

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Барнаул – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кемеровский государственный университет».

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

**Официальные оппоненты:**

**Захаров Павел Васильевич**, доктор физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор кафедры физики.

**Зильберберг Игорь Леонидович**, доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), главный научный сотрудник, руководитель группы теоретической и вычислительной химии твердого тела.

**Медведев Николай Николаевич**, доктор физико-математических наук, доцент, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин.

**Ведущая организация:**


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН).

Защита состоится «27» декабря 2023 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.269.03 при ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» по адресу: 656049, Россия, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 61, ауд. 416.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»,  
[https://www.asu.ru/science/dissert/physic\\_diss/](https://www.asu.ru/science/dissert/physic_diss/)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Волков Николай Викторович

**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-ваальсовы 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 (ТАТВ, РЕТН, ЕТН, RDX, НМХ, ТНТ, 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](http://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.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** излагается суть проблемы, связанной с исследованием структурных, механических и электронных свойств молекулярных кристаллов, представлено ее современное состояние, 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 углеводородов, энергетических материалов и аминокислот. Описаны экспериментальные данные, полученные при исследовании влияния давления на структурные параметры. Изучены экспериментальные данные об упругих свойствах молекулярных кристаллов.

**Вторая глава** посвящена современному состоянию возможностей компьютерного моделирования в физике твердого тела и современного материаловедения. Представлены основные положения теории функционала плотности, которая основывается на том, что полная электронная энергия основного состояния системы является функционалом от функции распределения электронной плотности  $E[\rho(\vec{r})]$ . 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. Обменно-корреляционный потенциал играет ключевую роль в DFT, поэтому в данной главе приводятся сведения о приближении локальной плотности (LDA), обобщенном градиентном приближении (GGA), а также гибридном функционале. В данном исследовании в расчетах, выполненных с использованием программы Quantum ESPRESSO, использовалось приближение Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), а в расчетах, выполненных с использованием программы CRYSTAL, использовался гибридный функционал PBE0.

Принципиальной проблемой при моделировании свойств димеров и молекулярных кристаллов является корректный учет дисперсионных сил, которые играют ключевую роль в возможности существования молекулярных кластеров, твердых тел и биологических макромолекул. Несмотря на малый вклад в полную энергию, отсутствие в приближении для обменно-корреляционного потенциала данного слагаемого приводит к принципиально неверным предсказаниям, например, невозможности существования димера



бензола. Проблема учета сил Ван-дер-Ваальса в рамках теории функционала плотности представляет большой интерес. В настоящее время развиты схемы, которые позволяют включить межмолекулярное взаимодействие в DFT. Ранее было показано, что учет дисперсионного слагаемого позволяет корректно описывать поведение кристаллов как при нормальных условиях, так и под давлением.

DFT-D2 была одной из первых схем, которая позволяла учитывать силы Ван-дер-Ваальса в первопринципных расчетах. Основная идея состоит в том, чтобы к обменно-корреляционному потенциалу добавить эмпирический потенциал, имеющий вид  $C_6R^{-6}$ , 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:

$$E_{DFT} = E_{KS} + E_{disp}, \quad (1)$$

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

$$E_{disp} = -S_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}). \quad (2)$$

Для любого числа атомов  $N$  данная поправка представляется как сумма парных эмпирических потенциалов.  $S_6$  – масштабирующий коэффициент, который определяется типом выбранного функционала,  $C_6^{ij}$  – эмпирические коэффициенты,  $R_{ij}$  – расстояние между атомами. Для того, чтобы устранить сингулярность, которая возникает на небольших расстояниях от атомов, в данной схеме используется демперирующая функция  $f_{dmp}(R_{ij})$ . Данная схема создавалась для моделирования свойств молекулярных систем, но было установлено, что она корректно описывает структуру молекулярных кристаллов. В ранее проведенных исследованиях свойств нафталина, антрацена и PETN было установлено, что метод DFT-D2 корректно воспроизводит геометрические параметры кристаллической ячейки, а значение энергии когезии близко к экспериментальному значению энтальпии сублимации. Для углеводородов было предложено использовать экспериментальные радиусы Ван-дер-Ваальса, что улучшило согласие с экспериментальными данными. Схема DFT-D2 успешно применяется и в настоящее время.

В представленной работе использовался метод DFT-D3(BJ) [1, 2]. Так как данный вариант схемы ранее отсутствовал в пакете Quantum ESPRESSO, то она была самостоятельно реализована автором диссертации. В DFT-D3(BJ) дисперсионная энергия записывается следующим образом:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} s_6 \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6 + [f(R_{ij}^0)]^6} + s_8 \frac{C_8^{ij}}{R_{ij}^8 + [f(R_{ij}^0)]^8} \quad (3)$$

$$(4)$$

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

$$R_{ij}^0 = \sqrt{\frac{C_8^{ij}}{C_6^{ij}}}, \quad (5)$$

где  $C_6^{ij}$ ,  $C_8^{ij}$  – коэффициенты диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействия,  $N_{at}$  – количество атомов в системе, пара взаимодействующих атомов обозначена индексами  $ij$ ,  $R_{ij}$  – межатомное расстояние. Параметры  $a_1$  и  $a_2$ , а также масштабирующий коэффициент  $s_n$  зависят от используемого функционала плотности. Подробное описание параметров представлено в работах авторов схемы DFT-D3(BJ) [1,2].

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 современные схемы учета вандер-ваальсового взаимодействия позволяют обеспечить необходимую точность расчетов для первопринципного исследования различных свойств молекулярных комплексов.

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 ( $C_{24}H_{12}$ ).

Определение равновесной конфигурации и энергии связи для димеров представляет собой важную задачу. Димер позволяет изолированно исследовать дисперсионное взаимодействие между двумя молекулами, что позволяет лучше понять механизм образования кристаллов. На рис.1, на примере бензола, приведены четыре конфигурации димеров полициклических углеводородов.

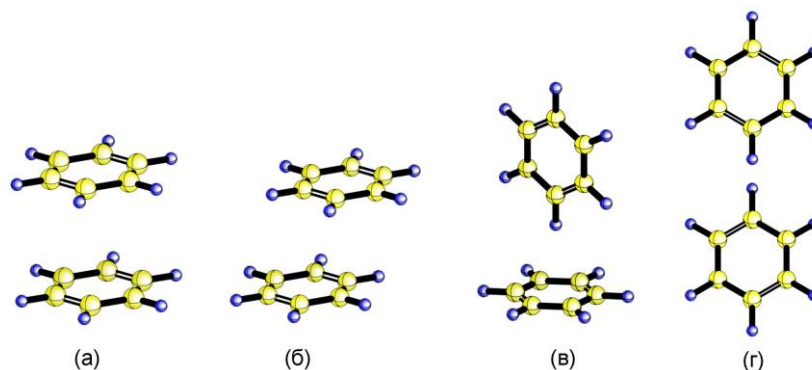


Рисунок 1 – Димеры бензола: сэндвичеобразный (а), графитоподобный (б), Т-образный (в), мономерный (г)

Для определения равновесной конфигурации димера необходимо определить зависимость энергии связи от расстояния  $E_{\text{bind}}(d)$  между молекулами. Минимальное значение энергии связи будет соответствовать равновесной конфигурации димера.

Энергия связи определяется по общей формуле:

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{димер}} - E_{\text{мономер}}^1 - E_{\text{мономер}}^2 \quad (6)$$

На рис. 2 показаны зависимости энергии связи от расстояния для димера перилена. Основные закономерности совпадают с результатами, полученными и для других димеров углеводородов. Данные результаты получены с использованием пакета Quantum ESPRESSO, в котором для расчета применяется базис плоских волн. Использовались 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 линейной комбинации атомных орбиталей (пакет CRYSTAL). Расчет в рамках DFT без учета ван-дер-ваальсового взаимодействия указывает на невозможность существования димеров. Таким образом, учет межмолекулярного взаимодействия необходим для корректного определения равновесных конфигураций димеров. Это также справедливо и для молекулярных кристаллов.

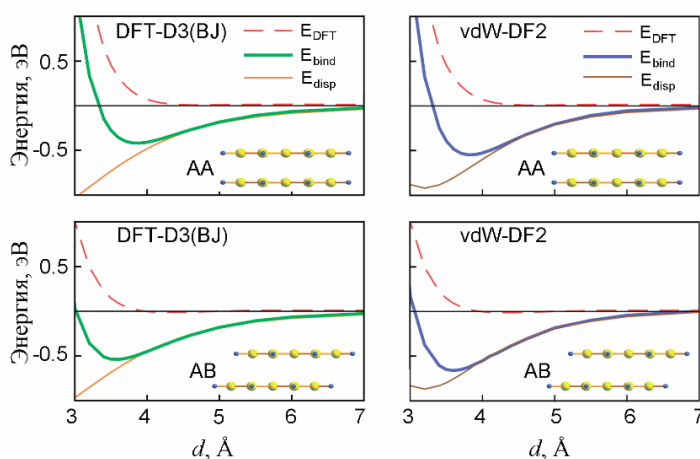


Рисунок 2 – Зависимости энергии связи ( $E_{\text{bind}}$ ) от расстояния ( $d$ ) между молекулами в димерах перилена, полученные в рамках DFT-D3(BJ) (слева) и vdW-DF2 (справа)

В таблице 1 представлены значения равновесных расстояний  $d$  и соответствующие энергии связи  $E_{\text{bind}}$  для различных конфигураций димеров углеводородов. Для S- и GL-формы  $d$  – это расстояние между плоскостями молекул, а для T- и M-форм димеров – между центрами молекул. Полученные результаты демонстрируют, что увеличение количества бензольных колец приводит к возрастанию сил Ван-дер-Ваальса между молекулами, что проявляется в уменьшении равновесного расстояния между ними.

Таблица 1 – Сопоставление результатов, полученных в рамках DFT-D3(BJ), для димеров углеводородов: сэндвичеобразный (S), графитоподобный (GL), Т-образный (Т) и мономерная форма (М).

Димер	S		GL		Т		М	
	$d, \text{Å}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{Å}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{Å}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$	$d, \text{Å}$	$E_{\text{bind}}, \text{эВ}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	3.8	-0.1230	3.6	-0.1422	5.0	-0.1049	7.2	-0.0266
$\text{C}_{10}\text{H}_8$	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

Расчеты демонстрируют, что конфигурация графитоподобного димера более стабильна, чем сэндвичеобразного. Данный факт подтверждается расположением молекул в кристалле и объясняет наличие моноклинного угла. Также установлено, что увеличение количества бензольных колец приводит к уменьшению запрещенного интервала энергии  $E_{\text{gap}}$ , который представляет собой разницу между НОМО (highest occupied molecular orbital, верхняя заполненная молекулярная орбиталь) и ЛУМО (lowest unoccupied molecular orbital, низшая заполненная молекулярная орбиталь). Уменьшение расстояния между молекулами в димере также сопровождается уменьшением  $E_{\text{gap}}$ . Особенно быстро уменьшается значение  $E_{\text{gap}}$  в случае сэндвичеобразного димера. Это вызвано перекрыванием  $p$ -орбиталей углерода, т.к. в данном случае атомы находятся строго друг над другом.

Для исследования роли межмолекулярного взаимодействия необходимо определить разностную плотность между димером и составляющими его молекулами. На рис. 3 приведено распределение разностной плотности для димера нафталина. Положительные значения (сплошные линии) обозначают области аккумуляции заряда, отрицательные (пунктирные) – ухода, а нулевой контур обозначен точечной линией.

Зарядовая плотность увеличивается между молекулами. Следовательно, слабое межмолекулярное взаимодействие вызывает сближение молекул, что приводит к такой аккумуляции электронной плотности, чтобы скомпенсировать отталкивание ядер из-за их сближения. Так как энергия подобного взаимодействия очень мала, по сравнению с ковалентным взаимодействием, то и перераспределение электронной плотности тоже невелико. Механизм перераспределения заряда из-за ван-дер-ваальсовых сил подобен формированию ковалентной связи, однако величина перераспределения электронной плотности на порядок меньше.

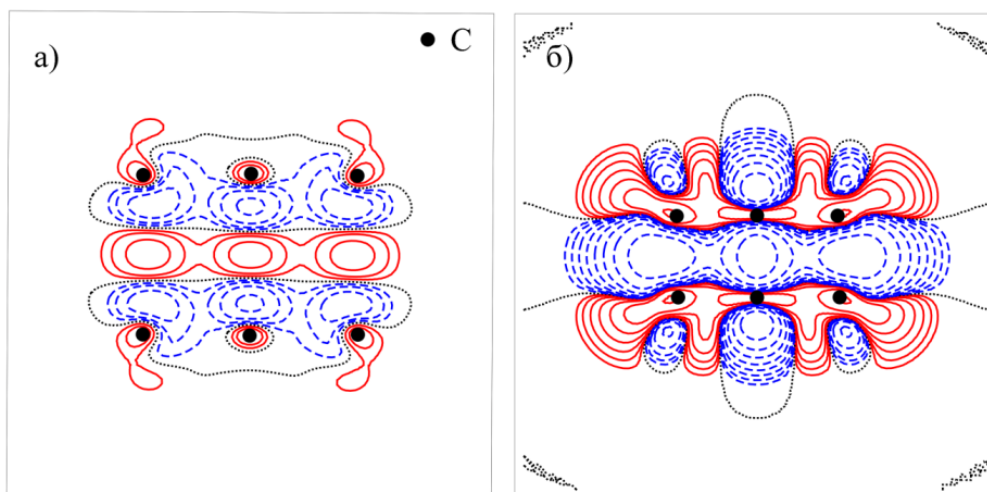


Рисунок 3 – Разностная плотность (логарифмическая шкала, минимальное значение –  $0.00025 e\text{\AA}^3$ ) в плоскости XZ для димера нафталина для межмолекулярного расстояния  $d=3.7$  (а) и  $2.0 \text{\AA}$  (б). Точками обозначены местоположения атомов углерода, расположенные над и под плоскостью рисунка

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.

Молекулярные кристаллы углеводородов имеют много общего. Они состоят из практически плоских молекул, которые укладываются в кристалле в виде «елочки». Кристаллические ячейки имеют низкую симметрию, а между молекулами находятся большие пустоты, при этом объем ячеек изменяется от  $\sim 350$  до  $1200 \text{\AA}^3$ . Кристаллы тетрацена и пентацена имеют триклинную симметрию. Остальные кристаллические углеводороды имеют моноклинную сингонию элементарных ячеек. На рис. 4 приведена кристаллическая ячейка тетрацена. Молекулярные кристаллы коронена и перилена имеют полиморфные формы. Наличие у молекулярного кристалла нескольких форм позволяет изучить влияние упаковки молекул на его свойства.

Расчеты, выполненные без учета ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами, предсказывают завышенный объем элементарной ячейки кристалла, а также отрицательные значения у энергии когезии. Таким образом, компьютерное моделирование без учета сил Ван-дер-Ваальса предсказывает невозможность существования углеводородов в форме молекулярных кристаллов.

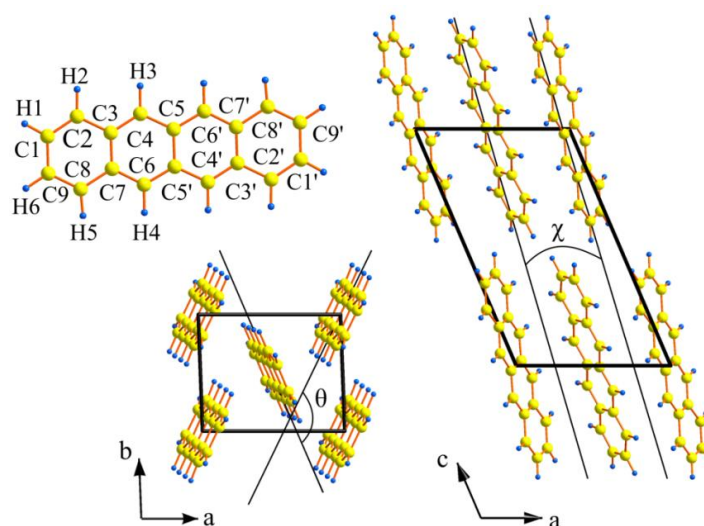


Рисунок 4 – Проекция кристаллической ячейки тетрацена на плоскости  $ac$  и  $ab$ . Молекула тетрацена в кристалле. Показаны ориентационные углы  $\theta$  и  $\chi$

Применение схемы DFT-D2 для полной оптимизации геометрии кристалла позволило получить объем элементарной ячейки, заниженный на  $\sim 3\%$ . Радиус Ван-дер-Ваальса имеет ясный геометрический смысл и для атома в разных соединениях может принимать разные значения. Уменьшение объема элементарной ячейки вызвано завышенным значением сил Ван-дер-Ваальса. Поэтому были выбраны экспериментальные радиусы Ван-дер-Ваальса, что улучшило согласие между теоретическими и экспериментальными данными (таблица 2).

Таблица 2 – Вычисленные и экспериментальные значения параметров и энергии когезии кристаллического  $\gamma$ -коронена в отсутствии давления

Метод	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$E_{\text{coh}}$ (эВ)
DFT-D2	15.607	4.617	9.777	109.61	663.60	1.42
DFT-D2 <sup>a</sup>	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) <sup>a</sup>	15.891	4.741	9.993	110.89	703.42	1.45
DFT-D3(BJ) <sup>b</sup>	15.861	4.737	9.977	110.86	700.50	1.48
Эксп.[3, 4, 5]	16.119	4.702	10.102	110.9	715.27	1.39-1.54

<sup>a</sup>Экспериментальные значения радиусов Ван-дер-Ваальса.

<sup>b</sup>Экспериментальные значения радиусов Ван-дер-Ваальса только для атомов углерода.

На рис. 5 показан график зависимости энергии когезии для кристаллов линейных углеводородов в зависимости от количества ароматических колец, который демонстрирует, что увеличение количества бензольных колец  $n$  сопровождается почти линейным ростом энергии когезии кристалла.

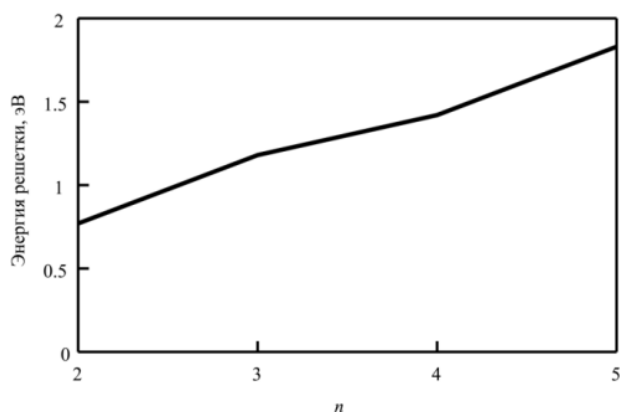


Рисунок 5 – Зависимость энергии когезии кристаллов линейных углеводородов от количества ароматических колец ( $n$ )

что разница между энергиями когезии для  $\gamma$ -перилена (131.02 кДж/моль) и SHB-перилена (129.79 кДж/моль) равна 1.23 кДж/моль. В случае коронена, при  $T=0$  К,  $\beta$ -форма (142.43 кДж/моль) более стабильна, чем  $\gamma$ -форма (141.58 кДж/моль) и  $\Delta E_{\text{coh}} = 0.85$  кДж/моль.

Таким образом, как и в случае с кристаллами 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, все рассмотренные кристаллы имеют стабильную форму, а вычисленные значения энергии когезии и параметров решеток имеют хорошее согласие с экспериментальными данными.

На рис. 6 представлено влияние давления на структурные параметры элементарных ячеек антрацена и тетрацена, имеющих моноклинную и триклинную сингонию. Давление вначале приводит к быстрому изменению параметров ячейки. Далее рост давления сопровождается уменьшением скорости изменения параметров решетки.

В кристалле имеет место анизотропия упругих свойств, т.к. сжатие вдоль оси  $a$  сильнее, чем вдоль оси  $c$ . Вдоль оси  $a$  молекулы расположены друг над другом, и между ними имеются большие пустоты. Сближение молекул вдоль данного направления увеличивает перекрывание  $p$ -орбиталей атомов углерода. При этом в области малых давлений данное перекрывание приводит к малому отталкиванию атомов. Сближение вдоль оси  $c$  будет сопровождаться сокращением расстояния между атомами водорода, что вызовет большее отталкивание.

Кристаллы пирена, коронена и перилена имеют три типа упаковки (SHB,  $\beta$  и  $\gamma$ ), основное поведение параметров решетки под давлением совпадает с кристаллами линейных углеводородов, что связано с тем, что молекулы являются плоскими.

Энергия когезии пирена равна 84.9 кДж/моль, а экспериментальное значение энтальпии сублимации находится в интервале 91.2-103.1 кДж/моль [3]. Особый интерес представляет сопоставление энергий когезии для полиморфных форм перилена и коронена. Это позволит определить, какие формы будут более стабильными. Расчеты в рамках DFT-D3(BJ) демонстрируют,

Давление оказывает заметное влияние на расстояние между молекулами. Рассмотрим расстояние между двумя атомами водорода (H1-H1) из соседних молекул. Из-за слабых межмолекулярных сил вначале при давлениях 0-5 ГПа наблюдается быстрое сближение соседних молекул в кристалле. Далее отталкивающие силы оказывают сопротивление внешнему давлению, и при более высоком давлении расстояние изменяется медленнее. При давлениях больше 7 ГПа молекулы продолжают сближаться, но медленнее. Давление в 20 ГПа сокращает данное расстояние между атомами на 0.643 Å (18%), с 2.326 Å до 1.682 Å. В свою очередь, при высоком давлении длины внутримолекулярных связей 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 ван-дер-ваальсовы между молекулами.

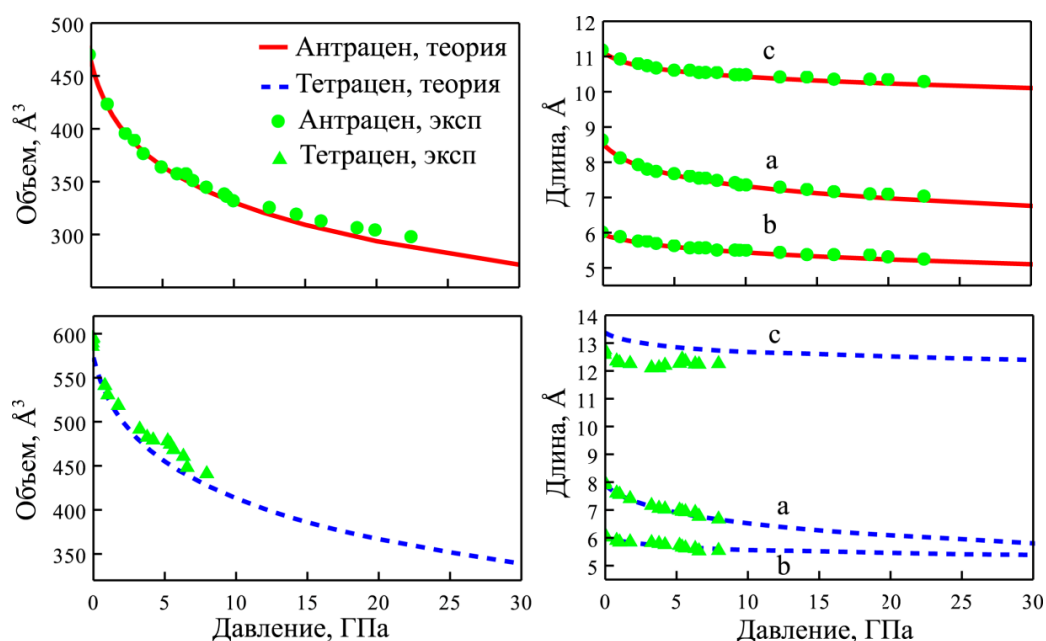


Рисунок 6 – Вычисленные и экспериментальные зависимости влияния давления на параметры элементарных ячеек кристаллов антрацена [6] и тетрацена [7]

Также в данной главе исследуется поведение молекул внутри кристалла. Анализ значений межмолекулярных углов демонстрирует, 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. В случае низкой симметрии молекулы сильнее изменяют свое взаимное расположение внутри кристаллической ячейки.

Давление оказывает влияние на электронное строение кристаллов. В качестве характеристик электронного строения было выбрано энергетическое и



пространственное распределение электронов. Это позволит определить взаимосвязь между структурой кристалла и его физико-химическими свойствами.

На рис. 7 представлена зонная структура кристаллического нафталина. Ширина запрещенной зоны для кристалла нафталина, вычисленная в рамках гибридного функционала PBE0, равна 4.76 эВ, что имеет хорошее согласие с экспериментальным значением  $5.53 \pm 0.28$  эВ [8].

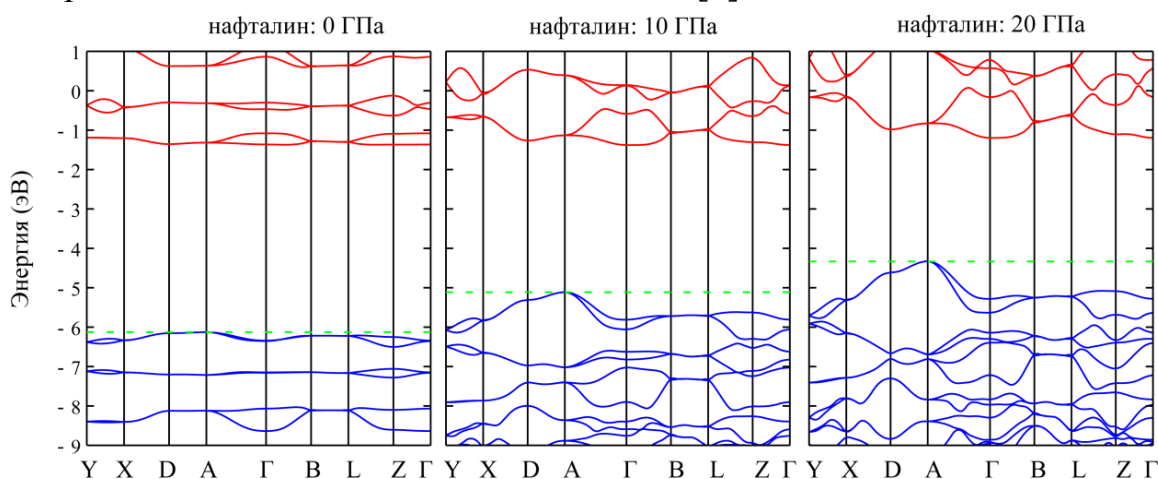


Рисунок 7 – Зонная структура  $E(\mathbf{k})$  кристаллического нафталина при различном давлении. Вершина валентной зоны обозначена пунктирной линией

Сопоставление зонной структуры и энергии молекулярных орбиталей (МО) позволяет установить природу энергетических зон. Верхней валентной зоне соответствует МО с симметрией  $a_{1u}$ , а нижняя незанятая зона образована из МО с симметрией  $b_{2g}$ . 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.

С ростом давления ширина запрещенной зоны в кристаллах нафталина и антрацена монотонно убывает (рис. 8). Ширина запрещенной зоны в кристалле тетрацена сначала уменьшается при давлении 0-19 ГПа, а затем с ростом давления увеличивается. Расчеты показывают, 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.

Минимальные значения  $E_{\text{gap}}$  для кристаллического тетрацена наблюдаются в том случае, когда межмолекулярный угол  $\theta$ , описывающий вращение молекулы, равен  $141.0$  и  $142.2^\circ$ . Данные значения угла  $\theta$  не наблюдаются в случае кристаллического антрацена, для которого значение угла равно  $\sim 135^\circ$  при 20 ГПа. Угол  $\theta$  в отсутствие давления, при  $T=0$ , К составляет  $\sim$

127 и 128° для антрацена и тетрацена соответственно. В кристалле антрацена это значение угла приближается к  $\sim 136^\circ$ , а в тетраcene оно монотонно увеличивается и составляет  $\sim 143^\circ$  при 30 ГПа.

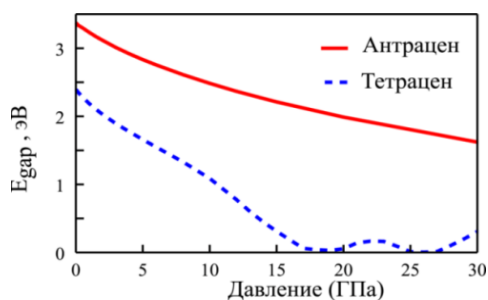


Рисунок 8 – Зависимость ширины запрещенной зоны ( $E_{\text{gap}}$ ) для кристаллов антрацена и тетрацена от давления

В отсутствии давления зонные спектры молекулярных кристаллов углеводородов имеют слабую дисперсию, даже верхних валентных зон. Однако внешнее давление приводит к увеличению их дисперсии. Особенно сильно расщепляются нижние незанятые зоны, что сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны.

Установлено, что зонные спектры двух одинаковых форм кристаллов коронена и перилена имеют большее сходство, чем спектры двух разных форм коронена. Таким образом, укладка молекул играет важную роль не только в структурных свойствах, но и в электронном строении кристаллов.

Исследование распределения электронной плотности позволяет понять, как формируются молекулярные комплексы и кристаллы. 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. Важную роль в электронном строении кристаллов углеводородов играет перекрывание  $p$ -орбиталей соседних молекул. Внутри молекул значения электронной плотности на линии С-С больше  $2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  (рис. 9), а между соседними молекулами значения электронной плотности на порядок меньше. Давление сокращает расстояние между молекулами, что приводит к росту значений электронной плотности, хотя оно по-прежнему мало.

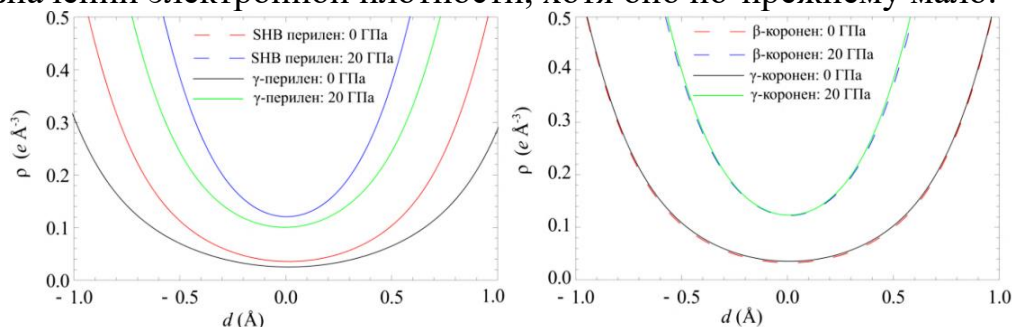


Рисунок 9 – Зависимость значения электронной плотности от расстояния между соседними молекулами SHB-перилена (C8-C10),  $\gamma$ -перилена (C8-C10),  $\beta$ -коронена (C10-C10) и  $\gamma$ -коронена (C11-C12). За точку отсчета выбраны центры линий связи

На рис. 10 представлено распределение лапласиана электронной плотности для кристаллического пирена. Топологический анализ показывает, что между атомами водорода соседних молекул имеется критическая точка. В случае кристалла пирена кратчайшее расстояние между атомами водорода соседних молекул составляет 2.029 Å. Значение электронной плотности в центре линии H5-H5' очень мало и составляет  $\rho \sim 0.06 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

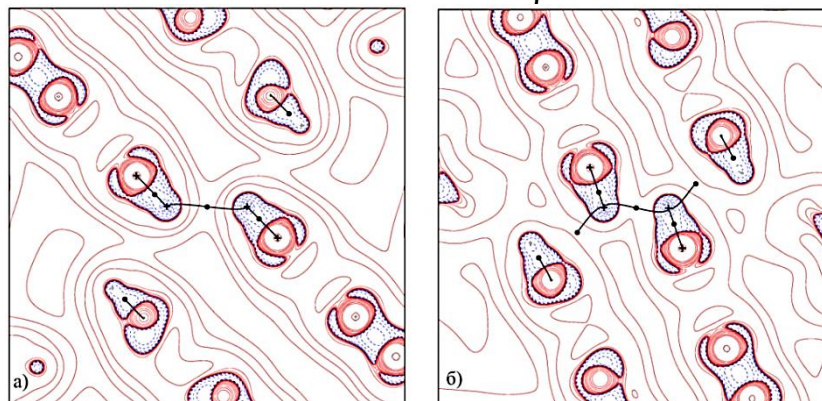


Рисунок 10 – Лапласиан электронной плотности для кристаллического пирена в плоскости C7-H5-C7'-H5' (отмечены крестиками): а) в отсутствии давления, б) при давлении 10 ГПа. Положительные значения отмечены сплошными линиями, отрицательные значения – пунктирными линиями

Для исследования стабильности соединений был исследован фононный спектр кристаллического нафталина. Если не учесть ван-дер-ваальсово взаимодействие, то в результате расчета будут получены отрицательные частоты ( $\sim -150 \text{ см}^{-1}$ ). Схема DFT-D3(BJ) предсказывает корректные фононные спектры. Дисперсия фононов в d<sub>8</sub>-нафталине (C<sub>10</sub>D<sub>8</sub>) была определена при 6 К для пяти направлений с помощью когерентного неупругого рассеяния нейтронов [9]. Наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными (рис. 11).

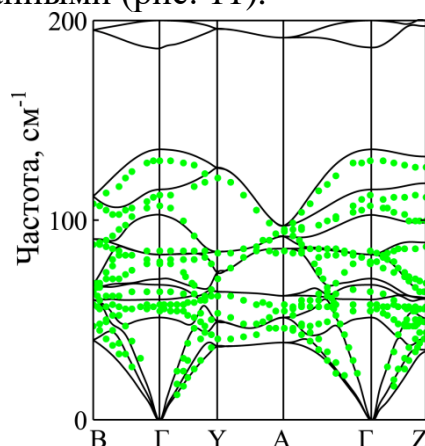


Рисунок 11 – Вычисленный фононный спектр для кристаллического нафталина (сплошная линия). Экспериментальный фононный спектр для d<sub>8</sub>-нафталина при T=6 К (точки) [9]

Для определения механических свойств кристаллов углеводов необходимо определить полный набор упругих постоянных. На рис. 12 представлены проекции линейной сжимаемости на кристаллографические плоскости.

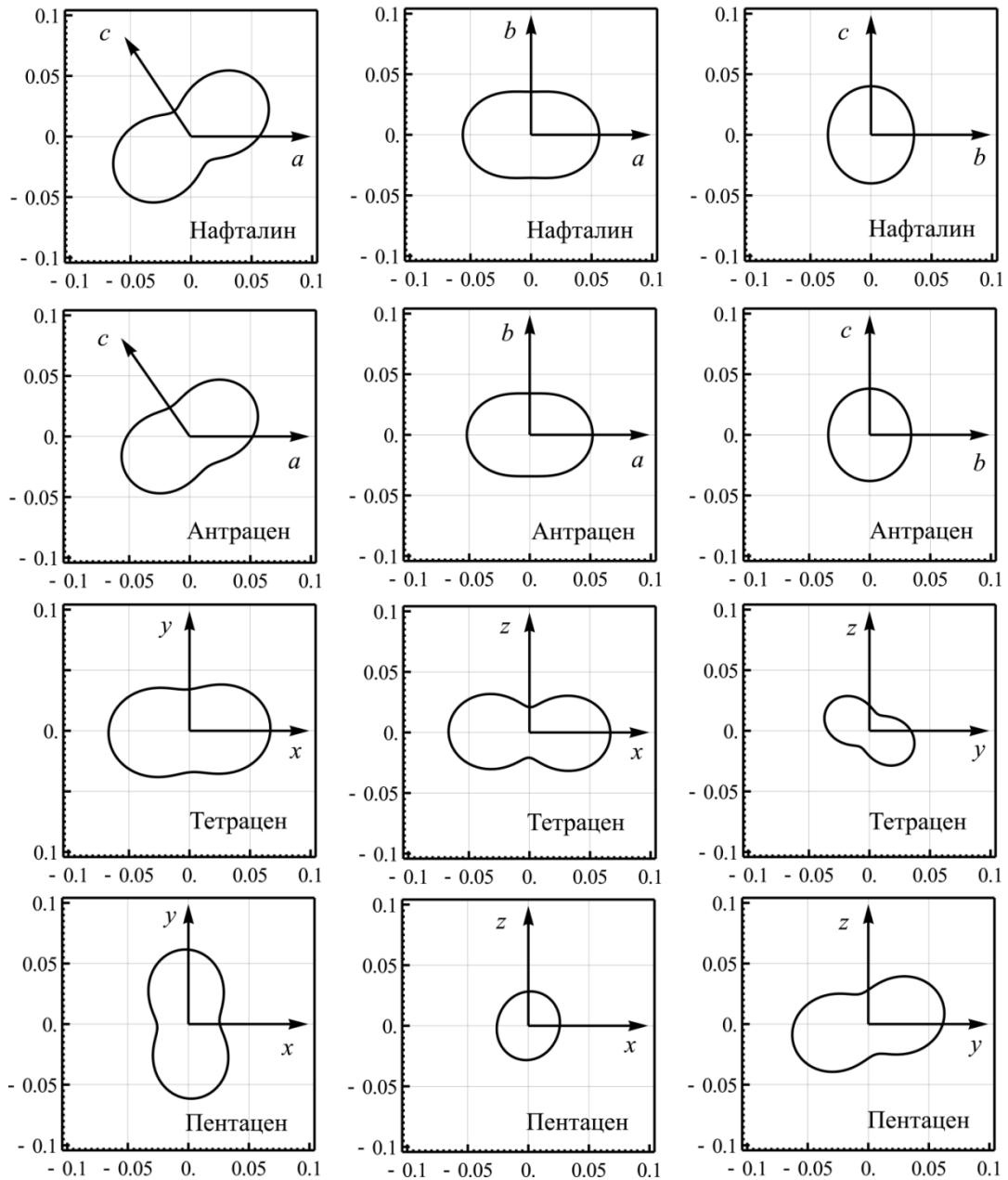


Рисунок 12 – Проекция линейной сжимаемости кристаллов линейных углеводов на различные плоскости (1/ГПа)

Установлено, что для всех кристаллических углеводов имеется одно направление, вдоль которого сжимаемость кристалла больше, чем в других. При этом данное направление не совпадает с какой-либо кристаллографической осью. В случае линейных углеводов кристалл легче деформировать вдоль укладки молекул с последующим смещением слоев молекул друг относительно

друга. Для сопоставления свойств различных кристаллов удобно использовать минимальное и максимальное значения линейной сжимаемости (таблицы 3, 4).

В кристалле  $\gamma$ -коронена линейная сжимаемость имеет минимальное значение среди рассмотренных кристаллических углеводородов. Значение  $\beta_{\min}$  для  $\gamma$ -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 среди рассмотренных углеводородов имеет минимальное значение  $\beta_{\max}$ . Для кристаллов пирена, перилена и коронена, кроме SHB-форм, максимальная сжимаемость совпадает со значением  $\beta_b$ . 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  $ac$ . Также для данных форм разница между максимальным и минимальным сжатием меньше, чем у других форм. Например, для  $\gamma$ -коронена  $\beta_{\max}$  больше, чем  $\beta_{\min}$  почти в шесть раз. Для SHB-пирена данные значения отличаются друг от друга примерно на 34%. Значение  $\beta_a$  для данных SHB-форм в несколько раз больше, чем для  $\gamma$ - и  $\beta$ -форм.

Минимальное значение 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 ними, и это вызывает более сильное отталкивание, чем между слоями молекул.

Таблица 3 – Минимальное и максимальное значения линейной сжимаемости ( $\text{ГПа}^{-1}$ ) в кристаллах линейных углеводородов. Значения линейной сжимаемости вдоль кристаллографических осей

Кристалл	$\beta_a$	$\beta_b$	$\beta_c$	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$
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

В кристалле  $\gamma$ -коронена линейная сжимаемость имеет минимальное значение среди рассмотренных кристаллических углеводородов. Значение  $\beta_{\min}$  для  $\gamma$ -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 среди рассмотренных углеводородов имеет минимальное значение  $\beta_{\max}$ . Для кристаллов пирена, перилена и

коронена, кроме SHB-форм, максимальная сжимаемость совпадает со значением  $\beta_b$ .

Таблица 4 – Минимальное и максимальное значения линейной сжимаемости ( $\text{ГПа}^{-1}$ ) в кристаллах полициклических углеводов. Значения линейной сжимаемости вдоль кристаллографических осей

	$\beta_a$	$\beta_b$	$\beta_c$	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$
SHB-пирен	0.0483	0.0361	0.0391	0.0361	0.0483
SHB-перилен	0.0527	0.0268	0.0216	0.0206	0.0573
$\gamma$ -перилен	0.0332	0.0608	0.0187	0.0181	0.0608
$\beta$ -коронен	0.0243	0.0653	0.0172	0.0155	0.0653
$\gamma$ -коронен	0.0129	0.0629	0.0284	0.0106	0.0629

Разная форма ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , SHB) кристаллов полициклических ароматических 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  $\beta$ - и  $\gamma$ -форм рассмотренных кристаллов углеводов 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, анализ значений всестороннего сжатия кристалла от направления позволяет визуализировать влияние слабых межмолекулярных сил внутри кристалла. Это помогает 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 упругих свойствах молекулярных кристаллов.

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.

Рассмотрены следующие кристаллы: триаминотринитробензол ( $\text{TATB}, \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ ), тетранитропентаэритрит ( $\text{PETN}, \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$ ), 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,  $C_5H_8N_4O_{12}$ ).

На рис. 13 представлена структура кристалла ТАТВ. В отличие от углеводородов, в которых наблюдается укладка молекул в виде «елочки», в ТАТВ молекулы укладываются параллельными слоями. Использование схемы DFT-D3(BJ) позволило определить равновесные конфигурации кристаллов энергетических материалов. Во всех случаях наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными.

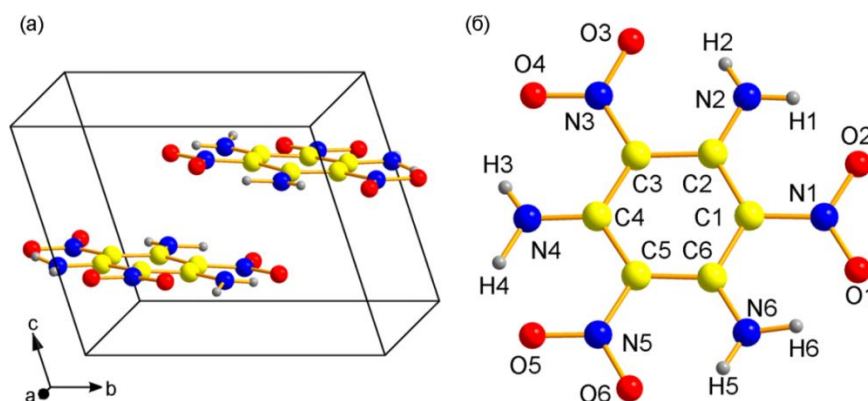


Рисунок 13 – Кристаллическая ячейка ТАТВ (а) и молекула в кристалле (б)

В случае энергетических материалов большой интерес представляет изменение объема кристалла, вызванное внешним давлением. На рис. 14 представлены зависимости параметров кристаллической ячейки ТАТВ от давления. Полученные результаты для  $V(P)$  были сопоставлены с экспериментальными значениями [10]. Наблюдается хорошее согласие между вычисленными и экспериментальными значениями.

Аналогичная процедура была выполнена и для других энергетических материалов. Во всех случаях наблюдается анизотропия упругих свойств. Кривые описывающие зависимости объема от давления имеют общие закономерности. В интервале от 0-5 ГПа наблюдается резкое уменьшение объема, что соответствует сближению молекул между собой. 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 факте, что поправка Ван-дер-Ваальса практически перестает играть заметную роль. Молекулы кристалла сближаются на расстояния, на которых атомы соседних молекул начинают взаимодействовать (отталкивание). Хотя данное взаимодействие еще мало, но оно уже гораздо сильнее межмолекулярного взаимодействия. 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.

На основании зависимостей  $V(P)$  были определены модули объемного сжатия и их производных для кристаллов. Все они имеют относительно малое значение ( $\sim 10$ - $20$  ГПа). Например, модуль объемного сжатия для такого классического полупроводника, как кремний  $\sim 100$  ГПа. Размер молекул кристалла приводит к росту объемного модуля сжатия. Если молекулы близки к плоской структуре, то анизотропия выше. Так, в случае кристалла ТАТВ, молекулы которого лежат друг над другом, это приводит к тому, что их достаточно легко сблизить вдоль направления, ортогонального плоскости, в которой они расположены. Также их достаточно легко смещать друг относительно друга. Для лучшего понимания анизотропии свойств необходимо исследовать упругие свойства энергетических материалов.

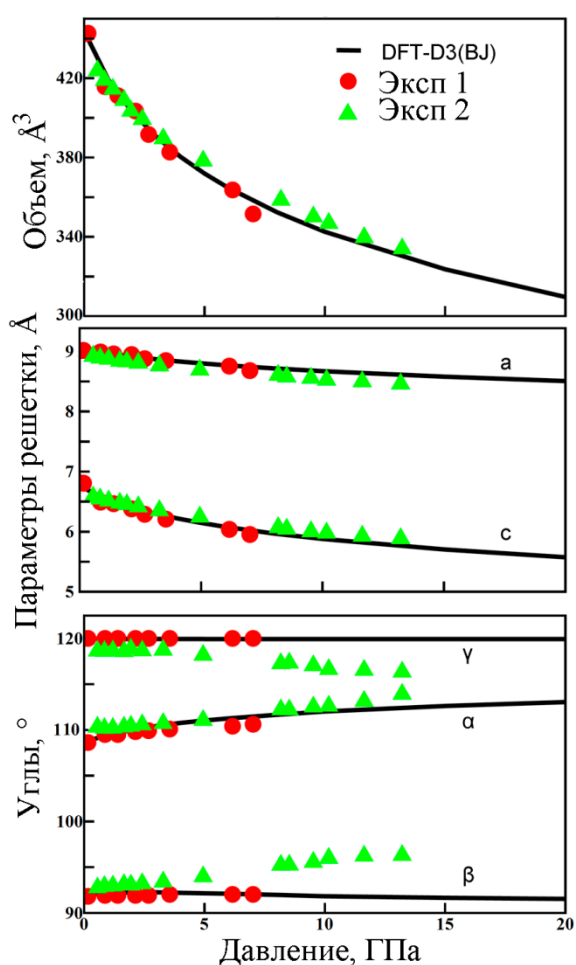


Рисунок 14 – Сопоставление вычисленных и экспериментальных [10] зависимостей параметров ТАТВ от внешнего давления

$\sim 2.4$  Å (Н-О). Это означает, что сближение молекул будет сопровождаться

Полный набор упругих постоянных позволяет исследовать сжимаемость кристалла ТАТВ в различных направлениях (рис. 15). Установлено, что ТАТВ реагирует на сжатие так же, как и кристаллы углеводородов. Характер сжимаемости кристалла связан с его внутренним строением. Так, максимальная сжимаемость ТАТВ 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. Таким образом, даже небольшое усилие приводит к сближению молекул друг с другом. Молекулярные слои смещаются таким образом, что увеличивается угол  $\alpha$ , что подтверждается экспериментальными и теоретическими данными. При сжатии в плоскости  $ab$  кристалл оказывает большое сопротивление, т.к. сближение молекул приводит к росту сил отталкивания. Так, кратчайшее расстояние между молекулами, расположенными в одном слое, равно



сильным отталкиванием, вызванным перекрытием атомных орбиталей. В целом, наблюдается поведение, схожее с кристаллом графита. Так, максимальное сжатие равно  $0.042 \text{ ГПа}^{-1}$ , что практически совпадает со значением для графита ( $0.041 \text{ ГПа}^{-1}$ ). Минимальное сжатие наблюдается в плоскости молекул и равно  $0.012 \text{ ГПа}^{-1}$ . Данное значение, конечно, больше, чем сжатие вдоль слоев графена ( $0.001 \text{ ГПа}^{-1}$ ).

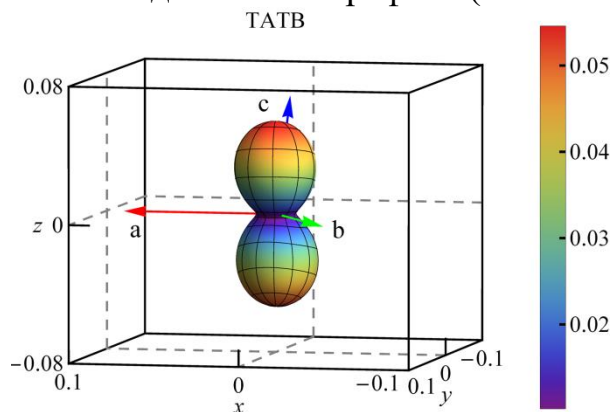


Рисунок 15 – Модуль линейной сжимаемости кристалла ТАТВ ( $\text{ГПа}^{-1}$ )

Также были вычислены упругие постоянные для остальных кристаллов энергетических материалов. Для некоторых из данных кристаллов в литературе представлены как экспериментальные, так и теоретические данные. Наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными. Использование полученных результатов позволило исследовать

линейную сжимаемость вдоль различных направлений. Кристаллы энергетических материалов имеют различный отклик на сжатие. Кристалл PETN является практически изотропным. Подобного не наблюдалось для кристаллов углеводородов, имеющих плоские молекулы, поэтому 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. Для сопоставления свойств различных кристаллов удобно использовать минимальное и максимальное значения линейной сжимаемости (таблица 5).

Кристаллы RDX и NM имеют орторомбическую решетку. Максимальное сжатие для обоих кристаллов реализуется вдоль оси  $c$ . Минимальное значение сжатия для кристалла RDX наблюдается вдоль оси  $b$ , а для NM – 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 TATB. 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. Кристалл DADNE имеет самую высокую анизотропию среди рассмотренных кристаллов углеводородов и энергетических материалов.

Высокая сжимаемость наблюдается вдоль направлений, где дисперсионные силы удерживают молекулы вместе. Вдоль данных направлений присутствуют пустоты между молекулами, поэтому даже небольшое давление приводит к сближению молекул. Это проявляется как анизотропия механических свойств кристаллов, а также небольшим значением модуля объемного сжатия. Особенно ярко это обнаруживается в свойствах кристаллов TATB и DADNE.

Таблица 5 – Минимальное и максимальное значения линейной сжимаемости ( $\text{ГПа}^{-1}$ ) в кристаллах энергетических материалов. Значения линейной сжимаемости  $\beta$  ( $\text{ГПа}^{-1}$ ) вдоль кристаллографических осей

Кристалл	$\beta_a$	$\beta_b$	$\beta_c$	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$
TATB	0.0118	0.0118	0.0423	0.0102	0.0546
PETN	0.0339	0.0339	0.0350	0.0339	0.0350
ETN	0.0410	0.0496	0.0307	0.0275	0.0549
TNT	0.0261	0.0207	0.0437	0.0207	0.0491
RDX	0.0240	0.0191	0.0388	0.0191	0.0388
HMX	0.0240	0.0330	0.0252	0.0104	0.0335
NM	0.0235	0.0351	0.0423	0.0235	0.0423
DADNE	0.0162	0.0513	0.0039	0.0034	0.0513

Таким образом, установлено, что учет дисперсионного взаимодействия позволяет 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, которые часто являются нестабильными под влиянием механических деформаций.

Определение структурных данных кристаллов энергетических материалов под давлением делает возможным исследование электронного строения данных объектов. На рис. 16 представлен зонный спектр кристалла PETN. Экспериментальная оптическая ширина запрещенной зоны кристалла PETN составляет 6.42 эВ при атмосферном давлении. Вычисленное значение ширины запрещенной зоны равно 6.66 эВ. Минимальный межзонный переход имеет не прямой характер. На рис. 16 показаны зонные спектры PETN под гидростатическим давлением 10 и 20 ГПа. Объем PETN уменьшается на 30% при 20 ГПа. Давление приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению дисперсии энергетических зон. Все зоны энергетических материалов имеют слабую дисперсию, например, верхние

валентные зоны РЕТН в отсутствии давления имеют ширину  $\sim 0.3$  эВ. Давление на кристаллы энергетических материалов приводит к монотонному уменьшению ширины запрещенной зоны.

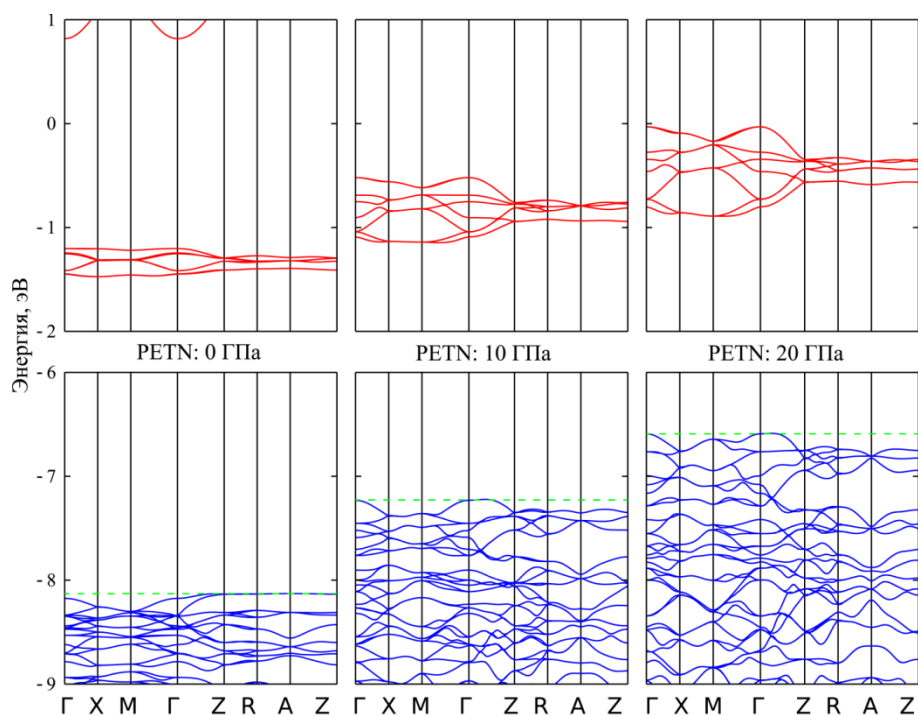


Рисунок 16 – Зонная структура кристалла РЕТН в приближении РВЕ0 при 0, 10 и 20 ГПа. Пунктирная линия обозначает вершину валентной зоны

Корректный учет межмолекулярного взаимодействия позволяет вычислить значение энергии когезии, которое используется для определения детонационных характеристик. В данном исследовании использовалась формула Камлет-Якобса (Kamlet-Jacobs):

$$D = 1.01(N\bar{M}^{1/2}Q^{1/2})^{1/2}(1+1.3\rho) \quad (3)$$

$$P = 1.558\rho^2N\bar{M}^{1/2}Q^{1/2} \quad (4)$$

Здесь  $D$  и  $P$  – скорость детонации (км/с) и давление (ГПа) соответственно. Величина  $\rho$  обозначает плотность соединения ( $\text{г/см}^3$ ).  $N$  и  $\bar{M}$  есть число молей на грамм взрывчатого вещества и средняя молекулярная масса газообразных продуктов детонации соответственно.  $Q$  – химическая энергия детонации (кДж/г), которая определяется как разность энтальпий взрывчатых и газообразных продуктов реакции.

Энтальпия рассчитывается как сумма полной энергии системы электронов и энергии колебаний нулевой точки. Рассчитанные скорость

детонации и давление приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Сопоставление параметров кристаллов энергетических материалов, определенных с использованием уравнения Камлет-Якобса.

Кристалл	$N$ (моль/Г)	$\bar{M}$ (Г/см <sup>3</sup> )	$Q$ (кДж/Г)	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	$D$ (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 ( $\rho=1.784$  г/см<sup>3</sup>), что хорошо согласуется с экспериментальным значением 8.266 км /с ( $\rho = 1.764$  г/см<sup>3</sup>) [11]. Вычисленная скорость детонации для ETN составляет 8.004 км/с ( $\rho = 1.711$  г/см<sup>3</sup>), в то время как экспериментальное значение – 7.940 км/с ( $\rho = 1,69$  г/см<sup>3</sup>) [12]. Таким образом, теоретические и экспериментальные значения находятся в хорошем согласии. Теоретические значения получены для монокристаллов с более высокой плотностью, чем у экспериментальных образцов (поликристаллов или порошков). Экспериментальное значение давления детонации составляет 30.3 ГПа ( $\rho=1,784$  г/см<sup>3</sup>) для PETN [13]. Вычисленные значения давлений детонаций для PETN и ETN равны 30.4 и 28.0 ГПа соответственно. Также в таблице 6 представлены детонационные характеристики для других энергетических кристаллов. Таким образом, учет межмолекулярного взаимодействия позволяет корректно вычислять макрохарактеристики кристаллов.

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.

Характерной особенностью выбранных кристаллов является наличие хиральности, т.е. молекулы имеют одинаковый химический состав, но разную структуру. Таким образом, сопоставление кристаллов, образованных из молекул с разной хиральностью L и DL, позволяет исследовать влияние структуры молекулы на физико-химические свойства кристалла. В основном исследованы структуры кристаллов, а такие характеристики, как сжимаемость или электронные свойства слабо изучены. В данном исследовании были рассмотрены молекулярные кристаллы аланина, валина, лейцина и изолейцина.

На рис.17 представлены две формы (L и DL) молекул аланина. Данные формы отличаются друг от друга только хиральностью, т.е. как правая и левая рука. Так как разные формы одного соединения имеют одинаковый химический состав, то это затрудняет их идентификацию. Так как аминокислоты используются в фармакологической и пищевой промышленности, то они подвергаются механической обработке. Таким образом, это вызывает интерес для изучения их механических свойств.

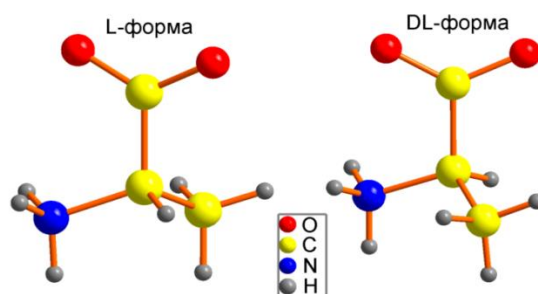


Рисунок 17 – L- и DL-формы молекул аланина

Большинство аминокислот кристаллизуются в нецентросимметричные пространственные группы. Наличие хиральности часто проявляется в кристаллической структуре аминокислот. Например, в нормальных условиях элементарные ячейки L-форм валина, лейцина и изолейцина имеют моноклинную группу симметрии, а DL-формы – триклинную.

Межмолекулярное взаимодействие играет важную роль при низких давлениях. Расчеты демонстрируют, что разница между энергиями когезии DL- и L-валина составляет  $\sim 0.12$  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 сильных водородных связей между молекулами валина в кристалле.

Так как кристаллическая ячейка L-валина содержит 4 молекулы, а DL-валина – 2, то для удобства сопоставления на рис.18 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.

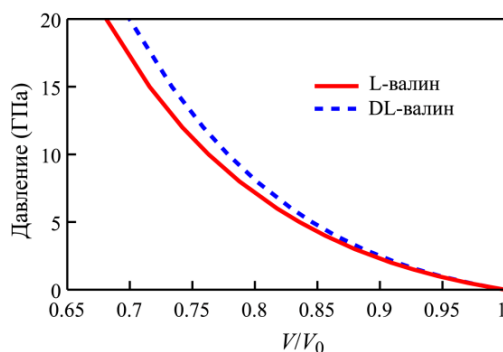


Рисунок 18 – Зависимость сжатия  $V/V_0$  от давления для кристаллов L- и DL-валина

Полный набор упругих постоянных позволяет определить сжимаемость и модуль объемного сжатия кристалла в любом направлении. На рис. 19 показана зависимость модуля объемного сжатия от направления для кристаллического валина. Объемные модули вдоль кристаллографических осей для L-валина имеют следующие значения:  $B_a=52.2$ ,  $B_b=133.9$  и  $B_c=30.3$  ГПа. Таким образом, наблюдается анизотропия механических свойств (таблица 7), что связано с водородной связью  $H_2\cdots O_1$ , которая способствует отталкиванию атомов при сжатии кристалла.

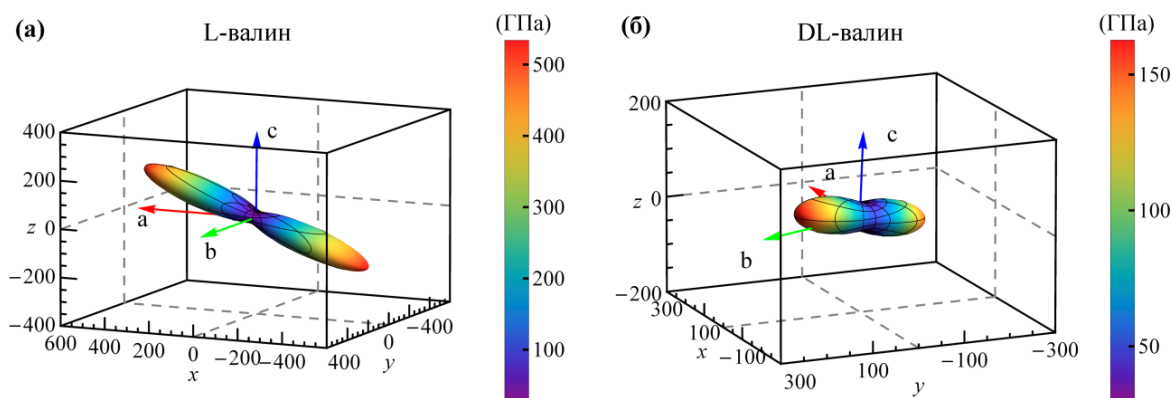


Рисунок 19 – Пространственная зависимость объемного модуля (ГПа) для L-валина (а) и DL-валина (б)

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. Хрупкость и пластичность являются важными механическими свойствами материалов. Отношение Пью равно  $G/B\sim 3/5$  для керамики, стекол, полупроводников, а для металлов –  $G/B\sim 0.18-0.58$  [14]. Если кристалл пластичен, то  $G/B < 0.57$ . Исходя из данного соотношения обе формы аланина являются пластичными. Соотношение  $G/B$  составляет  $\sim 0.47$  для L-лейцина и L-изолейцина. Что касается DL-форм, то отношения  $G/B$  также близки между собой ( $\sim 0.60$  и  $0.66$ ). Следовательно, кристаллы L-форм валина, лейцина и изолейцина пластичны, а DL-формы данных кристаллов являются хрупкими.

Исследуемые в данной работе кристаллы обладают высокой анизотропией, при этом минимальная величина сжимаемости невелика. Кроме того, для DL-изолейцина наблюдается отрицательная линейная сжимаемость ( $-0.00093$  ГПа $^{-1}$ ). 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.

Таблица 7 – Минимальное и максимальное значения линейной сжимаемости ( $\text{ГПа}^{-1}$ ) в кристаллах аминокислот. Значения линейной сжимаемости вдоль кристаллографических осей

Кристалл	$\beta_a$	$\beta_b$	$\beta_c$	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$	$\frac{\beta_{\max}}{\beta_{\min}}$
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	24.00
DL-лейцин	0.0285	0.0131	0.0285	0.0062	0.0425	6.85
L-изолейцин	0.0095	0.0222	0.0247	0.0052	0.0304	5.85
DL-изолейцин	0.0228	0.0089	0.0355	-0.0009	0.0513	-55.1

Молекулы лейцина и изолейцина имеют одинаковую химическую формулу, 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. Сжимаемость по оси  $c$  составляет  $0.03550 \text{ ГПа}^{-1}$ , что является максимальным значением, а  $\beta_b=0.008912 \text{ ГПа}^{-1}$  является минимальным значением для кристаллов изолейцина и лейцина. Кратчайшим расстоянием между молекулами являются водородные связи  $\text{O1-H2} \sim 1.68 \text{ \AA}$  и  $\text{O2-H1} \sim 1.79 \text{ \AA}$  (рис.20).

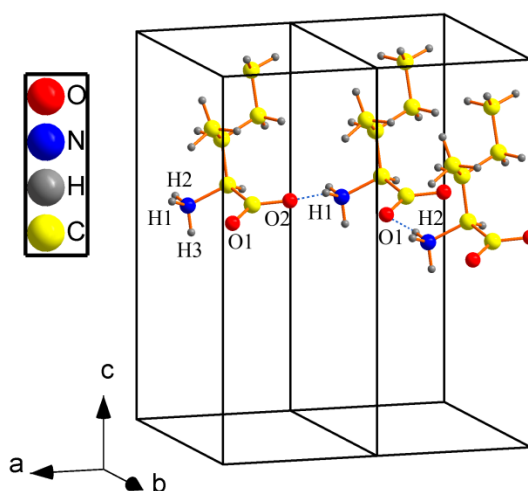


Рисунок 20 – Фрагмент кристаллической структуры DL-изолейцина

Межмолекулярные расстояния вдоль оси  $c$  превышают  $2.5 \text{ \AA}$ , что соответствует ван-дер-ваальсову взаимодействию. Расстояния вдоль оси  $b$  меньше  $2 \text{ \AA}$  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  $\beta_{min} = 0.00141 \text{ ГПа}^{-1}$ . При этом одна молекула имеет несколько коротких водородных связей, поэтому кристалл труднее сжимать в этих направлениях.

В данной работе, как и в случае углеводов и энергетических материалов, было изучено электронное строение кристаллических аминокислот. На рис. 21 представлена зависимость ширины запрещенной зоны двух форм аланина от давления вычисленная в рамках гибридного функционала PBE0. В интервале давлений 0-10 ГПа значения  $E_{gap}$  близки, а с 10 ГПа, значения ширины запрещенной зоны для двух форм аланина практически совпадают.

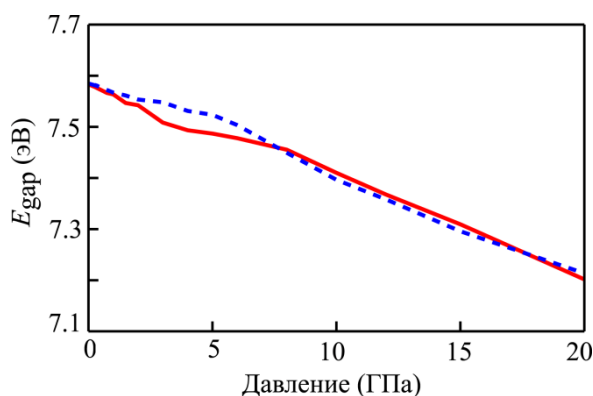


Рисунок 21 – Зависимость ширины запрещенной зоны от давления для L- и DL-аланина

Исследовано влияние давления на зонную структуру кристаллов аминокислот. Установлено, что все кристаллические аминокислоты, исследуемые в данной работе, остаются диэлектриками.

Таким образом, 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 кристаллических решеток. 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. В частности, в случае с кристаллом DL-изолейцина это проявляется в виде отрицательной линейной сжимаемости.



## Основные результаты и выводы

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 НОМО-LUMO при сближении молекул. При расположении молекул друг над другом значение НОМО-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.

#### **Список цитируемой литературы:**

1. 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. – V. 132. – P. 154104.
2. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // *Journal of Computational Chemistry* – 2011. – V. 32, N 7. – P. 1456–1465.
3. 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. – V. 32, N 2. – P. 519–878.
4. Chickos, J.S. The enthalpy of vaporization and sublimation of corannulene, coronene, and perylene at T= 298.15 K / J.S. Chickos, P. Webb, G. Nichols, T. Kiyobayashi, P.-C. Cheng, L. Scott // *The Journal of Chemical Thermodynamics* – 2002. – V. 34, N 8. – P. 1195–1206.
5. 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. – V. 289, N 1418. – P. 366–376.
6. Oehzelt, M. High pressure x-ray study on anthracene / M. Oehzelt, G. Heimel, R. Resel et al. // *The Journal of Chemical Physics.* – 2003. – V. 119. – № 2. – P. 1078-1084.
7. Oehzelt, M. High-pressure structural properties of anthracene up to 10 GPa / M. Oehzelt, R. Resel, A. Nakayama // *Physical Review B.* – 2002. – V. 66. – № 17. – P. 174104.

8. 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.
9. 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. – V. 13. – № 23. – P. 4265-4283.
10. 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. – V. 33, N 4. – P. 286–295.
11. Green, L. G., Lee E. L. Detonation pressure measurements on PETN; 13th International Detonation Symposium, Norfolk, VA, July 23–28 2006; pp 503–511.
12. 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. – V. 37, N 1. – P. 24–39.
13. Matyáš, R. Characterization of Erythritol Tetranitrate Physical Properties / R. Matyáš, M. Künzel, A. Růžička et al. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2015. – V. 40. – № 2. – P. 185-188.
14. 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.

#### **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.