МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ЖЕЛИГОВСКАЯ Екатерина Александровна

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОДУЛЬНОГО ДИЗАЙНА ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ СТРУКТУР ВЕЩЕСТВ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИЕЙ АТОМОВ И КООПЕРАТИВНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НИХ

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Научный консультант – Бульенков Николай Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН

Официальные оппоненты – Асланов Леонид Александрович, доктор химических наук, профессор; МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, профессор кафедры общей химии, зав Лабораторией структурной химии

Глезер Александр Маркович, доктор физико-математических наук, профессор; Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), кафедра физического материаловедения, главный научный сотрудник

Лидия Николаевна Галль, доктор физико-математических наук, профессор; ФГБУН Институт аналитического приборостроения РАН, зав. Лабораторией экологической масс-спектрометрии

Защита диссертации состоится «28» февраля 2019 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2, физический факультет МГУ, ауд. СФА.

E-mail: laptin@polly.phys.msu.ru .

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА» https://istina.msu.ru/dissertations/159236938/ .

Автореферат разослан «27» декабря 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.01.01,
кандидат физ.-мат. наук Т.В. Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы

Во многих случаях нанотехнологии основаны на твердых материалах или некристаллического строения, или кристаллического, но с определенными дефектами структуры на расстояниях порядка десятков или сотен нанометров друг от друга. К первым относятся, например, аморфные вещества, ко вторым — широко используемые в микроэлектронике тонкие пленки алмаза, кремния, AlN, ZnO и других веществ, напыляемые из газовой фазы. Экспериментальные методы определения упорядоченных апериодических структур, а также структур дефектов в кристаллах на атомном уровне в настоящее время отсутствуют. Изучение закономерностей процессов самоорганизации подобных неравновесных веществ традиционными методами компьютерного моделирования, такими как метод Монте Карло и молекулярная динамика, также наталкивается на определенные трудности, связанные с необходимостью иметь адекватные потенциалы межатомного взаимодействия, проводить весьма длительный компьютерный счет и иметь предварительное представление о свойствах конечного, самоорганизованного состояния и способах отследить его появление. В связи с этим актуальным методом изучения структур этих веществ и процессов их самоорганизации на атомном уровне оказывается метод структурного моделирования с учетом геометрических (стереохимических) параметров связей между атомами, таких как длина связей и валентные и торсионные углы. При этом структурный механизм процесса самоорганизации таких веществ становится понятным, если построить закономерную последовательность структур, кооперативно переходящих одна в другую, от начального состояния до конечного.

Апериодические упорядоченные структуры являются предметом исследования обобщенной кристаллографии, однако в настоящее время у этой развивающейся дисциплины нет общего математического аппарата, подобного теории пространственных групп симметрии Е.С. Федорова в классической кристаллографии, и для каждого рассматриваемого объекта используется свой математический аппарат [1].

Н.А. Бульенков предложил модульную концепцию самоорганизации связанных структур и тем самым сделал возможным модульное обобщение кристаллографии [2–5]. В рамках этого подхода предполагается, что условием стабильности равновесных и неравновесных твердых периодических (кристаллических) и апериодических структур, представляющих собой сетки межатомных связей, является условие минимальности числа разорванных связей и минимальности отклонения значений стереохимических параметров связей от равновесных значений. Задача построения связанных структур с заданными значениями стереохимических параметров в настоящее время в общем виде не решена, но Н.А. Бульенков предложил модульный подход к построению подобных структур.

В кристаллическом состоянии атомы исследуемого вещества образуют сетку замкнутых петель химических связей с искомыми значениями стереохимических параметров. В этой сетке можно выделить минимальную замкнутую трехмерную петлю связей, трансляция которой в трёх направлениях позволяет построить всю кристаллическую сетку связей. Такая петля связей была названа кристаллическим модулем. Введение в кристаллическую структуру различных искажений, таких как дисклинация, диспирация, сдвиг в комбинации с кручением, позволяет получить из кристаллических модулей некристаллические, то есть такие, которыми нельзя заполнить все трехмерное евклидово пространство без пропусков. В таких некристаллических модулях (трехмерных замкнутых петлях связей) отклонение значений стереохимических параметров от таковых в кристаллических модулях как правило не превышает 5%, то есть лежит в пределах упругой деформации, а разорванные связи находятся только на поверхности и направлены вовне петли. Метод модульного дизайна заключается в построении структур из пригнанных друг ко другу модулей. В частности, апериодические упорядоченные структуры можно получать размножением некристаллических модулей с использованием элементов локальной симметрии (что характерно для обобщенной кристаллографии).

Применение метода модульного дизайна наиболее интересно для построения связанных структур из тетраэдрически координированных атомов, то есть таких, которые образуют четыре химические связи, направленные к вершинам правильного тетраэдра. В этом случае задача построения сетки неразорванных связей является наиболее сложной, так как у каждого атома имеется всего четыре связи, а углы между ними велики (≈109.47°). К этому типу принадлежат такие практически значимые вещества, как, например, алмаз, кремний, кремнезем. Кроме того, к связанным некристаллическим структурам из тетраэдрически координированных атомов относятся, очевидно, и структуры связанной воды, изучение роли которых в самоорганизации биосистем необходимо для понимания закономерностей биологических процессов. Напомним, что молекула воды образует с соседними молекулами воды, как правило, четыре водородные связи, направленные к вершинам правильного тетраэдра, в центре которого она находится.

Так как в методе модульного дизайна структур существенна геометрия связей (их стереохимические параметры), а не их физическая природа, структуры из тетраэдрических атомов, построенные этим методом, могут оказаться реализованы и в алмазе, кремнии и кремнеземе с ковалентными связями, и в связанной воде, между молекулами которой образуются направленные водородные связи.

Известная взаимосвязь между плотнейшими упаковками атомов и структурами типа вюрцита и сфалерита позволяет обобщить модульные структуры (в том числе из некристаллических модулей), построенные из тетраэдрических атомов, на случай атомов с большими координационными

числами, а именно, на металлы, в кристаллическом состоянии принимающие структуры плотнейших упаковок.

Предложенная Н.А. Бульенковым концепция модульного строения вещества и развитый им на ее основе метод модульного дизайна периодических и непериодических связанных структур позволили выработать универсальный плодотворный подход для моделирования структур различных типологий твердого тела и процессов, обусловленных закономерным изменением их структуры. Для различных кристаллических веществ, включая металлы с ГЦК структурой, сфалерит и вюрцит, были выделены кристаллические модули. Были получены два типа некристаллических модулей, структуры из которых могут реализовываться в веществах с тетраэдрически координированными атомами. Это позволило решить такие важные задачи, как (1) построение структур икосаэдрических кластеров и кристаллических аппроксимантов структур квазикристаллов всех четырех типов симметрии; (2) изучение кооперативного процесса образования и распространения некоторых дефектов в структурах типа сфалерита и вюрцита, на основании чего были объяснены характер распределения азотных примесей в алмазе и фосфорных в кремнии и появление и характер свечения следов дислокаций в вюрцитоподобном CdS; (3) построение из некристаллических модулей, состоящих из тетраэдрически координированных атомов, упорядоченной некристаллической структуры как возможной модели области локального порядка в аморфном кремнии; (4) построение возможных структур гидратационных оболочек важнейших биологических молекул и вирусов; (5) выявление роли водных структур в самоорганизации биокристаллов.

Таким образом, изучение, в рамках модульного подхода, строения и процессов самоорганизации апериодических связанных структур, состоящих из тетраэдрически координированных атомов, представляется в настоящее время и актуальным, и эффективным.

Цель работы состояла в изучении свойств построенных методом модульного дизайна упорядоченных (в том числе апериодических) связанных структур, состоящих из тетраэдрически координированных атомов, и их возможной роли в процессах, происходящих в структурированной связанной воде на границе с газовой фазой, под ленгмюровскими монослоями и в биологических системах, а также в практически значимых материалах, таких как аморфные алмазоподобные углерод и кремний и кристаллы алмаза, образовавшиеся по механизму неравновесного нормального роста. Попутно были рассмотрены некоторые аналогичные упорядоченные апериодические структуры, которые могут реализовываться в аморфных элементарных полупроводниках из элементов, принадлежащих к V (As, Sb) или VI (Se, Te) группам Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева и подчиняющихся правилу $(8 - N)$ (где N — номер группы элемента, а $(8 - N)$ — число ковалентных связей, образуемых атомами этого элемента), и в

аморфных металлах, принимающих в кристаллическом состоянии структуры главных плотнейших упаковок атомов.

Постановка задач

В настоящей работе поставлены четыре группы задач. Одна из них связана с исследованием структурных механизмов различных процессов, протекающих на поверхности воды. Другая группа включает в себя задачи, связанные с механизмами структурных переходов в стержневых и объемных структурах воды. К третьей группе относятся задачи, связанные с исследованием возможной структуры достаточно протяженных областей локального некристаллического порядка в аморфных веществах с алмазоподобной и некоторыми другими типами структур. Наконец, четвертая группа задач касается исследования структурных механизмов быстрой кристаллизации алмаза в существенно неравновесных условиях и вызванных этим особенностей структуры таких кристаллов. Предварительно на примере водных структур исследуется вопрос о надежности результатов по моделированию самоорганизации подобных структур из тетраэдрически координированных атомов методом молекулярной динамики и необходимости привлекать к решению поставленных задач метод модульного дизайна. Кроме того, непосредственное применение метода модульного дизайна проиллюстрировано на примере построения водного каркаса клатратного гидрата с определенными особенностями структуры.

Были поставлены следующие задачи.

1. В предположении структурированности поверхностного слоя (ПС) воды на границе с газовой фазой выбор возможной структуры ПС. Проверка её на соответствие свойствам поверхности воды. Построение регулярной последовательности структур ПС воды под ленгмюровским монослоем, кооперативно переходящих одна в другую при увеличении поверхностного давления, оказываемого на этот ленгмюровский монослой, и, соответственно, увеличении поверхностной концентрации молекул ПАВ в нем.

2. Исследование на атомном уровне структурного механизма экспериментально изученной [6–9] кристаллизации сульфидов некоторых металлов под ленгмюровским монослоем из молекул жирных кислот (ЖК) с использованием полученных представлений о структуре ПС воды под ленгмюровским монослоем при разных величинах его поджатия.

3. Исследование на атомном уровне структурного механизма образования ультратонких сеток на поверхности воды в экспериментально изученных в Лаборатории физикохимии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН системах [10–15] из эпоксидного олигомера (ЭО), составляющего монослой на поверхности водной субфазы, и молекул триэтилентетрамина (ТЭТА) в роли сшивок или анионов вольфрамофосфорной кислоты (ВФК) в роли катализаторов полимеризации ЭО, поступающих в монослой из водной субфазы. Выявление роли ПС водной субфазы в этом процессе.

4. Построение аналога кристаллического аппроксиманта структуры ПС воды на границе с газовой фазой для ПС жидкого металла (со структурой

какой-либо плотнейшей упаковки в кристаллическом состоянии) также на границе с газовой фазой.

5. Оценка энергозапасающих свойств стержневой структуры связанной воды, которая соразмерна параметрам биологических тканей и может играть роль фрагментов структуры связанной воды в биосистемах. Исследование возможного механизма высвобождения упругой энергии, запасенной такой стержневой структурой.

6. Иллюстрация возможности кооперативных переходов между объемными кристаллическими фазами воды с сохранением б*о*льшей части межмолекулярных связей на примере переходов Ih—II и II→Ic. Построение на атомном уровне структурных механизмов этих переходов и объяснение их свойств.

7. Исследование структурных механизмов перехода диспирационной алмазоподобной аморфной структуры (ДААС), построенной ранее Н.А. Бульенковым [16] и предложенной им в качестве возможной модели области локального упорядочения в структуре аморфных алмазоподобных веществ (аморфных алмазоподобных углерода и кремния, кремнезема, водного аморфного льда низкой плотности (АЛНП) и т.д.), в кристаллическую структуру типа сфалерита, вюрцита или их политипов.

8. Построение доменных структур из нескольких когерентно связанных однослойных фрагментов ДААС и исследование механизмов их переходов в структуры типа сфалерита или вюрцита.

9. Обобщение ДААС, состоящей из тетраэдрически координированных атомов и являющейся модельной структурой области локальной упорядоченности в аморфных элементарных веществах из элементов IV группы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева (т.е., в аморфном алмазоподобным углероде, кремнии), на случай аморфных элементарных полупроводников из элементов, принадлежащих к V или VI группе и подчиняющихся правилу $(8 - N)$, а также на случай металлов, принимающих в кристаллическом состоянии структуры основных плотнейших упаковок атомов.

10. Изучение структурных механизмов быстрого нормального роста природных и синтетических кристаллов алмаза волокнистого (с направлением волокон <100> и <111>) и пластинчатого (из слоев {110} и {100}) строения.

Положения, выносимые на защиту

На основании выполненных автором исследований разработаны следующие основные теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в области изучения веществ апериодического и периодического строения, состоящих из тетраэдрически координированных атомов, и структурных механизмов процессов в них.

1. Впервые предложена модельная структура ПС воды на границе с газовой фазой, объясняющая известные из эксперимента свойства ПС воды,

такие как его проницаемость для молекул газов воздуха, высокая электропроводность тонких пленок воды, возможность образования двойного электрического слоя, отсутствие перехода в лед Ih в тонких пленках воды при замерзании, а также позволяющая построить структурные механизмы различных процессов на поверхности воды:

1.1. Построена регулярная последовательность структур ПС воды под ленгмюровским монослоем, кооперативно переходящих одна в другую при увеличении поверхностного давления, оказываемого на ленгмюровский монослой, и, соответственно, увеличении поверхностной концентрации молекул, составляющих этот монослой. В качестве исходной структуры, соответствующей отсутствию или большой разреженности ленгмюровского монослоя, используется упомянутая выше модельная структура ПС воды на границе с газовой фазой.

1.2. Предложен структурный механизм кристаллизации сульфидов некоторых металлов на нижней (то есть обращенной в водную субфазу) поверхности ленгмюровского монослоя с учетом упорядоченной структуры ПС водной субфазы, согласующийся с имеющимися экспериментальными данными.

1.3. С учетом системообразующей роли упорядоченной структуры ПС водной субфазы предложен структурный механизм образования ультратонких сеток в системах из молекул ЭО, составляющих ленгмюровский монослой на поверхности водной субфазы, и молекул ТЭТА (в роли сшивок) или анионов ВФК (в роли катализаторов полимеризации ЭО), поступающих в монослой из водной субфазы.

1.4. Для металлов, имеющих в кристаллическом состоянии ГЦК структуру, построен аналог кристаллического аппроксиманта структуры ПС воды. Его параметры, рассчитанные для атомов ртути, соответствуют экспериментальным значениям параметров монослоев из молекул углеводородов на поверхности жидкой ртути.

2. Показана возможность и предложены структурные механизмы переходов как в одномерно кристаллической (стержневой) структуре связанной воды, так и между ее объемными кристаллическими фазами.

2.1. Получена оценка величины упругой энергии, запасаемой предложенной ранее стержневой структурой связанной воды, в зависимости от ее длины. Впервые показан механизм высвобождения этой запасенной упругой энергии через кооперативный переход рассматриваемой стержневой структуры в структуру фрагмента льда Ih, происходящий с разрывом шести и сохранением остальных двадцати восьми из каждых тридцати четырех водородных связей в структуре исходного стержня. Высказано предположение, что недиссипативная передача энергии в биологических процессах происходит с участием подобных стержневых структур связанной воды.

2.2. Из рассматриваемых стержневых структур построены две кластерно-стержневые структуры из молекул воды, одна из которых по

параметрам и структурному мотиву соответствует мышечной ткани, а другая — клатриновой сетке.

2.3. Впервые предложены структурные механизмы переходов между кристаллическими фазами водных льдов Ih—II и II→Ic, показывающие, что при этих переходах может сохраниться до, соответственно, 5/6 и 3/4 всех межмолекулярных связей, а также позволяющие объяснить переход монокристалла льда Ih в монокристалл льда II при более чем двадцатипроцентном уменьшении плотности, переход льда II в метастабильный лед Ic в области стабильности льда Ih и другие экспериментально наблюдаемые свойства этих переходов.

3. Предложены структурные модели областей локальной некристаллической упорядоченности в аморфных веществах различной природы, что позволяет расширить представления о природе аморфного состояния.

3.1. Рассмотрены структурные механизмы переходов ДААС как области некристаллической локальной упорядоченности в аморфных веществах из тетраэдрически координированных атомов (аморфного кремния, АЛНП и т.д.) в кристаллические структуры типа сфалерита, вюрцита или их политипов.

3.2. Построены различные линейчатые формы, принимаемые однослойными фрагментами ДААС. Построены доменные структуры из нескольких когерентно связанных однослойных фрагментов ДААС и показан механизм их перехода в структуру типа сфалерита или вюрцита.

3.3. На основе обобщения ДААС (состоящей из тетраэдрически координированных атомов) получены структуры локальных упорядоченных областей конечного размера для аморфных элементарных полупроводников из элементов, принадлежащих к V или VI группе и подчиняющихся правилу $(8 - N)$, а также для металлов, принимающих в кристаллическом состоянии структуры основных плотнейших упаковок атомов.

4. Показано, что спирали и кластеры с характерным торсионным углом 38°, из которых построены структуры связанной воды, соответствующие по размерам и структуре комформациям биомолекул и биологическим мембранам и тканям и соразмерные параметрам биокристаллов, могут реализовываться и в веществах из тетраэдрически координированных атомов с ковалентными связями. В частности, они могут лежать в основе структурного механизма быстрого нормального роста природных и синтетических кристаллов алмаза волокнистого (с направлением волокон <100> и <111>) и пластинчатого (из слоев {110} и {100}) строения.

Научная новизна

Метод модульного дизайна, используемый в данной работе для моделирования структур из атомов с тетраэдрической координацией связей, является оригинальным и ранее применялся только предложившим его Н.А. Бульенковым. В настоящей работе на примере решенных задач показана эффективность этого метода для изучения свойств веществ апериодического

строения, состоящих из тетраэдрически координированных атомов, и процессов, протекающих в них с изменением их структуры.

Возможные структуры ПС воды на границе с газовой фазой и под ленгмюровскими монослоями с различной поверхностной концентрацией молекул ПАВ в них предложены впервые. Также впервые предложена возможная структура ПС ртути на границе с газовой фазой.

Участие структурированного ПС водной субфазы в структурном механизме процесса кристаллизации сульфидов металлов на поверхности ленгмюровского монослоя, обращенной в водную субфазу, рассмотрено впервые.

Структурные механизмы образования ультратонких сеток вследствие полимеризации молекул ленгмюровского монослоя на поверхности водной субфазы при поступлении в него из водной субфазы молекул-сшивок или молекул–катализаторов полимеризации предложены на атомном уровне с учетом структурированности ПС воды под монослоем впервые.

Впервые показаны энергозапасающие свойства напряженных структур связанной воды (на примере стержневой структуры) и возможный механизм недиссипативного высвобождения запасенной ими упругой энергии.

Структурные механизмы кооперативных переходов между различными кристаллическими фазами водного льда на атомном уровне ранее не исследовались.

Предположение о существовании в аморфных веществах областей упорядоченного, но принципиально не кристаллического строения впервые рассмотрено Н.А. Бульенковым, который привел ДААС как пример такой структуры. В настоящей работе впервые рассмотрен возможный механизм перехода ДААС в структуры типа сфалерита и вюрцита и показана высокая вероятность образования при этом их политипов. Впервые проведено обобщение этой структуры на случай аморфных элементарных полупроводников из элементов, подчиняющихся правилу $(8-N)$, и аморфных металлов со структурой плотнейшей упаковки в кристаллическом состоянии.

Структурный механизм волокнистого и пластинчатого нормального роста кристаллов алмаза на атомном уровне с привлечением неравновесных некристаллических структур из тетраэдрически координированных атомов с торсионным углом около 38° в качестве осей соответствующих геликоидов предложен впервые.

Практическая значимость работы

В работе изучаются особенности различных упорядоченных некристаллических структур, относящихся к предмету исследования методами обобщенной кристаллографии, и структурные механизмы процессов с их участием. Рассматриваются модельные структуры связанной воды на границе с ленгмюровским монослоем или с газовой фазой, структуры связанной воды, соразмерные биологическим тканям, возможные структуры областей локального некристаллического порядка в аморфных

кремнии, алмазоподобном углероде и кремнеземе, водном АЛНП, аморфных элементарных полупроводниках типа (8 – *N*) и аморфных металлах, возможные структуры осей геликоидов, лежащих в основе нормального роста кристаллов алмаза, образовавшихся в неравновесных условиях. Все перечисленные вещества имеют большое практическое значение.

Полученные результаты подтверждают предположение о системообразующей роли структур связанной воды в самоорганизации биосистем. Предположение о структурированности поверхностного слоя воды позволяет понять структурные механизмы процессов с его участием. Построенные модельные структуры областей локального некристаллического порядка в рассмотренных аморфных веществах расширяют представление о природе аморфного состояния.

Особенности структур кристаллов алмаза, полученных в неравновесных условиях, влияют на их механические свойства и характер распределения примеси в них, что должно учитываться при получении синтетических кристаллов и пленок алмаза.

Достоверность полученных результатов оценивалась по соответствию известных из литературы свойств изучаемых некристаллических веществ и процессов, в них протекающих, свойствам построенных для них структур и предложенных структурных механизмов на атомном уровне.

Апробация работы. Материалы диссертационной были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих российских и международных конференциях и семинарах: X, XI и XII симпозиумах и XIV семинаре по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (1999, Казань; 2002, Саратов; 2004, Пущино; 2001, Плёс, Россия), IXth International Seminar on Inclusion Compounds ISIC-9 (2003, Novosibirsk, Russia), I, IV и VI Всероссийских конференциях по наноматериалам НАНО-2004, НАНО-2011 и НАНО-2016 (2004, 2011, 2016, Москва), международной конференции "Физико-химические основы новейших технологий XXI века", посвященной 60-летию создания Института физической химии Российской академии наук (2005, Москва), VII Всероссийской конференции “Физикохимия ультрадисперсных (нано-)систем” (2005, Ершово Московской области), the International Workshop “Statistical Mechanics of Polymers: New Developments” (2006, Moscow), the XIIIth International Conference “Surface Forces” (2006, Moscow), IV Международном конгрессе “Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине” (2006, Санкт-Петербург), конференции “Структура и свойства твердых тел”, (2006, Нижний Новгород), IV, V, VI и VII Всероссийских Каргинских конференциях (2007, 2010, 2014 и 2017, Москва), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2007, Москва), II International Conference “Biosphere Origin and Evolution” (2007, Loutraki, Greece), VI Национальной конференции по применению рентгеновского,

синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2007) (2007, Москва), the 6th International Symposium “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems” (2008, Saint Petersburg), III и IV Международных конференциях по коллоидной химии и физико-химической механике (2008, 2013, Москва), XIII Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2008, Москва), VII и VIII Национальных конференциях “Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии” (РСНЭ-НБИК 2009 и РСНЭ-НБИК 2011) (2009, 2011, Москва), Первых московских чтениях по проблемам прочности материалов (2009, Москва), the International Workshop “Theory and Computer Simulation of Polymers: New Developments” (2010, Moscow), VI Международной научной конференции “Кинетика и механизм кристаллизации” (2010, Иваново), Международном симпозиуме «Физика кристаллов 2013» (2013, Москва), V и VI Международных конференциях «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (2013, 2015, Москва), конференции «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2014» (2014, Москва), VI и VII Международных конференциях «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (2015, 2017, Москва), XIV, XVII и XIX Международных научно-технических конференциях “Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)” (2008, 2011, 2014, Москва), на Всероссийском семинаре по изучению структуры жидкостей и растворов (2006, 2011, 2014, ИОНХ РАН, Москва), первом и втором Всероссийском семинаре “Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем” (2009, 2010, ИФХЭ РАН, Москва), на секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого совета ИФХЭ РАН (2014).

Публикации. Результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 23 статьях (из них 20 в рецензируемых научных журналах и 3 в сборниках материалов конференций) и 35 тезисах докладов, сделанных на различных конференциях.

Личный вклад автора. Работы по молекулярной динамике водных льдов делались автором как в соавторстве с Г.Г. Маленковым, так и самостоятельно. Работы по кооперативным структурным переходам в водных льдах и по модульному дизайну структур клатратных гидратов делались самостоятельно. Работы по модульному дизайну других тетраэдрических структур и изучению их свойств делались в сотрудничестве и соавторстве с Н.А. Бульенковым на основе высказанных им идей.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованной литературы из 233

наименований. Общий объем диссертации — 257 страниц, включая 79 рисунков и 8 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель, основные положения, выносимые на защиту, новизна и практическая значимость.

В **первой главе** приведен краткий обзор работ Дж.Д. Бернала и А.Л. Маккея, в которых показана необходимость обобщения кристаллографии на случаи порядка более сложные, чем кристаллический, описываемый 230 группами пространственной симметрии Е.С. Федорова. Далее раскрыта суть метода модульного обобщения кристаллографии, предложенного Н.А. Бульенковым: приведен способ выделения из кристаллических структур кристаллических модулей, описаны способы получения некристаллических модулей и показан способ сборки из них упорядоченных, но не кристаллических связанных структур. Некоторые примеры приведены на рис. 1. Рассмотрены основные задачи, решенные этим методом в работах Н.А. Бульенкова. На этой основе сформулированы задачи, поставленные и решенные в настоящей диссертации.

Во **второй главе** на примере кристаллических водных льдов с известной структурой проиллюстрированы трудности применения методов компьютерного моделирования для изучения процессов самоорганизации водных структур на молекулярном (атомном) уровне и делается вывод о необходимости структурного моделирования для решения поставленных в работе задач.

В настоящее время широко применяются такие методы компьютерного моделирования, как молекулярная динамика и Монте-Карло, в которых достаточно задать начальные условия, а последующая эволюция системы описывается некоторыми заданными алгоритмами. Так, для использования метода молекулярной динамики необходимо задать потенциал взаимодействия между атомами, начальные условия (координаты и скорости) и граничные условия (на границах расчетной ячейки). Эволюция заданной таким образом системы описывается численным решением ньютоновских уравнений движения. В этом случае воспроизводство значений стереохимических параметров химических (в том числе водородных) связей между молекулами зависит от правильности потенциала, описывающего их взаимодействие.

Таким образом, для адекватного описания эволюции системы методом молекулярной динамики необходимо (1) иметь потенциал, достаточно хорошо описывающий взаимодействие атомов друг с другом, (2) задавать «разумные» начальные условия, из которых система в принципе могла бы попасть в искомое конечное состояние, (3) отслеживать достаточно длинный

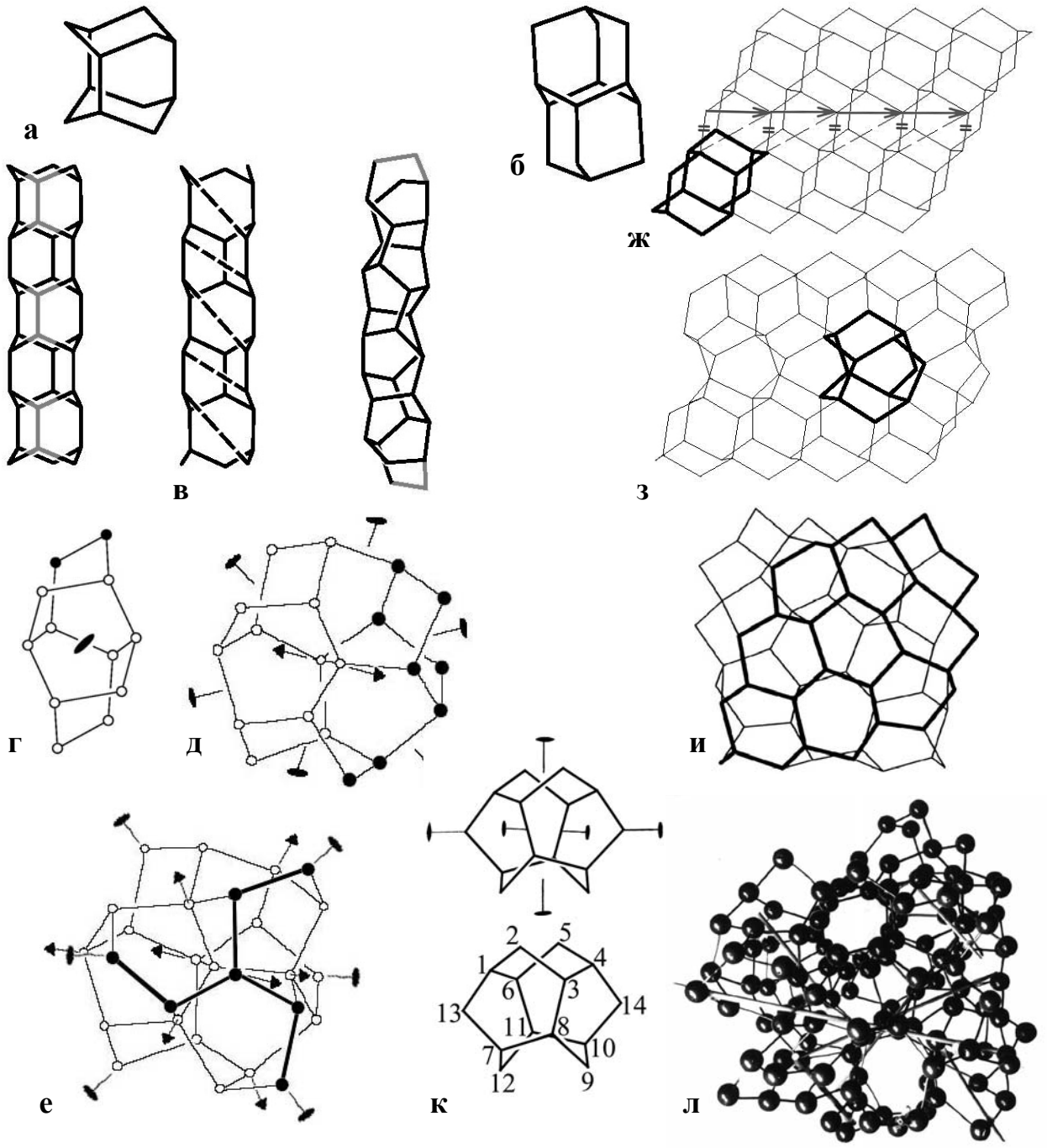


Рис. 1. Кристаллические и некристаллические модули и структуры из них. Кристаллические M_W- и M_S-модули структур типа, соответственно, вюрцита (а) и сфалерита (б). Получение некристаллического *H*-модуля путем введения диспирации с α=+60° и сдвигом s = ½ <1000> в гексагональный канал структуры типа вюрцита (в); справа — спираль 30/11 из *H*-модулей. *H*-модуль (г) и состоящие из *H*-модулей триплет (д) и *T*-кластер (е). Получение *K*-модулей путем сдвига в структуре типа сфалерита (ж, з). Седловидный слой из K_L-модулей; жирными линиями выделена верхняя поверхность из гексациклов (и). Левый K_L-модуль с комплексом его трех двойных осей (сверху) и правый K_D-модуль с перенумерованными атомами (снизу) (к). ДААС из трех смежных седловидных слоев из *K*-модулей, вид вдоль параллельных каналов первого и третьего слоев из *K*-модулей одного знака, второй слой — из *K*-модулей другого знака (л).

отрезок эволюции системы, за время которого система успела бы самоорганизоваться в искомое конечное состояние с определённой структурой, и, наконец, (4) иметь некоторые представления о структуре и свойствах искомого конечного состояния, чтобы была возможность отслеживать его наступление.

Для выяснения того, в какой мере на самом деле могут быть выполнены перечисленные условия, во второй главе проанализированы результаты моделирования методом молекулярной динамики с использованием разных потенциалов поведения двенадцати из известных в настоящее время семнадцати структур кристаллических модификаций водного льда в условиях их (мета)стабильности. Рассмотрены как полученные автором результаты моделирования методом молекулярной динамики кристаллических льдов H_2O и D_2O II и IX и H_2O III и IX, IV и XII, Ih, Ic, XI, VII, VIII и VI и XVI с использованием потенциала Полтева–Маленкова (ПМ), так и результаты других авторов по моделированию поведения льдов Ih, Ic, II–IX, XI–XIV и XVI и процессов кристаллизации из объёма воды без искусственного введения центра кристаллизации и кристаллизации на границе кристаллический лёд — расплав с использованием потенциалов SPC/E, TIP4P и TIP4P/2005 (слегка модифицированный потенциал TIP4P).

На основании собственных результатов автора и литературных данных сделаны следующие выводы.

1. И устойчивость водных систем с известной структурой, и процесс самоорганизации водной структуры в компьютерном эксперименте могут отличаться от соответствующих результатов реальных физических экспериментов, что связано с приблизительностью используемых потенциалов.

В частности, в ходе проведенного автором моделирования методом молекулярной динамики с потенциалом ПМ в *NVE*-ансамбле поведения структур известных кристаллических водных льдов оказалось, что при значениях температуры в области (мета)стабильности изучаемых льдов структуры льдов IV и VII распадаются, а структуры остальных изученных льдов (Ih, Ic, II, III, VI, VIII, IX, XI, XII, XVI) сохраняются. Сохраняется также структура не наблюдающейся экспериментально системы из одного из двух одинаковых не связанных, но взаимозацепленных каркасов водородных связей льда VI. Изучение литературных данных показывает, что использование других жестких потенциалов приводит к похожим результатам.

Кроме того, как следует из литературных данных, неточность описания используемым потенциалом взаимодействия между молекулами воды приводит к тому, что в молекулярнодинамическом (МД) эксперименте может происходить образование водной структуры, не существующей в реальности, в то время как водная структура, имеющая место в реальных системах, может и не образоваться.

2. На устойчивость водных структур в МД экспериментах влияет способ расстановки протонов. Другими словами, из водных структур с одинаковым кислородным каркасом, но с разными расстановками протонов, удовлетворяющими правилам Бернала–Фаулера, могут оказаться устойчивыми не все; в ходе МД моделирования часть из них может распасться. (Правила Бернала–Фаулера являются условиями отсутствия в сетке водородных связей водных структур ионных дефектов и дефектных водородных связей (дефектов Бьеррума), для чего около каждого атома кислорода должно находиться ровно два атома водорода (условие целостности молекул воды) и на каждой водородной связи между молекулами воды должен быть ровно один атом водорода).

3. Процесс самоорганизации водной системы может занять длительное время компьютерного счета. Так, процесс кристаллизации льда Ih из объёмной воды в отсутствие затравочного центра кристаллизации впервые наблюдался в МД эксперименте (потенциал TIP4P, *NVT*-ансамбль, 512 молекул воды) в работе [17], для чего потребовалось проследить за эволюцией системы в течение 400 нс (250 нс – ожидание самопроизвольного образования зародыша кристаллической фазы и 150 нс – последующая кристаллизация). Таким образом, если шаг интегрирования составлял 1 фс = 10^{-15} с, то для отслеживания интервала 400 нс = $4 \cdot 10^{-7}$ с потребовалось сделать $4 \cdot 10^{8}$ шагов интегрирования. Согласно [18], добиться в компьютерном эксперименте гомогенной кристаллизации более крупных водных систем пока не удалось.

4. Представление о свойствах водной структуры, образующейся в ходе самоорганизации в том или ином случае, может дать метод модульного дизайна связанных структур с приемлемыми значениями стереохимических параметров связей. При этом энергетика межмолекулярного взаимодействия учитывается условием близости значений стереохимических параметров связей к равновесным.

В **третьей главе** диссертации рассматриваются структура поверхностного слоя (ПС) воды, его преобразования под внешним воздействием и роль как темплаты для самоорганизации под ним нанокристаллов неорганических солей или для протекания на нем топохимических реакций.

В начале Главы III приводятся известные экспериментальные факты о структурировании жидкостей различной природы на границе с газовой фазой. Так, для ряда жидкостей (металлов, диэлектрической не жидко-кристаллической жидкости из почти сферических молекул тетракис(2-этоксигексокси)силана) вблизи поверхности экспериментально наблюдалось разделение на несколько слоев толщиной в одну молекулу (или атом металла), параллельных поверхности. Для ртути есть полученные дифракционными методами экспериментальные доказательства не только подобной приповерхностной стратификации, но и наличия сильных корреляций в положениях атомов ртути вдоль поверхности. В органических

жидкостях из молекул с не очень длинными углеводородными цепочками можно говорить даже о поверхностной кристаллизации с образованием одного или иногда двух кристаллических слоев.

Закономерности корреляций поверхностного натяжения с другими термодинамическими величинами также указывают на то, что ПС является отдельной термодинамической фазой. Из этих корреляций можно оценить, например, среднее число соседних молекул у молекулы жидкости в ПС и его толщину: ПС жидкости тонкий (несколько диаметров молекул жидкости), твердообразный и сплошной при температуре плавления, а с увеличением температуры перестает быть сплошным.

В применении конкретно к воде известно следующее. Методами малоугловой рентгеновской дифракции приповерхностной стратификации обнаружить не удалось, но оценена среднеквадратичная шероховатость поверхности воды (3.2 Å), которая имеет порядок длины водородной связи между молекулами воды (2.75 Å во льду Ih). Примерно такая же оценка толщины ПС воды (2.45 Å) получена из корреляционного соотношения между коэффициентом поверхностного натяжения σ воды и теплотой плавления, а из корреляции между σ и теплотой парообразования следует, что у молекул воды на поверхности в среднем на одну водородную связь меньше, чем в объеме воды (то есть в среднем 2÷3 связи на молекулу). Кроме того, есть экспериментальные указания на то, что кристаллизация воды должна начинаться с поверхности на границе с газовой фазой [18].

Приведенные факты позволили рассмотреть гипотезу о том, что, подобно некоторым другим жидкостям, ПС воды состоит из областей, имеющих небольшую толщину и упорядоченных по направлениям вдоль поверхности, построить пробную модельную структуру этих областей и рассмотреть возможные следствия такого подхода. В диссертационной работе в качестве пробной структуры ПС воды рассмотрен плоский слой (симметрия G_2^3–$P622$, рис. 2а) из смежных кластеров, названных Н.А. Бульенковым триплетами (рис. 1д) [2], так как такой слой состоит из тетраэдрически координированных атомов, удовлетворяет требованию связанности и имеет конечную толщину.

Выделенная элементарная ячейка предложенной гексагональной модельной структуры ПС воды (рис. 2б) содержит 22 молекулы, образующие 38 водородных связей между собой внутри структуры ПС и по шесть свободных водородных связей с каждой стороны ПС. Для натурной модели из жестких элементов ее параметр оказался равным a = 10.2 Å, а для модели с потенциалом, используемым в HyperChem для атомов углерода с sp^3-связями, после перенормировки на длину водородной связи 2.75 Å получено a = 11.3 Å. Существенное (на ~10%) различие в значениях параметров вызвано разной степенью жесткости длин связей и валентных и торсионных углов в этих двух моделях. Так, длины связей у натурной модели различаются меньше, чем на 3%, а у модели с потенциалом из HyperChem — на ~10%; соответственно, в этих моделях различается и степень отклонения валентных углов от тетраэдрического, и торсионные углы.

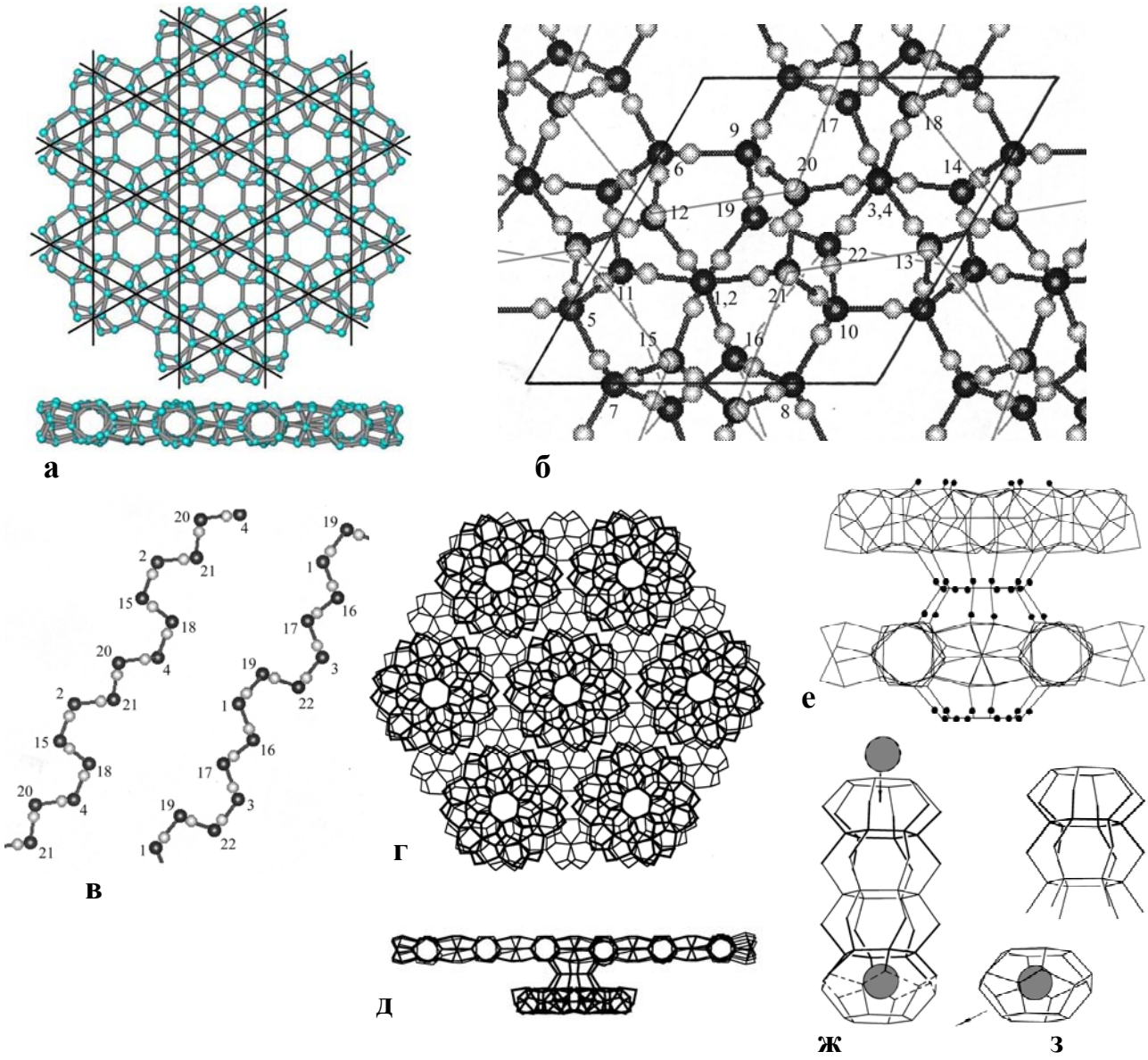


Рис. 2. Пробная модель кристаллического аппроксиманта структуры ПС воды. Плоский слой из триплетов (симметрия G_2^3–$P622$) (а): вид вдоль нормали к слою, показана сетка кагомэ, образованная осями каналов спиралей 30/11 (верхняя панель); вид сбоку вдоль осей одной из трех систем параллельных каналов 30/11 (нижняя панель). Расстановка водородов в элементарной ячейке структуры ПС, при которой все свободные водородные связи на верхней стороне слоя являются донорными, а на нижней стороне слоя — акцепторными; молекулы со свободными водородными связями находятся в вершинах шестиугольников (б). Примеры непрерывных цепочек водородных связей на верхней и нижней сторонах слоя (в). Присоединение к плоскому слою из смежных триплетов фрагментов этого плоского слоя через плоский цикл из шести молекул воды: вид сверху, много фрагментов (г) и сбоку, один фрагмент (д). Полярная расстановка протонов, распространенная на весь вертикальный канал из фрагментов плоского слоя (е). Проницаемость канала из фрагментов плоского слоя из триплетов для молекул газов воздуха: присоединение к нижней части канала 12 молекул воды для образования полиэдра $5^{12}6^2$ (ж) и отрыв полиэдра $5^{12}6^2$ (з) при растворении молекулы газа.

В этой структуре возможны такие расстановки протонов, которые удовлетворяют правилам Бернала–Фаулера и при этом приводят к поляризации слоя, когда все свободные водородные связи с одной стороны слоя оказываются потенциальными донорами, а с другой — акцепторами водорода. Пример такой расстановки протонов, не изменяющей элементарную ячейку (но ослабляющей симметрию всей структуры), приведен на рис. 2б. Предложенная структура ПС воды позволяет объяснить возникновение в нем двойного электрического слоя, а наличие в ней непрерывных цепочек водородных связей (рис. 2в) — высокую протонную проводимость ПС. Рассматриваемую двумерную кристаллическую структуру конечной толщины можно продлить в третьем направлении, присоединяя к ней фрагменты этой структуры с зазорами между ними (рис. 2г,д). Поляризация сплошного верхнего слоя в принципе может продолжиться и на всю структуру со стопками из фрагментов ПС (рис. 2е).

Наличие в предложенной модельной структуре ПС воды каналов спиралей 30/11, параллельных слою (рис. 2а) и наклоненных к нему, а также гексагональных каналов, делает его проницаемым для катионов соответствующих размеров. Кроме того, гексагональные каналы (рис. 2г–з) проницаемы также для некрупных анионов и молекул растворимых в воде газов воздуха. Их структура объясняет механизм образования замкнутой оболочки из молекул воды вокруг молекулы растворенного газа (рис. 2ж,з). Такая оболочка предотвращает объединение молекул газа в микропузырьки с последующим удалением из воды.

В работе приведен способ достраивания предложенной структуры ПС, при котором число свободных водородных связей на ее поверхности уменьшается в три раза. Также показано, что рассматриваемая структура не может быть перестроена кооперативным образом в структуру льда Ih, чем объясняется отсутствие перехода в лед Ih в тонких пленках воды при замерзании.

Таким образом, предложенная структура ПС воды позволяет объяснить такие его свойства, как проницаемость для ионов и молекул газов воздуха, высокую протонную проводимость и возможность возникновения двойного электрического слоя, отсутствие перехода очень тонких пленок воды в лед Ih при охлаждении, возможность сильного уменьшения количества свободных водородных связей при контакте с гидрофобной поверхностью.

Предполагаемая структурированность ПС воды должна отражаться в процессах с его участием. Далее в работе рассмотрены (1) перестройка ПС воды под ленгмюровским монослоем при увеличении поверхностного давления, оказываемого на этот монослой, (2) роль ПС в кристаллизации сульфидов металлов из водной субфазы на поверхности ленгмюровского монослоя, обращенной в водную субфазу, и (3) роль ПС в образовании ультратонких сеток из молекул ленгмюровского монослоя с участием молекул отвердителя, поступающих в монослой из водной субфазы.

Если предположить, что гидрофильная часть каждой молекулы ПАВ связана водородной связью с молекулой воды и в процессе поджатия

ленгмюровского монослоя эта связь не разрушается, то при поджатии ленгмюровского монослоя должно происходить передвижение молекул воды, связанных с молекулами ПАВ, и, таким образом, перестройка структуры ПС воды под ленгмюровским монослоем, причем независимо от того, какой взгляд на структуру ПС принят.

В работе предполагается, что отсутствию или малой концентрации молекул ПАВ на поверхности воды соответствует рассмотренный выше плоский слой из смежных триплетов (рис. 2а,б), и выводится закономерная последовательность структур ПС воды, получающихся друг из друга путем кооперативных переходов при увеличении поверхностного давления на ленгмюровский монослой и, таким образом, соответствующих разной концентрации молекул ПАВ на ПС воды. Для этих структур рассчитываются площади на молекулу ПАВ (жирной кислоты), и полученные значения сравниваются со значениями площади на молекулу ЖК в точках перегиба на обобщенной ленгмюровской изотерме [19].

На рис. 3 приведены структуры, получающиеся путем последовательных кооперативных переходов из структуры плоского слоя из смежных триплетов (рис. 2а,б, симметрия G_2^3–$P622$, площадь на одну молекулу ПАВ $S_{ПАВ}$ = 30.0 Å^2 при a = 10.2 Å) при поджатии легнмюровского монослоя на поверхности воды. Прежде всего, это отрелаксированная структура ПС воды (рис. 3а), получающаяся из исходной структуры (рис. 2а,б) разрывом наиболее напряженных в ней связей (в плоских гексагональных циклах) и последующим отрывом образующих их молекул (рис. 3а). Далее, при поджатии сначала происходит упругая деформация слоя. Для 5%-ной упругой деформации период слоя изменяется с 10.2 на 9.7 Å, а площадь на молекулу ПАВ становится равной $S_{ПАВ}$ = 27.1 Å^2.

При дальнейшем сжатии ПС должна происходить необратимая кооперативная перестройка его структуры. Так, в результате поворотов верхних и нижних четверок воды в оставшихся частях триплетов (рис. 3б) и их последующем попарном соединении с уходом в водную субфазу лишних молекул воды отрелаксировавшая структура ПС воды может перестроиться в так называемую слюдоподобную структуру с $S_{ПАВ}$ = 23.2 Å^2 (рис. 3в). Направление поворотов верхних четверок указано на рис. 3б, а нижние четверки остатков триплетов должны при этом развернуться в противоположную сторону.

Слюдоподобная структура без ленгмюровского монослоя над ней не должна быть устойчивой, так как валентные углы при атомах, образующих в ней только две водородные связи, равны ~141°. Уменьшение их до тетраэдрических возможно либо за счет искажения валентных углов при других атомах (тех, что образуют три водородные связи в данной структуре), либо за счет поворотов, переводящих эту структуру в недостроенные фрагменты структур Ih или Ic.

Если предположить, что под ленгмюровским монослоем слюдоподобная структура устойчива, то далее под действием сдвиговой деформации она может разделиться на ряды и, присоединяя дополнительные

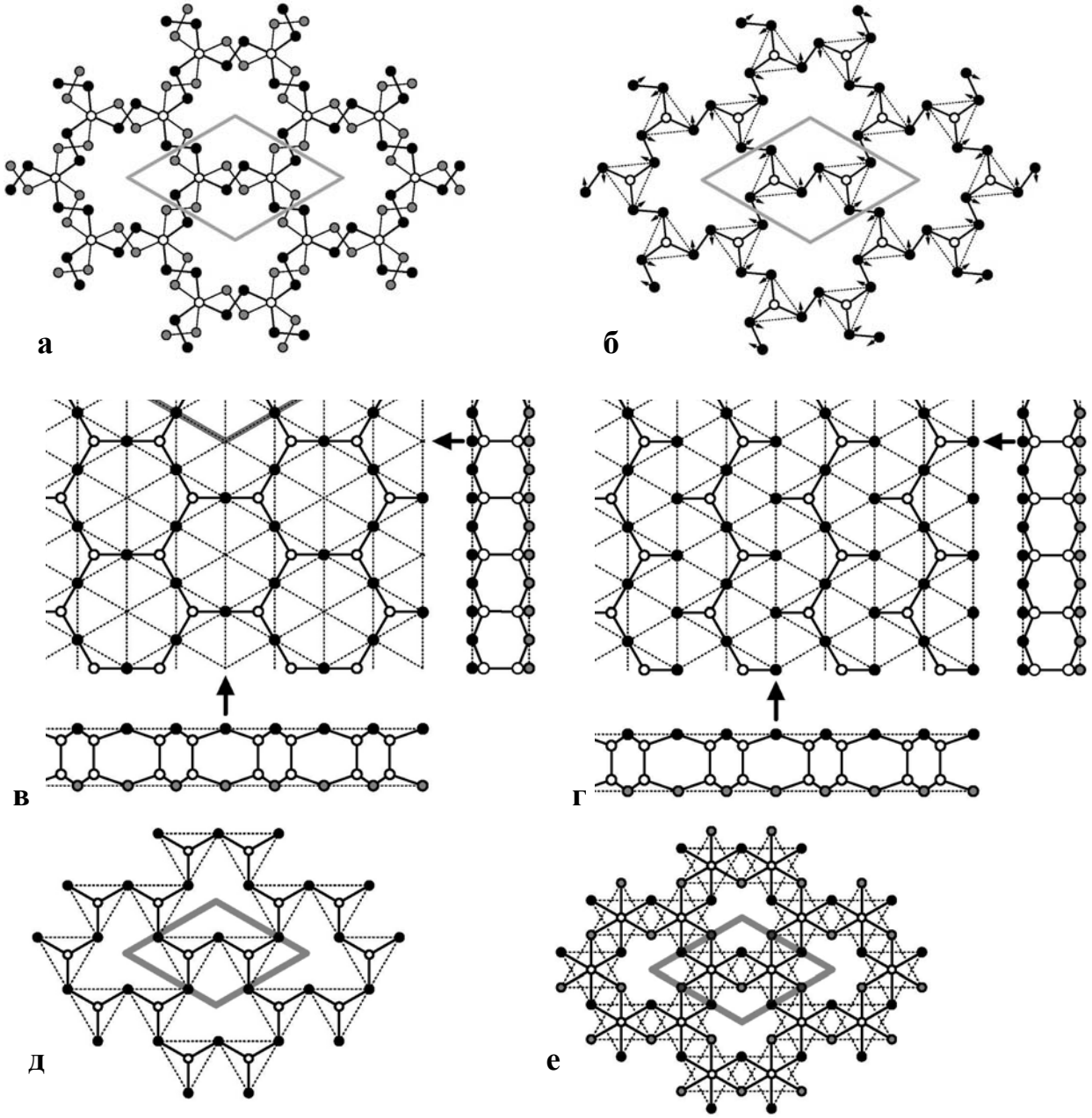
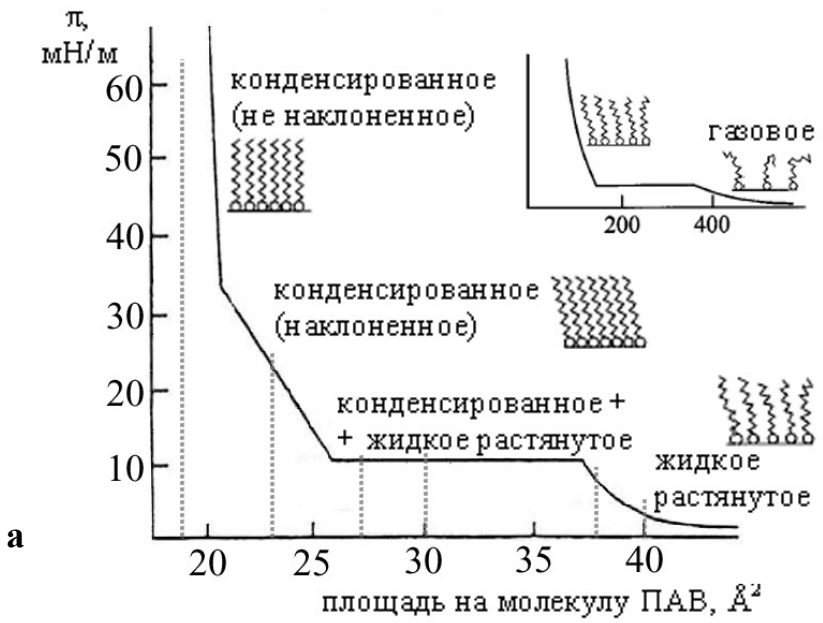


Рис. 3. Структуры, получающиеся путем последовательных кооперативных переходов из структуры плоского слоя из смежных триплетов (симметрия G_2^3–$P622$) при поджатии легнмюровского монослоя на поверхности воды: отрелаксированная структура ПС воды без плоских гексагональных циклов (а); направления поворотов верхних частей остатков триплетов для перестройки в слюдоподобную структуру ПС воды (б), нижние части остатков триплетов должны при этом развернуться в противоположную сторону; слюдоподобная (в) и фибриллярная (г) структуры ПС, показаны вид сверху и два вида сбоку; фрагменты слоев льдов Ih (д) и Ic (е), получающиеся при стабилизации слюдоподобной структуры путем приведения значений всех валентных углов к тетраэдрическому углу. Черные и серые круги обозначают молекулы со свободными водородными связями на верхней и нижней сторонах структуры ПС соответственно; белые круги – молекулы без свободных водородных связей. На рис. в–д все молекулы верхней стороны ПС, а на рис. а, е — молекулы без свободных водородных связей проецируются на молекулы нижней стороны ПС.

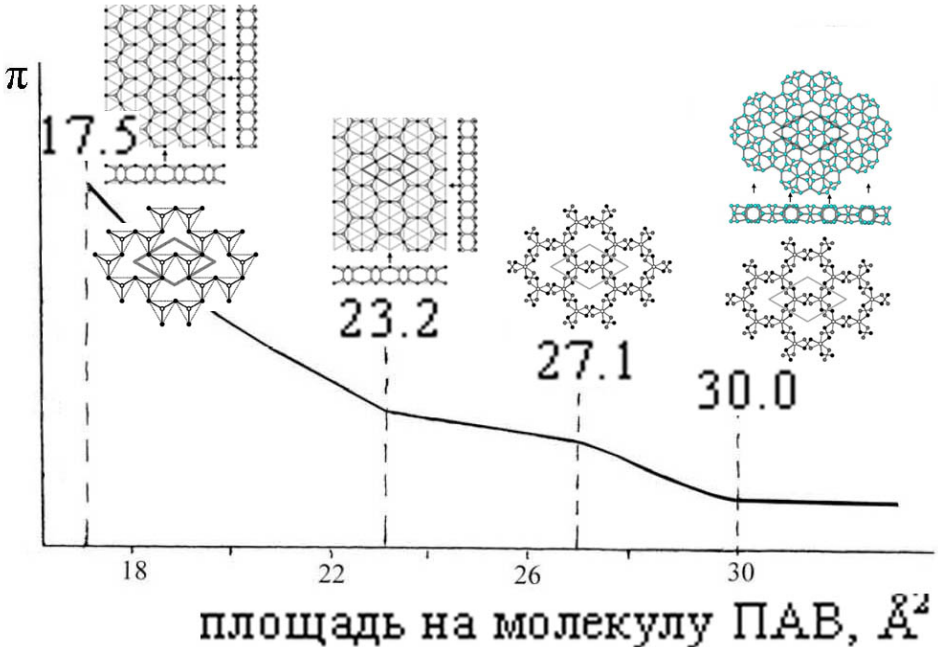
молекулы воды из водной субфазы, перестроиться в так называемую фибриллярную структуру (рис. 3г). Сетка свободных водородных связей в этой структуре представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку с параметром a = 4.49 Å и площадью на одну молекулу ПАВ 17.47 Å^2. При стабилизации по второму пути слюдоподобная структура переходит в незавершенный слой кристаллических структур льдов Ih или Ic (рис. 3д,е) с периодом a = 7.78 Å (при длине водородной связи 2.75 Å и тетраэдрических валентных углах). В этом случае сетка из молекул воды со свободными водородными связями представляет собой ту же плотнейшую упаковку на плоскости с периодом ячейки a = 4.49 Å, одной молекулой ПАВ на ячейку и площадью ячейки 17.47 Å^2. Таким образом, во всех трех случаях наименьшее расстояние между молекулами ПАВ также равно a = 4.49 Å, что соответствует экспериментальному значению ~4.3–4.8 Å расстояния между молекулами в наиболее плотном ленгмюровском монослое из, например, молекул ЖК [19].

Изгибы на изотерме сжатия ленгмюровского монослоя принято объяснять структурными переходами внутри монослоя [19]. На рис. 4а приведена взятая из [19] обобщенная изотерма сжатия ленгмюровского монослоя из молекул ЖК, каждой области которой поставлена в соответствие определенная структура монослоя; для сравнения на этой изотерме дополнительно указаны пунктиром площади на молекулу, рассчитанные для полученных здесь структур ПС воды. Значения этих площадей примерно соответствуют точкам изгиба изотермы. Это позволяет предположить, что ленгмюровская изотерма сжатия отражает не только перестройку в ленгмюровском монослое, но и структурные переходы в ПС водной субфазы под ним. Подобный взгляд позволяет учитывать обе составляющие системы ПС воды — ленгмюровский монослой и продолжает системный подход, обоснованный в [2–5], в рамках которого в его крайней формулировке водные структуры рассматриваются как матрица для формирования биосистем. Схематическая изотерма сжатия, построенная исходя из рассмотренных представлений о последовательных структурных переходах в ПС воды под ленгмюровским монослоем при увеличении поверхностного давления, но без учета структурных переходов в самом монослое, показана на рис. 4б.

В работе приведена таблица, иллюстрирующая соразмерность предложенных структур ПС воды на границе с газовой фазой или ленгмюровским монослоем с разной степенью поджатия и граней разных минералов. Сделано предположение, что слой воды, непосредственно контактирующий с такой гранью минерала, принимает соответствующую соразмерную структуру из числа перечисленных выше. Это позволило далее рассмотреть роль ПС водной субфазы в простейшем биомиметическим аналоге биоминерализации — в образовании нанокристаллов неорганических соединений на поверхности ленгмюровского монослоя, обращенной в водную субфазу — на примере экспериментально изученной кристаллизации сульфидов различных металлов под монослоями из молекул ЖК.



а



б

Рис. 4. Соответствие изотермы сжатия ленгмюровского монослоя кооперативным структурным переходам в ПС воды под ним: схематическая обобщенная изотерма сжатия ленгмюровского монослоя из молекул ЖК с указанием его фазовых состояний, соответствующих различным частям изотермы [19], дополнительно нанесенный серый пунктир показывает значения площади на молекулу, рассчитанные для различных структур ПС воды (а); схематическая изотерма сжатия, построенная исходя из представлений о последовательных структурных переходах в ПС воды под ленгмюровским монослоем при увеличении поверхностного давления (б).

Метрическая соразмерность между параметрами ленгмюровских монослоев ЖК, формируемых на субфазе, содержащей ионы металлов, и растущих под ними граней нанокристаллов сульфидов металлов указывает на эпитаксиальный механизм роста рассматриваемых нанокристаллов под ленгмюровскими монослоями. Принято считать, что в данном случае эпитаксия протекает непосредственно на присоединяющихся к молекулам ЖК легмюровского монослоя катионах металлов. Однако, согласно предыдущему рассмотрению, под ленгмюровским монослоем находится тонкий ПС водной субфазы, структура которого определяется и стереохимией молекул воды, и воздействием на него со стороны ленгмюровского монослоя, формирующегося при определенном внешнем поверхностном давлении.

Сетка свободных водородных связей на стороне ПС, обращенной в раствор, повторяет сетку свободных водородных связей на стороне ПС, обращенной к ленгмюровскому монослою, и, следовательно, имеет те же параметры, что и монослой. Поэтому рост кристаллов под ленгмюровским монослоем может протекать по эпитаксиальному механизму, начинаясь с присоединения ионов серы к молекулам воды, принадлежащим нижней (обращенной в раствор) стороне ПС и имеющим свободные водородные связи. Это проиллюстрировано в работе на ряде примеров.

Далее в работе рассмотрен механизм топохимических реакций, протекающих на поверхности воды, в предположении, что ПС воды играет роль темплаты для иммобилизации на ней молекул реагирующих веществ в такой взаимной ориентации и на таком расстоянии друг от друга, что становится возможной реакция между ними. Этот механизм изучался на примере исследованного ранее экспериментально [10–15] процесса формирования на поверхности водного раствора двумерных упорядоченных ультратонких сеток из нерастворимого в воде эпоксидного олигомера $(ЭО)_n$, взаимодействующего с отвердителем, содержащимся в водном растворе под монослоем. Роль отвердителя принадлежала либо триэтилентетрамину (ТЭТА) [12, 14, 15], образующему в ходе реакции ковалентные связи с $(ЭО)_3$, либо анионам вольфрамофосфорной кислоты (ВФК) [13–15], являющейся катализатором для образования ковалентных связей непосредственно между молекулами $(ЭО)_3$. Данная система выбрана в качестве модельной для изучения структурного механизма топохимических реакций на ПС воды, так как, с одной стороны, она состоит из относительно простых молекул и, с другой стороны, для нее имеются экспериментальные данные по электронной микроскопии и изотермам сжатия чистых монослоев ЭО на поверхности воды и сеток из $(ЭО)_3$ и ТЭТА или только из $(ЭО)_3$ в присутствии ВФК на различных стадиях их образования [10–15].

Новолачный ЭО (GT-1180 [10–15], рис. 5) представляет собой нерастворимое в воде вещество, каждый мономер которого содержит два гидрофильных атома О: в эфирном положении (О(1), О(2) и О(3), рис. 5а) и в эпоксидном цикле (О(4), О(5) и О(6), рис. 5а). Очевидно, ЭО будет занимать положение над ПС воды, соединяясь своими атомами О со структурой ПС по

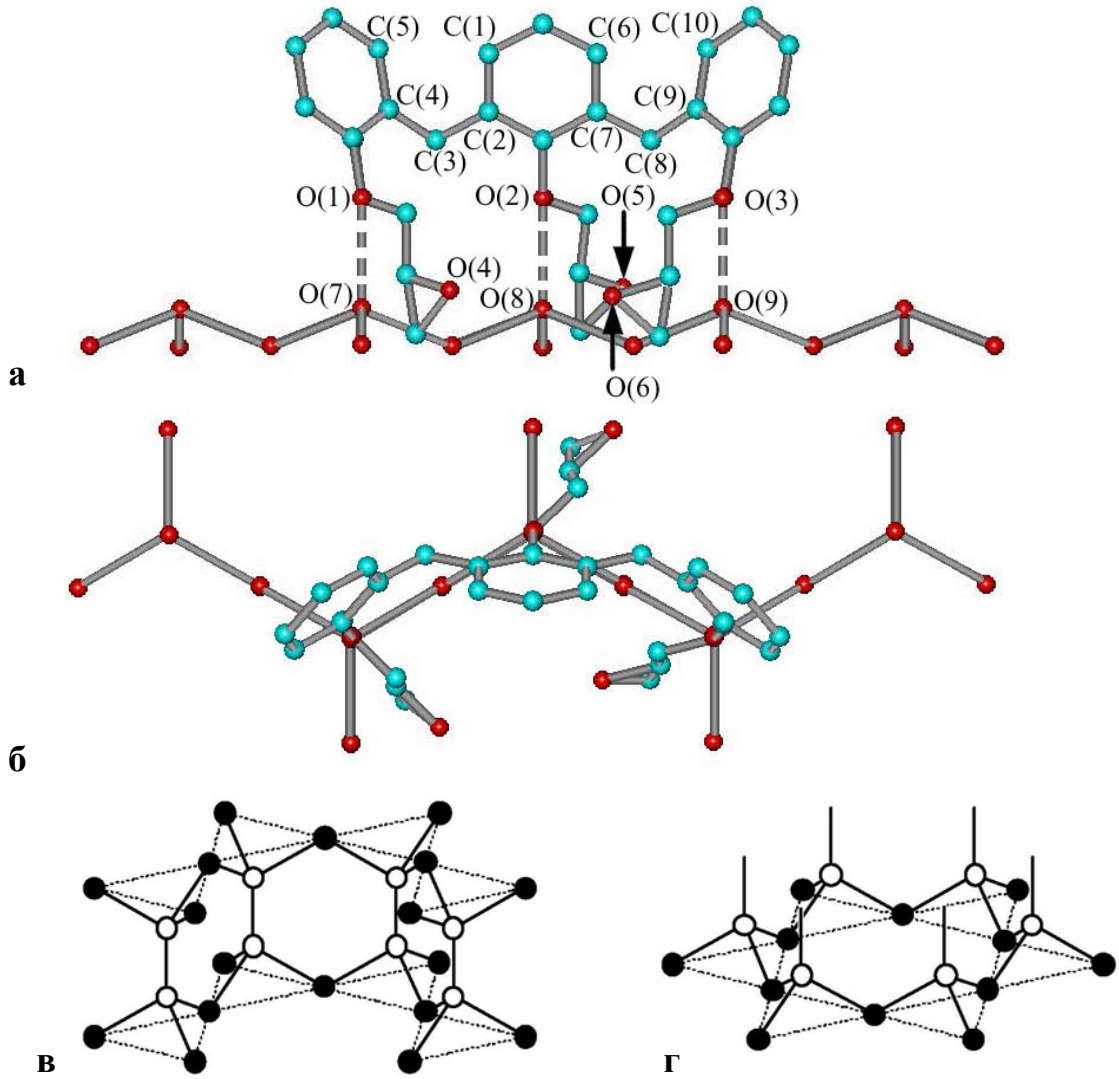


Рис. 5. Конформация молекулы $(ЭО)_3$, соразмерная с усеченной слюдоподобной структурой ПС водной субфазы под монослоем $(ЭО)_3$: вид сбоку (а) и сверху (б). Слюдоподобная (в) и усеченная слюдоподобная (г) структуры ПС водной субфазы.

свободным водородным связям ПС. Для этого необходима соразмерность расстояний между атомами О в ЭО и соответствующих расстояний в одной из форм структуры ПС воды. Такая соразмерность есть со слюдоподобной формой ПС воды, но в которой из-за высокой гидрофобности снижается втрое концентрация свободных водородных связей путем удаления из слюдоподобной формы ПС воды верхней четверки молекул H_2O из каждой пары таких зеркально отраженных четверок (рис. 5в,г). В результате молекулы ЭО могут быть связаны по водородным связям с рядами этой структуры ПС воды с периодом a = 8.9 Å (при длине водородной связи 2.725 Å) (рис. 5а,б).

Возможность построения конформации $(ЭО)_n$, соразмерной с усеченной слюдоподобной структурой ПС воды, была показана на примере $(ЭО)_3$. Для этого длины ковалентных связей между атомами брались равными суммам их ковалентных радиусов (C—C 1.54 Å, C—O 1.43 Å, C—N 1.47 Å).

Для длины связи C—C в ароматических циклах использовалось то же значение 1.54 Å (а не 1.39 Å, как, например, в бензоле), что приводило лишь к небольшому изменению значений торсионных углов для достижения нужной конформации $(ЭО)_3$. Величины ковалентных углов принимались равными 109.47° при атомах C(3) и C(8) и около 120° при эфирных кислородах O(1), O(2), O(3); ароматический цикл имел форму плоского правильного шестиугольника, а атомы C(3), C(8), O(1), O(2) и O(3) лежали в плоскости соответствующих ароматических циклов.

Олигомер $(ЭО)_n$ может быть связан с рядами усеченной слюдоподобной структуры ПС воды двумя способами: образуя водородные связи с молекулами воды одного ряда структуры ПС или каждым своим эфирным атомом O, или через один эфирный атом O (рис. 6а). Кристаллическая модель структуры монослоя на рис. 6а соответствует наименьшему экспериментальному значению площади на молекулу $(ЭО)_3$ в ленгмюровском монослое. В работе предложена модель растекания монослоя из молекул $(ЭО)_3$ на ПС воды и созданы кристаллические модели монослоя $(ЭО)_3$ на ПС со значениями площади на молекулу $(ЭО)_3$ γ = 68.60, 102.90, 137.20, 154.35, 171.50, 205.80 и $Å^2$/мол, встречающимися [10–15] на изотермах сжатия монослоев $(ЭО)_3$, $(ЭО)_3$–ТЭТА и $(ЭО)_3$–ВФК на ПС воды (рис. 6). Для выявления всех закономерных кооперативных переходов из одной структурной формы монослоя в другую использовались двумерные кристаллические модели, хотя в реальности возможно образование и других, менее упорядоченных структур монослоя, соответствующих одной и той же величине γ.

Образование в монослое ЭО сплошной сетчатой структуры происходит в результате взаимодействия $(ЭО)_3$ и ТЭТА, для чего необходимо наличие согласованной ориентации этих молекул. Показано, что иммобилизация молекул ТЭТА водородными связями с молекулами перестроенного под действием $(ЭО)_3$ ПС воды делает возможной согласованную ориентацию молекул $(ЭО)_3$ и ТЭТА и, следовательно, топохимическую реакцию между ними с образованием сплошной сетчатой структуры.

Топохимическая реакция проходит в следующие две стадии [14, 15].

1. Раскрытие эпоксидного цикла

$$ROCH_2—CH—CH_2 + H_2O = ROCH_2—CH—CH_2 \quad (1)$$
$$\quad\ \backslash\ \ /\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\quad\ |$$
$$\qquad\ O\qquad\qquad\qquad\qquad\ OH\ \ OH$$

2. Присоединение молекулы ТЭТА, иммобилизованной под ПС воды, к последнему или предпоследнему атому C ближайшего «хвоста» молекулы $(ЭО)_3$

$$ROCH_2—CHOH—CH_2OH + NH_2(CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2NH_2 =$$
$$= ROCH_2—CHOH—CH_2NH(CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2NH_2 + H_2O$$

или

$$ROCH_2—CHOH—CH_2OH + NH_2(CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2NH_2 =$$
$$= ROCH_2—CHNH(CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2NH_2 + H_2O \quad .$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad CH_2OH$$

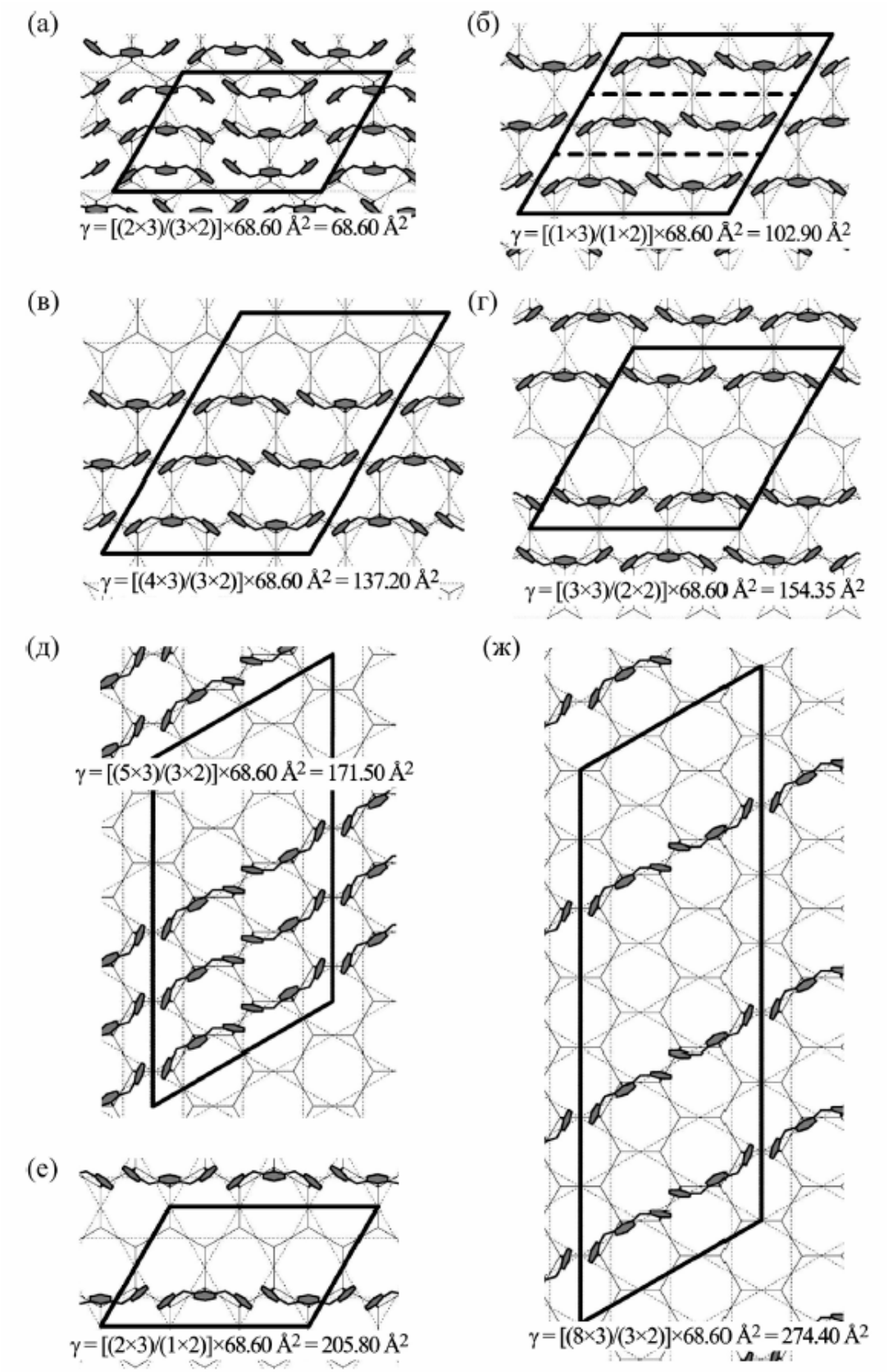


Рис. 6. Кристаллические модели монослоя $(ЭО)_3$ на усеченной слюдоподобной структуре ПС воды со значениями площади на молекулу $(ЭО)_3$ γ = 68.60, 102.90, 137.20, 154.35, 171.50, 205.80 и Å^2/мол, встречающимися на изотермах сжатия монослоев $(ЭО)_3$, $(ЭО)_3$–ТЭТА и $(ЭО)_3$–ВФК на поверхности водной субфазы [10–15].

Иммобилизация молекул ТЭТА, когерентная с монослоем из молекул $(ЭО)_3$, находящихся над ПС и иммобилизованных его молекулами воды, может происходить путем замыкания свободных водородных связей молекул воды ПС, направленных внутрь водной фазы, атомами N молекул ТЭТА. Возможно образование водородных связей OH…N (2.88 ± 0.13 Å), NH…O (3.04 ± 0.13 Å). Учет расчетного расстояния между конечными атомами N в алифатической конформации цепочки ТЭТА (11.01 Å) и указанных длин водородных связей между O и N (для простоты принимаем общее значение 3.0 Å) показывает, что иммобилизация двух конечных атомов азота ТЭТА может осуществляться молекулами воды ПС, находящимися на расстоянии 15.41 Å друг от друга на ребрах двух смежных гексагональных ячеек ПС (молекулы с атомами O(2) и O(4) на рис. 7а и аналогичные им пары молекул воды). Если принять, что водородные связи должны быть перпендикулярны этим ребрам, то тогда цепочка оказывается погруженной на 1.21 Å вглубь водной фазы относительно нижних молекул воды ПС. Чтобы она могла там поместиться, молекула воды ПС, проецирующаяся на середину цепочки, должна уйти в водную фазу. Расстояние между конечным атомом C хвоста $(ЭО)_3$ и N молекулы ТЭТА при этом равно 2.68 Å (на рис. 7а обозначены C(3) другого «хвоста» и N(1) на другом конце ТЭТА). После раскрытия эпоксидного цикла при конформации «хвостов» $(ЭО)_3$, изображенной на рис.7а, расстояние между атомом O(5) бывшей молекулы $(ЭО)_3$ и конечным атомом N(4) ТЭТА оказывается равным 1.45 Å, а между конечным атомами C хвоста $(ЭО)_3$ и N молекулы ТЭТА может остаться 2.68 Å, что делает возможным в этом месте вторую стадию топохимической реакции между бывшей ЭО и ТЭТА, причем более вероятно присоединение ТЭТА к крайнему атому C, чем к предпоследнему в «хвосте» $(ЭО)_3$.

В результате топохимической реакции между разными молекулами $(ЭО)_3$ образуются цепочки O—CH_2—CHOH—CH_2—NH—(CH_2—CH_2—NH)$_3$—CH_2—CHOH—CH_2—O. Конформация такого «моста» между двумя молекулами ЭО, изображенная на рис. 7б, характеризуется тетраэдрическими валентными углами и торсионными углами 180° и 60°, так как она «вырезана» из структуры алмаза. С учетом длин связей C—C 1.54, C—O 1.43 и C—N 1.47 Å расчетное расстояние между атомами O в такой конформации равно 18.33 Å, что всего на 1% меньше расстояния 18.53 Å между эфирными атомами ЭО, расположенными строго над атомами O(1) и O(3) ПС, определенного из модели ПС.

Для того, чтобы молекула ТЭТА, иммобилизованная молекулами воды ПС как на рис. 7а, могла связать две молекулы ЭО монослоя, расстояние между эфирными атомами O хвостов, связываемых через ТЭТА, не должно превышать 18.53 Å. Это выполнимо для молекул ЭО, иммобилизованных водородными связями на соседних рядах молекул воды ПС (как на рис. 6б) или через один ряд (как на рис. 6е). Таким образом, образование регулярной полимерной сетки $(ЭО)_3$ с ТЭТА на ПС воды происходит в фазах со значениями γ от 102.90 до 205.80 Å^2/мол (с максимальным отношением ТЭТА:$(ЭО)_3$ = 3:4 и 3:2 соответственно), включая также промежуточные

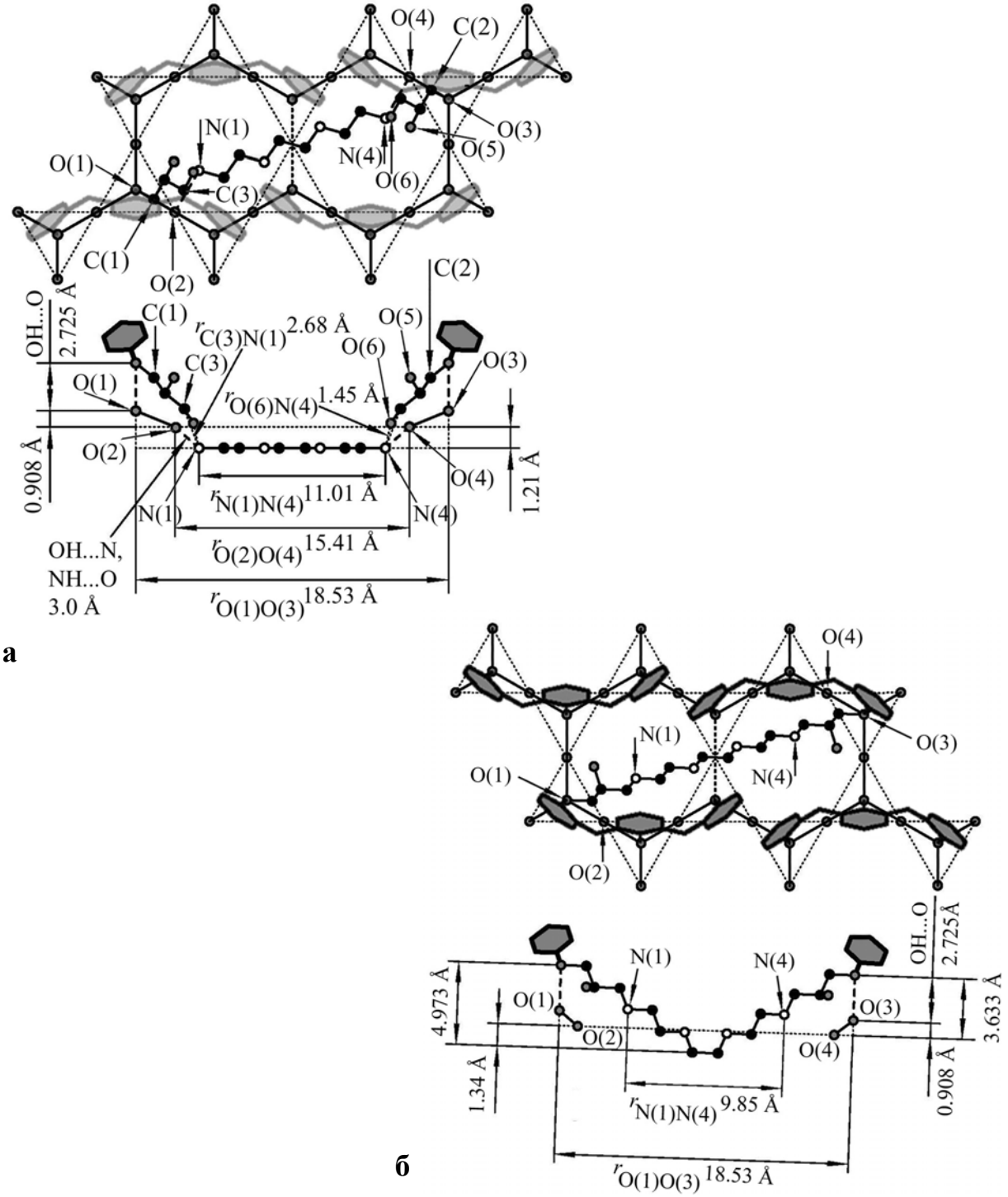
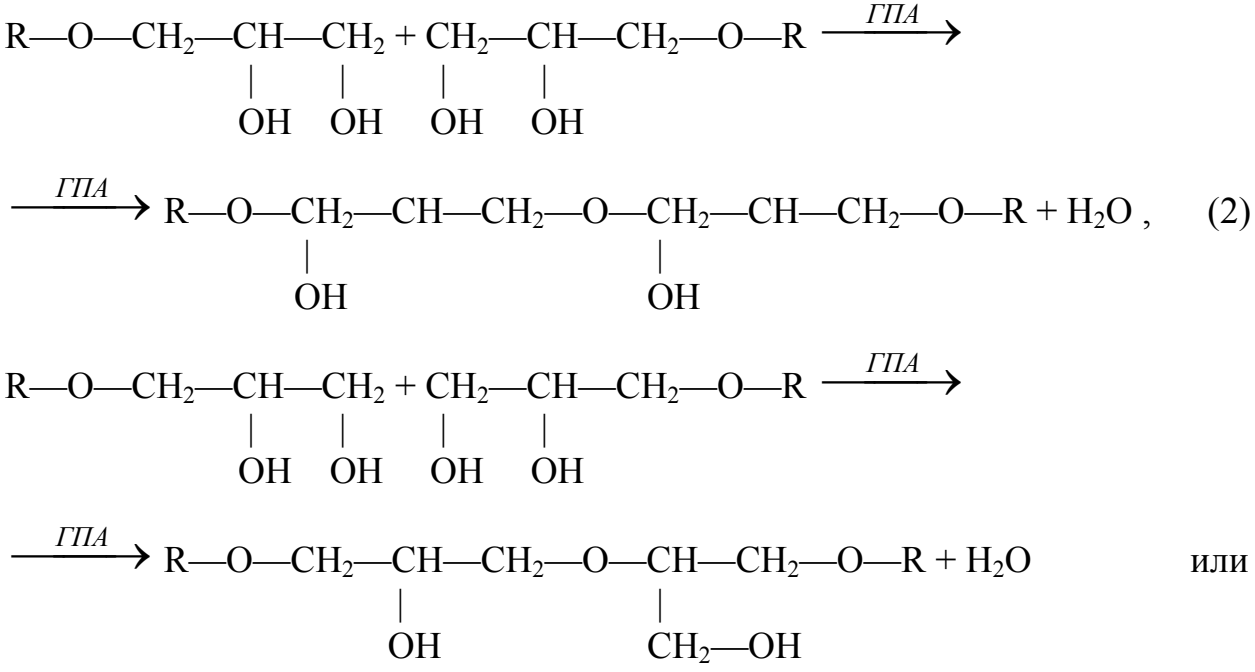


Рис. 7. Сшивка двух молекул $(ЭО)_3$ молекулой ТЭТА: иммобилизация $(ЭО)_3$ (с раскрытым эфирным циклом) над и ТЭТА под ПС воды (а); конформация мостика из молекулы ТЭТА и прореагировавших с ней «хвостов» молекул ЭО, раскрывших эфирные циклы, при расстоянии между эфирными атомами О около ароматических циклов 18.53 Å, соответствующем площадям на $(ЭО)_3$ 102.90 и 205.80 $Å^2$ (б). На рис. а, б верхняя панель — вид сверху, нижняя панель — вид сбоку. На верхней панели рис. б вид на конформацию мостика соответствует направлению $\{1\bar{1}0\}$, а на нижней — направлению $\{11\bar{2}\}$ в кристалле алмаза, то есть перпендикулярно центральному звену С—С мостика, лежащему вдоль направления {111} в решетке алмаза.

значения γ, например, 137.20, 154.35, 171.50 Å^2/мол (рис. 6в–д соответственно). Возникновение частично прерывающейся сетки $(ЭО)_3$ с ТЭТА возможно и в фазах со значением γ > 205.90 Å^2/мол при связывании рядов, не полностью занятых молекулами ЭО.

Выбранная модификация структуры ПС воды под монослоем ЭО соразмерна с плоскостями (111) двух кубических кристаллических фаз $H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$: а) $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$, пр. гр. $Pn\bar{3}m$, a = 12.15 Å, d_{110} = 17.18 Å (рис. 8а); б) $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, a = 23.27 Å, d_{220} = 16.72 Å (рис. 8б). Разница между этими расстояниями d_{110} и d_{220} и удвоенным периодом ПС воды $2a$ = 17.8 Å составляет, соответственно, 3.5% и 5.8%, а структурные мотивы расположения гетерополианионов (ГПА) ВФК на плоскостях (111) этих фаз совпадают с мотивом гексациклов структуры ПС воды, поэтому ПС может играть роль матрицы, на гексациклах которой будет происходить иммобилизация ГПА ГПА с симметрией $T_d - \bar{4}3m$ может быть ориентирован под гексациклом ПС воды двумя способами вдоль своей полярной тройной оси симметрии (рис. 8в,г). Три атома О в вершинах координационных октаэдров атомов вольфрама ГПА могут быть соединены с молекулами воды гексацикла водородными связями (рис. 8д,е). Донорами протонов в этих связях являются молекулы воды, имеющие всего две водородные связи внутри ПС. На рис. 8ж приведен пример упорядоченной сетки протонов в структуре ПС воды, соответствующей сверхструктуре упорядоченного размещения ГПА ВФК в ПС через один гексацикл по всем трем направлениям рядов гексациклов в структуре ПС воды.

В присутствии в растворе ГПА ВФК происходит раскрытие эпоксидных циклов в хвостах молекул $(ЭО)_3$ по реакции (1). Длина хвостов молекул $(ЭО)_3$, находящихся напротив друг друга над соседними рядами молекул воды ПС (рис. 6б), позволяет им образовать между собой эфирную связь после разрушения эпоксидных циклов под действием отвердителя ГПА ВФК по реакции [13–15]



(2)

или

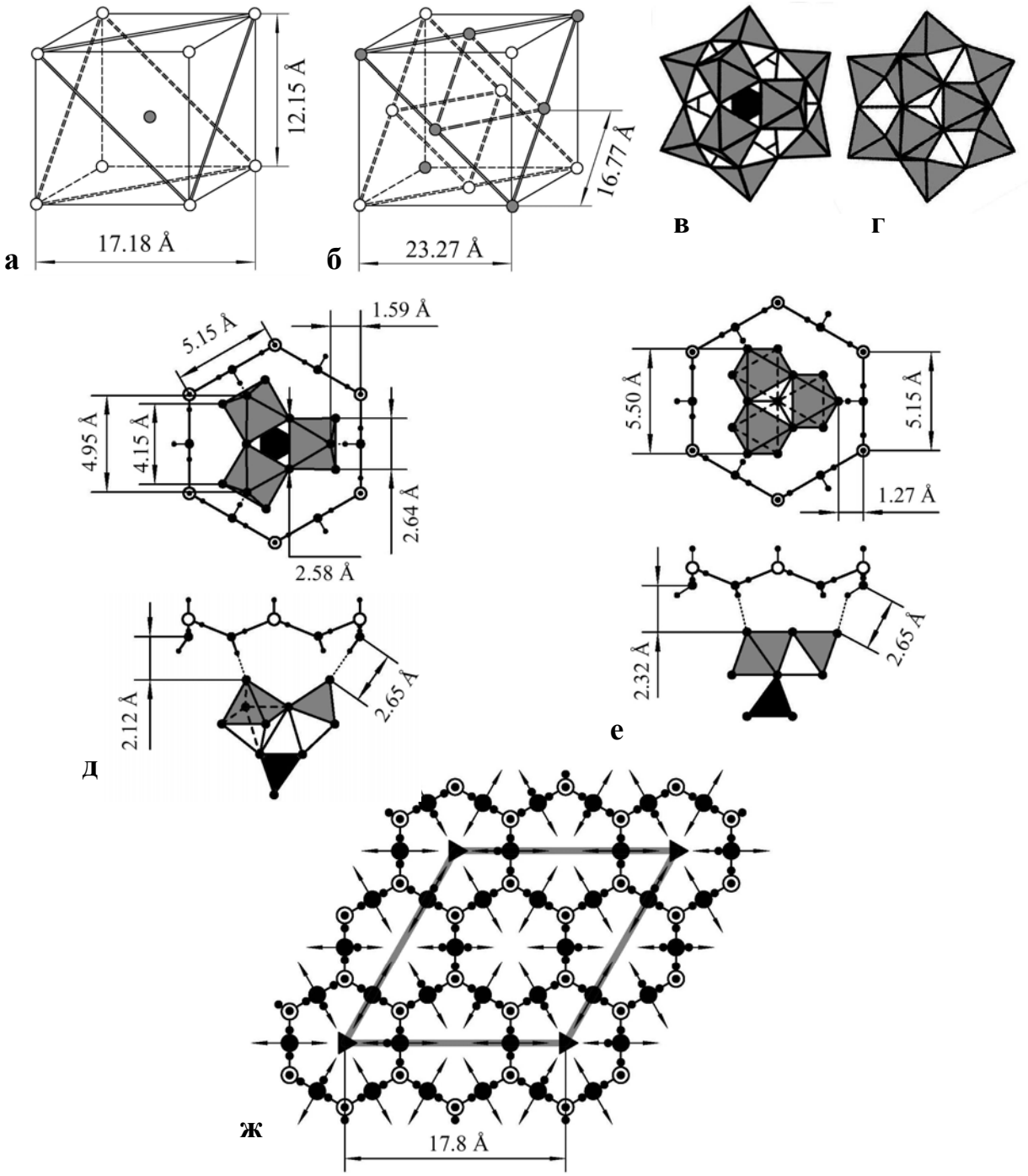
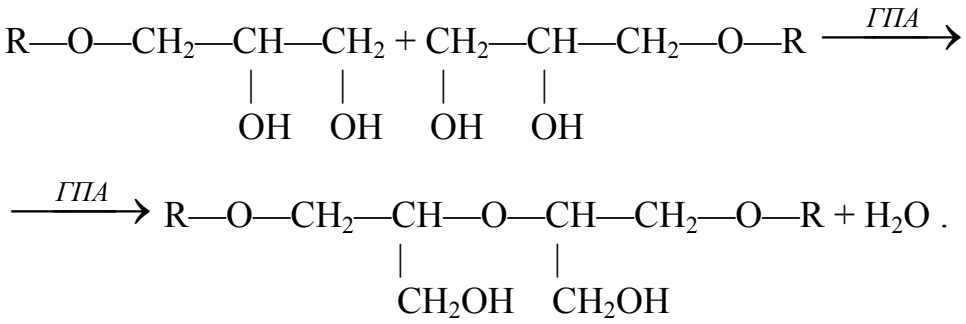


Рис. 8. Положения ГПА ВФК на плоскостях (111) кубических структур кристаллических фаз $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$ (а) и $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$ (б). Две ориентации ГПА ФВК вдоль полярной тройной оси (в, г). Размещение ГПА ВФК в двух ориентациях вдоль тройной оси под соответствующим гексациклом ПС, с молекулами воды которого ГПА образует водородные связи (д, е); показаны только три верхних кислородных октаэдра вокруг атомов W и центральный кислородный тетраэдр атома P; верхняя панель – вид сверху, нижняя панель – вид сбоку. Пример упорядоченной сетки протонов в структуре ПС воды, соответствующей сверхструктуре упорядоченного размещения ГПА ВФК в ПС через один гексацикл, ГПА ФВК располагаются в соответствии с рис. д,е под гексациклами, через которые проходят тройные оси структуры ПС (ж).



(3)

Возможные конформации таких сшитых хвостов, полученных по реакциям (2) и (3), приведены на рис. 9а и 9б соответственно.

При снятии на твердую подложку для дальнейших экспериментальных исследований изучаемые ленгмюровские пленки были ужаты до 70 и 40 Å^2 на молекулу $(ЭО)_3$ [15]. В работе приведены структурные модели таких сжатых монослоев $(ЭО)_3$, ЭО–ТЭТА и ЭО–ВФК.

Таким образом, показана системообразующая роль ПС воды в процессе образования ультратонких пленок в системах ЭО–ТЭТА и ЭО–ВФК на поверхности водной фазы: ПС играет роль матрицы, иммобилизация на которой водородными связями молекул $(ЭО)_3$ над ПС и молекул ТЭТА или ВФК из водной фазы под ПС делает возможными топохимические реакции между ТЭТА и $(ЭО)_3$ или между «хвостами» молекул $(ЭО)_3$ в присутствии ВФК.

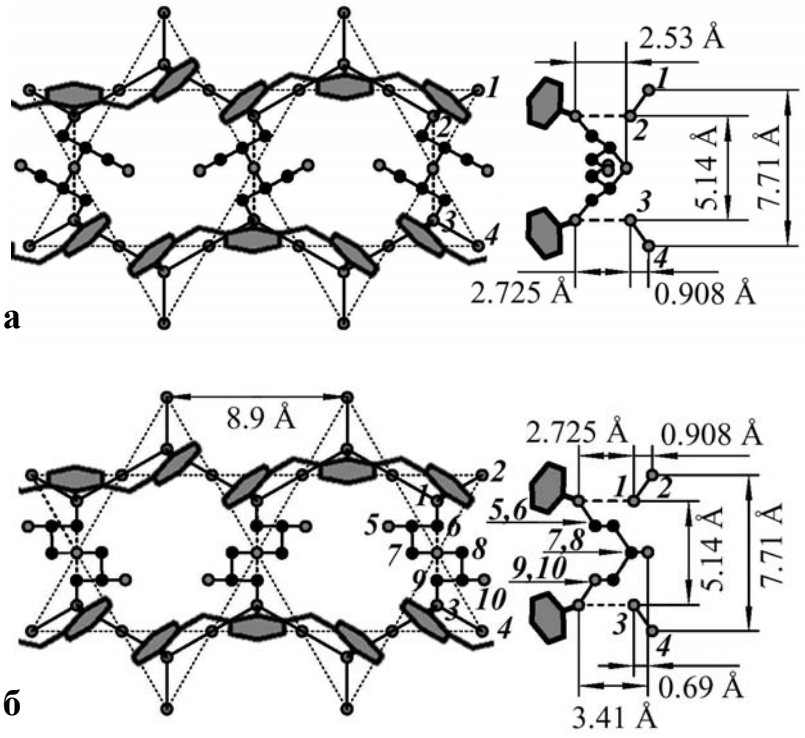


Рис. 9. Конформация сшитых друг с другом «хвостов» молекул ЭО в системе ЭО–ВФК с γ = 102.90 Å^2/$(ЭО)_3$: сшивки типа R—O—CH_2—$CHCH_2OH$—O—$CHCH_2OH$—CH_2—O—R (а) и R—O—CH_2—CHOH—CH_2—O—CH_2—CHOH—CH_2—O—R (б); левые панели – вид сверху; правые панели – вид сбоку (на рис. б — вдоль оси [110] цепи; при этом атомы *6*, *8* и *10* загораживают атомы *5*, *7* и *9* соответственно).

В конце третьей главы рассмотрен модельный кристаллический аппроксимант структуры ПС ртути. Он построен путем размножения по бинарной операции симметрии структуры, связанной со структурой *T*-кластера так же, как ГЦК структура со структурой алмаза, и представляет собой плоский слой из взаимопроникающих икосаэдров. Показано соответствие между его параметрами и экспериментальными значениями параметров ленгмюровских монослоев из молекул углеводородов, лежащих параллельно поверхности ртути.

Четвертая глава диссертации посвящена построению и изучению свойств различных структур связанной воды и структурных переходов в них.

Глава начинается с построения структур связанной воды, соразмерных биологическим тканям и мембранам на примерах мышечной ткани и клатриновой сетки. Мышечная ткань (рис. 10а) состоит из миозиновых и актиновых филаментов. Расстояние между актиновыми филаментами l_{aa} составляет 221÷286 Å, между миозиновыми l_{mm} — 350÷450 Å и между актиновым и миозиновым — $l_{ma} = l_{aa}$; диаметры филаментов равны d_{myosin} ~100 Å и d_{actin} ~50 ÷ 55 Å. Прямые линии, проведенные через промежутки между волокнами, образуют сетку кагомэ. Клатриновая сетка состоит из гексагональных ячеек. Она также имеет гексагональную симметрию и может образовывать замкнутые поверхности при наличии 12 дисклинаций величиной +60°. Длина ее ребра составляет ~190 Å. Одна из наименьших экспериментально наблюдавшихся замкнутых поверхностей, в которые сворачивается клатриновая сетка — полиэдр $5^{12}6^8$ (рис. 10б).

Искомые структуры связанной воды были построены на основе структуры ПС воды (рис. 2а), из которой сначала получали необходимый структурный мотив, удаляя соответствующие фрагменты. Структура, соразмерная сетке кагомэ мышечной ткани (рис. 10в), получается из структуры ПС воды ($a_{ПС}$ = 10.2÷11.36 Å), если во всех трех системах параллельных спиралей 30/11 ПС воды оставить только каждую третью спираль 30/11, а затем всю структуру увеличить в ~11 раз. Другая структура связанной воды (рис. 10г), полученная из структуры ПС, имеет период $3\sqrt{3}a_{ПС}$ (53.0 или 59.0 Å при $a_{ПС} \approx$ 10.2 или 11.36 Å соответственно) и длину ребра шестиугольной ячейки $3a_{ПС}$ (30.6 или 34.08 Å соответственно). Она будет соразмерна клатриновой сетке, если ее увеличить в ~6 раз.

В [2] было показано, что если в каком-либо кластере из тетраэдрических атомов с торсионным углом ≈38° каждый атом заменить *T*-кластером, а каждую связь между атомами заменить фрагментом стержня G_1^3–$p6_322$ длиной в m = 1 или 3 триплета (рис. 10д–к), то получится аналог этого кластера с коэффициентом подобия $M_I^1 \approx 6.01$ или $M_{II}^1 \approx 11.03$ соответственно. Структура ПС воды (рис. 2а) состоит из таких кластеров (триплетов), в которых торсионные углы примерно равны 38°, поэтому соответствующая замена и позволяет получить искомые структуры связанной воды, соразмерные мышечной ткани и клатриновой сетке.

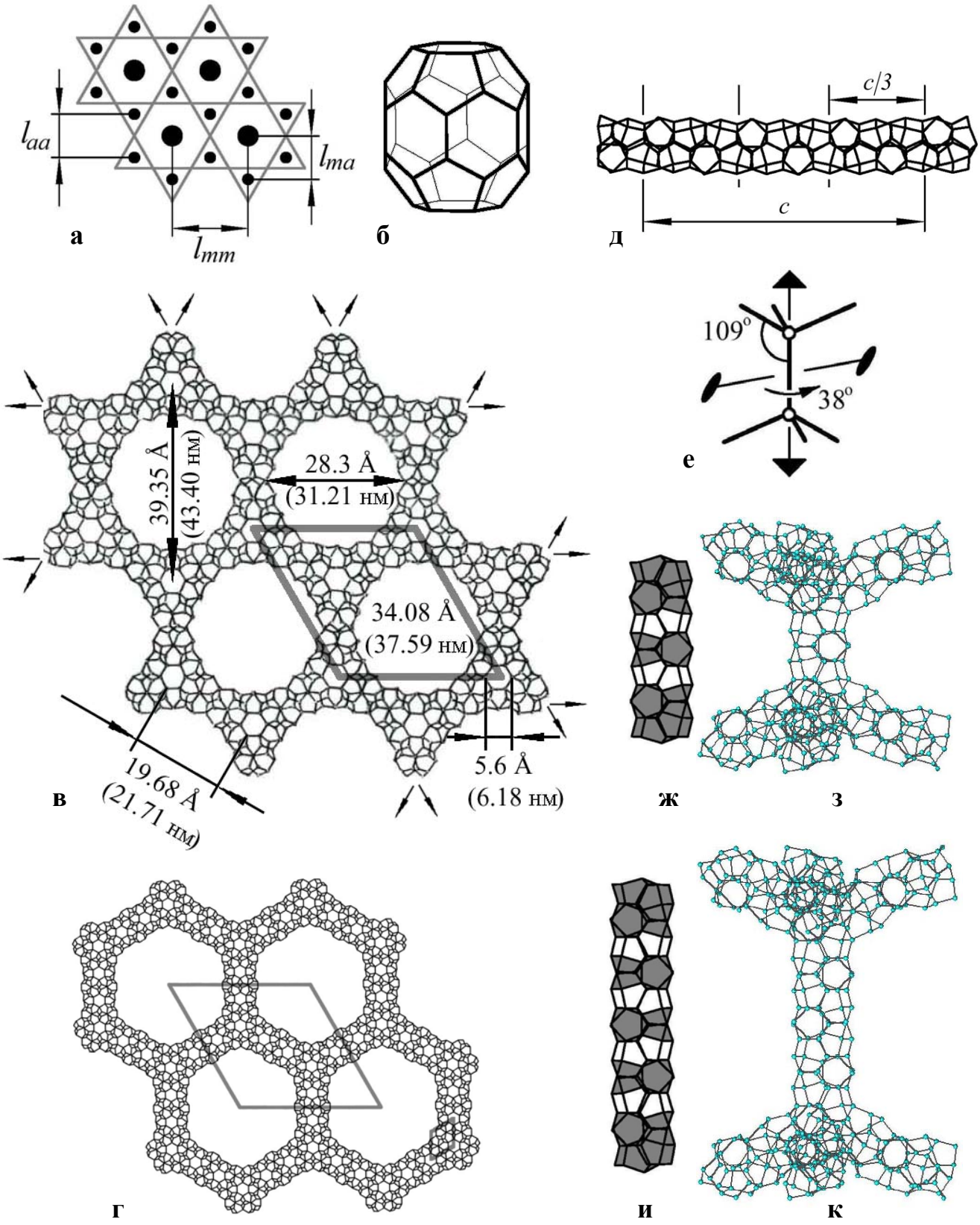


Рис. 10. *а* – Схема среза мышечной ткани. Серыми линиями проведена соответствующая сетка кагомэ. *б* – Полиэдр $5^{12}6^{8}$ – одна из наименьших замкнутых поверхностей, в которые может свернуться клатриновая сетка. *в* – Сетка кагомэ из спиралей 30/11, разреженная в три раза по сравнению с сеткой кагомэ структуры ПС воды. Приведены размеры для исходной структуры (в Å) и подобной ей с коэффициентом M_2 (в нм), соразмерной

Размеры полученной структуры связанной воды, соразмерной мышечной ткани, указаны на рис. 10в. Структура, соразмерная клатриновой сетке, будет иметь период ~318 или 354 Å и длину ребра ячейки ~183 или 204 Å при $a_{ПС} \approx 10.2$ или 11.36 Å соответственно. Оба значения, полученные для разных межатомных потенциалов взаимодействия молекул воды, всего на 5–7% отличаются от длины ребра клатринового полиэдра (~190 Å), так что предложенную структуру связанной воды также можно считать соразмерной клатриновой сетке.

Известно, что мышечная ткань гидратирована. Основным элементом предложенной структуры, соразмерной мышечной ткани, является стержневая структура симметрии G_1^3–$p6_322$ (рис. 10д, 11а,б). Эта структура является напряженной, так как в ней присутствуют связи как сжатые (на оси стержня), так и растянутые (на периферии) по сравнению с равновесным значением. Используя характеристики кристаллического льда Ih, была проведена оценка запасенной упругой энергии в структуре стержня связанной воды G_1^3–$p6_322$ в зависимости от числа образующих его молекул. Модуль упругости льда равен $E_{Ih} = 10^4$ Дж/см^3, плотность льда $\rho_{Ih} = 0.916$ г/см^3. Изменение длины водородной связи, соответствующее относительной деформации $\pm\varepsilon = 5\times10^{-2}$, составляет 2.61 Å ← 2.75 Å → 2.89 Å. В структуре стержня связанной воды присутствуют как сжатые (на оси стержня), так и растянутые (на периферии) водородные связи с длинами внутри этого интервала, а валентные углы также напряжены, так как принимают значения в интервале ~100°–120°. Поэтому для оценки упругой энергии, запасенной всеми водородными связями структуры стержня G_1^3–$p6_322$ связанной воды, принимаем $\varepsilon = 5\times10^{-2}$ и получаем $V = \frac{E\varepsilon^2}{2} = 12.5$ Дж/см^3 или $\frac{12.5 \quad Дж/см^3}{0.916 \quad г/см^3}$ = 13.64 Дж/г. Упругая энергия, запасенная одним молем такой структуры связанной воды, составляет 13.64 × 18 = 245.6 Дж/(моль H_2O).

Возможно кооперативное превращение рассматриваемой стержневой структуры G_1^3–$p6_322$ во фрагмент структуры льда Ih. Его механизм показан на рис. 10. Для такого преобразования необходим разрыв всего шести связей с сохранением остальных двадцати восьми из каждых 34 (рис. 11в). Это преобразование стержня сопровождается его удлинением и раскручиванием (рис. 11г). Направление раскручивания зависит от знака энантиоморфизма

мышечной ткани. *г* – Водная сеточная структура с гексагональными ячейками, полученная из структуры ПС воды. Серыми линиями показаны элементарные ячейки сеточной структуры и исходной структуры ПС воды. Структура, подобная этой с коэффициентом M_1, соразмерна клатриновой сетке. *д* – Стержневая структура симметрии G_1^3–$p6_322$. *е* – Димер с торсионным углом ~38°. *ж*, *и* – Фрагменты стержневой структуры, подстановка которых вместо связи двух атомов с торсионным углом ~38° позволяет получить подобные структуры с коэффициентами подобия M_1 и M_2. *з*, *к* – Соответствующие структуры, подобные димеру на рис. е.

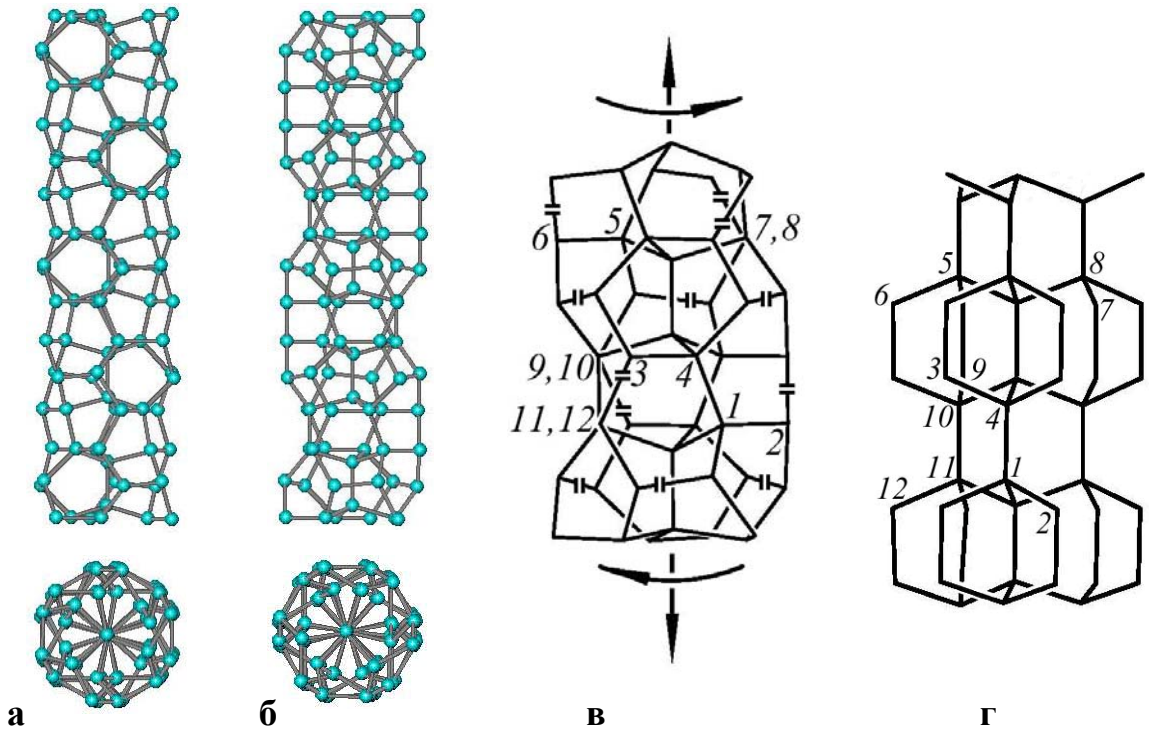


Рис. 11. Кооперативный переход структуры стержня G_1^3—$p6_322$ во фрагмент структуры льда Ih. *а,б* – Стержень: два вида вдоль двух осей второго порядка, повернутых друг относительно друга на 30° (верхние панели) и соответствующий вид вдоль оси 6_3 (нижние панели). *в* – Фрагмент структуры стержня, штрихами отмечены связи, которые необходимо разорвать при переходе в структуру Ih, показаны направления растяжения и раскручивания стержня при этом переходе; некоторые атомы пронумерованы; атомы *8*, *10* и *12* заслоняют атомы *7*, *9* и *11* соответственно. *г* – Получающийся фрагмент структуры льда Ih, сохранена нумерация атомов.

H-модулей, образующих стержень. В полученном фрагменте структуры льда Ih (рис. 11г) велика доля молекул, образующих только две водородные связи с другими молекулами фрагмента (шесть из десяти), поэтому он может легко механически распасться, превратившись в жидкую воду.

Энергоабсорбирующее свойство стержневых структур связанной воды и возможность легкого высвобождения запасенной энергии могут быть востребованы в биологических процессах. Еще А. Сент-Дьердьи обращал внимание на то, что живую материю следует рассматривать как неразделимую систему из воды и органического вещества, причем биологические функции могут фактически заключаться в образовании и нарушении водных структур [20]. В частности, подобные стержни из связанных молекул воды могут участвовать в недиссипативной передаче энергии расщепления АТФ на изменение конформации миозина, запасая энергию при возникновении и выделяя ее при кооперативной перестройке в легко распадающиеся фрагменты льда Ih. Показано, что длина стержневой структуры связанной воды, способной запасти энергию, выделяемую при расщеплении одной молекулы АТФ на АДФ и фосфатную группу, составляет

52.8 Å и сравнима с длиной шага головки миозина вдоль актинового филамента (~10 нм).

Далее показано, что кооперативные переходы возможны не только в одномерно кристаллических (стержневых) структурах связанной воды, но и в объемных кристаллических фазах. Для этого рассмотрены структурные механизмы кооперативных переходов Ih—II и II→Ic между кристаллическими модификациями водного льда.

Известно, что при переходе Ih→II монокристалл Ih может превращаться в монокристалл II несмотря на более чем двадцатипроцентное увеличение плотности; структура льда II состоит из фрагментов, которые можно выделить в структуре Ih, а ориентационная упорядоченность возникает только в фазе II. Также, при этом переходе часто происходит образование закономерно ориентированных друг относительно друга двойников льда II. Перечисленные факты указывают на кооперативный характер перехода между кристаллическими фазами Ih и II. В работе предложен структурный механизм кооперативного перехода Ih→II, объясняющий эти особенности изменения структуры при данном переходе. При этом сохраняются до 5/6 всех водородных связей при согласованной перестройке оставшейся одной шестой части водородных связей.

Лед II, метастабильный при нормальном давлении и низких температурах, при нагревании переходит в метастабильную фазу Ic, а не в стабильный при указанных условиях лед Ih. В случае этого перехода сохраняющимися структурными единицами являются полосы из гексациклов в конформации «кресло», вытянутые вдоль оси *c* льда II и присутствующие также в структуре льда Ic, где они вытянуты вдоль направлений <211> этой структуры. Так как параллельно оси *c* льда II проходят оси симметрии $\bar{3}$, во льду II можно выбрать три системы полос из гексациклов в конформации кресло. В работе предложен структурный механизм перехода II→Ic, при котором сохраняется одна из этих систем полос, причем в этом случае сохраняется до 3/4 всех водородных связей исходного льда II (при согласованной перестройке оставшейся одной четверти связей). Это и делает возможным экспериментально наблюдаемый переход льда II в метастабильную фазу Ic в области стабильности льда Ih. Переход с сохранением полос из разных систем и отсутствие оси третьего порядка вдоль направления <211> структуры Ic приводят к появлению текстуры из нанокристаллов Ic с направлением <211>, параллельным оси *c* структуры исходного монокристалла II.

В завершение четвертой главы приведен пример непосредственного применения метода модульного дизайна для построения из полиэдрических модулей новых модельных структур, возможных в клатратных гидратах.

Пятая глава диссертации посвящена изучению структур локальных упорядоченных областей в аморфных веществах из тетраэдрических атомов и в других веществах двух типов: аморфных элементарных полупроводниках типа (8 – *N*), где *N* — номер группы в Периодической таблице химических

элементов Д.И. Менделеева, а (8 – *N*) — число сильных, ковалентных связей, образуемых атомами элемента, и металлах, принимающих в кристаллическом состоянии структуру какой-либо плотнейшей упаковки.

Наличие в аморфном теле ближнего порядка, то есть сходство ближайшего координационного окружения атома в аморфном теле и в родственном ему по составу кристаллическом веществе, как правило, сомнения не вызывает. Гипотезы же о наличии в аморфном теле областей размеров порядка 1 нм и больше с каким-либо упорядоченным строением возникали неоднократно, но, по образному выражению Гаскелла, всякий раз встречали крещение огнем [21]. В свете концепции модульного строения вещества структуру аморфного тела можно представить не как случайную сетку связей, а как некристаллическую структуру, состоящую из локальных упорядоченных областей из когерентно связанных между собой некристаллических модулей и/или модулей различных кристаллических модификаций рассматриваемого вещества.

Ранее методом модульного дизайна из тетраэдрически координированных атомов, уложенных в некристаллические *K*-модули (рис. 1к), была построена объемная некристаллическая структура, имеющая конечные размеры по двум направлениям (для кремния 1.2–1.6 нм) [16]. Эта структура (рис. 1л), названная ДААС, состоит из уложенных друг на друга седловидных слоев из *K*-модулей. Она может быть реализована как локальная упорядоченная область некристаллического строения в аморфных веществах, таких как, например, алмазоподобный аморфный углерод, кремний, диоксид кремния, водный АЛНП. Известно, что при нагревании все эти аморфные вещества кристаллизуются в структуру именно типа алмаза, несмотря на богатый полиморфизм их кристаллического состояния. В работе предложен структурный механизм послойного перехода ДААС в структуру типа сфалерита, и показано, что для перестройки всей ДААС, состоящей из *n* слоев, число переходов, затрагивающих один слой, является квадратичной функцией *n*, причем могут образовываться также многочисленные двойники по (111) и, соответственно, структура типа вюрцита и политипы.

На рис. 1и показан слой из K_L-модулей, принимающий седловидную форму. В работе приведены и другие геометрические формы, принимаемые слоями из одинаковых *K*-модулей. Построены примеры однослойной доменной структуры из нескольких однослойных ДААС с когерентными границами между ними и показана возможность их кооперативных переходов в структуры типа сфалерита и вюрцита.

В силу особенностей стереохимии простых веществ из элементов V и VI групп и металлов с плотнейшей упаковкой атомов в кристаллическом состоянии, в обоих случаях возможные структуры локальных упорядоченных, но не кристаллических областей могут быть получены соответствующими преобразованиями ДААС. Так, в кристаллических простых веществах атомы As и Sb (V группа) образуют ковалентными связями гофрированные поверхности из гексациклов, а атомы Se и Te (VI группа) связываются ковалентными связями в зигзагообразные винтовые

цепи и, кроме того, атомы Se образуют шести- и восьмичленнные циклы. ДААС содержит все перечисленные структурные элементы (поверхности, цепи и циклы). В работе было показано, что в ДААС возможна такая деформация связей, при которой она разбивается на указанные элементы, построенные короткими ковалентными связями и соединенные друг с другом оставшимися слабыми ван-дер-ваальсовыми связями большей длины. Разбиение структуры ДААС на гофрированные поверхности из гексациклов очевидно, так как именно такие поверхности являются верхними и нижними поверхностями седловидных слоев из *K*-модулей (рис. 1и), из которых и сложена ДААС (рис. 1л). Выделение других элементов показано на рис. 12а–в.

Для аморфного состояния металлов, принимающих в кристаллическом состоянии структуры плотнейших упаковок, была построена структура локальной упорядоченной области (рис. 12е), находящаяся в таком же отношении с ДААС (рис. 12д), как структуры типа сфалерита и вюрцита со структурами плотнейших кубической (она же ГЦК) и простой гексагональной упаковок соответственно. Напомним, что можно получить структуры этих упаковок из структур типа, соответственно, сфалерита и вюрцита путем вычитания всех атомов нечетных координационных сфер какого-либо атома.

В **шестой главе** рассмотрены описанные в литературе различные формы нормального роста природных и синтетических кристаллов алмаза волокнистого и грубопластинчатого строения, образовавшихся в неравновесных условиях. Предложены структурные механизмы экспериментально наблюдаемого волокнистого (в направлениях <111> и <100>) и грубопластинчатого (слоями {110} и {100}) нормального роста кристаллов алмаза на основе неравновесных некристаллических структур из тетраэдрически координированных атомов с характерным торсионным углом около 38°. Тем самым показана возможность реализации этих структур не только в связанной воде с относительно слабыми водородными связями, но и в веществах с ковалентными связями.

Природные и, особенно, синтетические кристаллы алмаза часто растут в сильно неравновесных условиях по механизму нормального (волокнистого или пластинчатого), а не квазиравновесного тангенциального роста. В результате их формы роста отличаются от октаэдрической, они имеют сложную внутреннюю морфологию, а их физические свойства отличаются от свойств кристаллов, выросших по тангенциальному механизму роста. Ранее была описана морфология природных кристаллов алмаза волокнистого строения с направлением волокон вдоль <111> и <100> [22, 23], природных кристаллов алмаза грубопластинчатого строения, образованных пластинами {110} [24], и тонких пленок алмаза, образованных пластинами {100} [25]. Структурные механизмы разновидностей нормального роста кристаллов алмаза до сих пор на атомном уровне не исследовались.

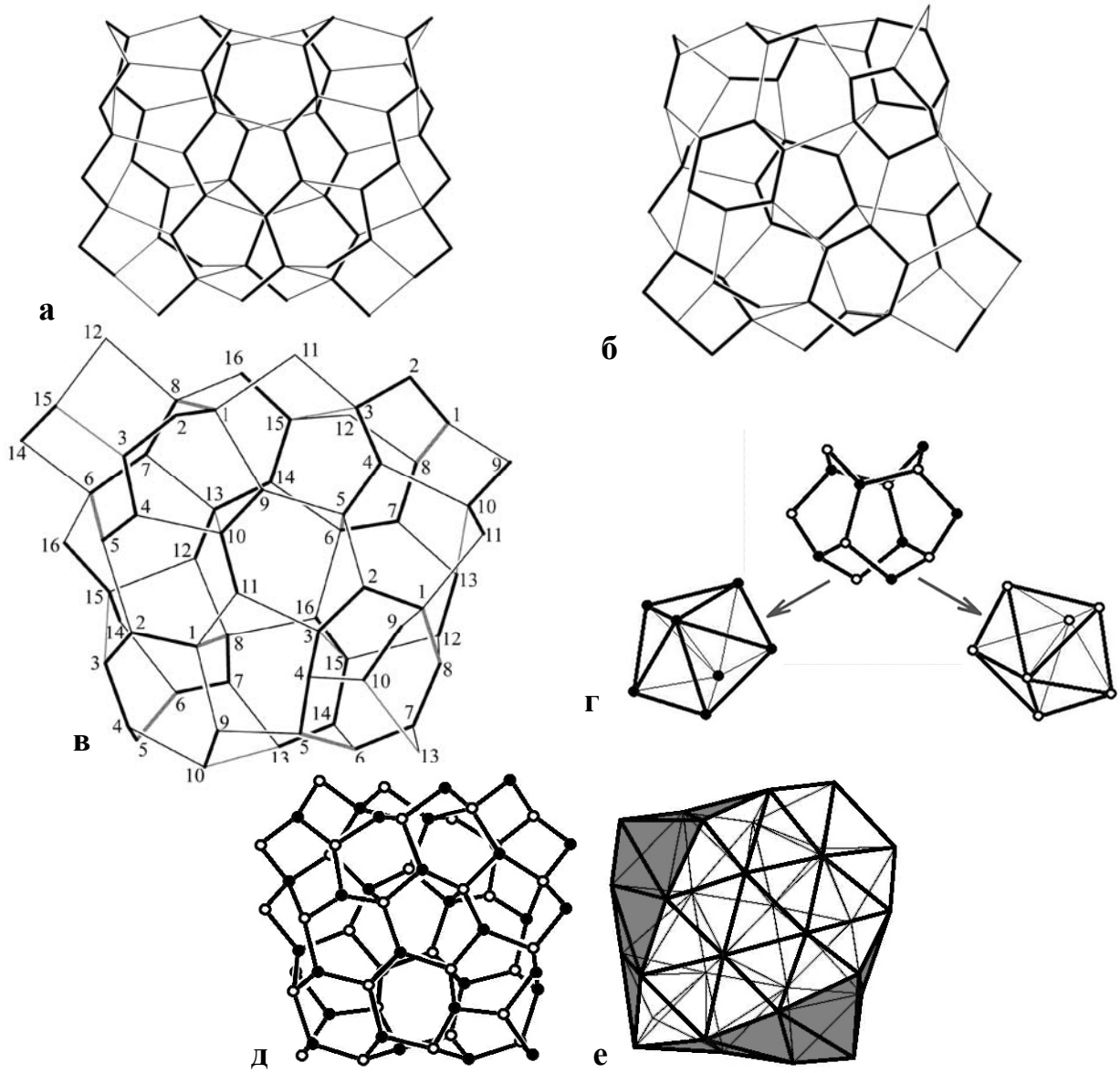


Рис. 12. Структуры локальных упорядоченных областей в аморфных веществах из нететраэдрических атомов, полученные преобразованиями ДААС: преобразования ДААС с сохранением основных структурных инвариантов элементарных полупроводников VI группы: цепей Se_n (а) и колец Se_6 (б) и Se_8 (в); получение двух модулей D_{5h} , состоящих из пяти тетраэдров, методом вычитания половины атомов («черных» или «белых») из структуры K_D-модуля (г); слой из K_L-модулей структуры ДААС (д) и полученный из него методом вычитания «белых» атомов слой из тетраэдров, объединенных в модули D_{5h} , как модель структуры локальной упорядоченной области в аморфном металле со структурой плотнейшей упаковки в кристаллическом состоянии (е).

В настоящей работе сохраняется предположение о геликоидальном механизме волокнистого роста кристаллов алмаза, но считается, что в основе этого механизма лежат неравновесные некристаллические структуры из атомов с тетраэдрической координацией связей, образование которых в неравновесных условиях вполне вероятно. К таким структурам относятся

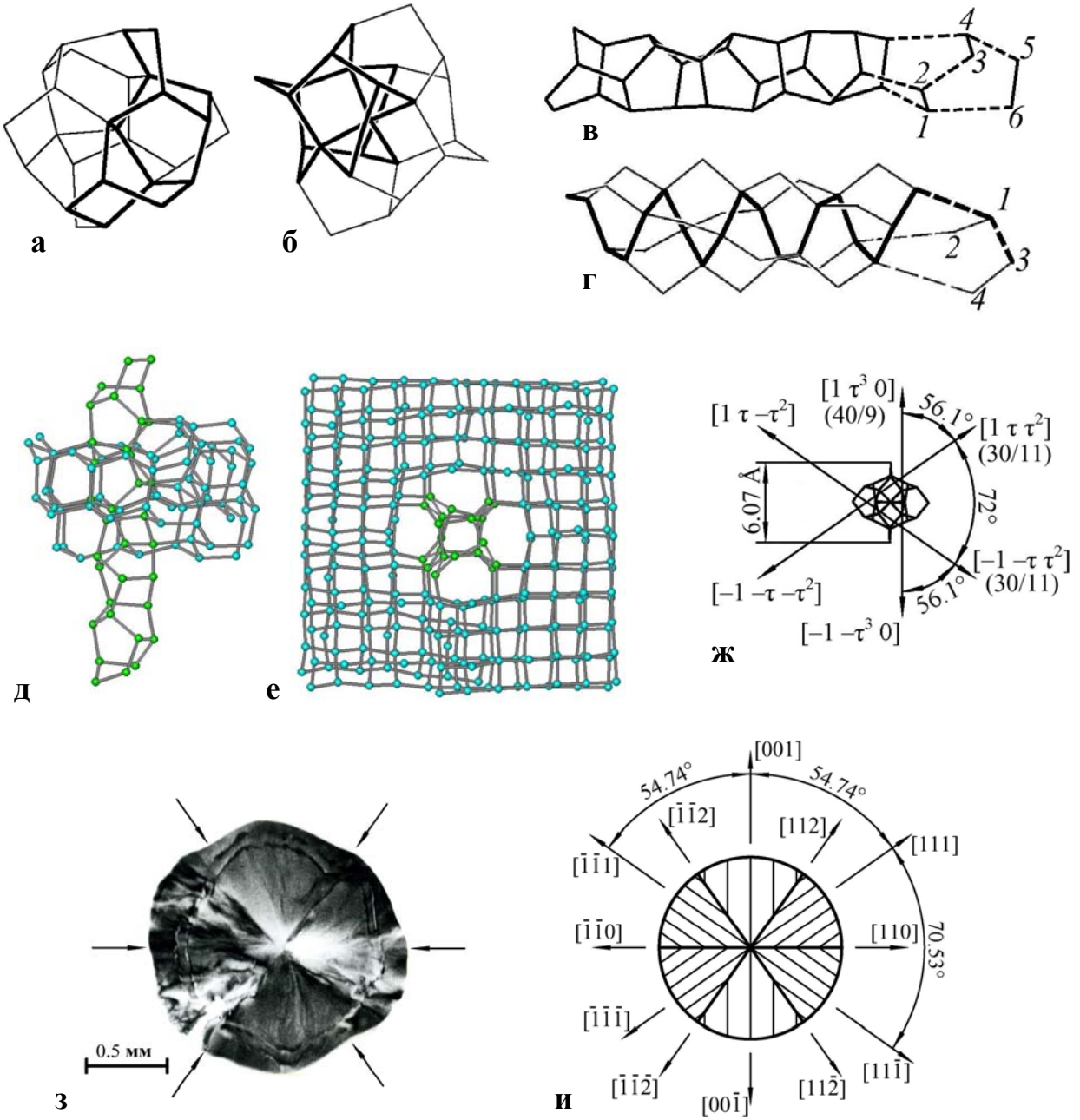


Рис. 13. Волокнистый рост кристаллов алмаза на основе спиралей 30/11 и 40/9. Выделение в *T*-кластере одной из составляющих его двенадцати спиралей 30/11 (а) или шести спиралей 40/9 (б). Быстрый рост спиралей 30/11 (в) и 40/9 (г) за счет последовательного присоединения пар атомов *1—2*, *3—4* и т.д. к неисчезающим выступам на их концах, пунктиром показаны образующиеся при этом новые связи с присоединяемыми атомами, на рис. г жирными линиями выделена центральная часть спирали 40/9. Геликоиды структуры алмаза: с осью в виде спирали 30/11, параллельной направлению <111> структуры, вид перпендикулярно оси (д); и с осью в виде спирали 40/9, параллельной направлению <001> структуры, вид вдоль оси (е). Оси двух спиралей 30/11 и одной спирали 40/9, растущих из одного *T*-кластера примерно в одной плоскости (ж), указаны вид спиралей и направление их осей в координатах *T*-кластера. Рентгеновская секционная топограмма (з) и схема (и) сечения {110} сферокристалла алмаза [22].

T-кластер (рис. 1е) и составляющие его спирали 30/11 и 40/9 (рис. 13а,б). В *T*-кластере можно выделить 12 спиралей 30/11 и 6 спиралей 40/9 [2, 3]. Если координатные оси направить вдоль двойных осей *T*-кластера, то оси выделяемых в нем спиралей 30/11 и 40/9 будут параллельны направлениям $<\pm 1\ \pm\tau\ \pm\tau^2>$ и $<0\ \pm 1\ \tau^3>$ соответственно, где $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ — параметр золотого сечения [3]. Спирали 30/11 и 40/9 могут быстро расти в длину путем прибавления пар атомов —C—C— к неисчезаюшим выступам на их концах (рис. 13в,г) и обрастать с боковой поверхности кристаллической «шубой» в виде геликоидов с осями вдоль направлений <111> и <100> соответственно (рис. 13д,е).

В рамках предложенного структурного механизма волокнистого роста кристаллов алмаза зародышами волокон в направлениях <111> и <100> являются *T*-кластеры и растущие из них спирали 30/11 и 40/9 соответственно, образующиеся в неравновесных условиях. Затем эти спирали обрастают кристаллической шубой, в результате чего получаются геликоиды с соответствующими незарастающими поверхностями. Дальнейшее развитие волокон может идти или путем обрастания продолжающих расти спиралей 30/11 и 40/9, или путем геликоидального роста за счет незарастающих поверхностей уже образованных геликоидов. При этом во втором случае уже не очень важно, какими именно будут структуры осей геликоидов.

Можно подобрать такие две спирали 30/11 и одну 40/9, исходящие из одного *T*-кластера, что углы между их осями будут приблизительно равны углам между направлениями волокон во всех соседних секторах роста одного сечения {110} сферокристалла алмаза (рис. 13ж–и). (Сферокристаллы алмаза — выделенный в [22] тип природных волокнистых монокристаллов алмаза, состоящих из октаэдрических и кубических секторов роста, в которых волокна направлены вдоль соответствующих направлений <111> и <100>.) Таким образом, один *T*-кластер может служить источником роста волокон в соседних секторах роста сферокристалла алмаза.

Спирали 30/11 могут лежать также в основе нормального роста кристаллов алмаза пластинами {110}. Известны природные кристаллы алмаза, состоящие из слоев {110}, сгруппированных в соответствии с рис. 14а [24]. Также ранее в ИФХ АН СССР (в настоящее время ИФХЭ РАН) методом химического осаждения из газовой фазы были получены скелетные кристаллы алмаза, состоящие из пластин {110}, сгруппированных, как показано на рис. 14б.

В *T*-кластере можно выделить по четыре тройки спиралей, в каждой из которых углы между осями любых двух спиралей одинаковы и равны 36°, 90°, 108° или 120° [2, 3]. Спираль 30/11 имеет период a_{30} в 30 повторяющихся единиц (двух атомов углерода) и два псевдопериода a_{19} и a_{11}. Поэтому от одной спирали 30/11 под углом 108° (примерно равном углу $\arccos(-1/3) \approx 109.47°$ между направлениями <111> кристаллов с кубической симметрией) могут отрастать параллельные и, следовательно, лежащие в одной плоскости боковые спирали 30/11 (рис. 14в). Пластина {110} может получиться в результате их обрастания общей кристаллической шубой (рис. 14г).

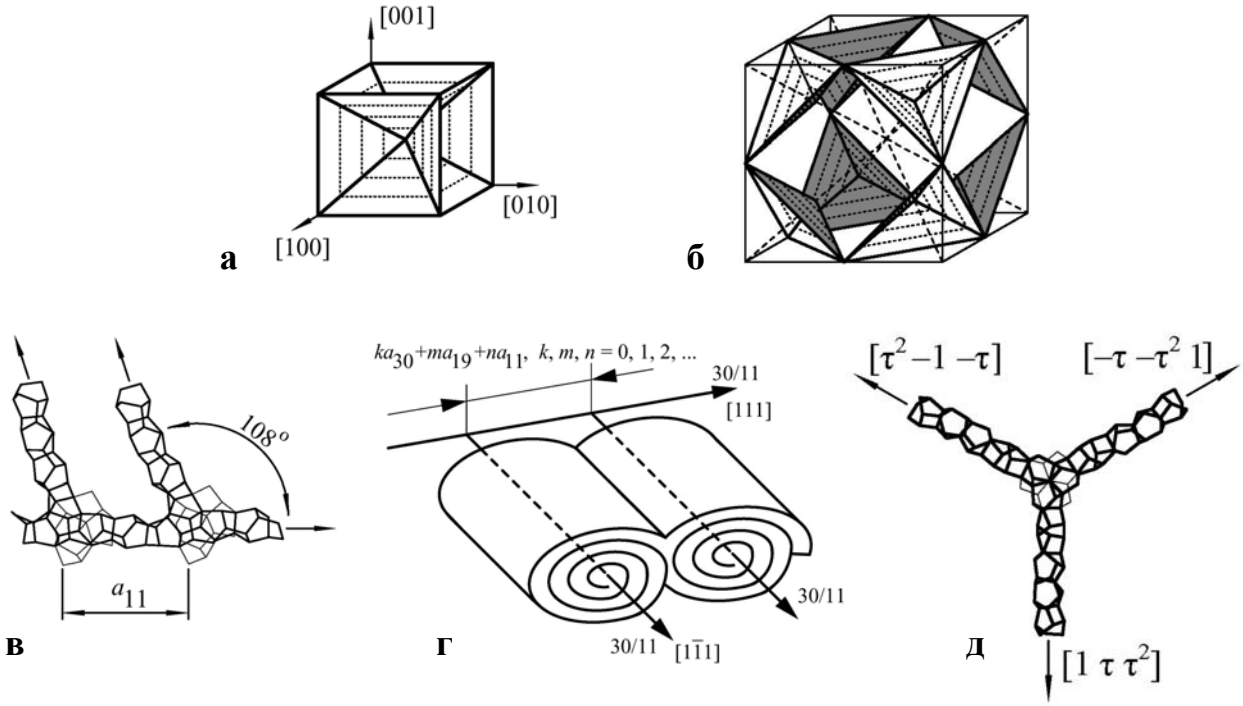


Рис. 14. Нормальный рост кристаллов алмаза слоями {110}. Схема взаимного расположения пластин {110} в природных кристаллах, исследовавшихся в [24] (а). Схема другого возможного взаимного расположения пластин {110} в кристаллах алмаза (б). Параллельные боковые спирали 30/11, отрастающие от основной спирали 30/11 под углом 108° на расстоянии псевдопериода a_{11} друг от друга (в) и схема образования пластин {110} на основе таких спиралей (г). Три спирали 30/11, растущие из одного *T*-кластера под углами 108° друг ко другу; указаны возможные направления их осей в координатах *T*-кластера (д).

Зарастание октаэдрических секторов в кристалле, изображенном схематически на рис. 14б, пластинами {110} трех различных ориентаций, связанных тройной осью симметрии, может происходить путем ветвления спиралей, выросших из одного *T*-кластера под углом 108° друг ко другу, по трем направлениям в трех плоскостях (рис. 14д).

Для образования пластин {100} кристаллов алмаза предложена аналогичная модель, которая основана на спиралях 40/9, исходящих из одного *T*-кластера под углом ~80° друг ко другу и обрастающих общей кристаллической шубой. Пластинчатый нормальный рост кристаллов алмаза слоями <100> наблюдался в тонких пленках алмаза, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы [25]. Однако в [26, 27] было показано, что кажущееся пластинчатое строение этих кристаллитов связано с увеличением их толщины при росте в высоту вдоль <001>.

Завершается шестая глава описанием морфологии кристаллов алмаза, образующихся при получении композита из микрокристаллов алмаза в матрице Co_3C путем жидкофазного синтеза под высоким давлением из расплава кобальта и четырехвалентного углерода при быстром охлаждении расплава. В этом случае наблюдаются как скелетные, так и объемные формы микрокристаллов алмаза. Установлено, что грани алмаза {100} соразмерны

граням (010) и {101} карбида Co_3C, а положения всех атомов углерода на гранях {010} и {101} Co_3C практически соответствуют положениям половины атомов С на гранях алмаза {100}. Также грани алмаза {110} соразмерны граням (001) Co_3C. Для перечисленных случаев приведены ориентационные соотношения. Наблюдаемые на шлифе следы от пластин, образующих скелетные кристаллы алмаза, могут соответствовать совокупности пластин как {100}, так и {110}. Вместе с тем, более вероятно образование граней алмаза {100}. Высказано предположение, что в полученном композите скелетные формы алмаза состоят из пластин {100}, причем возможно образование прослоек из пластин {010} и {101} Co_3C между пластинами {100} алмаза с определенной взаимной ориентацией между ними.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Модульный дизайн является эффективным методом изучения структур веществ апериодического и периодического строения, состоящих из тетраэдрически координированных атомов, и структурных механизмов процессов, протекающих в них, независимо от природы химических связей между атомами (ковалентных или направленных водородных), что подтверждается большим количеством решенных этим методом в данной работе задач.

2. Предложенные модели структур поверхностного слоя воды на границе с газовой фазой и под ленгмюровскими монослоями различной концентрации позволяют объяснить известные экспериментальные факты (проницаемость для молекул газов воздуха, высокую электропроводность тонких пленок воды, возможность образования двойного электрического слоя, отсутствие перехода в лед Ih в тонких пленках воды при замерзании). Ленгмюровские изотермы сжатия отражают переходы не только в самом ленгмюровском монослое, но и в поверхностном слое водной субфазы под ним, молекулы воды которого связаны водородными связями с молекулами ленгмюровского монослоя. Рассчитанные из предложенных моделей структур ПС площади на молекулу ПАВ согласуются со значениями площади на молекулу ПАВ в точках перегиба на изотерме сжатия ленгмюровского монослоя из молекул жирных кислот.

3. Структура поверхностного слоя воды играет существенную роль в структурных механизмах процессов, протекающих на поверхности воды, что показано на примере изученных структурных механизмов процесса кристаллизации сульфидов металлов на поверхности ленгмюровского монослоя, обращенной в газовую фазу, и процесса образования ультратонких сеток из молекул ленгмюровского монослоя на поверхности водной субфазы и молекул отвердителя, поступающих в монослой из водной субфазы.

4. Построенная модельная структура ПС ртути на границе с газовой фазой соответствует экспериментальным значениям расстояний между

атомами в жидкой и кристаллической ртути и экспериментальному значению площади на мономер молекулы алифатического углеводорода, расположенной вдоль поверхности ртути в находящемся на этой поверхности ленгмюровском монослое.

5. Из тех же кластеров, из которых состоят структуры связанной воды, соразмерные конформациям биомолекул и параметрам биокристаллов, можно построить водные структуры, соразмерные биологическим тканям и мембранам, что и было сделано для мышечной ткани и клатриновой сетки. Это подтверждает идею о системообразующей роли воды в самоорганизации биологических систем.

6. Напряженные структуры связанной воды играют существенную роль в запасании упругой энергии, а ее высвобождение в ходе биологических процессов может осуществляться путем кооперативного перехода этих структур в ненапряженные фрагменты структур льда Ih с их последующим распадом. Так, длина рассмотренной в работе напряженной стержневой структуры, в которой запасена упругая энергия, равная энергии распада одной молекулы АТФ на АДФ и фосфатную группу, сопоставима с размером головки миозина и длиной ее шага вдоль актинового волокна; высвобождение этой энергии может происходить через кооперативный переход этой стержневой структуры (с разрывом шести из каждых ее 34 водородных связей) во фрагмент структуры льда Ih и его последующий распад.

7. Между кристаллическими фазами водных льдов возможны кооперативные переходы с перестройкой небольшой доли водородных связей. Показаны структурные механизмы (на атомном уровне) таких переходов между льдами Ih и II (сохраняется до 5/6 водородных связей) и между льдами II и Ic (сохраняется до 3/4 водородных связей).

8. Построенный в настоящей работе структурный механизм перехода предложенной ранее модельной структуры области локального некристаллического порядка в аморфном веществе из тетраэдрически координированных атомов (ДААС) в структуру типа сфалерита, вюрцита или их политипов хорошо описывает экспериментально наблюдаемые свойства подобного перехода в аморфном кремнии, аморфном льду низкой плотности и аморфном кремнеземе.

9. Путем обобщения этой предложенной ранее модельной структуры области локального некристаллического порядка в аморфном веществе из тетраэдрически координированных атомов (ДААС) построены модельные структуры областей локального некристаллического порядка в аморфных элементарных полупроводниках типа (8–*N*) из элементов V и VI групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и в аморфных металлах, имеющих в кристаллическом состоянии структуру какой-либо плотнейшей упаковки.

10. Предложены структурные механизмы нормального роста кристаллов алмаза волокнистого (с направлениями волокон <111> и <100>) и пластинчатого (слоями {110} и {100}) строения на основе

некристаллических спиральных структур из тетраэдрических атомов. Предложенный структурный механизм волокнистого нормального роста согласуется с экспериментальными данными по углам между направлениями волокон на сечениях {110} кристаллов алмаза.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Mackay A.L. Generalized crystallography // Comp. and Math. with Appl. 1986. V. 128. Nos. 1/2. PP. 21–37.

[2] Бульенков Н.А. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. СС. 181–243.

[3] Bulienkov N.A. Three Possible Branches of Determinate Modular Generalization of Crystallography // Fields Institute Monographs. Vol. 10. Quasicrystals and Discrete Geometry. J. Patera, Editor. American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1998. PP. 67–134.

[4] Бульенков Н.А. Роль модульного дизайна в изучении процессов системной самоорганизации в биосистемах // Биофизика. 2005. Т. 50. № 5. СС. 934–958.

[5] Бульенков Н.А. Системно-структурное модульное обобщение кристаллографии связанной воды для изучения механизмов процессов в биосистемах на атомно-молекулярном уровне // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. СС. 729–746.

[6] Yang J., Meldrum F.C., Fendler J.H. Epitaxial growth of size-quantized cadmium sulfide crystals under arachidic acid monolayers // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. No. 15. PP. 5500–5504.

[7] Ракова Е.В., Степина Н.Д., Клечковская В.В., Панова Т.В., Самойленко И.И., Жигалина О.М., Фейгин Л.А. Структурное исследование нанокристаллов CdS, выращенных под ленгмюровским монослоем бегената кадмия // Изв. РАН, Сер. физ. 2001. Т. 65. № 9. СС. 1268–1271.

[8] Rakova E.V., Klechkovskaya V.V., Stepina N.D., Feigin L.A. Epitaxy of CdS and PbS on Langmuir layers // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. Suppl. 1. P. S177–S182.

[9] Ракова Е.В., Степина Н.Д., Артемов В.В., Жигалина В.Г., Клечковская В.В. Формирование наночастиц ZnS под ленгмюровским монослоем арахидата цинка // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2007. № 12. СС. 57–61.

[10] Арсланов В.В., Шейнина Л.С., Булгакова Р.А., Беломестных А.В. Двумерные органические сетки. Химические и структурные превращения эпоксидных олигомеров в организованных монослоях на

поверхности раздела воздух/вода // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56. № 5. СС. 611–618.

[11] Arslanov V.V., Sheinina L.S., Bulgakova R.A., Belomestnykh A.V. Enhanced reactivity of the epoxy oligomers in organized monolayers at the air–water interface // Langmuir. 1995. V. 11. No. 10. PP. 3953–3958.

[12] Арсланов В.В., Шейнина Л.С., Булгакова Р.А., Беломестных А.В. Двумерные органические сетки. Топохимические превращения в монослоях эпоксидного олигомера на поверхности водных растворов аминного отвердителя // Коллоидный журнал. 1995. Т. 57. № 1. СС. 5–10.

[13] Арсланов В.В., Шейнина Л.С., Булгакова Р.А. Формирование двумерных сеток из олигоэпоксида в монослоях Ленгмюра на поверхности водных растворов гетерополикислоты // Коллоидный журнал. 1997. Т. 59. № 4. СС. 444–451.

[14] Arslanov V.V., Sheinina L.S., Bulgakova R.A. Self-immobilization of reactive molecules and nanoparticles in two-dimensional organic networks // Thin Solid Films. 1999. V. 346. PP. 238–243.

[15] Арсланов В.В., Шейнина Л.С., Калинина М.А. В сб. Современные проблемы физической химии. М.: ИФХЭ РАН и Издат. Дом «ГРАНИЦА», 2005. СС. 94–118.

[16] Бульенков Н.А. Модель диспирационной алмазоподобной аморфной структуры (ДААС) и значение возможности образования микровключений ДААС в бездислокационном кремнии // Докл. Акад. наук СССР. 1985. Т. 284. № 6. СС. 1392–1396.

[17] Matsuoto M., Saito S., Ohmine I. Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing // Nature. 2002. V. 416. PP. 409–413.

[18] Haji-Akbari A., Debenedetti P.G. Perspective: Surface freezing in water: A nexus of experiments and simulations // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. Paper 060901.

[19] Kaganer V.M., Möhwald H., Dutta P. Structure and phase transitions in Langmuir monolayers // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. No. 3. PP. 779–819.

[20] Сент-Дьердьи А. Биоэнергетика. М.: ГИЗ физ.-мат. литературы, 1960. 156 с.

[21] Gaskell P.H. Local and medium-range structures in amorphous alloys // J. Non-Crystal. Solids. 1985. V. 75. PP. 329–346.

[22] Орлов Ю.Л., Бульенков Н.А., Мартовицкий В.П. Сферокристаллы алмаза — новый тип природных монокристаллов, имеющих волокнистое строение // Докл. Акад. наук СССР. 1980. Т. 252. № 3. СС. 703–707.

[23] Мартовицкий В.П., Бульенков Н.А., Солодова Ю.П. Особенности внутреннего строения кристаллоподобных балласов // Изв. Акад. наук СССР, Сер. геологич. 1985. № 6. СС. 71–77.

[24] Orlov Yu.L., Bulienkov N.A., Martovitsky V.P. A Study of the Internal Structure of Variety III Diamonds by X-Ray Section Topography // Phys. Chem. Minerals. 1982. V. 8. No. 3. PP. 105–111.

[25] Спицын Б.В., Белянин А.Ф., Бульенков Н.А., Ривилис В.М. Строение и механическая обработка слоев алмаза, выращенных из газовой фазы // Техника средств связи, сер. ТПО. 1987. Вып. 1. СС. 61–70.

[26] Obraztsov A.N., Kopylov P.G., Chuvilin A.L., Savenko N.V. Production of single crystal diamond needles by a combination of CVD growth and thermal oxidation // Diamond & Related Materials. 2009. V. 18. PP. 1289–1293.

[27] Zolotukhin A.A., Dolganov M.A., Alekseev A.M., Obraztsov A.N. Single-crystal diamond microneedles shaped at growth stage // Diamond & Related Materials. 2014. V. 42. PP. 15–20.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах, включенных в базы данных Scopus, WoS и РИНЦ

1. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Аверкиев А.А. Моделирование динамики льдов II и IX // Ж. структ. хим. 2001. Т. 42. № 1. СС. 10–20.

2. Желиговская Е.А. Сравнительная динамика молекул воды в кристаллах протоноупорядоченного льда IX и его протононеупорядоченного аналога льда III // Ж. структ. хим. 2003. Т. 44. № 5. СС. 897–905.

3. Желиговская Е.А. Построение газогидратного каркаса из полиэдров Аллена, не представимого в виде чередующихся плоских полиэдрических слоёв двух видов // Ж. структ. хим. 2004. Т. 45. № 6. СС. 1034–1037.

4. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. Моделирование методом молекулярной динамики метастабильных льдов IV и XII // Ж. структ. хим. 2005. Т. 46. № 2. СС. 284–292.

5. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. Кристаллические водные льды // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. СС. 64–85.

6. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. Функциональная модульная динамическая модель поверхностного слоя воды // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 10. СС. 1784–1805.

7. Желиговская Е.А. Изучение кристаллических водных льдов методом молекулярной динамики // Ж. структ. хим. 2008. Т. 49. № 3. СС. 476–489.

8. Желиговская Е.А., Бульенков Н.А. Модульный дизайн локально упорядоченных тетраэдрических структур Si, SiO_2 и H_2O. I. Изучение возможности кооперативной локальной кристаллизации в их аморфной матрице // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. СС. 1126–1137.

9. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А., Клечковская В.В., Ивакин Г.И. Роль поверхностного слоя водной субфазы в механизме самоорганизации текстур сульфидов металлов под ленгмюровским монослоем // Кристаллография. 2011. Т. 56. №. 3. СС. 555–564.

10. Желиговская Е.А., Бульенков Н.А. Модульный дизайн локально упорядоченных тетраэдрических структур. II. Их обобщение для аморфных элементарных полупроводников (8 – *N*) и металлических стекол // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 6. СС. 859–867.

11. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. Модульный дизайн локально упорядоченных тетраэдрических структур. III. Структурный механизм неравновесного волокнистого и грубослоистого нормального роста кристаллов алмаза // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. СС. 467–476.

12. Желиговская Е.А. Структурные механизмы переходов Ih—II и II→Ic между кристаллическими фазами водного льда // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. СС. 779–785.

13. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А., Блаут-Блачев А.Н. Природные и синтетические кристаллы алмаза волокнистого и грубопластинчатого строения и структурный механизм их нормального роста // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 7–8. СС. 4–12.

14. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А., Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Ушакова И.Н., Екимов Е.А. Неравновесный рост алмаза при высокотемпературном синтезе композита из смеси порошков кобальта и фуллерена под высоким давлением // Металлы. 2018. № 1. СС. 41–47.

Научные статьи, опубликованные в журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS

15. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A., Averkiev A.A., Natkaniec I., Smirnov L.S., Bobrowicz-Sarga L., and Bragin S.I. Dynamics of hydrogen-bonded water networks under high pressure: neutron scattering and computer simulation // High Pressure Research. 2000. V. 17. Nos. 3–6. PP. 273–280.

16. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A. Dynamics of Some He and Ar Clathrate Hydrates: Computer Simulation Study // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2004. V. 48. No. 1. PP. 45–54.

17. Bulienkov N.A., Zheligovskaya E.A. Generalized crystallography and bound-water modular structures determining morphogenesis and size of biosystems // Struct. Chem. 2017. V. 28. No. 1. PP. 75–103.

Научные статьи, опубликованные в журналах, включенных в базы данных Scopus и РИНЦ

18. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А., Клечковская В.В. Структура поверхностного слоя ртути и адгезия на нем монослоев Ленгмюра // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. Приложение. СС. S93–S99.

19. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. Системообразующие функции связанной воды в механизме топохимических реакций образования ультратонких слоёв на водной поверхности // Биофизика. 2013. Т. 58. № 1. СС. 8–26.

20. Желиговская Е.А. Бульенков Н.А. Стержневые структуры связанной воды: их возможная роль в самоорганизации биологических систем и недиссипативной передаче энергии // Биофизика. 2017. Т. 62. № 5. СС. 837–845.

Иные публикации (статьи в сборниках материалов конференций)

21. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. Неравновесный нетангенциальный рост алмазоподобных структур в микрокристаллах и тонких пленках // Материалы XIV Международной научно-технической конференции “Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)” и XXI Международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике” (Москва, ОАО ЦНИТИ “ТЕХНОМАШ”, 11–13 сентября 2008 года). М.: ОАО ЦНИТИ “ТЕХНОМАШ”, 2008. СС. 466–473.

22. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. Обобщение модели структуры области локальной упорядоченности в аморфных алмазоподобных телах на случай аморфных полупроводников типа (8 – *N*) // Материалы XVII Международной научно-технической конференции “Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)”, XXIV Международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике” и IV Международной научно-технической конференции “Наноинженерия” (Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 8–10 сентября 2011 года). М.: ОАО ЦНИТИ “Техномаш”, 2011. СС. 288–294.

23. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. Структурная модель неравновесного нормального роста кристаллов алмаза волокнистого и грубопластинчатого строения. Материалы XIX Международной научно-технической конференции “Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)”, XXVI Международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике” и VI Международной научно-технической конференции “Наноинженерия” (Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 11–13 сентября 2014 года). М.: ОАО ЦНИТИ “Техномаш”, 2014. СС. 60–67.