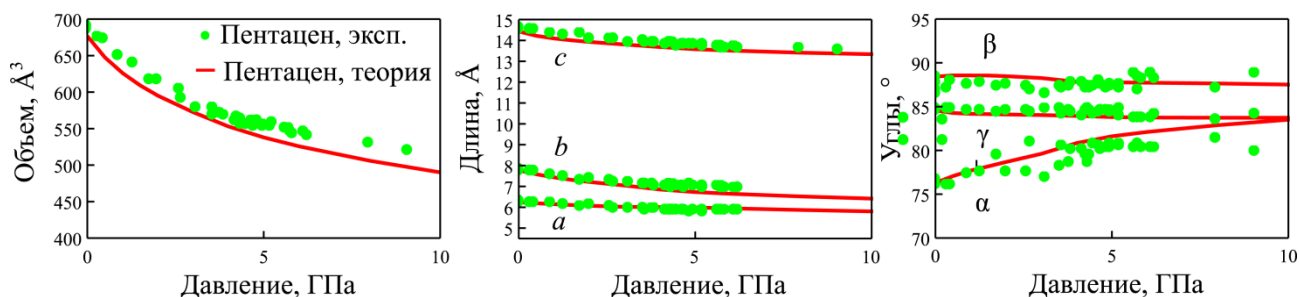


Рисунок 4.16 – Вычисленные и экспериментальные [115] зависимости влияния давления на параметры элементарной ячейки кристалла пентацена

Расчет в рамках теории функционала плотности соответствует нулевой температуре, а значит, полученные теоретические зависимости должны лежать ниже экспериментальных кривых, которые получены при температуре 100К. В целом, метод DFT-D3(BJ) приводит к хорошему согласию с

экспериментальными данными. Существует различие между экспериментальными и теоретическими данными в области высоких давлений. Аналогичный результат наблюдается для значений, вычисленных в рамках rev-vdW-DF2, а также и других схем [123].

В таблице 4.16 приведены значения параметров уравнений состояния для кристаллов антрацена, тетрацена и пентацена. Наблюдается прямая зависимость между количеством бензольных колец и модулем объемного сжатия. Увеличение количества бензольных колец сопровождается увеличением B_0 .

Таблица 4.16 – Экспериментальные и теоретические данные объемного модуля B_0 , его первой производной B'_0 и V_0 для кристаллов антрацена, тетрацена и пентацена

Кристалл	Метод	$V_0(\text{\AA}^3)$	Уравнение Берче-Мурнагана		Уравнение Винета	
			$B_0(\text{ГПа})$	B'_0	$B_0(\text{ГПа})$	B'_0
Антрацен	DFT-D3(BJ)	462.87	8.42	8.13	8.65	7.63
	Эксп [117]	473.220	5.366 ± 0.231	13.230 ± 0.585	6.799 ± 0.147	9.004 ± 0.112
Тетрацен	DFT-D3(BJ)	572.86	9.75	7.41	9.82	7.27
	Эксп [115]	595.16	9.32	7.83	9.66	7.33
Пентацен	DFT-D3(BJ)	676.80	9.11	8.28	9.28	7.79
	Эксп [115]	685.34	8.36	11.79	8.90	9.68

Полученные данные демонстрируют, что увеличение размеров молекул приводит к более прочной межмолекулярной связи. Это объясняется тем, что

увеличивается количество различных комбинаций пар атомов, что приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия. Это сопровождается увеличением энергии когезии и более плотной упаковкой молекул. В свою очередь, это проявляется в макроскопических свойствах кристалла, который с увеличением размера молекул начинает оказывать большее противодействие внешнему сжатию.

Как уже говорилось, свойства линейных углеводов неоднократно исследовались экспериментальными методами. При этом для одного соединения может быть выполнено несколько измерений, которые осуществлены различными коллективами. Так как молекулярные кристаллы весьма чувствительны к дефектам и процессам выращивания, то наличие нескольких измерений дополняет друг друга. Установлено, что между экспериментальными и теоретическими данными имеется хорошее согласие. Теоретический расчет позволяет определить и влияние более высокого давления. Большинство объектов в данной работе исследовалось в интервале 0-20 ГПа, за исключением нескольких случаев. Во-первых, это кристалл пирена, где возможен фазовый переход при давлении свыше 10 ГПа. Во-вторых, это кристалл тетрацена, т.к. для него наблюдается интересный эффект в электронном строении при давлении больше 20 ГПа. Кристалл антрацена исследовался экспериментально при более высоких давлениях, поэтому было интересно продемонстрировать, что основные особенности сохраняются и при этом условии. Компьютерное моделирование позволяет выполнить исследование и с учетом более высоких давлений, и нами подобные работы выполнялись [309], но в этом случае может происходить сильная деформация молекул, что затруднит систематическое исследование рядовой зависимости.

На Рисунках 4.17 и 4.18 представлены зависимости параметров элементарных ячеек кристаллов пирена, перилена и коронена. Для пирена,

перилена и коронена отсутствуют экспериментальные данные о поведении параметров кристаллической решетки под давлением. Несмотря на тот факт, что данные кристаллы имеют три типа упаковки (SHB, β и γ) основное поведение параметров решетки под давлением совпадает с кристаллами линейных углеводородов. Это связано с тем, что молекулы являются плоскими и в их основе лежит бензольное кольцо. Когда плоскости молекул приближаются друг к другу, p -орбитали атомов углерода перекрываются; это приводит к отталкиванию между молекулами.

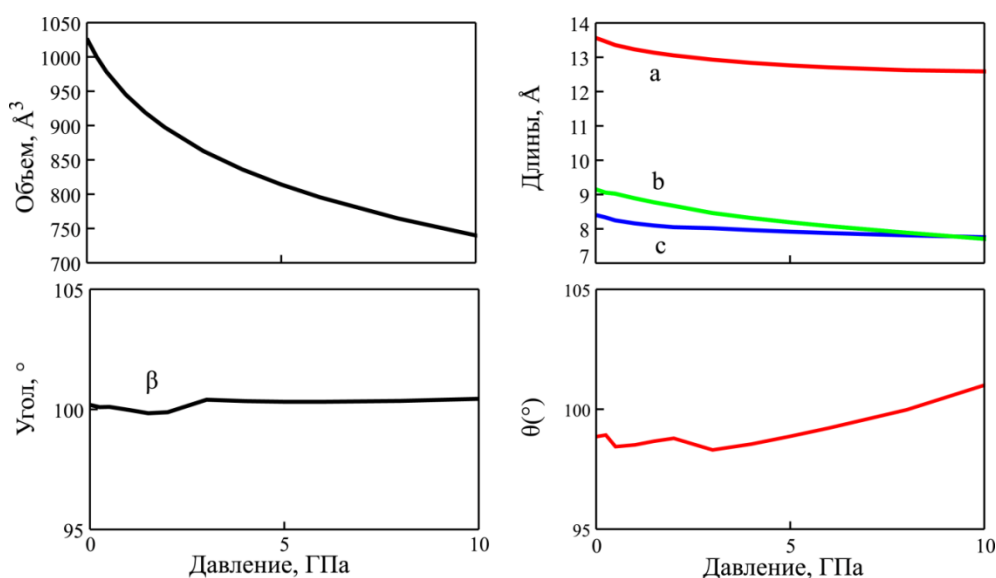


Рисунок 4.17 – Вычисленные зависимости параметров решетки кристалла пирена от давления

Давление в пределах 0-3 ГПа вызывает быстрое изменение параметров решетки. При высоких давлениях (>5 ГПа) скорость сжатия уменьшается, как и в случае линейных углеводородов. Хорошо видно, что давление вызывает аналогичные изменения во всех примерах. В случае пирена при давлении больше 9 ГПа параметр b становится меньше параметра c . Для γ -перилена при давлении свыше 17 ГПа параметр решетки a становится

больше параметра c . Давление 10 ГПа приводит к уменьшению объема ячейки кристалла пирена на 28%. Значение объемного модуля сжатия (Таблица 4.17) сопоставимо со значением для антрацена.

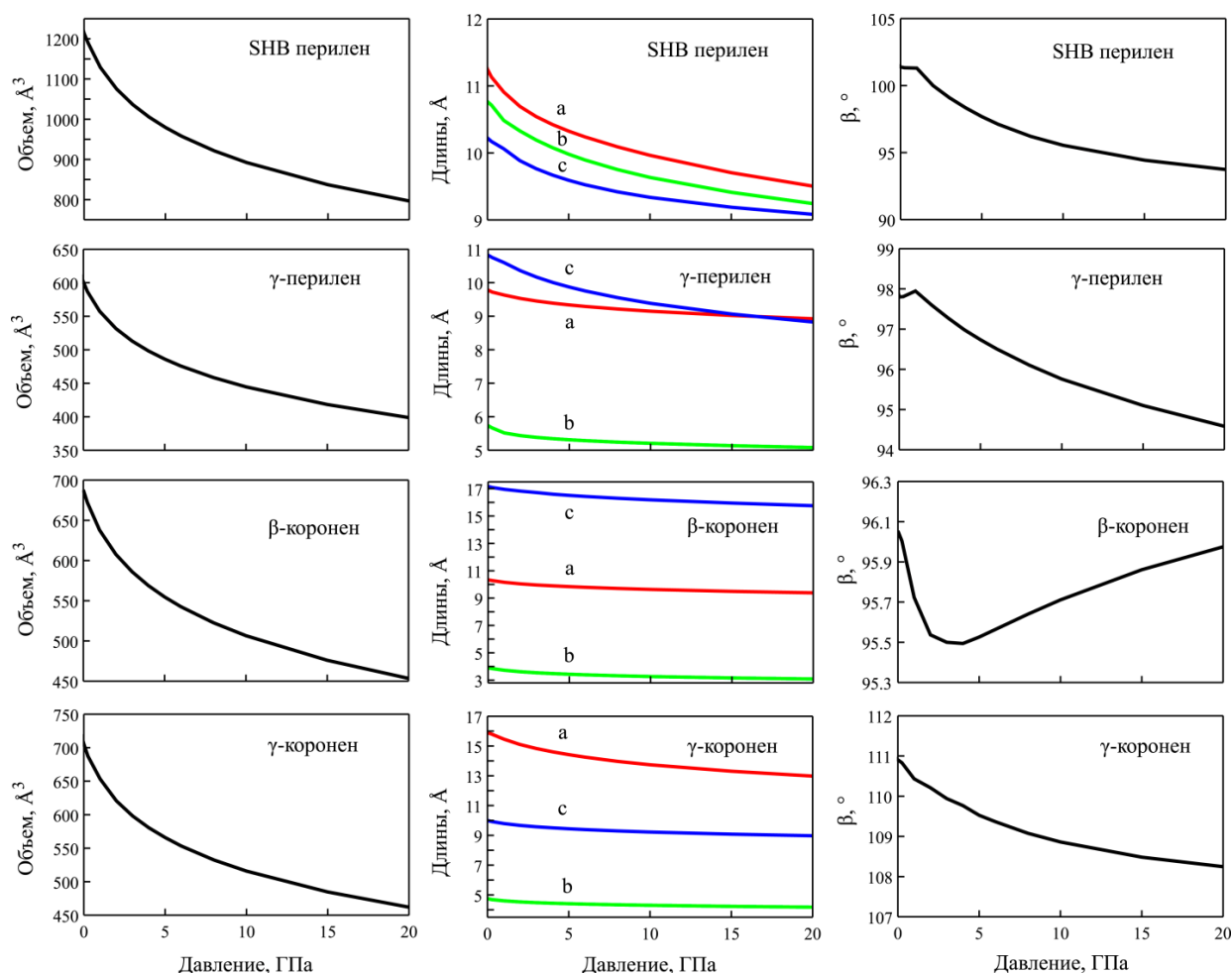


Рисунок 4.18 – Вычисленные зависимости параметров решетки кристаллов перилена и коронена от давления

Особый интерес состоит в исследовании влияния давления на кристаллические решетки перилена и коронена, которые имеют полиморфные формы (SHB, β и γ). На рисунок 4.19 представлены зависимости объемного сжатия V/V_0 от давления для данных кристаллов ПАУ. Давление оказывает схожее воздействие на разные формы кристаллов

перилена и коронена. Также хорошо видно, что общие закономерности сохраняются, а именно, что давление в пределах 0-3 ГПа вызывает быстрое изменение объема кристаллической решетки.

Таблица 4.17 – Сопоставление параметров уравнений состояний для кристалла пирена

Берча-Мурнагана		Винета	
$B_0(\text{ГПа})$	B'_0	$B_0(\text{ГПа})$	B'_0
8.50	8.70	8.78	7.98

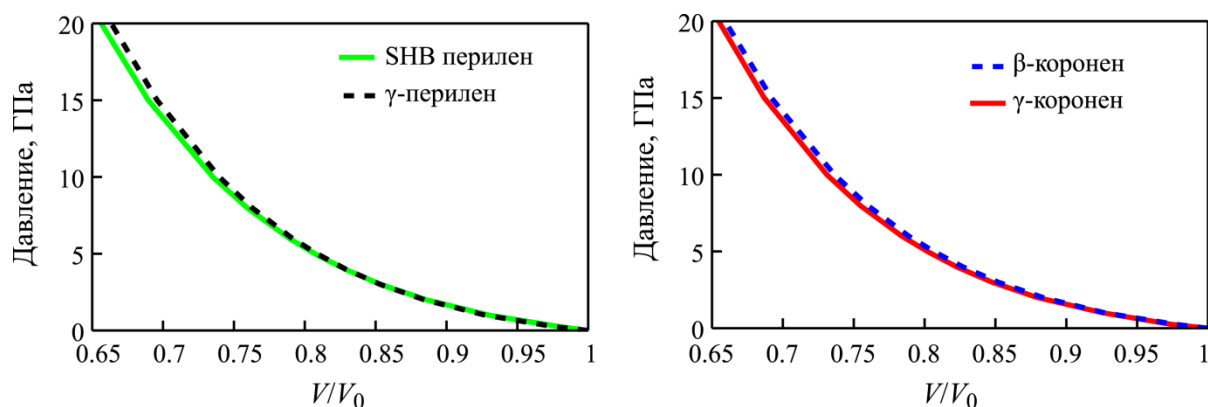


Рисунок 4.19 – Зависимость V/V_0 от давления для кристаллов перилена и коронена

Параметры, полученные с использованием изотермических уравнений состояний Берча-Мурнагана и Винета, приведены в Таблице 4.18. Различия между объемными модулями различных форм не превышают 15%. В целом, значения сходны между собой и согласуются со значениями для рассмотренных ранее линейных углеводородов. Значение объемного модуля сжатия для данных кристаллов, как и для кристаллов линейных углеводородов, невелико, что связано со слабыми межмолекулярными силами.

Схемы учета сил Ван-дер-Ваальса позволяют исследовать поведение параметров решетки как в области малых, так и высоких давлений. Таким образом, данные схемы можно использовать для исследования влияния давления на внутреннюю структуру кристаллов. Это позволит лучше понять связь между микро- и макрохарактеристиками молекулярных кристаллов.

Таблица 4.18 – Сопоставление параметров уравнений состояний для кристаллов перилена и коронена

	Берча-Мурнагана		Винета	
	$B_0(\text{ГПа})$	B'_0	$B_0(\text{ГПа})$	B'_0
γ -перилен	9.78	9.06	10.32	8.04
SHB перилен	10.53	7.86	10.71	7.51
β -коронен	9.84	8.65	10.26	7.87
γ -коронен	9.18	8.89	9.65	7.97

В Таблице 4.3 были приведены значения длин связей для изолированной молекулы нафталина, а также для молекулы в кристалле. Рассмотрим теперь влияние давления на значения длин связей как внутри, так и между молекулами для кристалла нафталина.

На Рисунке 4.20 представлены изменения расстояний между отдельными атомами в молекулах кристалла нафталина, вызванные увеличением давления. Например, давление в 20 ГПа приводит к тому, что длина связи C1-C2 уменьшается на 0.018 Å, что составляет 1.3% от первоначального расстояния, равного 1.376 Å при 0 ГПа. Длина связи C3-C3' уменьшилась на 0.029 Å, что составило 2.00% от 1.432 Å, соответственно. При давлении в 20 ГПа длина связи C1-N1 уменьшилась с 1.089 Å до 1.075 Å, изменение составило 1.3%.

Таким образом, давление практически не оказывает влияния на внутримолекулярные связи.

На Рисунке 4.20 показано, как изменяется расстояние между двумя атомами водорода (H1-H1) из соседних молекул.

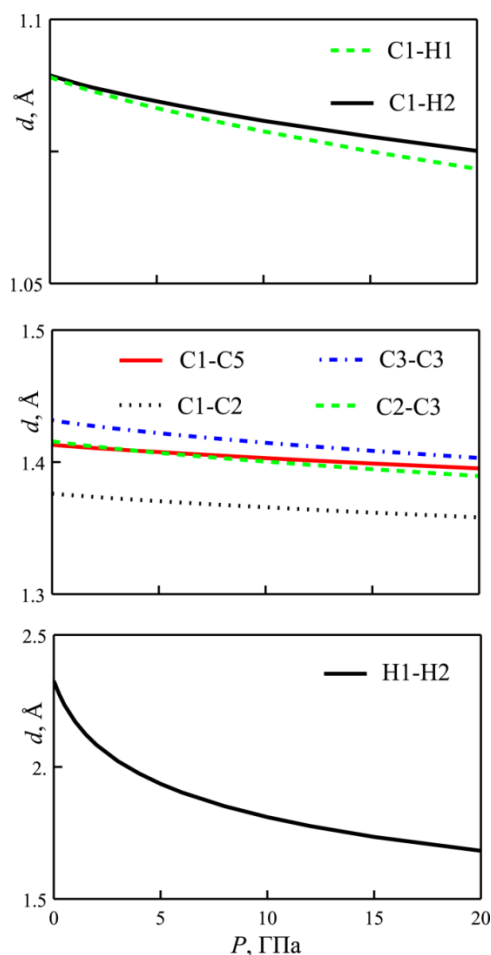


Рисунок 4.20 – Межатомные расстояния для кристаллического нафталина

Из-за слабых межмолекулярных сил вначале наблюдается быстрое сближение соседних молекул кристалла (давление 0-5 ГПа). Далее кулоновские силы оказывают сопротивление внешнему давлению, и при более высоком давлении расстояние изменяется медленнее. При давлениях выше 7 ГПа молекулы продолжают сближаться, но с меньшей скоростью. Давление в 20

ГПа сокращает данное расстояние между атомами на 0.643 Å (18%), с 2.326 Å до 1.682 Å.

Таким образом, данные результаты показывают, что даже при высоком давлении внутримолекулярные связи изменяются незначительно по сравнению с межмолекулярными расстояниями. Это связано с большим расстоянием между молекулами в кристалле, а также тем фактом, что ковалентные связи внутри молекул являются очень прочными и гораздо более сильными, чем вандер-ваальсовы связи между молекулами. При этом следует отметить, что ковалентная связь между атомами углерода является одной из самых прочных в природе, что наделяет углеродные материалы уникальными механическими свойствами.

Аналогичные результаты наблюдаются и для остальных молекулярных кристаллов углеводородов, рассмотренных в данной работе. Анализ полученных результатов позволяет определить общие закономерности. Давление вызывает сближение плоскостей молекул и практически не оказывает влияния на структуру молекул. Давление 0-5 ГПа приводит к быстрому уменьшению объема кристалла, что вызвано сближением молекул и уменьшению объема пустот между ними. Последующее увеличение давления приводит к более медленному сжатию, так как расстояния между молекулами уже сократились, и в этом случае уже необходимо преодолевать межатомное отталкивание. Давление выше 50-60 ГПа вызывает такое сближение молекул, при котором они начинают сильно взаимодействовать, что приводит к их взаимной деформации, поэтому их форма уже не может считаться плоской. Давление, превышающее 100 ГПа, может вызвать димеризацию молекул, т.е. молекулы теряют индивидуальность, и можно сказать, что полученная система уже не будет представлять собой молекулярный кристалл. Другими словами,

межмолекулярные силы перестают играть какую-либо заметную роль, поэтому это выходит за рамки данного исследования.

Полученные результаты демонстрируют, что уменьшение объема кристалла сопровождается сближением молекул, но сами они при этом практически не деформируются. Таким образом, большой интерес представляет исследование поведения молекул внутри кристалла. Следовательно, необходимо установить, как они смещаются друг относительно друга. Для этой цели используются межмолекулярные углы θ и χ (Рисунок 4.3). Угол θ , который определяет угол между слоями молекул, его также называют в литературе «елочный» угол (herringbone angle), дает понимание о расположении молекул. Также для линейных углеводородов полезным оказывается и угол χ . На Рисунке 4.21 демонстрируется изменение углов θ и χ для антрацена и тетрацена под действием давления.

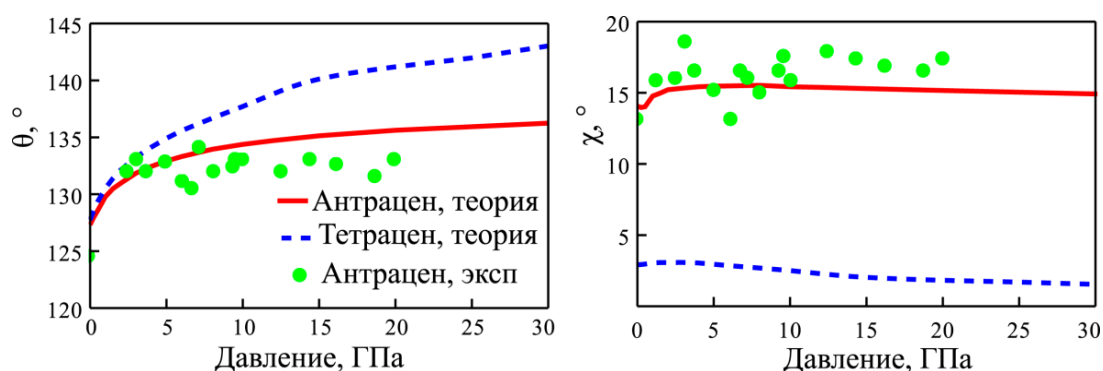


Рисунок 4.21 – Вычисленные зависимости влияние давления на межмолекулярные углы кристаллов антрацена и тетрацена. Представлены экспериментальные данные для кристалла антрацена [117]

Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими данными. Давление 30 ГПа приводит к увеличению угла θ на 9 и 15° для антрацена и тетрацена, соответственно. При этом угол χ практически не изменяется. Хорошо видно, что определение углов между молекулами на

основании экспериментальных данных представляет собой трудную задачу, что сопровождается некоторым разбросом в значениях углов (Рисунок 4.21). Это связано с трудностями при определении координат атомов для кристалла, находящегося под внешним давлением.

На Рисунке 4.22 показано влияние давления на ориентационные углы внутри кристалла пентацена. Данный кристалл имеет триклинную сингонию, как и тетрацен. Обращает внимание то, что поведение данных углов в данных кристаллах является схожим. Это большее значение угла θ , который в кристалле антрацена при давлении 30 ГПа меньше $\sim 136^\circ$, а для пентацена при 10 ГПа данный угол равен $\sim 139^\circ$. Таким образом, сингония кристалла оказывает влияние на расположение молекул внутри него. В случае низкой симметрии молекулы сильнее изменяют свое взаимное расположение внутри кристаллической ячейки.

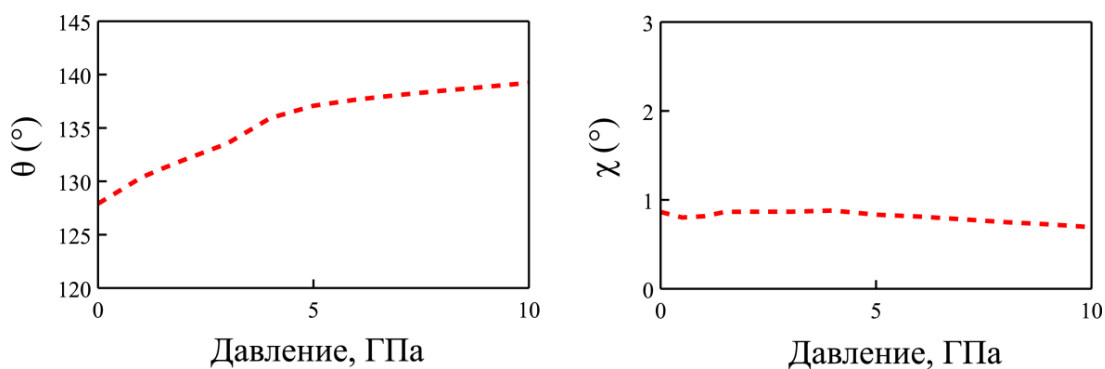


Рисунок 4.22 – Вычисленные зависимости влияние давления на ориентационные углы в кристалле пентацена

Наличие полиморфизма у перилена и коронена позволяет исследовать влияние давления на расположения молекул и сопоставить полученные результаты между собой. На Рисунке 4.23 представлены зависимости «елочного» угла для кристаллов перилена и коронена от давления. Особый

интерес представляет новая форма коронена, т.к. β -коронена и γ -коронена имеют $Z=2$, а также «елочную» структуру. При этом хорошо видно, что углы в различных фазах перилена и коронена ведут себя по-разному. В отсутствии давления «елочный» угол $\theta \sim 131^\circ$ и 95° , для β -коронена и γ -коронена, соответственно. Таким образом, разница составляет 34° , что подтверждает экспериментальные данные (35°) [46]. Давление приводит к уменьшению угла между молекулами, так, при 20 ГПа значение угла θ равно 129° и 80° , для β - и γ -коронена, соответственно. В случае β - и γ -перилена давление приводит к уменьшению угла с 70° до 59° и с 75° до 64° , соответственно. Таким образом, в случае перилена, давление приводит к схожему уменьшению угла θ . Сопоставление результатов демонстрирует, что в случае β -коронена давление почти не оказывает влияния на значение угла θ , который мало изменяется, а вызывает только сближение молекул.

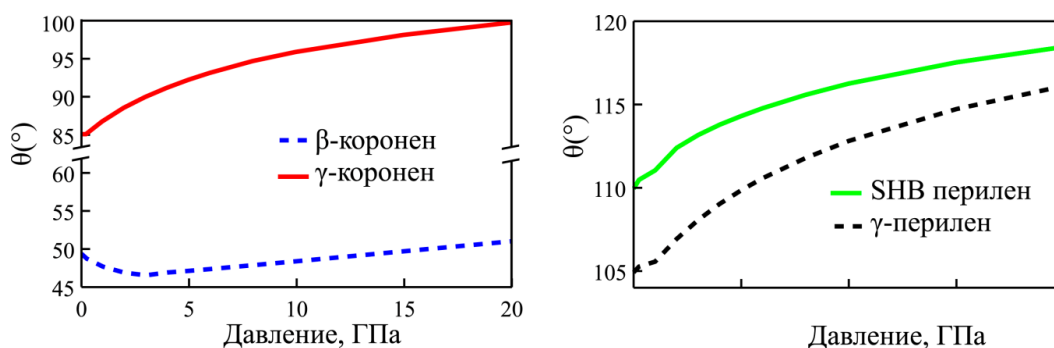


Рисунок 4.23 – Вычисленные зависимости влияния давления на ориентационные углы в кристаллах перилена и коронена

Изменения значений межмолекулярных углов демонстрируют, что молекулы в кристалле под влиянием давления не просто сближаются, но и поворачиваются вокруг своих осей. При этом характер вращения является различным для разных кристаллов и связан с сингонией кристалла и типом

укладки молекул. Вращение молекул связано с тем, что полученные конфигурации будут энергетически более выгодными, а значит и более стабильными, чем структуры, в которых слои молекул бы только сближались. Как было показано при исследовании димеров углеводов, взаимное расположение молекул играет большую роль в значениях энергии связи (Глава 3), а значит и в равновесной конфигурации кристалла.

4.5. Влияние давления на электронное строение кристаллов углеводов

Определение структурных данных кристаллов делает возможным исследование влияния давления на электронное строение кристаллов. В качестве характеристик электронного строения были выбраны зонные спектры и распределение электронной плотности. Это позволит определить взаимосвязь между структурой кристалла и его физико-химическими свойствами.

На Рисунке 4.24 представлена зонная структура кристаллического нафталина. В Таблице 4.19 даны обозначения и координаты точек высокой симметрии. Пунктирной линией обозначена вершина валентной зоны.

Таблица 4.19 – Обозначение точек высокой симметрии и их координаты в единицах векторов обратной решетки

Точка	Координаты	Точка	Координаты	Точка	Координаты
<i>Y</i>	(0.5, 0.0, 0.0)	<i>A</i>	(0.5, 0.5, 0.0)	<i>L</i>	(0, 0.5, 0.5)
<i>X</i>	(0.5, 0.0, 0.5)	Γ	(0.0, 0.0, 0.0)	<i>Z</i>	(0.0, 0.0, 0.5)
<i>D</i>	(0.5, 0.5, 0.5)	<i>B</i>	(0.0, 0.5, 0.0)	-	-

Значения ширин запрещенной зоны (E_{gap}) приведены в таблице 4.20. Экспериментальное значение $E_{\text{gap}} = 5.53 \pm 0.28$ эВ при нормальных условиях

[310]. Кон-шэмовское значение $E_{\text{gap}} = 3.07$ эВ (PBE). Значения, полученные в рамках приближения PBE, занижены по сравнению с экспериментом, что является известной проблемой для локального и градиентного приближения обменно-корреляционной энергии.

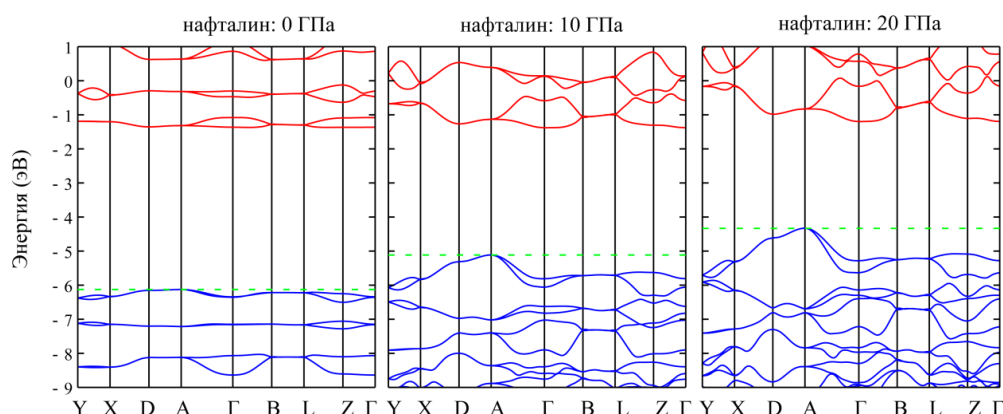


Рисунок 4.24 – Зонная структура $E(\mathbf{k})$ кристаллического нафталина при различном давлении. Вершина валентной зоны обозначена пунктирной линией

Ширина запрещенной зоны для кристалла нафталина, вычисленная в рамках гибридного функционала PBE0, равна 4.76 эВ (Таблица 4.20), что имеет хорошее согласие с экспериментальным значением 5.53 ± 0.28 эВ [310]. Дополнительно был выполнен расчет в рамках высокоточного метода квазичастиц G_0W_0 , и было установлено, что $E_{\text{gap}} = 5.24$ эВ. Данное значение имеет хорошее согласие с экспериментальными данными и значением, полученным в рамках PBE0.

Вершина валентной зоны реализуется в точке A, а минимальное значение зоны проводимости реализуется в точке Г. Таким образом, минимальный межзонный переход имеет непрямой характер. Верхняя валентная зона происходит из МО с симметрией a_{1u} и b_{3g} , а нижняя незанятая зона образована

из МО с симметрией b_{2g} и b_{1u} для нафталина и антрацена, соответственно. Верхние валентные орбитали отвечают за формирование химической связи. Четыре верхние МО в молекуле нафталина являются p -орбиталями атомов углерода. Следовательно, в кристалле молекулы взаимодействуют между собой путем перекрывания этих орбиталей.

Таблица 4.20 – Ширины запрещенной зоны (эВ) нафталина полученные с использованием различных приближений обменно-корреляционных энергий

Давление	PBE0	PBE	G_0W_0	Эксп.
0	4.76	3.07	5.24	5.53 ± 0.28 [310]
5	4.14	2.59	4.23	-
10	3.74	2.26	3.69	-
20	3.13	1.78	2.96	-

Рисунке 4.24 представлены зонные структуры нафталина при различных значениях гидростатического давления (10 и 20 ГПа). Данные давления соответствуют сжатию кристалла на 30% и 38%, соответственно. Давление приводит к увеличению дисперсии энергетических уровней и уменьшению ширины запрещенной зоны. Вычисленные значения ширины запрещенной зоны при 10 и 20 ГПа равны 3.74 и 3.13 эВ, соответственно. В Таблице 4.20 представлены значения, полученные и в рамках других приближений. Хорошо видно, что, хотя приближение PBE занижает ширину запрещенной зоны, оно корректно описывает рядовые закономерности. Значения ширин запрещенных зон, вычисленных в рамках метода квазичастиц и приближения PBE0, очень близки при 10 и 20 ГПа.

На Рисунках 4.25 и 4.26 представлены зонные спектры для кристаллов антрацена и тетрацена. Экспериментальные значения ширин запрещенной зоны для антрацена и тетрацена равны 3.97 ± 0.22 эВ и 2.90 ± 0.19 эВ [310]. Вычисленное значение ширины запрещенной зоны кристаллического антрацена равно 3.37 эВ, а тетрацена – 2.39 эВ. Энергетические зоны кристаллов имеют слабую дисперсию. Оба кристалла имеют непрямую запрещенную зону.

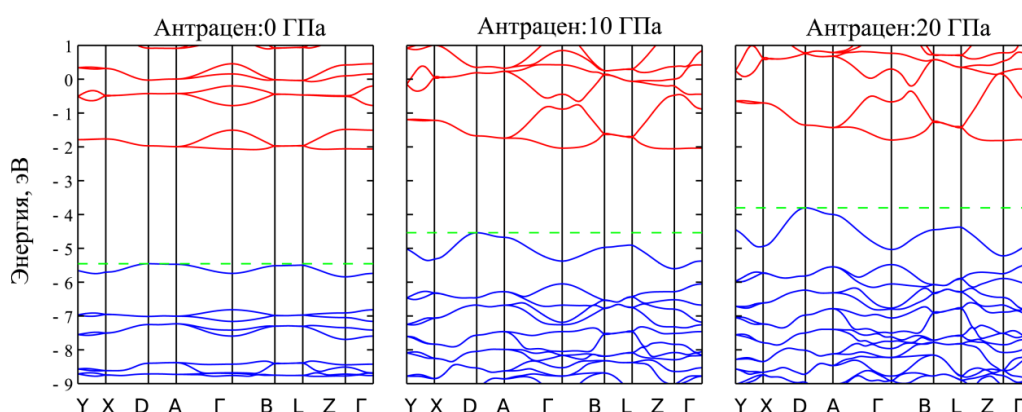


Рисунок 4.25 – Зонные спектры кристалла антрацена при различных давлениях

На Рисунке 4.26 показаны зонные спектры тетрацена при гидростатическом давлении 10 и 20 ГПа. Давление приводит к увеличению энергии электронов, что проявляется в смещении энергетических уровней вверх, а также к уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению дисперсии энергетических зон.

Рассчитанные значения ширин запрещенной зоны при 10, 20 и 30 ГПа приведены в Таблице 4.21. Давление приводит к сближению молекул и увеличению перекрывания их *p*-орбиталей, что проявляется в уменьшении энергетической щели.

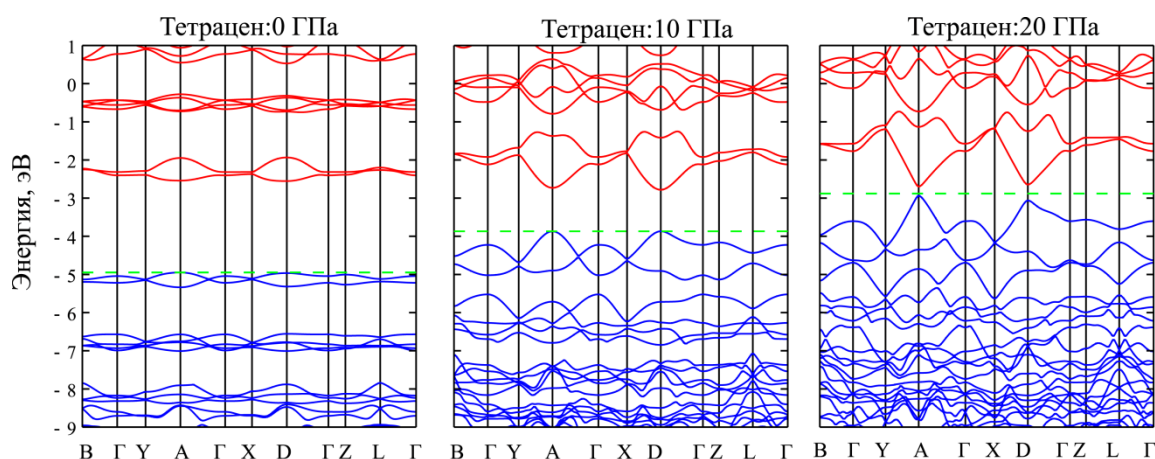


Рисунок 4.26 – Зонные спектры кристалла тетрацена при различных давлениях

Основной вклад в формирование верхних валентных зон и нижних свободных зон тетрацена вносят *p*-орбитали атомов C4 и C6. При этом атомы C4 также ответственны за образование этих зон в кристалле антрацена. В обоих случаях атомы углерода, не связанные с водородом, вносят незначительный вклад в формирование данных энергетических зон.

Таблица 4.21 – Вычисленные значения ширины запрещенной зоны (эВ) для антрацена, тетрацена и пентацена

Давление (ГПа)	0	10	20	30
Антрацен	3.37	2.48	1.99	1.62
Тетрацен	2.39	1.09	0.05	0.31
Пентацен	1.71	0.17	0.66	0.98

С ростом давления ширина запрещенной зоны в кристалле антрацена монотонно убывает (Рисунок 4.27). Это также относится и к кристаллу нафталина. Ширина запрещенной зоны в кристалле тетрацена вначале уменьшается при давлении 0-19 ГПа, а последующий рост давления приводит к

увеличению ширины запрещенной зоны (Рисунок 4.27). Результаты демонстрируют, что для тетрацена $E_{\text{gap}} \sim 0.03$ эВ и 0.004 эВ при 19 и 26 ГПа, соответственно. Таким образом, происходит переход от полупроводника к полупроводнику с нулевой запрещенной зоной (бесщелевой полупроводник). Полученный результат согласуется с известными литературными данными [123].

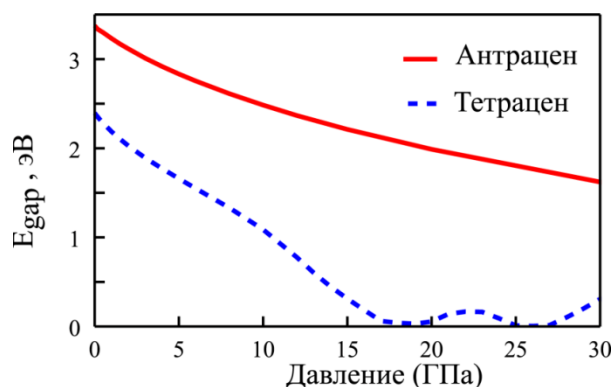


Рисунок 4.27 – Зависимость ширины запрещенной зоны (E_{gap}) для кристаллов антрацена и тетрацена от давления

Полученные данные показывают, что минимальные значения E_{gap} для кристаллического тетрацена наблюдаются в том случае, когда межмолекулярный угол θ , описывающий вращение молекулы, равен 141.0 и 142.2° . Данные значения угла θ не реализуются в случае кристаллического антрацена, для которого значение данного угла равно $\sim 135^\circ$ при 20 ГПа. Стоит отметить, что угол θ в отсутствии давления и при абсолютной температуре составляет ~ 127 и 128° для антрацена и тетрацена, соответственно. При увеличении давления в кристалле антрацена значение данного угла приближается к $\sim 136^\circ$, а в тетрацене оно монотонно увеличивается и составляет $\sim 143^\circ$ при 30 ГПа.

Особо следует остановиться на некоторых моментах, связанных с расчетом зонного спектра тетрацена. Так как цель данного исследования

состоит в том числе и в демонстрации возможностей современных методов компьютерного моделирования свойств молекулярных кристаллов, то необходимо отметить некоторые важные особенности, поскольку их игнорирование иногда может приводить к некорректным результатам.

При компьютерном моделировании свойств диэлектриков или полупроводников k -сетка играет важную роль, но часто нет необходимости в использовании большого количества k -точек в обратном пространстве. Это усиливается еще и тем фактом, что молекулярные кристаллы имеют большой объем, следовательно, первая зона Бриллюэна (обратное пространство) имеет малый размер. Высокое давление уменьшает объем кристаллической ячейки в реальном пространстве, что приводит к увеличению объема решетки в обратном пространстве. Это обязательно необходимо учитывать при исследованиях свойств кристаллов под действием высоких давлений (>100 ГПа). В случае металлов, густота k -точек в обратном пространстве должна быть высокой, т.к. это играет большую роль в точности расчетов электронных свойств, в частности, поверхности Ферми. Например, густая сетка k -точек используется в случае исследования структурных и электронных свойств ван-дер-ваальсовых гетероструктур [302–304]. При этом может использоваться, например, сетка $15 \times 15 \times 1$, т.е. сетка, плотная вдоль поверхности, но разряженная в пространстве между слоями гетероструктуры. В случае кристалла тетрацена и пентацена ширина запрещенной зоны невелика, а давление приводит к ее уменьшению. При этом в случае тетрацена наблюдается переход к бесщелевому полупроводнику. Таким образом, густота сетки достаточная тогда, когда он был полупроводником, уже оказывается недостаточной, когда происходит переход к бесщелевому полупроводнику. По этой причине для тетрацена используется более плотная сетка в обратном пространстве, чем для нафталина, несмотря на то, что объем элементарной

ячейки тетрацена больше. Если использовать негустую сетку, то зависимость $E_{\text{gap}}(P)$ согласуется с результатами работы [123], опираясь на которые, делаем вывод о фазовом переходе кристалла тетрацена. Зависимость $E_{\text{gap}}(P)$, полученная с использованием сетки $3 \times 4 \times 3$ (рисунок 4.27), демонстрирует отсутствие изломов и монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны. Аналогичные результаты, а именно изломы, могут наблюдаться для зависимостей параметров решетки от давления, что также может быть ошибочно принято за фазовые переходы. Таким образом, при исследовании свойств молекулярных кристаллов под давлением необходимо отслеживать их электронные свойства, даже если интерес представляют только структурные данные.

На Рисунке 4.28 представлен зонный спектр пентацена при отсутствии давления и при гидростатическом давлении, равном 10 ГПа.

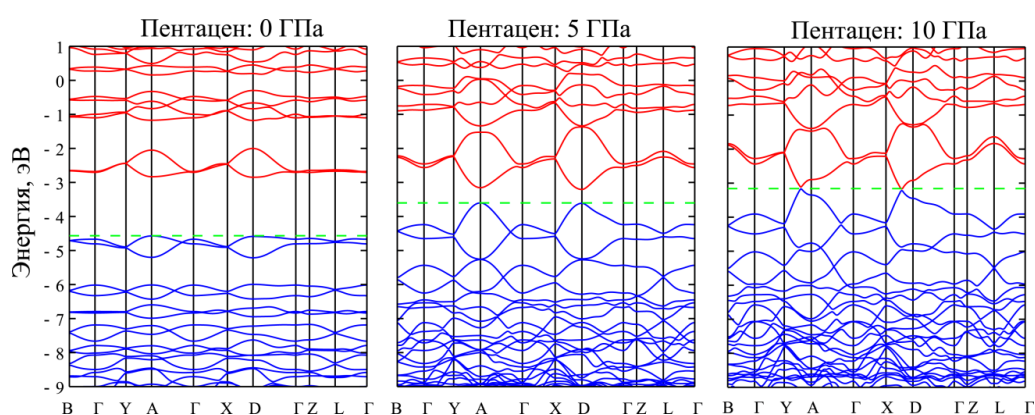


Рисунок 4.28 – Зонная структура $E(k)$ кристаллического пентацена при различном давлении. Вершина валентной зоны обозначена пунктирной линией

В отсутствии давления ширина запрещенной зоны равна 1.72 эВ. Также выполнен расчет в рамках метода квазичастиц и получено значение 2.03 эВ. Значения ширин запрещенной зоны, полученные в рамках других приближений, приведены в Таблице 4.22. Вершина валентной и дно

свободной зоны реализуются в точке L, и минимальный межзонный переход имеет прямой характер. На Рисунке 4.29 демонстрируется зависимость ширины запрещенной зоны пентацена от давления. При давлении ~ 7 ГПа наблюдается превращение пентацена в бесщелевой полупроводник. Данное поведение ширины запрещенной зоны подтверждается как экспериментальными [311], так и теоретическими данными [123]. При давлении 10 ГПа ширина запрещенной зоны равна 1.05 эВ (G_0W_0).

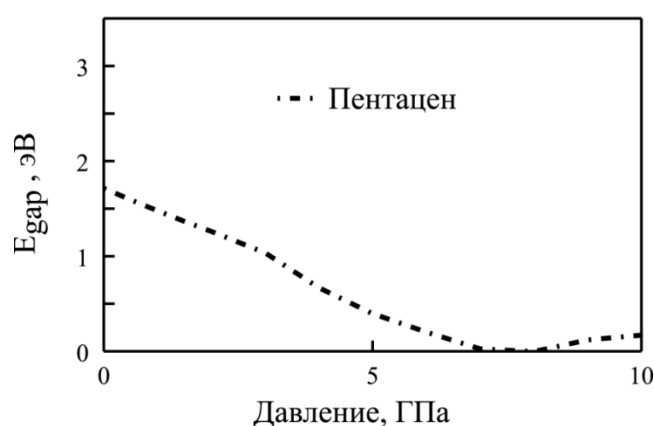


Рисунок 4.29 – Зависимость ширины запрещенной зоны (E_{gap}) для кристалла пентацена от давления

Таким образом, можно сделать некоторые выводы для зонных спектров кристаллов линейных углеводородов. Слабая дисперсия, даже верхних валентных зон, является характерной особенностью данных молекулярных кристаллов. Влияние внешнего давления приводит к тому, что ширина запрещенной зоны уменьшается, а также увеличивает дисперсию энергетических зон. При этом особенно сильно расщепляются нижние незанятые зоны.

Таблица 4.22 – Энергетическая щель (эВ) кристаллического пентацена полученная с использованием различных обменно-корреляционных функционалов

G_0W_0	PBE	PBE0	PBE [123]	HSE03 [123]	PBE0 [123]
2.03	0.54	1.72	0.858	1.431	2.031

Обратимся теперь к зонным спектрам кристаллов перилена и коронена. Вначале рассмотрим их свойства в отсутствии давления, а затем исследуем, как проявляется полиморфизм для перилена и коронена в электронном строении. Коронен содержит шесть углеродных колец, а перилен – пять. В данном случае, углеродные кольца не образуют линию, поэтому представляет интерес то, как это проявится в зонном спектре и распределениях электронной плотности по сравнению с пентаценом, который также содержит пять углеродных колец.

Зонный спектр кристаллического перилена, полученный в рамках PBE, представлен на Рисунке 4.30. Расчет в рамках PBE0 предсказывает значение $E_{\text{gap}} = 2.64$ эВ, при этом вершина валентной зоны реализуется в точке В, а дно зоны проводимости – в точке Г. Таким образом, минимальный межзонный переход имеет непрямой характер. Энергетические зоны группируются в связки зон, которые разделены запрещенными интервалами энергий.

Сопоставляя значения энергий в зонном спектре и для молекулярных орбиталей, можем установить природу полос. Верхние заполненные и нижние незанятые молекулярные орбитали π -электронов не вырождаются. Четыре верхние валентные зоны происходят из молекулярных орбиталей с симметрией a_u . Дисперсия указанных валентных зон равна ~ 0.2 эВ. Таким образом, анализ молекулярных орбиталей показывает, что каждая группа

состоит из четырех энергетических зон, происходящих из p -орбиталей атомов углерода. Это относится и к четырем нижним группам незанятых зон кристалла.

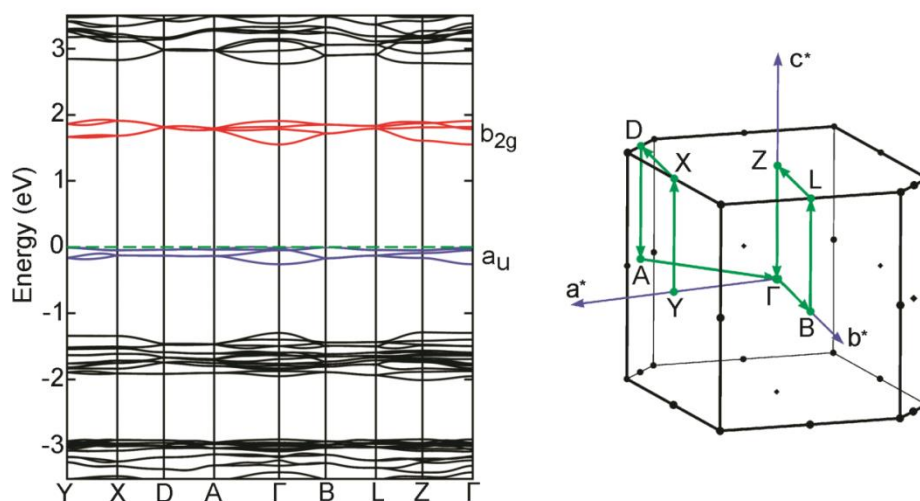


Рисунок 4.30 – Зонная структура $E(\mathbf{k})$ кристаллического перилена, вычисленная в рамках РВЕ, а также неприводимая часть зоны Бриллюэна. За точку отсчета выбрана вершина валентной зоны (пунктирная линия)

Молекула перилена, как и пентацена, состоит из 5 углеродных колец. Тем не менее кристалл перилена имеет моноклинную сингонию, а пентацена – триклинную. Энергетическая щель для пентацена равна 1.72 эВ, а в перилене – 2.64 эВ. Таким образом, форма молекулы, а не только число углеродных колец, оказывает влияние на запрещенный интервал энергий.

Зонный спектр кристаллического коронена представлен на Рисунке 4.31. Расчет в рамках РВЕ дает значение $E_{\text{gap}} = 2.51$ эВ. Расчет в рамках гибридного функционала предсказывает значение $E_{\text{gap}} = 3.69$ эВ. Экспериментальное значение, полученное при помощи спектроскопии характеристических потерь

энергии электронами, равно 2.8 эВ [312]. Значение, полученное в результате исследования спектров излучения флуоресценции, равно 2.91 эВ [313]. При этом оптическая ширина запрещенной зоны из-за возникновения экситонных уровней [314, 315] будет меньше, чем ширина запрещенной зоны, полученной в рамках приближений теории функционала плотности, которая соответствует экспериментальному значению, полученному с использованием обратной фотоэмиссионной спектроскопии.

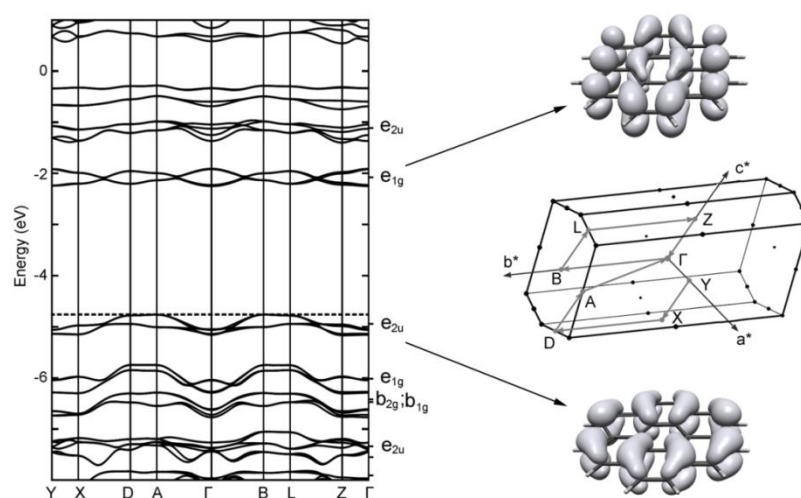


Рисунок 4.31 – Зонная структура $E(\mathbf{k})$ кристаллического коронена, вычисленная в рамках PBE, а также неприводимая часть зоны Бриллюэна

Вершина валентной зоны реализуется в точке В, а дно зоны проводимости – в точке Г. Таким образом, минимальный межзонный переход имеет непрямой характер. Энергетические зоны группируются в связки зон, которые разделены запрещенными интервалами энергий.

Для молекулы коронена разница между верхней занятой молекулярной орбиталью (НОМО) и нижней незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) равна 2.87 эВ. Для молекулы коронена вычисления в рамках теории функционала плотности с использованием метода сильной связи

предсказывают значение НОМО-LUMO, равное 3.0 эВ [316]. При сравнении зонной структуры и энергий молекулярных орбиталей можно установить характер полос. Две верхние заполненные и нижние незанятые π -электронные молекулярные орбитали имеют двукратное вырождение. Положение этих орбиталей по шкале энергий показано на Рисунке 4.31.

Из-за высокой симметрии изолированной молекулы уровни энергии молекулярных орбиталей часто являются двукратно вырожденными, но из-за взаимодействия молекул в кристалле вырождение снимается, так как молекулы в кристалле имеют C_{2h} симметрию, а не D_{6h} . Четыре верхние полосы валентных зон (~ -5 эВ) происходят из двукратно вырожденных молекулярных орбиталей e_{2u} , которые практически не разделились. Вырождение сохраняется в точках с высокой симметрией из первой зоны Бриллюэна. Анализ для молекулярных орбиталей демонстрирует, что каждая группа состоит из четырех энергетических зон, происходящих из p -орбиталей атомов углерода. То же самое можно сказать и о четырех нижних группах незанятых полос.

На Рисунке 4.32 представлены зонные спектры кристалла пирена при различных значениях давления. Вычисленное значение ширины запрещенной зоны равно 3.46 эВ. Энергетические зоны кристаллического пирена имеют слабую дисперсию. Вершина валентной зоны и дно зоны проводимости реализуются в точках Z и Г, соответственно.

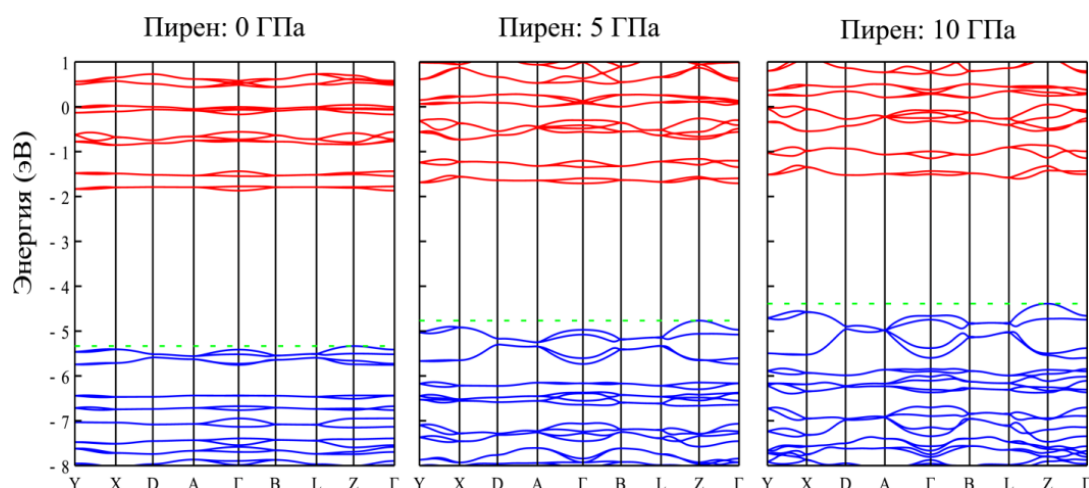


Рисунок 4.32 – Зонные спектры для кристалла пирена

Таким образом, кристаллический пирен имеет непрямую запрещенную зону. Как известно, точки зоны Бриллюэна (обратное пространство) соответствуют плоскостям в прямом пространстве. Таким образом, точка Z соответствует плоскости *ab*. Давление приводит к увеличению дисперсии энергетической зоны и уменьшению энергетической щели. Также давление приводит к снятию вырождения. Энергетическая щель составляет 3.06 и 2.98 эВ при 5 и 10 ГПа, соответственно. Давление 10 ГПа приводит к тому, что дно зоны проводимости реализуется в точке L.

Энергетические зоны (Рисунок 4.33) для кристаллов перилена и коронена, как и для линейных углеводородов, имеют слабую дисперсию. Все кристаллы имеют непрямую запрещенную зону. Рассчитанные значения ширин запрещенных зон для полиморфных форм перилена и коронена при различных давлениях приведены в Таблице 4.23.

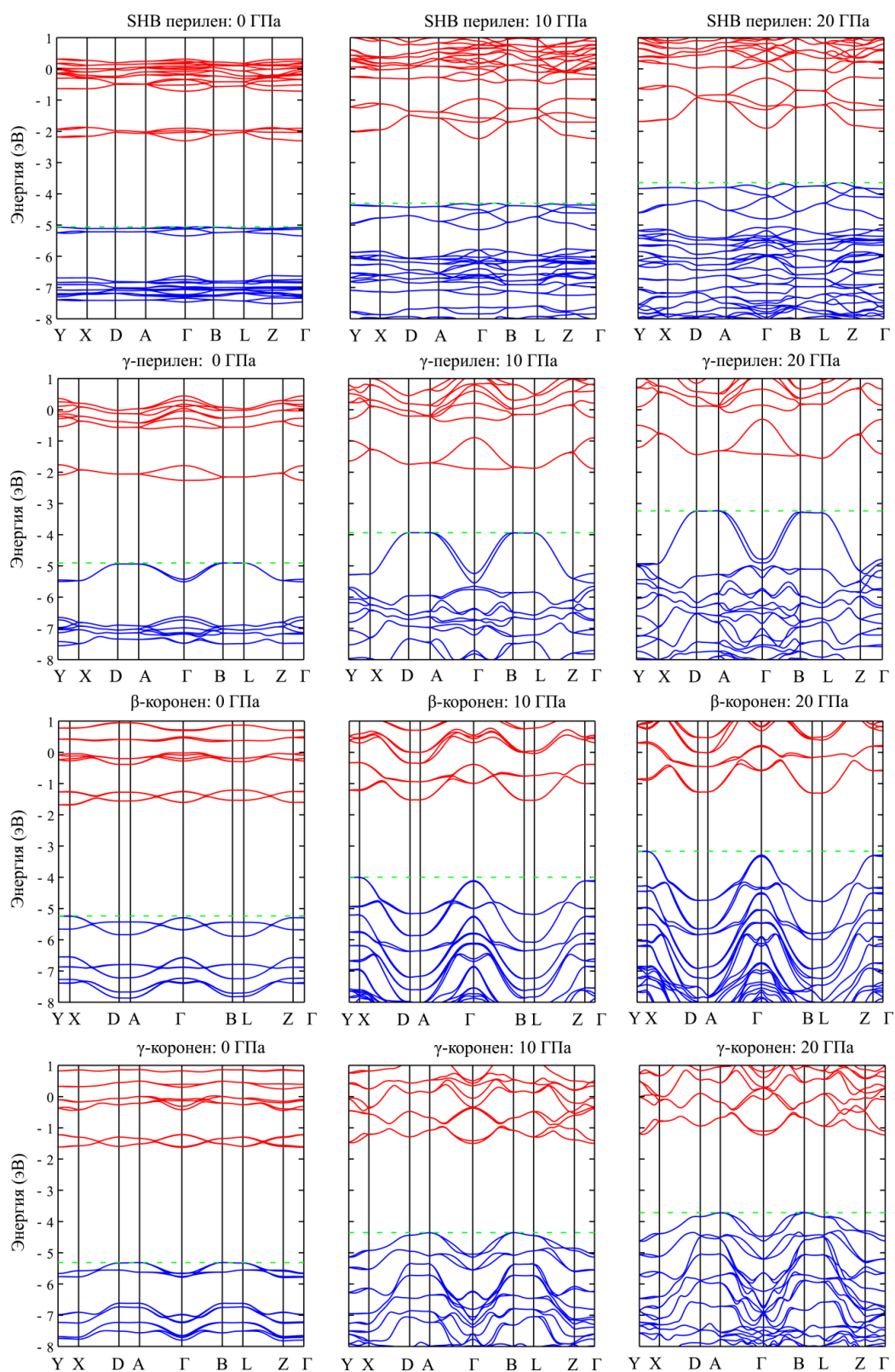


Рисунок 4.33 – Зонные спектры кристаллов перилена и коронена

Таблица 4.23 Ширины запрещенных зон для кристаллов перилена и коронена (эВ)

Давление (ГПа)	0	10	20
γ -перилен	2.64	2.03	1.68
SHB перилен	2.75	2.07	1.74
β -коронен	3.55	2.47	1.86
γ -коронен	3.69	2.85	2.47

Элементарная ячейка димерной формы перилена содержит четыре молекулы ($Z = 4$), а ячейка γ -перилена содержит две молекулы ($Z = 2$). Таким образом, они имеют разное количество валентных электронов, а значит, и заполненных энергетических зон. Обе формы перилена имеют одинаковые значения энергий для вершин валентных зон и дна зон проводимости. То же самое наблюдается и для коронена. Давление влияет на зонные спектры, что приводит к уширению энергетических уровней. Зонные спектры для γ -форм коронена и перилена схожи. Пики наблюдаются в направлениях D-A и B-L, в то время как в точке Г наблюдается локальный минимум. Из-за давления дисперсия энергетических зон увеличивается. В целом, это характерные спектры углеводородных полос, которые можно наблюдать и в линейных углеводородах. Для β -коронена наблюдается иная картина. Вершина валентной зоны находится в точке Г. Давление также приводит к увеличению дисперсии энергетических зон. Точки зоны Бриллюэна (обратное пространство) соответствуют плоскостям в прямом пространстве. Во всех случаях для исследуемых кристаллов ось b (особенная ось для моноклинной пространственной группы) является самой короткой осью, вдоль которой расположены молекулы. Таким образом, точка Y соответствует плоскости ab , а

точка X соответствует плоскости ac . Следовательно, при переходе от γ -коронена к β -коронену угол «елочки» увеличивается и приводит к уменьшению энергии электронов в одной плоскости, но к увеличению в другой плоскости, и наоборот. Получается, зонные спектры двух одинаковых форм кристаллов коронена и перилена (γ -формы) похожи больше, чем спектры двух разных форм коронена. Таким образом, укладка молекул играет важную роль не только в структурных свойствах, но и в электронном строении кристаллов.

Таким образом, в отсутствии давления зонные спектры молекулярных кристаллов углеводородов имеют слабую дисперсию даже верхних валентных зон. Однако внешнее давление приводит не только к увеличению энергии электронов, что проявляется в смещении энергетических уровней вверх, но и к увеличению их дисперсии. Особенно сильно расщепляются нижние незанятые зоны. При этом наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны. В случае кристаллов тетрацена и пентацена, наблюдается превращение полупроводника в бесщелевой полупроводник под действием давления.

Распределение электронной плотности позволяет исследовать химическую связь в молекуле или кристалле. Также полезными являются интегральные характеристики, к которым относятся атомные заселенности, заряды атомов и топологические характеристики электронной плотности.

Рассмотрим вначале кристаллы нафталина и антрацена. На Рисунке 4.34 изображены карты полной и деформационной электронной плотности в плоскости молекулы. Распределение деформационной плотности получено вычитанием из кристаллической электронной плотности суммы атомных электронных плотностей

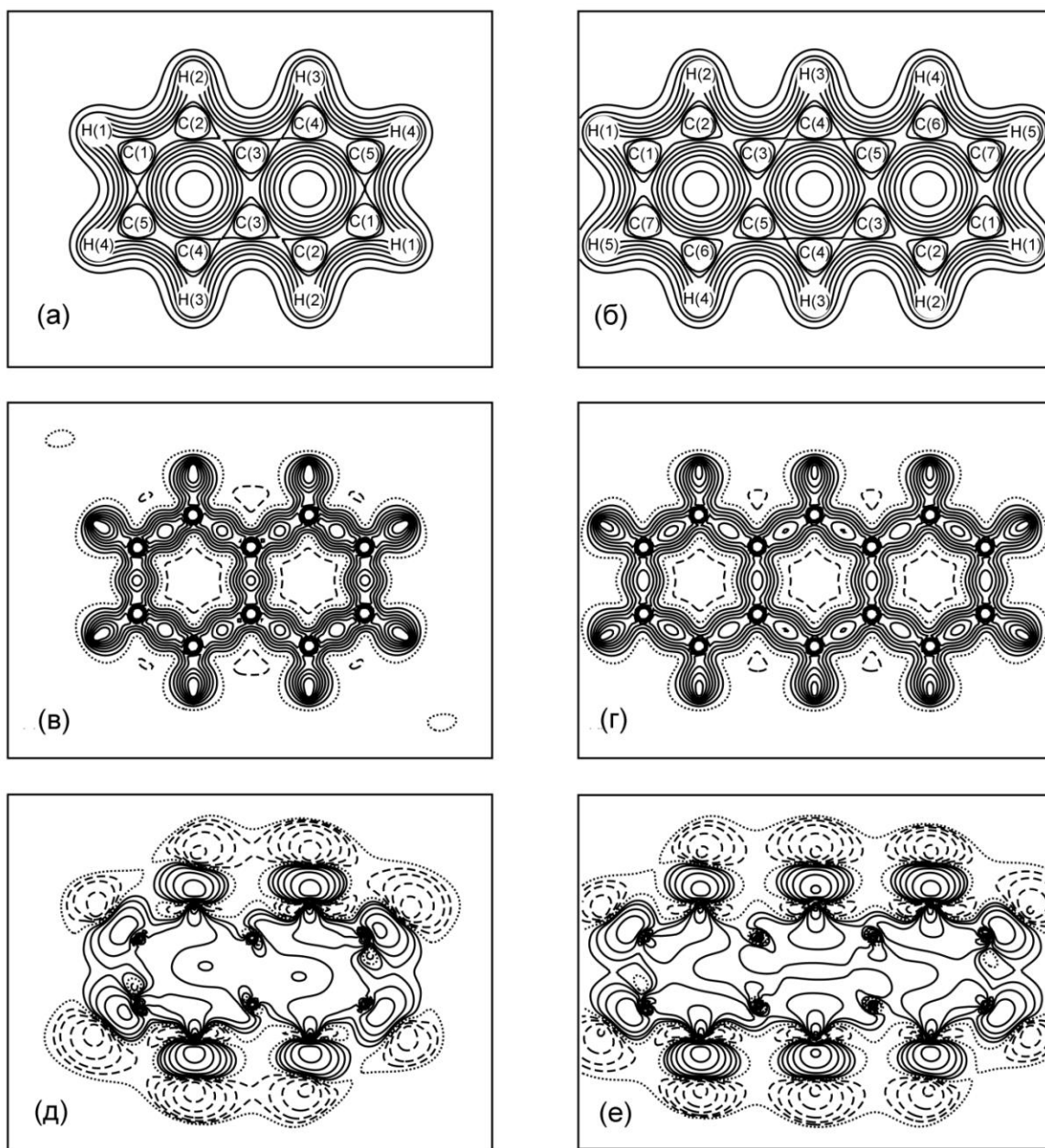


Рисунок 4.34 – Карты электронной плотности для нафталина (слева) и антрацена (справа) в плоскости молекулы. Карты полной электронной плотности (а, б). Карты деформационной электронной плотности (в, г). Разностные (кристалл минус суперпозиция молекул) карты электронной плотности (д, е) (в логарифмическом масштабе)

В силу определения деформационная плотность показывает, как изменится (деформируется) электронная плотность при образовании кристалла из атомов. Отрицательные значения показывают области вытекания заряда, а положительные – натекания. Положительные значения обозначены сплошными линиями, отрицательные — пунктирными, а нулевой контур – точками. Линии изоплотности разделены значением, равным $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Распределение полной и деформационной плотности имеет хорошую переносимость (трансферабельность) от одного соединения к другому. Это также наблюдается для тетрацена и пентацена, поэтому они здесь не приводятся. Распределение деформационной плотности типично для sp^2 -гибридизации. Максимумы электронной плотности между атомами углерода растягиваются перпендикулярно линиям связи С-С. Негибридизированные p -орбитали перпендикулярны плоскости молекулы и ответственны за так называемую π -укладку (π -stacking). Как и для молекулы бензола, каждый атом углерода имеет одну делокализованную p -орбиталь, расположенную перпендикулярно плоскости молекулы линейного углеводорода. Таким образом, в бензольном кольце один из электронов атома углерода является делокализованным. Совокупность данных орбиталей из-за перекрывания приводит к появлению колец токов над и под бензольным кольцом. Данные токи вызывают появление магнитного поля, что фиксируется в эксперименте.

При образовании химической связи внутри молекул заряд аккумулируется на линии связей С-С, а также в антисвязывающие области С-Н. Исследование трехмерного распределения деформационной плотности позволило установить, что заряд уходит из π -областей атомов углерода, которые расположены перпендикулярно плоскости рисунка. Также при образовании молекулы заряд уходит из областей атомов углерода, которые формируют центр ароматических колец (Рисунок 4.34).

Так как геометрические параметры молекулы изменяются мало, то становится возможным вычислить разность электронных плотностей для кристалла и изолированных молекул, т.е. определить изменения, вызванные межмолекулярным взаимодействием. На Рисунке 4.34 показаны карты разностной плотности для нафталина и антрацена. Как и в случае деформационной плотности, наблюдается переносимость результатов от нафталина к антрацену. Данный подход позволил установить, что при конденсации молекул происходит натекание заряда из областей атомов водорода и π -областей атомов углерода на линию связи C-C и C-H, а также в центр ароматических колец, что представлено на Рисунке 4.34. Это согласуется с результатами для димеров. Таким образом, межмолекулярное взаимодействие сближает молекулы, что сопровождается натеканием заряда между ними, чтобы скомпенсировать их отталкивание. Так как расстояния между ними достаточно большие, следовательно, отталкивание мало, и перераспределение заряда невелико.

На Рисунке 4.35 изображены карты полных и деформационных электронных плотностей для кристалла нафталина в плоскости молекулы при различных давлениях. Хорошо видно, что давление приводит к уменьшению расстояния между молекулами, однако образования общих контуров не наблюдается. Таким образом, давление оказывает слабое влияние на распределения полной и деформационной плотности. Это относится и к другим кристаллам углеводородов. Тем не менее, т.к. объем кристалла уменьшается, а количество электронов остается постоянным, это приводит к росту плотности заряда между молекулами. Таким образом, даже при высоком давлении молекулы сохраняют свою индивидуальность, и димеризация не наблюдается.

Давление приводит к сближению молекул, что сопровождается перекрыванием делокализованных p -орбиталей соседних молекул. Это

сопровождается отталкиванием молекул, что проявляется на микроуровне как вращение и смещение молекул друг относительно друга.

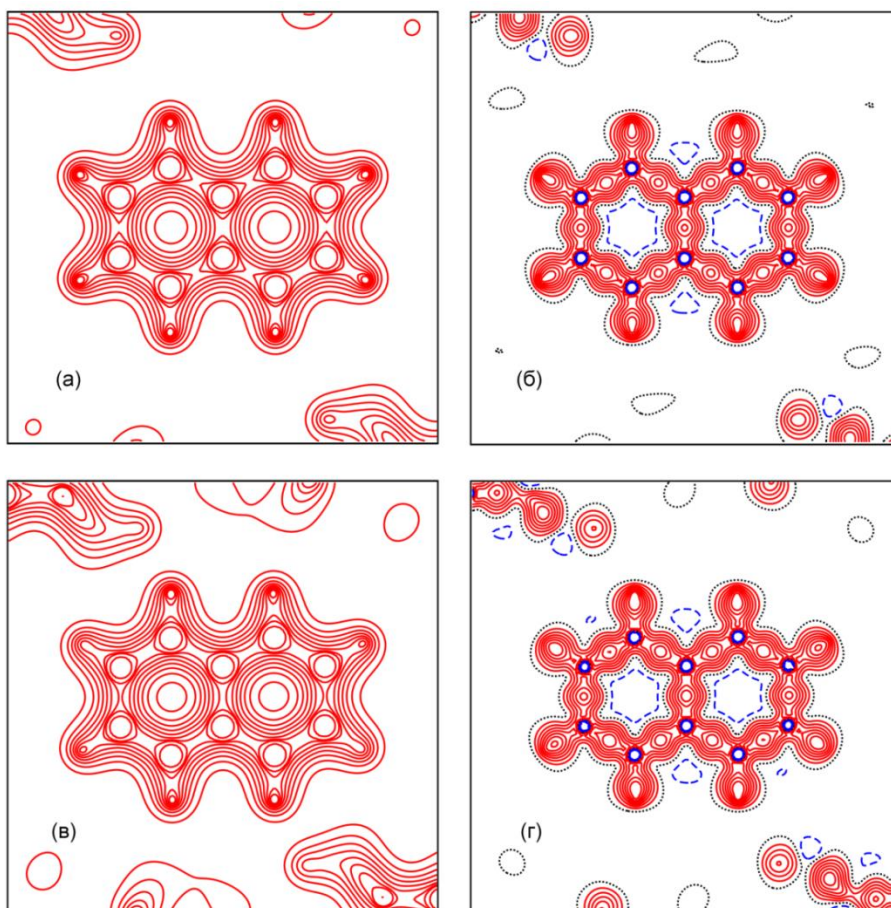


Рисунок 4.35 – Карта электронной плотности кристаллического нафталина в отсутствии давления (а) и гидростатическом давлении 20 ГПа (в) (в логарифмическом масштабе). Карта деформационной электронной плотности в отсутствии давления (б) и гидростатическом давлении 20 ГПа (г). Интервал между изолиниями равен $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

В свою очередь, если бы молекулы только сближались, то это вызвало бы сильное перекрытие орбиталей, которое сопровождалось бы быстрым уменьшением ширины запрещенной зоны. Данный факт демонстрировался при уменьшении расстояния в димерах бензола. Также отталкивание проявляется и

на макроуровне в виде уменьшения скорости сжатия кристаллов при давлении больше 5 ГПа.

Анализ заселенностей, выполненный по схеме Малликена, позволил определить заряды атомов в изолированной молекуле (Таблица 4.24) и кристалле (Таблица 4.25). Хотя они не имеют четкого физического смысла, они позволяют установить изменение заряда атома при переходе от изолированной молекулы к кристаллу. Атомы, которые были эквивалентными в изолированной молекуле, имеют в кристалле близкие заряды. При образовании кристалла два атома C3 в нафталине имеют почти нулевой заряд, а заселенность остальных атомов углерода увеличилась по сравнению с изолированной молекулой. Изменение зарядов, вызванное конденсацией молекул, незначительно. При образовании кристалла из свободных молекул происходит перераспределение заряда, что проявляется в изменении зарядовых состояний атомов.

Таблица 4.24 – Атомные заряды в изолированной молекуле нафталина, вычисленные по схеме Малликена, $|e|$

C(1)	C(2)	C(3)	H(1)	H(2)
-0.134	-0.148	0.058	0.128	0.125

Также были исследовано поведение атомных зарядов и для других кристаллов углеводородов [254, 266, 267, 317–321] в зависимости от внешнего давления. Анализ зарядов для молекулярных кристаллов углеводородов, полученных по схеме Малликена, показывает, что атомные заряды в изолированной молекуле и соответствующем кристалле практически не отличаются друг от друга. Некоторые атомы углерода, например, в кристалле антрацена – это атомы C3 и C5, имеют положительный заряд, что связано с тем фактом, что они имеют связи только

с атомами углерода. Установлено, что значения атомных зарядов практически не изменяются под давлением, что свидетельствует о том, что молекулы сохраняют свою индивидуальность в кристалле. Таким образом, давление оказывает заметное влияние на энергетические зоны, что вызвано сближением молекул, но сами молекулы при этом практически не деформируются.

Таблица 4.25 – Атомные заряды в кристалле нафталина для различных давлений, вычисленные по схеме Малликена, $|e|$

	Давление, ГПа		
	0	10	20
C(1)	-0.192	-0.203	-0.208
C(2)	-0.160	-0.156	-0.152
C(3)	-0.013	-0.026	-0.035
C(4)	-0.159	-0.161	-0.162
C(5)	-0.184	-0.213	-0.225
H(1)	0.179	0.190	0.192
H(2)	0.172	0.179	0.177
H(3)	0.187	0.209	0.220
H(4)	0.170	0.181	0.191

Рассмотрим теперь кристаллы пирена, перилена и коронена. Так как результаты имеют высокую переносимость, то исследуем распределение и перераспределение электронной плотности для данных кристаллов на примере коронена. Распределение полных и деформационных электронных плотностей

(разность полной и суперпозиции атомных электронных плотностей) для кристалла коронена в плоскости молекулы представлено на Рисунке 4.36

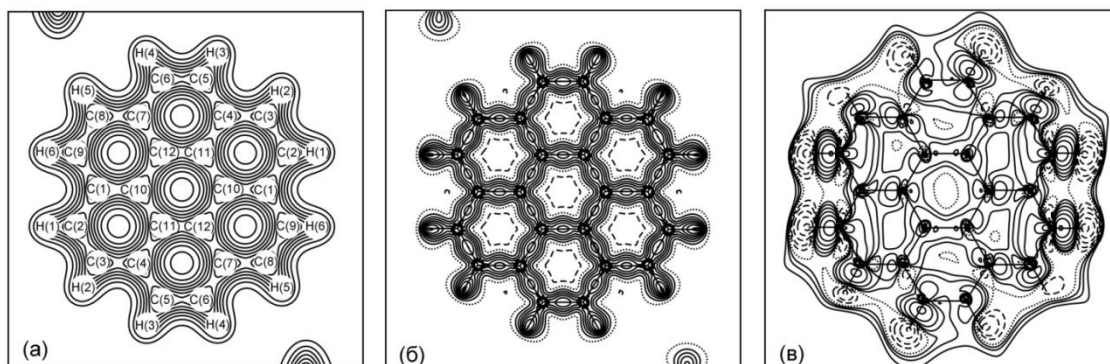


Рисунок 4.36 – Карты электронной плотности для коронена в плоскости молекулы. Карты полной (а) и деформационной электронной плотности (б). Разностные карты электронной плотности (в) (в логарифмическом масштабе)

Положительные значения отмечены сплошной линией, отрицательные – пунктирной линией, а нулевой контур – точечной линией. Интервал между изолиниями равен $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Установлено, что при образовании химической связи в молекуле аккумуляирование заряда происходит как на линию связи С-С, так и в антисвязывающие области С-Н. Распределение деформационной плотности характерно для sp^2 -гибридизации. Пики электронной плотности между атомами углерода растянуты перпендикулярно линиям связи С-С. Негибридизованные p -орбитали перпендикулярны плоскости молекулы и ответственны за π -укладку. Данные орбитали являются причиной, по которой используются экспериментальные значения радиуса Ван-дер-Ваальса для атома углерода. Эти радиусы отделяют пространство, где велики обменные эффекты, от пространства, где допустимо мультипольное разложение дисперсионной энергии. Различные значения радиусов должны использоваться для разных типов гибридизации атома углерода. Экспериментальные значения радиусов Ван-дер-Ваальса лучше соответствуют гибридизации sp^2 . Изучение

трехмерного распределения деформационной плотности позволило установить, что происходит утечка заряда из π -областей атомов углерода, расположенных перпендикулярно плоскости рисунка. Когда молекула формируется, утечка заряда также происходит из центра ароматических колец (рисунок 4.36). Сравнение с полными и деформационными электронными плотностями для нафталина и антрацена (рисунок 4.34) показывает, что при изменении числа ароматических колец формирование химической связи не изменяется. Таким образом, наблюдается перенос деформационных электронных плотностей от одного соединения к другому, что подтверждается экспериментальными данными [322].

Поскольку геометрические параметры молекулы коронена почти не изменяются, то, как и в случае линейных углеводородов, становится возможным вычислить разность между распределением электронной плотности в кристалле и молекуле, т.е. определить изменения, вызванные межмолекулярным взаимодействием. Данный подход демонстрирует, что при конденсации молекул и образовании кристалла происходит вытекание заряда из областей атомов водорода и π -областей атомов углерода к линиям связи C-C и C-H, что представлено на рисунке рисунок 4.36. Хорошо видно, что межмолекулярное взаимодействие практически не вызывает перераспределения заряда в центре молекулы. Таким образом, наблюдается переносимость результатов, полученных для разностной плотности между линейными и полициклическими углеводородами. Это связано с тем, что основной вклад вносят слабые межмолекулярные силы, а бензольное кольцо играет заметную роль в данных соединениях.

Продemonстрируем на примере разных форм кристаллов перилена и коронена, как изменяются значения зарядовой плотности между молекулами в кристалле углеводородов (Рисунок 4.37). Видно, что вдали от молекул значения

электронной плотности очень малы. Тем не менее слабые силы Ван-дер-Ваальса приводят к натеканию заряда в пространство между молекулами, хотя величина очень мала, но она способствует притяжению молекул друг к другу.

Исследование распределения электронной плотности позволяет понять, как формируются молекулярные комплексы и кристаллы. Несмотря на то, что гибридное приближение DFT не учитывает дисперсионное взаимодействие, оно предсказывает корректное распределение электронной плотности между молекулами [323]. На Рисунке 4.37 представлены изменения значений электронной плотности вдоль линий С-С соседних молекул ПАУ.

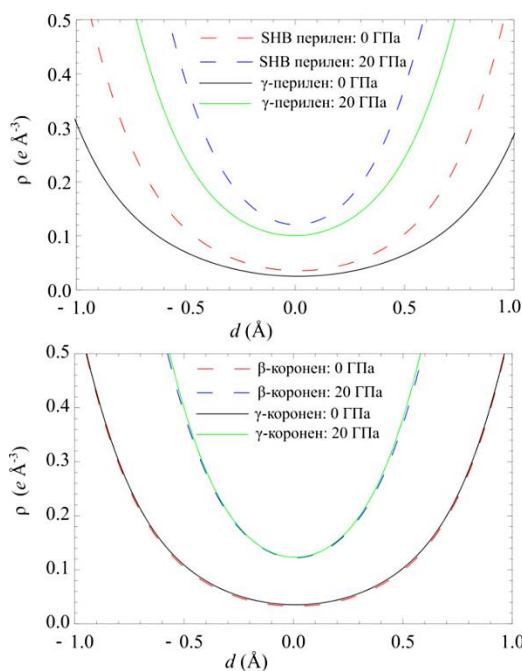


Рисунок 4.37 – Зависимость значения электронной плотности от расстояния между соседними молекулами SHB перилена (C8-C10), γ - перилена (C8-C10), β -коронена (C10-C10) и γ -коронена (C11-C12). За точку отсчета выбраны центры линий связи

Важную роль в электронном строении кристаллов углеводов играет перекрывание *p*-орбиталей соседних молекул (π -стэкинг). Данное взаимодействие приводит к тому, что кристаллические ячейки углеводов имеют низкую симметрию (моноклинную и триклинную). Внутри молекул значения электронной плотности на линии С-С больше 2 eA^3 , а между соседними молекулами значения электронной плотности на порядок меньше. Давление сокращает расстояние между молекулами, что приводит к росту значений электронной плотности, хотя они по-прежнему малы. Таким образом, слабость межмолекулярного взаимодействия проявляется в распределении электронной плотности между молекулами.

Таким образом, даже высокое давление 20 ГПа вызывает небольшие изменения в распределениях полной и деформационной электронной плотности, атомных зарядах и расстояниях между атомами внутри молекул. Следовательно, анализ распределения и перераспределения электронной плотности демонстрирует, что гидростатическое давление приводит к тому, что молекулы сближаются, но их структура остается практически неизменной. Все это демонстрирует, что конденсация молекул и воздействие давления практически не оказывают влияния на структуру молекул. Тем не менее сближение молекул приводит к усилению перекрывания их атомных орбиталей. Это вызывает взаимодействие между молекулами, что проявляется в зонном спектре и распределении электронной плотности. Несмотря на слабость данного взаимодействия, оно играет ключевую роль в физико-химических свойствах молекулярных кристаллов.

Перейдем к исследованию топологических особенностей электронной плотности. Рассмотрим их на примере молекулы и кристалла пирена. Все полученные результаты относятся ко всем рассмотренным углеводородам. На Рисунке 4.38 представлено распределение лапласиана электронной плотности

для изолированной молекулы пирена. Изолированная молекула плоская. Данное распределение лапласиана является характерным для sp^2 -гибридизации атомов углерода [202]. Значения лапласиана отрицательны в области ядер, центра бензольных колец и положительны между атомами. Таким образом, электронная плотность накапливается на линиях связи С-С и С-Н.

На Рисунке 4.38 представлены молекулярные графы, полученные в рамках квантовой теории атомов в молекулах [202]. Хорошо видны критические седловые точки (3, -1) на линиях связи С-С и С-Н, которые показывают образование связей между атомами. Это также относится к молекуле в кристалле.

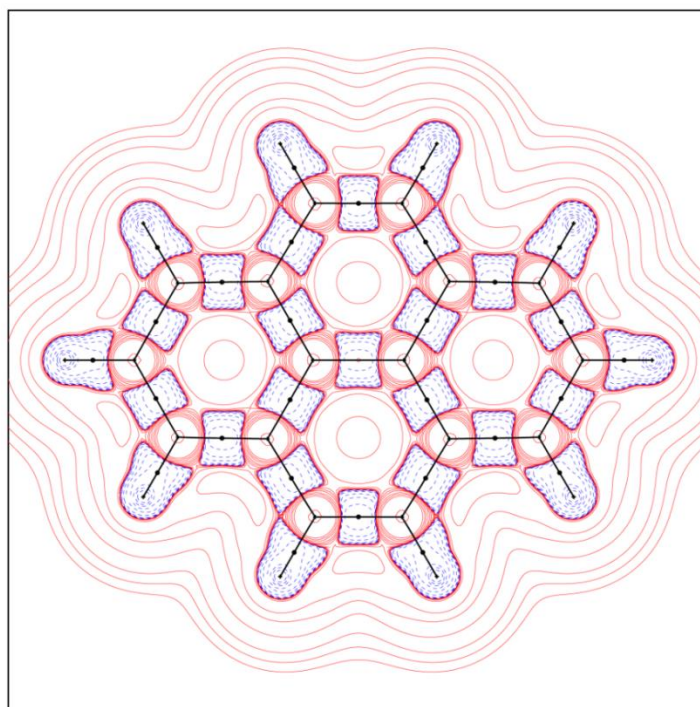


Рисунок 4.38 – Распределение значений лапласиана электронной плотности для изолированной молекулы пирена.

Положительные значения отмечены сплошными линиями, отрицательные значения - пунктирными линиями

На Рисунке 4.39 представлено распределение лапласиана электронной плотности для кристаллического пирена на плоскости, проходящей через атомы C7 и H5 (рисунок 4.5) от соседних молекул. В случае кристалла пирена кратчайшее расстояние между атомами водорода H5 соседних молекул составляет 2.029 Å. В центре линии связи лежит критическая седловая точка (3, -1). Значение электронной плотности в центре линии H5-H5' очень мало и составляет $\rho \sim 0.06 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

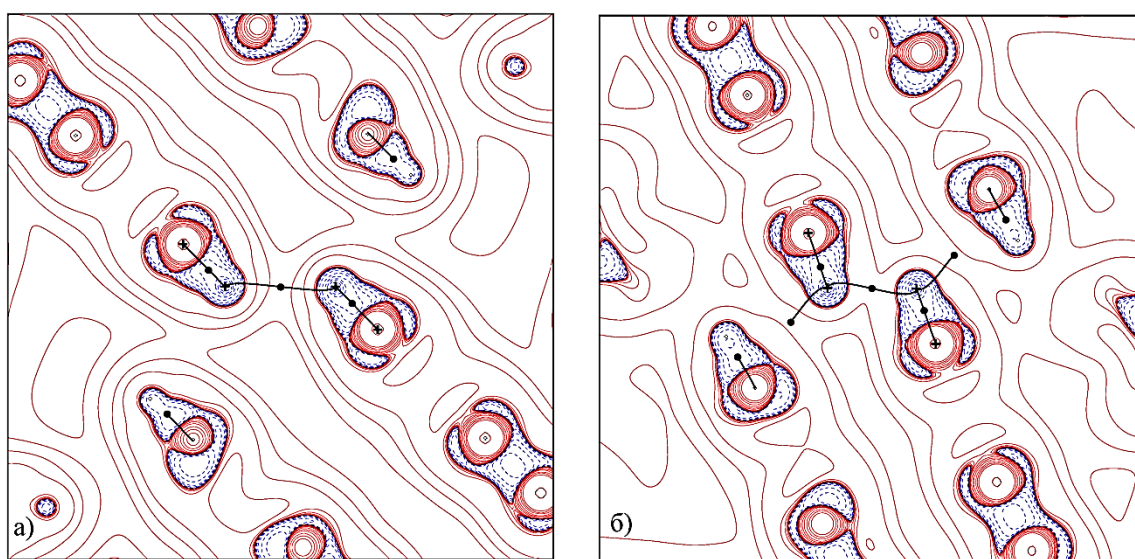


Рисунок 4.39 – Лапласиан электронной плотности для кристаллического пирена в плоскости C7-H5-C7'-H5' (отмечены крестиками). а) В отсутствии давления б) при давлении 10 ГПа. Положительные значения отмечены сплошными линиями, отрицательные значения - пунктирными линиями

Давление сокращает расстояние между молекулами, что приводит к увеличению значений электронной плотности. Давление 10 ГПа приводит к сокращению расстояния H5-H5' до 1.636 Å и $\rho \sim 0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Для сравнения, значение электронной плотности на линии связи C-C внутри молекулы составляет $\rho \sim 2\text{-}2.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Под давлением внутренняя структура молекул практически не изменяется. Однако атомы водорода H5 смещены из

молекулярной плоскости из-за взаимодействия молекул. Таким образом, слабое взаимодействие между молекулами наблюдается и при топологическом анализе электронной плотности. Также топологический анализ показывает, что между атомами водорода соседних молекул имеется критическая точка, что означает наличие связи.

4.6. Упругие свойства кристаллов углеводородов

Полный набор упругих постоянных кристаллических углеводородов позволяет определить механические свойства кристалла, например, линейную сжимаемость вдоль любого направления в кристалле. Вначале рассмотрим механические свойства кристалла графита. Данный кристалл очень удобен в качестве тестового объекта, т.к. имеет слоистую структуру, при этом силы Ван-дер-Ваальса действуют только вдоль оси c , которая перпендикулярна слоям графена. Вдоль плоскостей графена атомы углерода связаны ковалентными связями. Также для данного кристалла имеются экспериментальные данные.

Рассмотренные кристаллы углеводородов имеют моноклинную симметрию, кроме тетрацена и пентацена. Для кристаллов с моноклинной симметрией элементарной ячейки линейная сжимаемость записывается следующим образом:

$$\chi = A_1 l_1^2 + A_2 l_2^2 + A_3 l_3^2 + A_5 l_1 l_3,$$

где l_1 , l_2 и l_3 представляют собой направляющие косинусы по отношению к осям x , y и z декартовой системы координат, s_{ij} – это значения компонент тензора податливости. Компоненты тензора A_i :

$$A_1 = s_{11} + s_{12} + s_{13}$$

$$A_2 = s_{12} + s_{22} + s_{23}$$

$$A_3 = s_{13} + s_{23} + s_{33}$$

$$A_5 = s_{15} + s_{25} + s_{35}.$$

В Таблице 4.26 представлены значения упругих постоянных для графита. Наблюдается хорошее согласие между вычисленными значениями и имеющимися литературными данными. Полученные результаты позволяют определить значения линейной сжимаемости вдоль различных направлений в кристалле (Рисунок 4.40). Проекция линейной сжимаемости на координатную плоскость xz в кристалле графита представлены на Рисунке 4.40.

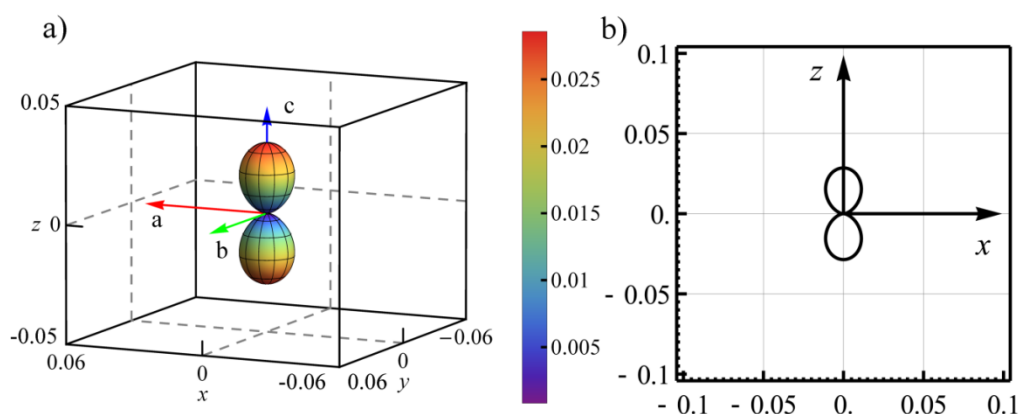


Рисунок 4.40 – Модуль линейной сжимаемости графита (слева) и ее проекция на плоскость xz (справа) (ГПа^{-1})

Таблица 4.26 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных (ГПа) для графита

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
DFT-D3(BJ)	1082.00	35.09	4.20	431.52	218.97	-1.81
Эксп. [324]	1109 ± 16	38.7 ± 7	5.0 ± 3.0		139 ± 36	0 ± 3
Теор. [325]	1109	29	4.5		175	-2.5

В случае использования стандартной схемы DFT-D3(BJ) без увеличенных радиусов наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными. Это ожидаемый результат, так как кристалл графита состоит из параллельных бесконечных листов графена, то атом углерода, расположенный в верхнем или нижнем слое, всегда находится строго над или под центром ароматического кольца.

Это наиболее выгодное состояние с точки зрения минимизации энергии, которое достигается посредством минимально возможного перекрывания p -орбиталей атомов углерода. Это также позволяет сблизиться слоям графена на расстояние ~ 3.35 Å, что не достигается в кристаллах ароматических углеводородов. Подобное расположение также демонстрируется на примере димеров углеводородов, где графитоподобная форма всегда энергетически более выгодна, чем структура типа сэндвич.

При этом сильное перекрывание p -орбиталей атомов углерода в сэндвич-структурах проявляется в том числе и как сильное уменьшение запрещенного интервала (LUMO-HOMO) при сближении молекул. Такое состояние в принципе недостижимо в кристаллах углеводородов, которые состоят из молекул конечного размера. Все это приводит к смещению их молекул, а также поворотам друг относительно друга, что, в частности, вызывает появление моноклинного угла. Поэтому, что в случае графита нет необходимости увеличивать радиусы Ван-дер-Ваальса.

Сжимаемость вдоль направления, которое перпендикулярно слоям графена, имеет большую величину, что связано с действием слабых ван-дер-ваальсовых сил между слоями. В свою очередь, сжимаемость вдоль слоев графена очень мала, что объясняется очень прочными ковалентными связями углерод-углерод. При этом атомы углерода в слое графена имеют sp^2 -гибридизацию.

Значения линейной сжимаемости вдоль оси z равно 0.0410 ГПа^{-1} , что в 41 раз меньше, чем в направлении слоев графена (0.001 ГПа^{-1}). Тем не менее именно слабые ван-дер-ваальсовы силы удерживают слои графена и позволяют находиться кристаллу графита в стабильном состоянии. Объемный модуль упругости, наоборот, имеет малое значение вдоль оси z , но большое значение в плоскости xy . Таким образом, данные величины, зависящие от направления в кристалле, позволяют визуализировать его механические свойства.

Углеводороды имеют большое значение для создания гибкой электроники, поэтому исследования упругих свойств базовых соединений представляют не только фундаментальный, но и практический интерес, так как способствуют улучшению понимания связи между внутренней структурой данных соединений и их механическими свойствами. Для кристаллов углеводородов существует малое количество работ, в которых определен полный набор упругих постоянных. Это связано с низкой симметрией кристаллов, что вызывает определенные трудности.

Теоретических работ, в которых получено хорошее согласие с экспериментальными данными, также мало [50, 52, 179], что связано со сложностью расчетов, а также высокой чувствительности упругих постоянных к точности расчетов [326]. Развитие методов учета сил Ван-дер-Ваальса позволяет выполнить расчет свойств сложных соединений.

В Таблицах 4.27 - 4.28 представлены вычисленные упругие постоянные для кристаллов линейных углеводородов: нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена. Для нафталина и антрацена в литературе представлены экспериментальные данные [168–171].

Таблица 4.27 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных C_{ii} (ГПа) для нафталина и антрацена

Кристалл	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Нафталин, теор.	10.94	12.61	17.39	5.18	3.06	5.69
Нафталин, экс. [169]	9.80	10.88	16.27	3.35	2.51	4.22
Нафталин, экс. [170]	8.19	10.02	12.43	3.44	2.34	4.43
Антрацен, теор.	10.85	13.43	18.94	3.81	4.54	5.31
Антрацен, экс. [168]	8.52	11.80	15.22	2.72	2.82	3.99
Антрацен, экс. [171]	9.17	9.79	17.88	2.18	1.95	3.98

Таблица 4.28 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных C_{ii} (ГПа) для тетрацена и пентацена

Кристалл	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Тетрацен	10.58	14.07	29.03	3.77	3.49	6.60
Пентацен	13.38	11.39	29.93	4.58	6.72	7.87

Продолжение Таблицы 4.28

Кристалл	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{15}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
Тетрацен	7.43	3.25	2.89	1.21	1.66	-5.54	1.09
Пентацен	7.86	5.32	2.54	1.90	1.41	-6.77	0.29

Продолжение Таблицы 4.28

Кристалл	C_{14}	C_{16}	C_{24}	C_{26}	C_{34}	C_{36}	C_{45}	C_{56}
Тетрацен	1.29	0.13	1.47	-1.28	-2.95	1.70	0.80	0.46
Пентацен	0.67	-0.46	0.90	-0.86	-5.75	3.50	2.14	-0.12

Используя полученные результаты, мы вычислили зависимости линейной сжимаемости вдоль различных направлений в кристаллах линейных углеводородов. На Рисунке 4.41 представлены проекции линейной сжимаемости на кристаллографические плоскости.

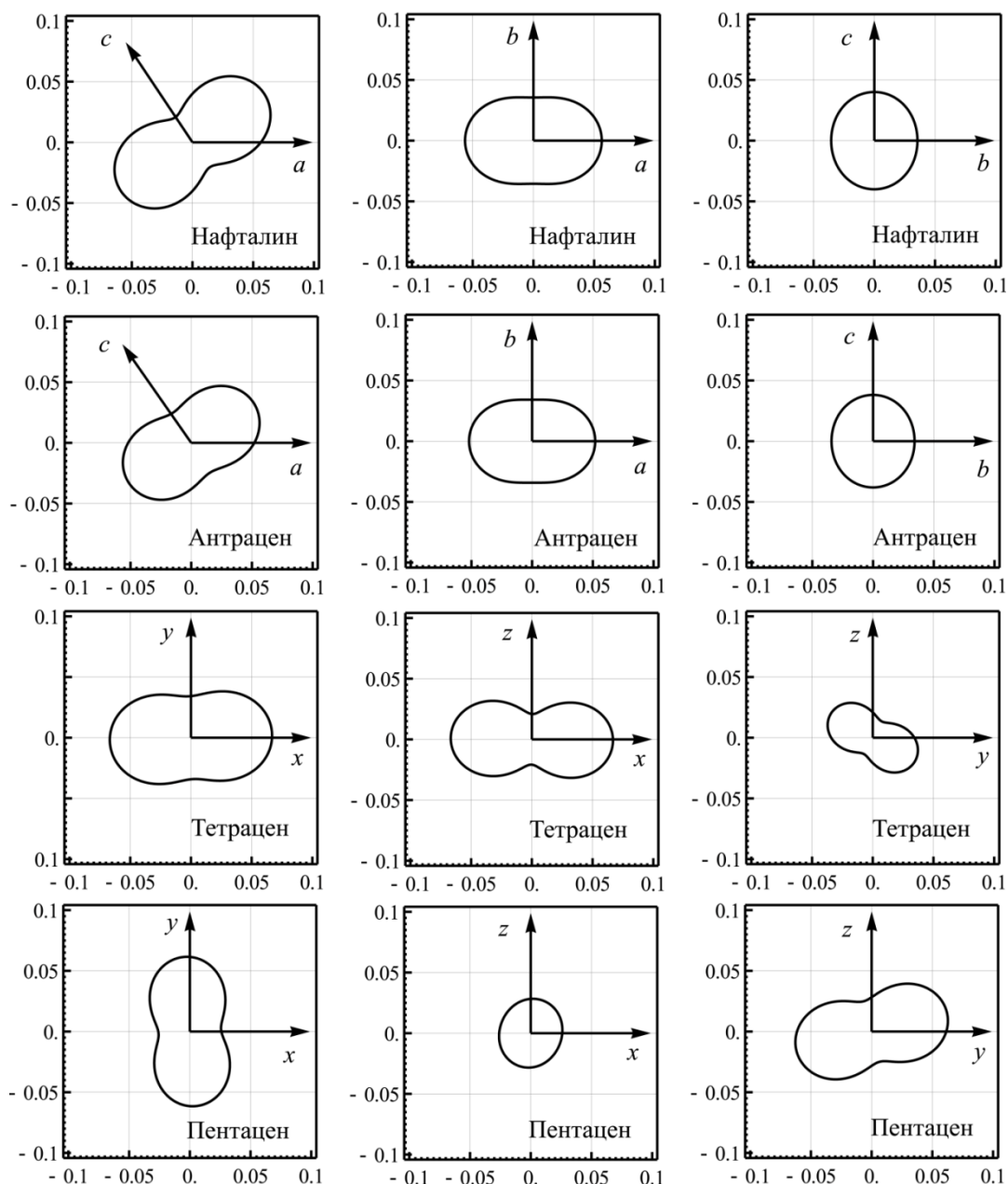


Рисунок 4.41 – Проекции линейной сжимаемости кристаллов линейных углеводородов на различные плоскости (1/ГПа)

Таким образом, имеется возможность выполнить сопоставление результатов. Наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными. Необходимо отметить, что экспериментальные данные также имеют разброс, что связано с экспериментальной сложностью определения упругих постоянных.

Используя полученные теоретические данные, мы вычислили некоторые основные механические характеристики с использованием приближения Фойгта-Рейсса-Хилла (Таблица 4.29). Данные значения объемных модулей согласуются со значениями, полученными из уравнений состояния.

Таблица 4.29 – Вычисленные в рамках DFT-D3(BJ) значения объемного модуля сжатия (B), модуля Юнга (E), модуля сдвига (G) и отношения Пуассона (μ) для линейных углеводородов

Кристалл	B , ГПа	E , ГПа	G , ГПа	μ
Нафталин	7.81	10.20	3.98	0.28
Антрацен	8.20	10.08	3.90	0.29
Тетрацен	8.59	10.62	4.15	0.28
Пентацен	9.11	12.64	5.02	0.26

Кристаллы нафталина и антрацена имеют схожие отклики кристаллических ячеек на сжатие. Кристаллы легче сжимаются вдоль оси b , которая является особенной для моноклинной сингонии. В данных кристаллах вдоль данной оси происходит укладка молекул. Для кристаллов тетрацена и пентацена, которые имеют триклинную сингонию элементарных ячеек, были дополнительно определены трехмерные распределения зависимостей значений

модуля всестороннего сжатия и модуля упругости от направления в кристалле (Рисунок 4.42).

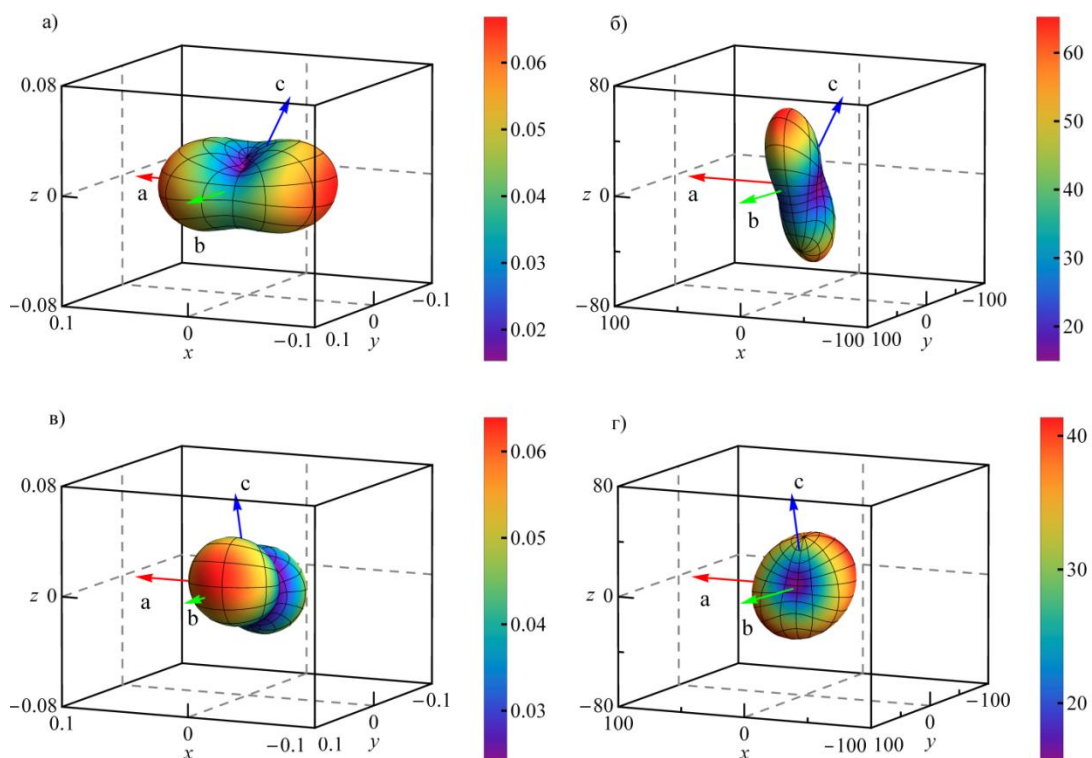


Рисунок 4.42 – Модуль линейной сжимаемости для тетрацена (а) и пентацена (в) (ГПа^{-1}). Модуль упругости для тетрацена (б) и пентацена (г) (ГПа)

Полученные данные показывают, что для всех линейных углеводородов имеется одно направление, вдоль которого сжатие кристалла больше, чем в других. При этом данное направление не совпадает с какой-либо кристаллографической осью.

Результаты (Рисунок 4.43), полученные для нафталина, без учета дисперсионного взаимодействия демонстрируют, что в этом случае вдоль оси b наблюдается очень малое сжатие. Это связано с тем, что если силы Ван-дер-Ваальса «выключены», то вдоль данного направления будет отсутствовать

сопротивление сжатию, и полная энергия системы практически не будет изменяться. Сжатие максимально (0.081 ГПа) вдоль направления, расположенного в плоскости ac . Данное сжатие больше $\beta_{\max}$ в случае учета дисперсионного слагаемого примерно в 5 раз.

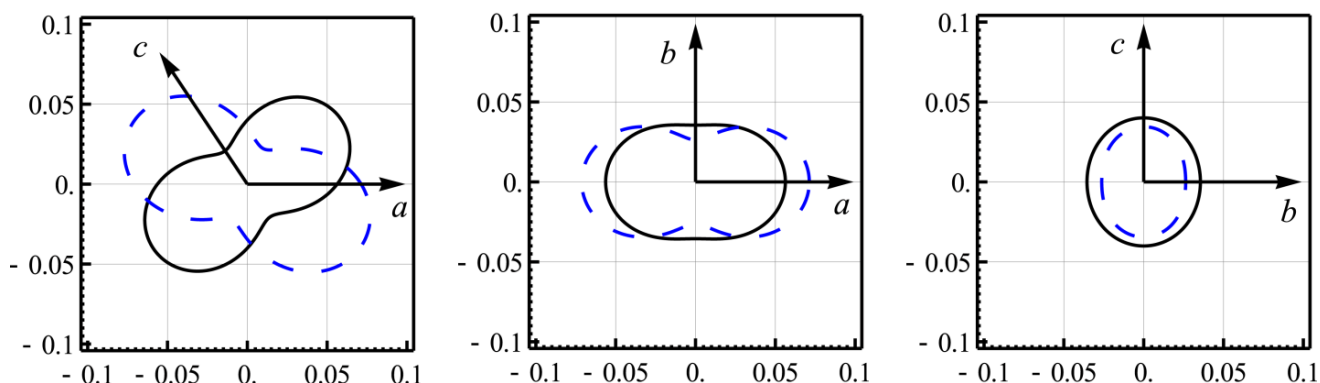


Рисунок 4.43 – Проекция линейной сжимаемости кристаллического нафталина на различные плоскости (1/ГПа) полученные в рамках DFT-D3(BJ) (сплошная линия) и DFT (пунктирная линия)

Таким образом, в отсутствии дисперсионного взаимодействия кристалл проще сжать, если сблизить молекулярные слои. В данном направлении расстояния между ближайшими атомами невелики, поэтому если учесть дисперсионные взаимодействия, то они будут противодействовать сближению. Таким образом, учет дисперсионного слагаемого принципиально меняет свойства кристалла и показывает направление, а также роль слабых сил. Вдоль направления максимального сжатия главную роль играют дисперсионные силы. Также данное взаимодействие способствует отталкиванию молекул. Если дисперсионное взаимодействие отсутствует, то свойства кристалла значительно изменяются. При этом изменения имеют не только количественный, но и качественный характер. При сжатии кристалла молекулы не только сближаются, но и смещаются друг относительно друга.

В Таблицах 4.30 и Таблица 4.31 представлены значения упругих постоянных и основных механических характеристик для пирена, пирелена и коронена. Для данных кристаллов экспериментальные данные отсутствуют.

Таблица 4.30 – Вычисленные значения упругих постоянных C_{ij} (ГПа) для пирена, перилена и коронена

Кристалл	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
SHB-Пирен	11.31	10.43	17.77	3.54	4.05	8.66
γ -Перилен	24.12	12.16	13.32	11.92	5.67	4.54
SHB-Перилен	13.05	12.35	27.55	5.95	1.48	9.52
β -Коронен	22.01	12.09	21.31	4.86	8.38	2.34
γ -Коронен	13.63	12.16	27.18	2.99	3.25	9.69

Продолжение Таблицы 4.30

Кристалл	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{15}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
SHB-Пирен	9.27	3.07	4.55	-0.40	0.28	0.31	0.37
γ -Перилен	2.14	4.22	10.19	4.48	-2.58	1.01	-2.67
SHB-Перилен	10.59	5.03	2.35	-1.25	-0.65	1.86	-1.93
β -Коронен	4.67	8.63	6.61	-2.67	2.04	-1.01	1.24
γ -Коронен	10.98	5.03	3.71	-0.11	0.33	0.73	0.28

Таблица 4.31 – Вычисленные значения объемного модуля сжатия (B), модуля Юнга (E), модуля сдвига (G) и отношения Пуассона (μ)

Кристалл	B , GPa	E , GPa	G , GPa	μ
Пирен	8.13	9.11	3.52	0.29
γ -Перилен	9.05	10.92	4.36	0.25
SHB-Перилен	9.71	10.23	3.95	0.29
β -Коронен	10.0	12.22	4.72	0.29
γ -Коронен	10.04	10.43	3.98	0.31

На рисунок 4.44 представлены проекции линейной сжимаемости на плоскости в кристаллах пирена, перилена и коронена.

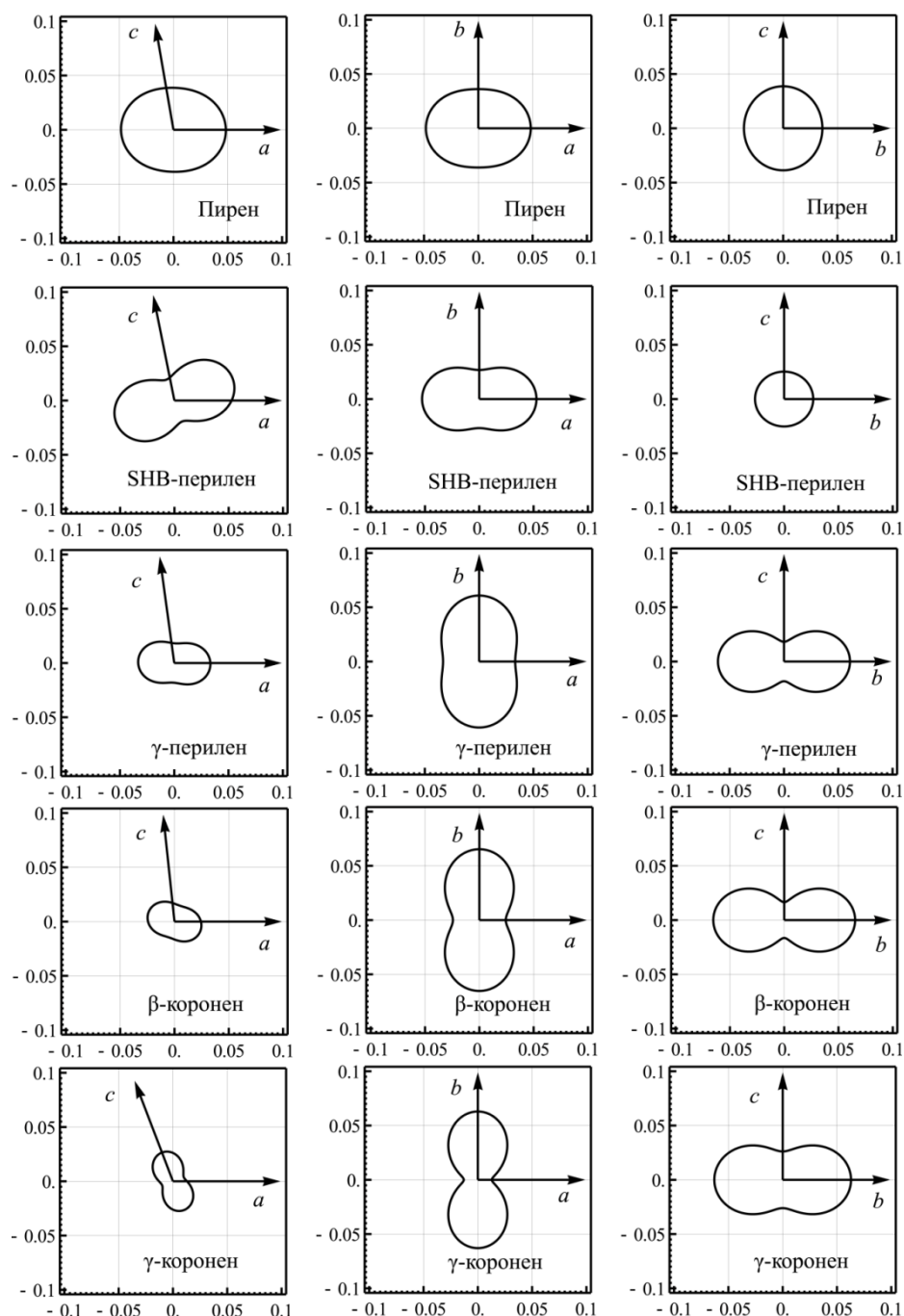


Рисунок 4.44 – Проекции линейной сжимаемости кристаллов пирена, перилена и коронена на различные плоскости (1/ГПа)

В случае линейных углеводородов, кристалл легче деформировать вдоль укладки молекул с последующим смещением слоев молекул друг относительно друга. Для кристаллического пирена, который относится к SHB-форме молекулярных кристаллов, линейная сжимаемость практически одинакова во всех направлениях. Это связано с расположением молекул внутри кристалла и проявляется в схожем изменении параметров решетки под действием давления. Аналогичные результаты наблюдаются и для SHB перилена.

Для рассмотренных кристаллов ПАУ наблюдается схожее поведение свойств, но есть и отличия. Для сопоставления свойств различных кристаллов удобно использовать минимальное и максимальное значения линейной сжимаемости (Таблица 4.32 и 4.33). Направление минимального значения линейной сжимаемости для кристаллов нафталина и антрацена, которые имеют моноклинную сингонию ячеек, совпадает с осью c . Это связано с тем, что вдоль данного направления происходит сближение слоев молекул, которые имеют кратчайшее расстояние Н-Н между соседними молекулами (Рисунок 4.1). Это вызывает более сильное отталкивание, чем между слоями молекул.

Таблица 4.32 – Минимальное и максимальное значение линейной сжимаемости в кристаллах линейных углеводородов. Значения линейной сжимаемости вдоль кристаллографических осей

Кристалл	β_a	β_b	β_c	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$
Нафталин	0.0563	0.0355	0.0250	0.0250	0.0712
Антрацен	0.0519	0.0342	0.0291	0.0290	0.0610
Тетрацен	0.0668	0.0347	0.0324	0.0154	0.0669
Пентацен	0.0260	0.0607	0.0344	0.0241	0.0641

Таблица 4.33 – Минимальное и максимальное значение линейной сжимаемости в кристаллах полициклических углеводов. Значения линейной сжимаемости вдоль кристаллографических осей

Кристалл	β_a	β_b	β_c	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$
SHB-пирен	0.0483	0.0361	0.0391	0.0361	0.0483
SHB-перилен	0.0527	0.0268	0.0216	0.0206	0.0573
γ -перилен	0.0332	0.0608	0.0187	0.0181	0.0608
β -коронен	0.0243	0.0653	0.0172	0.0155	0.0653
γ -коронен	0.0129	0.0629	0.0284	0.0106	0.0629

В кристалле γ -коронена линейная сжимаемость имеет минимальное значение среди рассмотренных ПАУ. Значение $\beta_{\min}$ для γ -коронена почти в два раза меньше, чем у SHB перилена. Максимальная сжимаемость у данных кристаллов примерно одинакова и наблюдается вдоль направления укладки молекул. SHB пирен имеет минимальное значение $\beta_{\max}$. Для всех рассмотренных кристаллов пирена, перилена и коронена, кроме SHB-форм, максимальная сжимаемость совпадает со значением β_b . Для SHB-форм перилена и пирена максимальная сжимаемость наблюдается не в направлении оси b , вдоль которой укладываются молекулы, а вдоль оси a . Это связано с тем фактом, что в SHB-формах кристаллов молекулы укладываются попарно (димерная форма). Для SHB-форм пирена и перилена направление максимального сжатия находится в плоскости ac (рисунок 4.44). Также для данных форм разница между максимальным и минимальным сжатием меньше, чем у других форм. Например, для γ -коронена $\beta_{\max}$ больше, чем $\beta_{\min}$ почти в шесть раз. Для SHB пирена данные значения отличаются друг от друга примерно на 34%. Значение β_a для данных SHB-форм в несколько раз больше, чем для γ - и β -форм.

Разная форма (α , β , γ , SHB) кристаллов линейных и полициклических углеводов проявляется в их механических свойствах. Анализ показывает,

что направление наилучшей сжимаемости для кристаллов линейных углеводов не совпадает ни с одной из кристаллографических осей. Следовательно, гидростатическое давление приводит к одновременному смещению слоев молекул друг относительно друга и их сближению. Для β - и γ -форм кристаллов перилена и коронена направление наилучшей сжимаемости совпадает с осью *b*. Таким образом, форма молекул перилена и коронена способствует тому, что кристалл проще сжимать путем простого сближения молекул друг с другом. Это согласуется с результатами, полученными при исследовании влияния высокого давления на структурные параметры кристаллов углеводов. Следовательно, проекции всестороннего сжатия позволяют визуализировать влияние слабых межмолекулярных сил внутри кристалла. Это позволяет установить количественные соотношения между механическими свойствами вдоль различных направлений в кристалле и объяснить отклик параметров решеток кристаллов на внешнее давление. Таким образом, укладка молекул приводит к различному направлению сил взаимодействия между молекулами, что проявляется в механических свойствах молекулярных кристаллов.

Выводы к Главе 4

На основании первопринципных расчетов с использованием схемы DFT-D3(BJ) были исследованы моноклинные фазы молекулярных кристаллов нафталина и антрацена, являющихся типичными линейными углеводородами. Было установлено, что при использовании экспериментальных радиусов Ван-дер-Ваальса вычисленные значения энергий связи и экспериментальные значения энтальпии сублимации близки между собой. Сопоставление зонной структуры с энергиями молекулярных орбиталей свободных молекул позволило установить происхождение энергетических зон. Анализ длин связей и

распределения деформационной плотности показал, что механизм формирования химической связи внутри молекулы не зависит от числа ароматических колец и является одинаковым как для свободной молекулы, так и для молекулы в кристалле, а образование связей между молекулами определяется силами Ван-дер-Ваальса. Если в схеме DFT-D2 устранить завышенные значения данных сил, вызванные применением f_{damp} , то становится возможным рассчитать геометрические и энергетические параметры исследуемых соединений, которые согласуются с экспериментальными данными.

Для углеводородов схема DFT-D3(BJ) приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными. Возможно, это связано с тем фактом, что параметры схемы определялись на основании данных (база, содержащая образцы), которые содержат бензол, поэтому кристаллы углеводородов получаются с высокой точностью. Другая причина состоит в том, что все молекулы углеводородов в кристалле имеют центр инверсии, поэтому у них отсутствуют некоторые слагаемые (тип слагаемых) [212], которые не учитываются в вычислительных схемах DFT-D. В случае молекул, у которых отсутствует центр инверсии, схема DFT-D должна давать немного завышенные значения.

Установлено, что увеличение количества бензольных колец приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Это связано со сближением молекул и увеличением перекрывания их p -орбиталей. В случае тетрацена и пентацена, состоящих из четырех и пяти бензольных колец, наблюдается понижение симметрии. Для кристаллов тетрацена и пентацена под действием давления наблюдается переход из полупроводника в бесщелевой полупроводник.

Глава 5. Структурные, механические и электронные свойства кристаллических энергетических материалов

5.1 Кристаллическая структура энергетических материалов

В данном исследовании были рассмотрены наиболее характерные кристаллы энергетических материалов: триаминотринитробензол (ТАТВ, $C_6H_6N_6O_6$), тетранитропентаэритрит (PETN, $C_5H_8N_4O_{12}$), эритрит тетранитрат (ETN, $C_4H_6N_4O_{12}$), гексоген (RDX, $C_3H_6N_6O_6$), тротил (TNT, $C_7H_5N_3O_6$), октоген (HMX, $C_4H_8N_8O_8$), ДАДНЭ (DADNE, CH_3NO_2) и нитрометан (NM, $C_5H_8N_4O_{12}$). Для данных объектов имеются обширные экспериментальные данные.

Характерной особенностью молекул углеводов является их плоская форма. Молекула ТАТВ в кристалле также имеет практически плоскую форму, кроме этого данная молекула имеет в основе углеродное кольцо. Таким образом, необходимо начать исследование энергетических материалов с кристалла ТАТВ. В отличие от углеводов, в которых наблюдается укладка молекул в виде «елочки», в ТАТВ молекулы укладываются параллельными слоями (Рисунок 5.1).

Большинство молекулярных кристаллов, образованных из крупных молекул, имеет низкую симметрию, в то время как кристаллическая ячейка ТАТВ при нормальных условиях обладает триклинной симметрией [327]. Свободная молекула ТАТВ обладает симметрией C_{3h} (Рисунок 5.1).

Относительно недавно была определена кристаллическая структура ETN [62]. Элементарные ячейки PETN и ETN показаны на Рисунке 5.2. Молекулы PETN и ETN также показаны на Рисунке 5.2. В отличие от молекулы ТАТВ, данные молекулы не являются плоскими.

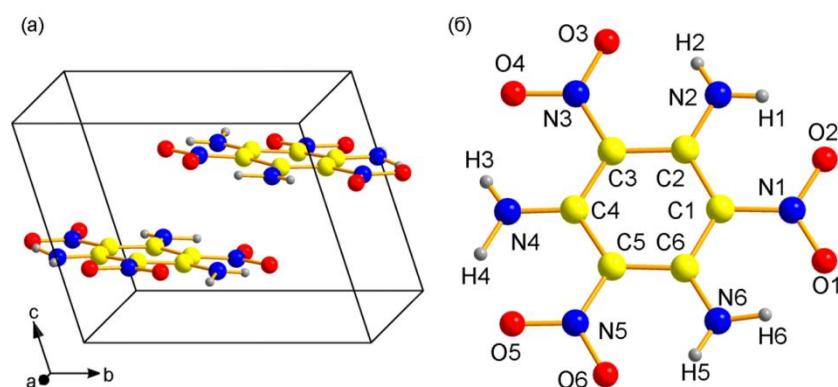


Рисунок 5.1 – Кристаллическая ячейка ТАТБ (а) и молекула в кристалле (б)

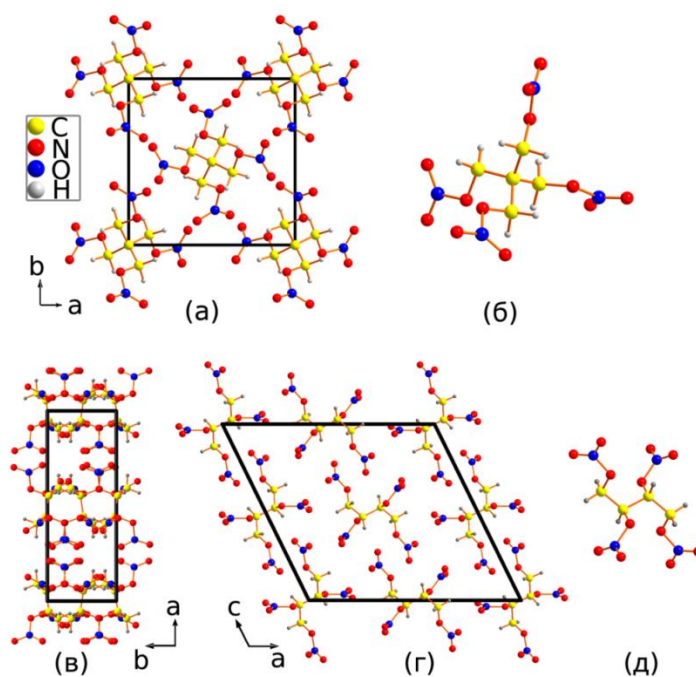


Рисунок 5.2 – Кристаллическая ячейка РЕТН (а) и ЕТН (в, г). Молекулы РЕТН (б) и ЕТН (д)

В настоящее время существует очень мало информации о свойствах ЕТН, поэтому мы будем сопоставлять полученные результаты с соответствующими

данными для PETN. При нормальных условиях кристаллическая ячейка PETN обладает тетрагональной симметрией с пространственной группой $P4\bar{1}2_1c$ [127], а ETN – $P2_1/c$ [62]. В недавнем исследовании были определены некоторые фундаментальные физические свойства ETN (такие как структура, плотность, гигроскопичность, скорость детонации, бризантность) [328, 329]. Молекула ETN содержит центр инверсии..

При нормальных условиях TNT(Рисунок 5.3) кристаллизуются в две полиморфные формы (моноклинную и ромбическую), и наиболее стабильной является моноклинная фаза.

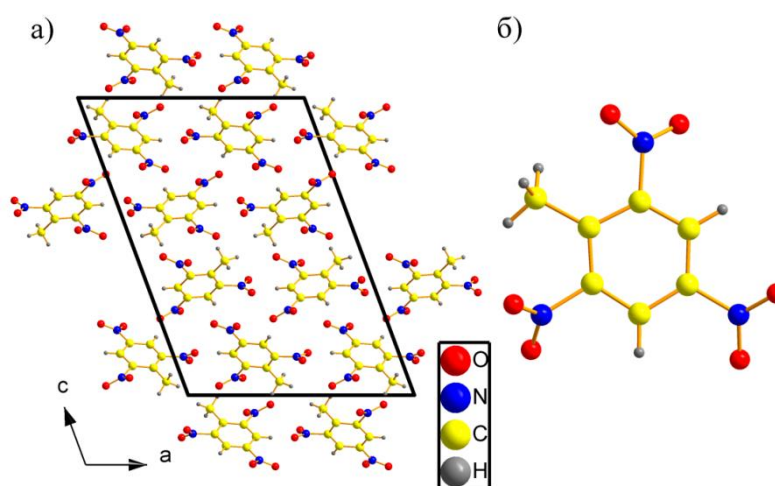


Рисунок 5.3 – Кристаллическая структура тротила (а). Молекула тротила в кристалле (б)

Исследование и определение структурных характеристик полиморфных форм тротила имеют долгую историю. В данном исследовании использовались кристаллографические данные, полученные при температуре 100 K [330], когда тротил находится в моноклинной фазе с симметрией $P2_1/a$ ($Z=8$), которую обозначают как TNT-(I). Асимметричная часть элементарной ячейки содержит две независимые молекулы (обозначают как А и В). Расположение молекул

соответствует слоистой структуре вдоль оси c , где каждый слой содержит пару молекул А и Б.

При нормальных условиях кристаллическая ячейка TNT имеет моноклинную сингонию $P2_1/a$ [330]. На Рисунке 5.3 представлены молекула и кристаллическая ячейка тротила. Также известно, что тротил может испытывать фазовые превращения. Очевидно, что из-за широкого применения его свойства хорошо изучены. Тем не менее кристаллическая фаза слабо исследована с точки зрения микроскопических свойств. Вероятно, это связано с тем фактом, что его элементарная ячейка, содержащая 8 молекул, достаточно трудоемка для моделирования.

Кристаллическая ячейка гексогена (RDX) имеет симметрию D_{2h}^{15} и содержит 8 молекул (Рисунок 5.4) [331]. Изолированная молекула имеет симметрию C_{3v} .

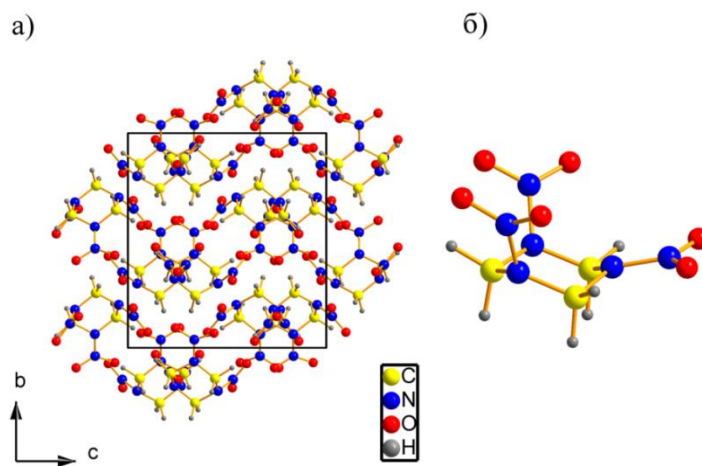


Рисунок 5.4 – Кристаллическая структура RDX (а). Молекула RDX в кристалле (б)

Кристаллическая ячейка октогена (HMX) имеет моноклинную симметрию (Рисунок 5.4) [331].

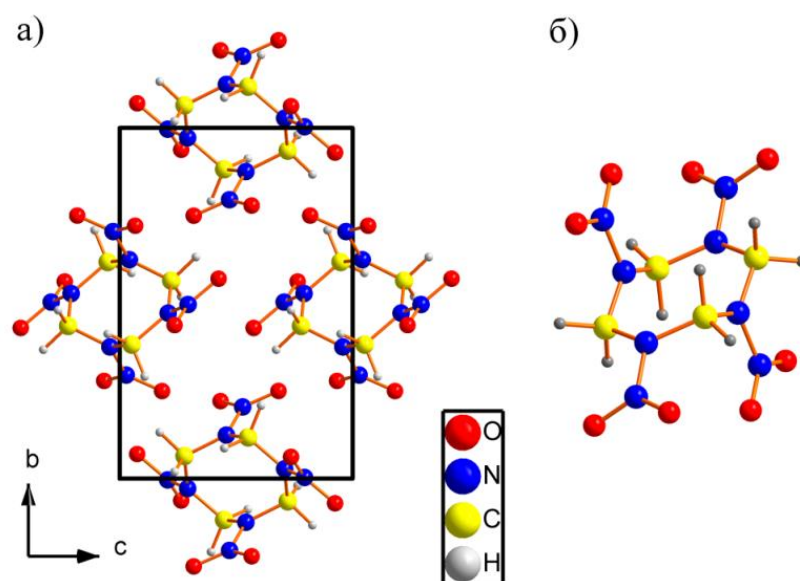


Рисунок 5.5 – Кристаллическая структура НМХ (а). Молекула НМХ в кристалле (б)

На Рисунке 5.6 представлена молекула и элементарная ячейка кристалла нитрометана.

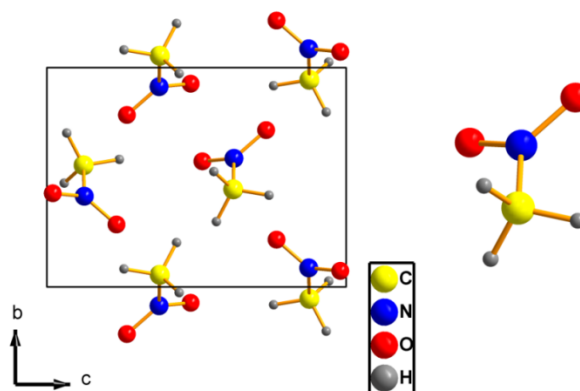


Рисунок 5.6 – Кристаллическая структура NM (а). Молекула NM в кристалле (б)

Кристаллическая структура нитрометана была полностью установлена в 1980 г. Измерения были выполнены при температуре $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, и было обнаружено, что ячейка содержит четыре молекулы и имеет симметрию $P2_12_12_1$

[332]. Параметры структуры были определены при температуре 4.2 К с использованием методов рентгеновской и нейтронной дифракции.

При нормальных условиях кристаллическая ячейка DADNE ($Z=4$) имеет моноклинную симметрию $P2_1/n$ [81]. На Рисунке 5.7 представлены молекула и кристаллическая ячейка DADNE.

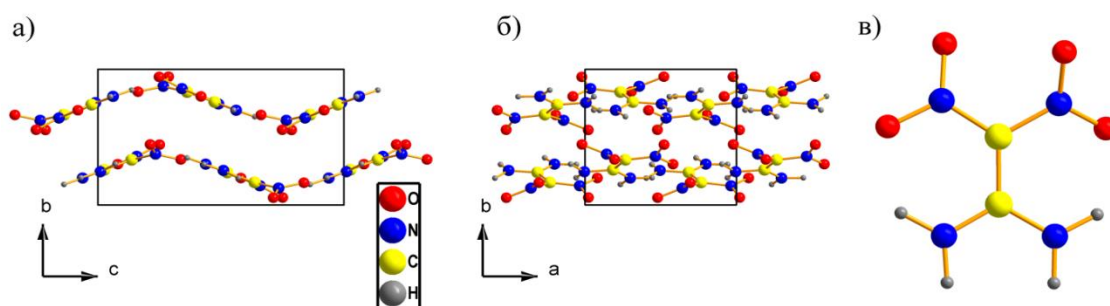


Рисунок 5.7 – Проекция кристаллической структура DADNE на плоскость bc (а) и ab (б). Молекула DADNE в кристалле (в)

5.2 Структурные свойства кристаллов энергетических материалов

В результате процедуры полной оптимизации геометрии кристалла в рамках DFT-D3(BJ) были получены следующие параметры решетки ТАТВ (Таблица 5.1): $a=9.065$ Å, $b=9.081$ Å, $c=6.762$ Å, $\alpha=108.72^\circ$, $\beta=91.92^\circ$, $\gamma=119.98^\circ$. Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки имеют следующие значения: $a=8.967$ Å, $b=9.082$ Å, $c=6.624$ Å, $\alpha=110.58^\circ$, $\beta=93.08^\circ$, $\gamma=118.98^\circ$ [129]. Также для ТАТВ были определены оптимизированные параметры решетки с использованием других методов (Таблица 5.1). Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных параметров. Таким образом, можно отметить, что все используемые схемы в целом приводят к корректным результатам.

Таблица 5.1 – Экспериментальные и вычисленные с использованием различных методов значения параметров решетки кристаллического TATB

	$a (\text{\AA}^3)$	$b (\text{\AA}^3)$	$c (\text{\AA}^3)$	$\alpha (^{\circ})$	$\beta (^{\circ})$	$\gamma (^{\circ})$	$V (\text{\AA}^3)$
DFT-D2	9.071	9.087	6.577	109.40	91.78	119.95	429.98
DFT-D3(BJ)	9.065	9.081	6.762	108.72	91.92	119.98	443.76
Rev-vdW-DF2	9.030	9.050	6.574	108.93	92.28	119.96	426.71
vdW-DF2	9.104	9.127	6.720	107.82	93.26	119.96	445.44
vdW-DF2-C09	9.039	9.057	6.591	109.30	91.63	119.95	428.79
MD [333]	9.053	9.071	6.818	111.480	89.310	120.15	440.12
ReaxFF-lg [334]	9.150	8.960	6.288	-	-	-	-
DFT-D2[179]	8.976	9.075	6.381	108.9	91.9	119.9	414.2
Эксп. [327]	9.010	9.028	6.812	108.59	91.82	119.97	442.48
Эксп. [129]	8.967	9.082	6.624	110.58	93.08	118.98	442.5

Следующий шаг состоит в вычислении энергии когезии, которую можно сопоставить с экспериментальным значением энтальпии сублимации. В Таблице 5.2 приведены вычисленные значения энергии когезии, также приведены теоретические значения других авторов, полученные в рамках различных методов, и экспериментальное значение энтальпии сублимации.

Энергия когезии TATB, вычисленная в рамках vdW-DF2, равна 1.91 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным значением энтальпии сублимации, равной 168 кДж/моль (1.74 эВ) [335]. Теоретическое значение немного завышено, так как вычисленное значение соответствует абсолютному нулю температуры.

Таблица 5.2 – Вычисленные значения энергии когезии и экспериментальное значение энтальпии сублимации (эВ) для кристалла ТАТБ

Метод	Энергия (эВ)
DFT-D2	1.51
DFT-D3(BJ)	1.53
vdW-DF2	1.91
vdW-DF2-C09	1.37
DCACPs	1.08 [336]
MD	1.67 [333]
ΔH_{sub}	1.74 [335]

Таким образом, vdW-DF2 приводит к наиболее точному значению энергии когезии по сравнению с другими методами. Наиболее универсальным методом, который будет воспроизводить с хорошей точностью как энергетические, так и геометрические параметры кристаллов, является схема DFT-D3(BJ). Данная схема приводит к разумному согласию с экспериментальными данными как для параметров решетки, так и для энергии когезии. Необходимо отметить, что погрешность в несколько процентов для параметров решетки молекулярных кристаллов свидетельствует о высокой точности, так как это практически не оказывает влияния на электронные свойства молекулярных кристаллов. Это очень важное отличие от «классических» кристаллов, где изменение параметров решетки на несколько процентов уже проявляется в энергетическом спектре. Это вызвано тем фактом, что молекулярные кристаллы обладают более «рыхлой» структурой, поэтому небольшое сжатие приводит к сближению молекул, но практически не изменяет их геометрическую структуру. На

примере углеводов уже было показано, что даже давление в несколько ГПа мало влияет на электронные свойства. Это связано с тем, что, хотя объем молекулярного кристалла заметно изменяется, молекулы еще слабо взаимодействуют друг с другом. Оптимизированные значения параметров решетки PETN и ETN приведены в Таблицах 5.3 и 5.4. Также приведены экспериментальные значения.

Таблица 5.3 – Вычисленные значения и экспериментальные значения параметров решетки для кристалла PETN

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
rev-vdW-DF2	9.267	6.5813	565.152
DFT-D3(BJ)	9.431	6.7156	597.332
DFT-D2 [54]	9.4007	6.5539	579.19
ReaxFF [334]	9.542	7.229	658.199
ReaxFF-lg [334]	9.098	6.864	568.168
Эксп. [127]	9.2759	6.6127	568.972

Рассчитанные параметры решетки имеют хорошее согласие с экспериментальными данными. Так как PETN – это характерное соединение, для которого существует обширный экспериментальный материал, то была выполнена оптимизация параметров кристаллической ячейки с использованием различных методов. В целом, использование всех современных схем приводит к хорошему совпадению экспериментальных и вычисленных параметров.

Рассчитанные значения энергии когезии для кристалла PETN приведены в Таблице 5.5. Экспериментальное значение энтальпии сублимации также представлено. Энергия когезии, полученная в рамках rev-vdW-DF2 ($T = 0$ K), немного больше, чем экспериментальное значение теплоты сублимации ($T = 298.15$ K).

Таблица 5.4 – Вычисленные значения и экспериментальные значения параметров решетки для кристалла ETN

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
DFT-D3(BJ)	16.180	5.361	14.968	115.429	1172.618
rev-vdW-DF2	16.004	5.183	14.779	115.936	1102.530
Эксп (T=140K) [62]	15.893	5.1595	14.731	116.161	1084.2
Эксп [62]	16.132	5.314	14.789	116.78	1132
Эксп [328]	15.9681	5.1940	14.7609	116.238	1098.10

Таблица 5.5 – Вычисленные значения энергии когезии и экспериментальное значение энтальпии сублимации (эВ) для кристалла ETN

Метод	Энергия (эВ)
rev-vdw-DF2	1.83
DFT-D3(BJ)	1.34
ΔH_{sub}	1.56 ± 0.01 [337]

Вычисленная энергия когезии также отличается от энтальпии сублимации на величину энергии нулевых колебаний и энергии, связанной с изменением числа степеней свободы молекулы при фазовом переходе из кристалла в газ. Таким образом, параметры решетки и энергия, вычисленные в рамках rev-vdw-DF2, демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными. Энергия когезии для ETN, рассчитанная в рамках DFT-D3(BJ) и rev-vdw-DF2, равна 1.27 и 1.61 эВ, соответственно.

Таким образом, в настоящее время нет универсальной схемы учета ван-дер-ваальсовых сил. Для каких-то объектов схема DFT-D3 будет предсказывать хорошие результаты, а для каких-то – нет. Современные схемы корректно описывают поведение молекулярных кристаллов, и точности полученных результатов достаточно для исследования влияния давления на структурные и электронные свойства органических

молекулярных кристаллов. В целом, данные схемы дополняют друг друга. Тем не менее подобная проверка необходима, т.к. в некоторых случаях согласие между теоретическими и экспериментальными данными может быть заметным, как, например, в случае кристалла глицина [109]. В недавнем обзоре методов было показано, что при рассмотрении ряда энергетических материалов параметры решетки, полученные в рамках DFT-D3(BJ), не уступают в точности другим методам, но при этом время расчета дисперсионных поправок выполняется значительно быстрее [85]. В целом заметно, что параметры решеток молекулярных кристаллов, состоящих из плоских молекул, описываются точнее. По всей видимости это связано с тем, что молекулы углеводородов образованы только двумя типами атомов и атомы углерода имеют sp^2 -гибридизацию. Также для димеров бензола существуют расчеты в рамках метода CCSD(T), которые использовались для калибровки параметров схем DFT-D.

В Таблицах 5.6- 5.8 представлены вычисленные и экспериментальные значения для кристаллов TNT, RDX и HMX. Наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными даже для таких крупных кристаллов, как TNT и RDX ($V > 1500 \text{ \AA}^3$).

Таблица 5.6 – Экспериментальные и вычисленные значения параметров решетки кристалла TNT

	a ($\text{\AA}^3$)	b ($\text{\AA}^3$)	c ($\text{\AA}^3$)	α (°)	β (°)	γ (°)	V ($\text{\AA}^3$)
DFT-D2	14.920	5.926	20.768	90.0	110.75	90.0	1716.97
DFT-D3(BJ)	15.1707	6.0840	21.1261	90.0	110.80	90.0	1822.87
Эксп. [330]	14.911	6.034	20.881	90.0	110.36	90.0	1761.4

Таблица 5.7 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений параметров решетки RDX

Метод	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
DFT-D2	13.1913	11.3895	10.7215	1610.821
DFT-D3(BJ)	13.3451	11.4875	10.9126	1672.930
rev-vdW-DF2	13.2195	11.3194	10.6663	1596.077
WMIN/SAPT(DFT) _{exp-6} [139]	13.094	11.483	10.546	1585.680
Эксперимент [331]	13.182	11.574	10.709	1635.763

Таблица 5.8 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений параметров решетки HMX

Метод	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
DFT-D3(BJ)	6.5841	11.0275	7.4531	103.138	526.980
Эксп [338]	6.5209	10.7610	7.3062	102.058	501.375

В таблицах 5.9 и 5.10 приведены экспериментальные и теоретические данные для DADNE и NM в отсутствии давления. Схемы, учитывающие дисперсионное взаимодействие, приводят к хорошему согласию как друг с другом, так и с экспериментальными данными.

Таблица 5.9 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений параметров решетки DADNE

Метод	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
DFT-D3(BJ)	6.9886	6.6581	11.3728	91.17	529.077
Эксп [81]	6.941	6.569	11.315	90.55	515.89

Таблица 5.10 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений параметров решетки NM

Метод	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
DFT-D3(BJ)	5.1713	6.4378	8.6490	287.938
Эксп [332]	5.1832	6.2357	8.5181	275.3125

Отметим, что, как и в случае с PETN, менее совершенная схема DFT-D2 приводит к лучшему согласию с экспериментальными данными. Молекула DADNE так же, как и молекула PETN, не имеет центра инверсии. В целом, как уже отмечалось, для молекулярных кристаллов даже погрешность в 0.1-0.2 Å не является большой, как в случае традиционных ионных и ковалентных кристаллов, и практически не влияет на результаты для электронного и колебательного строения. Это связано с тем фактом, что параметры ячейки здесь имеют большую величину, следовательно, относительная ошибка мала. Другая причина заключается в том, что молекулярные кристаллы имеют малый модуль объемного сжатия, как это было показано на примере кристаллов углеводов, поэтому небольшие изменения не приводят к изменениям внутри молекул, а просто немного сближают их.

5.3 Влияние давления на структурные свойства кристаллов энергетических материалов

В случае взрывчатых веществ большой интерес представляет изменение объема кристалла, вызванное внешним давлением. На Рисунке 5.8 представлены зависимости параметров кристаллической ячейки TATB от давления.

На Рисунке 5.9 и 5.10 приведены зависимости $P(V)$, полученные для кристаллов PETN и ETN. Экспериментальные данные о зависимости $P(V)$ для ETN отсутствуют. Поскольку кристалл PETN хорошо изучен, было выполнено сопоставление теоретических и экспериментальных данных [131]. Установлено, что вычисленные и экспериментальные данные для TATB и PETN хорошо согласуются между собой. На Рисунке 5.10 представлены зависимости параметров решетки ETN в зависимости от приложенного давления.

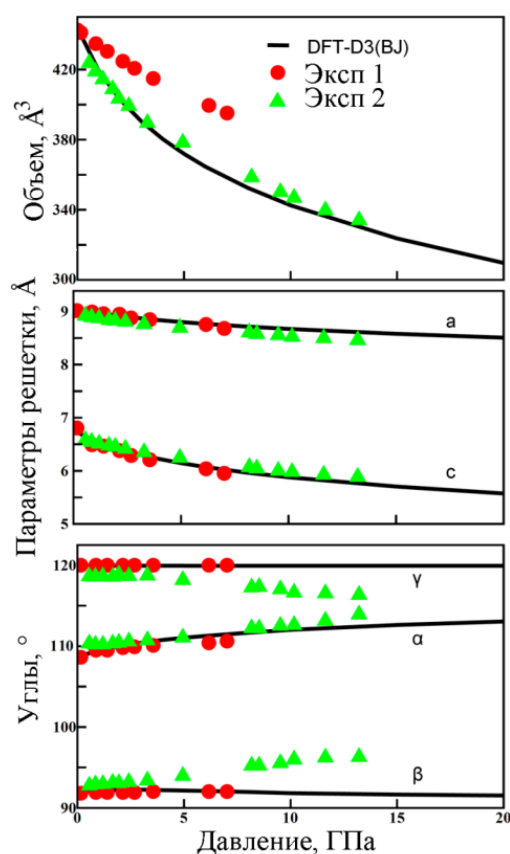


Рисунок 5.8 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных [129, 131] зависимостей параметров ТАТВ от внешнего давления

Наблюдается схожая картина, как и в случае кристалла РЕТН. Параметры a , b , c быстро уменьшаются под действием давления в интервале 0-3 ГПа, затем скорость сжатия замедляется. При давлении 20 ГПа ось b сокращается на 1.002 (19%), ось a – на 1.6292 (10%), ось c – на 1.5894 (12%). Таким образом, наблюдается анизотропия механических свойств кристалла ЕТН вдоль оси b .

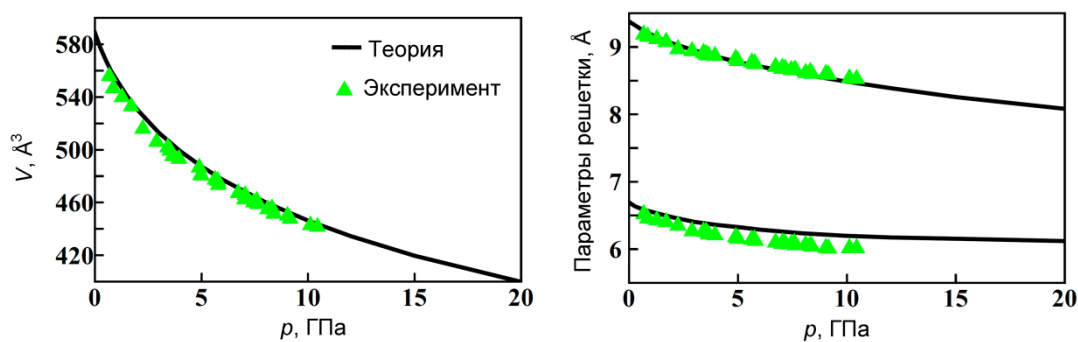


Рисунок 5.9 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных [131] зависимостей параметров ячейки PETN от внешнего давления

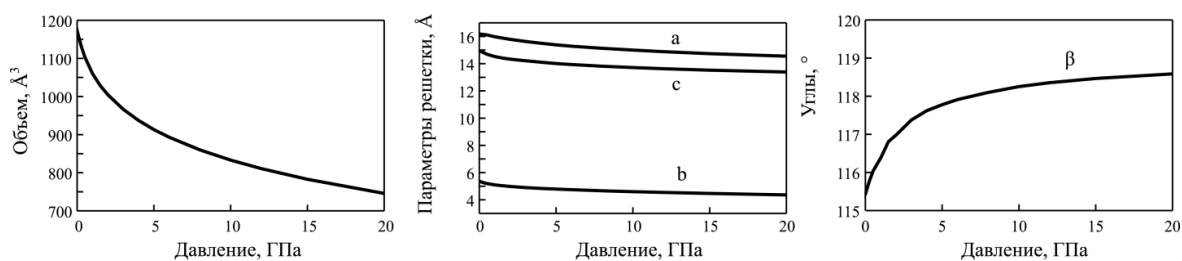


Рисунок 5.10 – Вычисленная зависимость объема и параметров элементарной ячейки кристалла ETN от давления

На Рисунке 5.11 представлены зависимости объема и параметров решетки гексогена от давления.

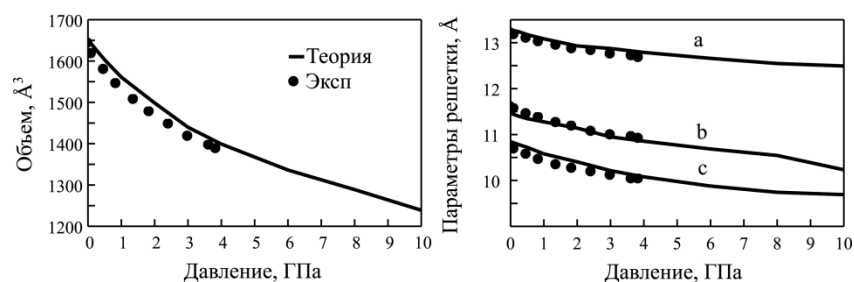


Рисунок 5.11 – Зависимость объема и параметров решетки гексогена от давления. Теоретический расчет обозначен сплошной линией, экспериментальные данные [140] – маркерами

Известно, что для гексогена при давлении ~ 4 ГПа наблюдается фазовый переход, а при 5.2 ГПа фиксируется γ -фаза. Теоретический расчет соответствует абсолютному нулю, поэтому моделирование было ограничено исследованием влияния давления в интервале 0-10 ГПа. Наблюдается хорошее согласие между вычисленными и имеющимися экспериментальными данными.

Элементарная ячейка кристалла гексогена имеет орторомбическую симметрию. Давление, равное 4 ГПа, приводит к уменьшению объема на 15,3 %, а при 10 ГПа – на 25 %. Параметр a уменьшается на 3,7 % при $P=4$ ГПа, а при 10 ГПа – на 5,9 %. Параметр b при $P=4$ ГПа уменьшился на 5,3%, а при 10 ГПа – на 10,7%. Параметр c при $P=4$ ГПа уменьшился на 7,1 %, а при 10 ГПа – на 10,6 %. Таким образом, давление оказывает различный эффект на параметры кристаллической ячейки гексогена, т.е. наблюдается анизотропия.

На Рисунках.12-5.15 представлены зависимости параметров решетки от давления для кристаллов DADNE, NM, TNT и HMX. Как и в случае рассмотренных выше кристаллов, наблюдается анизотропия механических свойств.

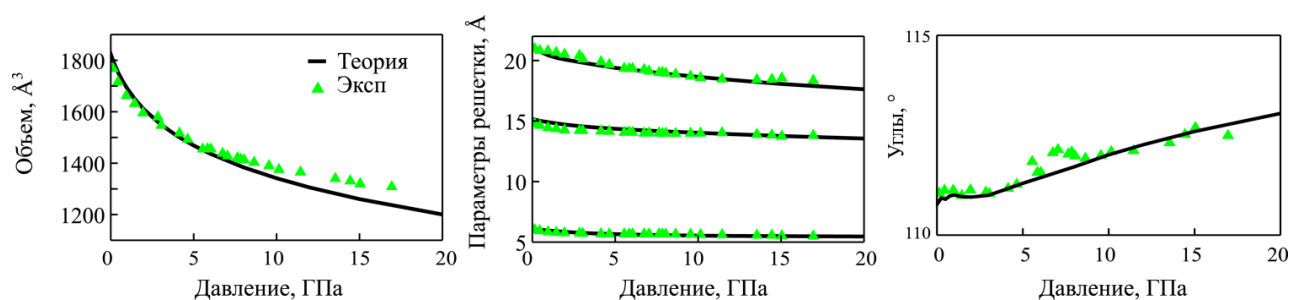


Рисунок 5.12 – Зависимость объема и параметров решетки TNT от давления.

Теоретический расчет обозначен сплошной линией, экспериментальные данные [68] – маркерами

Рассмотрим кристаллографические оси, вдоль которых наблюдается наибольшее сжатие, так как это связано со слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Так, для кристалла DADNE наибольшее сжатие наблюдается вдоль оси b и при давлении, равном 20 ГПа, длина данной оси сокращается на 18.6%. Для NM ось b при давлении, равном 20 ГПа, сокращается на 21.3%. Для TNT ось c при давлении, равном 20 ГПа, сокращается на 16.6%. Для НМХ ось b при давлении, равном 20 ГПа, сокращается на 19.3%.

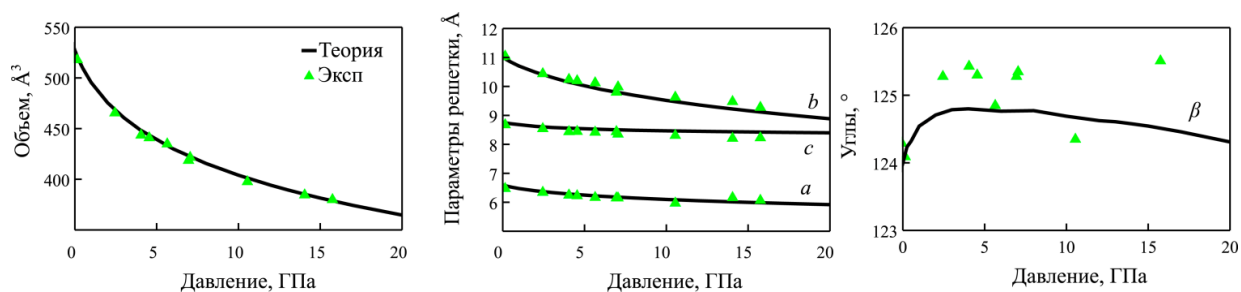


Рисунок 5.13 – Зависимость объема и параметров решетки НМХ от давления. Теоретический расчет обозначен сплошной линией, экспериментальные данные [71] – маркерами

Кривые, описывающие зависимости объема от давления (Рисунки 5.12-5.15), имеют общие закономерности. В интервале от 0-5 ГПа наблюдается резкое уменьшение объема, что соответствует сближению молекул. Затем влияние давления на объем становится слабее. При давлениях в несколько десятков ГПа поведение решетки соответствует типичным немолекулярным кристаллам. При расчете это проявляется в том, что поправка Ван-дер-Ваальса практически перестает играть заметную роль. Молекулы кристалла сближаются на расстояния, на которых атомы соседних молекул начинают взаимодействовать (отталкиваться). Хотя данное взаимодействие еще мало, но оно уже сильнее межмолекулярного взаимодействия.

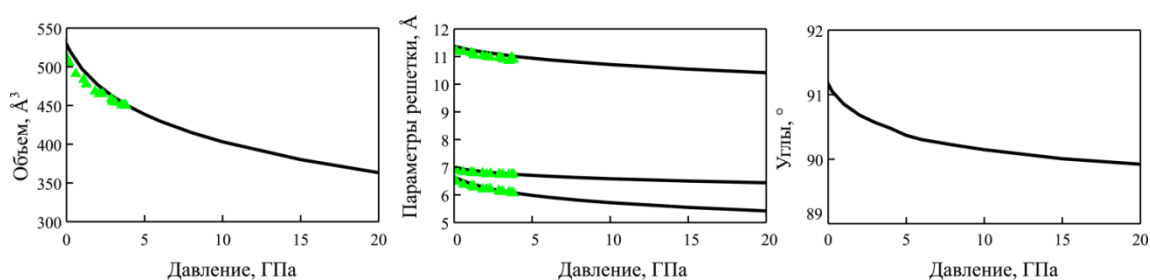


Рисунок 5.14 – Зависимость объема и параметров решетки DADNE от давления. Теоретический расчет обозначен сплошной линией, экспериментальные данные [159] – маркерами

Таким образом, при высоких давлениях все схемы учета ван-дер-ваальсовых сил приводят к схожим результатам, которые определяются выбранным приближением функционала плотности. Именно данным фактом объясняются хорошие результаты, полученные в ранних работах для высоких давлений, но неудовлетворительное описание поведения параметров решетки в области малых давлений и определении энергии когезии.

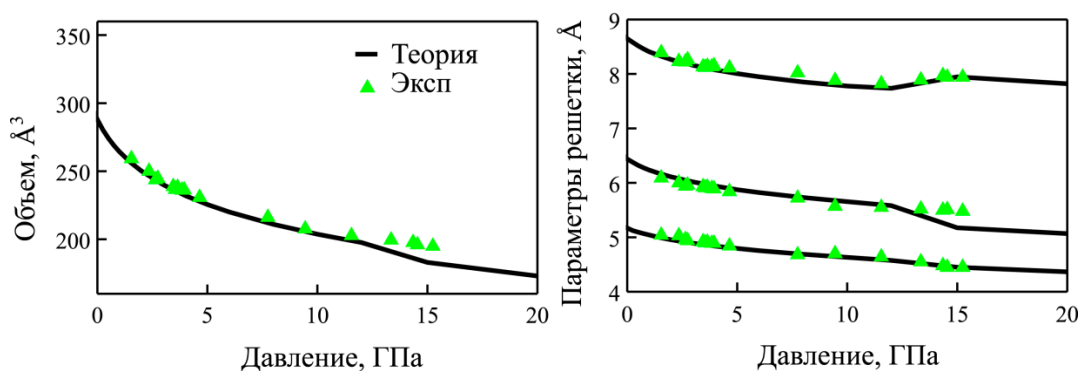


Рисунок 5.15 – Зависимость объема и параметров решетки NM от давления. Теоретический расчет обозначен сплошной линией, экспериментальные данные [147] – точками

Для энергетических материалов имеется большое количество экспериментальных данных. Это относится ко всем объектам, рассмотренным в данном исследовании. Все результаты, полученные в рамках схемы DFT-D3(BJ), имеют хорошее согласие с экспериментальными данными.

Таким образом, становится возможным в рамках единого метода систематически исследовать физико-химические свойства молекулярных кристаллов в области высоких давлений, что не всегда возможно для кристаллов энергетических материалов из-за их нестабильности при внешних воздействиях. Также полученные результаты можно использовать для калибровки потенциалов взаимодействия, которые используются в молекулярной динамике для моделирования процессов, протекающих во времени [273].

Зависимость давления от объема принято записывать в виде изотермического уравнения состояния твердого тела. Знание данных величин с помощью соответствующей аналитической формулы позволяет рассчитывать давления в широком диапазоне изменений объема. В таблице 5.12 приведены вычисленные объемные модули упругости и их производные для кристалла ТАТВ. Как и для кристаллов углеводородов, использовались уравнения Берча-Мурнагана и Винета. В экспериментальной работе [129] исследовано влияние давления вплоть до 13.22 ГПа. Авторы [129] определили параметры для уравнений Берча-Мурнагана и Винета, основываясь как на своих экспериментальных данных, так и на более ранних данных [131]. Полученные результаты также приведены в таблице 5.12. Наблюдается хорошее согласие между параметрами, полученными на основании компьютерного моделирования и эксперимента.

В Таблицах 5.11таблица 5.12 и 5.12 приведены значения модулей объемного сжатия и их производных для кристаллов PETN, ETN, TNT, НМХ,

DADNE, NM и RDX. Хорошо заметно, что все они имеют относительно малое значение (~ 10 - 20 ГПа). Например, модуль объемного сжатия для такого классического полупроводника, как кремний, ~ 100 ГПа.

Таблица 5.11 – Сопоставление параметров уравнения состояния Берча-Мурнагана и Винета для кристаллов PETN, ETN и TATB

Кристалл	Метод	$V_0(\text{\AA}^3)$	Берча-Мурнагана		Винета	
			$B_0(\text{ГПа})$	B_0'	$B_0(\text{ГПа})$	B_0'
PETN	DFT-D3(BJ)	597.332	14.96	8.05	15.23	7.64
	Эксп. [131]	579.199	12.80	8.94	13.69	8.01
ETN	DFT-D3(BJ)	1172.618	9.39	10.12	10.26	8.44
TATB	DFT-D3(BJ)	443.76	13.84	8.68	14.33	7.94
	Эксп. [131]	442.48	16.7	5.7	16.6	5.9
	Эксп. (до ~ 8 ГПа) [129]	442.5	13.6	12.4	14.7	10.0
	Эксп. (до ~ 13.22 ГПа) [129]	442.5	17.1	8.1	17.5	7.6

Представляется интересным определить базовые механические характеристики кристалла ETN как малоизученного. Хорошо видно, что значения для ETN и PETN отличаются друг от друга. Значение B_0 для PETN примерно на 50-60% больше, чем у ETN.

Таблица 5.12 – Сопоставление параметров уравнения состояния Берча-Мурнагана и Винета для кристаллов TNT, RDX, HMX, DADNE и нитрометана.

Кристалл	Метод	$V_0(\text{\AA}^3)$	Берча-Мурнагана		Винета	
			$B_0(\text{ГПа})$	B_0'	$B_0(\text{ГПа})$	B_0'

TNT	DFT-D3(BJ)	1823.39	9.70	8.73	10.14	7.90
	Эксп. [68]	1770.48	-	-	5.65	13.99
RDX	DFT-D3(BJ)	1651.295	14.91	6.08	14.78	6.29
	Эксп. [140]	1635.763	10.0	11.3	10.2	9.7
HMX	DFT-D3(BJ)	527.15	12.69	9.03	13.32	8.06
	Эксп. [71]	521.85	16.66	6.83	16.631	6.86
DADNE	DFT-D3(BJ)	529.077	12.48	8.70	12.97	7.93
	Эксп. [159]	514.6	9.234	23.53	10.78	14.95
NM	DFT-D3(BJ)	287.938	11.90	4.65	11.40	5.22

Таким образом, модуль объемного сжатия показывает, что кристалл ETN «мягче» PETN. Это связано с тем фактом, что молекула PETN имеет тетрагональную симметрию, поэтому сжатие вдоль осей осуществить труднее, чем в случае кристалла ETN, где сжатие вдоль осей *b* и *c* выполнить проще.

Таким образом, использование данных, полученных в результате моделирования влияния давления на структурные параметры кристаллов энергетических материалов, позволило определить объемный модуль сжатия и его первую производную. Наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными, что означает корректный учет сил Ван-дер-Ваальса как в области малых, так и высоких давлений.

Рассмотренные энергетические материалы имеют разную симметрию молекул и кристаллических ячеек. При этом часть молекул не является плоской, как в случае углеводородов. «Елочной» укладки не наблюдается ни в одном случае кристаллов энергетических материалов. Размер молекул кристалла приводит к росту объемного модуля сжатия. Если молекулы близки к плоской структуре, то анизотропия выше. Так, в случае кристалла TATB, молекулы которого лежат друг над другом, это приводит к тому, что их

достаточно легко сблизить вдоль направления, ортогональному плоскости, в которой они расположены. Также их достаточно легко смещать друг относительно друга. Анализ изменения параметров ячеек кристаллов энергетических материалов показывает, что чем больше атомов не лежат в одной плоскости, тем ниже анизотропия. Для лучшего понимания анизотропии свойств необходимо определить полные наборы упругих постоянных энергетических материалов.

5.4 Упругие свойства кристаллов энергетических материалов

Анализ упругих свойств энергетических материалов представляет большой интерес. Несмотря на то, что данные кристаллы имеют низкую симметрию, а значит, есть сложности при экспериментальном определении полного набора упругих постоянных, для них существует большое количество экспериментальных данных. При этом данные регулярно обновляются с развитием новых методов измерения. Все это связано с тем фактом, что энергетические материалы имеют широкое практическое применение, а их механические характеристики очень важны для понимания различных физико-химических процессов.

Как и в случае кристаллов углеводородов, слабые межмолекулярные силы играют важную роль в области малых давлений. Определение упругих постоянных позволит вычислить механические свойства кристаллов, что дает возможность исследовать реакцию кристалла на сжатие вдоль различных направлений. Так как молекулы энергетических материалов имеют как планарную, так и непланарную структуру, то это представляет дополнительный интерес для понимания роли ван-дер-ваальсовых сил в молекулярных кристаллах.

Энергетические материалы имеют большое значение для практического применения, поэтому к ним существует стабильный интерес на протяжении десятилетий. Вероятно, что данный интерес сохранится до тех пор, пока эти соединения используют на практике, т.к. до сих пор существует большое количество нерешенных вопросов, связанных со стабильностью и разложением энергетических материалов. Для энергетических материалов различные механические деформации оказывают значительное влияние на их свойства, поэтому для них важно определить полный набор упругих постоянных. Данная задача традиционно находится в фокусе внимания ученых, что и объясняет наличие экспериментальных данных для энергетических материалов, полученных с использованием прецизионных измерений.

В таблице 5.13 представлены значения упругих постоянных для кристалла ТАТВ. Полученные значения упругих постоянных позволяют определить значения линейной сжимаемости вдоль различных направлений в кристалле (Рисунок 5.16).

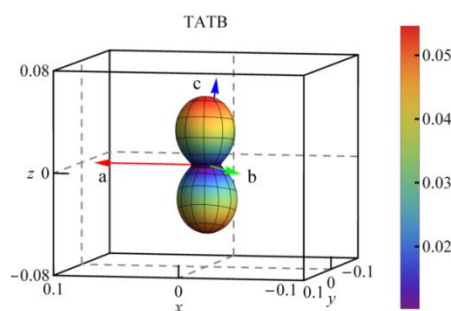


Рисунок 5.16 – Модуль линейной сжимаемости кристалла ТАТВ (ГПа^{-1})

Данный кристалл – единственный из рассмотренных энергетических материалов, который имеет триклинную симметрию элементарной ячейки, поэтому полный набор упругих постоянных содержит 21 параметр. Наблюдается хорошее согласие между вычисленными значениями и

имеющимися литературными данными [50, 52, 180]. К сожалению, для данного кристалла отсутствуют данные об экспериментальном исследовании упругих постоянных. Это связано с низкой симметрией кристалла, что затрудняет его экспериментальное исследование. При этом имеются теоретические данные, которые получены в рамках различных схем, включая расчеты в рамках молекулярной динамики [180].

Таблица 5.13 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных (ГПа) для кристалла TATB

C_{ij}	DFT-D3(BJ)	MD [180]	GGA-PBE+TS [50]	DFT-D2 [52]
C_{11}	68.93	65.7 ± 0.5	66.96	83.2
C_{22}	67.08	62.0 ± 1.0	61.26	78.3
C_{33}	18.47	18.3 ± 0.5	30.77	18.9
C_{44}	1.49	1.4 ± 0.3	14.30	1.7
C_{55}	1.35	0.68 ± 0.06	12.32	1.5
C_{66}	25.96	21.6 ± 0.7	26.49	30.0
C_{12}	15.25	18.5 ± 0.5	5.25	21.9
C_{13}	0.34	4.0 ± 2.0	10.84	-2.4
C_{23}	1.11	5.0 ± 1.0	18.05	-0.3
C_{15}	-0.21	-1.0 ± 0.1	-16.05	-0.6
C_{25}	0.01	-0.5 ± 0.2	1.30	-0.4
C_{35}	0.06	-0.4 ± 0.1	-2.02	-0.5
C_{46}	0.39	0.3 ± 0.2	-5.68	-0.3
C_{14}	-0.13	-0.2 ± 0.3	0.51	-0.8
C_{16}	0.72	1.0 ± 1.0	-3.55	2.9
C_{24}	0.07	0.6 ± 0.2	-19.78	0.1
C_{26}	-0.08	1.0 ± 1.0	-4.49	2.5
C_{34}	-0.36	0.2 ± 0.3	-2.92	-0.6
C_{36}	0.14	-0.4 ± 0.7	11.80	0.1
C_{45}	0.02	0.1 ± 0.2	4.19	0.0
C_{56}	0.03	0.4 ± 0.1	-8.97	0.6

Проекции линейной сжимаемости на координатные плоскости в кристалле TATB представлены на Рисунке 5.17.

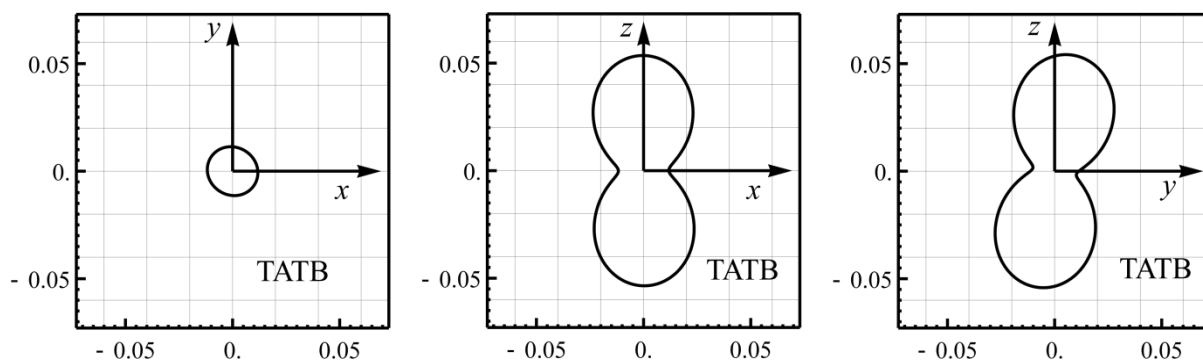


Рисунок 5.17 – Проекции линейной сжимаемости кристалла ТАТВ на плоскости xy , xz , yz (ГПа⁻¹)

Хорошо видно, что кристалл ТАТВ реагирует на сжатие так же, как кристаллы углеводов. Максимальная сжимаемость наблюдается вдоль направления, при котором происходит сближение молекул и их скольжение друг относительно друга. Вдоль данного направления основной вклад в удержание молекул вносят слабые силы Ван-дер-Ваальса. При этом важную роль играют p -орбитали углерода, которые компенсируют межмолекулярное притяжение на достаточно большом расстоянии (~ 3.2 Å).

Таким образом, даже небольшое внешнее усилие приводит к сближению молекул друг к другу. Молекулярные слои смещаются таким образом, что увеличивается угол α , что подтверждается экспериментальными и теоретическими данными [52, 129, 309]. При сжатии в плоскости ab кристалл оказывает большое сопротивление, т.к. сближение молекул приводит к росту сил отталкивания между ними. Так, кратчайшее расстояние между молекулами, расположенными в одном слое, равно ~ 2.4 Å (Н-О). Это означает, что сближение молекул будет сопровождаться сильным отталкиванием, вызванным перекрытием атомных орбиталей. В данном направлении имеется водородная связь между молекулами. В целом, наблюдается поведение, схожее с кристаллом графита. Так, максимальное сжатие равно 0.042 ГПа, что

практически совпадает со значением для графита (0.041 ГПа). Так как значения близки, то это демонстрирует, что основной вклад в данном направлении играет взаимодействие между ароматическими кольцами молекул ТАТВ. Данное значение реализуется при сжатии вдоль направления ортогонального слоя молекул, где основную роль играют ван-дер-ваальсовы силы. Минимальное сжатие наблюдается в плоскости молекул и равно 0.012 ГПа. Данное значение, конечно, больше, чем сжатие вдоль слоев графена (0.001 ГПа), т.к. ковалентная связь С-С в графене гораздо сильнее водородной связи между молекулами ТАТВ.

В таблицах 5.14 - 5.20 представлены вычисленные упругие постоянные для кристаллов энергетических материалов: PETN, ETN, RDX, TNT, HMX, DADNE и NM.

Таблица 5.14 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных C_{ii} (ГПа) для PETN

Метод	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
DFT-D3(BJ)	19.25	16.56	7.31	4.37	3.85	6.21
vdw-df2-b86r	25.66	19.29	10.10	5.04	5.11	9.80
Эксп. [173]	16.9	11.6	4.5	3.8	5.1	7.8
DFT-D2 [179]	37.5	27.2	10.3	3.7	10.2	19.4
DFT-D2 (295 K) [179]	17.4	11.6	4.2	2.6	4.6	7.8

Также представлены значения, полученные в рамках приближения функционала плотности rev-vdW-DF2 (vdw-df2-b86r). Наблюдается хорошее согласие между теоретическими и имеющимися в литературе экспериментальными данными. Необходимо отметить, что экспериментальные

значения упругих постоянных имеют некоторый разброс, что связано со сложностью их определения для молекулярных кристаллов.

Таблица 5.15 – Вычисленные значения упругих постоянных C_{ii} (ГПа) для ETN

Метод	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
DFT-D3(BJ)	15.02	12.03	17.18	5.21	6.06	5.95	5.64	3.35
vdw-df2-b86r	20.96	16.29	23.82	6.99	8.47	7.61	7.15	4.74

Продолжение Таблицы 5.15

Метод	C_{15}	C_{23}	C_{25}	C_{35}
DFT-D3(BJ)	-1.26	4.37	-0.34	-2.36
vdw-df2-b86r	-0.30	5.66	-0.51	-3.42

Таблица 5.16 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных C_{ii} (ГПа) для RDX

Метод	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
DFT-D3(BJ)	28.32	24.83	19.81	5.03	4.67	7.70	9.57	3.55	7.65
vdw-df2-b86r	37.10	30.29	27.48	7.93	6.19	10.06	10.93	4.80	9.75
Экс. [104]	25.8	20.1	18.9	5.3	4.2	7.2	8.3	6.4	6.4
Экс. [105]	36.67	25.67	21.64	11.99	2.72	7.68	1.38	1.67	9.17
Экс. [106]	25.60	21.30	19.00	5.38	4.27	7.27	8.67	5.72	6.40
Экс. [107]	25.02	19.60	17.93	5.17	4.07	6.91	8.21	5.81	5.90
Теория [174]	26.90	24.10	17.70	8.40	5.30	7.60	6.27	5.68	6.32

Современные схемы учета дисперсионного взаимодействия предсказывают корректные значения упругих постоянных. Таким образом, данные схемы можно использовать для определения механических характеристик энергетических материалов. Это представляется актуальным, т.к. сложно исследовать свойства молекулярных кристаллов, имеющих низкую симметрию элементарных ячеек.

На примере гексогена хорошо видно, что использование современных прецизионных экспериментальных методов улучшает ранние результаты. Необходимо отметить, что гексоген имеет орторомбическую симметрию элементарной ячейки, хотя чаще молекулярные кристаллы имеют более низкую симметрию. Одна из проблем, осложняющих определение упругих постоянных, состоит в том, что для получения точных результатов необходимо использовать кристалл большого размера, что увеличивает количество дефектов. Также низкая симметрия молекулярных кристаллов дополнительно осложняет задачу, т.к. увеличивает количество независимых упругих постоянных. Все это приводит к тому, что даже в случае кристалла антрацена уже имеются проблемы.

Таблица 5.17 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных C_{ii} (ГПа) для НМХ

Метод	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}
DFT-D3(BJ)	19.76	19.87	20.56	10.38	8.31	11.69	9.80
vdw-df2-b86r	26.36	25.57	26.78	13.46	12.08	15.21	11.81
Эксп. [175]	20.58	19.69	18.24	9.92	7.69	10.67	9.65
Эксп. [176]	18.41	14.41	12.44	4.77	4.77	4.46	6.37
Эксп. [339]	22.2	23.9	23.4	9.2	11.1	10.1	9.6

Продолжение Таблицы 5.17

Метод	C_{13}	C_{15}	C_{23}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
DFT-D3(BJ	11.13	-0.17	10.56	-4.97	-0.43	-4.80
vdw-df2-b86r	14.33	14.33	14.33	6.61	0.42	6.35
Эксп.[175]	9.75	12.93	4.8	1.57	4.42	12.93
Эксп.[176]	10.50	-1.10	12.93	6.42	0.83	1.08
Эксп.[339]	13.2	-0.1	13.0	4.7	1.6	2.5

Данные, полученные с использованием рассеяния Мандельштама — Бриллюэна (Brillouin scattering), заметно отличаются от данных, полученных с использованием ультразвука (resonant ultrasonic). При этом данные, полученные с использованием ультразвука, отличаются и между собой. Так, для кристалла гексогена наблюдаются заметные различия между результатами, полученными разными коллективами (таблица 5.16).

С этой стороны, расчеты из первых принципов, выполненные с использованием одинаковых параметров, позволяют сопоставить данные для разных кристаллов. Даже если полученные результаты имеют некоторую абсолютную ошибку, то это все равно позволяет исследовать рядовую зависимость. Все это демонстрирует сложность как экспериментального, так и теоретического определения упругих постоянных для структур, где силы Ван-дер-Ваальса играют ключевую роль.

Таблица 5.18 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных C_{ii} (ГПа) для TNT

Метод	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{15}
DFT-D3(BJ)	24.02	16.95	13.40	8.20	5.63	5.87	5.95	5.25	-0.70
vdw-df2-b86r	29.51	18.84	16.72	10.14	6.87	8.24	8.10	7.81	-0.99

Продолжение Таблицы 5.18

Метод	C_{23}	C_{25}	C_{35}	C_{45}
DFT-D3(BJ)	10.25	-0.64	-0.09	-0.49
vdw-df2-b86r	12.72	-1.29	-0.25	-0.44

Таблица 5.19 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных C_{ii} (ГПа) для NM.

Метод	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
DFT-D3(BJ)	17.11	13.71	15.50	6.57	4.47	6.73	10.72	5.23	6.31
vdw-df2-b86r	20.65	17.54	18.72	8.29	5.55	9.05	9.99	5.93	7.30
DFT-D2 [145]	20.3	20.1	16.1	5.2	1.4	6.2	7.4	7.2	4.6
DFT [340]	17.26	12.18	27.68	4.85	2.70	4.28	12.45	12.55	7.58

Энергетические материалы имеют различную форму и симметрию молекул, что проявляется в симметрии кристаллических ячеек. Это проявляется и в различном количестве независимых упругих постоянных. Для удобства сопоставления были вычислены некоторые основные механические характеристики с использованием приближения Фойгта-Рейсса-Хилла (Voight-Reuss-Hill) (Таблица 5.21). Так как расчеты выполнены в рамках единой теории, то это позволяет лучше понять различия между разными соединениями. Полученные значения объемных модулей согласуются со значениями, полученными из уравнений состояния.

Таблица 5.20 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных C_{ii} (ГПа) для DADNE

Метод	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{15}
DFT-D3(BJ)	44.76	17.70	50.00	3.30	26.85	1.00	3.93	22.81	3.09

Продолжение Таблицы 5.20

Метод	C_{23}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
DFT-D3(BJ)	8.94	1.11	4.01	0.08

Как и в случае кристалла ТАТВ, полученные результаты позволили исследовать линейную сжимаемость вдоль различных направлений в кристаллах энергетических материалов. На Рисунке 5.18 приведены проекции линейной сжимаемости на кристаллографические плоскости.

Установлено, что кристаллы энергетических материалов имеют различный отклик на сжатие. Кристалл PETN является практически изотропным. Подобного не наблюдалось для кристаллов углеводородов, имеющих плоские молекулы, что приводило к тому, что всегда вдоль направления, ортогонального плоскости молекул, наблюдалась хотя и не максимальная, но высокая сжимаемость. Молекула PETN имеет тетрагональную симметрию, поэтому изоповерхность представляет собой фигуру, очень близкую к сфере.

Таблица 5.21 – Вычисленные в рамках DFT-D3(BJ) значения объемного модуля сжатия (B), модуля Юнга (E), модуля сдвига (G) и отношения Пуассона (μ) для линейных углеводородов

Кристалл	B , GPa	E , GPa	G , GPa	μ
ТАТВ	16.964	23.067	9.0576	0.27337
PETN	9.7329	15.399	6.2277	0.23631
ETN	7.7292	13.018	5.3383	0.21929
TNT	10.646	14.165	5.5408	0.27824
RDX	12.467	16.952	6.6562	0.27338
HMX	13.390	17.776	6.9666	0.27581
NM	10.002	12.261	4.7317	0.29568
DADNE	17.227	19.197	7.3032	0.31427

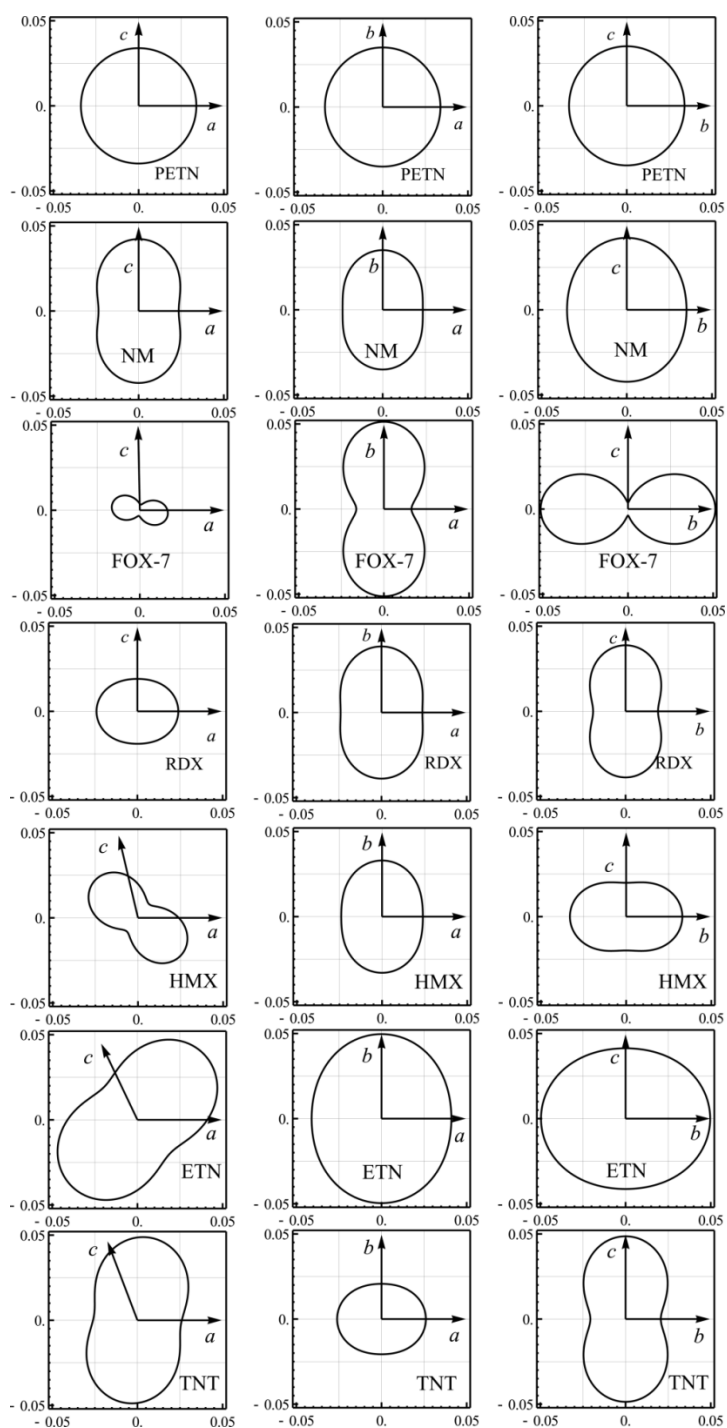


Рисунок 5.18 – Проекции линейной сжимаемости кристаллов энергетических материалов на различные плоскости (1/ГПа)

Таблица 5.22 – Минимальное и максимальное значения линейной сжимаемости (ГПа^{-1}) в кристаллах энергетических материалов. Значения линейной сжимаемости вдоль кристаллографических осей

Кристалл	Симметрия	β_a	β_b	β_c	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$
TATB	Триклин.	0.0118	0.0118	0.0423	0.0102	0.0546
PETN	Орторомб.	0.0339	0.0339	0.0350	0.0339	0.0350
ETN	Моноклин.	0.0410	0.0496	0.0307	0.0275	0.0549
TNT	Моноклин.	0.0261	0.0207	0.0437	0.0207	0.0491
RDX	Орторомб.	0.0240	0.0191	0.0388	0.0191	0.0388
HMX	Моноклин	0.0231	0.0344	0.0143	0.0098	0.0344
NM	Орторомб.	0.0235	0.0351	0.0423	0.0235	0.0423
DADNE	моноклин.	0.0162	0.0513	0.0039	0.0034	0.0513

В свою очередь, кристалл ETN, свойства которого похожи на PETN [341], имеет отличающуюся реакцию на сжатие. Наблюдается выделенное направление в плоскости ac . Примерный угол с осью a равен 49° . Так как молекула ETN имеет центр инверсии и другую форму молекулы, то это приводит к появлению моноклинного угла, что проявляется в другом характере отклика кристалла на сжатие. Молекула TNT имеет ароматическое кольцо, а в молекуле RDX имеется кольцо, состоящее из трех атомов углерода и трех атомов азота. В отличие от молекулы TATB, данные молекулы имеют атомы, которые не лежат в одной плоскости. Это приводит к тому, что изоповерхность близка к эллипсоиду.

Таким образом, для данных кристаллов наблюдается анизотропия механических свойств. В Таблице 5.22 представлены значения линейной сжимаемости вдоль различных кристаллографических осей. Для сопоставления свойств различных кристаллов удобно использовать минимальное и максимальное значения линейной сжимаемости (Таблица 5.22).

Кристаллы гексогена и нитрометана имеют кристаллические ячейки с орторомбической сингонией. Максимальное сжатие для обоих кристаллов реализуется вдоль оси c . Минимальное значение сжатия для кристалла гексогена наблюдается вдоль оси b , а для нитрометана – вдоль оси a . Для DADNE максимальное сжатие соответствует $\beta_b = 0.0513 \text{ ГПа}^{-1}$. При сжатии вдоль данной оси происходит сближение молекулярных слоев. В данном направлении основной вклад в удержание слоев вносят силы Ван-дер-Ваальса. Здесь ситуация схожа со сближением молекулярных слоев в кристалле ТАТВ. Обращает внимание очень малое значение $\beta_{\min} = 0.0034 \text{ ГПа}^{-1}$, которое в 15 раз меньше $\beta_{\max}$. Направление, вдоль которого сжатие минимально, очень близко к оси c . Сжатие вдоль данного направления сопровождается деформацией молекул, что вызывает большое сопротивление внешнему воздействию. Сжатие вдоль данного направления подобно сжатию пружины. Это объясняет высокое значение C_{11} и C_{33} . Таким образом, кристалл DADNE имеет самую высокую анизотропию среди рассмотренных кристаллов углеводородов и энергетических материалов.

Ключевую роль в укладке молекул в молекулярных кристаллах играют дисперсионные силы. Высокая сжимаемость наблюдается вдоль направлений, где дисперсионные силы удерживают молекулы вместе. Вдоль данных направлений присутствуют пустоты между молекулами. Таким образом, даже небольшое давление приводит к сближению молекул. Это проявляется на макроуровне как анизотропия механических свойств кристаллов, а также небольшим значением модуля объемного сжатия. Особенно ярко это проявляется в свойствах кристаллов ТАТВ и DADNE.

Таким образом, установлено, что современные схемы учета дисперсионного взаимодействия позволяют корректно определить полный набор упругих постоянных для молекулярных кристаллов, имеющих различную

симметрию элементарных ячеек. Это позволяет понять влияние механических деформаций на свойства молекулярных кристаллов энергетических материалов. Так как синтез новых энергетических материалов продолжается и в настоящее время, то использование схем учета сил Ван-дер-Ваальса позволит определить необходимые механические характеристики для энергетических материалов. Это особенно полезно при исследовании свойств новых энергетических материалов, которые часто являются нестабильными под влиянием механических деформаций.

5.5 Влияние давления на электронное строение кристаллов энергетических материалов

Определение параметров решетки и координаты атомов делает возможным выполнение расчета электронных характеристик кристаллов. Так как кристалл ТАТВ обладает высокой стабильностью под действием механического сжатия, то был выполнен расчет параметров зонного спектра и при давлении 40 ГПа. Полученные значения приведены в Таблице 5.23. На Рисунке 5.19 представлены зонные спектры кристалла ТАТВ при отсутствии давления и при гидростатическом давлении. Пунктирной линией показана вершина валентной зоны. Обозначения точек приведены в Таблице 4.19. Расчет в рамках PBE0 предсказывает значение ширины запрещенной зоны, равной 4.29 эВ. Экспериментальное значение $E_{\text{gap}}=6.6$ эВ [342].

Таблица 5.23 – Ширины запрещенной зоны (эВ) ТАТВ

P (ГПа)	PBE	B3LYP	PBE0	G_0W_0	LDA	GGA	Эксп
0	2.24	3.92	4.29	4.45	2.37 [61]	2.56 [343]	6.6 [342]
20	1.94	2.98	3.30	3.86	-	-	-
40	1.63	2.61	2.90	2.62	-	-	-

Вычисленное в рамках градиентного приближения функционала плотности в виде PBE значение ширины запрещенной зоны равно 2.24 эВ, что хорошо согласуется со значением $E_{\text{gap}} = 2.37$ эВ [61], полученным в рамках локального приближения DFT(LDA). Данные значения показывают, что использование гибридного функционала PBE0 приводит к хорошему согласию вычисленных значений ширины запрещённой зоны с экспериментальным значением, лишь немного уступая методу квазичастиц ($E_{\text{gap}} = 4.45$ эВ). Хотя метод квазичастиц представляет на сегодняшний день один из наиболее точных методов расчета электронного строения, однако он обладает на порядки более высокой ресурсоемкостью.

Установлено, что под действием внешнего давления ширина запрещенной зоны ТАТВ уменьшается. Авторы [61] пришли к выводу, что металлизация наступит при давлении ~ 120 ГПа, тогда как разложение происходит при давлении ~ 30 ГПа.

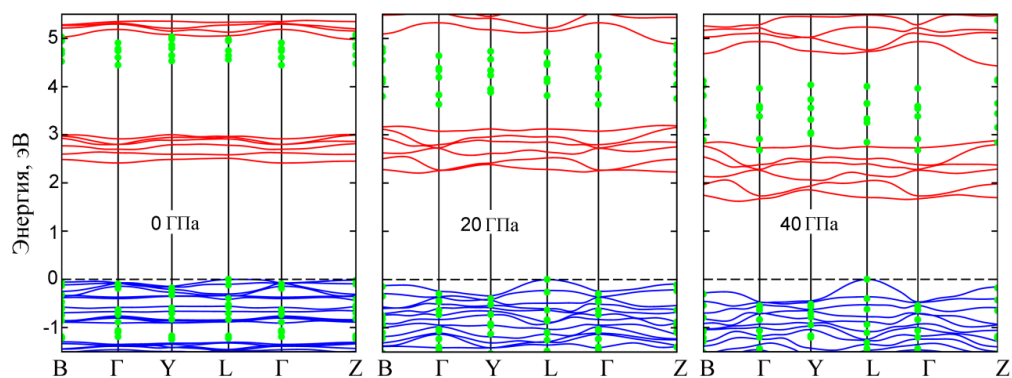


Рисунок 5.19 – Зонная структура $E(\mathbf{k})$ ТАТВ, полученная в рамках GGA/PBE (сплошные линии) и приближении квазичастиц G_0W_0 (зеленые точки). За точку отсчета выбрана вершина валентной зоны

На Рисунках 5.20 и 5.21 представлены зонные спектры кристаллов PETN и ETN. Экспериментальная оптическая ширина запрещенной зоны

кристалла PETN при атмосферном давлении составляет 6.42 эВ [62]. Вычисленное значение ширины запрещенной зоны равно 6.66 эВ, что сопоставимо с 6.04 эВ (HSE06) и 7.07 эВ (PBE0) [27]. Вычисленное значение ширины запрещенной зоны ETN равно 6.54 эВ, экспериментальные данные отсутствуют. Оба кристалла имеют непрямую запрещенную зону. На Рисунках 5.20 и 5.21 показаны зонные спектры при гидростатическом давлении 10 и 20 ГПа.

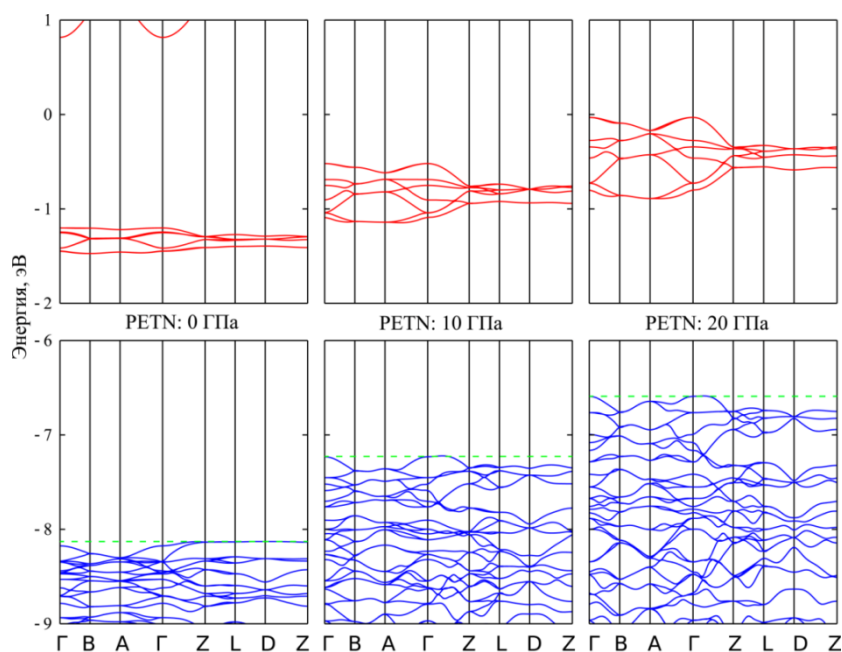


Рисунок 5.20 – Зонная структура кристалла PETN в приближении PBE0 при 0, 10 и 20 ГПа. Пунктирная линия обозначает вершину валентной зоны (уровень Ферми)

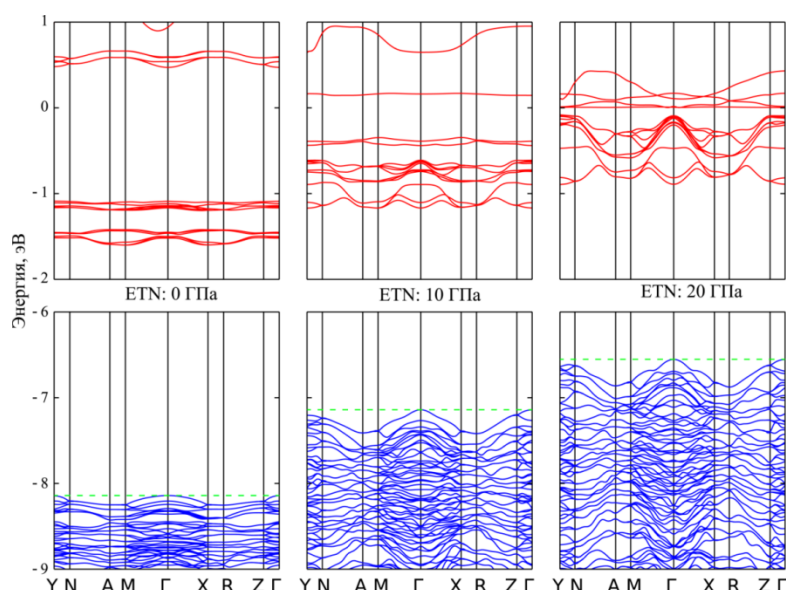


Рисунок 5.21 – Зонная структура кристалла ETN в приближении РВЕ0 при 0, 10 и 20 ГПа. Пунктирная линия обозначает вершину валентной зоны (уровень Ферми)

Объемы PETN и ETN уменьшаются на 30 и 33% при 20 ГПа, соответственно. Давление приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению дисперсии энергетических зон. Рначения ширины запрещенной зоны при 10 и 20 ГПа приведены в Таблице 5.24. В диапазоне 0-20 ГПа ширины запрещенных зон PETN и ETN очень близки.

Таблица 5.24 – Ширины запрещенных зон (эВ) PETN и ETN

Давление (ГПа)	0	10	20
PETN	6.66	6.08	5.70
ETN	6.54	5.97	5.66

Все зоны имеют слабую дисперсию, например, верхние валентные зоны PETN в отсутствии давления имеют ширину ~ 0.3 эВ. Слабая дисперсия, даже верхних валентных зон, является характерной особенностью молекулярных

кристаллов. Это связано с тем, что молекулярные кристаллы состоят из молекул, а расстояния между ними достаточно велики.

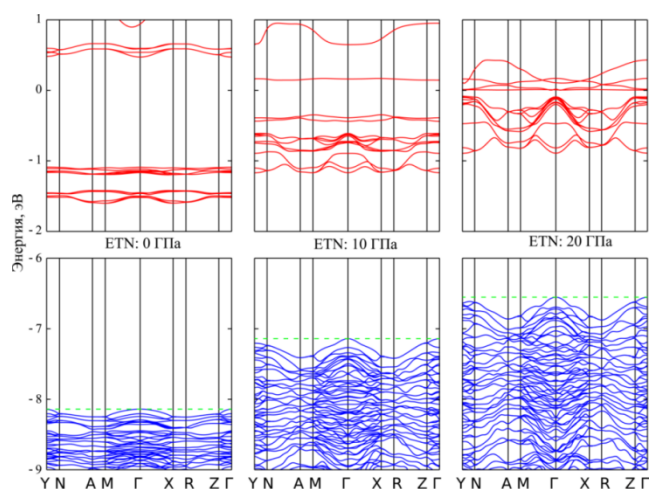


Рисунок 5.22 – Зонная структура кристалла ETN в приближении PBE0 при 0, 10 и 20 ГПа. Пунктирная линия обозначает вершину валентной зоны (уровень Ферми)

Рассчитанная плотность состояний (DOS) при давлении 0, 10 и 20 ГПа показана на Рисунке 5.23. Парциальная плотность состояний (PDOS) показывает, что электроны кислорода вносят основной вклад в формирование верхних валентных зон. Что касается атомов азота, то они вносят большой вклад при формировании дна зоны проводимости.

Исследования электронного строения тротила практически не выполнялись. Существуют только фрагментарные данные. На Рисунке .24 представлен зонный спектр кристалла TNT. Ширина запрещенной зоны TNT равна 6.09 эВ и уменьшается до 5.57 эВ при давлении 10 ГПа. Обращает внимание обособленная группа зон в интервале от -8 до -7 эВ. В случае кристаллов PETN и ETN, давление вызывает расщепление зон, что проявляется в исчезновении запрещенных интервалов энергий. Для кристалла TNT и под действием давления 20 ГПа запрещенный интервал энергий между группой верхних и низлежащих валентных зон сохраняется.

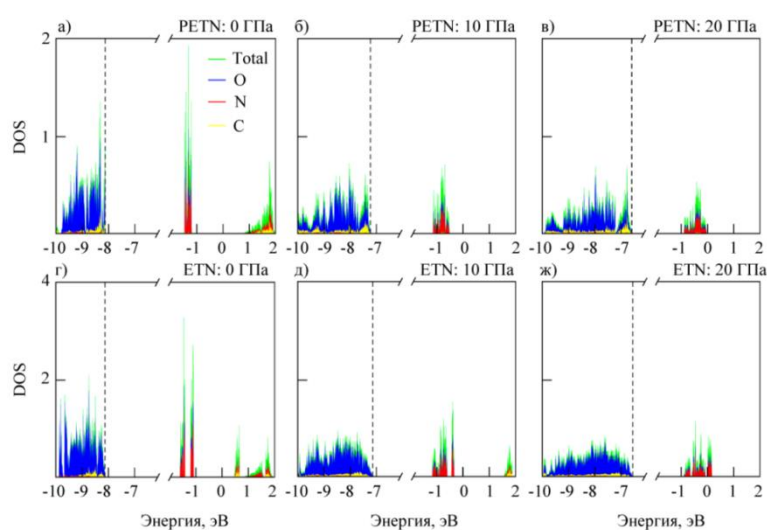


Рисунок 5.23 – Полная и парциальная плотность состояний для PETN и ETN при 0, 10 и 20 ГПа. Пунктирная линия обозначает вершину валентной зоны (уровень Ферми)

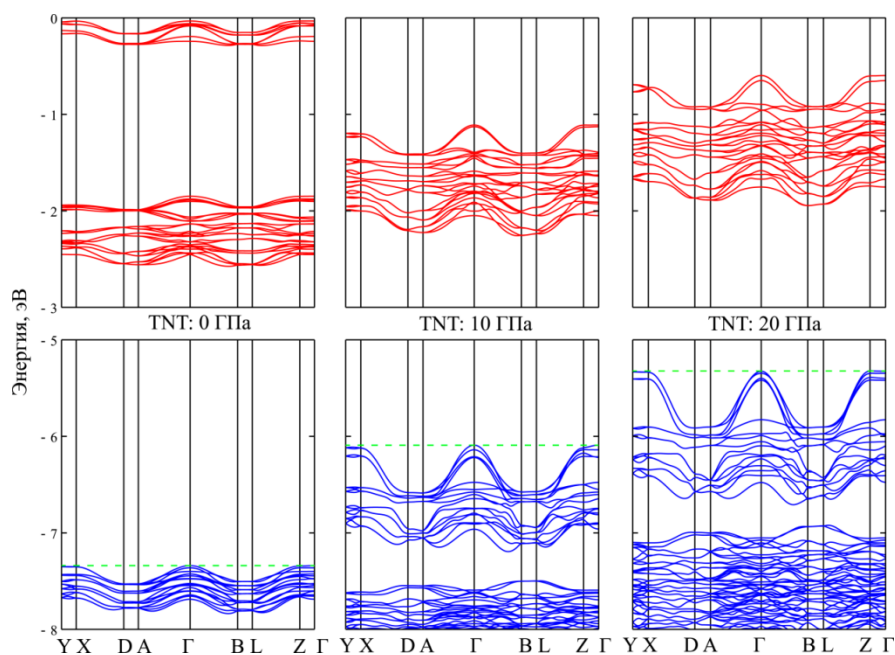


Рисунок 5.24 – Зонная структура кристалла TNT в приближении РВЕ0 при 0, 10 и 20 ГПа

На Рисунке 5.25 представлен зонный спектр гексогена. Также на данном рисунке представлен зонный спектр под давлением. Отметим, что кристалл гексогена имеет 456 валентных зон. Ширина запрещенной зоны равна 5.87 эВ. Вершина валентной зоны и дно свободной зоны реализуются в точке Г, следовательно, минимальный межзонный переход имеет прямой характер. В работах [64] и [77] были вычислены энергетические щели в рамках B3LYP и PBE0, которые равны 5.54 и 5.97 эВ, соответственно.

Экспериментальное значение ширины запрещенной зоны равно 3.40 эВ [344]. В более поздней работе было выполнено систематическое исследование спектров поглощений энергетических материалов [345]. Для гексогена приводятся значения двух максимумов в спектре поглощения, которые соответствуют энергетическим щелям, равным 6.53 и 5.09 эВ. Таким образом, наблюдается согласие между вычисленным и экспериментальным значением.

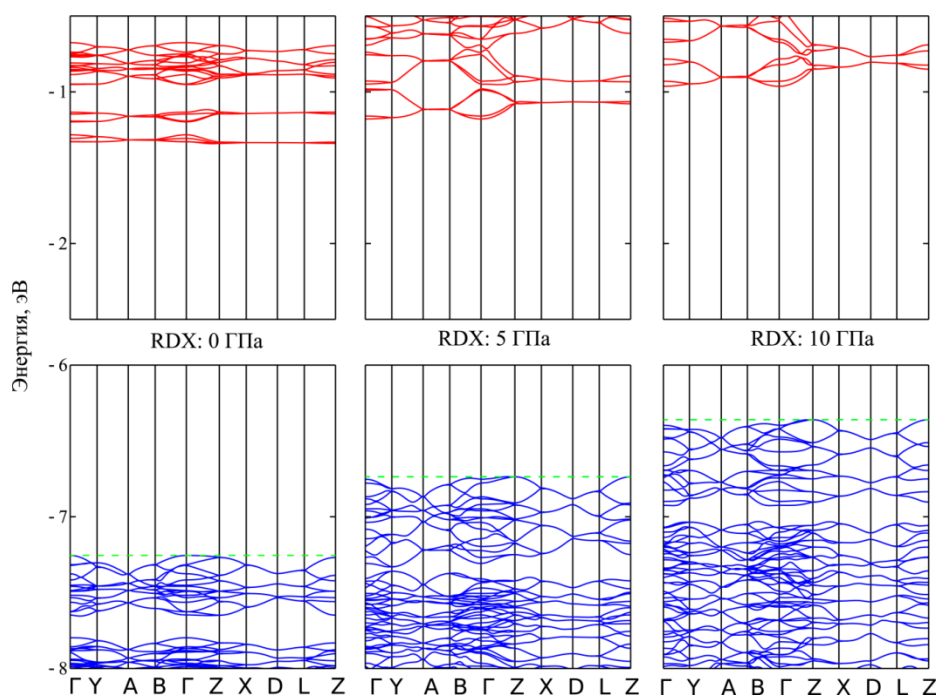


Рисунок 5.25 – Зонная структура гексогена

Все зоны имеют слабую дисперсию, а слабое расщепление энергетических зон показывает, что межмолекулярное взаимодействие действительно очень мало. При давлении 5 ГПа ширина запрещенной зоны гексогена равна 5.56 эВ, а при 10 ГПа – 5.39 эВ. Минимальный межзонный переход по-прежнему имеет прямой характер. Также хорошо видно, что сжатие кристалла приводит к смещению энергетических уровней.

На Рисунке 5.26 представлен зонный спектр октогена как в отсутствии, так и под давлением. В отсутствии давления ширина запрещенной зоны равна 5.78 эВ. В работе [345] для октогена приводятся значения двух максимумов в спектре поглощения, которые соответствуют энергетическим щелям, равным 6.39 и 5.32 эВ. Таким образом, наблюдается согласие между вычисленным и экспериментальным значением. При давлении 10 ГПа ширина запрещенной зоны НМХ равна 5.18 эВ, а при 20 ГПа – 4.97 эВ.

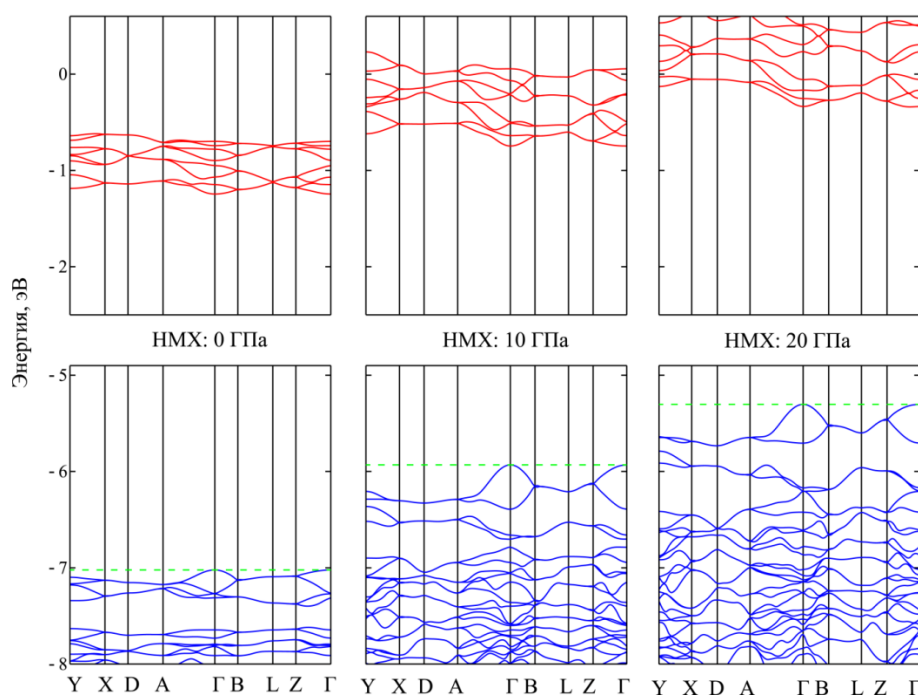


Рисунок 5.26 – Зонная структура октогена

На Рисунке 5.27 представлен зонный спектр кристалла DADNE, а на Рисунке 5.28 – нитрометана.

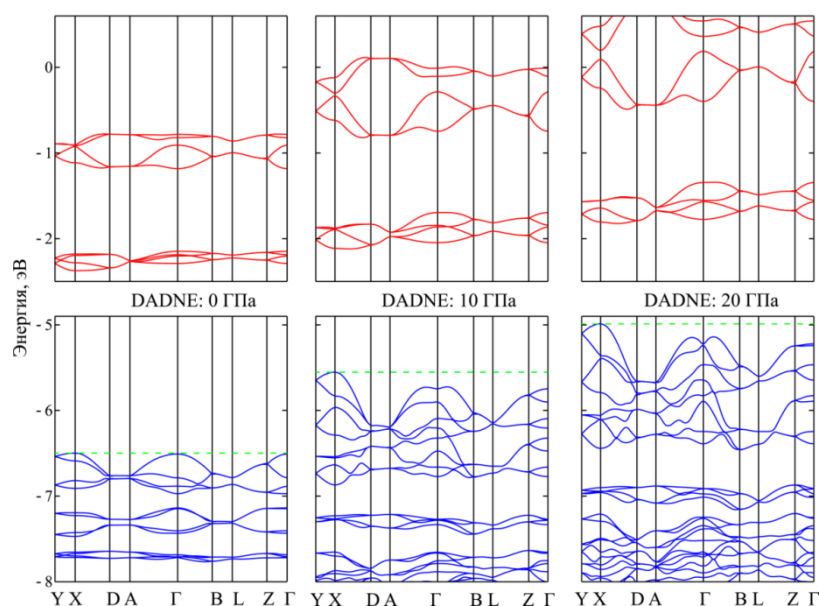


Рисунок 5.27 – Зонная структура DADNE

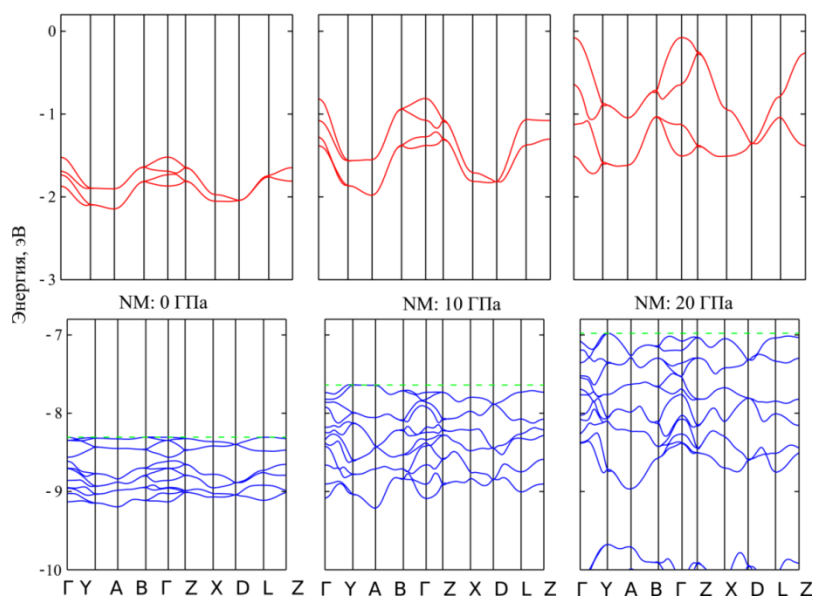


Рисунок 5.28 – Зонная структура нитрометана

Установлено, что внешнее давление 20 ГПа приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны DADNE с 4.12 до 3.17 эВ. При этом рассмотренный интервал давления не приводит к металлизации. Для кристаллического нитрометана ширина запрещенной зоны принимает следующие значения при

различных давлениях: 6.16 (0 ГПа), 5.66 (10 ГПа) и 5.29 эВ (20 ГПа). Таким образом, давление в 20 ГПа приводит к уменьшению запрещенной зоны нитроматана на 14%.

Одной из важных характеристик химической связи является расстояние между атомами. На основании расчетов установлено, что длины связей между атомами, которые были эквивалентными в изолированной молекуле, в кристалле различаются примерно на 0.01 Å. Таким образом, первопринципные расчеты демонстрируют, что рассчитанные длины связей для молекулы в кристалле немного отличаются от длин связей для изолированной молекулы. Длины связей для кристалла ТАТВ при атмосферном и гидростатическом давлениях представлены в Таблице 5.25.

Таблица 5.25 – Длины связей (Å) в кристалле ТАТВ

Связь	Давление (ГПа)		
	0	20	40
C1-N1	1.415	1.377	1.355
C2-N2	1.319	1.295	1.279
N1-O1	1.262	1.258	1.255
N1-O2	1.269	1.267	1.264
N2-H1	1.023	1.018	1.015
N2-H2	1.024	1.020	1.018

Рассмотрим, как распределяется и перераспределяется электронная плотность в энергетических материалах. В отличие от углеводов молекулы энергетических материалов в основном не являются плоскими. Так же, как и в случае углеводов, нет необходимости исследовать все соединения, т.к.

результаты являются переносимыми. Рассмотрим двух характерных представителей – ТАТВ и РЕТН.

Распределение полной и деформационной электронных плотностей (разность между кристаллической и суперпозиционной атомной электронной плотностью) для кристалла ТАТВ представлено на Рисунке 5.29. Интервал между изолиниями равен 0.05 eÅ^{-3} . Установлено, что при образовании химической связи в молекуле происходит натекание заряда на линию связи С-С, С-Н, Н-Н, Н-О. Распределение деформационной плотности характерно для sp^2 -гибридизации. Пики электронной плотности между атомами углерода растянуты перпендикулярно линиям связи С-С. Негибридизированные p -орбитали перпендикулярны плоскости молекулы и ответственны за так называемую π -укладку.

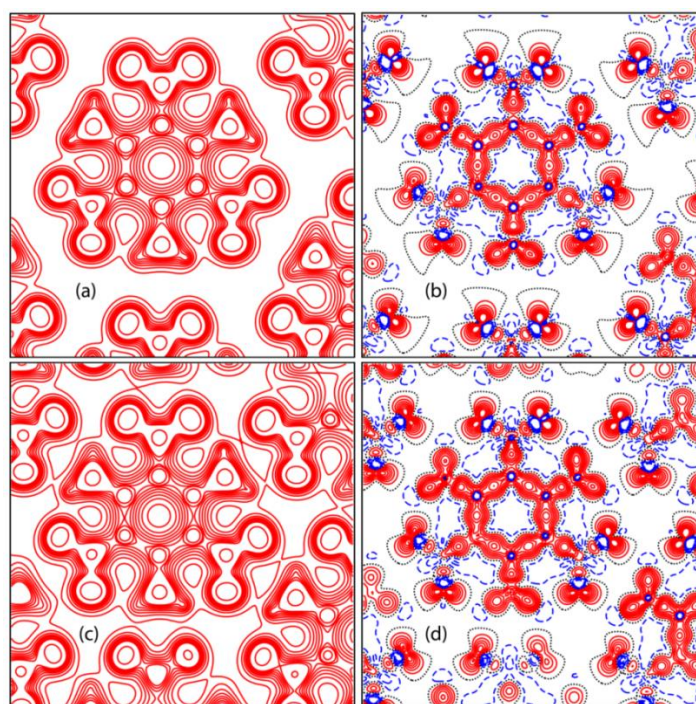


Рисунок 5.29 – Карты полной электронной плотности для кристалла ТАТВ при 0 (a) и 40 ГПа (c) (в логарифмической шкале). Карты деформационной электронной плотности при 0 (b) и 40 ГПа (d)

Исследование трехмерного распределения деформационной плотности позволило установить, что происходит вытекание заряда из *p*-орбиталей атомов углерода, расположенных перпендикулярно плоскости фигуры. Давление приводит к уменьшению расстояния между молекулами, однако образования общих контуров не наблюдается.

Анализ заселенности по Малликену позволил определить атомные заряды в кристалле ТАТВ (Таблица 5.26). Установлено, что даже давление 40 ГПа приводит к небольшому изменению в распределении деформационной плотности, атомных зарядах и межатомных расстояниях. Это демонстрируют на микроуровне известные экспериментальные факты о высокой стабильности ТАТВ к различным внешним воздействиям.

Таблица 5.26 – Атомные заряды, вычисленные по схеме Малликена для ТАТВ, $|e|$

Атом	Давление (ГПа)		
	0	20	40
C1	0.22	0.27	0.29
C2	0.39	0.36	0.33
N1	0.46	0.44	0.44
N2	-0.62	-0.66	-0.69
O1	-0.48	-0.49	-0.51
O2	-0.49	-0.51	-0.53
H1	0.25	0.31	0.35
H2	0.25	0.29	0.33

На Рисунке 5.30 представлено распределение полной и деформационной электронной плотности для кристалла РЕТН в плоскости молекулы. Плоскость проходит через атомы азота и кислорода. Атомы водорода, образующие связь с C(2), расположены над и под плоскостью. При образовании химической связи заряд аккумулируется на линии связей С-С и N-O. Для связи азот-кислород

наблюдается характерное для sp^2 -гибридизации перераспределение электронной плотности. Данное распределение было также получено экспериментально и сопоставлено с теоретическим расчетом на основе экспериментальных структурных данных [127]. Таким образом, распределение электронной плотности имеет хорошее согласие с имеющимися литературными данными.

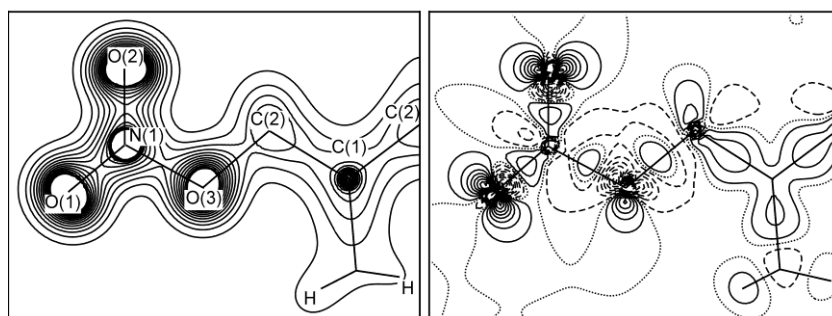


Рисунок 5.30 – Распределение полной (слева) и деформационной (справа) электронной плотности для молекулы тетранитрата пентаэритрита в кристалле. Интервал между изолиниями равен $0.05 e \text{ \AA}^{-3}$

Анализ заселенности по Малликену позволил определить атомные заряды (Таблица 5.27).

Таблица 5.27 – Атомные заряды, вычисленные по схеме Малликена для PETN, $|e|$

Атом	Давление (ГПа)		
	0	10	20
C1	-0.245	-0.234	-0.216
C2	0.028	0.025	0.026
O1	-0.351	-0.365	-0.375
O2	-0.385	-0.396	-0.403
O3	-0.429	-0.417	-0.412
N1	0.808	0.812	0.811
H1	0.207	0.217	0.222
H2	0.183	0.183	0.185

Как и в случае кристалла ТАТВ, давление приводит к незначительному изменению атомных зарядов. Это справедливо и для других рассмотренных энергетических материалов.

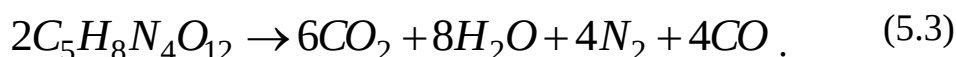
5.6 Детонационные свойства кристаллов энергетических материалов

Корректный учет межмолекулярного взаимодействия позволяет вычислить значение энергии когезии, которое используется для определения детонационных характеристик. При использовании классических приближений теории функционала плотности, которые не учитывают дисперсионное взаимодействие, энергия вычисляется некорректно. При этом необходимо отметить, что в этом случае энергия когезии будет близка к нулю или иметь противоположный знак. Вычисления энергии когезии в рамках DFT-D3(BJ) имеют хорошее согласие с экспериментальными данными, что было показано как в случае кристаллов углеводородов, так и энергетических материалов. Необходимо отметить, что расчет энергии когезии представляет собой достаточно трудоемкую задачу, т.к. необходимо вычислить с высокой точностью полные энергии кристалла и молекулы. Затем необходимо найти разность между данными величинами. Полученное значение меньше исходных величин на несколько порядков. В случае если величины будут определены недостаточно точно, то это оказывает влияние на вычисленные значения детонационных характеристик, что проявляется в значительном расхождении между теоретическими и экспериментальными данными. В данном исследовании использовалась формула Камлет-Якобса (Kamlet-Jacobs) [346]:

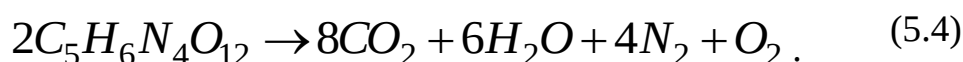
$$D = 1.01(\overline{NM}^{1/2}Q^{1/2})^{1/2}(1 + 1.3\rho), \quad (5.1)$$

$$P = 1.558\rho^2\overline{NM}^{1/2}Q^{1/2}, \quad (5.2)$$

здесь D и P – скорость детонации (км/с) и давление (ГПа), соответственно. Величина ρ обозначает плотность соединения (г/см³). N и $\bar{M}$ обозначают число молей на грамм взрывчатого вещества и среднюю молекулярную массу газообразных продуктов детонации, соответственно. Q – химическая энергия детонации (кДж/г), которая определяется как разность энтальпий взрывчатых и газообразных продуктов реакции. PETN разлагается по следующей формуле:



Формула разложения ETN:



У ETN есть отличие от PETN – это положительный кислородный баланс. Энтальпия рассчитывается как сумма полной энергии системы электронов и энергии колебаний нулевой точки. Рассчитанные скорость детонации и давление для PETN и ETN приведены в Таблице 5.28. Параметры формулы Kamlet-Jacobs также приведены.

Таблица 5.28 – Сопоставление параметров кристаллов энергетических материалов определенных с использованием уравнения Камлет-Якобса

Кристалл	N (моль/г)	$\bar{M}$ (г/см ³)	Q (кДж/г)	ρ (г/см ³)	D (км/с)	P (ГПа)
PETN	0.035	28.7	1036.4	1.784	8.214	30.3
ETN	0.031	31.8	1159.7	1.711	8.004	28.0
TATB	0.046	21.5	346.7	1.932	7.106	23.7
RDX	0.041	24.7	712.0	1.787	7.779	27.2
TNT	0.048	20.6	417.1	1.719	6.926	21.0
HMX	0.041	24.7	1307.0	1.866	9.335	40.2
DADNE	0.041	24.7	633.3	1.859	7.767	27.7
NM	0.049	20.3	755.9	1.408	7.699	44.7

Вычисленная скорость детонации для PETN составляет 8.214 км/с

($\rho=1.784 \text{ г/см}^3$), что хорошо согласуется с экспериментальным значением 8.266 км/с ($\rho = 1.764 \text{ г/см}^3$) [347]. Вычисленная скорость детонации для ETN составляет 8.004 км/с ($\rho = 1.711 \text{ г/см}^3$), в то время как экспериментальное значение составляет 7.940 км/с ($\rho = 1,69 \text{ г/см}^3$) [328]. Также в литературе представлено вычисленное значение (Cheetah 6.0), равное 8.206 км/с ($\rho = 1.7219 \text{ г/см}^3$) [348]. Таким образом, теоретические и экспериментальные значения находятся в хорошем согласии друг с другом. Необходимо отметить, что теоретические значения получены для монокристаллов с более высокой плотностью, чем у экспериментальных образцов (поликристаллов или порошков). Экспериментальное значение давления детонации составляет 30.3 ГПа ($\rho=1,784 \text{ г/см}^3$) для PETN [66]. Вычисленные значения давлений детонаций для PETN и ETN равны 30.4 и 28.0 ГПа , соответственно.

Также в Таблице 5.28. представлены детонационные характеристики для других энергетических кристаллов. Давление и скорости детонации энергетических материалов неоднократно измерялись экспериментально. При этом измерения выполнялись для кристаллов с различной плотностью. Достаточно подробная информация об экспериментальных работах представлена в [349]. Экспериментальные значения скоростей детонации равны $6900, 7660, 8750, 9100, \text{ км/с}$ для TNT, TATB, RDX и HMX. Соответствующие значения давлений детонации для данных кристаллов равны $19.0, 25.9, 34.1$ и 39.0 ГПа . Таким образом, корректный учет межмолекулярного взаимодействия позволяет корректно вычислять макрохарактеристики кристаллов.

Выводы к Главе 5

Было показано, что наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными значениями для параметров кристаллической решетки и энергии когезии энергетических материалов.

Установлено, что вычислительные схемы корректно предсказывают поведение параметров решетки под действием внешнего давления. Анализ влияния давления на структурные и электронные свойства кристаллов энергетических материалов помог установить, что малые давления приводят к заметному сжатию кристаллической ячейки. Также полученные результаты продемонстрировали, что геометрические параметры молекул, заряды атомов, распределения и перераспределения электронной плотности практически не изменяются. При более высоких давлениях молекулы сохраняют свою индивидуальность, однако межмолекулярное взаимодействие начинает играть более слабую роль по сравнению со взаимодействием между атомами соседних молекул. Увеличение давления приводит к расщеплению и увеличению дисперсии энергетических уровней зонного спектра. Во всех рассмотренных случаях под действием гидростатического давления ширина запрещенной зоны уменьшается на несколько десятков процентов. Металлизация в исследованных интервалах давлений не наблюдается.

Глава 6. Структурные, механические и электронные свойства кристаллических аминокислот

6.1 Кристаллическая структура аминокислот

На Рисунке 6.1 в представлены две формы (L и DL) молекул аланина. Данные формы отличаются друг от друга только хиральностью, т.е. как правая и левая рука. Не существует такой операции симметрии, которая позволит совместить одну форму с другой. При этом необходимо отметить, что L-форма аминокислот усваивается человеческим организмом, а DL-форма – нет. В некоторых случаях DL-формы некоторых соединений могут быть опасными для здоровья. Таким образом, разные формы одного соединения имеют одинаковый химический состав, что затрудняет их идентификацию. В некоторых случаях, под действием деформаций, одна форма может перейти в другую. Так как аминокислоты используются в фармакологической и пищевой промышленности, то они подвергаются механической обработке. Таким образом, полиморфизм данных соединений представляет определенный интерес. Также это вызывает интерес для изучения их механических свойств.

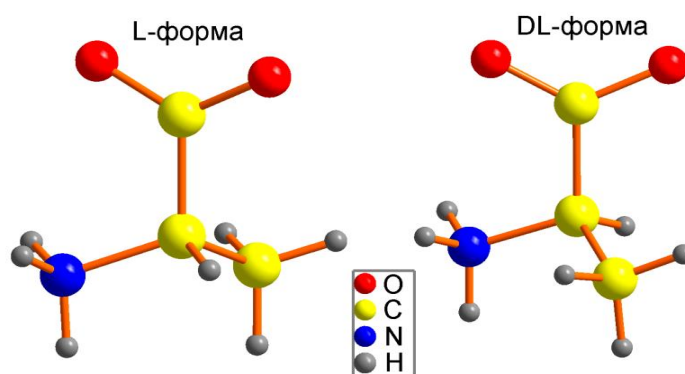


Рисунок 6.1 – L- и DL-формы молекул аланина

При конденсации молекулы аланина формируют кристаллы. Кристаллическая ячейка L-аланина (Рисунок 6.2) имеет орторомбическую

группу симметрии $P2_12_12_1$, а DL-аланин (Рисунок 6.3) имеет орторомбическую группу $Pna2_1$. В работе [86] экспериментально исследовано влияние давления на структурные свойства DL-аланина и опровергнуто наличие фазовых переходов в интервале 0-8 ГПа.

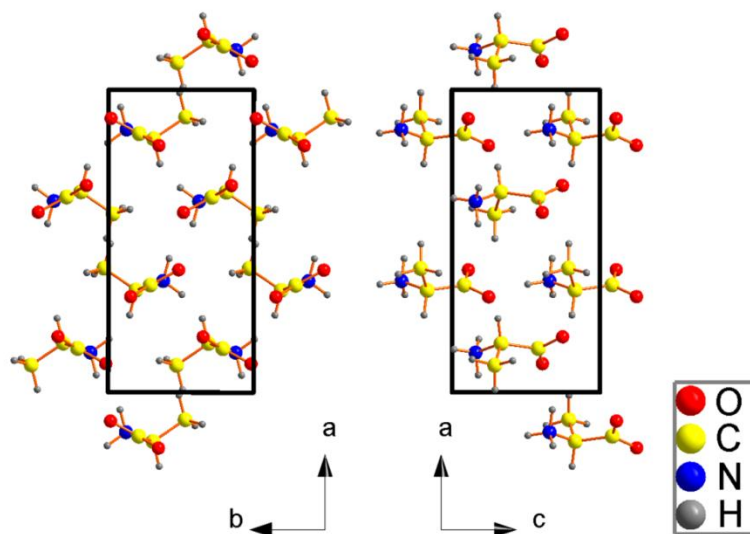


Рисунок 6.2 – Кристаллическая ячейка DL-аланина

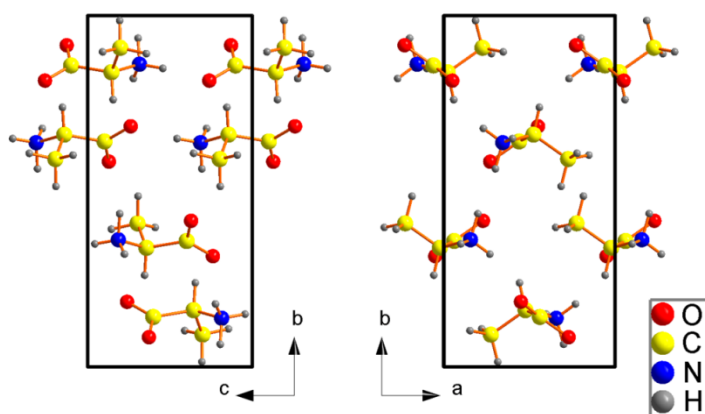


Рисунок 6.3 – Кристаллическая ячейка L-аланина

Несмотря на то, что кристаллические ячейки L- и DL-аланина имеют орторомбическую симметрию, большинство аминокислот кристаллизуются в

нецентросимметричные пространственные группы. В нормальных условиях элементарная ячейка L-валина имеет группу симметрии $P2_1$ [350] [351], DL-валина – $P1$ [352]. Кристаллическая ячейка содержит две и одну неэквивалентные молекулы для L-валина ($Z = 4$) и DL-валина ($Z = 2$), соответственно. Кристаллические ячейки показаны на Рисунке 6.4. Поскольку молекулы валина имеют хиральность, то они не имеют центра инверсии.

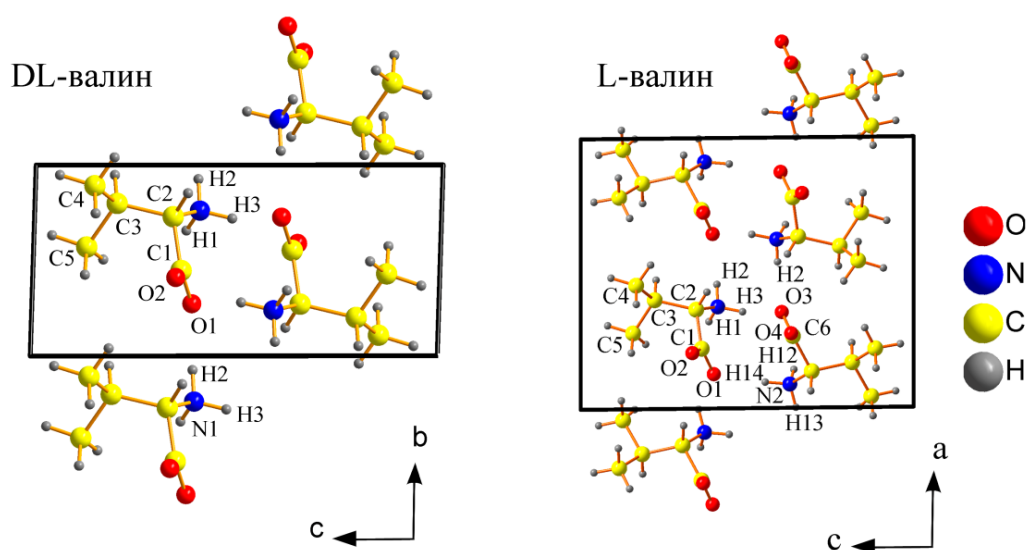


Рисунок 6.4 – Кристаллические ячейки L- и DL-валина

Молекулы лейцина и изолейцина имеют одинаковую химическую формулу $C_6H_{13}NO_2$. Структура молекулярных кристаллов лейцина и изолейцина детально исследована. L-формы лейцина и изолейцина имеют моноклинную сингонию элементарных ячеек (Рисунок 6.5). DL-формы лейцина и изолейцина имеют триклинную сингонию элементарных ячеек (Рисунок 6.5) [353–356].

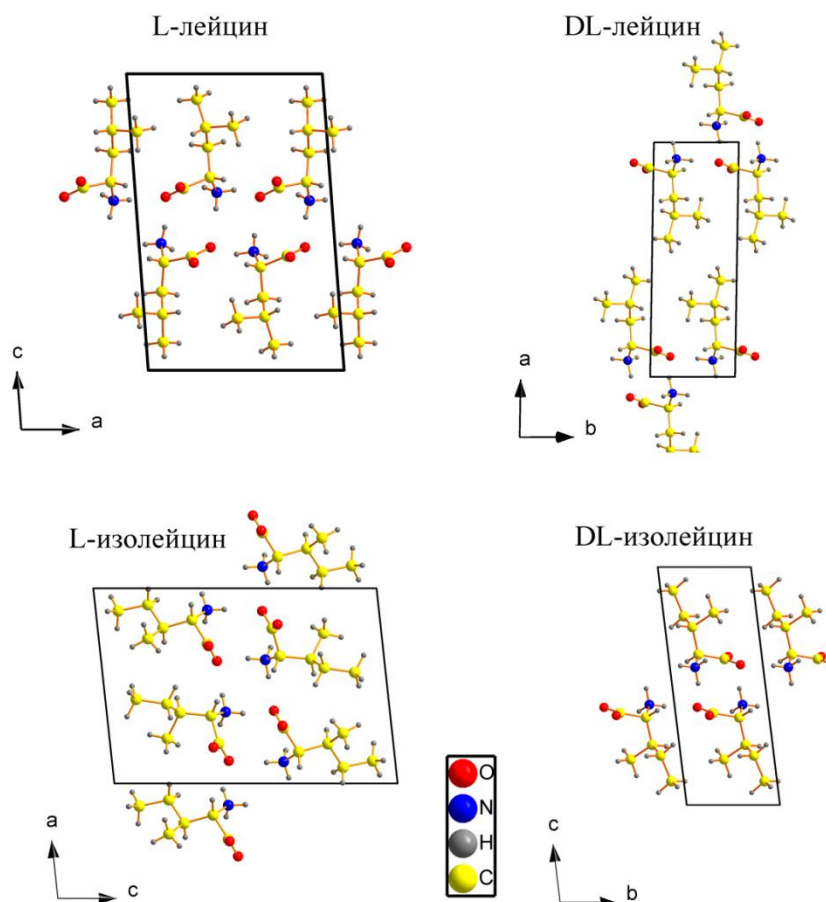


Рисунок 6.5 – Кристаллическая структура лейцина и изолейцина

6.2 Структурные свойства кристаллов аминокислот

Взаимодействие Ван-дер-Ваальса удерживает молекулы вместе, что позволяет образовываться молекулярным кристаллам, поэтому необходимо учитывать данное взаимодействие при компьютерном моделировании. В настоящее время разработаны различные схемы учета взаимодействия Ван-дер-Ваальса в рамках DFT. Все современные схемы продемонстрировали, что они позволяют корректно предсказывать структурные параметры молекулярных кристаллов. Несмотря на это, необходимо на первом этапе исследования определить структурные параметры молекулярных кристаллов и сопоставить

полученные результаты с экспериментальными данными. Так как кристаллы аминокислот формируются благодаря ван-дер-ваальсовым и водородным связям, то их моделирование иногда может иметь некоторые сложности [109], поэтому сопоставление с экспериментальными данными необходимо для проверки выбранных методов компьютерного моделирования.

В Таблице 6.1 представлены вычисленные и экспериментальные значения для кристаллов L- и DL-аланина. Для расчета использовались две схемы (DFT-D3(BJ) и rev-vdW-DF2). Наблюдается небольшое расхождение, что объясняется тем, что эксперимент выполнен при комнатной температуре, а теоретический расчет соответствует температуре абсолютного нуля.

Таблица 6.1 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений параметров элементарной ячейки L- и DL-аланина

Форма	Метод	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
L	DFT-D3(BJ)	6.0263	12.0295	5.8258	422.336
	Rev-vdW-DF2	5.9176	12.1638	5.8273	419.455
	Экспер. [91]	6.0103	11.994	5.8421	421.13
DL	DFT-D3(BJ)	11.6989	6.0487	5.8729	415.584
	Rev-vdW-DF2	11.7086	5.9684	5.8789	410.832
	Экспер. [86]	11.994	6.0103	5.8421	421.13

В Таблицах 6.2 и 6.3 приведены рассчитанные значения параметров кристаллических ячеек для кристаллов L- и DL-валина. Также представлены экспериментальные значения. Элементарная ячейка L-валина и DL-валина описывается четырьмя и шестью параметрами, соответственно. Для расчета использовались две схемы (DFT-D3(BJ) и rev-vdW-DF2). Вычисленные параметры решетки хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Таким образом, обе схемы, как и в случае кристаллов аланина, предсказывают корректные результаты.

Таблица 6.2 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений параметров элементарной ячейки L- валина

Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
rev-vdW-DF2	9.663	5.210	11.738	90.57	590.91
DFT-D3(BJ)	9.635	5.211	11.800	90.69	592.38
эксп [350]	9.682	5.247	11.930	90.57	606.0
эксп [357]	9.701	5.261	11.953	90.66	610.00

Таблица 6.3 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений параметров элементарной ячейки DL-валина

Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
rev-vdW-DF2	5.207	5.421	10.692	90.78	91.98	110.34	282.76
DFT-D3(BJ)	5.222	5.408	10.813	91.05	92.12	110.29	286.08
эксп [352]	5.222	5.406	10.838	90.89	92.34	110.02	287.09

Как и в случае кристаллов углеводов и энергетических материалов, дисперсионное взаимодействие играет важную роль при низких давлениях. При неправильном учете дисперсионных сил молекулярный кристалл будет нестабильным. Расчеты в рамках rev-vdW-DF2 демонстрируют, что разница между энергиями решетки DL- и L-валина составляет ~ 0.12 эВ. Этот результат согласуется с данными, полученными в рамках DFT-D3(BJ) ($\Delta E \sim 0.14$ эВ). Таким образом, DL-форма ($E_{\text{coh}} = 3.92$ эВ) более стабильна, чем L-форма ($E_{\text{coh}} = 3.80$ эВ) при $T = 0$ К. Для сравнения: энергии когезии

кристаллов PETN ($C_5H_8N_4O_{12}$) и перилена ($C_{20}H_{12}$) меньше 2 эВ. Это связано с наличием водородных связей между молекулами валина в кристалле. Таким образом, полученные данные показывают, что выбранные методы правильно описывают свойства кристаллов.

В Таблице 6.4 представлены рассчитанные параметры кристаллических решеток для кристаллов лейцина и изолейцина. Также приведены экспериментальные значения. Полученные результаты показывают хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями.

Таблица 6.4 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений параметров элементарной ячейки лейцина и изолейцина

Кристалл	Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
L-лейцин	теория	9.5595	5.2720	14.4116	90.0	94.437	90.0	724.142
	экс.[353]	9.562	5.301	14.519	90.0	94.20	90.0	733.97
DL- лейцин	теория	13.6993	5.4036	5.1123	111.762	96.159	87.529	349.438
	экс.[354]	13.9853	5.3995	5.154	111.471	96.760	86.579	359.61
L-изолейцин	теория	9.6502	5.2410	13.8454	90.0	96.112	90.0	696.273
	экс.[355]	9.681	5.301	13.956	90.0	96.16	90.0	712.1
DL- изолейцин	теория	5.1720	5.4163	12.9487	99.394	95.174	109.592	333.024
	экс.[356]	5.22890	5.41020	13.1095	96.332	90.622	109.493	347.02

Учет межмолекулярных взаимодействий в рамках DFT позволяет получить корректное описание кристаллической структуры аминокислот. Таким образом, выбранные приближения позволяют корректно предсказать механические и электронные свойства данных соединений. Это позволит выполнить сопоставление указанных свойств между кристаллами, имеющими различную хиральность.

6.3 Влияние давления на структурные свойства кристаллов аминокислот

Давление представляет мощный инструмент, который позволяет лучше понять внутреннее строение молекулярных кристаллов. Так как аминокислоты подвергаются механической обработке, например, при таблетировании, то исследование влияния давления на свойства данных кристаллов представляет дополнительный интерес. В случае двух форм одного кристалла также интересно сопоставить полученные результаты друг с другом. На Рисунке 6.6 представлены зависимости параметров кристаллических ячеек от давления для L- и DL-аланина. Также представлены экспериментальные данные [86, 91].

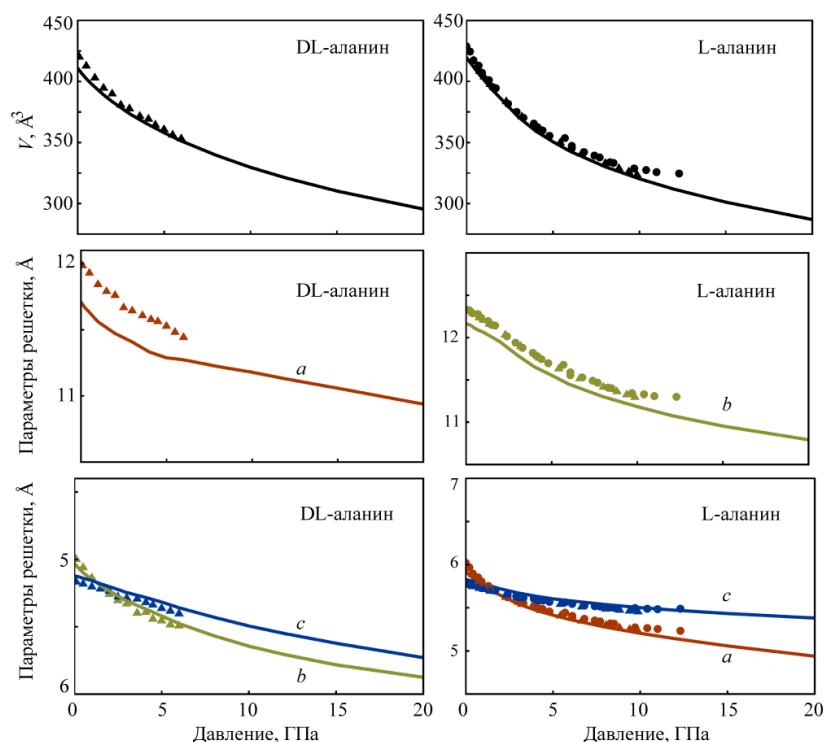


Рисунок 6.6 – Зависимость объема и параметров кристаллической решетки L- и DL-аланина от давления. Сплошная линия – теоретический расчет, маркеры – экспериментальные данные [86, 91]

Установлено, что в интервале примерно от 0 до 3 ГПа происходит быстрое сжатие кристалла, впоследствии сжатие замедляется. Это говорит о

том, что в кристалле есть пустоты, что связано со слабыми межмолекулярными взаимодействиями. При давлении, равном ~ 1.5 ГПа, параметры решетки b и c кристалла DL-аланина становятся равными друг другу, что также наблюдалось в эксперименте [91]. Аналогичная ситуация, только для параметров b и c , наблюдается для кристалла L-аланина.

Также для сопоставления экспериментальных и теоретических данных DL-аланина было использовано уравнение состояния Винета (Таблица 6.5). Расчет в рамках метода DFT-D3(BJ), предсказывает, что модуль объемного сжатия B_0 равен 22.88 ГПа, а его первая производная $B'_0=5.90$. Соответствующие значения равны 23.65 ГПа и 6.18 в рамках схемы rev-vdW-DF2. Использование экспериментальных данных (0-6 ГПа) [91] позволило получить значения параметров B_0 и B'_0 , равные, соответственно, 20.54 ГПа и 6.19. Наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными. Для кристалла DL-аланина при давлении, равном 20 ГПа, параметр решетки a уменьшается на $\sim 6\%$, а параметр b – на $\sim 13\%$. Таким образом, кристалл DL-аланина имеет анизотропию механических свойств. Это также справедливо и для кристалла L-аланина. При этом оба кристалла имеют кристаллическую решетку с ортогональной симметрией.

На Рисунке 6.7 представлены зависимости параметров кристаллических ячеек от давления для L- и DL-валина. Так как кристаллическая ячейка L-валина содержит 4 молекулы, а DL-валина – 2, то для удобства сопоставления на рисунок 6.8 дополнительно представлена зависимость V/V_0 от давления. В целом поведение является схожим, несмотря на то, что ячейка L-валина имеет моноклинную симметрию, а ячейка DL-валина имеет триклинную симметрию.

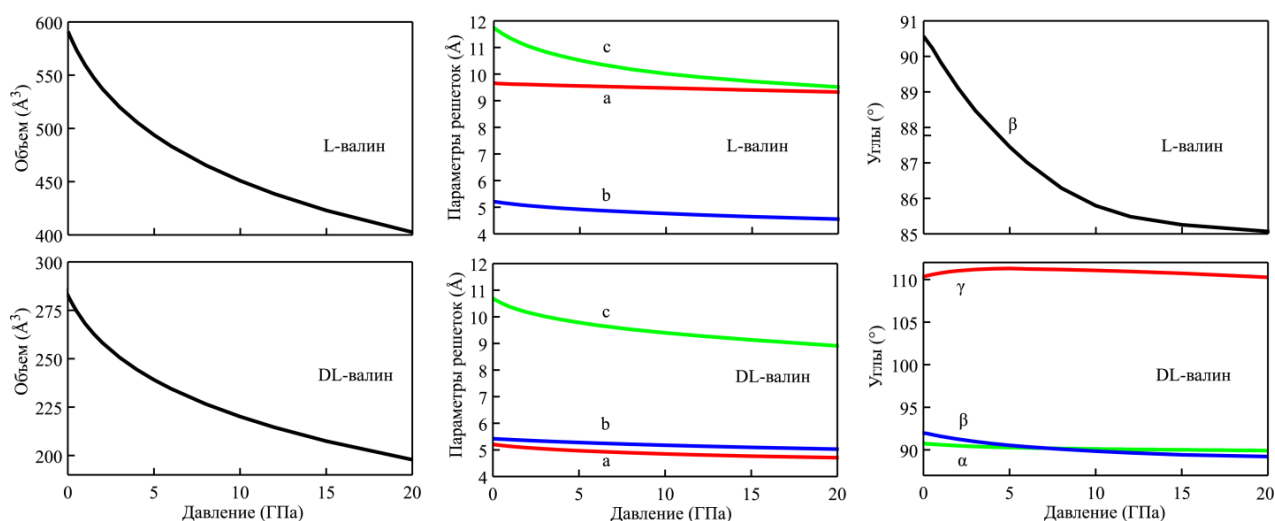


Рисунок 6.7 – Зависимость объема и параметров решетки L- и DL-валина от давления

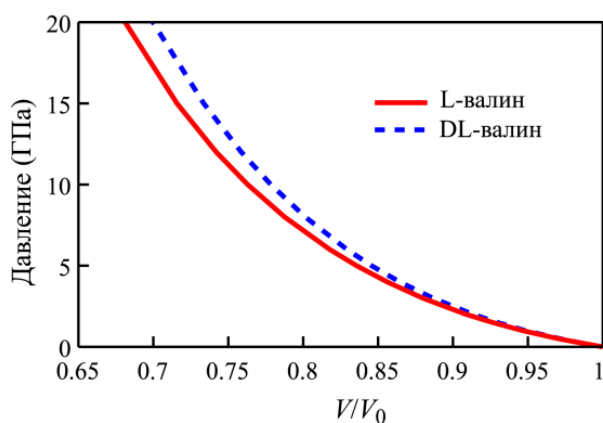


Рисунок 6.8 – Зависимость сжатия V/V_0 от давления для кристаллов L- и DL-валина

Параметры изотермических уравнений состояний приведены в Таблицах 6.5 и 6.6. Так как для валина отсутствуют экспериментальные данные по влиянию давления на структурные параметры кристалла, то расчеты были выполнены в рамках двух схем (vdW-DF2-b86r и DFT-D3(BJ)). Модуль объемного сжатия и соответствующая первая производная по давлению для L-валина несколько больше, чем для DL-валина. Поскольку основную роль в образовании молекулярных кристаллов играют слабые силы, они имеют малые

значения модуля всестороннего сжатия. Например, объемный модуль составляет $B_0 \sim 500$ и 100 ГПа для алмаза и кремния, соответственно.

Таблица 6.5 – Сопоставление параметров уравнений состояния Берча-Мурнагана и Винета для кристаллов аланина и валина

Кристалл	Метод	$V_0(\text{\AA}^3)$	Берча-Мурнагана		Винета	
			$B_0(\text{GPa})$	B'_0	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
L-аланин	Rev-vdW-DF2	419.45	15.93	6.47	15.64	6.71
	DFT-D3(BJ)	422.34	16.17	5.90	15.75	6.28
DL-аланин	Rev-vdW-DF2	410.83	23.73	6.04	23.65	6.18
	DFT-D3(BJ)	413.17	23.31	5.55	22.88	5.90
L-валин	Rev-vdW-DF2	590.91	16.58	7.27	16.65	7.17
	DFT-D3(BJ)	592.38	15.50	6.25	15.21	6.53
DL-валин	Rev-vdW-DF2	282.76	15.76	6.42	15.52	6.65
	DFT-D3(BJ)	286.08	14.44	7.52	14.59	7.32

Таким образом, даже малые давления приводят к заметному сжатию кристаллов и, следовательно, к сближению молекул. Это приводит к сближению молекул друг с другом и, таким образом, к усилению их взаимодействия. Таким образом, поведение кристаллов аминокислот схоже с поведением кристаллов углеводов и энергетических материалов. Параметр c уменьшается на $\sim 2 \text{ \AA}$ при 20 ГПа. При этом a и b изменяются незначительно. Таким образом, реакция параметров кристалла на давление показывает, что обе формы кристаллического валина обладают сильной анизотропией. Этот результат показывает, что вдоль оси c молекулы взаимодействуют слабо, и отталкивание начинается при высоких давлениях (~ 10 ГПа).

Таблица 6.6 – Сопоставление параметров уравнений состояния Берча-Мурнагана и Винета для кристаллов лейцина и изолейцина

Кристалл	Метод	$V_0(\text{\AA}^3)$	Берча-Мурнагана		Винета	
			$B_0(\text{GPa})$	B'_0	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
L-лейцин	Rev-vdW-DF2	724.14	12.95	5.34	12.46	5.86
	DFT-D3(BJ)	722.97	9.65	8.14	9.90	7.6
DL-лейцин	Rev-vdW-DF2	349.44	8.75	9.24	9.30	8.11
	DFT-D3(BJ)	353.86	8.03	9.01	8.47	8.01
L-изолейцин	Rev-vdW-DF2	696.27	15.76	6.42	15.52	6.65
	DFT-D3(BJ)	695.99	14.67	6.08	14.41	6.37
DL-изолейцин	Rev-vdW-DF2	333.02	15.74	6.60	15.60	6.75
	DFT-D3(BJ)	340.41	12.02	7.45	12.16	7.26

В Таблицах 6.7 и 6.8 представлено влияние давления на углы между атомами внутри молекулы валина. Давление 20 ГПа вызывает изменение торсионного угла C1-C2-C3-C5 больше чем на 5° для обеих форм валина. Данный результат демонстрирует деформацию молекул под действием давлений. Для L-валина давление вызывает уменьшение внутримолекулярного угла C1-C2-C3 со 112.6 до 109.6 градусов. Напротив, угол C5-C4-C6 увеличивается со 111.4 до 114.1 градуса. Что касается DL-валина, то угол C1-C2-C3 уменьшился со 112.4 до 107.6 градусов, а угол C5-C4-C6 практически не изменился. Межатомные расстояния внутри молекул L- и DL-валина незначительно уменьшаются под давлением. Таким образом, давление приводит к тому, что молекулы сближаются, а это приводит к их деформации. Характер деформации одинаков и независим от хиральности молекул.

Таблица 6.7 – Торсионные углы (°) для L- и DL-валина при различных давлениях

Форма	Метод	P , ГПа	C1-C2-C3-C5	C1-C2-C3-C4	N1-C2-C3-C4	N1-C2-C3-C5
L	Экс.[351]	0	-41.3	83.6	-154.3	80.8
	Теор.	0	-41.7	83.7	-153.8	80.8
	Теор.	20	-35.4	89.1	-154.8	80.7
DL	Экс.[352]	0	-40.6	83.9	-153.6	81.8
	Теор.	0	-41.6	83.6	-153.3	82.1
	Теор.	20	-36.2	85.3	-157.6	80.8

Таблица 6.8 – Внутримолекулярные углы (°) для L- и DL-валина при различных давлениях

Кристалл	L-валин		L- валин	
P , ГПа	0	20	0	20
C1-C2-C3	112.6	109.6	112.4	107.6
C1-C2-N1	109.4	106.3	110.0	108.0
C3-C2-N1	110.3	109.3	110.4	109.1
C2-C3-C4	112.6	109.6	112.4	107.6
C3-C4-C5	110.9	107.4	110.5	109.3
C3-C4-C6	112.4	109.6	112.3	109.0
C5-C4-C6	111.4	114.1	111.0	111.1

Кроме того, интересно отметить, что расстояния N1-H1, N1-H2 и N1-H3 имеют практически постоянные значения (1.04-1.08 Å) под давлением. Например, d (N1-H2)=1.08 и 1.07 Å для L- и DL-валина, соответственно. При этом чаще всего межатомные расстояния уменьшаются под давлением. Таким образом, группа NH₃ практически не изменяется под давлением.

На рисунок 6.9 показана зависимость параметров решетки от давления для лейцина и изолейцина. Полученные результаты показывают, что объемы элементарной ячейки в пределах 0-3 ГПа быстро уменьшаются. Это связано

со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, как и в случае кристаллов аланина и валина. Давление вызывает сближение молекул и усиление отталкивания между ними. Дальнейшее повышение давления приводит к большему отталкиванию между молекулами. При давлении более 5 ГПа вклад ван-дер-ваальсовых сил в межмолекулярное взаимодействие незначителен, параметры решетки изменяются медленно, как и в немолекулярных кристаллах.

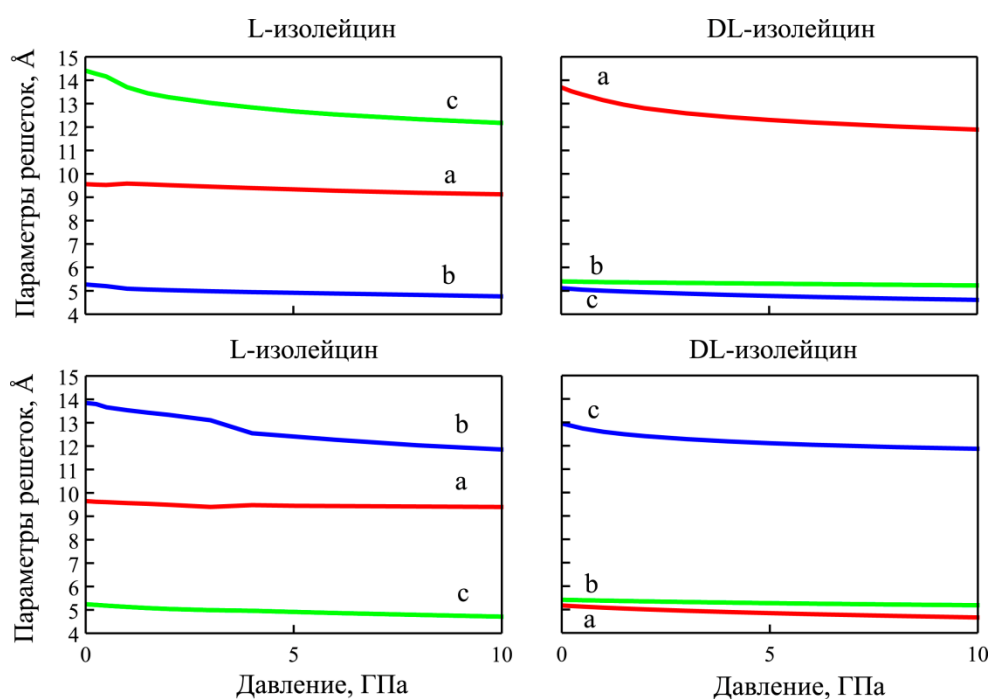


Рисунок 6.9 – Зависимость параметров кристаллической ячейки от давления кристаллов лейцина и изолейцина

Таким образом, в отличие от кристаллов углеводов, где молекулы связаны только взаимодействием Ван-дер-Ваальса, водородные связи между молекулами в кристаллах аминокислот вносят вклад в механические свойства кристаллов.

Результаты, полученные с использованием методов компьютерного моделирования, имеют хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными. Так как кристаллы аминокислот слабо изучены, то данные методы позволяют исследовать влияние давления на структурные свойства данных кристаллов. Установлено, что кристаллы имеют анизотропию механических свойств вдоль кристаллографических осей. Это связано с наличием между молекулами аминокислот в кристалле как слабых ван-дер-ваальсовых связей, так и более сильных – водородных. Наличие структурных данных позволит изучить влияние давления на электронное строение кристаллов аминокислот. Для детального изучения механических свойств необходимо определить полные наборы упругих постоянных кристаллических аминокислот.

6.4 Упругие свойства кристаллов энергетических материалов

Для определения механических свойств необходимо определить полный набор упругих постоянных [167]. В Таблице 6.9 представлены значения упругих постоянных для двух форм аланина, а в Таблице 6.10 – валина. В случае кристаллов аланина расчет был выполнен с использованием двух схем учета сил Ван-дер-Ваальса, и полученные результаты имеют хорошее согласие между собой. Объемные модули вдоль кристаллографических осей для L-аланина имеют следующие значения: $B_a=52.2$, $B_b=133.9$, $B_c=30.3$ ГПа. На основании полного набора упругих постоянных становится возможным определить сжимаемость кристалла во всех направлениях (Рисунок 6.10), а не только вдоль кристаллографических осей, как это имеет место в случае использования гидростатического давления.

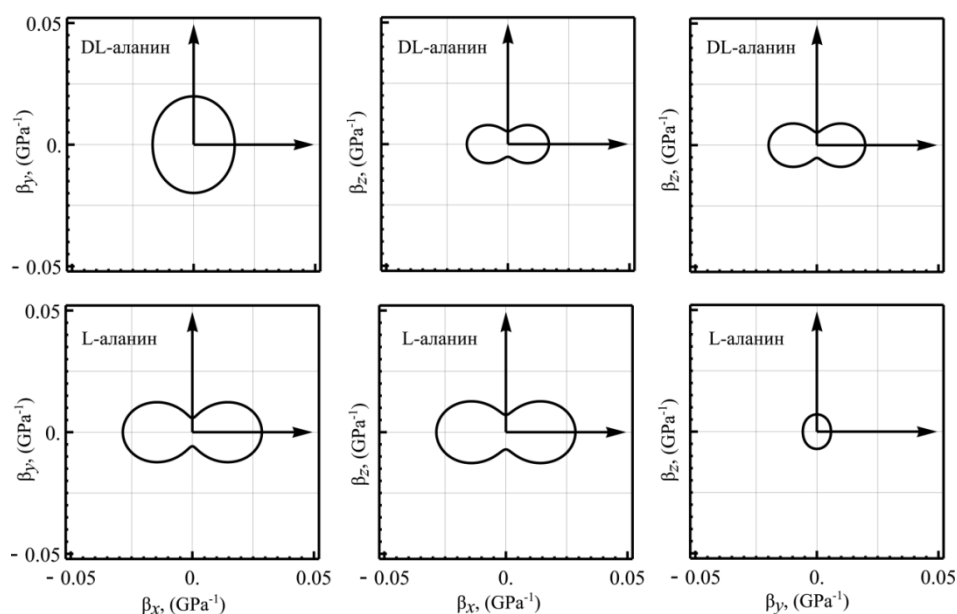


Рисунок 6.10 – Проекция линейной сжимаемости кристаллического аланина на различные плоскости (ГПа^{-1})

Поскольку элементарная ячейка DL-валина имеет триклинную симметрию, полный набор упругих констант равен 21. Для L-валина существует 14 независимых параметров, что связано с моноклинной симметрией кристаллической ячейки.

Таблица 6.9 – Вычисленные и экспериментальные значения упругих постоянных C_{ij} (ГПа) для кристаллов L- и DL-аланина

C_{ij}	L		DL	
	DFT-D3(BJ)	Rev-vdW-DF2	DFT-D3(BJ)	Rev-vdW-DF2
C_{11}	24.58	27.22	28.14	29.51
C_{22}	36.17	37.03	26.38	29.71
C_{33}	79.02	77.55	75.51	73.80
C_{44}	8.09	7.47	11.40	11.05
C_{55}	8.29	7.53	10.97	10.86
C_{66}	11.47	11.08	11.16	10.33
C_{12}	23.12	23.24	19.17	20.01
C_{13}	13.07	12.30	17.74	20.03
C_{23}	17.30	17.13	14.27	13.87

На Рисунке 6.11 показана зависимость модуля объемного сжатия от направления. Объемные модули вдоль кристаллографических осей для L-валина имеют следующие значения: $B_a=52.2$, $B_b=133.9$, $B_c=30.3$ ГПа. Величина C_{22} в два раза больше, чем C_{33} . Таким образом, наблюдается анизотропия механических свойств. Сжимаемость вдоль оси c заметно больше из-за наличия пустот. Сжимаемость L- и DL-валина по осям a и b очень мала. Это связано с водородной связью $H_2 \cdots O_1$, которая способствует отталкиванию атомов при сжатии кристалла.

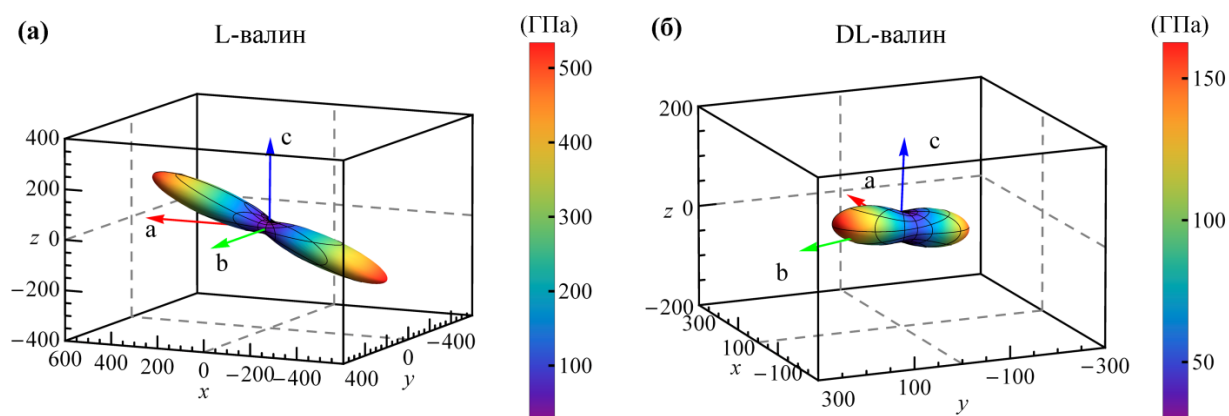


Рисунок 6.11. Пространственная зависимость объемного модуля (ГПа) для L-валина (а) и DL-валина (б)

Таблица 6.10 – Вычисленные значения упругих постоянных C_{ij} (ГПа) для L- и DL-валина

C_{ij}	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{24}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
L	49.20	34.82	26.90	18.24	11.37	5.89	-0.15	4.57	8.93	12.91
DL	39.17	59.55	25.91	16.66	4.59	8.90	4.08	10.35	9.13	12.01

Продолжение Таблицы 6.10

C_{ij}	C_{15}	C_{25}	C_{35}	C_{46}	C_{14}	C_{16}	C_{24}	C_{26}	C_{34}	C_{36}	C_{56}
L	1.81	-0.15	5.56	-0.97	0	0	0	0	0	0	0
DL	0.82	-0.01	-2.53	-1.22	2.20	-3.53	4.08	-8.54	0.85	1.72	0.43

В Таблице 6.11 представлен полный набор упругих постоянных для кристаллов лейцина и изолейцина. Зависимость линейной сжимаемости от направления для лейцина и изолейцина показана на рисунок 6.12.

Таблица 6.11 – Вычисленные упругие постоянные C_{ij} (ГПа) для L-лейцина, DL-лейцина, L-изолейцина и DL-изолейцина

C_{ij}	Лейцин		Изолейцин		C_{ij}	Лейцин		Изолейцин	
	L	DL	L	DL		L	DL	L	DL
C_{11}	38.93	30.14	43.49	33.66	C_{35}	-4.89	-2.48	3.75	3.19
C_{22}	28.34	54.22	32.33	53.46	C_{46}	-	0.02	-	2.22
C_{33}	31.05	24.71	34.76	26.80	C_{14}	-	1.05	-	-1.97
C_{44}	4.94	9.70	3.89	11.94	C_{16}	-	-4.30	-	-3.57
C_{55}	6.64	6.39	7.02	7.20	C_{24}	-	-1.47	-	-4.73
C_{66}	11.10	8.34	12.08	11.00	C_{26}	-	-2.97	-	-6.12
C_{12}	15.76	6.11	17.02	14.21	C_{34}	-	-2.33	-	-7.41
C_{13}	10.37	4.68	9.37	4.66	C_{36}	-	-1.59	-	2.77
C_{23}	8.28	8.26	4.28	12.29	C_{45}	-	-0.38	-	-0.24
C_{15}	1.20	-0.28	-1.80	-0.25	C_{56}	-	1.62	-	1.20
C_{25}	3.02	-2.50	0.54	0.38	-	-	-	-	-

Основные механические свойства были рассчитаны с использованием приближения Войта-Ройсса-Хилла (Таблица 6.12). В Таблице 6.13 представлены значения линейной сжимаемости вдоль различных кристаллографических осей.

Таблица 6.12 – Вычисленные значения объемного модуля сжатия (B), модуля Юнга (E), модуля сдвига (G), отношения Пуассона (μ) и Пью (G/B) для кристаллов L- и DL-форм аланина, валина, лейцина и изолейцина

	B , GPa	E , GPa	G , GPa	μ	G/B
L-аланин	25.79	25.35	9.50	0.33	0.37
DL-аланин	25.29	27.48	10.42	0.32	0.41
L-валин	18.37	23.76	9.25	0.28	0.50
DL-валин	18.60	28.96	11.68	0.24	0.63
L-лейцин	17.54	21.23	8.18	0.30	0.47
DL-лейцин	14.83	24.07	9.79	0.23	0.66
L-изолейцин	18.20	22.30	8.62	0.29	0.47
DL-изолейцин	16.87	25.46	10.20	0.25	0.60

Таблица 6.13 – Минимальное и максимальное значения линейной сжимаемости (ГПа^{-1}) в кристаллах аминокислот. Значения линейной сжимаемости вдоль кристаллографических осей.

Кристалл	β_a	β_b	β_c	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$	$\frac{\beta_{\max}}{\beta_{\min}}$
L-аланин	0.0286	0.0058	0.0071	0.0058	0.0286	4.95
DL-аланин	0.0169	0.0198	0.0052	0.0052	0.0198	3.79
L-валин	0.0057	0.0197	0.0366	0.0019	0.0390	20.86
DL-валин	0.0192	0.0079	0.0325	0.0063	0.0342	5.43
L-лейцин	0.0094	0.0255	0.0276	0.0014	0.0336	23.8
DL-лейцин	0.0285	0.0131	0.0285	0.0062	0.0425	6.8
L-изолейцин	0.0095	0.0222	0.0247	0.0052	0.0304	5.9
DL-изолейцин	0.0228	0.0089	0.0355	-0.0009	0.0513	-55.1

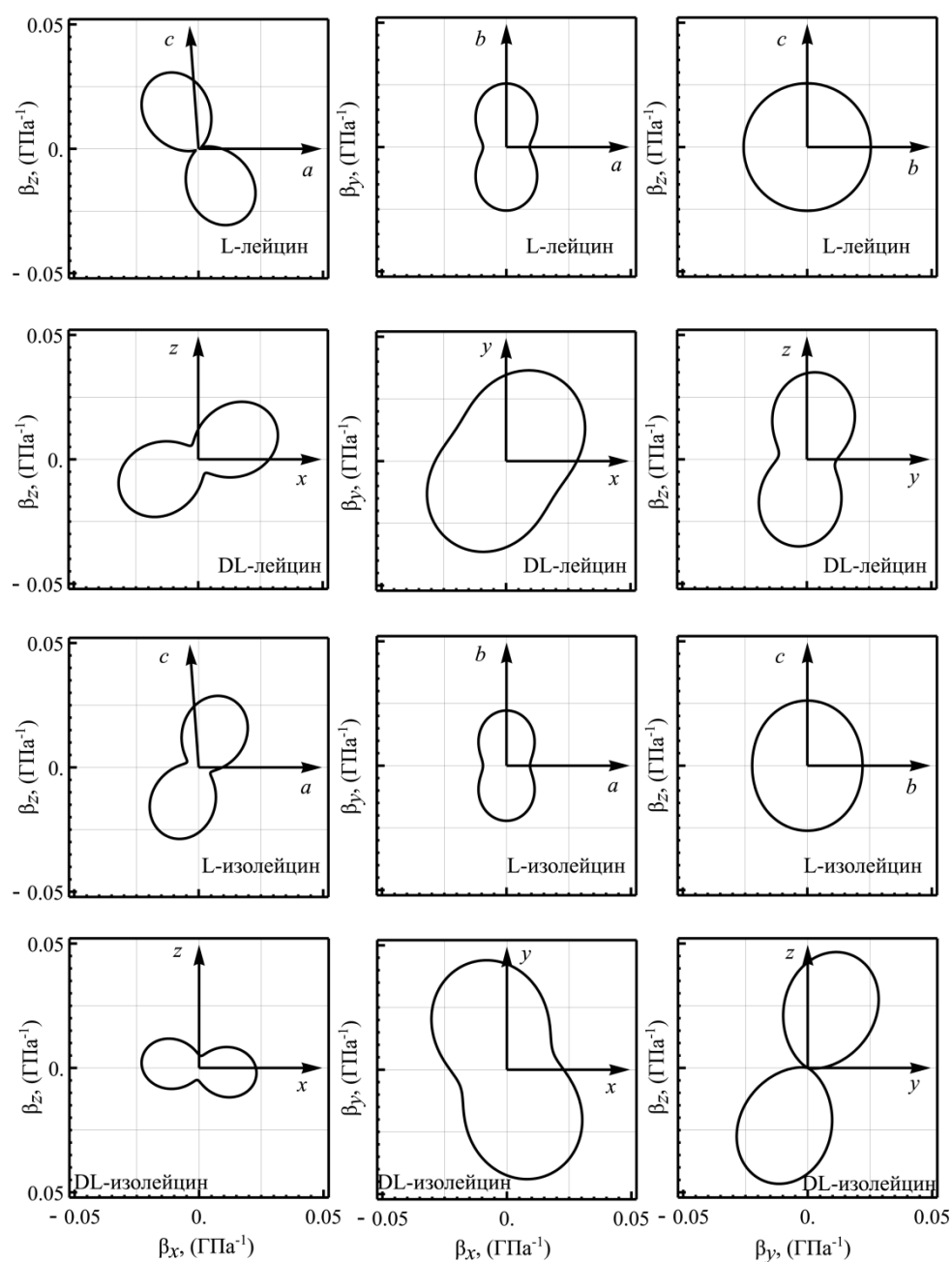


Рисунок 6.12 – Проекция линейной сжимаемости для кристаллов лейцина и изолейцина на различные плоскости (ГПа^{-1})

Некоторые упругие константы аминокислот имеют отрицательное значение (Таблица 6.11). Кристалл будет механически стабилен, когда матрица упругих постоянных C определена положительно [358, 359]. Это

общее условие механической устойчивости по Борну для ненагруженного кристалла. Установлено, что все матрицы упругих постоянных исследуемых кристаллов определены положительно, таким образом, данные кристаллические аминокислоты механически стабильны.

В случае кристаллов аминокислот, результаты полученные с использованием различных схем учета ван-дер-ваальсовых сил близки между собой. Это связано, с наличием сильной водородной связью, которая прочнее ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Например, параметр анизотропии (DFT-D3(BJ)) равен 11.55, 7.67, 6.22, -52.29 для L-лейцин, DL-лейцин, L-изолейцина и DL-изолейцина, соответственно.

Для кристаллических аминокислот модуль сдвига $G \sim 8-12$ ГПа. Это примерно в два раза больше модуля сдвига для кристаллических углеводов ($G \sim 3.5-5$ ГПа), в которых нет водородных связей между молекулами [360]. Хрупкость и пластичность являются важными механическими свойствами материалов [361–364]. Отношение Пью $G/B \sim 3/5$ для керамики, стекол, полупроводников и для металлов $G/B \sim 0.18-0.58$ [364]. Если кристалл пластичен, то отношение Пью $G/B < 0.57$ [365]. Исходя из данного соотношения обе формы аланина являются пластичными. Соотношение G/B составляет ~ 0.47 для L-лейцина и L-изолейцина. Что касается DL-формы, то отношения G/B также близки между собой (~ 0.60 и 0.66). Следовательно, кристаллы L-форм валина, лейцина и изолейцина пластичны, а DL-формы кристаллов являются хрупкими. Пластичность L-лейцина и L-изолейцина близка к пластичности металлов, хотя они являются изоляторами. Следует отметить, что значения G и B для металлов на несколько порядков превышают соответствующие значения для аминокислот [364]. Аналогичные зависимости наблюдаются для полимеров ($G/B \sim 3/8$) [364]. Согласно полученным результатам по своим свойствам L-лейцин

больше похож на L-изолейцин, чем на DL-лейцин. Элементарные ячейки имеют моноклинную симметрию, а минимальное и максимальное значения сжимаемости очень близки. Исследуемые в данной работе кристаллы обладают высокой анизотропией, при этом минимальная величина сжимаемости невелика. Кроме того, для DL-изолейцина наблюдается отрицательная линейная сжимаемость. Это значение близко к нулю ($-0.00093 \text{ ГПа}^{-1}$). Расчет в рамках DFT-D3(BJ) также демонстрирует, что DL-изолейцин имеет отрицательную сжимаемость со значением, равным $-0.00088 \text{ ГПа}^{-1}$. Таким образом, возникновение отрицательной линейной сжимаемости также может быть проявлением молекулярной хиральности аминокислот. Молекулы внутри кристаллического лейцина и изолейцина удерживаются вместе слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и водородными связями, в то время как атомы образуют прочные ковалентные связи внутри молекул аминокислот. Высокая сжимаемость молекулярных кристаллов вдоль некоторых направлений объясняется слабым дисперсионным взаимодействием между молекулами. Низкая сжимаемость вдоль некоторых направлений внутри рассматриваемых кристаллов аминокислот обусловлена водородной связью. Таким образом, эти кристаллы имеют высокую анизотропию механических свойств. Молекулы лейцина и изолейцина обладают одинаковой химической формулой, поэтому представляет интерес сопоставление свойств соответствующих кристаллов. Кристаллические элементарные ячейки DL-изолейцина и DL-лейцина имеют триклинную симметрию и состоят из двух молекул. Объем одной молекулы в кристалле DL-изолейцина равен $166.51 \text{ \AA}^3$, что является минимальным значением среди рассматриваемых в данной работе кристаллов лейцина и изолейцина, которые имеют одинаковый химический состав молекул. Сжимаемость по оси *c* составляет 0.03550 ГПа^{-1} , что является максимальным значением, а

$\beta_b=0.008912$ ГПа⁻¹ является минимальным значением для кристаллов изолейцина и лейцина. Кратчайшим расстоянием между молекулами являются водородные связи O1-H2~1.68 Å и O2-H1~1.79 Å (Рисунок 6.13). Межмолекулярные расстояния вдоль оси *c* превышают 2.5 Å, что соответствует ван-дер-ваальсову взаимодействию. Расстояния вдоль оси *b* меньше 2 Å из-за наличия водородной связи. Следовательно, кристалл DL-изолейцина обладает некоторыми характерными структурными свойствами. Кристаллический L-лейцин характеризуется высокой анизотропией ($\frac{\beta_{max}}{\beta_{min}}=23.8$), что обусловлено $\beta_{min}=0.00141$ ГПа⁻¹. Одна молекула имеет несколько коротких водородных связей, поэтому кристалл труднее сжимать в этих направлениях.

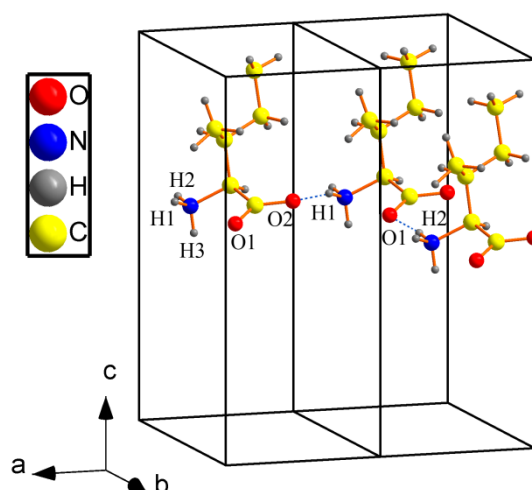


Рисунок 6.13 – Фрагмент кристаллической структуры DL-изолейцина

В кристаллах аминокислот молекулы связаны как взаимодействием Ван-дер-Ваальса, так и водородной связью. Это приводит к высокой анизотропии механических свойств, так как ван-дер-ваальсово взаимодействие очень мало, что проявляется в высокой сжимаемости кристалла. Так как вдоль некоторых направлений ключевую роль играют водородные связи, то это приводит к низкой сжимаемости (<0.007 ГПа⁻¹). Например, в случае кристаллов

энергетических материалов, только кристалл DADNE имеет минимальную сжимаемость, равную 0.0034, а другие ~ 0.01 -0.04. Таким образом, сочетание слабых и сильных взаимодействий между молекулами приводит к особенностям в механических свойствах рассмотренных кристаллических аминокислот, таким как высокая анизотропия. Анализ сжимаемости демонстрирует, что в данных кристаллах есть направления, вдоль которых практически нет сжатия. При этом направления минимальной сжимаемости не совпадают с кристаллографическими осями. Сочетание сильных и слабых взаимодействий является одной из причин отрицательной линейной сжимаемости кристаллов. Установлено, что в случае кристалла DL-изолейцина наблюдается линейная отрицательная обратная сжимаемость.

Таким образом, хиральность молекул аминокислот проявляется не только в изменениях симметрии кристаллических ячеек, но и в механических свойствах. Полученные результаты могут быть полезны для лучшего понимания межмолекулярного взаимодействия между основными аминокислотами, которое играет важную роль при молекулярном докинге.

6.5 Влияние давления на электронное строение кристаллов аминокислот

Определив структурные параметры кристаллов под давлением, становится возможным исследовать влияние давления на их электронные свойства. На рисунок 6.14 представлены зонные спектры для L- и DL-аланина, полученные в рамках гибридного функционала PBE0. Точки высокой симметрии имеют следующее обозначение: $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1/2, 0, 0)$, $S = (1/2, 1/2, 0)$, $Y = (0, 1/2, 0)$, $U = (1/2, 0, 1/2)$, $R = (1/2, 1/2, 1/2)$, $T = (0, 1/2, 1/2)$, $Z = (0, 0, 1/2)$.

Зонный спектр L-аланина и DL-аланина представляет собой плоские зоны, которые происходят из молекулярных орбиталей. Вершина валентной

зоны DL-аланина реализуется в точке $\Gamma(0,0,0)$, а дно – в точке $T(0.0,0.5,0.5)$. Таким образом, минимальный межзонный переход имеет непрямой характер, как и в случае кристаллического L-аланина. Различие между прямым и прямым переходом (точка Γ) составляет 0.02 эВ. Ширина запрещенной зоны (E_{gap}) DL-аланина, полученная с использованием градиентного приближения (PBE), равна 4.92 эВ. В работе [366] было определено экспериментальное значение E_{gap} L-аланина, которое равно 4.67 эВ. Также в данной работе определено теоретическое значение, которое равно 4.19 (DFTLDA) и 4.54 (DFTEV-GGA) эВ.

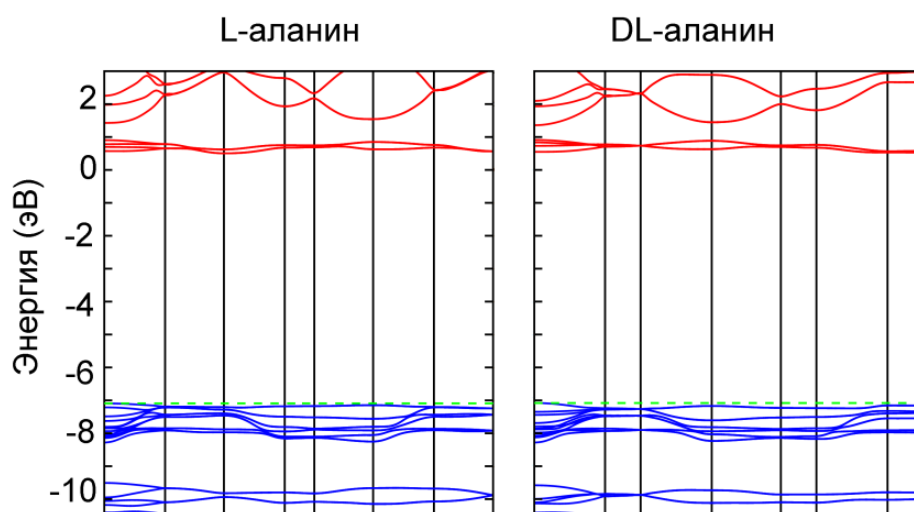


Рисунок 6.14 – Зонная структура $E(\mathbf{k})$ кристаллического L-аланина в приближении PBE0 в отсутствии и гидростатическом давлении 10 и 20 ГПа.

Вершина валентной зоны обозначена пунктирной линией

Расчет ширины запрещенной зоны DL-аланина в рамках метода квазичастиц дает значение равное 8.20 эВ. В [366] исследовался спектр поглощения, который позволяет определить оптическую ширину запрещенной зоны. Различия между оптической и электронной шириной зоны объясняются

тем фактом, что в случае молекулярных кристаллов важную роль играют экситоны [367]. Значения ширин запрещенной зоны, определенных из спектров поглощения, меньше значений, вычисленных с использованием метода квазичастиц, примерно на 24-37%.

Установлено, что давление вызывает смещение и увеличение дисперсии зон, что приводит к их перекрыванию и проявляется в исчезновении некоторых запрещенных интервалов энергий. Также давление приводит к уменьшению значения ширины запрещенной зоны. Так для DL-аланина при давлении 5 ГПа значение $E_{\text{gap}}=8.06$ эВ, при 10 ГПа – 7.86 эВ, при 15 ГПа – 7.68 эВ.

На Рисунке 6.15 представлена зависимость ширины запрещенной зоны двух форм аланина от давления вычисленная в рамках гибридного функционала PBE0.

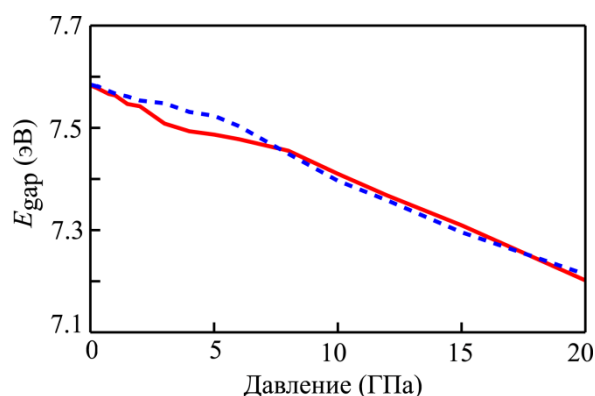


Рисунок 6.15 – Зависимость ширины запрещенной зоны от давления для L- и DL-аланина

В интервале давлений 0-10 ГПа значения E_{gap} близки, а с 10 ГПа, значения ширины запрещенной зоны для двух форм аланина практически совпадают. При давлении 20 ГПа E_{gap} больше 7 эВ. Таким образом, кристаллические формы аланина под действием давления остаются диэлектриками.

На Рисунке 6.16 и 6.17 представлены зонные спектры для двух форм валина. Обозначение точек высокой симметрии: $Y = (0.5, 0, 0)$, $X = (0.5, 0, 0.5)$, $D = (0.5, 0.5, 0.5)$, $A = (0.5, 0.5, 0)$, $\Gamma = (0, 0, 0)$, $B = (0, 0.5, 0)$, $L = (0, 0.5, 0.5)$ и $Z = (0, 0, 0.5)$. Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны (E_{gap}) приведены в Таблице 6.14. Энергетические уровни валина имеют слабую дисперсию, и обе формы имеют непрямую запрещенную зону. Элементарная ячейка L-валина содержит четыре молекулы ($Z=4$), а DL-валина — две ($Z=2$). Таким образом, они имеют разное количество валентных электронов.

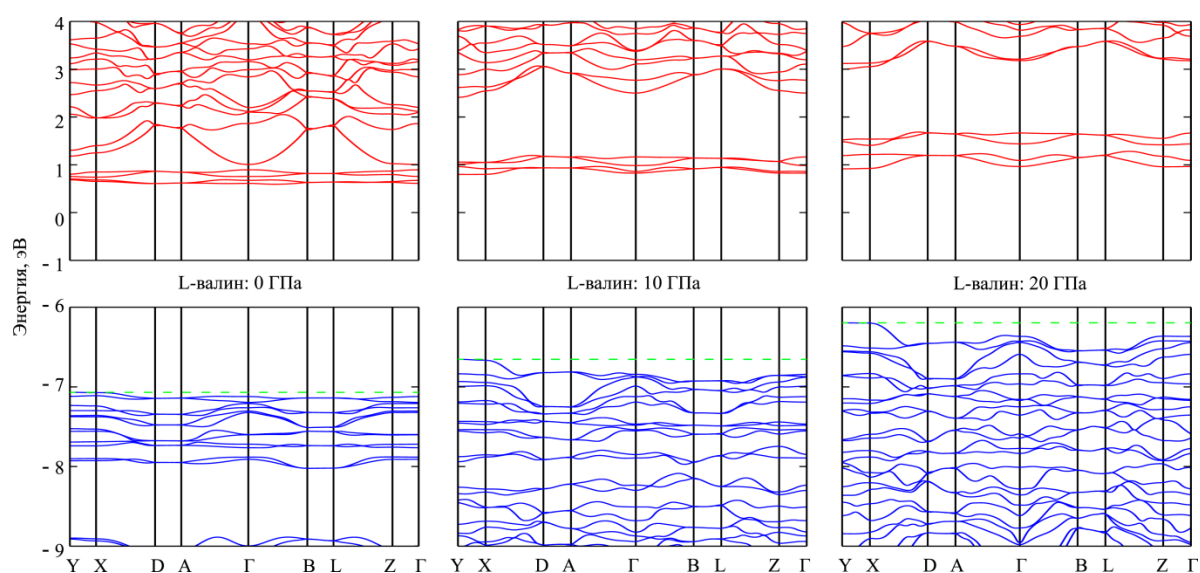


Рисунок 6.16 – Зонная структура $E(\mathbf{k})$ кристаллического L-валина в приближении PBE0 в отсутствии и гидростатическом давлении 10 и 20 ГПа.

Вершина валентной зоны обозначена пунктирной линией

Ширина запрещенной щели для L-валина на $\sim 0.2-0.3$ эВ больше, чем для DL-валина. Значение HOMO-LUMO равно 7.27 и 7.05 эВ для изолированных молекул L-валина и DL-валина, соответственно. Вершина валентной зоны обозначена пунктирной линией

Соотношение между ширинами запрещенных зон для двух форм валина сохраняется при переходе от изолированных молекул к кристаллам. В обеих

формах нижние незанятые зоны изолированы от верхних зон энергетической щелью. Количество зон равно двум и четырем для L-валина и DL-валина, соответственно.

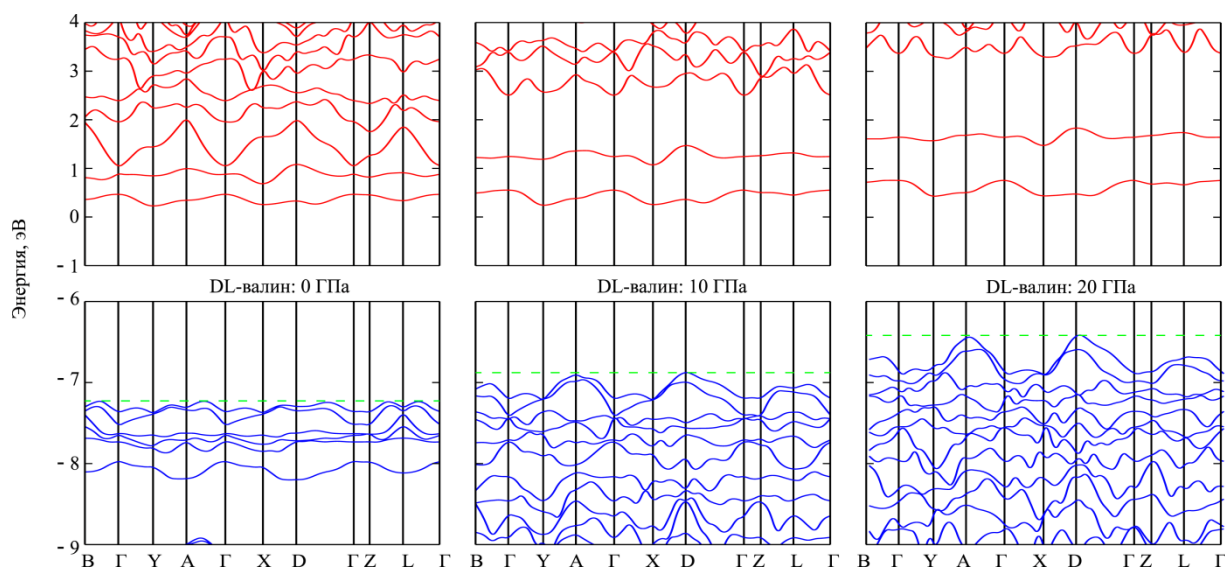


Рисунок 6.17 – Зонная структура $E(\mathbf{k})$ кристаллического DL-валина в приближении PBE0 в отсутствии и гидростатическом давлении 10 и 20 ГПа.

Таблица 6.14 – Ширина запрещенной зоны (эВ) кристаллического валина при различных давлениях

Давление (ГПа)	0	10	20
L-валин	7.66	7.45	7.11
DL-валин	7.45	7.12	6.85

Увеличение давления приводит к уменьшению величины энергетической щели. Таким образом, сходные свойства наблюдаются в зонном спектре обеих форм валина. Давление приводит к уменьшению объема ячейки, что увеличивает дисперсию зон.

Для более глубокого понимания электронного строения необходимо рассмотреть плотность состояний (Density of state (DOS)) и частичную плотность состояний (partial DOS (PDOS)), которые представлены на Рисунке 6.18. Молекула валина содержит 2 атома кислорода и 5 атомов углерода.

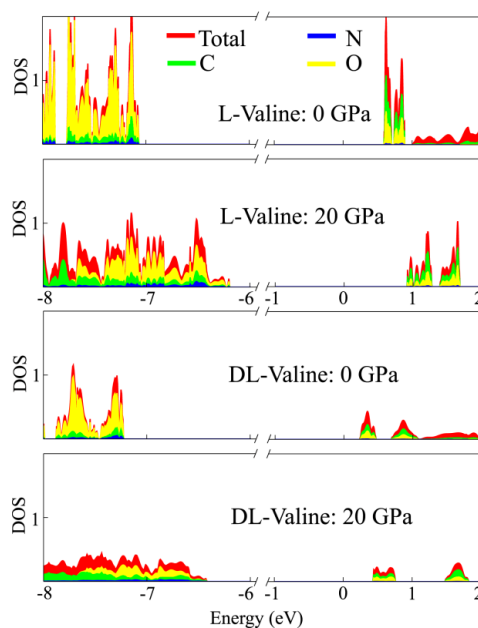


Рисунок 6.18 – DOS и PDOS кристаллического L- и DL-валина в отсутствии и гидростатическом давлении 10 и 20 ГПа

Нижние уровни зоны проводимости L- и DL-валина в основном образованы состояниями углерода и кислорода. Давление приводит к исчезновению запрещенных интервалов энергий между ними. Вклады атомных состояний немного изменяются, но характер соотношений сохраняется. Обособленные нижние незанятые зоны формируются в основном *p*-орбиталями атомов кислорода.

Распределение лапласиана электронной плотности для двух форм валина представлено на Рисунке 6.19. Значения лапласиана отрицательны в области

ядер углерода и кислорода и положительны между атомами. Таким образом, электронная плотность накапливается на линиях связи.

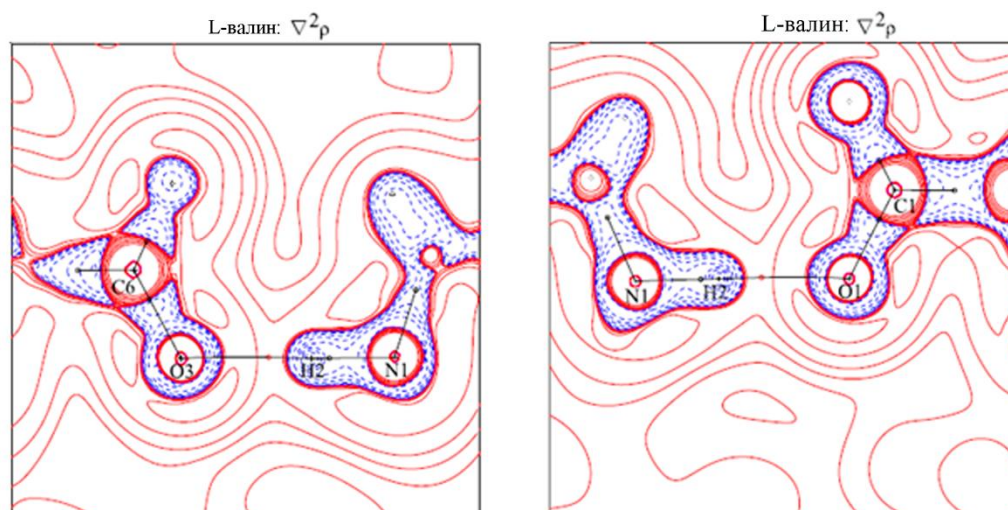


Рисунок 6.19 – Лапласиан электронной плотности ($\nabla^2\rho$) для кристаллов L- и DL-валина в плоскости C-O-H. Положительные значения отмечены сплошными линиями, отрицательные — пунктирными

В отсутствии давления расстояния $d(\text{H2-O1})$ и $d(\text{H2-O3})$ равны $1.67 \text{ \AA}$ для L- и DL-валина, соответственно. Давление 20 ГПа приводит к тому, что $d(\text{H2-O1})=1.45 \text{ \AA}$ и $d(\text{H2-O3})=1.48 \text{ \AA}$ для L- и DL-валина, соответственно. Внутримолекулярное расстояние $d(\text{N1-H2})\sim 1.1 \text{ \AA}$ остается постоянным. Между этими атомами существует критическая точка (3,-1), которая называется “клеткой”. Данные точки часто наблюдаются между молекулами в кристаллах. В случае кристаллического валина ей соответствует водородная связь. Таким образом, несмотря на некоторые сходные свойства двух форм валина, существует различие в электронном строении этих кристаллов. Таким образом, давление вызывает различные деформации молекул, что наблюдается как в структурных, так и в электронных свойствах кристаллов. Таким образом, учет

ван-дер-ваальсовой поправки позволяет исследовать структурные, упругие и электронные свойства различных молекулярных кристаллов [368-378].

На Рисунке 6.20 представлены рассчитанные зонные структуры для кристаллического лейцина и изолейцина.

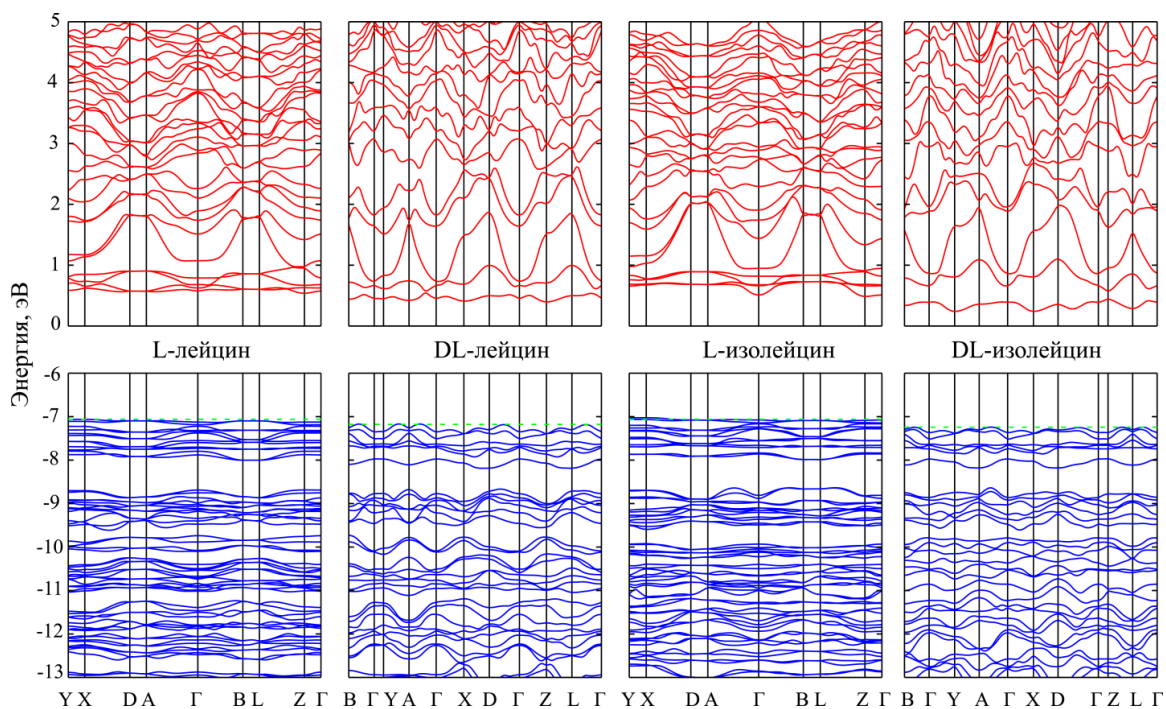


Рисунок 6.20 – Зонная структура $E(\mathbf{k})$ кристаллического лейцина и изолейцина в приближении PBE0 в отсутствии давления. Вершина валентной зоны обозначена пунктирной линией

Точки высокой симметрии в единицах векторов обратной решетки: $X = (0, -0.5, 0)$, $\Gamma = (0, 0, 0)$, $Y = (0.5, 0, 0)$, $L = (0.5, -0.5, 0)$, $Z = (-0.5, 0, 0.5)$, $N = (-0.5, -0.5, 0.5)$, $M = (0, 0, 0.5)$ и $R = (0, -0.5, 0.5)$. Элементарные ячейки L-лейцина и L-изолейцина содержат две молекулы ($Z=2$), тогда как DL-лейцин и DL-изолейцин содержат одну ($Z=1$). Таким образом, данные кристаллы имеют разное количество валентных электронов. Структуры зон очень похожи друг на друга. Электронные зоны лейцина и изолейцина имеют слабую

дисперсию. Ширина запрещенной зоны равна 7.60 и 7.58 эВ для L-лейцина и DL-лейцина, соответственно. Ширина запрещенной зоны равна 7.51 и 7.48 эВ для L-изолейцина и DL-изолейцина, соответственно. Таким образом, энергетические щели очень близки.

Давление 10 ГПа приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. При этом ширина запрещенной зоны уменьшается незначительно (<0.5 эВ) и данные кристаллы остаются диэлектриками. Таким образом, наблюдается схожесть дисперсионных кривых в зонных спектрах кристаллов с молекулами одинаковой хиральности. Подобный результат наблюдался для разных форм перилена и коронена. При этом в случае углеводородов молекулы не изменяли свою форму, но изменялась их укладка в кристалле. В случае лейцина и изолейцина молекулы имеют разную структуру из-за хиральности.

Выводы к Главе 6

В рамках данного исследования были изучены структурные, механические и электронные свойства кристаллов аминокислот. Было показано, что наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными значениями для параметров кристаллической решетки. Установлено, что давление вызывает деформации молекул, что наблюдается как в структурных, так и в электронных свойствах кристаллов. Сочетание слабых ван-дер-ваальсовых связей и более сильных водородных связей приводит к анизотропии механических свойств кристаллов аминокислот.

Структурные, электронные и механические свойства кристаллического лейцина и изолейцина были исследованы с использованием расчетов DFT. Рассчитанные параметры решетки хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассчитаны константы упругости (C_{ij}), объемный модуль, модуль

сдвига, модуль Юнга, коэффициент Пуассона и коэффициент Пью кристаллического лейцина и изолейцина. Механические свойства кристаллического лейцина и изолейцина с одинаковой хиральностью молекул очень похожи. L-лейцин и L-изолейцин пластичны, тогда как DL-лейцин и DL-изолейцин являются хрупкими соединениями. L-лейцин обладает наибольшей пластичностью ($G/B \sim 0,47$), тогда как DL-лейцин обладает наименьшей хрупкостью ($G/B \sim 0,66$). Молекулы этих кристаллов связаны как ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, так и водородными связями. Поскольку ван-дер-ваальсово взаимодействие слабое и проявляется в высокой сжимаемости кристалла, оно приводит к высокой анизотропии механических свойств. В то время как по некоторым направлениям ключевую роль играют водородные связи, что приводит к низкой сжимаемости. Таким образом, сочетание слабых и сильных взаимодействий между молекулами определяет особенности механических свойств рассматриваемых кристаллических аминокислот. Все они имеют очень малые значения минимальной сжимаемости ($< 0,007$ ГПа⁻¹). Направления минимальной сжимаемости не совпадают с кристаллографическими осями. Соотношение $\beta_{\max}/\beta_{\min}$ для кристаллов лейцина и изолейцина находится в пределах от -55.1 до 23.8. Установлено, что для кристалла DL-изолейцина наблюдается отрицательная линейная сжимаемость.

Заключение

В настоящей работе представлены результаты систематического исследования структурных, электронных и механических свойств характерных представителей молекулярных кристаллов. Основным методом исследований являлись приближения теории функционала электронной плотности. Основные результаты работы можно суммировать в следующем виде.

1. Определены равновесные конфигурации для различных молекулярных кристаллов в рамках использования схемы DFT-D3(BJ). При использовании данной схемы были определены энергии когезии молекулярных кристаллов углеводородов, энергетических материалов и аминокислот. Энергия когезии для кристаллов углеводородов увеличивается по линейному закону в зависимости от количества ароматических колец. Наличие водородной связи в кристаллах энергетических материалах и аминокислот проявляется более высокими значениями энергий когезии в данных соединениях, чем в кристаллических углеводородах.

2. Параметры кристаллических решеток, вычисленные в рамках DFT-D3(BJ), имеют хорошее согласие с экспериментальными данными, в том числе и с учетом гидростатического давления. Таким образом, аддитивный подход учета ван-дер-ваальсовых сил приводит к корректному предсказанию структуры исследуемых молекулярных кристаллов.

3. Определены равновесные конфигурации димеров полициклических ароматических углеводородов. Графитоподобная форма для димеров ПАУ является наиболее стабильной. Равновесное расстояние равно 3.6 Å для димеров бензола и нафталина, а для остальных углеводородов – 3.5 Å. Сближение молекул приводит к уменьшению запрещенного интервала энергий НОМО-LUMO. При этом конфигурация димера оказывает влияние на скорость

изменения HOMO-LUMO при сближении молекул. При расположении молекул друг над другом значение HOMO-LUMO уменьшается быстрее всего. Таким образом, методология последовательного исследования молекул, димеров и кристаллов позволяет лучше понимать изменения в структурных и электронных свойства молекулярных кристаллах вызванных механическими деформациями.

4. В рамках схемы DFT-D3(BJ) исследовано влияние давления на структурные параметры энергетических материалов. Использование единой схемы исследования позволило установить, что данные объекты имеют близкие значения объемных модулей сжатия. Таким образом, давление сближает молекулы, но слабо их деформирует.

5. В рамках первопринципных расчетов выполнен анализ распределения и перераспределения электронной плотности в молекулярных кристаллах. На основании этого установлено, что в молекулярных кристаллах происходит формирование связей как внутри, так и между молекулами за счет ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей.

6. Укладка молекул определяет зонные спектры кристаллических углеводородов. Давление приводит к вращению и сближению молекул в кристалле, что проявляется в зонных спектрах, зарядах атомов и распределении электронной плотности. Увеличение давления приводит к расщеплению и увеличению дисперсии энергетических зон. Для кристаллов тетрацена и пентацена вращение молекул приводит к нелинейному поведению зависимости ширины запрещенной зоны от давления.

7. Учет межмолекулярного взаимодействия позволил вычислить полные наборы упругих постоянных, которые имеют хорошее согласие с имеющимися литературными данными. Установлено, что в случае кристаллических углеводородов направление наилучшей сжимаемости не совпадает с какой-либо кристаллографической осью.

8. Наличие в кристаллах энергетических материалах и аминокислот водородной и ван-дер-ваальсовой связи между молекулами приводит к высокой анизотропии механических свойств.

9. Учет межмолекулярного взаимодействия позволил определить необходимые характеристики для вычисления скорости и давления детонации энергетических материалов при использовании уравнения Камлет-Якобса. Это позволяет использовать методы компьютерного моделирования для прогнозирования свойств новых соединений.

Публикации автора по теме диссертации

Результаты диссертации представлены в следующих публикациях:

1. Федоров, И.А. Электронная структура нафталина / И.А. Федоров // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* – 2010. – Т. 7, № 2. – С. 87–89.
2. Федоров, И. А. Электронная структура антрацена / И. А. Федоров, Ю. Н. Журавлев // *Известия вузов. Физика*. – 2010. – Т. 53, № 9-2. – С. 303-304.
3. Федоров, И.А. Электронная структура кристаллического коронена / И.А. Федоров, Ю.Н. Журавлев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* – 2011. – Т. 8, № 3. – С. 114–118.
4. Fedorov, I.A. Electronic structure and chemical bond in naphthalene and anthracene / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, V.P. Berveno // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2011. – V. 13, N 13. – P. 5679.
5. Федоров, И. А. Электронная структура перилена из первых принципов / И. А. Федоров, Ю. Н. Журавлев // *Известия вузов. Физика*. – 2012. – Т. 55, № 8-2. – С. 95-96.
6. Fedorov, I. Properties of crystalline coronene: Dispersion forces leading to a larger van der Waals radius for carbon / I. Fedorov, Y. Zhuravlev, V. Berveno // *physica status solidi (b)* – 2012. – V. 249, N 7. – P. 1438–1444.
7. Федоров, И.А. Электронная структура тетранитрата пентаэритрита в рамках DFT-D / И.А. Федоров, Ю.Н. Журавлев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* – 2012. – Т. 9, № 3. – С. 332–337.
8. Zhuravlev, Y.N. First-principles study of the crystal structure and equation of state of naphthalene and anthracene / Y.N. Zhuravlev, I.A. Fedorov, M.Y. Kiyamov // *Journal of Structural Chemistry* – 2012. – V. 53, N 3. – P. 417–423.
9. Федоров, И. А. Электронная структура пентацена из первых принципов / И. А. Федоров, Ю. Н. Журавлев, М. Ю. Киямов // *Известия вузов*.

Физика. – 2013. – Т. 56, № 8-3. – С. 167-168.

10. Fedorov, I.A. Structural and electronic properties of perylene from first principles calculations / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, V.P. Berveno // The Journal of Chemical Physics. – 2013. – V. 138, N 9. – P. 094509.

11. Fedorov, I.A. Hydrostatic pressure effects on structural and electronic properties of TATB from first principles calculations / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev // Chemical Physics. – 2014. – V. 436–437. – P. 1-7.

12. Федоров, И.А. Первопринципное исследование влияния давления на электронную структуру гексогена / И.А. Федоров // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11, № 4-2. – С. 678–681.

13. Fedorov, I.A. Hydrostatic pressure effects on structural and electronic properties of pentacene from first principles calculations / I.A. Fedorov, E.S. Rubtsova, N.S. Khaydukova, Y.N. Zhuravlev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 81. – P. 012120.

14. Fedorov, I.A. First principles study of the electronic structure and phonon dispersion of naphthalene under pressure / I.A. Fedorov, F. Marsusi, T.P. Fedorova, Y.N. Zhuravlev // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2015. – V. 83. – P.24–31.

15. Fedorov, I.A. Hydrostatic Pressure Effects on Structural and Electronic Properties of ETN and PETN from First-Principles Calculations / I.A. Fedorov, T.P. Fedorova, Y.N. Zhuravlev // The Journal of Physical Chemistry A – 2016. – V. 120, N. 20. – P.3710–3717.

16. Fedorov, I.A. Ab Initio Study of the Effect of Pressure on Structural and Electronic Properties of Crystalline DL-Alanine / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, Y.A. Klishin // Russian Physics Journal – 2016. – V. 59, N 3. – P.466–468.

17. Fedorov, I.A. First-principles study of band structures of anthracene and

tetracene under pressure / I.A. Fedorov // Materials Chemistry and Physics – 2017. – V. 199. – P. 173-178.

18. Fedorov, I.A. Structure and electronic properties of perylene and coronene under pressure: First-principles calculations / I.A. Fedorov // Computational Materials Science – 2017. – V. 139. – P.252–259.

19. Fedorov I.A. Pressure effect on the band structure and topological properties of the electron density of pyrene: First-principles calculations / I.A. Fedorov // Chemical Physics – 2019. – V. 518. – P.8–14.

20. Fedorov, I.A. Elastic properties of the molecular crystals of hydrocarbons from first principles calculations / I.A. Fedorov // Journal of Physics: Condensed Matter – 2020. – V. 32, N. 8. – P.085704.

21. Fedorov, I. Physicochemical properties of l- and dl-valine: first-principles calculations / I. Fedorov, D.Korabel'nikov, C. Nguyen, A. Prosekov // Amino Acids – 2020. – V. 52, N. 3. – P.425–433.

22. Fedorov, I.A. Study of the elastic properties of the energetic molecular crystals using density functionals with van der Waals Corrections / I.A. Fedorov, C. V. Nguyen, A.Y. Prosekov // ACS Omega – 2021. – V. 6, N. 1. – P.642–648.

23. Fedorov, I.A. Study elastic properties of the leucine and isoleucine from first principles calculations / I.A. Fedorov // Journal of Physics: Condensed Matter – 2022. – V. 34, N. 14. – P.145702.

Список литературы

1. Китайгородский, А.И. Молекулярные кристаллы / А.И. Китайгородский. – М. : Наука, 1971. – 424 p.
2. Pertsin, A.J. The Atom-Atom Potential Method : Springer Series in Chemical Physics. Vol. 43 / A.J. Pertsin, A.I. Kitaigorodsky. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1987. – 397 p.
3. Sherrill, C.D. Computations of Noncovalent π Interactions / C.D. Sherrill // Reviews in Computational Chemistry / K.B. Lipkowitz et al. eds. . – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2009. – P. 1-38.
4. Rapacioli, M. Correction for dispersion and Coulombic interactions in molecular clusters with density functional derived methods: Application to polycyclic aromatic hydrocarbon clusters / M. Rapacioli, F. Spiegelman, D. Talbi et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2009. – Vol. 130. – № 24. – P. 244304.
5. Janowski, T. High accuracy benchmark calculations on the benzene dimer potential energy surface / T. Janowski, P. Pulay // Chemical Physics Letters. – 2007. – Vol. 447. – № 1-3. – P. 27-32.
6. Sinnokrot, M.O. Highly Accurate Coupled Cluster Potential Energy Curves for the Benzene Dimer: Sandwich, T-Shaped, and Parallel-Displaced Configurations / M.O. Sinnokrot, C.D. Sherrill // The Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – Vol. 108. – № 46. – P. 10200-10207.
7. Ringer, A.L. First Principles Computation of Lattice Energies of Organic Solids: The Benzene Crystal / A.L. Ringer, C.D. Sherrill // Chemistry - A European Journal. – 2008. – Vol. 14. – № 8. – P. 2542-2547.
8. Saenger, W. Principles of Nucleic Acid Structure : Springer Advanced Texts in Chemistry / W. Saenger. – New York, NY : Springer New York, 1984.
9. Geim, A.K. Van der Waals heterostructures / A.K. Geim, I. V. Grigorieva // Nature. – 2013. – Vol. 499. – № 7459. – P. 419-425.

10. Tsuzuki, S. Origin of Attraction and Directionality of the π/π Interaction: Model Chemistry Calculations of Benzene Dimer Interaction / S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – № 1. – P. 104-112.
11. Sinnokrot, M.O. Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer / M.O. Sinnokrot, E.F. Valeev, C.D. Sherrill // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – № 36. – P. 10887-10893.
12. Grant Hill, J. Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods / J. Grant Hill, J.A. Platts, H.-J. Werner // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 8. – № 35. – P. 4072.
13. Jurečka, P. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs / P. Jurečka, J. Šponer, J. Černý, P. Hobza // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. – № 17. – P. 1985-1993.
14. Řezáč, J. Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications / J. Řezáč, P. Hobza // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – № 9. – P. 5038-5071.
15. Parthasarathi, R. Stacking Interactions in Benzene and Cytosine Dimers: From Molecular Electron Density Perspective / R. Parthasarathi, V. Subramanian // *Structural Chemistry*. – 2005. – Vol. 16. – № 3. – P. 243-255.
16. Tsuzuki, S. Effects of the higher electron correlation correction on the calculated intermolecular interaction energies of benzene and naphthalene dimers: comparison between MP2 and CCSD(T) calculations / S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Matsumura et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 319. – № 5-6. – P. 547-554.
17. Janowski, T. Accurate correlated calculation of the intermolecular potential

- surface in the coronene dimer / T. Janowski, A.R. Ford, P. Pulay // *Molecular Physics*. – 2010. – Vol. 108. – № 3-4. – P. 249-257.
18. Zhao, Y. A Prototype for Graphene Material Simulation: Structures and Interaction Potentials of Coronene Dimers / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – № 11. – P. 4061-4067.
19. Dunning, T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / T.H. Dunning // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989.
20. Wang, C. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics / C. Wang, H. Dong, W. Hu et al. // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112. – № 4. – P. 2208-2267.
21. Hung, L.L.. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices / L.L.. Hung, C.C.. Chen // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2002. – Vol. 39. – № 5-6. – P. 143-222.
22. Kazantsev, M.S. Highly-emissive solution-grown furan/phenylene co-oligomer single crystals / M.S. Kazantsev, E.S. Frantseva, L.G. Kudriashova et al. // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 95. – P. 92325-92329.
23. Peumans, P. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells / P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – № 7. – P. 3693-3723.
24. Kim, S.H. Organic field-effect transistors using perylene / S.H. Kim, Y.S. Yang, J.H. Lee et al. // *Optical Materials*. – 2003. – Vol. 21. – № 1-3. – P. 439-443.
25. Lee, J.-W. Electrical characteristics of organic perylene single-crystal-based field-effect transistors / J.-W. Lee, H.-S. Kang, M.-K. Kim et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 102. – № 12. – P. 124104.
26. Figueira-Duarte, T.M. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics / T.M. Figueira-Duarte, K. Müllen // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111. – № 11. –

P. 7260-7314.

27. Zschieschang, U. Organic transistors on paper: a brief review / U. Zschieschang, H. Klauk // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – Vol. 7. – № 19. – P. 5522-5533.

28. Takahashi, T. Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal / T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17. – № 10. – P. 1623-1628.

29. Pivovar, A.M. Structural and vibrational characterization of the organic semiconductor tetracene as a function of pressure and temperature / A.M. Pivovar, J.E. Curtis, J.B. Leao et al. // *Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 325. – № 1. – P. 138-151.

30. Shokaryev, I. Electronic Band Structure of Tetracene–TCNQ and Perylene–TCNQ Compounds / I. Shokaryev, A.J.C. Buurma, O.D. Jurchescu et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112. – № 11. – P. 2497-2502.

31. Zocco, A.T. Pentacene organic thin-film transistors on flexible paper and glass substrates / A.T. Zocco, H. You, J.A. Hagen, A.J. Steckl // *Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 25. – № 9. – P. 094005.

32. Han, C.Y. A Study on Pentacene Organic Thin-Film Transistor With Different Gate Materials on Various Substrates / C.Y. Han, Y.X. Ma, W.M. Tang et al. // *IEEE Electron Device Letters*. – 2017. – Vol. 38. – № 6. – P. 744-747.

33. Myny, K. An 8-Bit, 40-Instructions-Per-Second Organic Microprocessor on Plastic Foil / K. Myny, E. van Veenendaal, G.H. Gelinck et al. // *IEEE Journal of Solid-State Circuits*. – 2012. – Vol. 47. – № 1. – P. 284-291.

34. Myny, K. A thin-film microprocessor with inkjet print-programmable memory / K. Myny, S. Smout, M. Rockelé et al. // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 4. – № 1. – P. 7398.

35. Sánchez-Carrera, R.S. Interaction of Charge Carriers with Lattice Vibrations in

- Oligoacene Crystals from Naphthalene to Pentacene / R.S. Sánchez-Carrera, P. Paramonov, G.M. Day et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 41. – P. 14437-14446.
36. Hummer, K. Electronic properties of oligoacenes from first principles / K. Hummer, C. Ambrosch-Draxl // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72. – № 20. – P. 205205.
37. Ambrosch-Draxl, C. The role of polymorphism in organic thin films: oligoacenes investigated from first principles / C. Ambrosch-Draxl, D. Nabok, P. Puschnig, C. Meisenbichler // *New Journal of Physics*. – 2009. – Vol. 11. – № 12. – P. 125010.
38. Deng, W.-Q. Predictions of Hole Mobilities in Oligoacene Organic Semiconductors from Quantum Mechanical Calculations † / W.-Q. Deng, W.A. Goddard // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 25. – P. 8614-8621.
39. Pick, A. Polymorph-Selective Preparation and Structural Characterization of Perylene Single Crystals / A. Pick, M. Klues, A. Rinn et al. // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – Vol. 15. – № 11. – P. 5495-5504.
40. Kato, T. Jahn–Teller effects in the coronene anions and cations / T. Kato, K. Yoshizawa, T. Yamabe // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – Vol. 110. – № 1. – P. 249-255.
41. Cyvin, S.J. Condensed Aromatics. Part XX. Coronene / S.J. Cyvin, B.N. Cyvin, J. Brunvoll et al. // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 1982. – Vol. 37. – № 12. – P. 1359-1368.
42. Todorov, P.D. Assignment of phantom bands in the solid-state infrared and Raman spectra of coronene: The importance of a minute out-of-plane distortion / P.D. Todorov, L.W. Jenneskens, J.H. van Lenthe // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 132. – № 3. – P. 034504.

43. Diez-Perez, I. Gate-controlled electron transport in coronenes as a bottom-up approach towards graphene transistors / I. Diez-Perez, Z. Li, J. Hihath et al. // *Nature Communications*. – 2010. – Vol. 1. – № 1. – P. 31.
44. Mitsuhashi, R. Superconductivity in alkali-metal-doped picene / R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari et al. // *Nature*. – 2010. – Vol. 464. – № 7285. – P. 76-79.
45. Kosugi, T. Ab initio electronic structure of solid coronene: Differences from and commonalities to picene / T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi et al. // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – № 2. – P. 020507.
46. Potticary, J. An unforeseen polymorph of coronene by the application of magnetic fields during crystal growth / J. Potticary, L.R. Terry, C. Bell et al. // *Nature Communications*. – 2016. – Vol. 7. – № 1. – P. 11555.
47. Fedorov, I.A. Electronic structure and chemical bond in naphthalene and anthracene. / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, V.P. Berveno. – [Electronic resource] // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. – 2011. – Vol. 13. – № 13. – P. 5679-86. – Mode of access: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0cp02200d> (date of access: 10.06.2011).
48. Boddu, V.M. 2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations—A review / V.M. Boddu, D.S. Viswanath, T.K. Ghosh, R. Damavarapu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 181. – № 1-3. – P. 1-8.
49. Fan, H. A theoretical study of elastic anisotropy and thermal conductivity for TATB under pressure / H. Fan, Y. Long, L. Ding et al. // *Computational Materials Science*. – 2017. – Vol. 131. – P. 321-332.
50. Qin, H. First-principles study of structural, elastic, and electronic properties of triclinic TATB under different pressures / H. Qin, B.-L. Yan, M. Zhong et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2019. – Vol. 552. – P. 151-158.
51. Plisson, T. Equation of state of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene up to 66 GPa / T. Plisson, N. Pineau, G. Weck et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2017. –

Vol. 122. – № 23. – P. 235901.

52. Rykounov, A.A. Investigation of the pressure dependent thermodynamic and elastic properties of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene using dispersion corrected density functional theory / A.A. Rykounov // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 117. – № 21. – P. 215901.

53. Kunz, A.B. Ab initio investigation of the structure and electronic properties of the energetic solids TATB and RDX / A.B. Kunz // Physical Review B. – 1996. – Vol. 53. – № 15. – P. 9733-9738.

54. Sorescu, D.C. Theoretical Predictions of Energetic Molecular Crystals at Ambient and Hydrostatic Compression Conditions Using Dispersion Corrections to Conventional Density Functionals (DFT-D) / D.C. Sorescu, B.M. Rice // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – № 14. – P. 6734-6748.

55. Kuklja, M.M. Self-Accelerated Mechanochemistry in Nitroarenes / M.M. Kuklja, S.N. Rashkeev // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2010. – Vol. 1. – № 1. – P. 363-367.

56. Kuklja, M.M. Molecular Mechanisms of Shear Strain Sensitivity of the Energetic Crystals DADNE and TATB / M.M. Kuklja, S.N. Rashkeev // Journal of Energetic Materials. – 2010. – Vol. 28. – № sup1. – P. 66-77.

57. Grebenkin, K.F. Electronic Thermal Conductivity during Combustion-Wave Propagation from Hot Spots in Detonating TATB / K.F. Grebenkin, A.L. Zhrebtsov, M. V. Taranik // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2005. – Vol. 41. – № 5. – P. 573-576.

58. Budzevich, M.M. Hydrostatic and uniaxial compression studies of 1,3,5-triamino- 2,4,6-trinitrobenzene using density functional theory with van der Waals correction / M.M. Budzevich, A.C. Landerville, M.W. Conroy et al. // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 107. – № 11. – P. 113524.

59. Budzevich, M. HYDROSTATIC EQUATION OF STATE AND

ANISOTROPIC CONSTITUTIVE RELATIONSHIPS IN 1,3,5-TRIAMINO-2,4,6-TRINITROBENZENE (TATB) / M. Budzevich, M. Conroy, A. Landerville et al. // AIP Conference Proceedings. – 2009. – P. 545-548.

60. Landerville, A.C. Equations of state for energetic materials from density functional theory with van der Waals, thermal, and zero-point energy corrections / A.C. Landerville, M.W. Conroy, M.M. Budzevich et al. // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – № 25. – P. 251908.

61. Wu, C.J. Electronic structure of solid 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under uniaxial compression: Possible role of pressure-induced metallization in energetic materials / C.J. Wu, L.H. Yang, L.E. Fried et al. // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – № 23. – P. 235101.

62. Manner, V.W. Crystal Structure, Packing Analysis, and Structural-Sensitivity Correlations of Erythritol Tetranitrate / V.W. Manner, B.C. Tappan, B.L. Scott et al. // Crystal Growth & Design. – 2014. – Vol. 14. – № 11. – P. 6154-6160.

63. Kuklja, M.M. Electronic structure of molecular crystals containing edge dislocations / M.M. Kuklja, A.B. Kunz // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89. – № 9. – P. 4962-4970.

64. Perger, W.. Calculation of band gaps in molecular crystals using hybrid functional theory / W.. Perger // Chemical Physics Letters. – 2003. – Vol. 368. – № 3-4. – P. 319-323.

65. Tsyshevsky, R. V. Optical Absorption Energies of Molecular Defects in Pentaerythritol Tetranitrate Crystals: Quantum Chemical Modeling / R. V. Tsyshevsky, O. Sharia, M.M. Kuklja // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – № 46. – P. 26530-26542.

66. Velizhanin, K.A. First-Principles-Based Calculations of Vibrational Normal Modes in Polyatomic Materials with Translational Symmetry: Application to PETN Molecular Crystal / K.A. Velizhanin, S. Kilina, T.D. Sewell, A. Piryatinski // The

Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Vol. 112. – № 42. – P. 13252-13257.

67. Carper, W.R. Molecular structure of 2,4,6-trinitrotoluene / W.R. Carper, L.P. Davis, M.W. Extine // The Journal of Physical Chemistry. – 1982. – Vol. 86. – № 4. – P. 459-462.

68. Stevens, L.L. The high-pressure phase behavior and compressibility of 2,4,6-trinitrotoluene / L.L. Stevens, N. Velisavljevic, D.E. Hooks, D.M. Dattelbaum // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93. – № 8. – P. 081912.

69. Bowden, P.R. The high-pressure phase stability of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) / P.R. Bowden, R.S. Chellappa, D.M. Dattelbaum et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – Vol. 500. – № 5. – P. 052006.

70. An, Q. Elucidation of the dynamics for hot-spot initiation at nonuniform interfaces of highly shocked materials / Q. An, S. V. Zybin, W.A. Goddard et al. // Physical Review B. – 2011. – Vol. 84. – № 22. – P. 220101.

71. Yoo, C.-S. Equation of state, phase transition, decomposition of β -HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) at high pressures / C.-S. Yoo, H. Cynn // The Journal of Chemical Physics. – 1999. – Vol. 111. – № 22. – P. 10229-10235.

72. Byrd, E.F.C. Ab Initio Study of Compressed 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX), Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX), 2,4,6,8,10,12-Hexanitrohexaazaisowurzitane (CL-20), 2,4,6-Trinitro-1,3,5-benzenetriamine (TATB), and Pentaerythritol Tetranitrate (PET / E.F.C. Byrd, B.M. Rice // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – № 6. – P. 2787-2796.

73. Byrd, E.F.C. An ab Initio Study of Solid Nitromethane, HMX, RDX, and CL20: Successes and Failures of DFT / E.F.C. Byrd, G.E. Scuseria, C.F. Chabalowski // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 35. – P. 13100-13106.

74. Conroy, M.W. First-principles anisotropic constitutive relationships in β -

- cyclotetramethylene tetranitramine (β -HMX) / M.W. Conroy, I.I. Oleynik, S. V. Zybin, C.T. White // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104. – № 5. – P. 053506.
75. Zamiri, A.R. Deformation distribution maps of β -HMX molecular crystals / A.R. Zamiri, S. De // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – Vol. 43. – № 3. – P. 035404.
76. Peng, Q. Structures, Mechanical Properties, Equations of State, and Electronic Properties of β -HMX under Hydrostatic Pressures: A DFT-D2 study / Q. Peng, . R., G. Wang et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014.
77. Ahuja, B.L. Electronic Properties of RDX and HMX: Compton Scattering Experiment and First-Principles Calculation / B.L. Ahuja, P. Jain, J. Sahariya et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – № 27. – P. 5685-5692.
78. Reed, E.J. Electronic excitations in shocked nitromethane / E.J. Reed, J.D. Joannopoulos, L.E. Fried // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – № 24. – P. 16500-16509.
79. Reed, E.J. A TRANSIENT SEMI-METALLIC LAYER IN DETONATING NITROMETHANE / E.J. Reed, M.R. Manaa, L.E. Fried et al. // *AIP Conference Proceedings*. – 2008. – P. 459-462.
80. Reed, E.J. A transient semimetallic layer in detonating nitromethane / E.J. Reed, M. Riad Manaa, L.E. Fried et al. // *Nature Physics*. – 2008. – Vol. 4. – № 1. – P. 72-76.
81. Bemm, U. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: a Novel Energetic Material with Infinite Layers in Two Dimensions / U. Bemm, H. Östmark // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. – 1998. – Vol. 54. – № 12. – P. 1997-1999.
82. Kuklja, M.M. Shear-strain induced decomposition of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene / M.M. Kuklja, S.N. Rashkeev, F.J. Zerilli // *Applied Physics Letters*.

– 2006. – Vol. 89. – № 7. – P. 071904.

83. Hooks, D.E. Elasticity of Crystalline Molecular Explosives / D.E. Hooks, K.J. Ramos, C.A. Bolme, M.J. Cawkwell // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2015. – Vol. 40. – № 3. – P. 333-350.

84. Zheng, Z. Unreacted equation of states of typical energetic materials under static compression: A review / Z. Zheng, J. Zhao // *Chinese Physics B*. – 2016. – Vol. 25. – № 7. – P. 076202.

85. Fan, J.-Y. Assessment of dispersion correction methods within density functional theory for energetic materials / J.-Y. Fan, Z.-Y. Zheng, Y. Su, J.-J. Zhao // *Molecular Simulation*. – 2017. – Vol. 43. – № 7. – P. 568-574.

86. Tumanov, N.A. Pressure-induced phase transitions in L-alanine, revisited / N.A. Tumanov, E. V. Boldyreva, B.A. Kolesov et al. // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. – 2010. – Vol. 66. – № 4. – P. 458-471.

87. Akhtar, F. A Study on Growth, Structural, Optical and Electrical Characterization of L-alanine Single Crystal for Optoelectronic Devices / F. Akhtar, J. Podder // *Research Journal of Physics*. – 2012. – Vol. 6. – № 2. – P. 31-40.

88. Funnell, N.P. The effect of pressure on the crystal structure of l-alanine / N.P. Funnell, A. Dawson, D. Francis et al. // *CrystEngComm*. – 2010. – Vol. 12. – № 9. – P. 2573.

89. Vijayan, N. Growth and Characterization of Nonlinear Optical Amino Acid Single Crystal: l-Alanine / N. Vijayan, S. Rajasekaran, G. Bhagavannarayana et al. // *Crystal Growth & Design*. – 2006. – Vol. 6. – № 11. – P. 2441-2445.

90. Tulip, P.R. Structural and electronic properties of L-amino acids / P.R. Tulip, S.J. Clark // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71. – № 19. – P. 195117.

91. Tumanov, N.A. X-ray diffraction and Raman study of dl-alanine at high pressure: Revision of phase transitions / N.A. Tumanov, E. V. Boldyreva // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 2012. – Vol. 68. – № 4. – P. 412-

423.

92. María Hernández-Domínguez, E. Bioinformatics as a Tool for the Structural and Evolutionary Analysis of Proteins / E. María Hernández-Domínguez, L. Sofía Castillo-Ortega, Y. García-Esquivel et al. // Computational Biology and Chemistry. – 2020.

93. Persson, B. Bioinformatics in protein analysis / B. Persson // Proteomics in Functional Genomics. – Basel : Birkhäuser Basel, 2000. – P. 215-231.

94. Abascal, N.C. The past, present and future of protein-based materials / N.C. Abascal, L. Regan // Open Biology. – 2018. – Vol. 8. – № 10. – P. 180113.

95. Silva, N.H.C.S. Protein-based materials: from sources to innovative sustainable materials for biomedical applications / N.H.C.S. Silva, C. Vilela, I.M. Marrucho et al. // Journal of Materials Chemistry B. – 2014. – Vol. 2. – № 24. – P. 3715.

96. Schniepp, H.C. Protein-Based Structural Materials / H.C. Schniepp // JOM. – 2019. – Vol. 71. – № 4. – P. 1245-1247.

97. Zhang, S. Novel metabolic and physiological functions of branched chain amino acids: a review / S. Zhang, X. Zeng, M. Ren et al. // Journal of Animal Science and Biotechnology. – 2017. – Vol. 8. – № 1. – P. 10.

98. Zakharov, B.A. High pressure: a complementary tool for probing solid-state processes / B.A. Zakharov, E. V. Boldyreva // CrystEngComm. – 2019. – Vol. 21. – № 1. – P. 10-22.

99. Boldyreva, E. V. Effect of hydrostatic pressure on the γ -polymorph of glycine. 1. A polymorphic transition into a new δ -form / E. V. Boldyreva, S.N. Ivashevskaya, H. Sowa et al. // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 2005. – Vol. 220. – № 1.

100. Smith, S.J. High-pressure high-temperature phase diagram of organic crystal paracetamol / S.J. Smith, J.M. Montgomery, Y.K. Vohra // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – Vol. 28. – № 3. – P. 035101.

101. Bogdanov, N.E. The effect of hydrostatic compression on the crystal structure of glycinium phosphite / N.E. Bogdanov, D. V. Korabel'nikov, I.A. Fedorov et al. // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2022. – Vol. 78. – № 5. – P. 756-762.
102. Fedorov, I.A. Ab initio study of the compressibility and electronic properties of crystalline purine / I.A. Fedorov, D. V. Korabelnikov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2022. – Vol. 63. – № 10. – P. 1670-1677.
103. Корабельников, Д.В. Ab initio исследование сжимаемости и электронных свойств молекулярного органического кристалла C₈H₁₀O₂ / Д.В. Корабельников, И.А. Федоров // *Физика твердого тела*,. – 2022. – Vol. 64. – № 10. – P. 1514-1519.
104. Bolme, C.A. The elastic tensor of single crystal RDX determined by Brillouin spectroscopy / C.A. Bolme, K.J. Ramos // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 116. – № 18. – P. 183503.
105. Haycraft, J.J. The elastic constants and related properties of the energetic material cyclotrimethylene trinitramine (RDX) determined by Brillouin scattering / J.J. Haycraft, L.L. Stevens, C.J. Eckhardt // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 124. – № 2. – P. 024712.
106. Schwarz, R.B. Resonant ultrasound spectroscopy measurement of the elastic constants of cyclotrimethylene trinitramine / R.B. Schwarz, D.E. Hooks, J.J. Dick et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 98. – № 5. – P. 056106.
107. Haussühl, S. Elastic and thermoelastic properties of selected organic crystals: acenaphthene, trans-azobenzene, benzophenone, tolane, trans-stilbene, dibenzyl, diphenyl sulfone, 2,2'-biphenol, urea, melamine, hexogen, succinimide, pentaerythritol, urotropine, malonic / S. Haussühl // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2001. – Vol. 216. – № 6. – P. 339-353.
108. Murli, C. Raman spectroscopic investigations of dl-serine and dl-valine under

- pressure / C. Murli, R. Vasanthi, S.M. Sharma // *Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 331. – № 1. – P. 77–84.
109. Sabatini, R. Structural evolution of amino acid crystals under stress from a non-empirical density functional / R. Sabatini, E. Küçükbenli, B. Kolb et al. // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 24. – P. 424209.
110. Rêgo, F.S.C. Raman spectroscopic study of DL valine under pressure up to 20 GPa / F.S.C. Rêgo, J.A. Lima, P.T.C. Freire et al. // *Journal of Molecular Structure*. – 2016. – Vol. 1109. – P. 220-225.
111. Fedorov, I.A. Ab Initio Study of the Effect of Pressure on Structural and Electronic Properties of Crystalline DL-Alanine / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, Y.A. Klishin // *Russian Physics Journal*. – 2016. – Vol. 59. – № 3. – P. 466-468.
112. Oganov, A.R. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications / A.R. Oganov, C.W. Glass // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 124. – № 24. – P. 244704.
113. Oganov, A.R. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works—and Why / A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle // *Accounts of Chemical Research*. – 2011. – Vol. 44. – № 3. – P. 227-237.
114. Lyakhov, A.O. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX / A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu // *Computer Physics Communications*. – 2013. – Vol. 184. – № 4. – P. 1172-1182.
115. Oehzelt, M. Crystal structure of oligoacenes under high pressure / M. Oehzelt, A. Aichholzer, R. Resel et al. // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – № 10. – P. 104103.
116. Oehzelt, M. High-pressure structural properties of anthracene up to 10 GPa / M. Oehzelt, R. Resel, A. Nakayama // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66. – № 17. – P. 174104.
117. Oehzelt, M. High pressure x-ray study on anthracene / M. Oehzelt, G. Heimel,

- R. Resel et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – Vol. 119. – № 2. – P. 1078-1084.
118. Bridgman, P.W. Further Rough Compressions to 40,000 Kg/Cm², Especially Certain Liquids / P.W. Bridgman // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. – 1949. – Vol. 77. – № 4. – P. 129.
119. Block, S. Polymorphism in Benzene, Naphthalene, and Anthracene at High Pressure / S. Block, C.E. Weir, G.J. Piermarini // Science. – 1970. – Vol. 169. – № 3945. – P. 586-587.
120. Likhacheva, A.Y. Thermal equation of state of solid naphthalene to 13 GPa and 773 K: In situ X-ray diffraction study and first principles calculations / A.Y. Likhacheva, S. V. Rashchenko, A.D. Chanyshv et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – Vol. 140. – № 16. – P. 164508.
121. Likhacheva, A.Y. High-pressure structural properties of naphthalene up to 6 GPa / A.Y. Likhacheva, S. V. Rashchenko, K.D. Litasov // Journal of Applied Crystallography. – 2014. – Vol. 47. – № 3. – P. 984-991.
122. Meletov, K.P. Phonon spectrum of a naphthalene crystal at a high pressure: Influence of shortened distances on the lattice and intramolecular vibrations / K.P. Meletov // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55. – № 3. – P. 581-588.
123. Schatschneider, B. Understanding the Structure and Electronic Properties of Molecular Crystals Under Pressure: Application of Dispersion Corrected DFT to Oligoacenes / B. Schatschneider, S. Monaco, A. Tkatchenko, J.-J. Liang // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117. – № 34. – P. 8323-8331.
124. Chanyshv, A.D. In situ X-ray diffraction study of decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons at pressures of 7–15 GPa: Implication to fluids under the Earth's and planetary environments / A.D. Chanyshv, K.D. Litasov, A.F. Shatskiy, E. Ohtani // Chemical Geology. – 2015. – Vol. 405. – P. 39-47.
125. Litasov, K.D. High-Pressure Elastic Properties of Polycyclic Aromatic

Hydrocarbons Obtained by First-Principles Calculations / K.D. Litasov, T.M. Inerbaev, F.U. Abuova et al. // *Geochemistry International*. – 2019. – Vol. 57. – № 5. – P. 499-508.

126. Aluker, E.D. Laser Initiation of Energetic Materials: Selective Photoinitiation Regime in Pentaerythritol Tetranitrate / E.D. Aluker, A.G. Krechetov, A.Y. Mitrofanov et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – № 14. – P. 6893-6901.

127. Zhurova, E.A. Atoms-in-Molecules Study of Intra- and Intermolecular Bonding in the Pentaerythritol Tetranitrate Crystal / E.A. Zhurova, A.I. Stash, V.G. Tsirelson et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 45. – P. 14728-14734.

128. Bolton, O. High Power Explosive with Good Sensitivity: A 2:1 Cocrystal of CL-20:HMx / O. Bolton, L.R. Simke, P.F. Pagoria, A.J. Matzger // *Crystal Growth & Design*. – 2012. – Vol. 12. – № 9. – P. 4311-4314.

129. Stevens, L.L. Hydrostatic Compression Curve for Triamino-Trinitrobenzene Determined to 13.0 GPa with Powder X-Ray Diffraction / L.L. Stevens, N. Velisavljevic, D.E. Hooks, D.M. Dattelbaum // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2008. – Vol. 33. – № 4. – P. 286-295.

130. Neumann, M.A. Energy Ranking of Molecular Crystals Using Density Functional Theory Calculations and an Empirical van der Waals Correction / M.A. Neumann, M.-A. Perrin // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109. – № 32. – P. 15531-15541.

131. Olinger, B.W. The Hydrostatic Compression of Explosives and Detonation Products to 10 GPa (100 kbar) and their Calculated Shock Compression: Results for PETN, TATB, CO₂ and H₂O; / B.W. Olinger, H.H. Cady // *Sixth Symposium on Detonation Los Alamos LA-UR-76-1174*. – San Diego : CA, 1976. – P. 1-9.

132. Yoo, C.-S. Equations of State of Unreacted High Explosives at High Pressures

- / C.-S. Yoo, H. Cynn, W.M. Howard, N. Homes // Proceedings of the Eleventh International Detonation Symposium. – Snowmass Village : CO, 1998. – P. 951.
133. Gan, C.K. All-electron density-functional studies of hydrostatic compression of pentaerythritol tetranitrate $C(CH_2ONO_2)_4$ / C.K. Gan, T.D. Sewell, M. Challacombe // Physical Review B. – 2004. – Vol. 69. – № 3. – P. 035116.
134. Trzciński, W.A. A comparison of the sensitivity and performance characteristics of melt-pour explosives with TNT and DNAN binder / W.A. Trzciński, S. Cudziło, S. Dyjak, M. Nita // Central European Journal of Energetic Materials. – 2014. – Vol. 11. – № 3. – P. 443-455.
135. Dattelbaum, D.M. Chemical stability of molten 2,4,6-trinitrotoluene at high pressure / D.M. Dattelbaum, R.S. Chellappa, P.R. Bowden et al. // Applied Physics Letters. – 2014. – Vol. 104. – № 2. – P. 021911.
136. An, Q. Anisotropic Shock Sensitivity of Cyclotrimethylene Trinitramine (RDX) from Compress-and-Shear Reactive Dynamics / Q. An, Y. Liu, S. V. Zybin et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – № 18. – P. 10198-10206.
137. Bidault, X. Granularity impact on hotspot formation and local chemistry in shocked nanostructured RDX / X. Bidault, N. Pineau // The Journal of Chemical Physics. – 2018. – Vol. 149. – № 22. – P. 224703.
138. Kim, S.H. Numerical analysis of thermal decomposition for RDX, TNT, and Composition B / S.H. Kim, B.W. Nyande, H.S. Kim et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2016. – Vol. 308. – P. 120-130.
139. Podeszwa, R. Crystal structure prediction for cyclotrimethylene trinitramine (RDX) from first principles / R. Podeszwa, B.M. Rice, K. Szalewicz // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – Vol. 11. – № 26. – P. 5512.
140. Oswald, I.D.H. High-pressure structural studies of energetic compounds / I.D.H. Oswald, D.I.A. Millar, A.J. Davidson et al. // High Pressure Research. – 2010.

– Vol. 30. – № 2. – P. 280-291.

141. Nadykto, B.A. Equations of state of unreacted explosives: PETN, RDX, HMX, TATB / B.A. Nadykto // EPJ Web of Conferences. – 2010. – Vol. 10. – P. 00007.

142. Sorescu, D.C. Theoretical Studies of Solid Nitromethane / D.C. Sorescu, B.M. Rice, D.L. Thompson // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104. – № 35. – P. 8406-8419.

143. Liu, H. Structural and vibrational properties of solid nitromethane under high pressure by density functional theory / H. Liu, J. Zhao, D. Wei, Z. Gong // The Journal of Chemical Physics. – 2006. – Vol. 124. – № 12. – P. 124501.

144. Zerilli, F.J. Ab initio studies of crystalline nitromethane under high pressure / F.J. Zerilli, J.P. Hooper, M.M. Kuklja // The Journal of Chemical Physics. – 2007. – Vol. 126. – № 11. – P. 114701.

145. Appalakondaiah, S. A DFT study on structural, vibrational properties, and quasiparticle band structure of solid nitromethane / S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebègue // The Journal of Chemical Physics. – 2013. – Vol. 138. – № 18. – P. 184705.

146. Cromer, D.T. The structure of nitromethane at pressures of 0.3 to 6.0 GPa / D.T. Cromer, R.R. Ryan, D. Schiferl // The Journal of Physical Chemistry. – 1985. – Vol. 89. – № 11. – P. 2315-2318.

147. Yarger, F.L. Compression of solid nitromethane to 15 GPa at 298 K / F.L. Yarger, B. Olinger // The Journal of Chemical Physics. – 1986. – Vol. 85. – № 3. – P. 1534-1538.

148. Citroni, M. Crystal Structure of Nitromethane up to the Reaction Threshold Pressure / M. Citroni, F. Datchi, R. Bini et al. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Vol. 112. – № 4. – P. 1095-1103.

149. Ouillon, R. Raman and infrared investigations at room temperature of the internal modes behaviour in solid nitromethane-h₃ and -d₃ up to 45 GPa / R. Ouillon,

- J.-P. Pinan-Lucarré, B. Canny et al. // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2008. – Vol. 39. – № 3. – P. 354-362.
150. Courtecuisse, S. Phase transitions and chemical transformations of nitromethane up to 350 °C and 35 GPa / S. Courtecuisse, F. Cansell, D. Fabre, J. Petit // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 102. – № 2. – P. 968-974.
151. Peiris, S.M. Equation of State and Structural Changes in Diaminodinitroethylene from Experimental Studies and Ab Initio Quantum Calculations / S.M. Peiris, C.P. Wong, M.M. Kukla, F.J. Zerilli // *12th Symposium (International) on Detonation*. – San Diego, California, 2002.
152. Hu, A. A First Principles Density Functional Study of Crystalline FOX-7 Chemical Decomposition Process under External Pressure / A. Hu, B. Larade, H. Abou-Rachid et al. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2006. – Vol. 31. – № 5. – P. 355-360.
153. Pravica, M. A high-pressure far- and mid-infrared study of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene / M. Pravica, Y. Liu, J. Robinson et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 111. – № 10. – P. 103534.
154. Bishop, M.M. High pressure-temperature polymorphism of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene / M.M. Bishop, R.S. Chellappa, Z. Liu et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – Vol. 500. – № 5. – P. 052005.
155. Kempa, P.B. Temperature Resolved X-ray Diffraction for the Investigation of the Phase Transitions of FOX-7 / P.B. Kempa, M. Herrmann // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2005. – Vol. 22. – № 6. – P. 418-422.
156. Evers, J. α - and β -FOX-7, Polymorphs of a High Energy Density Material, Studied by X-ray Single Crystal and Powder Investigations in the Temperature Range from 200 to 423 K / J. Evers, T.M. Klapötke, P. Mayer et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 45. – № 13. – P. 4996-5007.
157. Crawford, M.-J. γ -FOX-7: Structure of a High Energy Density Material

- Immediately Prior to Decomposition / M.-J. Crawford, J. Evers, M. Göbel et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2007. – Vol. 32. – № 6. – P. 478-495.
158. Appalakondaiah, S. Structural, vibrational, and quasiparticle band structure of 1,1-diamino-2,2-dinitroethelene from ab initio calculations / S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebègue // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – Vol. 140. – № 1. – P. 014105.
159. Peiris, S.M. Equation of state and structural changes in diaminodinitroethylene under compression / S.M. Peiris, C.P. Wong, F.J. Zerilli // The Journal of Chemical Physics. – 2004. – Vol. 120. – № 17. – P. 8060-8066.
160. Yedukondalu, N. Phase stability and lattice dynamics of ammonium azide under hydrostatic compression / N. Yedukondalu, G. Vaitheeswaran, P. Anees, M.C. Valsakumar // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17. – № 43. – P. 29210-29225.
161. Yedukondalu, N. Polymorphism, Phase Transition, and Lattice Dynamics of Energetic Oxidizer Ammonium Perchlorate under High Pressure / N. Yedukondalu, G. Vaitheeswaran // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 4. – P. 2114-2126.
162. Yedukondalu, N. High pressure structural, elastic and vibrational properties of green energetic oxidizer ammonium dinitramide / N. Yedukondalu, V.D. Ghule, G. Vaitheeswaran // The Journal of Chemical Physics. – 2016. – Vol. 145. – № 6. – P. 064706.
163. Abraham, B.M. A comparative study of the structure, stability and energetic performance of 5,5'-bitetrazole-1,1'-diolate based energetic ionic salts: future high energy density materials / B.M. Abraham, V.D. Ghule, G. Vaitheeswaran // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – № 47. – P. 29693-29707.
164. Adivaiah, B. Structure-property correlation studies of alkaline-earth metal—azides $M(N_3)_2$ ($M = Sr, Ba$) / B. Adivaiah, E. Narsimha Rao, G. Vaitheeswaran //

Journal of Physics: Condensed Matter. – 2019. – Vol. 31. – № 47. – P. 475402.

165. Yedukondalu, N. Negative linear compressibility and structural phase transition in energetic silver azide under pressure: A first principles study / N. Yedukondalu, G. Vaitheeswaran, P. Modak, A.K. Verma // Solid State Communications. – 2019. – Vol. 297. – P. 39-44.

166. Conroy, M.W. Density Functional Theory Calculations of Solid Nitromethane under Hydrostatic and Uniaxial Compressions with Empirical van der Waals Correction / M.W. Conroy, I.I. Oleynik, S. V. Zybin, C.T. White // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 113. – № 15. – P. 3610-3614.

167. Ravindran, P. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂ / P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi et al. // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 84. – № 9. – P. 4891–4904.

168. Afanaseva, G.K. Elastic Constants of Anthracene / G.K. Afanaseva, K. Saleksandrov, A.I. Kitaigorodskii // physica status solidi (b). – 1967. – Vol. 24. – № 1. – P. K61-K63.

169. Афанасьева, Г.К. Упругие константы нафталина при низких температурах / Г.К. Афанасьева // Кристаллография. – 1968. – Vol. 13. – P. 1024.

170. Hamamsy, M. El. Pressure dependence of the lattice parameters of naphthalene up to 5.5 kbar and a re-evaluation of the elastic constants / M. El Hamamsy, S. Elnahwy, A.C. Damask et al. // The Journal of Chemical Physics. – 1977. – Vol. 67. – P. 5501.

171. Dye, R.C. A complete set of elastic constants of crystalline anthracene by Brillouin scattering / R.C. Dye, C.J. Eckhardt // The Journal of Chemical Physics. – 1989. – Vol. 90. – № 4. – P. 2090-2096.

172. Prazyan, T.L. Ab initio study of naphthalene and anthracene elastic properties / T.L. Prazyan, Y.N. Zhuravlev // International Journal of Modern Physics C. – 2018. – Vol. 29. – № 3. – P. 1850024.

173. Stevens, L.L. A comparative evaluation of elasticity in pentaerythritol tetranitrate using Brillouin scattering and resonant ultrasound spectroscopy / L.L. Stevens, D.E. Hooks, A. Migliori // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108. – № 5. – P. 053512.
174. Sewell, T.D. Monte Carlo calculations of the elastic moduli and pressure-volume-temperature equation of state for hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine / T.D. Sewell, C.M. Bennett // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 88. – № 1. – P. 88-95.
175. Sun, B. Determination of second-order elastic constants of cyclotetramethylene tetranitramine (β -HMX) using impulsive stimulated thermal scattering / B. Sun, J.M. Winey, Y.M. Gupta, D.E. Hooks // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 106. – № 5. – P. 053505.
176. Stevens, L.L. The elastic constants and related properties of β -HMX determined by Brillouin scattering / L.L. Stevens, C.J. Eckhardt // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 122. – № 17. – P. 174701.
177. Sewell, T.D. A molecular dynamics simulation study of elastic properties of HMX / T.D. Sewell, R. Menikoff, D. Bedrov, G.D. Smith // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 119. – № 14. – P. 7417-7426.
178. Dal Corso, A. Elastic constants of beryllium: A first-principles investigation / A. Dal Corso // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2016. – Vol. 28. – P. 075401.
179. Valenzano, L. Accurate prediction of second-order elastic constants from first principles: PETN and TATB / L. Valenzano, W.J. Slough, W.F. Perger // *AIP Conference Proceedings*. – 2012. – P. 1191-1194.
180. Bedrov, D. A molecular dynamics simulation study of crystalline 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene as a function of pressure and temperature / D. Bedrov, O. Borodin, G.D. Smith et al. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 131. – № 22. – P. 224703.

181. Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals / W. Kohn // *Reviews of Modern Physics*. – 1999. – Vol. 71. – № 5. – P. 1253-1266.
182. Pople, J.A. Nobel Lecture: Quantum chemical models / J.A. Pople // *Reviews of Modern Physics*. – 1999. – Vol. 71. – № 5. – P. 1267-1274.
183. Dovesi, R. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL / R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando et al. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. – 2018. – Vol. 8. – № 4. – P. e1360.
184. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – № 16. – P. 11169-11186.
185. Blaha, P. WIEN2K, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (TU Wien, Austria, 2001) / P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen. – 2001.
186. Giannozzi, P. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – Vol. 29. – № 46. – P. 465901.
187. Gonze, X. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties / X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade et al. // *Computer Physics Communications*. – 2009. – Vol. 180. – № 12. – P. 2582-2615.
188. Artacho, E. The SIESTA method; developments and applicability / E. Artacho, E. Anglada, O. Diéguez et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20. – № 6. – P. 064208.
189. Granovsky, A.A. Firefly version 8. – Mode of access: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (date of access: 01.09.2023). – [Electronic resource].
190. Schmidt, M.W. General atomic and molecular electronic structure system /

- M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et al. // Journal of Computational Chemistry. – 1993. – Vol. 14. – № 11. – P. 1347-1363.
191. Zhuravlev, Y.N. The nature of electronic states and chemical bonding in lithium and potassium carbonates / Y.N. Zhuravlev, I.A. Fedorov // Journal of Structural Chemistry. – 2006. – Vol. 47. – № 2. – P. 206-210.
192. Журавлев, Ю.Н. Исследование электронной структуры и химической связи рядов преимущественно ионных и ионно-молекулярных кристаллов по методу подрешеток / Ю.Н. Журавлев. – дисс. ... – Кемерово, 2004. – 365 р.
193. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – Vol. 136. – № 3B. – P. B864-B871.
194. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // Physical Review. – 1965. – Vol. 140. – № 4A. – P. A1133-A1138.
195. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон; Д.К. Новикова ed. . – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 495 р.
196. Burke, K. Perspective on density functional theory / K. Burke // The Journal of Chemical Physics. – 2012. – Vol. 136. – № 15. – P. 150901.
197. Lejaeghere, K. Reproducibility in density functional theory calculations of solids / K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Bjorkman et al. // Science. – 2016. – Vol. 351. – № 6280. – P. aad3000-aad3000.
198. Becke, A.D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics / A.D. Becke // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – Vol. 140. – № 18. – P. 18A301.
199. Lejaeghere, K. Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals / K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier // Critical Reviews in

- Solid State and Materials Sciences. – 2014. – Vol. 39. – № 1. – P. 1-24.
200. Boys, S.F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors / S.F. Boys, F. Bernardi // *Molecular Physics*. – 1970. – Vol. 19. – № 4. – P. 553-566.
201. Mulliken, R.S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I / R.S. Mulliken // *The Journal of Chemical Physics*. – 1955. – Vol. 23. – № 10. – P. 1833-1840.
202. Бейдер, Р. Атомы в молекулах / Р. Бейдер. – М. : Мир, 2001. – 532 р.
203. Федоров, И.А. Электронная структура и химическая связь в карбонатах щелочных металлов / И.А. Федоров. – дисс. канд. – Кемерово : Кемеровский государственный университет., 2008. – 102 р.
204. Henkelman, G. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density / G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson // *Computational Materials Science*. – 2006. – Vol. 36. – № 3. – P. 354-360.
205. Proft, F. De. Atomic charges, dipole moments, and Fukui functions using the Hirshfeld partitioning of the electron density / F. De Proft, C. Van Alsenoy, A. Peeters et al. // *Journal of Computational Chemistry*. – 2002. – Vol. 23. – № 12. – P. 1198-1209.
206. Popelier, P.L.A. A fast algorithm to compute atomic charges based on the topology of the electron density / P.L.A. Popelier // *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*. – 2001. – Vol. 105. – № 4-5. – P. 393-399.
207. Noury, S. Computational tools for the electron localization function topological analysis / S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi // *Computers & Chemistry*. – 1999. – Vol. 23. – № 6. – P. 597-604.
208. Katan, C. Numerical computation of critical properties and atomic basins from three-dimensional grid electron densities / C. Katan, P. Rabiller, C. Lecomte et al. //

Journal of Applied Crystallography. – 2003. – Vol. 36. – № 1. – P. 65-73.

209. Aray, Y. Numerical Determination of the Topological Properties of the Electronic Charge Density in Molecules and Solids Using Density Functional Theory / Y. Aray, J. Rodríguez, J. Rivero // The Journal of Physical Chemistry A. – 1997. – Vol. 101. – № 37. – P. 6976-6982.

210. Malcolm, N.O.J. An improved algorithm to locate critical points in a 3D scalar field as implemented in the program MORPHY / N.O.J. Malcolm, P.L.A. Popelier // Journal of Computational Chemistry. – 2003. – Vol. 24. – № 4. – P. 437-442.

211. Otero-de-la-Roza, A. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids / A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña // Computer Physics Communications. – 2014. – Vol. 185. – № 3. – P. 1007-1018.

212. Бараш, Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса / Ю.С. Бараш. – М. : Наука, 1988. – 344 p.

213. Китайгородский, А.И. Невалентные взаимодействия атомов в органических кристаллах и молекулах / А.И. Китайгородский // УФН. – 1979. – Vol. 127. – № 3. – P. 391.

214. Дзялошинский, И.Е. Общая теория ван-дер-Ваальсовых сил / И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // УФН. – 1961. – Vol. 73. – № 3. – P. 381-422.

215. Du, Q.-S. Empirical Correction to Molecular Interaction Energies in Density Functional Theory (DFT) for Methane Hydrate Simulation / Q.-S. Du, P.-J. Liu, J. Deng // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2007. – Vol. 3. – № 5. – P. 1665-1672.

216. Civalleri, B. B3LYP augmented with an empirical dispersion term (B3LYP-D*) as applied to molecular crystals / B. Civalleri // CrystEngComm. – 2008. – Vol. 10. – № 4. – P. 368-376.

217. Foster, M.E. Empirically corrected DFT and semi-empirical methods for non-

- bonding interactions / M.E. Foster, K. Sohlberg // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. – 2010. – Vol. 12. – № 2. – P. 307-322.
218. Dobson, J.F. Calculation of dispersion energies. / J.F. Dobson, T. Gould // *Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal*. – 2012. – Vol. 24. – № 7. – P. 073201.
219. Lein, M. Toward the description of van der Waals interactions within density functional theory / M. Lein, J.F. Dobson, E.K.U. Gross // *Journal of Computational Chemistry*. – 1999. – Vol. 20. – № 1. – P. 12-22.
220. London, F. Theorie und Systematik der Molekularkräfte / F. London // *Z. Physik*. – 1930. – Vol. 63. – № 3-4. – P. 245-279.
221. Kohn, W. van der Waals Energies in Density Functional Theory / W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 80. – № 19. – P. 4153-4156.
222. Dion, M. Van der Waals Density Functional for General Geometries / M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – № 24. – P. 246401.
223. Klimeš, J. Chemical accuracy for the van der Waals density functional / J. Klimeš, D.R. Bowler, A. Michaelides // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 22. – № 2. – P. 022201.
224. Lee, K. Higher-accuracy van der Waals density functional / K. Lee, É.D. Murray, L. Kong et al. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2010. – Vol. 82. – № 8. – P. 081101.
225. Hamada, I. van der Waals density functional made accurate / I. Hamada // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 89. – № 12. – P. 121103.
226. Vydrov, O.A. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better / O.A. Vydrov, T. Van Voorhis // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 133. – № 24. – P. 244103.

227. Sabatini, R. Nonlocal van der Waals density functional made simple and efficient / R. Sabatini, T. Gorni, S. de Gironcoli // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87. – № 4. – P. 041108.
228. Tkatchenko, A. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data / A. Tkatchenko, M. Scheffler // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102. – № 7. – P. 073005.
229. Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections / S. Grimme // *Journal of Computational Chemistry*. – 2004. – Vol. 25. – № 12. – P. 1463-1473.
230. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // *Journal of Computational Chemistry*. – 2006. – Vol. 27. – № 15. – P. 1787-1799.
231. Grimme, S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 132. – P. 154104.
232. Reilly, A.M. Report on the sixth blind test of organic crystal structure prediction methods / A.M. Reilly, R.I. Cooper, C.S. Adjiman et al. // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2016. – Vol. 72. – № 4. – P. 439-459.
233. Hoja, J. Reliable and practical computational description of molecular crystal polymorphs / J. Hoja, H.-Y. Ko, M.A. Neumann et al. // *Science Advances*. – 2019. – Vol. 5. – № 1. – P. eaau3338.
234. Barone, V. Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases / V. Barone, M. Casarin, D. Forrer et al. // *Journal of Computational Chemistry*. – 2009. – Vol. 30. – № 6. – P. 934-939.
235. Федоров, И.А. Электронная структура тетранитрата пентаэритрита в

- рамках DFT-D / И.А. Федоров, Ю.Н. Журавлев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2012. – Vol. 9. – № 3. – P. 332-337.
236. Johnson, E.R. A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions / E.R. Johnson, A.D. Becke // *Journal of Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 123. – № 2. – P. 024101.
237. Johnson, E.R. A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions: Inclusion of higher-order corrections / E.R. Johnson, A.D. Becke // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 124. – № 17. – P. 174104.
238. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – Vol. 32. – № 7. – P. 1456–1465.
239. Lu, D. Ab initio Calculation of van der Waals Bonded Molecular Crystals / D. Lu, Y. Li, D. Rocca, G. Galli // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102. – № 20. – P. 206411.
240. Caldeweyher, E. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction / E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen et al. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 150. – № 15. – P. 154122.
241. Appalakondaiah, S. Effect of van der Waals interactions on the structural and elastic properties of black phosphorus / S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebègue et al. // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 86. – № 3. – P. 035105.
242. Cui, H.-L. First-Principles Study of High-Pressure Behavior of Solid β -HMX / H.-L. Cui, G.-F. Ji, X.-R. Chen et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – Vol. 114. – № 2. – P. 1082-1092.
243. Otero-de-la-Roza, A. Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation / A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña // *Computer Physics Communications*. – 2011. – Vol. 182. – № 10. – P. 2232-2248.

244. Борн М., К.Х. Динамическая теория кристаллических решеток / К.Х. Борн М. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1958. – 488 р.
245. Togo, A. First principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // Scripta Materialia. – 2015. – Vol. 108. – P. 1-5.
246. Ackland, G.J. Practical methods in ab initio lattice dynamics / G.J. Ackland, M.C. Warren, S.J. Clark // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9. – № 37. – P. 7861-7872.
247. Wei, S. Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations / S. Wei, M.Y. Chou // Physical Review B. – 1994. – Vol. 50. – № 4. – P. 2221-2226.
248. Birch, F. Finite elastic strain of cubic crystals / F. Birch // Physical Review. – 1947. – Vol. 71. – № 11. – P. 809-824.
249. Vinet, P. A universal equation of state for solids / P. Vinet, J. Ferrante, J.R. Smith, J.H. Rose // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1986. – Vol. 29. – № 6. – P. 2963-2969.
250. Perdew, J. Generalized Gradient Approximation Made Simple. / J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical review letters. – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
251. Rappe, A.M. Optimized pseudopotentials / A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos // Physical Review B. – 1990. – Vol. 41. – № 2. – P. 1227-1230.
252. Monkhorst, H. Special points for Brillouin zone integrations / H. Monkhorst, J. Pack // Physical Review B. – 1976. – Vol. 13. – № 12. – P. 5188-5192.
253. Dovesi, R. Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry / R. Dovesi, B. Civalleri, C. Roetti et al. // Reviews in Computational Chemistry. – 2005. – P. 1-125.
254. Fedorov, I. Properties of crystalline coronene: Dispersion forces leading to a

- larger van der Waals radius for carbon / I. Fedorov, Y. Zhuravlev, V. Berveno // *physica status solidi (b)*. – 2012. – Vol. 249. – № 7. – P. 1438-1444.
255. Thonhauser, T. Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond / T. Thonhauser, V.R. Cooper, S. Li et al. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – Vol. 76. – № 12. – P. 125112.
256. Román-Pérez, G. Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes / G. Román-Pérez, J.M. Soler // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 103. – № 9. – P. 096102.
257. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *Journal of Chemical Physics*. – 1999. – Vol. 110. – № 13. – P. 6158-6169.
258. Onida, G. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches / G. Onida, L. Reining, A. Rubio // *Reviews of Modern Physics*. – 2002. – Vol. 74. – № 2. – P. 601-659.
259. Hedin, L. Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids / L. Hedin, S. Lundqvist // *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*. – 1970. – P. 1-181.
260. Marini, A. yambo: An ab initio tool for excited state calculations / A. Marini, C. Hogan, M. Grüning, D. Varsano // *Computer Physics Communications*. – 2009. – Vol. 180. – № 8. – P. 1392-1403.
261. Bergerhoff, G. Evaluation of crystallographic data with the program DIAMOND / G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. – 1996. – Vol. 101. – № 3. – P. 221.
262. Pennington, W.T. DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System / W.T. Pennington // *Journal of Applied Crystallography*. – 1999. – Vol. 32. – № 5. – P. 1028-1029.

263. Bacon, G.E. A crystallographic study of solid benzene by neutron diffraction / G.E. Bacon, N.A. Curry, S.A. Wilson // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1964. – Vol. 279. – № 1376. – P. 98-110.
264. Cox, E.G. The crystal structure of benzene at — 3°C / E.G. Cox, D.W.J. Cruickshank, J.A.S. Smith // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1958. – Vol. 247. – № 1248. – P. 1-21.
265. Allouche, A.-R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares / A.-R. Allouche // Journal of Computational Chemistry. – 2011. – Vol. 32. – № 1. – P. 174-182.
266. Fedorov, I.A. Electronic structure and chemical bond in naphthalene and anthracene / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, V.P. Berveno // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol. 13. – № 13. – P. 5679.
267. Fedorov, I.A. Structural and electronic properties of perylene from first principles calculations / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, V.P. Berveno // The Journal of Chemical Physics. – 2013. – Vol. 138. – № 9. – P. 094509.
268. Fedorov, I.A. Structural and electronic properties of perylene from first principles calculations / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, V.P. Berveno // Journal of Chemical Physics. – 2013.
269. Totton, T.S. A first principles development of a general anisotropic potential for polycyclic aromatic hydrocarbons / T.S. Totton, A.J. Misquitta, M. Kraft // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2010.
270. Totton, T.S. Assessing the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Anisotropic Potential with Application to the Exfoliation Energy of Graphite / T.S. Totton, A.J. Misquitta, M. Kraft // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 115. – № 46. – P. 13684-13693.
271. Hesselmann, A. Comparison of Intermolecular Interaction Energies from

- SAPT and DFT Including Empirical Dispersion Contributions / A. Hesselmann // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115. – № 41. – P. 11321-11330.
272. Liu, Y. First-Principles-Based Dispersion Augmented Density Functional Theory: From Molecules to Crystals / Y. Liu, W.A. Goddard // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – Vol. 1. – № 17. – P. 2550-2555.
273. Kim, H. Universal Correction of Density Functional Theory to Include London Dispersion (up to Lr, Element 103) / H. Kim, J.-M. Choi, W.A. Goddard // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2012. – Vol. 3. – № 3. – P. 360-363.
274. Bragg, S.W.H. The Crystalline Structure of Anthracene / S.W.H. Bragg // *Proceedings of the Physical Society of London*. – 1922. – Vol. 35. – № 1. – P. 167-169.
275. Robertson, J.M. The Crystalline Structure of Naphthalene. A Quantitative X-Ray Investigation / J.M. Robertson // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1933. – Vol. 142. – № 847. – P. 674-688.
276. Robertson, J.M. The Crystalline Structure of Anthracene. A Quantitative X-Ray Investigation / J.M. Robertson // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1933. – Vol. 140. – № 840. – P. 79-98.
277. Mason, R. The crystallography of anthracene at 95°K and 290°K / R. Mason // *Acta Crystallographica*. – 1964. – Vol. 17. – № 5. – P. 547-555.
278. Brock, C.P. Temperature dependence of thermal motion in crystalline naphthalene / C.P. Brock, J.D. Dunitz // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1982. – Vol. 38. – № 8. – P. 2218-2228.
279. Brock, C.P. Temperature dependence of thermal motion in crystalline anthracene / C.P. Brock, J.D. Dunitz // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. – 1990. – Vol. 46. – № 6. – P. 795-806.

280. Facelli, J.C. Determination of molecular symmetry in crystalline naphthalene using solid-state NMR / J.C. Facelli, D.M. Grant // *Nature*. – 1993. – Vol. 365. – № 6444. – P. 325-327.
281. Campbell, R.B. The crystal and molecular structure of pentacene / R.B. Campbell, J.M. Robertson, J. Trotter // *Acta Crystallographica*. – 1961.
282. Mattheus, C.C. Identification of polymorphs of pentacene / C.C. Mattheus, A.B. Dros, J. Baas et al. // *Synthetic Metals*. – 2003. – Vol. 138. – № 3. – P. 475-481.
283. Kai, Y. Structural chemistry of layered cyclophanes. III. Molecular structures of [2.2](2,7)pyrenophane-1,1'-diene and pyrene (redetermined) at -160°C / Y. Kai, F. Hama, N. Yasuoka, N. Kasai // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1978. – Vol. 34. – № 4. – P. 1263-1270.
284. A. Camerman, J.T. The crystal and molecular structure of perylene / J.T. A. Camerman // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1964. – Vol. 279. – № 1376. – P. 129-146.
285. Botoshansky, M. Towards a Complete Description of a Polymorphic Crystal: The Example of Perylene / M. Botoshansky, F.H. Herbstein, M. Kapon // *Helvetica Chimica Acta*. – 2003. – Vol. 86. – № 4. – P. 1113-1128.
286. Tanaka, J. The Electronic Spectra of Aromatic Molecular Crystals II. The Crystal Structure and Spectra of Perylene / J. Tanaka // *Bull Chem Soc of Jpn.* – 1963. – Vol. 36. – № 10. – P. 1237-1249.
287. Fawcett, J.K. The crystal and molecular structure of coronene / J.K. Fawcett, J. Trotter // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1966. – Vol. 289. – № 1418. – P. 366-376.
288. Donaldson, D.M. The crystal and molecular structure of perylene / D.M. Donaldson, J.M. Robertson, W. John // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1953. – Vol. 220. – № 1142. – P. 311-321.

289. Robertson, J.M. 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds / J.M. Robertson // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1935. – P. 615.
290. Robertson, J.M. Crystal Structure of Coronene / J.M. Robertson, J.G. White // *Nature*. – 1944. – Vol. 154. – № 3915. – P. 605-605.
291. Robertson, J.M. The crystal structure of coronene: a quantitative X-ray investigation / J.M. Robertson, J.G. White // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1945. – P. 607.
292. Desiraju, G.R. Crystal structures of polynuclear aromatic hydrocarbons. Classification, rationalization and prediction from molecular structure / G.R. Desiraju, A. Gavezzotti // *Acta Crystallographica Section B*. – 1989. – Vol. 45. – № 5. – P. 473-482.
293. Grimme, S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 132. – № 15.
294. Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii / A. Bondi // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – Vol. 68. – № 3. – P. 441-451.
295. Rowland, R.S. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: Comparison with distances expected from van der Waals Radii / R.S. Rowland, R. Taylor. – 1996.
296. Chickos, J.S. Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds, 1880–2002 / J.S. Chickos, W.E. Acree // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2003. – Vol. 32. – № 2. – P. 519-878.
297. Sabbah (France, Chairman), R. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis / R. Sabbah (France, Chairman), A. Xu-wu (China), J.S. Chickos (USA) et al. // *Thermochimica Acta*. – 1999. – Vol. 331. – № 2. – P. 93-204.

298. Schatschneider, B. Understanding the structure and electronic properties of molecular crystals under pressure: Application of dispersion corrected DFT to oligoacenes / B. Schatschneider, S. Monaco, A. Tkatchenko, J.J. Liang // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – P. 8323-8331.
299. Oehzelt, M. Crystal structure of oligoacenes under high pressure / M. Oehzelt, A. Aichholzer, R. Resel et al. // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – № 10. – P. 104103.
300. Mattheus, C.C. Polymorphism in pentacene / C.C. Mattheus, A.B. Dros, J. Baas et al. // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. – 2001. – Vol. 57. – № 8. – P. 939-941.
301. Chickosa, J.S. Enthalpies of sublimation of organic and organometallic compounds. 1910-2001 / J.S. Chickosa, W.E. Acree // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2002. – Vol. 31. – № 2. – P. 537-698.
302. Marsusi, F. Graphene-induced band gap renormalization in polythiophene: A many-body perturbation study / F. Marsusi, I.A. Fedorov, S. Gerivani // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2018.
303. Pham, K.D. Layered graphene/GaS van der Waals heterostructure: Controlling the electronic properties and Schottky barrier by vertical strain / K.D. Pham, N.N. Hieu, H. V. Phuc et al. // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 113. – № 17. – P. 171605.
304. Phuc, H.V. Tuning the Electronic and Optical Properties of Two-Dimensional Graphene-like C₂N Nanosheet by Strain Engineering / H.V. Phuc, V.V. Tuan, N.N. Hieu et al. // *Journal of Electronic Materials*. – 2018.
305. Fabbiani, F.P.A. Exploration of the high-pressure behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons: Naphthalene, phenanthrene and pyrene / F.P.A. Fabbiani, D.R. Allan, S. Parsons, C.R. Pulham // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 2006. – Vol. 62. – № 5. – P. 826-842.

306. Zhuravlev, Y.N. First-principles study of the crystal structure and equation of state of naphthalene and anthracene / Y.N. Zhuravlev, I.A. Fedorov, M.Y. Kiyamov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2012. – Vol. 53. – № 3.
307. Natkaniec, I. Phonon dispersion in d8-naphthalene crystal at 6K / I. Natkaniec, E.L. Bokhenkov, B. Dorner et al. // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1980. – Vol. 13. – № 23. – P. 4265-4283.
308. Block, S. Polymorphism in benzene, naphthalene, and anthracene at high pressure / S. Block, C.E. Weir, G.J. Piermarini // *Science*. – 1970.
309. Fedorov, I.A. Hydrostatic pressure effects on structural and electronic properties of TATB from first principles calculations / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev // *Chemical Physics*. – 2014. – Vols. 436-437.
310. Belkind, A.I. Energy levels of polyacene crystals / A.I. Belkind, V. V. Grechov // *Physica Status Solidi (a)*. – 1974. – Vol. 26. – № 1. – P. 377-384.
311. Farina, L. Pressure-induced phase transition in pentacene / L. Farina, A. Brillante, R.G. Della Valle et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Vol. 375. – № 5-6. – P. 490-494.
312. Roth, F. Electronic structure of undoped and potassium-doped coronene investigated by electron energy-loss spectroscopy / F. Roth, J. Bauer, B. Mahns et al. // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85. – № 1. – P. 014513.
313. Acree, W.E. Fluorescence Emission Properties of Polycyclic Aromatic Compounds in Review / W.E. Acree, S.A. Tucker, J.C. Fetzer // *Polycyclic Aromatic Compounds*. – 1991. – Vol. 2. – № 2-3. – P. 75-105.
314. Cudazzo, P. Exciton dispersion in molecular solids / P. Cudazzo, F. Sottile, A. Rubio, M. Gatti // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – Vol. 27. – № 11. – P. 113204.
315. Roth, F. Exciton character in picene molecular solids / F. Roth, B. Mahns, B. Büchner, M. Knupfer // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – № 16. – P. 165436.

316. Walzer, K. Formation and characterization of coronene monolayers on HOPG(0001) and MoS₂(0001): a combined STM/STS and tight-binding study / K. Walzer, M. Sternberg, M. Hietschold // *Surface Science*. – 1998. – Vol. 415. – № 3. – P. 376-384.
317. Fedorov, I.A. Hydrostatic pressure effects on structural and electronic properties of pentacene from first principles calculations / I.A. Fedorov, E.S. Rubtsova, N.S. Khaydukova, Y.N. Zhuravlev // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 81. – P. 012120.
318. Fedorov, I.A. First principles study of the electronic structure and phonon dispersion of naphthalene under pressure / I.A. Fedorov, F. Marsusi, T.P. Fedorova, Y.N. Zhuravlev // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2015. – Vol. 83. – P. 24-31.
319. Fedorov, I.A. First-principles study of band structures of anthracene and tetracene under pressure / I.A. Fedorov // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 199.
320. Fedorov, I.A. Structure and electronic properties of perylene and coronene under pressure: First-principles calculations / I.A. Fedorov // *Computational Materials Science*. – 2017. – Vol. 139. – P. 252-259.
321. Fedorov, I.A. Pressure effect on the band structure and topological properties of the electron density of pyrene: First-principles calculations / I.A. Fedorov // *Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 518. – P. 8-14.
322. Brock, C.P. Transferability of deformation densities among related molecules: atomic multipole parameters from perylene for improved estimation of molecular vibrations in naphthalene and anthracene / C.P. Brock, J.D. Dunitz, F.L. Hirshfeld // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. – 1991. – Vol. 47. – № 5. – P. 789-797.
323. Johnson, E.R. Revealing Noncovalent Interactions / E.R. Johnson, S. Keinan,

- P. Mori-Sánchez et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 18. – P. 6498-6506.
324. Bosak, A. Elasticity of single-crystalline graphite: Inelastic x-ray scattering study / A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr et al. // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 75. – № 15. – P. 153408.
325. Savini, G. Bending modes, elastic constants and mechanical stability of graphitic systems / G. Savini, Y.J. Dappe, S. Öberg et al. // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49. – № 1. – P. 62-69.
326. Dal Corso, A. Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation / A. Dal Corso // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2016. – Vol. 28. – № 7. – P. 075401.
327. Cady, H.H. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene / H.H. Cady, A.C. Larson // *Acta Crystallographica*. – 1965. – Vol. 18. – № 3. – P. 485-496.
328. Matyáš, R. Characterization of Erythritol Tetranitrate Physical Properties / R. Matyáš, M. Künzel, A. Ružička et al. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2015. – Vol. 40. – № 2. – P. 185-188.
329. Manner, V.W. Explosive Performance Properties of Erythritol Tetranitrate (ETN) / V.W. Manner, D.N. Preston, B.C. Tappan et al. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2015. – Vol. 40. – № 4. – P. 460-462.
330. Vrcelj, R.M. Polymorphism in 2-4-6 Trinitrotoluene / R.M. Vrcelj, J.N. Sherwood, A.R. Kennedy et al. // *Crystal Growth & Design*. – 2003. – Vol. 3. – № 6. – P. 1027-1032.
331. Choi, C.S. The crystal structure of cyclotrimethylenetrinitramine / C.S. Choi, E. Prince // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1972. – Vol. 28. – № 9. – P. 2857-2862.
332. Trevino, S.F. Refinement of the structure of solid nitromethane / S.F. Trevino, E. Prince, C.R. Hubbard // *The Journal of Chemical Physics*. – 1980. – Vol. 73. –

№ 6. – P. 2996-3000.

333. Taylor, D.E. Intermolecular Forces and Molecular Dynamics Simulation of 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) Using Symmetry Adapted Perturbation Theory / D.E. Taylor // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117. – № 16. – P. 3507-3520.

334. Liu, L. ReaxFF-1g: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials / L. Liu, Y. Liu, S. V. Zybin et al. // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 115. – № 40. – P. 11016-11022.

335. Rosen, J.M. Vapor pressures and heats of sublimation of some high-melting organic explosives / J.M. Rosen, C. Dickinson // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1969. – Vol. 14. – № 1. – P. 120-124.

336. Balu, R. Assessment of Dispersion Corrected Atom Centered Pseudopotentials: Application to Energetic Molecular Crystals / R. Balu, E.F.C. Byrd, B.M. Rice // The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – Vol. 115. – № 5. – P. 803-810.

337. Cundall, R.B. Vapour pressure measurements on some organic high explosives / R.B. Cundall, T. Frank Palmer, C.E.C. Wood // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1978. – Vol. 74. – P. 1339.

338. Zhurova, E.A. Structure and Bonding in β -HMX-Characterization of a Trans-Annular N $\cdots$ N Interaction / E.A. Zhurova, V. V. Zhurov, A.A. Pinkerton // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129. – № 45. – P. 13887-13893.

339. Lewis, J.P. Electronic Structure Calculation of the Structures and Energies of the Three Pure Polymorphic Forms of Crystalline HMX / J.P. Lewis, T.D. Sewell, R.B. Evans, G.A. Voth // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104. – № 5. – P. 1009-1013.

340. Chang, J. A first-principles study of the structural, electronic and elastic

- properties of solid nitromethane under pressure / J. Chang, X. Zhou, G. Zhao, L. Wang // *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*. – 2013. – Vol. 56. – № 10. – P. 1874-1881.
341. Fedorov, I.A. Hydrostatic Pressure Effects on Structural and Electronic Properties of ETN and PETN from First-Principles Calculations / I.A. Fedorov, T.P. Fedorova, Y.N. Zhuravlev // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – Vol. 120. – № 20. – P. 3710-3717.
342. Kakar, S. Electronic structure of the energetic material 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene / S. Kakar, A.J. Nelson, R. Treusch et al. // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – № 23. – P. 15666-15672.
343. Liu, H. Vibrational properties of molecule and crystal of TATB: A comparative density functional study / H. Liu, J. Zhao, G. Ji et al. // *Physics Letters A*. – 2006. – Vol. 358. – № 1. – P. 63-69.
344. Marinkas, P.L. Luminescence of solid cyclic polynitramines / P.L. Marinkas // *Journal of Luminescence*. – 1977. – Vol. 15. – № 1. – P. 57-67.
345. Smit, K.J. Ultraviolet and visible absorption spectroscopy of some energetic molecules in the solid state / K.J. Smit // *Journal of Energetic Materials*. – 1991. – Vol. 9. – № 1-2. – P. 81-103.
346. Kamlet, M.J. Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C–H–N–O Explosives / M.J. Kamlet, S.J. Jacobs // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – Vol. 48. – № 1. – P. 23-35.
347. Green, L.R.G. Detonation pressure measurements on PETN / L.R.G. Green, E.L. Lee // *Proceedings of the 13th International Detonation Symposium, IDS 2006*. – 2006.
348. Oxley, J.C. Characterization and Analysis of Tetranitrate Esters / J.C. Oxley, J.L. Smith, J.E. Brady, A.C. Brown // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2012. – Vol. 37. – № 1. – P. 24-39.

349. Liu, Q. Calculating detonation performance of explosives by VLWR thermodynamics code introduced with universal VINET equation of state / Q. Liu, Y. Duan, W. Cao et al. // *Defence Technology*. – 2022. – Vol. 18. – № 6. – P. 1041-1051.
350. Torii, K. The crystal structure of <sc>L</sc>-valine / K. Torii, Y. Iitaka // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1970. – Vol. 26. – № 9. – P. 1317-1326.
351. Dalhus, B. Crystal Structures of Hydrophobic Amino Acids. I. Redeterminations of L-Methionine and L-Valine at 120 K. / B. Dalhus, C.H. Görbitz, P. Kofod et al. // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1996. – Vol. 50. – № 6. – P. 544-548.
352. Dalhus, B. Triclinic Form of DL-Valine / B. Dalhus, C.H. Görbitz // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. – 1996. – Vol. 52. – № 7. – P. 1759-1761.
353. Görbitz, C.H. Redetermination of L-Leucine at 120K / C.H. Görbitz, B. Dalhus // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. – 1996. – Vol. 52. – № 7. – P. 1754-1756.
354. Iwama, S. Observation of the Preferential Enrichment Phenomenon for Essential α -Amino Acids with a Racemic Crystal Structure / S. Iwama, M. Horiguchi, H. Sato et al. // *Crystal Growth & Design*. – 2010. – Vol. 10. – № 6. – P. 2668-2675.
355. Görbitz, C.H. L-Isoleucine, Redetermination at 120K / C.H. Görbitz, B. Dalhus // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. – 1996. – Vol. 52. – № 6. – P. 1464-1466.
356. Dalhus, B. Structural relationships in crystals accommodating different stereoisomers of 2-amino-3-methylpentanoic acid / B. Dalhus, C.H. Görbitz // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. – 2000. – Vol. 56. – № 4. – P. 720-727.

357. Moitra, S. Synthesis, crystal structure, characterization and DFT studies of L-valine L-valinium hydrochloride / S. Moitra, S. Kumar Seth, T. Kar // *Journal of Crystal Growth*. – 2010. – Vol. 312. – № 12-13. – P. 1977-1982.
358. Born, M. *Dynamical Theory of Crystal Lattices* / M. Born, K. Huang. – Oxford University Press, 1954. – 432 p.
359. Mouhat, F. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems / F. Mouhat, F.-X. Coudert // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90. – № 22. – P. 224104.
360. Fedorov, I.A. Elastic properties of the molecular crystals of hydrocarbons from first principles calculations / I.A. Fedorov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2020. – Vol. 32. – № 8. – P. 085704.
361. Yang, A. Theoretical insights into anisotropies in elastic and thermal properties of ternary β -M₄AlN₃ (M = V, Nb, Ta) nitrides by first-principles calculations / A. Yang, Y. Duan, J. Yi, C. Li // *Chemical Physics Letters*. – 2021. – Vol. 783. – P. 139088.
362. Wu, Y. First-principles exploration of elastic anisotropy and thermal properties of the C40-type VSi₂, NbSi₂, and TaSi₂ disilicides / Y. Wu, C. Yang, Y. Duan // *Materials Today Communications*. – 2021. – Vol. 29. – P. 102818.
363. Bao, L. Predictions of structural, electronic, mechanical, and thermodynamic properties of TMBCs (TM = Ti, Zr, and Hf) ceramics / L. Bao, D. Qu, Z. Kong, Y. Duan // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 103. – № 9. – P. 5232-5247.
364. Greaves, G.N. Poisson's ratio and modern materials / G.N. Greaves, A.L. Greer, R.S. Lakes, T. Rouxel // *Nature Materials*. – 2011. – Vol. 10. – № 11. – P. 823-837.
365. Pugh, S.F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals / S.F. Pugh // *The London, Edinburgh, and*

Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1954. – Vol. 45. – № 367. – P. 823-843.

366. Reshak, A.H. Amino acid 2-aminopropanoic $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ crystals: Materials for photo- and acoustoinduced optoelectronic applications / A.H. Reshak, G. Lakshminarayana, H. Kamarudin et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2012. – Vol. 23. – № 10. – P. 1922-1931.

367. Davydov, A.S. The theory of molecular excitons / A.S. Davydov // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. – 1964. – Vol. 82. – № 3. – P. 393-448.

368. Федоров, И.А. Электронная структура нафталина / И.А. Федоров // Фундаментальные проблемы современного материаловедения – 2010. – Т. 7, № 2. – С. 87–89.

369. Федоров, И. А. Электронная структура антрацена / И. А. Федоров, Ю. Н. Журавлев // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53, № 9-2. – С. 303-304.

370. Федоров, И.А. Электронная структура кристаллического коронена / И.А. Федоров, Ю.Н. Журавлев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения – 2011. – Т. 8, № 3. – С. 114–118.

371. Федоров, И. А. Электронная структура перилена из первых принципов / И. А. Федоров, Ю. Н. Журавлев // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 8-2. – С. 95-96.

372. Федоров, И.А. Электронная структура тетранитрата пентаэритрита в рамках DFT-D / И.А. Федоров, Ю.Н. Журавлев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения – 2012. – Т. 9, № 3. – С. 332–337.

373. Федоров, И. А. Электронная структура пентацена из первых принципов / И. А. Федоров, Ю. Н. Журавлев, М. Ю. Киямов // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 8-3. – С. 167-168.

374. Федоров, И.А. Первопринципное исследование влияния давления на электронную структуру гексогена / И.А. Федоров // Фундаментальные

проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11, № 4-2. – С. 678–681.

375. Fedorov, I.A. Ab Initio Study of the Effect of Pressure on Structural and Electronic Properties of Crystalline DL-Alanine / I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, Y.A. Klishin // Russian Physics Journal – 2016. – V. 59, N 3. – P.466–468.

376. Fedorov, I. Physicochemical properties of l- and dl-valine: first-principles calculations / I. Fedorov, D.Korabel'nikov, C. Nguyen, A. Prosekov // Amino Acids – 2020. – Vol. 52, N. 3. – P.425–433.

377. Fedorov, I.A. Study of the elastic properties of the energetic molecular crystals using density functionals with van der Waals Corrections / I.A. Fedorov, C. V. Nguyen, A.Y. Prosekov // ACS Omega – 2021. – Vol. 6, N. 1. – P.642–648.

378. Fedorov, I.A. Study elastic properties of the leucine and isoleucine from first principles calculations / I.A. Fedorov // Journal of Physics: Condensed Matter – 2022. – Vol. 34, N. 14. – P.145702.