

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ЯМАЛЕТДИНОВ Руслан Дамирович

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ С ПАМЯТЬЮ:
ГРАФЕНОВЫЙ МЕМКОНДЕНСАТОР И ОПТОМЕМРИСТОР
НА ОСНОВЕ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Ph.D., профессор
Першин Юрий Владимирович

Новосибирск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Мемристоры и материалы для их создания	12
1.1.1. Мемристивные системы электрохимической металлизации	14
1.1.2. Мемристивные системы с переменной валентностью металла	16
1.1.3. Термохимические системы	17
1.2. Мемконденсатор и меминдуктор	18
1.2.1. Мемконденсатор с изменяемой поляризацией рабочей среды	19
1.2.2. Мембранные мемконденсаторы	20
1.3. Свойства материалов, используемых в данной работе.....	21
1.3.1. Электронное строение и фотоиндуцированная изомеризация нитрозокомплексов рутения	23
1.3.2. Механические свойства графена	27
1.4. Перспективные применения устройств с памятью	30
1.4.1. Новое поколение технических элементов памяти.	30
1.4.2. Логические схемы на основе мемристоров	31
1.4.3. Мемристивные нейронные сети	32
ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНА	34
2.1. Изучение физикохимических свойств нитрозокомплексов рутения.....	34
2.1.1. Используемые материалы и оборудование	34
2.1.2 Синтез нитрозопиридиновых комплексов рутения. Кристаллическая структура $K[Ru(NO)PyCl_4] \cdot ДМФА$	36

2.1.3. Используемые методы квантово-химических расчётов	43
2.1.4. Теоретическое установление механизма термического распада MS1	46
2.1.5. Исследование метастабильных состояний нитрозорутения инструментальными методами	52
2.2. Механические свойства графеновых мембран	61
2.2.1 Моделирование механических свойств графена методом молекулярной динамики	61
2.2.2. Нахождение устойчивых конформаций графена	64
2.2.3. Кинки и антикинки изогнутого графена	73
ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ С ПАМЯТЬЮ: ОПТОМЕМРИСТОР И МЕМКОНДЕНСАТОР	80
3.1. Концепция оптоемристора: математическая модель	80
3.1.1. Нитрозорутений, как материал для оптоемристора	82
3.2. Возможные области применения оптоемристора	85
3.2.1. Память и голографические устройства	85
3.2.2. Конкурентные нейронные сети	86
3.2.3. Ассоциативная память и синапс на основе оптоемристора	88
3.3. Мембранный мемконденсатор	91
3.3.1. Моделирование МД	91
3.3.2 Аналитическое описание процессов переключения	95
3.3.3 Описание работы мембранного мемконденсатора	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	105
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	106
БЛАГОДАРНОСТИ	118

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

МД – молекулярная динамика

ТФП – теория функционала плотности

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеивания

ВАХ – вольт-амперная характеристика

РФА – рентгенофазовый анализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ДМФА – диметилформаид

ДМСО – диметилсульфоксид

КМОП – комплементарная структура металл-оксид-полупроводник

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В течение суток человеческий мозг использует от 860 до 2160 кДж (10 – 25 Вт·день) энергии, при этом, по разным оценкам выполняя от 10^{14} до 10^{16} вычислительных операций в секунду [1; 2]. Даже оптимизированные под конкретные задачи компьютеры, потребляя на порядки большее количество энергии, до сих пор не могут достигнуть эффективности «медленного» человеческого мозга при решении ряда задач. Такое несоответствие связывают с использованием разных вычислительных парадигм. В отличие от компьютеров, биологические вычисления проводятся теми же элементами, которые отвечают за память, с использованием массово-параллельной архитектуры. Это не только позволяет избежать передачи большого количества информации между процессором и устройством хранения данных, но и значительно увеличивает скорость обработки информации, что позволяет использовать меньшее количество энергии и времени. Одной из перспективных возможностей реализации данного подхода в электронике является парадигма вычислений в памяти (*англ.* memcomputing) с использованием новых типов устройств с памятью [3].

В данной работе изучаются вещества и материалы, которые могут быть использованы для создания элементов с памятью, описываемых следующими уравнениями:

$$y(t) = g(x, u, t) \cdot u(t) \quad (1)$$

$$\dot{x} = f(x, u, t), \quad (2)$$

где $y(t)$ и $u(t)$ – пара комплементарных переменных описания электрической цепи (например: заряд и напряжение, напряжение и ток, потокосцепление и ток), $g(x, u, t)$ – характеристика элемента (сопротивление, емкость или индуктивность), x – вектор переменных внутреннего состояния, t – время, $f(x, u, t)$ – некоторая вектор-функция. Элементы (устройства), чье поведение описывается системой (1), (2) называются *мемэлементами* (или элементы с памятью; мем от *англ.* memory – память) [3].

Мемэлементы представляют большой интерес для создания новых вычислительных систем. В литературе вводятся три типа таких устройств – мемристор, мемкапаситор и меминдуктор [4] – которые часто рассматриваются как обобщения трёх классических

пассивных базовых элементов (сопротивление, конденсатор и катушка индуктивности) на случай отклика с памятью. С другой стороны, существует мнение, что мемристор является четвертым базовым элементом электрических схем [5]. Для каждого из мемэлементов характерна некая зависимость его текущей характеристики (сопротивления, емкости или индуктивности), от начального состояния и сигналов, приложенных в предыдущие моменты времени.

Теоретические работы, начиная с первой работы предложившей идею мемристора в 1971 году [5], посвященные данным элементам, показывают, что такие элементы могут найти применения, начиная с замены большого количества иных элементов на меньшее количество мемэлементов в составе сложных схем и заканчивая созданием новейших вычислительных цифровых и аналоговых систем, базирующихся на архитектурах, принципиально отличных от типичной машины фон-Неймана, позволяющие как на порядки увеличить производительность в решении конкретных задач, так и создать некоторые типы недоступных ранее нейроморфных схем. Таким образом, изучение свойств различных материалов в контексте создания мемэлементов является перспективной областью научного и инженерного знания.

Степень разработанности темы исследования

На данный момент, мемристоры являются наиболее разработанными устройствами с памятью. В частности, большое внимание уделяется теории мемристоров, основанных на обратимой электрохимической металлизации оксидов металлов. Связь между теорией мемристора и резистивными ячейками памяти была установлена только в 2008 году Струковым и др. [6]. Меминдуктор и мемконденсатор являются менее изученными элементами, но с не меньшим потенциалом для практического применения. Так, Першин и др. [7; 8] показали возможность создания элементов логики на мембранных и многослойных мемконденсаторах, в которых хранение и обработка информации может происходить на одних и тех же элементах, исключая необходимость передачи данных с элементов памяти к вычислительным элементам, и позволяя проводить многоканальные массово-параллельные вычисления не ограниченные каналами передачи данных.

Разработка мемэлементов и материалов для их создания является бурно развиваю-

щейся областью знаний. Так, по данным Google Patents, до 2008 года, существовало лишь несколько десятков патентов по данной теме, на начало 2018 года общее количество патентов превысило 5000, более 10% из которых принадлежит Hewlett-Packard. Помимо этого, ряд иных технологических гигантов (например, Qualcomm Incorporated) уже используют мемристоры для разработки схем нейросетей [9], а устройства со стойкой к радиации резистивной памятью уже давно вышли на рынок [10].

Несмотря на общий высокий интерес, уделяемый мемэлементам мировым научным сообществом и промышленностью, вопрос о создании стабильных и долговечных мемэлементов остается открытым. Практически единственным направлением в их исследовании является разработка мемристора, что связано, в первую очередь с тем, что данный элемент был предсказан и создан раньше других. Понятно, что один мемристор не сможет в полной мере реализовать потенциал, заложенный в концепцию мемэлементов, однако, исследование других мемэлементов осложнено как слабым пониманием процессов, происходящих при их переключении, и, как следствие, отсутствием подходящих математических моделей описания соответствующих физическо-химических процессов, так и сложностью в технологии изготовления некоторых из них.

Цель работы

Целью данной работы являлась теоретическая разработка мемурстройств на основе фотоиндуцированного изменения структуры вещества и механических свойств графеновой мембраны.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- квантово-химическое исследование процессов, связанных с изомеризацией нитрогруппы в аминонитрозокомплексах рутения;
- экспериментальное исследование процесса изомеризации нитрозокомплексов рутения;
- разработка концепции оптомемристора (оптический аналог мемристора) на основе нитрозорутения и определение области его возможного применения;

- оптимизация коэффициентов потенциалов молекулярной динамики (МД), обеспечивающих совпадение результатов моделирования с экспериментальными свойствами графена;
- моделирование динамики напряженного графенового листа в разных геометриях методом МД;
- разработка аналитической модели переключения мембранного мемконденсатора.

Научная новизна работы состоит в предложении механизма обратной изомеризации нитрозокомплексов рутения и выделении структурных особенностей, влияющих на данный процесс. Теоретически (теория функционала плотности – **ТФП**) и экспериментально (дифференциальная сканирующая калориметрия – **ДСК** и инфракрасная спектроскопия – **ИК**) получены кинетические характеристики процесса термоиндуцированной обратной изомеризации для ряда нитрозокомплексов. Предложена концепция оптомемристора на базе нитрозорутения, и продемонстрирована возможность использования данного мемэлемента в качестве оптического аналога мемристора в широком диапазоне задач.

Численно и аналитически описаны процессы, происходящие с напряжённой графеновой мембранной. На основании этого найдено основное состояние графеновой мембраны как функция её длины, рассмотрена динамика кинков (*kink* (англ.) – *излом*) сжатого графенового листа. На базисе общих представлений теории упругости разработана аналитическая модель работы мемконденсатора на основе графена.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в понимании механизмов, происходящих в процессе изомеризации нитрозокомплексов рутения, в нахождении основного состояния графеновой полоски в зависимости от её длины, и в нахождении особенностей поведения кинков сжатого графенового листа.

Практическая значимость работы заключается в разработке концепции оптомемристора и описании механизмов работы мембранного мемконденсатора, что может значительно помочь в создании электрических и оптических вычислительных схем нового

поколения. Графеновые кинки могут найти применение в ряде практических задач, например, для создания беговой памяти (*англ.* race-track memory [11]) и др.

Методология и методы исследования включают в себя моделирование процессов, происходящих при изомеризации нитрозорутения методами ТФП, моделирование динамики графеновых мембран методами МД, и теоретические методы, использованные в разработке аналитических моделей.

Кинетика фотоизомеризации нитрозокомплексов была исследована методом ИК-спектроскопии в калориметрической криогенной камере. Термоизомеризация была охарактеризована с помощью ДСК.

Полученные в результате работы новые данные подтвердили актуальность темы и позволили сформулировать основные ***положения, выносимые на защиту***:

- термическая стабильность Ru-ON изомера связана с электродонорными свойствами лиганда, находящегося в транс-положении к NO: более высокие донорные свойства лиганда способствуют понижению энергии барьера изомеризации Ru-ON \rightarrow Ru-NO (GS \rightarrow MS1);

– механизм фотоиндуцированного образования кислород-координированного изомера (MS1) включает стадию прямого перехода из возбужденного состояния GS*, минуя минимум η_2 координированного изомера;

– метод генерации графеновых наноструктур, заключающийся в их последовательном растяжении и освобождении, приведший к обнаружению ряда ранее не описанных структур и изменения основной конформации графена по мере увеличения длины от плоского листа к сложенному листу и свитку;

– при переключении достаточно длинного сжатого графенового листа с двумя заделанными краями возникают стабильные состояния типа кинк;

– концепция и математическая модель оптического аналога мемристора – опто-мемристор, где в роли входного напряжения выступает спектральная плотность светового потока, а в роли сопротивления – коэффициент пропускания;

– построенные на основе приближенного решения теории упругости аналитическая

модель и механизм переключения мемконденсатора, заключающиеся в переключении сверху-вниз через несимметричный профиль графеновой мембраны, а при переключении снизу-вверх – через симметричный профиль.

Личный вклад автора

Весь объём теоретических исследований и анализа экспериментальных результатов, регистрация метастабильных состояний методами ИК-спектроскопии и ДСК проводились автором. Автор участвовал в разработке плана исследований и подготовке публикаций. Все квантово-химические расчеты, ряд расчетов молекулярной динамики, и все аналитические модели были проведены или разработаны автором работы.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, XII Международной конференции спектроскопия координационных соединений, I Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, Материалы и Технологии XXI века» (Казань, 2015), на «Chemistry Conference for Young Scientists» (Бельгия, 2016), Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», на 6th International workshop “Nanocarbon Photonics and Optoelectronics” (Сочи, 2017), и на Meeting of American Physical Society (США, 2018).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 9 докладов.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных и параметров

моделирования между собой и с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», и п. 8 «Динамика элементарного акта при химических превращениях» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 44 рисунка и 10 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), части посвященной изучению свойств материалов (гл. 2) и теоретической разработки оптомемристора и мемконденсатора (гл. 3), заключения, выводов и списка цитируемой литературы (142 наименования).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов. Тема V.45.1.1. «Синтез, строение и электронные свойства наноматериалов на основе углерода». Работа была поддержана проектами РФФИ (14-03-31314) и РНФ (15-13-20021).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Современные темпы технологического прогресса в области информационных технологий требуют, в том числе, и своевременного развития технологий по хранению и обработке данных. В настоящее время практически все вычислительные устройства реализованы по архитектуре машины фон Неймана, где хранение данных и инструкций по работе с ними происходит удаленно от места их обработки. Канал передачи данных уже давно стал «узким горлышком» в современных вычислительных устройствах. В современных ПК эту проблему пытаются решить увеличением скорости обмена данными, увеличением кэша процессоров, и увеличением разрядности и количества шин данных и адреса.

Другой вариант решения данной проблемы – разработка архитектуры, где устройство хранения и обработки данных является физически единым. Один из очевидных вариантов такой архитектуры – нейроморфные схемы, которые сделаны по образу биологических нейронных сетей.

В данной главе будут подробно рассмотрены история разработки и принципы работы ряда мемэлементов – базовых компонентов для вышеописанных архитектур, некоторые перспективные материалы для создания мемэлементов и возможные области их применения.

1.1. Мемристоры и материалы для их создания

Впервые, концепцию мемристора выдвинул Чуа (Chua) [12] в 1971 году. В этой работе, он рассмотрел четыре фундаментальные переменные электронных схем (ток, напряжение, заряд и потокосцепление) и пассивные двухконтактные элементы, связывающие их. Так, резистор задает взаимоотношение между напряжением и током, конденсатор – между зарядом и напряжением, катушка индуктивности – между потокосцеплением и током, однако, не хватает элемента, который задавал бы четвертое взаимоотношение между потокосцеплением и зарядом. Такой элемент мог бы быть полезен при разработке новых электронных схем, предназначенных для решения прикладных задач. Помимо этого, было показано что существование «четвертого базового элемента»

не противоречит основным физическим законам. Предложенные схемы эмуляции такого устройства показали уникальные свойства в области обработки сигналов.

В 1976 году Чуа и Канг (Chua и Kang) [13] предложили более общий класс динамических систем, назвав его мемристивных системы. Подобные устройства являются одним из типов устройств, описываемых системой уравнений (1,2). В рамках данного определения, контролируемый ток мемристор представляется как элемент, подчиняющийся следующим соотношениям:

$$v = R(x, i, t) \cdot i, \quad (1.1)$$

$$\dot{x} = f(x, i, t), \quad (1.2)$$

где v – напряжение, i – ток, R – мемристивность. При дальнейшем изучении данного вопроса, были выделены следующие общие критерии и свойства мемристивной системы [13]:

- Вольтамперная характеристика (**ВАХ**) такого элемента при нулевом токе проходит через ноль;
- ВАХ имеет вид гистерезисных петель, чья ширина зависит от частоты тока;
- Подобная система ведет себя как линейный резистор в пределе бесконечной частоты тока;
- Для мемристора, который не испытывает самопроизвольных изменений со временем, его поведение при малой амплитуде тока схоже с поведением обычного резистора, но при увеличении амплитуды, отклик элемента приобретает не линейный характер;
- Отклик мемристивной системы должен обладать определенным видом симметрии.

Впервые связь между резистивными устройствами памяти [14–16] и моделью мемристора была показана в 2008 году Струковым и др. в Лаборатории Hewlett Packard [6]. Полученное устройство удовлетворяло всем вышеперечисленным критериям, и проявляло предсказанные свойства. Изменение проводимости, по мнению авторов, достигалось за счет нелинейного отклика ионного транспорта в 5 нм слое TiO_2 под действием внешнего электрического поля.

Проводя анализ своего открытия, авторы утверждали, что причиной, по которой мемристор не был создан за период в 37 лет в том, что Чуа (Chua) в 1971 году [12] определил мемристор, как элемент связывающий заряд и потокосцепление, которое в случае с катушкой индуктивности линейно связано с магнитным полем (но в определении, в явном виде эта связь отсутствует, что и стало причиной путаницы), в то время как в их изобретении магнитный поток никак не связан с механизмом функционирования мемристора, а ученые просто искали не в том месте. С их точкой зрения не согласились авторы работы [17] которые, исходя из отсутствия связи с магнитным потоком, назвали существующую технологию не «истинным мемристором» а просто системой ведущей себя как мемристор. Сам же автор концепции в соавторстве Итохом (M. Itoh) [18], через 2,5 месяца после публикации работы о первом экспериментальном мемристоре, выпустил работу о некоторых возможных приложениях созданного устройства.

В 2012 году Продромакис (Prodromakis) и др. [19], выпустили работу, согласно которой системы, проявляющие мемристивные особенности изучаются на протяжении двух веков. Подобными системами являются как газоразрядные, натриевые и др. лампы, так и термисторы, и электрическая дуга, описанная Дейви в 1810 г.

В качестве материалов для мемристоров предлагаются простые окислительно-восстановительные системы удовлетворяющих условию изменению сопротивления в зависимости от внешнего тока или напряжения. Васаер (Waser) и др. [20] в своем обзоре, классифицировали системы с переключаемым сопротивлением на три больших типа: системы электрохимической металлизации, системы с изменяемой валентностью и термохимические системы.

1.1.1. Мемристивные системы электрохимической металлизации

Первым из материалов применимых для изготовления мемристоров, стоит упомянуть наиболее популярные системы с электрохимической металлизацией. Данная система, как правило состоит из трех компонентов: электрохимически активный металл M (например, Ag, Cu, Ni) инертный электрод $ИЭ$ (например, Pt, Ir, W, Au) и тонкая пленка твердого электролита $ТИ$, проводящего ионы M^{z+} . Перед началом использования данные ячейки должны быть подвержены электроформингу при повышенном напряже-

нии, за счет чего внутри ионного проводника появляются микроканалы, в которых наблюдается как повышенная подвижность ионов, так и большая скорость роста металлических филоментарных структур. В данной схеме могут использоваться различные типы твердых электролитов, как классические твердые электролиты, с высокой ионной проводимостью (GeTe, GeS, Ag₂S и др.), так и электролиты с практически отсутствующей ионной проводимостью (ZnO, Ta₂O₅, SiO₂, Al₂O₃ и др.) [19].

В случае обычных твердых электролитов процесс переключения можно разделить на несколько стадий:

1. На слой активного металла M приложен положительный потенциал, на инертный электрод $ИЭ$ отрицательный. Ионы с M переходят в электролит и достигая $ИЭ$ восстанавливаются, таким образом постепенно формируя тонкую филаментарную структуру от одного электрода к другому. При ее замыкании происходит резкое увеличение проводимости системы, система переходит во «включенное» состояние. При этом происходят процессы:



В электролите: миграция M^{z+} под действием электрического поля



2. На активный металл M приложен отрицательный потенциал, на $ИЭ$ положительный. Происходит постепенное растворение образовавшегося филамента, транспорт M^{z+} через $ТИ$, с последующим восстановлением на поверхности M .

Для электролитов с низкой ионной проводимостью диффузия ионов с поверхности анода на катод затруднена, из-за чего в процессе восстановления металла важную роль играет электронный транспорт, что приводит к росту филоментарных структур не на поверхности катода, а в объеме электролита, где встречаются потоки ионов металла с анода и электронов с катода. Для некоторых электролитов, диффузия ионов настолько мала, что точка начала роста проводящего канала находится практически у поверхности анода.

Теоретически, процессы электроформинга, и роста филоментарных структур практически для всех случаев могут быть описаны классической теорией Батлера-Фолмера [20], согласно которой, ток между электродами до замыкания филоментарной структуры

равен:

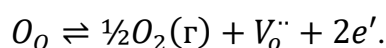
$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z e \eta}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z e \eta}{kT}\right) \right], \quad (1.3)$$

где i_0 – плотность обменного тока, α – коэффициент переноса, η – электрохимическое электродное перенапряжение.

1.1.2. Мемристивные системы с переменной валентностью металла

Многие оксиды переходных металлов и смешанные оксиды с их участием показывают сильно различающуюся проводимость материала в зависимости от концентрации кислородных дефектов, электронов и дырок. Например, электронная проводимость оксида титана TiO_2 , значительно зависит от наличия кислорода в окружении атома титана. Помимо этого, большое количество дефектов также оказывает влияние на ионную проводимость таких материалов, что может дать заметный вклад при низкой электронной проводимости. Данное свойство широко используется при изготовлении мемристивных систем. Так, мемристор Струкова был сделан именно на основе этого материала [6].

Рассмотрим процесс переключения проводимости данных материалов, который в первую очередь связан с управляемым «обменом кислорода». При приложении внешнего потенциала, на аноде может происходить окисление кислорода, с образованием положительно заряженной вакансии и электронов:



Выделяющийся при этом кислород, может вызывать сильные дислокации в материале, что значительно упрощает дальнейший процесс из-за образования в нем филоментарных структур и, как следствие, облегчающий транспорт вакансий. Свободные электроны же, при этом могут либо аннигилировать с дырками (при p-примесном материале), либо уйти в анод, либо восстанавливать основной металл решетки (Ti в случае оксида титана), при этом, сам материал постепенно переходит в восстановленное состояние, что значительно увеличивает его проводимость. При таком формировании большую роль играет материал электродов. Так, в зависимости от энергии выхода электрона, будет меняться лимитирующий процесс в системе, а, следовательно, и тип проводимости, потенциал

переключения системы и т.д. Подобные системы хорошо зарекомендовали себя, сообщается о переключаемых устройствах на основе оксида талия (IV)/(V) которые способны выдерживать до 10^9 циклов переключения [20].

Все вышеописанные системы требуют малых размеров для возможности установления регулярных и стабильных филоментарных структур переключения. Характерная толщина рабочей зоны, как правило, составляет несколько десятков нанометров. Из наиболее характерных проблем данных систем выделяют не высокую регулярность потенциала, необходимого для переключения и величин изменения сопротивления при этом, большую роль случайных (стохастических) процессов, а также ограниченное число циклов переключения.

1.1.3. Термохимические системы

Теория термохимических систем на данный момент довольно слабо разработана. Основной принцип работы таких систем принято связывать с локальными фазовыми переходами (на наномасштабе) в материале [20]. Например, известно, что оксид меди CuO обладающий таким эффектом после электроформирования имеет примесь Cu₂O. Это изменение, в первую очередь, объясняют следующим механизмом формирования данных систем: при прохождении электрического тока происходит нагрев системы, при этом, подвижный кислород начинает мигрировать в менее нагретые места. Из-за этого материал частично восстанавливается, с соответствующим увеличением его проводимости. Как и в предыдущих ситуациях, наблюдается формирование филоментарных структур (т.е. процесс дрейфа кислорода имеет только локальный характер), однако, если в иных реализациях достаточно лишь одного филомента для резкого изменения свойств, то в случае термохимических систем их может образовываться большое множество. После процесса форминга, часть кислорода возвращается назад, тем самым «обрывая» образующиеся филоменты. В дальнейшем, переключение сопротивления происходит за счет замыкания или обрыва филоментарных структур под действием локального нагрева системы электрическим током.

Схожую концепцию мемристора предложили Вraith (Wright) и др. [21]. В своей работе они испытали устройство на основе фазового перехода. Изначально аморфный ма-

териал, за счет нагрева под действие электрического тока, может претерпеть частичный фазовый переход в кристаллизованное состояние. При таком изменении в системе могут меняться электрические свойства материала. Однако стоит заметить, что после некоторого количества циклов, они достигают полностью кристаллизованного состояния, а для регенерации аморфного состояния требуются иные протоколы нагрева и остывания.

Стоит отметить, что помимо изменения электрических свойств, в данном случае меняется еще и коэффициент отражения. Авторы работы приходят к выводу, что данное свойство может найти применения при разработке оптических вычислительных систем, а само устройство, базирующееся на данном эффекте, называют мемфлектором. В данной диссертационной работе, на основе термина «мемфлектор» будет введено более широкое понятие оптомемристор.

1.2. Мемконденсатор и меминдуктор

Через год, после публикации работы Струкова, в которой термин мемристор был применён к резистивным ячейкам памяти, Ди Вентра, Першин и Чуа (Di Ventra, Pershin и Chua) выпустили работы, расширяющие понятие мемэлемент, дополнив понятие мемристора понятиями мемконденсатор и меминдуктор [4; 22]. Для каждого из них характерна некая зависимость его текущей характеристики (сопротивления, ёмкости или индуктивности), от начального состояния и воздействий, приложенных к системе, начиная с начального момента времени.

Как уже говорилось ранее, согласно предложенному определению (ур.(1, 2)), каждый из мемэлементов должен показывать петлю гистерезиса в соответствующих ему координатах: напряжение и ток для мемристора, заряд и напряжение для мемконденсатора, потокосцепление и ток для меминдуктора.

Технологически, мемконденсаторы можно разделить на две большие группы: конденсаторы с изменяемыми свойствами материала, и конденсаторы с изменяемой геометрией. В первых, изменение емкости, как правило, достигается за счет перераспределения зарядов внутри конденсатора, что приводит к изменению поляризации внутреннего материала и, как следствие, к изменению емкости. В качестве характеристики данных си-

стем принято использовать емкость [22], а иногда и дифференциальную емкость [23], которая определяется как отношение бесконечно малого изменения заряда на обкладках, к изменению потенциала:

$$C = \frac{dQ}{dV}. \quad (1.4)$$

Второй тип мемконденсаторов это мемконденсатор с изменяемой геометрией, где под действием приложенного потенциала, некоторым образом меняется эффективное расстояние между обкладками конденсатора.

Практическая реализация меминдуктора до сих пор не сильно проработана. Одной из наиболее практически применимых систем, является подвешенная биметаллическая микроспираль, деформирующаяся при пропускании через нее электрического тока [24]. Большая же часть публикуемых статей, как правило, связана с применимостью меминдуктора или же с созданием некоторых электрических цепей, эмулирующих требуемые показатели, однако, такие системы имеют ограниченный круг использования, ибо включают в себя определенное количество обычных элементов, что приводит к дополнительному потреблению энергии и невозможности миниатюризации.

1.2.1. Мемконденсатор с изменяемой поляризацией рабочей среды

В настоящее время, одной из самых стабильных реализаций является мемконденсатор на основе сигнетоэлектриков. Принцип их действия заключается в изменении направления вектора наведенной поляризации сигнетоэлектрика под действием внешнего электрического поля. Происходящий при этом доменный переход, имеет довольно узкую форму пика. Такие конденсаторы имеют хорошую цикличность, и довольно долговечны [25].

Другой вариант реализации был предложен Мартинезом (Martinez) и др. [26]. В этой работе, для достижения эффекта памяти, предлагалось встроить ряд тонких металлических пластин, разделенных слоем изолятора, между обкладками плоскопараллельного конденсатора. Такая конфигурация системы, при приложении внешнего электрического поля, допускает туннельный перенос электронов с одной пластины на другую, что приводит к разделению зарядов внутри материала конденсатора, изменению

его поляризации, и как следствие, ёмкости устройства. Полученное разделение зарядов может достаточно долгое время продержаться без внешнего поля. Помимо этого, авторы данной работы продемонстрировали возможность создания модели мемконденсатора исходя из мемристоров и обычных конденсаторов.

Еще один пример реализации мемконденсатора был предложен Лаи (Lai) и др. [23]. В этой работе авторы продемонстрировали следующую концепцию мемконденсатора: между двумя инертными электродами помещаются тонкие слои ионного проводника (например, RbAg_4I_5) и полимера, в который могут перемещаться ионы из первого слоя. При приложении определенного потенциала, часть ионов перемещается в полимер, за счет чего меняется диэлектрическая проницаемость самого полимера и появляется дипольный момент у всего внутреннего материала мемконденсатора. В переключенном состоянии, конденсатор может находиться без внешнего потенциала порядка нескольких минут при 105°C и несколько дней при 25°C . Авторы работы отмечают, что теория, описывающая данное переключение до конца не проработана, поэтому сложно предсказать наиболее подходящие материалы для создания такой системы.

1.2.2. Мембранные мемконденсаторы

Концепция мембранного конденсатора впервые была предложена Мартинезом-Ринконом и Першиным (Martinez-Rincon и Pershin) [27]. Подобные системы имеют простую идею реализации и принцип действия: конденсатор состоит из двух обкладок, одна из которых – упругая мембрана, сжатая по длине. Подобным образом, деформированная мембрана имеет два равновесных положения выгиба, которые удобно обозначить как «вверх» (от неподвижной обкладки) и «вниз» (к неподвижной обкладке). Отметим, что подобные системы также привлекают значительное внимание в контексте создания контролируемого переключателя [28; 29]. В мембранном мемконденсаторе, при приложении внешнего потенциала, может произойти переключение деформированной мембраны из одного состояния в другое, что приводит к изменению расстояния между обкладками конденсатора и, как следствие, к изменению его ёмкости. Было показано, что такая система обладает всеми характеристиками мемконденсатора. В качестве же реализации такого мемконденсатора может быть использована графеновая мембрана [8].

Первое теоретическое описание поведения мембранного мемконденсатора было так же предложено в работе [27]. Для качественного описания поведения такой системы, предполагалось, что потенциальная энергия мембраны (U) зависит от её эффективного положения (z) как $U \propto (z^2 - z_0^2)^2$, где $\pm z_0$ – устойчивое равновесное положение мембраны. Моделируя поведение заданной системы для различных начальных состояний (мембрана выгнута вверх или вниз), авторы пришли к выводу, что, прикладывая импульсы определенной амплитуды, можно управляемо и селективно переключать мемконденсатор из одного состояния в другое.

Дальнейшие исследования по данной теме, в основном, были направлены на изучение свойств взаимодействующих мемконденсаторов и применимость таких устройств в различных приложениях. Наиболее интересный результат был получен авторами [8], где, используя разработанную ранее ими же концепцию вычисления в устройствах памяти [3; 30], они показали, что система из двух мемконденсаторов способна производить полный набор логических операций над информацией хранящейся в них. Важно отметить, что на базе такого рода элементов возможно создание вычислительных машин, отличающихся от архитектуры машины фон-Неймана, в виде реализации устройств, где обработка и хранение бинарной информации происходит в одном и том же месте (упраздняя необходимость использовать медленных шин для передачи данных), или в виде различных нейроморфных схем, моделирующих поведение биологических нейронных сетей.

1.3. Свойства материалов, используемых в данной работе

В данном разделе мы рассмотрим некоторые перспективные материалы для создания мемэлементов: мембранный мемконденсатор и оптомемристор. При описании мембранного мемконденсатора [8], авторы упоминали, что в связи с выдающимися механическими характеристиками графена (низкое значение изгибной жесткости, высокая механическая износостойкость), и его отличной электропроводностью, он может быть использован в качестве мембраны в подобных устройствах. Действительно, имеется ряд работ (например [29]), где экспериментально, на базе графена, создаются различные наноэлектромеханические системы (*англ.* NEMS).

Другим, на наш взгляд перспективным видом мемэлемента является устройство с изменяемыми оптическими свойствами (далее оптомемристор). Вraith (Wright) и др. [21] ранее было предложено устройство с изменяемым коэффициентом отражения (memflector). Данная система была создана на основе аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, который, при приложении к нему внешнего электрического потенциала, переходит в термодинамически более стабильную кристаллическую фазу, в следствии чего и происходит изменение его электрических и оптических свойств (Рис. 1).

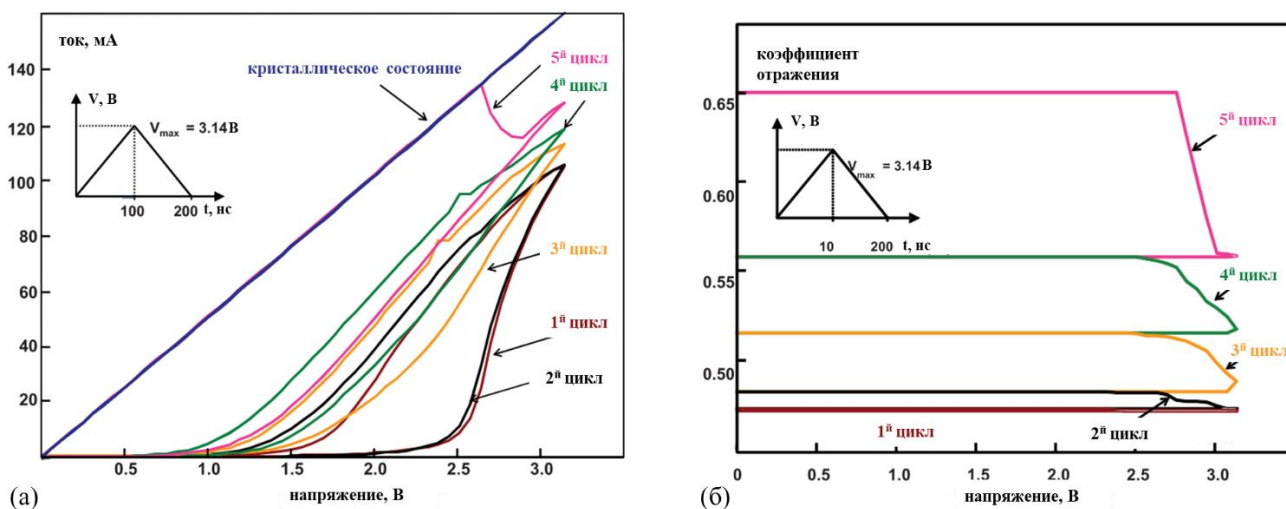


Рис. 1. Кристаллизация аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ под действием треугольных импульсов напряжения, приложенного к ячейке (*внутренние графики*) [21]. вольт-амперные характеристики ячейки (а), изменение оптических свойств (б).

Описанный класс устройств можно существенно усовершенствовать, изменив используемый материал. В качестве материала с обратимо изменяемыми оптическими свойствами можно использовать нитрозокомплексы рутения, которые могут обратимо изменять оптические свойства при облучении [31]. Так, при комнатных условиях, данный класс соединений находится в N-координированном состоянии (GS), однако, при охлаждении и облучении данных комплексов светом из синей области спектра, NO группа может переворачиваться, с образованием O-координированного (MS1) или η -координированного состояния (MS2). Нагрев или облучение изомеризованных состояний светом из красной области спектра, может приводить к обратной изомеризации. При этом, все вышеописанные состояния обладают разными оптическими свойствами (Рис. 2).

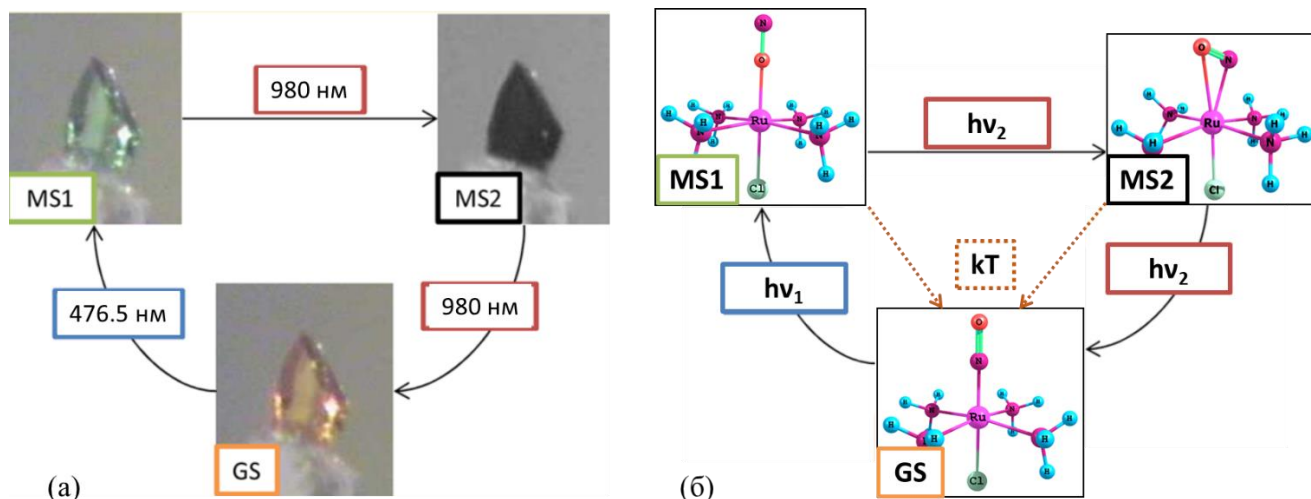


Рис. 2. Изменение цвета кристалла в результате изомеризации $[\text{Ru}(\text{NO})\text{py}_4\text{Cl}](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [32] (а). Изомеризация $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$ (см. Глава 2) (б).

1.3.1. Электронное строение и фотоиндуцированная изомеризация нитрозокомплексов рутения

Одним из важнейших шагов объяснения механизмов изомеризации (изменения строения) нитрозорутения является установление электронного строения различных состояний данного типа комплексов. Наиболее наглядно электронное строение комплексов, представлено в ионах $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{L}]^{n+}$, с ярко выраженной C_{4v} симметрией. Характерно, что строение GS и MS1 крайне схожи друг с другом [31]. Так, для $L = \text{NH}_3$ орбитали (высшая занятая молекулярная орбиталь – 1) ВЗМО-1, ВЗМО-2, преобразующиеся по e представлению, в обоих случаях состоят из связывающих $d_{xz}(\text{Ru}) + \pi_x^*(\text{NO})$, $d_{yz}(\text{Ru}) + \pi_y^*(\text{NO})$ комбинаций орбиталей. Незанятые орбитали нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО), НСМО+1 представлены антисвязывающими комбинациями орбиталей $d_{xz}(\text{Ru}) - \pi_x^*(\text{NO})$, $d_{yz}(\text{Ru}) - \pi_y^*(\text{NO})$ тех же фрагментов. Высшая занятая орбиталь ВЗМО является практически чистой несвязывающей орбиталью $d_{xy}(\text{Ru})$. В случае MS2, в результате сильного искажения симметрии, происходит расщепление ранее вырожденных уровней (рис. 3).

Важно отметить, что наличие π -связанного лиганда L может изменить структуру орбиталей. В частности, к вырожденным орбитальям подмешивается $p(L)$ -орбиталь. Помимо этого, может произойти перестановка высших занятых орбиталей и $d_{xy}(\text{Ru})$ становится незанятой орбиталью ВЗМО-3 (например, для $L = \text{Cl}^-$) [33].

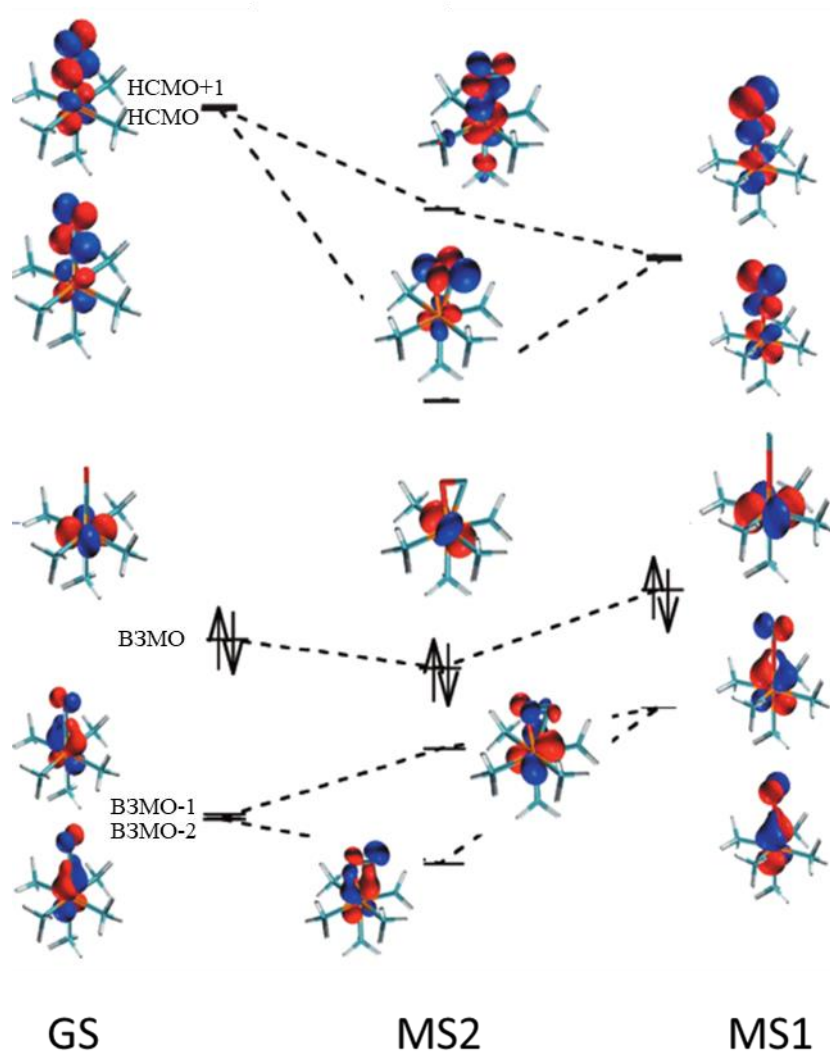


Рис. 3. Структура некоторых молекулярных орбиталей для иона $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ [31].

Для многих комплексов были предложены трактовки их электронных спектров. Как правило, на этих спектрах имеется 3 полосы поглощения в диапазоне 2-5 эВ : мало- (2,1-2,9 эВ, $\epsilon \sim 10^1$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$), средне- (2,7-3,9 эВ, $\epsilon \sim 10^2$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) и высокоинтенсивные (3,8-5,4 эВ, $\epsilon \sim 10^{2-3}$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) полосы [34]. Исходя из множества экспериментальных данных, именно малоинтенсивный переход индуцирует дальнейшую изомеризацию связи Ru-NO [35–37]. Согласно литературным данным [34] самая низшая по энергии полоса для комплексов состава *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{L}]^{n+}$ соответствует переносу электрона ВЗМО→HСМО, ВЗМО→HСМО+1. Для L = NH $_3$, OH $^-$, H $_2$ O, Cl $^-$ – это переходы d(Ru)→ $\pi^*(\text{NO})$, для L = py (пиридин) – это $\pi(\text{py})$ → $\pi^*(\text{NO})$ [34].

Механизм фотоиндуцированной изомеризации данных комплексов предложен в теоретической работе [38]. Авторы данной работы построили поверхность потенциальной

энергии для низших синглетного и триплетного состояния, выбрав угол Ru–N–O в качестве координаты реакции. Авторы утверждают, что в точках пересечения этих поверхностей происходит интеркомбинационная конверсия с соответствующим переходом различных спиновых состояний. Помимо этого, авторы данной работы нашли состояния, заселяющиеся при облучении GS, MS2, MS1 светом с длиной волны 400–500 нм. Для GS это – 1, 2, 6 и 7 синглеты (начальное состояние S_0). Для MS2 – 7, 10–13. MS1 – 17, 18, 19. Авторы обозначают все эти синглеты как S_n . Характерно, что все эти состояния содержат в себе $\pi^*(NO)$. После заселения этих состояний предполагается, что данные комплексы претерпевают интеркомбинационную конверсию до высокоэнергичных триплетов, которые в свою очередь превращаются в низшие триплеты с последующей изомеризацией (рис. 4, рис. 5). Таким образом, механизм фотопревращения $GS \rightarrow MS1$ заключается в двухстадийном переходе $GS \rightarrow MS2 \rightarrow MS1$.

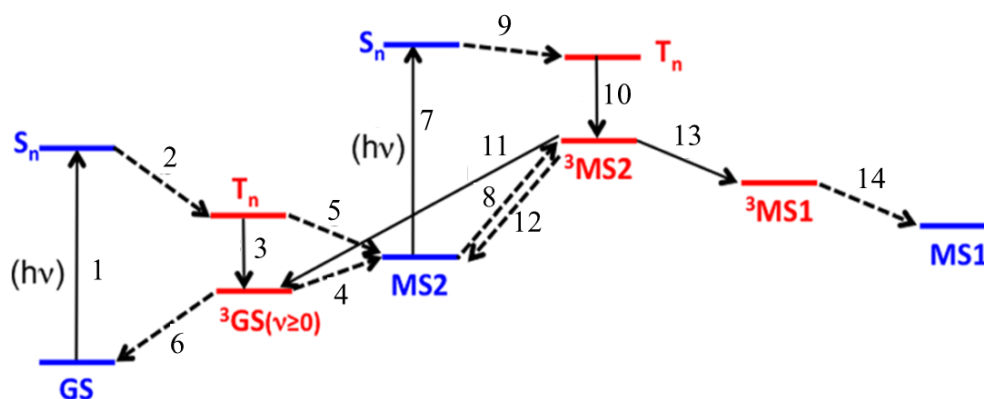


Рис. 4. Механизм фотоизомеризации GS в MS1 [38].

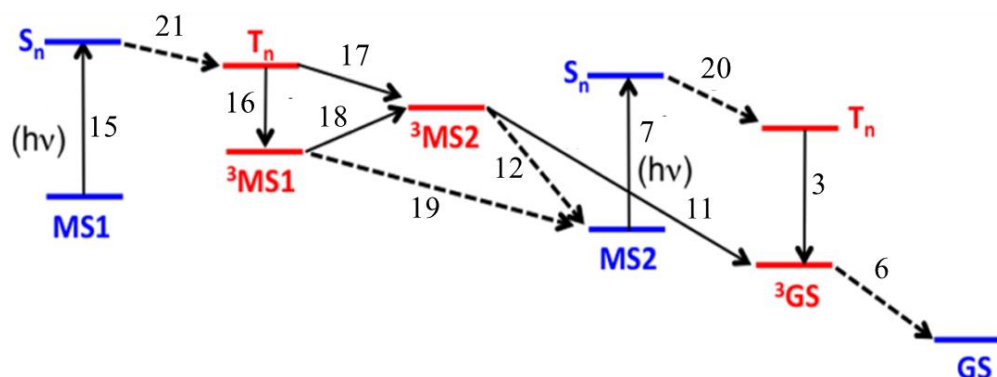


Рис. 5. Механизм фотоизомеризации MS1 в GS [38].

Исследования термической стабильности подобных комплексов было впервые проведено еще в 1993 г. Войке (Woike) с соавторами [39] на примере $K_2[Ru(NO)(NO_2)_4(OH)]$

методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК): охлажденный и облученный образец в этой работе нагревали с постоянной скоростью, измеряя при этом количество выделяемого тепла.

Полученные данные хорошо описываются кинетикой первого порядка, откуда были установлены энергия активации и предэкспоненциальный множитель для распада MS1 (Табл. 1). В некоторых работах были проведены теоретические исследования, связанные со стабильностью изомеров. Полученные результаты, как правило, коррелируют с экспериментальными [31; 40–42], однако в данных работах не был проделан подробный анализ связи термической стойкости с геометрическим и электронным строением переходных состояний.

Помимо этого, были оценены заселенности метастабильных состояний при облучении. На данный момент существует два основных метода для подобной оценки: исходя из уменьшения интенсивности полосы $\nu(\text{NO})$ по ИК-спектрам в облученном образце, относительно необлученного [43], и исходя из структурных данных облученного образца (геометрия фрагмента Ru-N-O) [44]. При этом, можно наблюдать, что заселенность MS2 заметно ниже, чем аналогичная величина для MS1. Авторы [32], проведя исследования на ряде комплексов $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4\text{X}]\text{Y}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ и $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{Br}, \text{Cl}$; $\text{X} = \text{Br}$ и $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{Br}$), пришли к выводу, что заселенность метастабильных состояний тем больше, чем меньше расстояние между лигандом NO и внешнесферным противоионом, из чего делают предположение о том, что противоион облегчает вращение NO группы.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения энергий активации перехода в метастабильные состояния MS1 и MS2 и их заселенности для некоторых комплексов нитрозорутения

Комплекс	$E_{\text{MS1}}^{\text{экс}}$, эВ	$E_{\text{MS2}}^{\text{экс}}$, эВ	χ_{MS1} , %	χ_{MS2} , %
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$ [35]	0,91	0,60	8,7	5,3
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ [37]	0,73	0,66	26	15
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ [35]	0,95	0,69	15	9
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{py})_4\text{Cl}]^{2+}$ [32]	0,70	0,38	92	48

Важно отметить, что при изомеризации комплексной частицы наиболее заметное изменение геометрии связано с увеличением расстояния Ru-NO. Так, для $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{py})_4\text{Cl}]^{2+}$ в GS и в MS1 оно соответствует 1,752 и 1,862 Å, соответственно [32]. Данный эффект определяется уменьшением связывания NO с Ru в MS1, относительно GS [37].

Лиганд, находящийся в *транс*-положении к NO, оказывает значительное влияние на свойства частицы. Это проявляется как в изменении в ИК-спектрах, так и в заселенности и термической стабильности метастабильных состояний. В работе [45] был исследован ряд ионов $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{n+}$ где X = OH⁻, Cl⁻, NO₂⁻, H₂O, никотинамид, NH₃. Эффект влияния лиганда, находящегося в *транс*-положении к NO, оценивали по отклонению угла ON-Ru-NH₃ от 90°. Однако заметного систематического влияния на частоту колебаний $\nu(\text{NO})$ и на энергию MS1, относительно GS, выявлено не было.

Обобщая вышесказанное, метастабильные состояния различных нитрозокомплексов рутения были неоднократно исследованы различными теоретическими и экспериментальными методами, однако, в большинстве своем, проведенные исследования были проделаны для отдельных свойств определенных комплексов и не претендовали на получение общей картины свойств данных комплексов, или же были мало систематизированы. Большая часть работ связана с термической стойкостью метастабильных состояний, где во главу ставится изучение свойств данных комплексов инструментальными методами. Имеющиеся же теоретические работы по фотоиндуцированной изомеризации данных комплексов не приводят никаких экспериментальных данных в подтверждение или опровержение выдвинутых теорий.

Таким образом, изучение физических свойств, связанных с изомеризацией группы NO, является развивающейся областью физической химии, требующее многосторонние систематические исследования как экспериментального, так и теоретического характера.

1.3.2. Механические свойства графена

Как уже упоминалось ранее, одним из наиболее перспективных материалов для создания мембранных мемконденсаторов является однослойный или многослойный графен. Такой интерес к данному материалу обусловлен его уникальными механическими

свойствами, высокой электропроводностью и, что не маловажно, широко развитой технологией по работе с данным материалом. Так, на данный момент опубликован ряд работ по созданию различных электромеханических переключателей (например [29; 46–48]) где характерные частоты механического переключения доходят до сотни мегагерц. В большинстве из этих работ, лист графена помещался над ямкой, с электродами сверху и снизу. При подаче разности потенциалов между графеном и соответствующим электродом происходило притяжение графена вплоть до замыкания цепи. Также, для измерения некоторых механических свойств графена создавались устройства, похожие на конденсатор [28].

С точки зрения применимости к данной работе, наибольший интерес представляют механические свойства графена. Хорошо известно, что графен обладает высоким модулем Юнга $Y \sim 1$ ГПа. Однако, использование такого параметра для практически двумерной структуры не совсем удобно. В связи с этим, во многих работах довольно часто используется такое понятие как двумерный модуль Юнга (E^{2D}), или модуль Юнга, умноженный на эффективную толщину графена (расстояние между листами в графите $h = 3,35$ Å). Такой двумерный модуль Юнга был неоднократно измерен и рассчитан различными методами [49–56]. Стоит отметить, что во многих исследованиях показывают, что графен достаточно прочный материал, и с ним возможно работать в том числе в области сильной деформации, где заметно проявляется нелинейность его упругих свойств, и при расчете напряжения σ^{2D} необходимо учитывать члены более высоких порядков: $\sigma^{2D} = E^{2D} \varepsilon + D^{2D} \varepsilon^2$ (тут ε – относительная деформация, D^{2D} – упругая константа третьего порядка). В настоящей работе, все деформации считаются малыми и используется значение модуля Юнга $E^{2D} = 342$ Н/м (если не указано иное).

Другой важной характеристикой графена является изгибная жесткость. В классической теории упругости изгибная жесткость задается как $D = \frac{Yh^3}{12(1-\nu^2)}$ (ν – коэффициент Пуассона), и определяет жесткость пластины по отношению к малому цилиндрическому изгибу. В ряде работ также проводились теоретические и экспериментальные исследования изгибной жесткости графена [28; 52; 57–62]. Для большинства экспериментальных работ наиболее характерной величиной является $D = 1,6$ эВ (что используется в большинстве вычислений в данной диссертационной работе). Важно, что изгибная

жесткость графена, как и сам характер простейшего цилиндрического изгиба, значительно меняется при переходе к многослойному графену, так, если в случае изгиба однослойного графена, основной вклад в энергию структуры вносили деформации торсионных углов между sp^2 – гибридными атомами углерода, то в случае с многослойным графеном такой изгиб сопровождается растяжением и сжатием части листов. Данный эффект приводит к тому, что в случае двухслойного графена энергия изгиба составляет уже ~ 160 эВ. Данный эффект постарались учесть авторы теоретической работы [58]. Используя метод ТФП, экстраполируя данные о изгибной энергии многослойного графена (число слоев $2 \leq N \leq 5$) и изменению p_z – орбиталей углерода, авторы пришли к выводу, что изгибная жесткость хорошо описывается следующим выражением: $D_N = D_1 \cdot N(N^2 - 1)$, при $N \geq 2$, где $D_1 = 26,4$ эВ.

Для моделирования больших графеновых мембран, чаще всего, используется метод молекулярной динамики (см., например [49; 51; 53; 56; 63–68] и др.). Общим недостатком данного метода в рамках его применимости – необходимость разработки силовых полей для максимально точного описания эксперимента под каждый класс конкретных задач. Так, в большинстве представленных работ, МД используется как метод полуквантового описания или анализа динамики структуры. Отдельные работы посвящены разработке силовых полей [69], однако, в большинстве своем, полученные силовые поля хорошо описывают лишь определенную характеристику для конкретной системы. В целом, на данный момент времени, большая часть механических свойств графена изучены достаточно подробно, как теоретически, так и экспериментально. Для моделирования свойств углеродных систем используется несколько типичных силовых полей. В данной работе, в основном, используется CHARMM тип силовых полей [70; 71]. В данном типе силовых полей используется квадратичное приближение для описания практически всех типов взаимодействий за исключением торсионных и Ван-дер-Ваальсовых (см. 2.2.1 Моделирование механических свойств графена методом молекулярной динамики). Помимо указанного набора силовых полей в данной работе использовались AIREBO [72–74] и Tersoff [75–77] силовые поля, учитывающие члены взаимодействия более высокого порядка, и дающие возможность рассматривать процесс разрыва/образования химической связи при больших деформациях. Однако, использование данных силовых полей требует заметно большей вычислительной мощности.

1.4. Перспективные применения устройств с памятью

В современном мире сложно переоценить значимость различных устройств с памятью. Ни для кого ни секрет, что существуют возможности хранения огромного количества информации в довольно маленьком устройстве. Однако, устройства с памятью могут использоваться не только для создания карманных библиотек все большего и большего объема, но и для устройств, способных значительно лучше решать определенный класс задач. В данном разделе рассмотрены основные области возможного развития устройств с памятью, как нового поколения обычных устройств с памятью, так и более специализированных систем, способных кардинально улучшить методы решения тех или иных задач.

1.4.1. Новое поколение технических элементов памяти

Уже сейчас активно изучается возможность применения мемристоров для создания нового типа памяти, совместимого с существующей технологией **КМОП** (комплементарная структура металл-оксид-полупроводник) [78]. Данная память реализована по типу существующей флеш памяти с произвольным доступом, с отличием в том, что ячейка памяти представляет из себя не транзистор с плавающим (или изолированным) затвором, а мемристор с электрохимической металлизацией. В таком виде, для операции чтения или записи достаточно использовать всего два электрода. Чтение состояния ячейки проводится проверкой падения напряжения на мемристоре. При этом, мемристор находится либо в высокопроводящем состоянии, либо в низкопроводящем. Переключение, как описывалось раньше, в зависимости от типа ячейки может происходить разными режимами подачи напряжения на ячейку. Во многих случаях, после форминга достаточно подать лишь небольшое напряжение для локального разрыва или восстановления филоментарной структуры.

Характерные времена хранения информации в таких устройствах составляют порядка 10 лет, однако, уже в существующих исследованиях показано, что данные ячейки могут выдержать до 10^9 операции записи и до 10^{12} операций чтения, что на 3 порядка выше лучших показателей, существующих на рынке флеш устройств, а по скорости работы

резистивная память уже может конкурировать с динамической памятью с произвольным доступом, повсеместно используемой в качестве энергозависимых оперативно-запоминающих устройств [78].

1.4.2. Логические схемы на основе мемристоров

Мемустройства также могут найти широкое применение не только для хранения, но и для обработки информации [79]. Из нескольких мемристоров, мемконденсаторов или их связки, вполне можно создать минимально необходимый набор логических элементов [3; 4; 8], тем самым, охватив полный спектр булевой логики. Однако, мемэлемента позволяют решать и совсем иные задачи.

Так, сеть из контролируемых током мемристоров, соединенных в виде лабиринта или сложного графа, способна найти кратчайшее расстояние между двумя точками всего за одно действие (в отличие от полиномиального количества шагов в случае классических алгоритмов [80; 81]). В случае графа схема работает следующим образом: чем ближе друг к другу расположены точки на графе, тем больший ток проходит через мемристоры соединяющие их (из-за меньшего значения суммарного сопротивления). При этом, прохождение тока через мемристор приводит к снижению его сопротивления и росту тока, проходящего по данному пути, и т.д. В случае же лабиринта, ток между входом и выходом течёт через решение лабиринта, меняя состояния мемристоров лишь на этом пути. В обоих случаях, оптимальное решение продиктовано в первую очередь уровнями Кирхгофа.

Одним из вариантов реализации концепции вычислений в памяти был представлен в работе Першина и др. [8]. В данной работе, рассмотрели цепь их трёх мембранных мемконденсаторов, два из которых C_1 и C_2 содержали входящие значения (0 или 1 в зависимости от выгиба мембраны), в то время как C_3 использовался для хранения результатов вычисления (см. Рис. 6 (а)). Авторы данной работы показали, что при подаче импульсов напряжения на конденсаторы C_1 и C_2 , в зависимости от величины амплитуды, возможна как независимая установка различных значений на C_1 , C_2 и C_3 , так и совершение логических операций над значениями, хранящимися в C_1 и C_2 , с последующей записью в C_3 (см. Рис. 6 (б)).

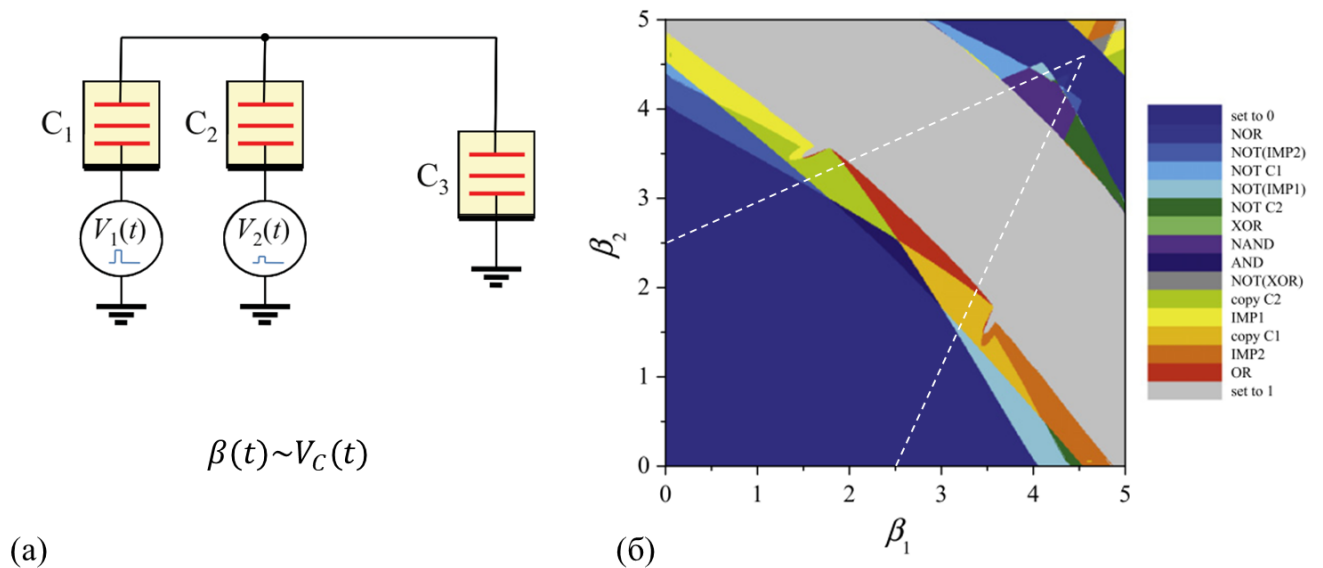


Рис. 6. Схема электрической цепи вычислительного устройства. C_1 и C_2 – мемкондесаторы, хранящие входящие значения, C_3 – результирующее (а). Вычисления проводятся подачей импульсов напряжения V_1 и V_2 на соответствующие конденсаторы. Амплитуда импульсов пропорциональна β . Возможные типы логических операций (результат в C_3), в зависимости от амплитуды подаваемых импульсов (б). Область огражденная белым пунктиром – условия, при которых не происходит изменение состояний исходных C_1 и C_2 [8].

1.4.3. Мемристивные нейронные сети

Одним из возможных применений мемристоров является разработка различных нейроморфных схем. Так, в 2010 году Першин и др. [82] создали мемристивную цепь, демонстрирующую ассоциативную память. В качестве рабочей модели использовалась концепция «собаки Павлова», где имелось два входа («сигнал к еде» и «лампочка») и один выход (слюноотделение). Опуская технические детали, система была сформирована следующим образом: сигналы с входных нейронов подавались через мемристивные синапсы на выходной нейрон. Если на этот нейрон приходил достаточный сигнал, происходила его активация (начиналось слюноотделение). Изначально, один синапс был в проводящем, а другой в непроводящем состоянии, однако, при одновременном возбуждении входных нейронов увеличивалась проводимость слабопроводящего синапса, чего не происходило при возбуждении лишь одного из входных нейронов. В результате, вышеописанная система проявляла ассоциативную память.

Сама идея использования мемристора в качестве синапса в нейросетях стала довольно популярна, и уже имеется ряд патентов устройств [9; 83], основанных на этом. В сво-

ей работе Янг (Yang) и др. [79] выделили ряд возможных применений мемристивных схем, в числе которых возможность создания искусственной нейросети на базе КМОП технологии. Данные сети устроены следующим образом: нейроны подключены к пересекающимся нанопроводам, в местах пересечения которых находятся мемристоры. Таким образом, при изменении состояния мемристоров происходит изменение весовых коэффициентов синапсов.

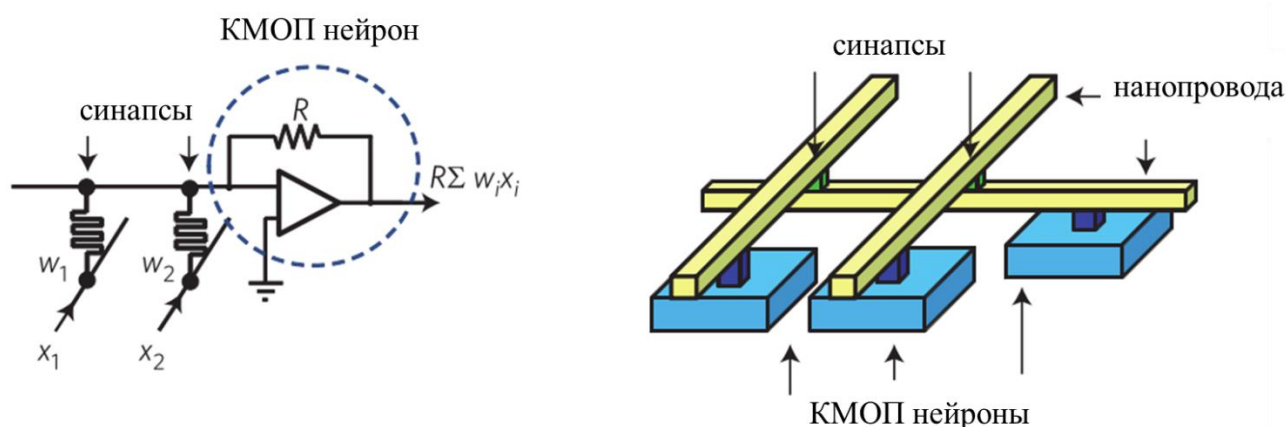


Рис. 7. Структура КМОП нейросети [79].

В данной главе были рассмотрены история разработки и принципы работы ряда мемэлементов, некоторые перспективные материалы для создания мемэлементов и возможные области их применения. На данный момент времени, довольно полно разработана теория мемристивных систем, в частности, уже существуют готовые устройства на рынке, использующие мемристоры. Куда меньшее внимание в литературе уделяется иным мемустройствам. Одними из наиболее интересных их реализаций являются мембранный мемконденсатор, и оптические мемустройства. Однако, до сих пор нет ни достаточно подробного механизма их функционирования, ни, даже, достаточно описания свойств материалов, которые могут быть использованы для их создания.

ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНА

Данная глава частично посвящена исследованию ряда нитрозокомплексов рутения с точки зрения их применимости к созданию оптоэлектронных устройств. В первой части главы рассматриваются синтез, а также теоретическое и физико-химические исследования свойств нитрозокомплексов рутения, включая вопросы, касающиеся их термической стабильности и механизма изомеризации (2.1. Изучение физикохимических свойств нитрозокомплексов рутения). Результаты, приведенные в первой части главы, опубликованы в работах автора [84–86].

Во второй части главы, рассмотрены свойства графеновой мембраны с точки зрения её применимости к созданию мембран. Вначале, будут подробно описаны методы, используемые для моделирования (2.2.1 Моделирование механических свойств графена методом молекулярной динамики). После чего, следуют разделы, посвященные механике графенового листа, включая нахождение его стабильных конформаций (2.2.2. Нахождение устойчивых конформаций графена) и динамики неописанных ранее графеновых кинков, которые могут проявляться в случае переключения длинных мембран и так же являются интересным объектом для исследования с точки зрения их применимости к обработке и хранению информации (2.2.3. Кинки и антикинки изогнутого графена). Результаты, приведенные во второй части главы, опубликованы в работах автора [87; 88].

2.1. Изучение физикохимических свойств нитрозокомплексов рутения

2.1.1. Используемые материалы и оборудование

Нитрозокомплексы рутения, полученные в работе, были охарактеризованы методами ИКС, рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноструктурного анализа (РСА), и СНН - анализа. Водные растворы комплексов исследовали методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H .

ИК-спектры поликристаллических образцов в виде суспензии в вазелиновом и фторированном масле или в таблетках KBr регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75 (в области 3800–400 см⁻¹) и ИК-Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 (в области 4000–375 см⁻¹). Отнесение полос ИК-спектров проводили путем сравнения с литературными данными.

Содержание С, Н, N определяли на анализаторе EURO EA3000; Cl - объемметрическим методом по Шенигеру с предварительным сжиганием в кислороде.

Спектры ЯМР ¹H растворов комплексов записывали на спектрометре Bruker Avance III на частоте 500,0 МГц.

Рентгенографические исследования соединений проведены на дифрактометре ДРОН-3М (R = 192 мм, CuK_α-излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 5 до 50° при комнатной температуре. Образцы наносили тонким слоем на гладкую сторону стандартной кварцевой кюветы. Полученные дифрактограммы полностью проиндцированы по данным исследований отобранных монокристаллов, что подтверждает однофазность полученных продуктов.

Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры полученного монопиридинового комплекса с диметилформамидом (ДМФА) K[Ru(NO)PyCl₄] · ДМФА измерены на автоматическом дифрактометре Bruker AXS P4 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование в области углов θ 1,5–30°) при комнатной температуре. Структура расшифрована стандартным методом тяжелого атома и уточнена в анизотропно-изотропном (для атомов водорода) приближении, атомы водорода заданы геометрически. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [89].

Изучение метастабильных состояний методом ИК-спектроскопии

Для оценки заселенности и определения частот колебаний MS1, навеску вещества растирали с KBr и прессовали в таблетку. Образец охлаждали в парах азота, и облучали ~100 мВт 450 нм светом. ИК-спектр записывали с облученного образца на ИК-Фурье спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Nicolet 5700. Для установления скорости заселения таблетку помещали в термостат и охлаждали до 80 К. Образец облучали по 30 секунд и

записывали спектры, повторяя данную процедуру до насыщения хотя бы одного из состояний.

Изучение метастабильных состояний методом КР спектроскопии

КР спектры были записаны на спектрометре Horiba LabRAM HR Evolution single с детектором CCD Symphony (Jobin Yvon). Для облучения образцов использовали стандартный He–Ne лазер мощностью 5 мВт для 633 нм и Ar⁺ лазер мощностью 0,1 мВт для 457 нм. Для измерений кристаллы помещали в индиевую фольгу для улучшения термоконтакта и охлаждали в гелиевом термостате.

Определение термической стабильности MS1 методом ДСК

Для определения кинетических параметров обратной изомеризации метастабильного состояния MS1 использовали дифференциально–сканирующий калориметр NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Навеску вещества (1–3 мг) помещали в алюминиевую кювету и охлаждали в парах жидкого азота, при облучении ~100 мВт 450 нм светом, в течение 10 мин. Далее образец помещали в заранее охлажденный калориметр. Эксперимент проводили с равномерно растущей температурой на разных скоростях. Аппроксимацией к полученной кривой теплового потока, находили искомые величины. Обработка экспериментальных данных была проведена в программном пакете Netzsch Proteus Analysis [90].

2.1.2 Синтез нитрозопиридиновых комплексов рутения. Кристаллическая структура $K[Ru(NO)PyCl_4] \cdot DMFA$

В качестве исходного рутенийсодержащего соединения для синтеза нитрозопиридиновых комплексов рутения был использован $K_2[Ru(NO)Cl_5]$, полученный с выходом ~97 % из коммерчески доступного гидрата трихлорида рутения по методике [91]. Прочие реактивы и растворители были использованы без дополнительной очистки и имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Синтез транс- $[Ru(NO)Py_4(OH)]Cl_2 \cdot 2H_2O$

Соединение было получено по методике, ранее разработанной в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН.

К навеске ~2,0 г ($5,1 \cdot 10^{-3}$ моль) предварительно измельченного *гран*- $[Ru(NO)Py_2Cl_3]$

добавляли ~600 мл дистиллированной воды и ~30 мл пиридина. Реакционную смесь кипятили в течение ~10 мин. Полученный желтый раствор упаривали на ротационном испарителе до маслообразного остатка (~5 мл) красно-оранжевого цвета, который перенесли в стакан при добавлении ~20 мл этанола. Спиртовой раствор упаривали при комнатной температуре до объема ~5 мл и добавляли к нему трехкратный объем ТГФ. Спустя 10-15 мин. отделяли выпавший ярко-желтый осадок фильтрованием. Выход *транс*-[Ru(NO)Py₄(OH)]Cl₂ · H₂O ~70%.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3440, 3350, 3150 ν (OH); 3100-3000 ν (CH); 1848 ν (NO); 1635 δ (НОН); 1607, 1570, 1485, 1449, 1360 ν (C_{аром}-C_{аром}), ν (C_{аром}-N_{аром}); 1215, 1153, 1067, 1015 δ (CH_{пл}); 949, 885 δ (RuOH); 783, 768, 696, 660, 642 δ (CH_{внешп});, 596 ν (Ru-N_{NO}), δ (RuNO); 565 ν (Ru-O_{OH}); 463 ν (Ru-N_{Py}); 298, 287, 261, 239 δ (N_{Py}-Ru-N_{Py}).

ЯМР ¹H (δ , м. д., растворитель диметилсульфоксид ДМСО): 9,08 д. (8H, H^{2,6}), 8,79 т. (4H, H⁴), 8,25 т. (8H, H^{3,5}). ЯМР ¹H (δ , м. д., растворитель H₂O): 8,45 д. (8H, H^{2,6}), 8,17 т. (4H, H⁴), 7,67 т. (8H, H^{3,5}), 6,99 (1H, OH).

Найдено, %: С 41,5; Н 4,4; N 12,1; Cl 12,7.

Для C₂₀H₂₃N₅O₃Cl₂Ru вычислено, %: С 43,4; Н 4,2; N 12,7; Cl 12,8.

Синтез *транс*-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)]

Соединение было получено по методике [92].

В стакан поместили навеску ~0,5 г ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моль) K₂[Ru(NO)Cl₅], добавили ~10 мл водно-этанольной смеси (1 : 1 по объему), ~0,25 мл ($3,1 \cdot 10^{-3}$ моль) пиридина и ~0,15 г ($1,5 \cdot 10^{-3}$ моль) КНСО₃. Накрыв стакан часовым стеклом, полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение ~30 мин. при 65-70 °С. Затем сняли часовое стекло и упарили раствор при перемешивании до минимального объема (~3 мл). Охладили полученную смесь до комнатной температуры и отфильтровали образовавшийся оранжевый осадок на стеклянном пористом фильтре. Промыли осадок ~5 мл воды, этанолом и ацетоном. Выход составил 50-60 %. Продукт был охарактеризован методами ИК-спектроскопии и РФА, которые совпадают с данными [92].

Синтез *транс*-[Ru(NO)Py₂Cl₂(H₂O)]HSO₄

Соединение было получено по методике [92], путем обработки

транс-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)] концентрированной серной кислотой. Соединение было охарактеризовано методами РФА и ИК-спектроскопии.

Синтез *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)]

Соединение было получено по методике, ранее разработанной в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИХХ СО РАН.

Навеску ~1 г ($2,6 \cdot 10^{-3}$ моль) K₂[Ru(NO)Cl₅] растворили в ~200 мл воды и добавили ~2,6 мл пиридина ($3,3 \cdot 10^{-2}$ моль). Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане в течении 40 мин. После этого добавили ~2 г KCl, и упарили раствор досуха. К полученной смеси добавили ~20 мл воды и снова упарили досуха. После охлаждения полученной смеси до комнатной температуры, добавили 5-10 мл воды для растворения KCl. Оставшийся не растворимый оранжевый осадок отфильтровали, промыли 1 мл воды, 1-2 мл этанола и диэтиловым эфиром, после чего высушили в токе воздуха. Для разделения *цис*- и *транс*- изомеров, добавили ~2 мл ДМФ при комнатной температуре и отфильтровали. После фильтрат упарили при комнатной температуры досуха. Выход ~50%.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3577 ν (OH); 1832 ν (NO); 618, 595 ν (Ru–N_{NO}), δ (Ru–NO); 569 δ (Ru–OH); 451 ν (Ru–N_{Py}).

ЯМР ¹H в ДМСО (δ , м.д.): 9,23 д. (4H, H^{2,6}), 8,64 т. (2H, H⁴), 8,17 т. (4H, H^{3,5}).

Найдено, %: С 31,7; Н 2,9; N 11,1.

Для C₁₀H₁₁N₃O₂Cl₂Ru вычислено, %: С 31,8; Н 3,0; N 11,1.

Синтез *ос*-[Ru(NO)Py₂Cl₃]

Соединение было получено по методике [92].

В стакан, содержащий навеску ~0,5 г ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моль) предварительно измельченного K₂[Ru(NO)Cl₅], добавляли 10 мл DMF и ~0,5 мл Py (~ $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль). Стакан накрывали часовым стеклом и при постоянном перемешивании нагревали смесь до кипения. Затем снимали часовое стекло и упаривали смесь сначала на плитке в течение ~15 мин, а далее – на кипящей водяной бане до минимального объема (1-2 мл). Образовавшийся красно-коричневый осадок *ос*-[Ru(NO)Py₂Cl₃] отделяли на стеклянном пористом фильтре, трижды промывали ~5 мл дистиллированной воды, этанолом и диэтиловым эфиром, суши-

ли в токе воздуха. Выход составил ~80 %. Продукт был охарактеризован методами ИК-спектроскопии и РФА, которые совпадают с данными [92].

Синтез гран-[Ru(NO)Py₂Cl₃]

Соединение было получено по методике, ранее разработанной в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИХХ СО РАН.

В стакан помещали навеску 2,0 г ($5,2 \cdot 10^{-3}$ моль) $K_2[Ru(NO)Cl_5]$, растворяли ее в ~1 л дистиллированной воды и добавляли ~5 мл пиридина. Накрыв стакан часовым стеклом, реакционную смесь кипятили в течение ~20 мин. Затем полученный раствор упаривали на ротационном испарителе до влажных солей. К полученной смеси добавляли ~10 мл концентрированной соляной кислоты и упаривали досуха. Процедуру упаривания с кислотой повторяли еще раз. Затем добавляли ~10 мл дистиллированной воды для растворения KCl, отфильтровывали продукт красного цвета на стеклянном пористом фильтре (40 пор). Осадок промывали ~5 мл холодной воды, этанолом и эфиром. Выход ~90%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3110-3030 $\nu(CH)$; 1867 $\nu(NO)$; 1606, 1482, 1449, 1352 $\nu(C_{аром} C_{аром})$, $\nu(C_{аром} N_{аром})$; 1241, 1209, 1156, 1093, 1066, 1018 $\delta(CH_{пл})$; 756, 689, 648 $\delta(CH_{внешл})$; 605, 600 $\nu(RuN_{NO})$, $\delta(RuNO)$; 449 $\nu(RuN_{Py})$; 343, 329, 315 $\nu(RuCl)$; 252, 222 $\delta(N_{Py}RuN_{Py})$.

ЯМР 1H (δ , м.д., растворитель ДМСО): 9,21 д. (4H, $H^{2,6}$), 8,72 т. (2H, H^4), 8,23 т. (4H, $H^{3,5}$).

Найдено, %: C 30,3; H 2,9; N 10,5; Cl 26,9.

Для $C_{10}H_{10}N_3OCl_3Ru$ вычислено, %: C 30,4; H 2,6; N 10,6; Cl 26,9.

Синтез K[Ru(NO)PyCl₄] · ДМФА

Навеску 0,5 г $K_2[RuNOCl_5]$ ($\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль) растворили в 10 мл ДМФА, добавили 0,5 мл пиридина ($6,1 \cdot 10^{-3}$ моль) и поставили перемешиваться в течение 2 ч. на магнитной мешалке при температуре 100 °С. Полученный коричневый раствор упарили на водяной бане до ~2-3 мл. Отфильтровали коричневый осадок. Окраска маточного раствора была такая же, как и осадка. При промывании водой образующийся раствор имел такую же окраску, как и само вещество. Далее промывали спиртом и ацетоном до прекращения

окрашивания раствора. Выход составил ~30 %.

Для выращивания монокристалла, пригодного для РСА, приготовили насыщенные растворы вещества в различных растворителях: воде, спирте и ДМФА. Из раствора в ДМФА удалось вырастить монокристалл.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3105-3035 $\nu(\text{CH})$; 1874 $\nu(\text{NO})$; 1610, 1470, 1445, 1348 $\nu(\text{C}_{\text{аром}}$), $\nu(\text{C}_{\text{аром}} \text{ N}_{\text{аром}})$; 1236, 1210, 1087, 1058, 1021 $\delta(\text{CH}_{\text{пл}})$; 753, 678, 653 $\delta(\text{CH}_{\text{внешл}})$; 610, 604 $\nu(\text{RuN}_{\text{NO}})$, $\delta(\text{RuNO})$; 455 $\nu(\text{RuN}_{\text{Py}})$.

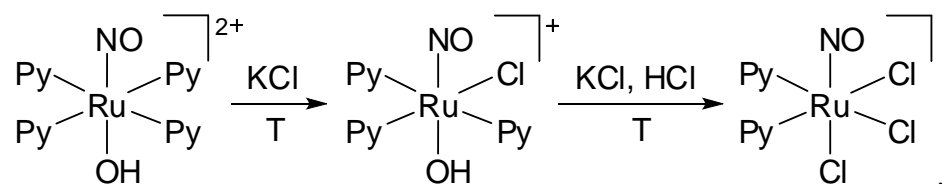
Описание процессов в системе

В качестве исходного рутенийсодержащего соединения мы выбрали нитрозопентахлорорутенат калия, поскольку он легко и с высоким выходом может быть получен из торгового $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При нагревании в водном (или водно-спиртовом) растворе происходит аквазация аниона $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ с образованием аквахлорокомплекса, проявляющего свойства слабой кислоты ($\text{pK}_a \sim 6.0$) [93; 94]:



Для связывания образующихся при этом частиц H^{+} и поддержания pH при синтезе гидроксодипиридиновых комплексов нитрозорутения к реакционному раствору добавляли KHCO_3 .

По данным спектроскопии ЯМР ^1H при взаимодействии разбавленного водного раствора $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ с избытком пиридина образование пиридиновых комплексов наблюдается уже спустя 5 мин. после начала нагревания, а концентрация формы *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4(\text{OH})]^{2+}$ становится максимальной через 10-15 мин кипячения. Последующее упаривание реакционного раствора в присутствии избытка хлорид-ионов в кислой среде приводит к образованию *гран*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_2\text{Cl}_3]$:



Упаривание реакционного раствора, полученного при взаимодействии

$K_2[Ru(NO)Cl_5]$ с избытком пиридина, приводит к получению *транс*- $[Ru(NO)Py_4(OH)]Cl_2 \cdot H_2O$ с выходом менее 30%. Вероятно, такой низкий выход обусловлен протеканием упомянутых выше процессов замещения координированных молекул пиридина на хлорид-ионы, а также образованием полимерных форм с мостиковыми гидроксид-ионами [95; 96]. Как оказалось, более эффективно для получения *транс*- $[Ru(NO)Py_4(OH)]Cl_2 \cdot H_2O$ использовать в качестве исходного рутенийсодержащего соединения *гран*- $[Ru(NO)Py_2Cl_3]$.

Ос-изомер $[Ru(NO)Py_2Cl_3]$ был получен при кипячении $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ в ДМФА. Вероятнее всего, в данном случае замещение хлорид-ионов на молекулы пиридина протекает через промежуточные стадии образования хлорокомплексов нитрозорутения с молекулами ДМФА аналогично рассмотренным выше процессам аквафикации в случае водных или водно-этанольных растворов. При проведении аналогичной реакции при более низкой температуре с небольшим выходом удалось выделить из реакционного раствора монопиридиновый комплекс, который по данным РСА оказался $K[Ru(NO)PyCl_4] \cdot ДМФА$.

Идентификацию всех полученных и описанных ранее пиридиновых комплексов нитрозорутения мы проводили методами ЯМР 1H , ИК-спектроскопии, РФА и элементного анализа.

В спектрах ЯМР 1H растворов полученных нитрозопиридиновых комплексов рутения наблюдается три группы сигналов, относящиеся к трем типам ядер 1H в *орто*-, *пара*- и *мета*-положениях координированных молекул пиридина. Значения $\delta(^1H)$ находятся в пределах 7-10 м.д., что является весьма характерной областью для пиридиновых комплексов нитрозорутения [97; 98].

В ИК-спектрах полученных соединений наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний $\nu(NO)$ в области 1800-1900 cm^{-1} . Эти значения находятся в диапазоне, характерном для большинства нитрозокомплексов рутения, в которых содержится фрагмент $\{RuNO\}^{3+}$ [99–101]. Отметим, что частота $\nu(NO)$ сильно зависит от природы лиганда в *транс*-положении к нитрозогруппе и при переходе от гидроксокомплексов к аквакомплексам смещается в более коротковолновую область. Помимо полос $\nu(NO)$, в ИК-спектрах синтезированных соединений содержатся также полосы, характерные для

координированных молекул пиридина [102; 103]: узкие полосы средней и низкой интенсивности $\nu(\text{CH})$ ($3100\text{-}3000\text{ см}^{-1}$), узкие полосы средней и высокой интенсивности $\nu(\text{C}_{\text{ар.}}-\text{C}_{\text{ар.}})$ и $\nu(\text{C}_{\text{ар.}}-\text{N}_{\text{ар.}})$ ($1600\text{-}1350\text{ см}^{-1}$), а также полосы средней и высокой интенсивности $\delta(\text{CH}_{\text{плоск.}})$ и $\delta(\text{CH}_{\text{внеплоск.}})$ в областях $1200\text{-}950$ и $800\text{-}600\text{ см}^{-1}$, соответственно.

Кристаллическое строение $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{PyCl}_4] \cdot \text{DMF}$ удалось определить методом РСА (пр. гр. $P2_1$; $a = 10,560(1)$, $b = 7,261(1)$, $c = 11,952(1)\text{ \AA}$; $\beta = 115,74(1)^\circ$; $R_I (I > 2\sigma(I)) = 0,0283$).

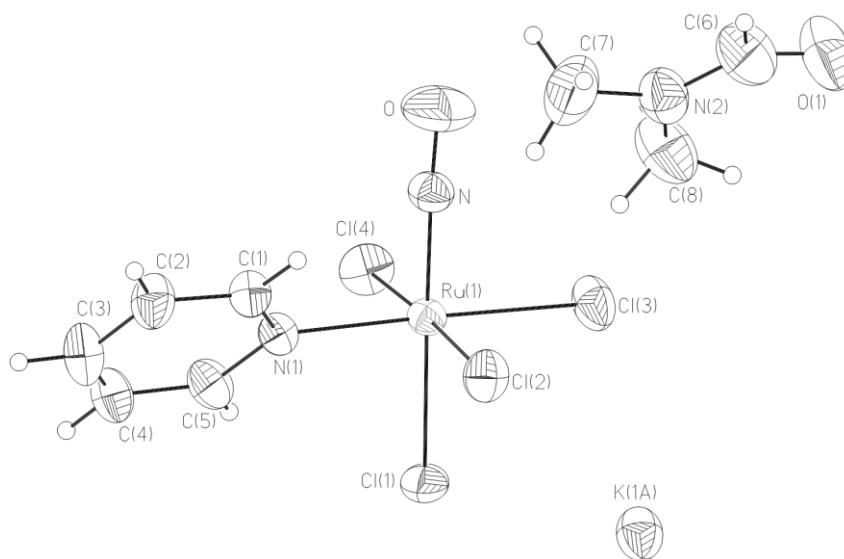


Рис. 8. Строение $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{PyCl}_4] \cdot \text{DMF}$ по данным РСА.

Структура построена из комплексных анионов $[\text{Ru}(\text{NO})\text{PyCl}_4]^-$ (рис. 8), катионов K^+ и кристаллизационных молекул DMF. Координационный полиэдр рутения – слегка искаженный октаэдр RuN_2Cl_4 , нитрозогруппа и молекула пиридина координированы в *цис*-положениях друг к другу.

Расстояния (таблица 2) Ru-N и N-O в группировке Ru-N-O имеют значения $\sim 1,73$ и $\sim 1,134\text{ \AA}$, соответственно. Длина связи рутения с координированной молекулой пиридина составляет $\sim 2,11\text{ \AA}$. Расстояния Ru-Cl в экваториальной плоскости имеют близкие значения $2,37\text{-}2,38\text{ \AA}$, связь с атомом хлора в *транс*-положении к нитрозогруппе немного короче – $2,35\text{ \AA}$, что наблюдается для известных хлорокомплексов нитрозорутения. Внешнесферные ионы калия имеют короткие контакты с координированными хлорид-ионами с расстоянием $\text{K-Cl} \sim 3,18\text{-}3,44\text{ \AA}$ и более короткую связь с молекулой DMF с расстоянием $\text{K-O} \sim 2,71\text{ \AA}$.

Максимальное отклонение валентных углов при атоме рутения от 90° составляет $\sim 3,4^\circ$, угол Ru-N-O $\sim 173,6^\circ$, угол N-Ru-Cl – $176,2^\circ$. Молекула пиридина находится в заторможенной конформации под углом $\sim 45^\circ$ к оси Cl-Ru-N_{NO}.

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре K[Ru(NO)PyCl₄] · ДМФА

Межатомные расстояния, Å			
Ru(1)-N	1,730(4)	Ru(1)-Cl(3)	2,3766(9)
Ru(1)-N(1)	2,111(3)	Ru(1)-Cl(2)	2,3784(12)
Ru(1)-Cl(1)	2,3518(12)	N-O	1,134(5)
Ru(1)-Cl(4)	2,3730(14)		
Валентные углы, °			
N-Ru(1)-N(1)	93,33(18)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(3)	88,67(6)
N-Ru(1)-Cl(1)	176,20(14)	Cl(4)-Ru(1)-Cl(3)	90,07(7)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	89,08(12)	N-Ru(1)-Cl(2)	94,46(13)
N-Ru(1)-Cl(4)	89,55(13)	N(1)-Ru(1)-Cl(2)	90,08(12)
N(1)-Ru(1)-Cl(4)	89,56(12)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	88,48(5)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(4)	87,52(4)	Cl(4)-Ru(1)-Cl(2)	175,99(5)
N-Ru(1)-Cl(3)	88,91(13)	Cl(3)-Ru(1)-Cl(2)	90,13(6)
N(1)-Ru(1)-Cl(3)	177,73(13)	O-N-Ru(1)	173,5(5)

2.1.3. Используемые методы квантово-химических расчётов

Все квантово-химические расчеты были проведены в рамках теории функционала плотности, которая используется для расчета электронных структур многоэлектронных систем, путем итерационного самосогласованного решения аналога уравнения Шредингера. Данный метод предложили в 1964-65 годах Hohenberg, Kohn и Sham [104; 105].

Рассмотрим стационарное уравнение Шредингера для электронов в многоэлектронной системе: $\hat{T}\Psi + \hat{V}\Psi + \hat{U}\Psi = E\Psi$, где \hat{T} – оператор кинетической энергии, \hat{V} – потенциал, приложенный к системе извне (в т.ч. от ядер), \hat{U} – потенциальной энергии, E –

полная энергия системы. Так как интересующие нас системы многоэлектронные, то функцию Ψ – можно построить на полном базисе волновых функций отдельных электронов (очевидно, что использование полного базиса не доступно, поэтому используется ограниченный набор базисных функций). В этом случае, оператор кинетической энергии можно переписать в виде: $\hat{T} = \sum_i \frac{1}{2} \Delta_i$, в состав потенциальной энергии будут входить электрон-электронные взаимодействия и различные поправки. Основной идеей в ТФП является замена оператора потенциальной энергии (а в некоторых случаях и кинетической) на некоторый функционал от электронной плотности. При этом, тогда как кулоновское взаимодействие электронов легко рассчитывается напрямую из плотности, обменно-корреляционные члены корректно учесть довольно сложно (поэтому, основное внимание исследователя занимает именно обменно-корреляционная часть функционалов). Показано, что возможно подобрать пару плотность – функционал так, что минимизирующая его электронная плотность точно бы описывала систему. Такой подход позволяет учесть любые корреляционные поправки, что невозможно в теории Хартри-Фока.

В данной работе проводились расчеты с гибридными обменно-корреляционными функционалами в приближение обобщённого градиента плотности B3LYP [106–109], PBE0 [110] и функционалом с приближением локальной плотности и Слэйтеровским обменом SVWN5 [107] в программном пакете NWChem [111]. Для всех атомов кроме Ru, был использован базисный набор 6-31+G(d) [112–114]. Для Ru были использованы псевдопотенциалы LanL2DZ [115–117] и Stuttgart RSC 1997 ECP. Итерационный алгоритм работал до достижения критериев сходимости по полной энергии (10^{-6} а.е.), электронной плотности (10^{-5} а.е.) и градиента орбиталей ($5 \cdot 10^{-4}$ а.е.).

Поиск метастабильных и переходных состояний

Хорошо известно, что метастабильные состояния для данного типа соединений являются локальными минимумами на поверхности потенциальной энергии. По этой причине, для установления их строения проводилась оптимизация комплексов с геометрией близкой к ожидаемой.

Поиск переходных состояний (с одной мнимой частотой колебаний) проводился путем нахождения соответствующей седловой точки, с последующим колебательным анализом. В качестве начальных геометрий для этой процедуры использовались структуры

с максимальной энергией, полученные в результате сканирования вдоль координаты реакции (от MS1 до MS2 и от MS2 до GS).

Мультиплетность комплекса

Из результатов оптимизации иона $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{Cl})_5]^{2-}$ в спин-поляризованном варианте DFT с различной заданной спиновой мультиплетностью (Т а б л и ц а 3) видно, что наиболее стабильными являются состояния с нулевой проекцией спина. Судя по нулевому значению расчетного S^2 , т.е. отсутствию спиновой поляризации, эти решения соответствуют закрытой оболочке. Тем не менее, для всех дальнейших расчетов мы использовали спин-поляризованный подход с мультиплетностью 1, чтобы не «пропустить» возможные необычные решения.

Т а б л и ц а 3

Результаты оптимизации свободного иона $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{Cl})_5]^{2-}$ с различной заданной мультиплетностью: ожидаемое значения квадрата спина $\langle S^2 \rangle = M_S(M_S + 1) + N_\beta - \sum |\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle|^2$, энергия E^{DFT} относительно энергии решения с закрытой оболочкой.

GS				
Проекция спина M_S	0	1	2	3
$\langle S^2 \rangle$	0,00	2,03	6,02	12,01
E^{DFT} , эВ	0,00	1,41	2,81	4,00
MS1				
$\langle S^2 \rangle$	0,00	2,01	6,01	12,01
E^{DFT} , эВ	0,00	0,598	1,54	2,52
MS2				
$\langle S^2 \rangle$	0,00	2,0042	-	-
E^{DFT} , эВ	0,00	0,936	-	-

Выбор функционала и псевдопотенциала с базисным набором для Ru

Выбор псевдопотенциала для рутения и обменно-корреляционного функционала, был сделан исходя из результатов оптимизации геометрии и сравнение энергий активаций для свободного иона $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$. Т а б л и ц а 4 содержит результаты по сравнению геометрии.

Т а б л и ц а 4

Оптимизированная на различных уровнях DFT геометрия комплекса $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$ в сравнении с экспериментальными данными.

$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$	B3LYP, LANL2DZ	B3LYP, STUTTGART_RSC	xPBE96, LANL2DZ	Эксперимент [118]
Ru-NO, Å	1.810	1.787	1.861	1.735
N-O, Å	1.143	1.145	1.178	1.159
Ru-NH ₃ средн, Å	2.175	2.168	2.270	2.103
Ru-OH, Å	1.945	1.949	1.995	1.961
$\angle \text{Ru-N-O}$, °	177.3	177.3	175.5	173.8

Приведенные данные (т а б л и ц а 4) демонстрируют, что геометрию лучше всего предсказывает B3LYP функционал с псевдопотенциалом STUTTGART_RSC, немного хуже B3LYP/ LANL2DZ, а результаты, полученные с помощью xPBE96, наименее корректно описывают геометрию иона. Энергию активации из двух псевдопотенциалов лучше всего описывает LanL2DZ (т а б л и ц а 5).

Т а б л и ц а 5

Энергии активации для комплекса $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$

	Exp [35]	STUTTGART_RSC	LANL2DZ
E_{MS1}^a , эВ	0,91	1,07	0,97
E_{MS2}^a , эВ	0,60	0,84	0,74

Поскольку наибольший интерес представляет термическая стабильность MS1, то было решено использовать B3LYP/ LanL2DZ пару функционал/базис.

2.1.4. Теоретическое установление механизма термического распада MS1

Механизм термического распада MS1 был установлен на комплексах тетраамминового ряда $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{2+}$, где X = Cl⁻, OH⁻, SH⁻ (Т а б л и ц а 6).

Энергии активации перехода между изомерами GS, MS1 и MS2, положение некоторых частот колебаний для MS1.

	[Ru(NO)(NH ₃) ₄ Cl] ²⁺	[Ru(NO)(NH ₃) ₄ OH] ²⁺	[Ru(NO)(NH ₃) ₄ SH] ²⁺
$\nu_{\text{N-O}}, \text{cm}^{-1}$	1961	1945,8	1923,44
$\nu_{\text{Ru-NO}}, \text{cm}^{-1}$	407,59; 432,7	405,38; 422,2	337,56; 366,02
$\delta_{\text{Ru-NO}}, \text{cm}^{-1}$	483,65; 483,77	493,19; 515,15	425,27; 450,87
$E_{\text{ex}}^{\text{MS1}}, \text{eV}$	1,57	1,44	0,96
$E_{\text{MS1}}^{\text{a}}, \text{теор./эксп.}, \text{эВ}$	1,04	0,97/0,91(3)	0,66
$E_{\text{MS2}}^{\text{a}}, \text{теор./эксп.}, \text{эВ}$	0,67	0,74/0,60(3)	–

Связь Ru-NO в линейных состояниях содержит σ - и две π -компоненты [34]. Очевидно, что при заданной геометрии, исходя из симметрии атомных орбиталей Ru, на эту связь будет в не малой степени действовать и *транс*-лиганд. Поскольку изомеризация фрагмента Ru-NO сопровождается частичной диссоциацией связи Ru-ON [37] (об этом свидетельствует удлинение связи Ru-NO в переходных состояниях на $\sim 0,5 \text{ \AA}$ и сильное уменьшение частот колебаний $\nu_{\text{Ru-NO}}$), можно предположить, что причиной таких изменений является перенос электрона с *транс*-лиганда через металл на разрыхляющие орбитали, ассоциированные со связью Ru-ON.

Чтобы доказать это предположение, были построены разности электронных плотностей для комплекса с лигандом X и без него с одинаковым положением всех атомов: $\Delta\rho = \rho([\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{2+}) - \rho([\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+}) - \rho(\text{X}^-)$ (рис. 9).

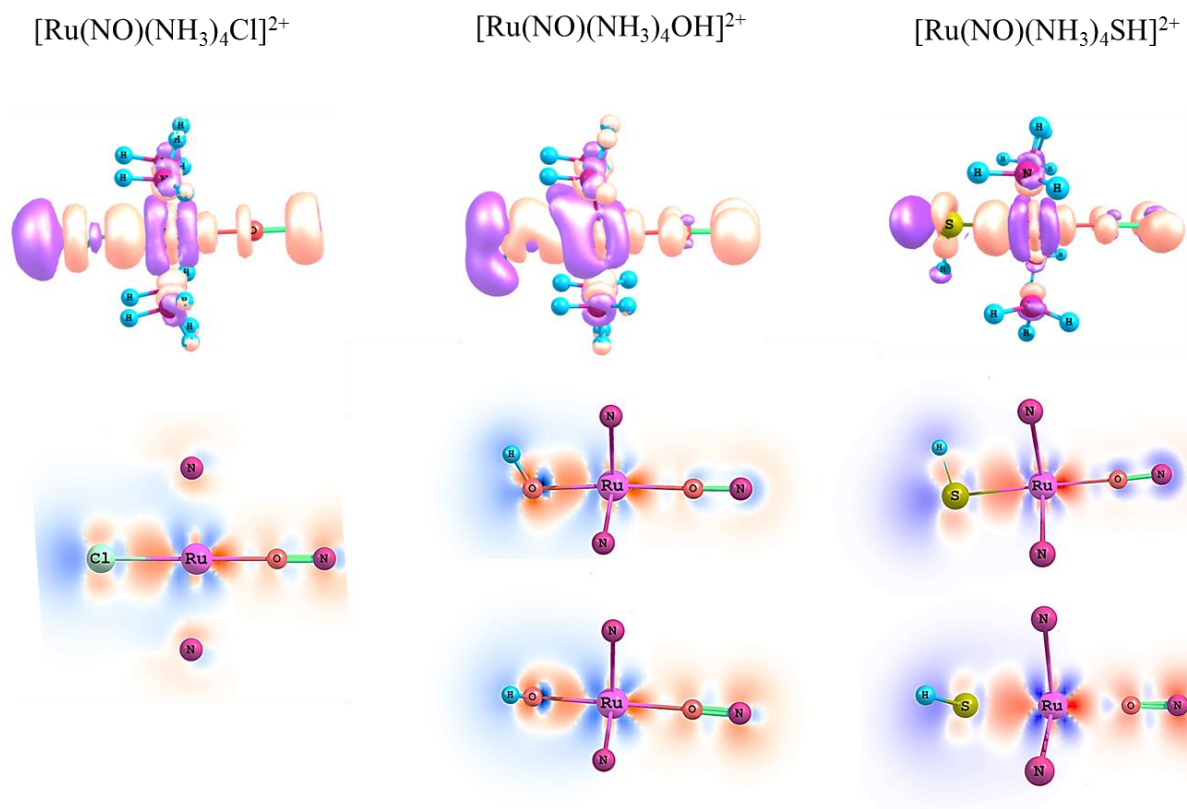


Рис. 9. Влияние транс-лиганда на комплекс. Разностная электронная плотность $\Delta\rho = \rho([\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{2+}) - \rho([\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+}) - \rho(\text{X}^-)$.

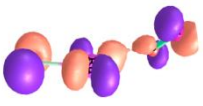
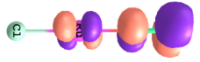
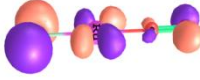
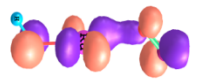
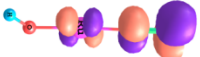
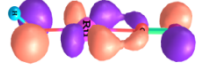
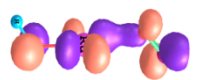
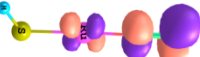
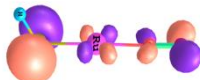
Видно, что разностная плотность локализована в основном вдоль оси NO-Ru-X, что доказывает значительное влияние *транс*-лиганда на электронные плотности Ru и NO при минимальном изменении плотности у экваториальных аммиака. Видно, что изменение плотности происходит по π каналу. Поскольку в связывание Ru и NO решающий вклад вносят именно π -взаимодействие, появление *транс*-лиганда с положительным мезомерным эффектом приводит к электростатической дестабилизации $d_{xz, yz}(\text{Ru})$ орбиталей. В дополнение к этому были рассчитаны частоты колебаний (таблица 7), откуда видно уменьшение энергий колебаний $\nu_{\text{N-O}}$, $\nu_{\text{Ru-NO}}$ в ряду X=Cl, OH, SH. По аналогии с [45] можно сделать предположение об увеличении заселенности орбиталей $\pi^*(\text{NO})$ и $\pi^*(\text{Ru-ON})$ в вышеописанном ряду.

Рассмотрим ВЗМО в MS1 и TS1 (Таблица 7). Во всех рассмотренных случаях ВЗМО – связывающая орбиталь Ru-ON, однако можно заметить уменьшение вклада p-орбитали лиганда и увеличение вклада $\pi^*_x(\text{NO})$ в TS1, относительно MS1. Исходя из этого можно предположить, что разрыв связи, а, следовательно, и активационный барьер,

связаны с переносом заряда $X \rightarrow NO$ (рис. 10). Для проверки этого предположения были рассчитаны энергии возбуждения E_{ex}^{MS1} в приближении TDDFT [111].

Т а б л и ц а 7

Наибольшие вклады атомных орбиталей в ВЗМО в TS1 и MS1.

	TS1	MS1	
	ВЗМО	НСМО	ВЗМО
[Ru(NO)(NH ₃) ₄ Cl] ²⁺			
	$0.29p_x(Cl) - 0.44d_{xz}(Ru) - 0.06p_x(O) + 0.14p_x(N)$	$0.44p_y(N) - 0.30p_y(O) + 0.20d_{yz}(Ru) - 0.03p_y(Cl)$	$0.50p_x(Cl) - 0.27d_{xz}(Ru) - 0.02p_x(O) + 0.11p_x(N)$
[Ru(NO)(NH ₃) ₄ OH]			
	$0.19p_x(OH) - 0.37d_{xz}(Ru) - 0.10p_x(O) + 0.26p_x(N)$	$0.41p_y(N) - 0.29p_y(O) + 0.24d_{yz}(Ru) - 0.04p_y(OH)$	$0.34p_x(OH) - 0.34d_{xz}(Ru) - 0.04p_x(O) + 0.18p_x(N)$
[Ru(NO)(NH ₃) ₄ SH] ²⁺			
	$0.35p_x(SH) - 0.21d_{xz}(Ru) - 0.10p_x(O) + 0.23p_x(N)$	$0.49p_y(N) - 0.31p_y(O) + 0.14d_{yz}(Ru)$	$0.56p_x(SH) - 0.10d_{xz}(Ru) - 0.05p_x(O) + 0.15p_x(N)$

По результатам расчета TD-DFT основной переход соответствует ВЗМО→НСМО и, следовательно, может быть описан как переход $X \rightarrow Ru-ON^*$. Энергии этих переходов составили 1,57, 1,44, 0,96 эВ для $X = Cl, OH, SH$ – соответственно. В координатах $E_a^{MS1} - E_{ex}^{MS1}$ данные точки хорошо ложатся на прямую. Таким образом, можно сделать вывод, что удлинение и разрыхление связи Ru-ON в TS1 связано с частичным переносом электронной плотности с p-орбитали лиганда на разрыхляющую орбиталь Ru-ON.

Можно заметить, что НСМО имеет примерно одно и тоже строение, вне зависимости от транс-лиганда, а, следовательно, различие в энергиях возбуждения связано со свойствами ВЗМО, и как следствие, со свойствами *транс*-лиганда.

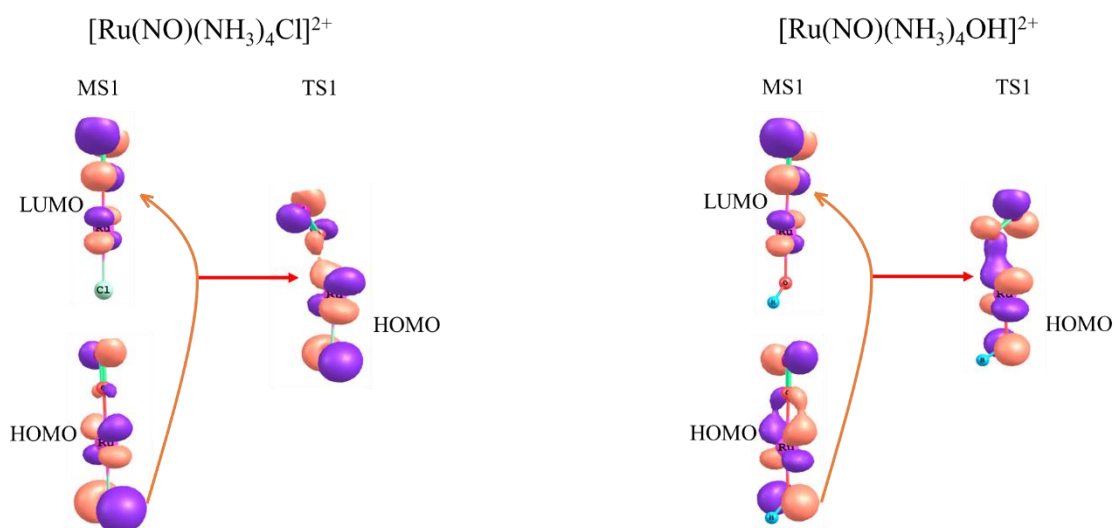


Рис. 10. Основной переход в приближении TDDFT для MS1 тетраамминокомплексов $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{2+}$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{SH}^-$.

В GS можно наблюдать практически аналогичное электронное строение: орбитали HСМО так же мало отличаются друг от друга для разных X, в то время, как строение орбиталей ВЗМО сильно зависит от X. Мы рассчитали $E_{\text{ex}}^{\text{GS}}$, и, как и следовало ожидать, эти энергии уменьшаются в ряду $\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{SH}$ и равны 2,82, 2,72, 0,90 эВ, соответственно. Полученные значения коррелируют с $E_{\text{ex}}^{\text{MS1}}$ и, соответственно с $E_{\text{a}}^{\text{MS1}}$.

Для проверки предложенной модели были проведены схожие расчеты для комплекса $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{F}]^{2+}$. В этом случае энергия активации составила 1,24 эВ а первый корень в TD-DFT задачи равен 1,83 эВ. Поскольку последняя величина представляет собой энергию вертикального перехода, полученные данные отлично сходятся с предположением о механизме термического распада. В координатах $E_{\text{a}}^{\text{MS1}} - E_{\text{ex}}^{\text{MS1}}$ выбранные точки удивительно хорошо ложатся на прямую с точностью более 99 % (

рис. 11).

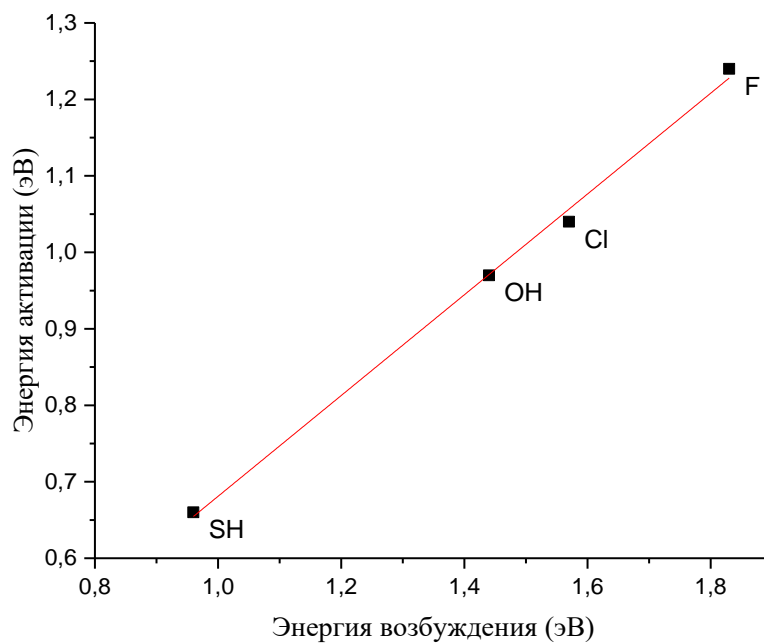


Рис. 11. Корреляция $E_a^{MS1} - E_{ex}^{MS1}$ для $[Ru(NO)(NH_3)_4X]^{2+}$, где $X = F^-, Cl^-, OH^-, SH^-$.

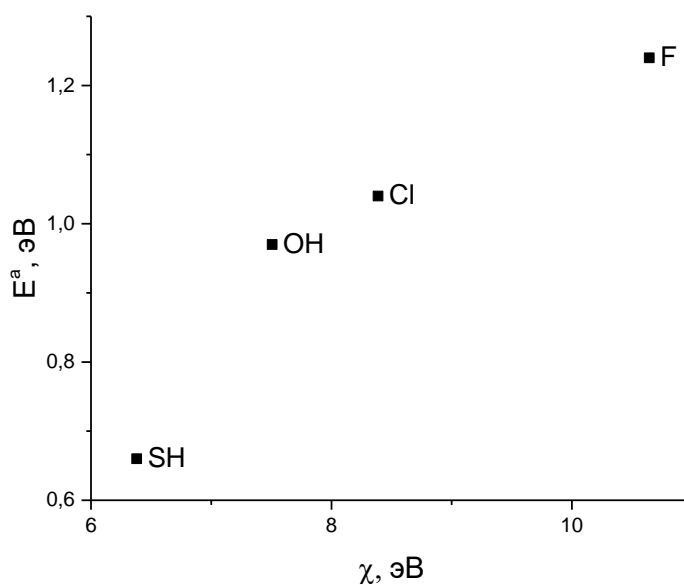


Рис. 12. Влияние электроотрицательности *транс*-лиганда на величину активационного барьера.

Исходя из того, что изомеризация сопровождается переносом заряда с X на $\pi^*(NO)$ можно сделать предположение, что электроотрицательности X также коррелируют с активационным барьером изомеризации. Для проверки этого были рассчитаны значения

электроотрицательности по Малликену (рис. 12). Хотя линейной корреляции в данном случае нет, значение активационного барьера тем выше, чем выше электроотрицательность *транс*-лиганда. Это свойство может быть использовано при разработке стабильных оптических устройств с памятью.

2.1.5. Исследование метастабильных состояний нитрозорутения инструментальными методами

Колебательная спектроскопия

Для оценки заселенности и определения частот колебаний MS1, навеску вещества растирали с KBr и прессовали в таблетку. Образец охлаждали в парах азота, и облучали ~100 мВт 450 нм светом. ИК-спектр записывали с облученного образца на ИК-Фурье спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Nicolet 5700. Для установления скорости заселения таблетку помещали в термостат и охлаждали до 80 К. Образец облучали по 30 секунд и записывали спектры, повторяя данную процедуру до насыщения хотя бы одного из состояний.

Были записаны ИК-спектры облученных образцов для ряда соединений. Таблица 8 содержит значения зафиксированных частот валентных колебаний группы NO для MS1

и GS. Для всех комплексных частиц заметно снижение энергии валентных колебаний NO для MS1 относительно GS на ~140-160 см⁻¹. Подобный эффект не раз наблюдался для нитрозокомплексов. Так, в работе [45] связывают этот эффект, с увеличением заселенности орбитали $\pi^*(NO)$ в метастабильных состояниях относительно GS.

Наивысшую заселенность метастабильного состояния показал *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH]. В спектре облученного образца имеется сильное падение интенсивности линии ν_{NO} (GS) и заметно появление новой линии ν_{NO} (MS1) 1825 и 1624 см⁻¹, соответственно (рис. 13 (I)).

Положение частот валентных колебаний группы NO для ряда аминок комплексов в основном и метастабильном состояниях, полученные методом ИК-спектроскопии.

Вещество	$\nu(\text{NO}) \text{ GS, см}^{-1}$	$\nu(\text{NO}) \text{ MS1, см}^{-1}$
<i>транс</i> -[Ru(NO)Py ₄ OH]Cl ₂ ·2H ₂ O	1851	1697
<i>ос</i> -[Ru(NO)Py ₂ Cl ₃]	1855	1716
<i>транс</i> -[Ru(NO)Py ₂ Cl ₂ (H ₂ O)]HSO ₄	1898	1742
<i>транс</i> -[Ru(NO)Py ₂ Cl ₂ OH]	1821	1672
<i>гран</i> -[Ru(NO)Py ₂ Cl ₃]	1867	1730
<i>цис</i> -[Ru(NO)Py ₂ Cl ₂ OH]	1825	1686

КР спектры были записаны на спектрометре Horiba LabRAM HR Evolution single с детектором CCD Symphony (Jobin Yvon). Для облучения образцов использовался стандартный He–Ne лазер мощностью 5 мВт для 633 нм и Ar⁺ лазер мощностью 0,1 мВт для 457 нм. Для измерений кристаллы помещали в индиевую фольгу для улучшения термоконтакта и охлаждали в гелиевом термостате.

КР спектроскопия позволяет более подробно изучить различие между GS и MS1, поскольку появляется возможность разрешить «зашумленные» в ИК-спектроскопии сигналы. В КР-спектроскопии наиболее интенсивной линией оказалась $\nu\text{Ru-NO}$, которая при записи синим лазером при охлаждении, практически полностью исчезает и переходит в $\nu\text{Ru-ON}$ (573, 437 см⁻¹, соответственно (рис. 13 (III)). При комнатной температуре «опознать» сигналы, полученные синим лазером, не удалось из-за высокого шума, и малой мощности лазера. Помимо валентных колебаний Ru-ON, методами КР-спектроскопии удалось зафиксировать полосу, соответствующую νNO (MS1) при тех же длинах волн, что и для ИК-спектроскопии (рис. 13 (II)).

Удалось также зафиксировать валентные колебания OH при 3470 см⁻¹ для GS и MS1 при 3408, 3421 см⁻¹ (рис. 13 (IV)). Общее смещение линий, по аналогии с описанными в работе [45], можно связать с уменьшением энергий данных связей. Так для $\nu(\text{NO})$

и $\nu(\text{Ru-NO})$ этот эффект, вероятно, связан с увеличением заселенности соответствующих π -разрыхляющих орбиталей MS1, относительно GS.

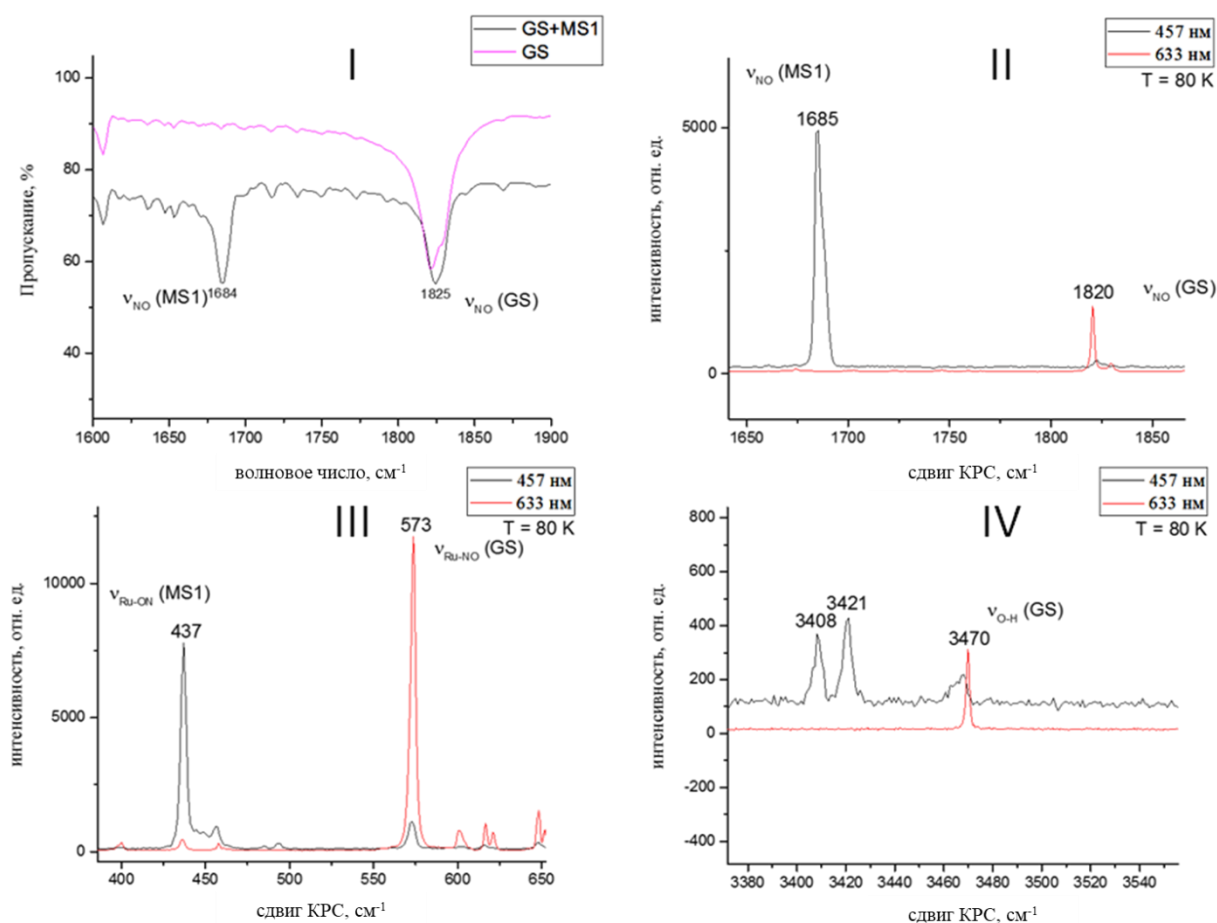


Рис. 13. Результаты ИК-(I) и КР-спектроскопии (II, III, IV) для цис-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH].

Руководствуясь уменьшением логарифма относительной интенсивности полосы ν_{NO} по данным ИК-спектроскопии, можно установить процент заселенности MS1. Исходя из полученных значений по данным трех экспериментов можно сказать, что доля заселенности MS1 при облучении 450 нм составляет не менее 60 %. Однако точность данного метода довольно низка в основном из-за сложности установления базовой линии сигнала. Достоверно определить же процент заселенности по спектрам КР не представляется возможным, по причине возникновения резонанса при возбуждающей частоте.

Определение активационных параметров разложения MS1 методом ДСК

Для определения кинетических параметров обратной изомеризации метастабильного состояния MS1 использовали дифференциально–сканирующий калориметр NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Навеску вещества (1-3 мг) помещали в алюминиевую кювету и охлаждали в парах жидкого азота, при облучении ~100 мВт 450 нм светом, в течение 10 мин. Далее образец помещали в заранее охлажденный калориметр. Эксперимент проводили с равномерно растущей температурой на разных скоростях. Аппроксимацией к полученной кривой теплового потока, находили искомые величины. Обработка экспериментальных данных была проведена в программном пакете Netzsch Proteus Analysis [90]. Определение активационных характеристик термического разложения MS1 было проведено для трех комплексных соединений: *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH], *ос*-[Ru(NO)Py₂Cl₃] и *гран*-[Ru(NO)Py₂Cl₃].

Вид кривых ДСК для термического разложения MS1 *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH] (Рис. 14) характерен для термически-индуцируемой изомеризации, и незначительно отличается от аналогичных для других исследованных комплексов. Величина максимума теплового потока, как и температура, при которой наблюдается максимальная скорость распада, тем больше, чем выше скорость нагрева образца. Интегральная величина сигнала, в первую очередь, зависит от массы навески, степени и теплового эффекта изомеризации комплекса.

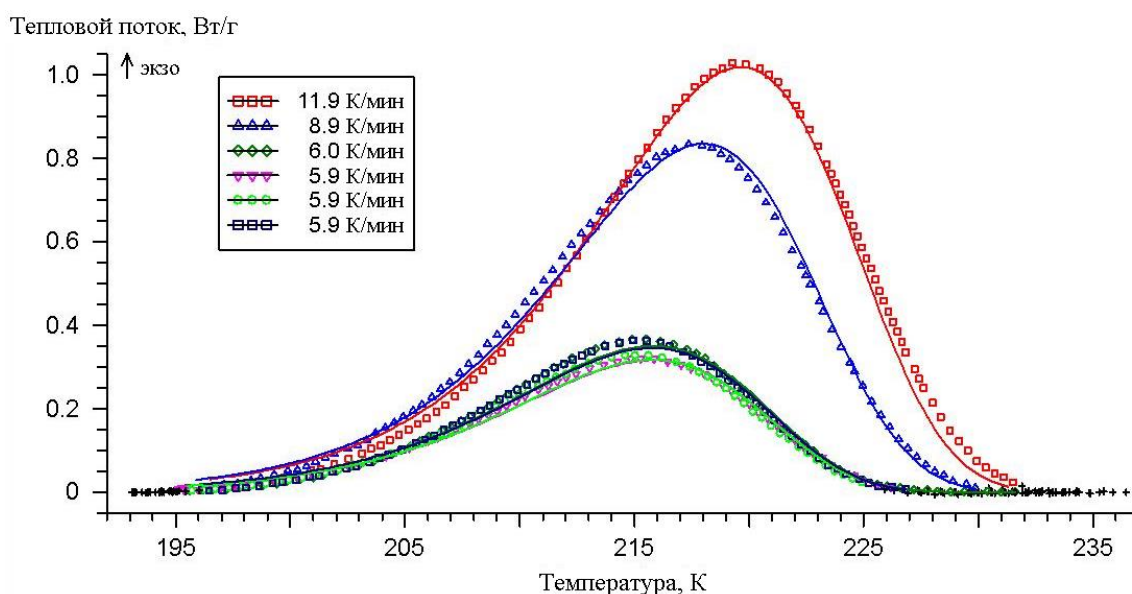


Рис. 14. Кривые ДСК термического разложения MS1 для *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH]. Разные цвета кривых соответствуют разным скоростям нагрева. Точками обозначены экспериментальные данные, линиями – аппроксимирующие кривые.

Распад метастабильных состояний описывается кинетикой первого порядка:

$$\frac{d[MS]}{dt} = -Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot [MS], \quad (2.1)$$

где Z – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Зная коэффициент изменения температуры со временем, q , температуру T можно представить в виде: $T = T_0 + q \cdot t$. Подставив отсюда время, уравнение (2.1), можно получить:

$$\ln \frac{[MS]}{[MS]_0} = -\frac{Z}{q} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT. \quad (2.2)$$

Выразив отсюда $[MS]$ и переобозначив подынтегральную T на T' , переписываем уравнение (2.1):

$$\frac{d[MS]}{dt} = -Z \cdot [MS]_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT} - \frac{Z}{q} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT'}} dT'\right). \quad (2.3)$$

Поскольку тепловой эффект пропорционален распавшемуся количеству MS , мы имеем следующее выражение для кривой ДСК данного процесса:

$$\dot{H} = H_{tot} \cdot Z \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T} - \frac{Z}{q} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{R \cdot T'}} \cdot dT'\right), \quad (2.4)$$

где \dot{H} – экспериментально измеренный тепловой поток, H_{tot} – полный тепловой эффект процесса. Итоговые значения Z и E_a были получены аппроксимацией экспериментальных кривых уравнением (10) с варьируемыми параметрами Z и E_a .

Т а б л и ц а 9 содержит рассчитанные по экспериментальным данным результаты для ряда дипиридиновых комплексов. Для *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH] значение E_a так же удалось рассчитать теоретически, как разницу между энергиями TS1 и MS1, $E_a^{calc} = 66,8$ кДж/моль. Полученное значение хорошо согласуется с рассчитанным по экспериментальным данным, что указывает на корректность выбранной модели. Стоит отметить, что для всех изученных нами комплексов, полученные значения энергии активации, ожидаемо близки друг к другу, что связано с довольно близким строением

комплексных частиц. Различия же в предэкспоненциальном множителе (Z) можно связать с эффектами упаковки.

Т а б л и ц а 9

Значения Z и E_a термического распада MS1, рассчитанные по данным ДСК для ряда дипиридиновых комплексов.

Вещество	$Z, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
<i>цис</i> -[Ru(NO)Py ₂ Cl ₂ OH]	$1,05(7) \cdot 10^{14}$	65,2(3)
<i>ос</i> -[Ru(NO)Py ₂ Cl ₃]	$2,6(1) \cdot 10^{15}$	66,3(5)
<i>гран</i> -[Ru(NO)Py ₂ Cl ₃]	$2,22(9) \cdot 10^{15}$	65,5(5)

Кинетика заселения *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH] по данным ИК-спектроскопии

При длительном облучении образца *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH] в ИК-спектрах было зафиксировано уменьшение полосы при 1824 см^{-1} и появление полос при 1500 и 1686 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям $\nu(\text{NO})$ в GS, MS1 и MS2, соответственно (рис. 15). Руководствуясь этими данными, была исследована кинетика заселенности метастабильных состояний при облучении (рис. 16). В дальнейшем, результаты этого исследования будут использованы при моделировании оптомемристора (см. 3.1.1. Нитрозорутений, как материал для оптомемристора).

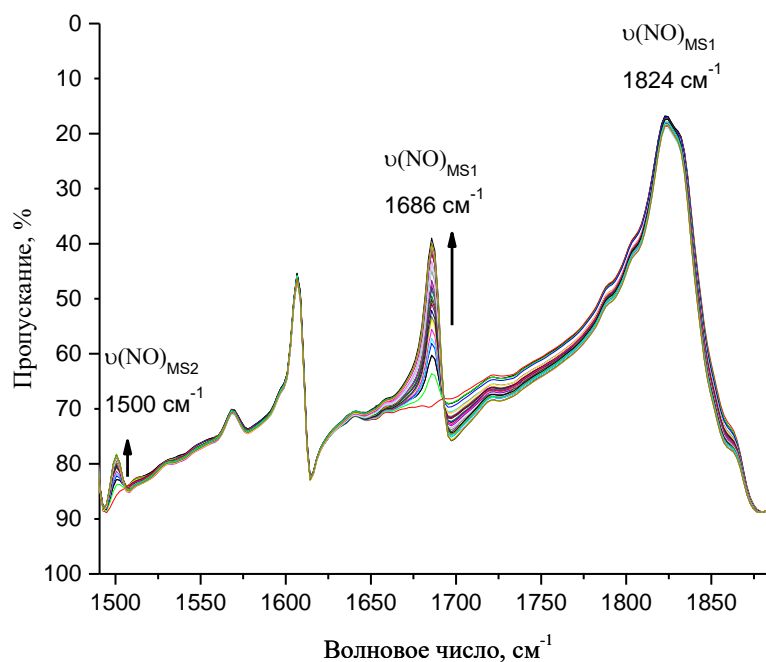


Рис. 15. Изменения в ИК-спектре *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH], происходящие при облучении с течением времени.

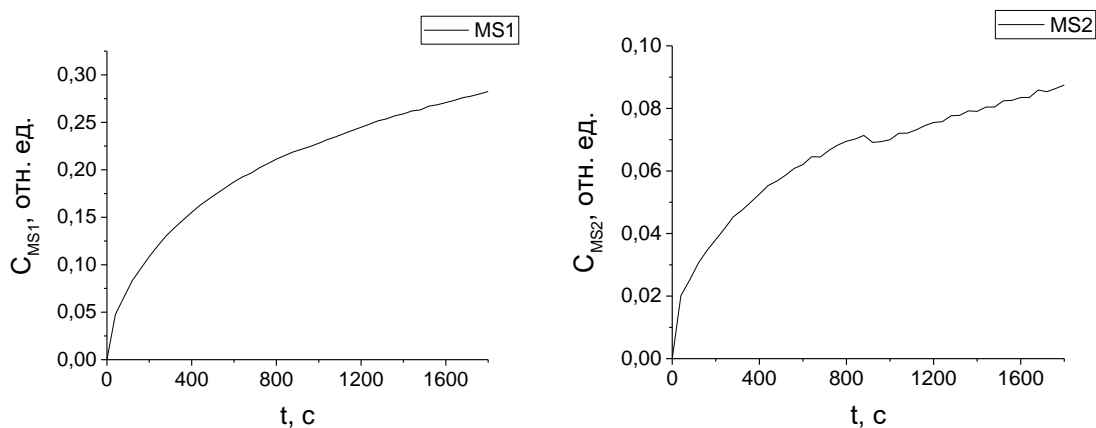
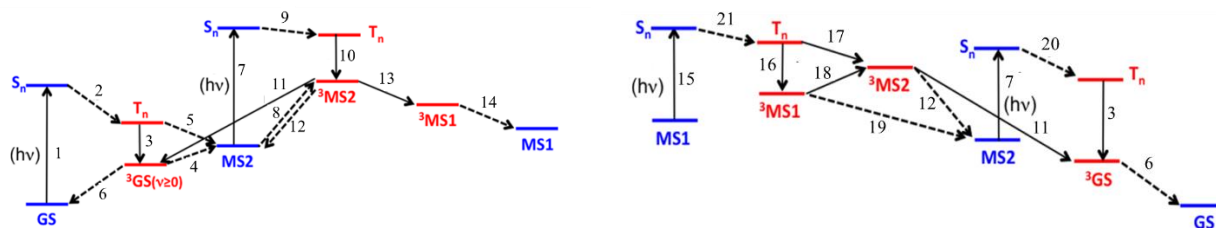


Рис. 16. Кинетические кривые изменения концентрации MS1 и MS2 в зависимости от времени облучения образцов.

Руководствуясь данными работы [38] процессы фотоизомеризации различных состояний можно описать следующей кинетической схемой:



GS → MS2 → MS1

1. ${}^1_0GS \rightarrow {}^1_nGS$
2. ${}^1_nGS \rightarrow {}^3_nGS$
3. ${}^3_nGS \rightarrow {}^3_0GS$
4. ${}^3_0GS \rightarrow {}^1_0MS2$
5. ${}^3_nGS \rightarrow {}^1_0MS2$
6. ${}^3_0GS \rightarrow {}^1_0GS$
7. ${}^1_0MS2 \rightarrow {}^1_nMS2$
8. ${}^1_0MS2 \rightarrow {}^3_0MS2$
9. ${}^1_nMS2 \rightarrow {}^3_nMS2$
10. ${}^3_nMS2 \rightarrow {}^3_0MS2$
11. ${}^3_0MS2 \rightarrow {}^3_0GS$
12. ${}^3_0MS2 \rightarrow {}^1_0MS2$
13. ${}^3_0MS2 \rightarrow {}^3_0MS1$
14. ${}^3_0MS1 \rightarrow {}^1_0MS1$

MS1 → MS2 → GS

15. ${}^1_0MS1 \rightarrow {}^1_nMS1$
16. ${}^3_nMS1 \rightarrow {}^3_0MS1$
17. ${}^3_nMS1 \rightarrow {}^3_0MS2$
18. ${}^3_0MS1 \rightarrow {}^3_0MS2$
11. ${}^3_0MS2 \rightarrow {}^3_0GS$
12. ${}^3_0MS2 \rightarrow {}^1_0MS2$
19. ${}^3_0MS1 \rightarrow {}^1_0MS2$
7. ${}^1_0MS2 \rightarrow {}^1_nMS2$
20. ${}^1_nMS2 \rightarrow {}^3_nGS$
3. ${}^3_nGS \rightarrow {}^3_0GS$
21. ${}^1_nMS1 \rightarrow {}^3_nMS1$
6. ${}^3_0GS \rightarrow {}^1_0GS$

Тогда, изменение количества нижних синглетных состояний можно описать следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{d[{}^1_0GS]}{dt} = -k_1[{}^1_0GS] + k_6[{}^3_0GS],$$

$$\frac{d[{}^1_0MS1]}{dt} = k_{14}[{}^3_0MS1] - k_{15}[{}^1_0MS1],$$

$$\frac{d[{}^1_0MS2]}{dt} = k_4[{}^3_0GS] + k_5[{}^3_nGS] - k_7[{}^1_0MS2] - k_8[{}^1_0MS2] + k_{12}[{}^3_0MS2] + k_{19}[{}^3_0MS1],$$

где k_i – константа скорости соответствующей стадии в приведенной выше схеме. Полагая, что по всем состояниям, не являющимся нижними синглетами, реализуется квазистационарное приближение, можно выразить концентрации всех форм комплексной частицы. Исходя из этого, эволюцию системы можно выразить через концентрации стабильных состояний следующими уравнениями:

$$\frac{d[{}^1_0MS1]}{dt} = -a \cdot [{}^1_0MS1] + b \cdot [{}^1_0MS2],$$

$$\frac{d[{}^1_0MS2]}{dt} = c \cdot [{}^1_0GS] + d \cdot [{}^1_0MS1] - e \cdot [{}^1_0MS2],$$

$$\frac{d[{}^1_0GS]}{dt} = -f \cdot [{}^1_0GS] + g \cdot [{}^1_0MS1] + h \cdot [{}^1_0MS2],$$

где a, b, c, d, e, f, g, h – положительные константы.

Отметим, что скорость изменения концентрации $[{}^1_0MS1]$ в начальный момент времени пропорциональна концентрации $[{}^1_0MS2]$ и должна быть равна нулю. Однако согласно экспериментальным данным, скорость роста доли $[{}^1_0MS1]$ далека от нуля в начальный момент времени.

Авторами работы [38] не описана эволюция заселяемых S_n , а лишь предполагается, что они непременно претерпевают интеркомбинационную конверсию до триплетов соответствующих форм. Однако при возможности существования прямого перехода $GS \rightarrow MS1$, проблема несовпадения теории с экспериментом очевидным образом разрешается. Опираясь на вышеупомянутую работу, данное превращение может быть реализовано либо переходами с возбужденного $T_n(GS)$ на 3MS2 (или на состояния лежащие далее по координате реакции), минуя 1MS2 , либо релаксацией $T_n(GS)$ в 1MS2 с ненулевой вибрационной модой, соответствующей координате реакции с дальнейшим

переходом в синглетный MS1. Учитывая, что изомеризация всех форм комплексов модулируется примерно одними и теми же гармониками, подобное состояние, исходя из значений активационных барьеров, скорее всего, приведет к адиабатическому переходу в GS, нежели в MS1.

2.2. Механические свойства графеновых мембран

2.2.1 Моделирование механических свойств графена методом молекулярной динамики

Для исследования динамики графеновых систем был использован метод Молекулярной Динамики (МД). МД является хорошо зарекомендовавшим себя инструментом для моделирования наноразмерных материалов на основе углерода и многих других систем. Используя механистические модели химических связей, МД отлично справляется с качественным (а в случае правильно подобранных силовых полей и с количественным) описанием механических и термодинамических свойств макромолекулярных систем [52]. В основе МД используется представление об атоме, как о материальной точке с заданным потенциалом взаимодействия с остальными участниками системы. Таким образом можно учесть, как валентные, так и невалентные взаимодействия [119]. Моделирование методом МД, как правило, включает в себя численное интегрирование уравнений движения атомов. В большинстве случаев, для этого используется алгоритм интегрирования Верле [120].

Для моделирования динамики графена использовался программный пакет NAMD2 [121]. Потенциальная энергия взаимодействия атомов друг с другом задавалась следующим образом:

$$U = U_b + U_\theta + U_{ub} + U_{tors} + U_{LJ}, \quad (2.5)$$

где $U_b = k_b(r_{ij} - r_0)^2$ – энергия растяжения связи (k_b – силовая константа, r_{ij} – длина связи между i -м и j -м атомом, r_0 – равновесная длина связи);

$U_\theta = k_\theta(\theta - \theta_0)^2$ – энергия угловой деформации (k_θ – силовая константа, θ – значение угла, θ_0 – равновесное значение угла);

$U_{ub} = k_{ub}(r_{ik} - r_{ub})^2$ – потенциал Урея-Бредли (k_{ub} – силовая константа, r_{ik} – расстояние от одного соседнего атома до другого, r_{ub} – равновесное значение);

$U_{tors} = k_{tors}[1 + \cos(n\psi + \varphi)]$ – энергия кручения (k_{tors} – силовая константа, ψ – значение угла между плоскостями, φ – равновесное значение угла, n – целочисленное значение, отвечающее за симметрию системы).

Для описания невалентных членов, использовался потенциал Леннарда-Джонса:

$$U_{LJ} = -E_{\min} \left[\left(\frac{R_{\min}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{\min}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.6)$$

где E_{\min} – минимум потенциала взаимодействия, R_{\min} – расстояние, при котором достигается E_{\min} , r_{ij} – расстояние между двумя атомами.

Сперва, для описания взаимодействия между атомами углерода в графене был использован наиболее подходящий набор параметров из набора (библиотеки) силовых потенциалов CHARMM27 [70; 71]. Для проверки выбранных параметров была рассчитана энергия короткой зигзагообразной ленты из графена ($L = 49,2 \text{ \AA}$, $w = 40 \text{ \AA}$), для различных значений расстояния d между двумя противоположными фиксированными краями. Рис. 17 показывает, что в случае растянутого графена ($d > L$) энергия, в хорошем приближении, квадратично возрастает с d . При $d < L$ зависимость близкая к линейной. Основываясь на приведенных приближениях, было определено, что двумерный модуль Юнга графена E_{2D} составляет 380 Н/м , а жесткость на изгиб $D = 1,93 \text{ эВ}$. В тоже время, экспериментальные значения двумерного модуля Юнга и изгибной жесткости графена составляют $E_{2D} = 342 \text{ Н/м}$ и $D = 1,6 \text{ эВ}$, соответственно.

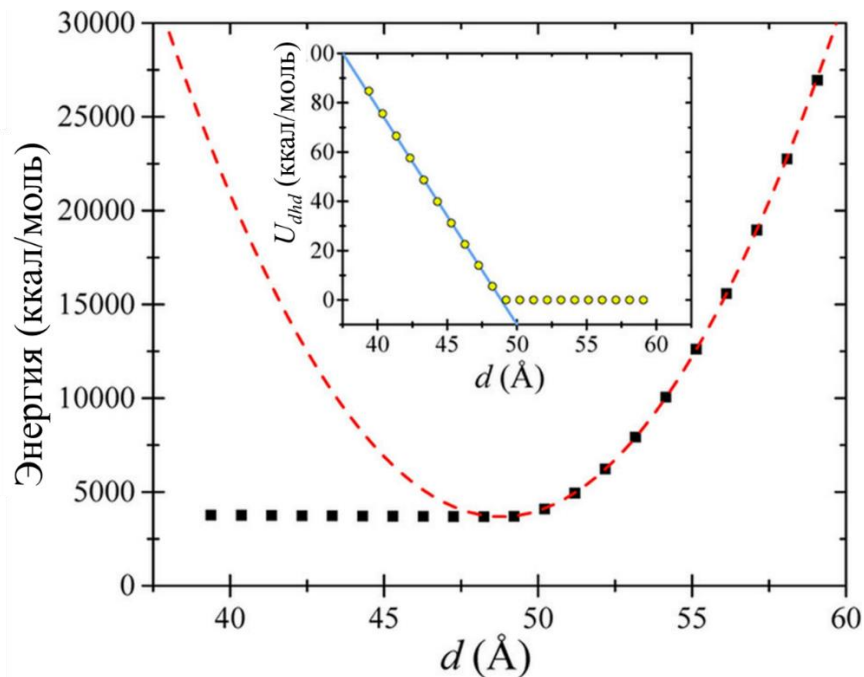


Рис. 17. Рассчитанная потенциальная энергия графенового нанолента как функция расстояния d между фиксированными краями. Здесь, практически линейная зависимость (внутренняя часть показывает вклад торсионных углов U_{dhd}) переходит в параболическую в точке $d = L$.

Таким образом стандартный потенциал CHARMM27 может быть использован для качественного описания механических свойств графена, однако нежелателен для количественных оценок. Для использования данного силового поля в количественных расчетах,

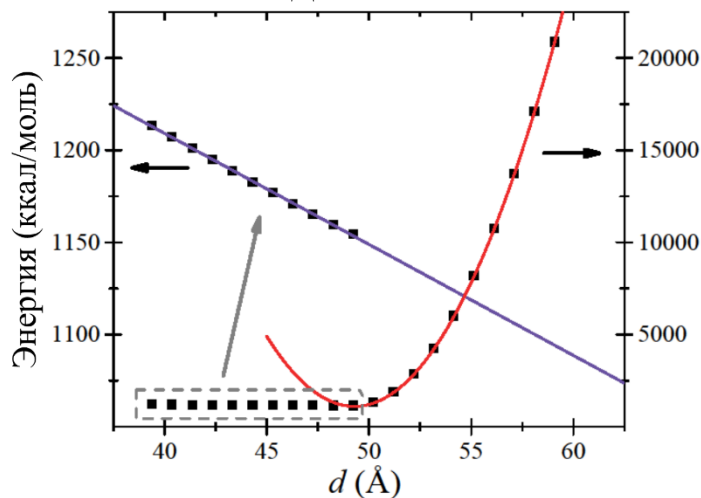


Рис. 18. Рассчитанные энергии растянутого и сжатого листа графена длиной $L = 49,2 \text{ \AA}$ и шириной $w = 40 \text{ \AA}$, как функции расстояния d между краями

большая оптимизация в пространстве всех остальных параметров и найден минимум, соответствующий экспериментальным значениям двумерного модуля Юнга ($E_{2D} = 342 \text{ Н/м}$), изгибной жесткости графена ($D = 1,6 \text{ эВ}$), равновесной длине связи ($a = 1,421 \text{ \AA}$) и углу ($\theta = 120^\circ$). Таблица 10 отображает полученные значения параметров для выбранного потенциала. Для проверки результатов была осуществлена серия вычислений. Результат показал, что разработанное силовое поле воспроизводит значения экспериментальных констант графена с хорошей точностью (Рис. 18). Следовательно, разработанные потенциалы могут быть использованы для количественного моделирования механических свойств графена.

тах, все параметры были изначально оптимизированы, с целью получения соответствия результатов МД с экспериментальными свойствами графена (двумерный модуль Юнга, изгибная жесткость и длина связи). Коэффициенты в потенциале U_{LJ} были подобраны на основе известных значений энергии и равновесного расстояния между листами в двухслойном графене типа АВ [122]. Была проведена гло-

Т а б л и ц а 10

Оптимизированные параметры потенциала МД для атомов углерода в графене.

$k_b, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{\AA}^2}$	$r_0, \text{ \AA}$	$k_\theta, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	θ_0	$k_{ub}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{\AA}^2}$	$r_{ub}, \text{ \AA}$	$k_{tors}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$E_{\min}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$R_{\min}, \text{ \AA}$
258,1	1,388	44,54	120,0°	44,81	2,5	2,0	0,050	1,878

Результаты полученные с помощью оптимизированного потенциала CHARMM были дополнительно сопоставлены с результатами оптимизации геометрии в силовых полях AIREBO [72–74] (с учетом Ван-дер-Ваальсова взаимодействия на расстоянии до 0.8 нм) и Tersoff [75–77]. Несмотря на то, что разные потенциалы оптимизированны для ряда

различных задач и, как следствие, дают немного отличающиеся значения изгибной жесткости графена и двумерного модуля Юнга, оба потенциала дают схожие с CHARMM геометрии и значения энергий при моделировании графеновых структур (см. Рис. 19), что указывает на корректность использования более простого потенциала CHARMM для анализа поведения подобных систем.

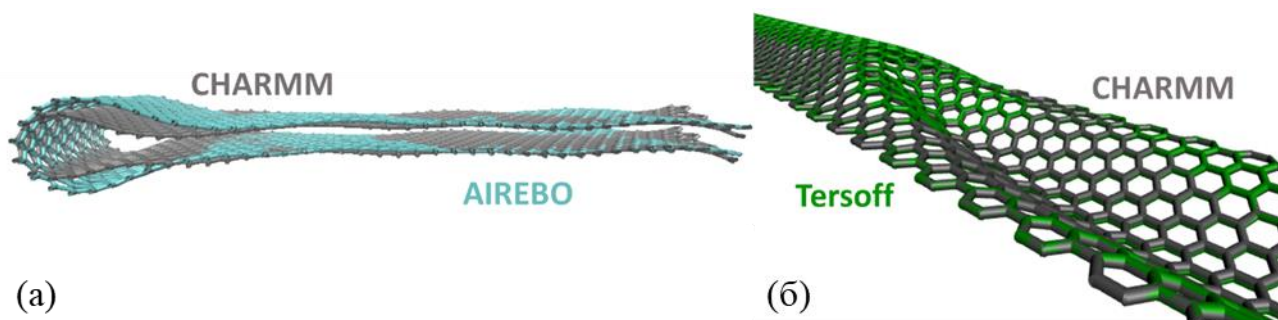


Рис. 19. Сравнение потенциалов CHARMM и AIREBO на примере структуры А (см. 2.2.2. Нахождение устойчивых конформаций графена) (а). Видно, что AIREBO дает слегка завышенную изгибную жесткость, при тех же параметрах Ван-дер-Ваальсова взаимодействия. Сравнение потенциалов CHARMM и Tersoff на примере графенового кинка (см. 2.2.3. Кинки и антикинки изогнутого графена) (б). Для обоих потенциалов получаются одни и те же характерные особенности геометрии кинка.

2.2.2. Нахождение устойчивых конформаций графена

Известно, что свободный графен термодинамически не стабилен и под действием тепловых флуктуаций имеет тенденцию к образованию “скомканных” структур [123]. Очевидно, что система, чей размер меньше некоторого предела, не должна быть подвержена данному процессу, а начиная с некоторого предела возможно образования более одной конформации графена. В данном разделе представлена методика поиска стабильных конформаций графенового листа, разработанная в работе автора [88]. Данный метод позволяет находить большое множество стабильных конформаций графена и может быть применен для поиска стабильных конформаций во многих системах, включая регулярные и нерегулярные биологические полимеры. Помимо этого, определены основные, наиболее стабильные, конформации графена, в зависимости от длины листа, показано, что по мере увеличения длины, основной конформацией графена является плоский лист, сложенный лист и спираль. Полученные результаты могут быть использованы при создании графеновых нанокомпозитов с нужными свойствами, а также помочь в интерпретации экспериментальных данных.

Основная идея поиска стабильных конформаций представлена на Рис. 20. Данный рисунок отображает три основных шага предложенного метода: (i) растяжение графенового листа, (ii) эволюция листа после снятия силы, (iii) конечное состояние (одна из возможных устойчивых конформаций).

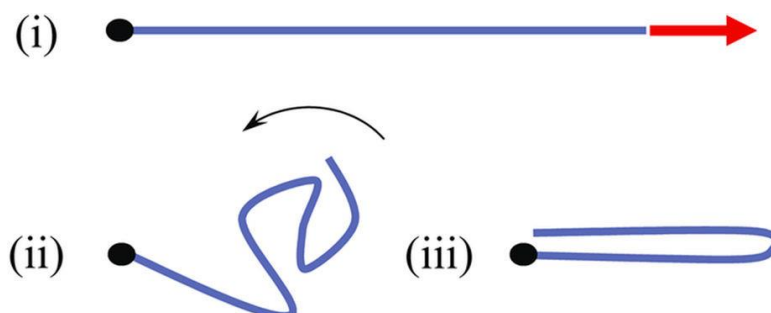


Рис. 20. Схематическое представление предложенного метода поиска устойчивых конформаций.

Детали расчета

Модельная система, используемая в данном разделе, представляет собой наноленту зигзагообразного графена длиной $L = 200 \text{ \AA}$ и шириной $w = 40 \text{ \AA}$. Использовались два типа граничных условий. В одной части расчетов лента была закреплена с одной стороны, а растягивающая сила прикладывалась с другой. В остальных расчетах силы растяжения прикладывались к паре противоположных краев без фиксации каких-либо атомов. В обоих случаях наблюдалось образование сложенного графена.

Моделирование проводилось гибридным стохастическим методом на базе молекулярной динамики (CHARMM27), с шагом интегрирования равным 1 фс. Для введения стохастического компонента в динамику системы использовались поправки из уравнения Ланжевена, с учетом заданной температуры системы равной 298К, и коэффициентом затухания $0,2 \text{ пс}^{-1}$. Для каждого атома, невалентное взаимодействие учитывалось со всеми соседями, находящимися в радиусе 10 \AA с дальнейшим плавным уменьшением этого взаимодействия до нуля на расстоянии 12 \AA . В каждом расчетном эксперименте, растянутый лист статировался в течении 90 пс. После снятия силы, система свободно эволюционировала от 0,2 до 1 нс. Для более точного определения энергии и геометрии полученной конформации, в конце каждого расчетного эксперимента производилось 50000 шагов оптимизации геометрии системы методом молекулярной механики в тех же силовых полях.

Расчеты с закреплённым краем

В расчетах, представленных в этом разделе, атомы на одном краю нанолента закрепились, а сила прикладывалась к атомам на противоположном краю. Пример такого вычисления показан на Рис. 21. Наблюдалось, что при удалении внешней силы (красные стрелки Рис. 21 (а)), центр массы ленты начинал смещаться влево (к неподвижному краю). В результате этого процесса лента сминалась в области, близкой к закрепленному краю (Рис. 21 (б, в)). Важно отметить, что в скомканной конфигурации появлялись локальные области зарождения двухслойного графена, которые «склеивали» разные части графена друг с другом. Конечная структура, полученная в этом конкретном расчете (Рис. 21 (и)), имеет структуру графеновой складки, которая изучалась в литературе [124–127]. Взаимное расположение части листов графена в этой конформации напоминает АВ стекинг (см., например, [124]). Зависимость энергии полоски от времени, в течении всего расчета представлена на Рис. 21 (к).

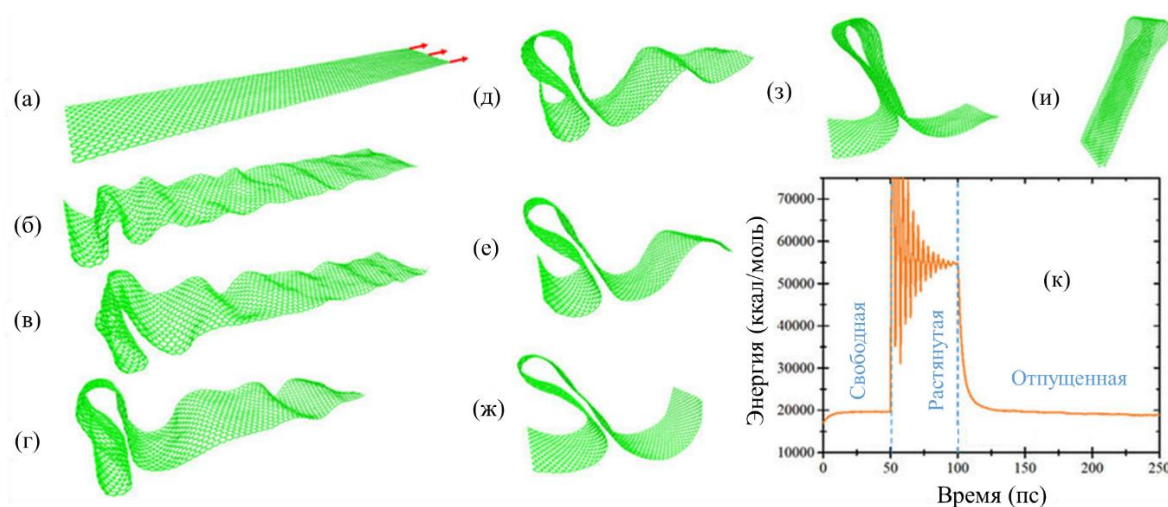


Рис. 21. Процесс сворачивания графеновой ленты.

В целом, образование стабильных конформаций смятого нанолента является довольно сложным процессом, важную роль в котором играет стохастическая динамика, вызванная тепловыми флуктуациями. В частности, мы обнаружили, что, как правило, результаты идентичных вычислений не могут быть точно предсказаны и поэтому должны описываться конечным набором вероятностей. Следует отметить, что МД автоматиче-

ски достигает устойчивых конформаций, так как они соответствуют локальным минимумам поверхности потенциальной энергии. Например, можно заметить, что конечное состояние, представленное на Рис. 21 (и) является абсолютно симметричным, так как такая симметричная форма сводит к минимуму энергию системы.

В целом было проведено около 2000 численных экспериментов по динамике графеновой наноленты. В качестве результатов этих экспериментов были найдены стабильные конформации, которые можно классифицировать по частоте их появления. Удобно вводить два типа конформаций: часто наблюдаемые (частые) и редко наблюдаемые (случайные). Скажем, что конформация встречается часто, если она образовывалась в более чем в 10% вычислений. Частые конформации показаны на Рис. 22 (а). На этом рисунке (как и на Рис. 22 (б), где представлены случайные конформации), энергия конформации возрастает снизу-вверх и слева направо. Конформация D представляет собой плоский лист. Формы A и C представляют собой сложенные ленты с одной и двумя складками, соответственно. Фактически, можно ожидать, что образование сложенного графена станет наиболее вероятным следствием динамики релаксации нанолиста (например, показанной на Рис. 21). Более того, конформацию В можно рассматривать как скрученный вариант А.

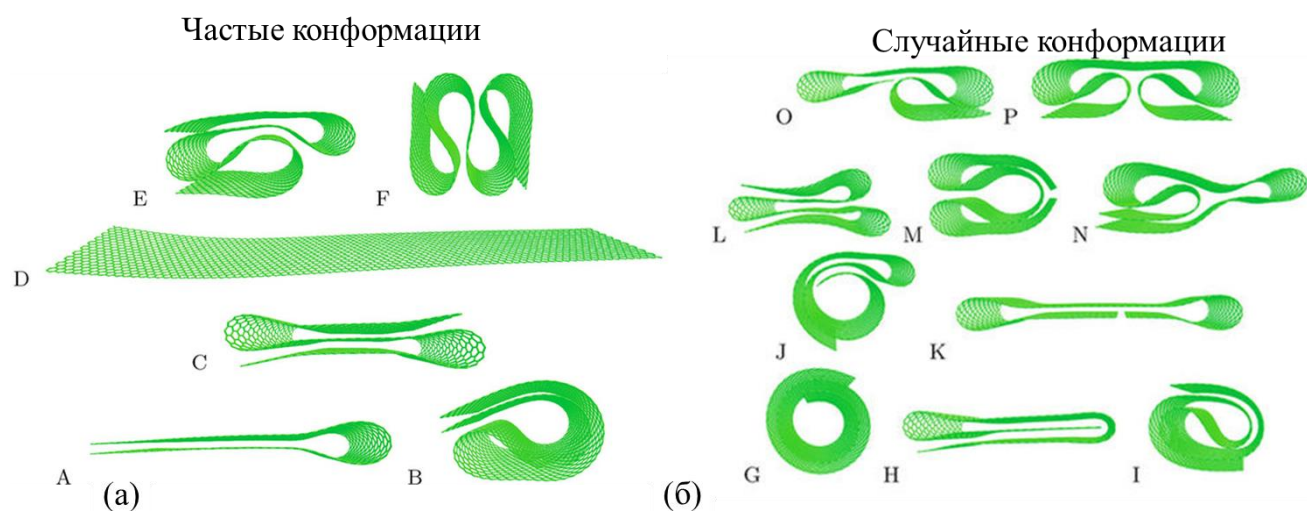


Рис. 22. Конформации графенового нанолиста.

Менее часто наблюдаемые конформации показаны на Рис. 22 (б). Следует отметить, что форма G (архимедова спираль) не появлялась в проведенных численных экспери-

ментах. Здесь она представлена скорее для полноты описания, необходимой, в частности, для определения основного состояния нанолита (подробнее см. Раздел «Основное состояние графена»). В то же время элементы спирали G можно видеть в формах I и J. Однако, мы не наблюдали переход I или J в G в более длительных симуляциях, где возможность такого распада изучалась отдельно от наших основных расчетов. Более того, на Рис. 22 можно заметить сходство между A и K (а также C и H). В общем, формы, представленные на Рис. 22 (б), имеют более сложную геометрию, чем формы, представленные на Рис. 22 (а), и их формирование включает более сложную динамику, которая, по-видимому, реализуется в меньшем количестве экспериментов.

Общие тенденции в формировании сложенных состояний можно увидеть на Рис. 23 (а), который представляет энергию конечного состояния (относительно энергии плоского листа) в зависимости от растягивающей силы. Чтобы получить этот график, было выполнено 160 вычислений с силой растяжения, изменяющейся от 0 до 16 нН/атом с шагом 0,1 нН. Прежде всего, отметим, что на Рис. 23 (а) большинство точек образуют хорошо определенные линии, которые мы связывали с фигурами на Рис. 22 и обозначили соответствующим образом. Кроме того, можно заметить небольшую степень уширения линий, связанную с незначительным отличием в геометрии конечных конформаций. Несмотря на то, что энергии B и C довольно близки, их можно отличить при детальном рассмотрении (Рис. 23 (а)). То же самое верно для энергий E и L. Было установлено, что каждая точка на Рис. 23 (а) однозначно связана с одной из конформаций, показанных на Рис. 22.

Как следует из Рис. 23 (а), сложенные состояния начинают возникать при значении силы ~ 8 нН / атом. При этих значениях силы в результатах расчета видна только одна нетривиальная форма (бислой A). По мере увеличения силы появляются конформации B, C, E, F и L. Важно отметить, что данные, представленные на Рис. 23 (а), не могут быть описаны дискретно заданной функцией. Большое разнообразие структур, заметное на этом графике, можно объяснить значительной ролью тепловых флуктуаций в процессе сворачивания.

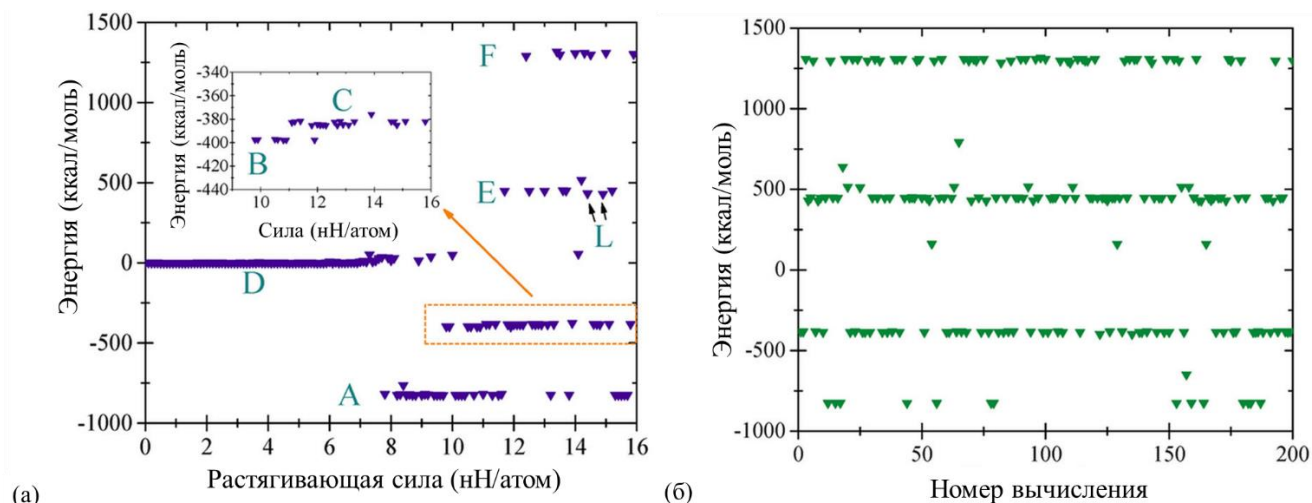


Рис. 23. Энергия итоговой конформации в зависимости от приложенной силы, в расчетах с фиксированным краем (а). Результат 200 идентичных расчетов, при одной и той же силе 14 нН/атом (б).

Чтобы лучше понять роль случайных процессов в полученных результатах моделирования, было выполнено 200 однотипных вычислений с приложенной силой 14 нН/атом, используя идентичные параметры моделирования. Результаты этих расчетов представлены на Рис. 23 (б), который показывает, что при этом выбранном значении силы регулярно реализуются несколько частых конформаций. Кроме того, можно обнаружить несколько отдельных точек, связанных со случайными конформациями (или частыми конформациями, которые редко возникают при растяжении 14 нН / атом). В редких случаях наблюдались промежуточные конформации, не до конца проэволюционировавшие в более устойчивые формы, собранные на Рис. 22. Стоит отметить, что с увеличением времени расчета, доля промежуточных конформаций уменьшалась.

Интуитивно понятно, что доля конформаций с более высокой энергией возрастает с увеличением силы. Действительно, на Рис. 24 эта тенденция хорошо наблюдается для сил до 14 нН / атом. Однако при 16 нН/атом распределение вероятности смещается назад (в сторону более низкоэнергетических конформаций) по сравнению с распределением, рассчитанным при силе 14 нН/атом. Поскольку исходная кинетическая энергия зависит от растягивающей силы, действительно, можно ожидать следующего распределения. При меньших силах создаются только простые формы с низкой энергией. При увеличении изначально приложенной силы появляется больше высокоэнергетических конформаций. Дальнейшее увеличение начальной энергии приводит к распаду наименее устойчивых конформаций, увеличивая долю простых конформаций (данное явление

можно объяснить тем, что в данном случае остается слишком много кинетической энергии, которой хватает для распада полученных конформаций). Эта гипотеза даёт качественное описание результатов Рис. 24. Однако, для её проверки необходимы дальнейшие исследования. В любом случае Рис. 24 ясно показывает сильную зависимость распределения вероятности от величины растягивающей силы.

Расчеты со свободными краями

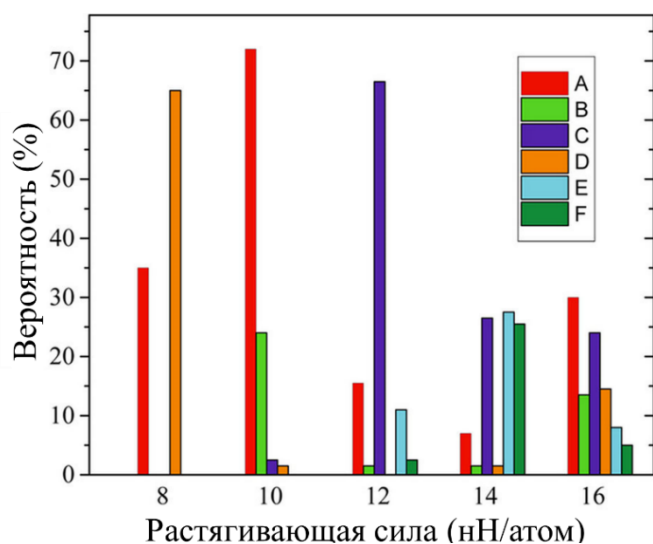


Рис. 24. Распределение вероятности конечных состояний для нескольких значений растягивающей силы (200 расчетов для каждого значения силы).

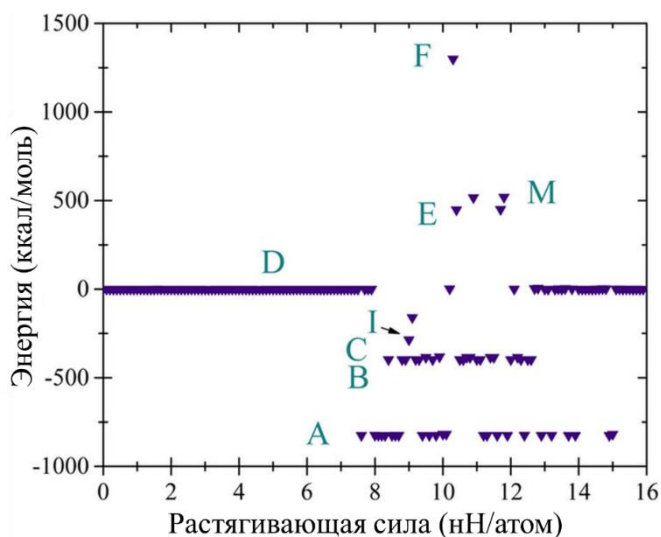


Рис. 25. Энергия конечного состояния, в зависимости от растягивающей силы, приложенной к противоположным краям ленты.

В данном разделе представлены результаты моделирования МД, выполненные без фиксации атомов. Растягивающие силы были приложены к двум противоположным краям нанолента и убраны одновременно. В этих расчетах мы не наблюдали никаких новых конформаций по сравнению с уже представленными на Рис. 22. В то же время следует отметить, что динамика ленты со свободными краями отличается от динамики с фиксированным краем. Ясно, что в случае со свободными краями центр масс не испытывает заметного смещения, так что нанолента сжимается вблизи его центра. В случае динамики с фиксированным краем, смятие происходит вблизи фиксированного края.

На Рис. 25 представлены энергии конечных конформаций, найденных в 160 численных экспериментах, в которых сила растяжения изменялась от 0 до 16 нН/атом с шагом 0,1 нН. Сравнивая Рис. 25 с Рис. 23 (а) можно заметить, что

в обоих случаях сложенный графен начинает возникать при той же силе ~ 8 нН/атом. Более того, оба графика демонстрируют сильную стохастическую составляющую. В то же время, зависимости, показанные на Рис. 23 (а) и Рис. 25, отличаются при больших силах: доминирующая конечная конформация на Рис. 25 – плоский лист (D), в отличие от результата, представленного на Рис. 23 (а). Данное наблюдение может быть связано с тем, что в отличие от расчетов с одним закрепленным краем, в расчетах со свободными краями достижение критического значения кинетической энергии (энергии, при которой структуры начинают переходить в более простые) происходит заметно раньше, в связи с меньшим числом каналов перераспределения энергии.

Основное состояние графена

Как правило, определение основного состояния имеет первостепенное значение. Основываясь исключительно на результатах нашего моделирования МД, можно подумать, что основное состояние нанолента является конформация А. Вместо этого, мы обнаружили, что основное состояние нашей структуры – G. Конформация G никогда не наблюдалась в результатах нашего моделирования. Мы объясняем это: (i) очень большим временем, необходимым для достижения этого состояния и (ii) практически нулевым начальным моментом импульса системы. Для изучения основного состояния спираль G была сгенерирована вручную, и ее энергия была найдена с использованием расчета минимизации энергии.

Чтобы лучше понять основное состояние наноленты, сравним энергии А и G, не ограничивая длину ленты до $L = 200$ Å. По аналогии с работой [123], примерное выражение для энергии А можно записать как:

$$U_A = U_{b,A} - \gamma \frac{L - L_b}{2} w, \quad (2.7)$$

где, $U_{b,A}$ – энергия изогнутой области (подробнее см. уравнение (15) [123]), γ – энергия адгезии на единицу площади, L – общая длина ленты, L_b – длина изогнутой области, и w – ширина ленты.

Далее, выведем выражение для энергии структуры G. В цилиндрических координатах, Архимедова спираль описывается следующим образом: $\rho = \frac{1}{2\pi} d \varphi$, где d – расстояние между двумя ближайшими витками. Пусть, G начинается при $\varphi = \varphi_0$, что

соответствует расстоянию от центра $R_0 = \frac{1}{2\pi} d \varphi_0$, и заканчивается при определенном φ_L . Тогда, можно записать следующее соотношение между длиной листа L , φ_0 и φ_L :

$$L = \frac{d}{4\pi} \left[\varphi_L \sqrt{1 + \varphi_L^2} - \varphi_0 \sqrt{1 + \varphi_0^2} + \ln \frac{\varphi_L + \sqrt{1 + \varphi_L^2}}{\varphi_0 + \sqrt{1 + \varphi_0^2}} \right]. \quad (2.8)$$

Энергия изгиба формы G, $U_{b,G}$, пропорциональна интегралу квадрата кривизны, κ^2 , вдоль спирали. Используя $\kappa = 2\pi d^{-1}(2 + \varphi^2)/(1 + \varphi^2)^{\frac{3}{2}}$, получаем:

$$U_{b,G} = \frac{Dw}{2} \int_0^L \kappa^2 dl = \frac{\pi Dw}{d} \left[\frac{\varphi_0(3\varphi_0^4 - 2\varphi_0^2 - 6)}{3(\varphi_0^2 + 1)^{\frac{3}{2}}} - \frac{\varphi_L(3\varphi_L^4 - 2\varphi_L^2 - 6)}{3(\varphi_L^2 + 1)^{\frac{3}{2}}} + \frac{4\pi L}{d} \right]. \quad (2.9)$$

Отметим, что схожие выражения для энергии изгиба были также получены авторами [128]. Энергия адгезии G может быть записана по аналогии с энергией для структуры A (уравнение (2.7)), с эффективной длиной, L_{eff} , которая соответствует $\varphi_{eff} = \varphi_L - 2\pi$. Значение L_{eff} может быть получено используя выражения для длины спирали. Таким образом энергия G может быть записана, как:

$$U_G = U_{b,G} - \gamma L_{eff}, \quad (2.10)$$

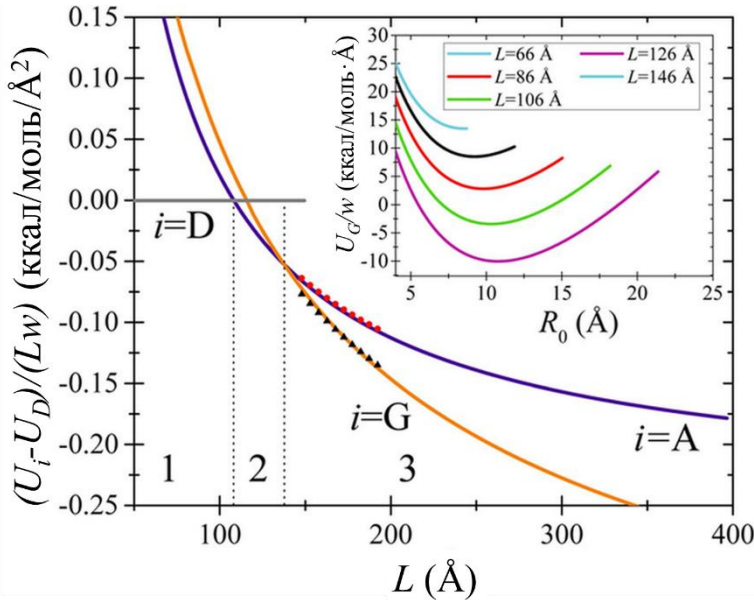


Рис. 26. Энергии A и G как функция от длины. Точки и треугольники - результаты МД. *Внутренний график:* энергия конформации спирали в зависимости от начального радиуса.

а оптимальное значение R_0 (соответствующее минимуму U_G) получено решением уравнения $dU_G/dR_0 = 0$. Так как уравнение (2.8) не может быть решено аналитически, дальнейшее рассмотрение системы будем проводить с использованием численного решения. В частности, используя $D = 1,93$ эВ и $\gamma = 23$ мэВ/Å², найдено, что уравнение $dU_G/dR_0 = 0$ имеет решение, при $L > 66$ Å. На Рис. 26 представлены численные решения $U_A(L)$ и $U_G(L)$

построенные с использованием вышеупомянутых значений параметров. Из него следует, что при $L < 108$ Å основным состоянием является плоский лист (D), при 108 Å $< L <$

138Å, основное состояние – А. При $L > 138\text{Å}$ основным состоянием является спираль G. Более того, $U_G < 0$, при $L > 116\text{Å}$.

В общем случае, можно показать, что в пределе больших L энергия спиральной конформации G меньше энергии любого N -сложенного состояния (например, конформаций А и С). Ясно, что это не доказывает, что G - основное состояние при больших L , однако, найти какое-либо другое состояние с энергией, меньшей энергии G в этом пределе не удалось. Таким образом, можно предположить, что G – основное состояние длинных нанолент графена.

Описанный выше метод получения стабильных конформаций графена достаточно общий и простой в использовании. Моделирование с учетом случайных процессов может быть использовано для потоковой генерации разнообразных структур (в том числе и биополимеров). На данный момент, такая методика представляет из себя расчетный метод, однако, она может найти место и в реальных экспериментах. Полученные результаты по типу основного состояния листов от их размера могут найти применение при создании различных устройств, включая мембранный мемконденсатор на основе графеновой мембраны (3.3. Мембранный мемконденсатор).

2.2.3. Кинки и антикинки изогнутого графена

В этом разделе, будет рассмотрен изогнутый графен над канавкой в нестандартной геометрии, в которой длина канавки много больше её ширины. Подразумевается, что графен сжат лишь в поперечном направлении. Используя методы МД было установлено существование кинков и антикинков (Рис. 27) в подобной системе – решений, соединяющих два минимума потенциальной энергии – и исследованы некоторые их свойства. Стоит отметить, что такая система может появляться и при переключении достаточно длинной мембраны в мемконденсаторе (см. 3.3. Мембранный мемконденсатор). Результаты работы, представленной в данном разделе, опубликованы в статье автора [87].

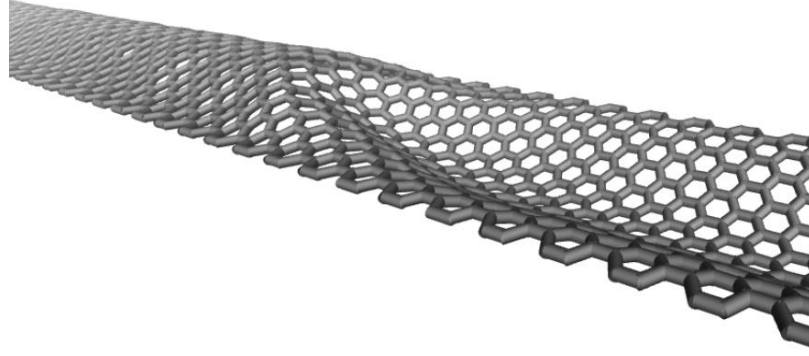


Рис. 27. Графеновый кинк.

Одним из полученных результатов является то, что полученные графеновые кинки аналогичны решению ϕ^4 теории поля [129–131], так как в обоих случаях решение типа кинк переводит одно устойчивое положение в другое. ϕ^4 теория поля используется в областях исследований сигнетоэлектриков [132], линейных полимерных цепей [133], квантовой теории поля [134] и, даже, ядерной физики [130]. Безразмерный Лагранжиан ϕ^4 выглядит следующим образом:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \int dx \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 - \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{2} (1 - \phi^2)^2 \right], \quad (2.11)$$

а соответствующее уравнение Эйлера-Лагранжа имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \phi - \phi^3. \quad (2.12)$$

Существует два простых устойчивых решения данного уравнения $\phi = \pm 1$, и одно неустойчивое $\phi = 0$. Более того, уравнение движения (2.12) имеет дополнительное нетривиальное решение:

$$\phi_K = \pm \tanh \left(\frac{x - Vt - x_0}{\sqrt{2(1 - V^2)}} \right), \quad (2.13)$$

где знак \pm соответствует кинкам и антикинкам, соответственно, V – скорость, x_0 – координата центра кинка/антикинка в момент времени $t = 0$. В данном разделе мы подробно обсудим сходство между графеновыми кинками (Рис. 27) и вышеописанным решением (ур.(2.13)) уравнения движения кинка (2.12).

Для моделирования графеновых кинков методом МД использовались оптимизированные силовые поля (см. 2.2.1 Моделирование механических свойств графена методом

молекулярной динамики). В качестве модельной системы рассматривалась графенная мембрана длиной $L = 425 \text{ \AA}$ и шириной $w = 22 \text{ \AA}$ с заделанными краями вдоль края с ориентацией «кресло», и свободными краями с более короткой зигзаг стороны мембраны. Заделывание краев было произведено путем фиксирования двух крайних линий атомов длинных сторон мембраны. Изгиб мембраны был создан путем уменьшения расстояния между фиксированными краями с w до $d = 0,9 w$.

МД расчеты были проведены с шагом в 1 фс. Для более ясного понимания происходящих процессов, большая часть исследований проводилась без использования калориметров при нулевой начальной температуре. В некоторых расчетах, кинки и антикинки были созданы путем приложения внешних сил к группе атомов, находящихся у короткого края (204 атома в каждой группе). Обычно, внешняя сила прикладывалась в течении 10 пс, а вся динамика исследовалась на протяжении 30 пс с момента приложения силы.

Стационарные состояния графеновых кинков

Целью данных расчетов являлось нахождение энергии и форм индивидуальных кинков. Для этого, была рассчитана динамика изначально плоской сжатой ленты, в течении 20 пс с поправками динамики Ланжевена, соответствующими $T = 293\text{K}$ и с параметром затухания $\gamma = 0,2 \text{ пс}^{-1}$. После чего, следовали 10000 шагов минимизации энергии.

На Рис. 28 (а) показаны энергии конечных форм мембраны, полученные в 100 идентичных запусках МД. В следствии случайного характера поправок МД, в каждом из них образовывалось различное количество кинков/антикинков. Рис. 28 (а) показывает, что итоговые значения энергий образуют серию эквидистантных линий. Было установлено, что каждый кинк/антикинк вносит примерно один и тот же вклад в полную энергию конечного состояния.

Стоит отметить, что каждый $N > 0$ энергетический уровень на Рис. 28 (а) имеет собственную уникальную тонкую структуру. В частности, $N = 1$ уровень расщеплен дважды (см. два слегка разных значения энергий, выделенных красным квадратом на Рис. 28 (а)). Энергии этих состояний составляют $\varepsilon_\alpha = 317,1 \text{ ккал/моль}$, $\varepsilon_\beta = 325,4 \text{ ккал/моль}$, и соответствует, скажем, α - и β -кинкам, соответственно. Очевидно, что количество уровней тонкой структуры увеличивается с увеличением количества кинков

и антикинков, как $N+1$. Геометрически, α -кинк имеет симметричное сечение, в поперечном направлении к направлению ленты. Аналогичное сечение β -кинка несимметрично. На Рис. 28 (б) показан профиль α -кинка вдоль ленты. Дополнительно построенное решение φ^4 теории поля (уравнение (2.13), Рис. 28 (б)), красная линия) показывает, некоторую асимметрию α -кинка вдоль направления ленты.

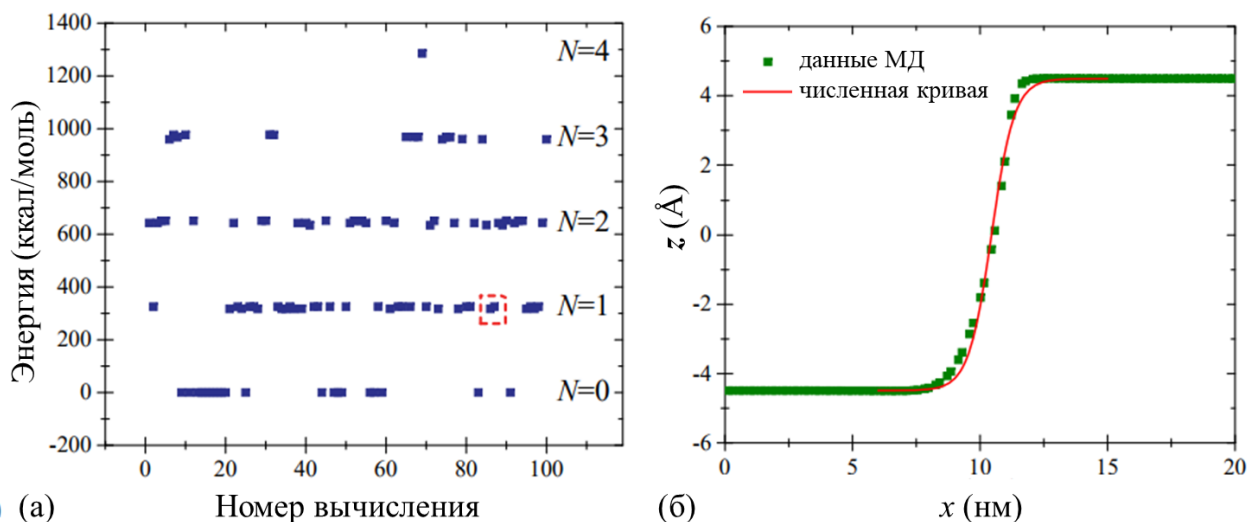


Рис. 28. Энергии стабильных конформаций, найденные в 100 независимых вычислениях (а). Нулевое значение соответствует мембране полностью выгнутой вверх или вниз. Эквидистантные уровни соответствуют мембранам с различным количеством кинков N . Геометрия центральной цепи атомов, найденная в результате минимизации энергии (б). Численная кривая получена с использованием аналитического решения кинков.

Динамика графеновых кинков

В данном разделе рассматривается динамика графеновых кинков, при движении вдоль мембраны. В этих расчетах, в качестве начальной геометрии, использовалась оптимизированная выгнутая вверх мембрана. Движущийся кинк создавался путем продавливания края мембраны (что достигалось приложением внешней силы к группе из 204 атомов около края при $x = -20$ нм, силой, направленной по $-z$ направлению на протяжении 10 нс) (см. вставку на Рис. 29 (а)). Согласно результатам вычислений, движущийся кинк создается при преодолении силой порога в ~ 35 пН/атом. Обнаружено, что положение кинка меняется линейно со временем, при этом скорость кинка тем выше, чем больше значение приложенной силы (см. Рис. 29 (а)).

Таким образом, появляется возможность использовать силу в качестве управляющего элемента для получения желаемой скорости кинка. К сожалению, используя такой

подход нам не удалось создать медленные кинки. Данные, представленные на Рис. 29 (б), показывают, что данным методом удалось достичь наименьшую скорость кинка ~ 3 км/с, а скорость, как функция от силы, асимптотически стремится к значению ~ 5 км/с. Кажется понятным, что максимально возможная скорость кинка, должна быть как-то связана с максимальной скоростью распространения поперечной деформационной волны в изогнутом листе графена. Помимо этого, стоит заметить, что и решение уравнения движения кинка в φ^4 теории поля (уравнение (2.13)), имеет член, сильно напоминающий релятивистский гамма-фактор, что также подразумевает существование некоторой максимально допустимой скорости.

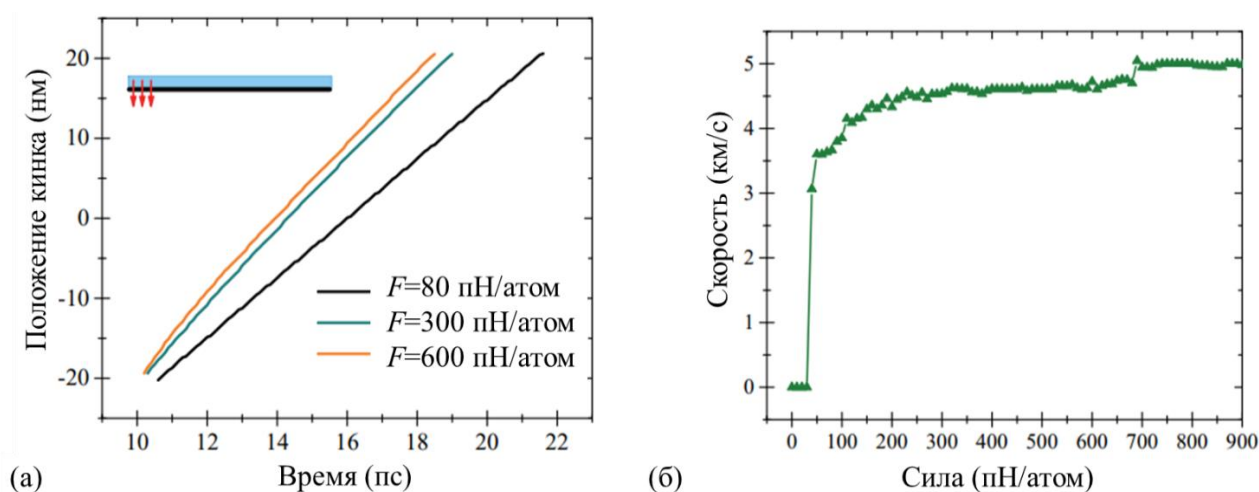


Рис. 29. Положение кинка в зависимости от времени для нескольких значений приложенных сил (а). Скорость кинка в зависимости от приложенной силы (б).

Взаимодействие кинка с антикинком

Согласно φ^4 теории поля, кинк и антикинк проявляют нетривиальное взаимодействие друг с другом. Для изучения этого взаимодействия неоднократно проводилось численное моделирование данных процессов (например, см. [129; 130; 135]). Согласно численным моделям, при столкновении кинка с антикинком на больших скоростях, происходит их мгновенное отражение, в то время как при столкновении на скорости ниже некоторого предела, происходит аннигиляция, с образованием излучающего короткоживущего состояния. В симуляциях МД графеновых кинков удалось увидеть схожие эффекты (Рис. 30).

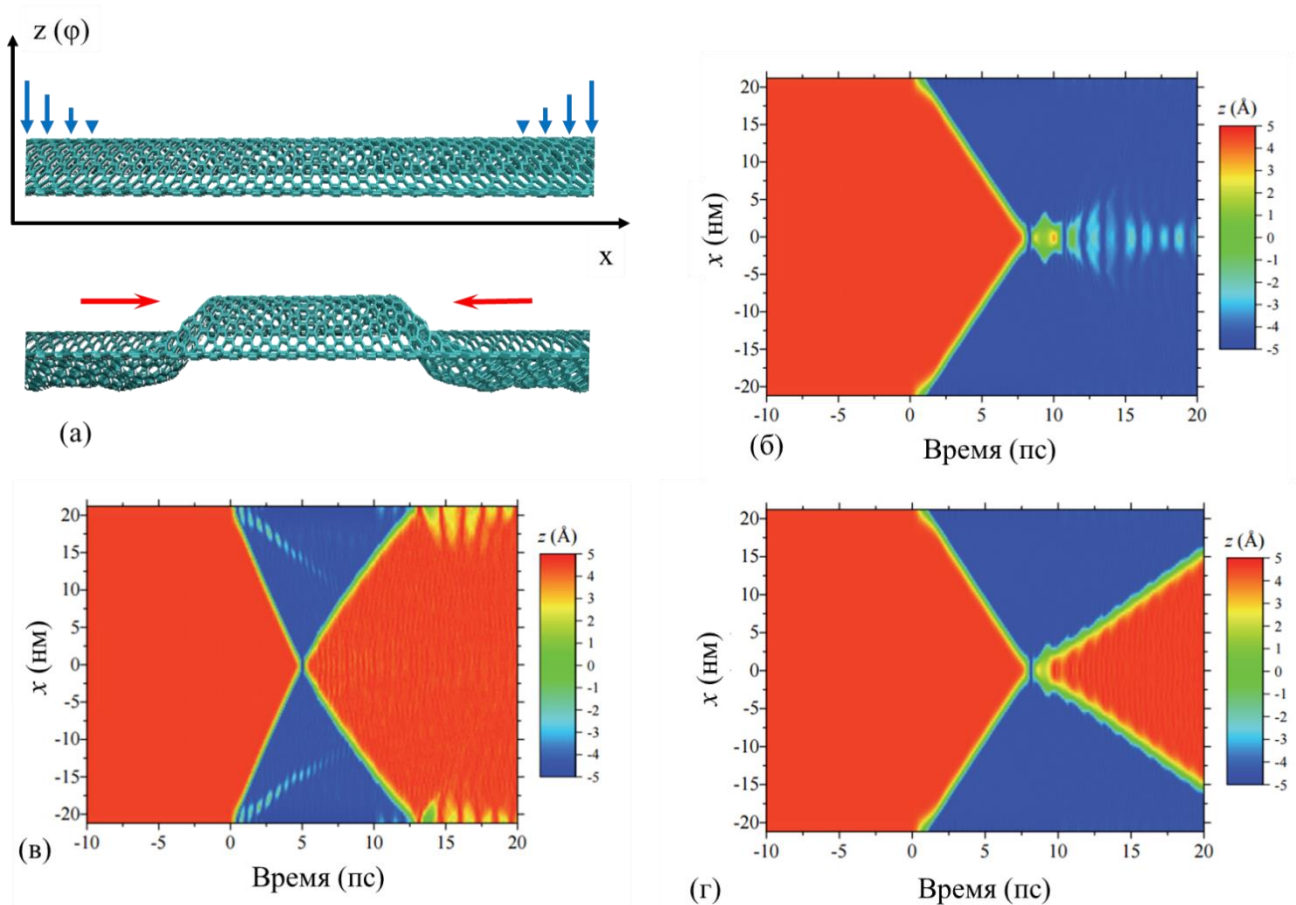


Рис. 30. Взаимодействие кинка с антикинком. Генерация кинка и антикинка путем приложения силы к краевым атомам (синие стрелки 0-10 пс), и их последующее движение (а). Взаимодействие кинков, созданных силой 60 пН/атом (б). Отражение быстрых кинков (сила 200 пН/атом) (в). Резонанс кинков после столкновения (сила 61 пН/атом) (г).

Для создания медленно движущихся кинков, использовалась модифицированная система их генерации: прикладываемая сила линейно уменьшалась, проходя значения от максимума у самого края до 0 на некотором удалении от него (Рис. 30 (а), синие стрелочки). На Рис. 30 (а) – представлена схема генерации пары кинк/антикинк и их движение. Рис. 30 (а) отображает схематическое поведение кинков: к изначально выгнутой вверх полосе (Рис. 30 (а) сверху) прикладываются направленные вниз силы, после чего образующиеся кинк и антикинк двигаются по направлению друг к другу (Рис. 30 (а) снизу). Рассмотрим три отдельных варианта взаимодействия кинка с антикинком (Рис. 30 (б-г)). В нашем моделировании мы обнаружили, что при столкновении кинков со скоростью менее 2,9 км/с (Рис. 30 (б)), происходит их аннигиляция, с образованием короткоживущего состояния, которое распадается с образованием большого количества излучения (в случае ленты – рябь на её поверхности). Столкновение с заметно большими скоростями приводит к отражению кинков друг от друга, что показано

на Рис. 30 (в), где скорости движущихся кинка и антикинка составили 4,4 км/с. Отдельно стоит выделить пограничный случай, когда могут образовываться резонансные состояния отраженных кинков. В нашем случае, такое состояние выражено в симметричной осцилляции кинков вдоль оси движения, после столкновения (Рис. 30 (г)). Подобный режим взаимодействия в φ^4 теории поля появляется в некоторой переходной окрестности между режимами отражения и аннигиляции.

Таким образом было показано, что изломы, образующиеся при переключении сжатого графена над длиной, но узкой канавкой, ведут себя схоже с кинками в φ^4 теории поля. Такое сходство обусловлено тем, что как в случае с изогнутым графеном, так и в случае φ^4 теории поля, система имеет двухямочный потенциал и кинки переводят два решения, соответствующие минимумам потенциальной энергии друг в друга. Данный результат может найти применение в решении ряда технических задач.

В рамках данной главы, показан механизм влияния транс к NO лиганда на стабильность Ru-ON изомера нитрозокомплексов. Точность используемых расчетных методов (ТФП) подтверждена сравнением предсказанных и экспериментально полученных (ДСК) кинетических параметров распада Ru-ON изомера. При изучении одной из систем удалось выделить и охарактеризовать (ИК, РСА) ранее не описанный комплекс $(K[Ru(NO)PyCl_4] \cdot ДМФА)$. Изучение процессов фотоиндуцированной изомеризации нитрозокомплексов рутения, позволило уточнить существующую модель данного процесса. У ряда дипиридиновых нитрозокомплексов методами колебательной спектроскопии (ИК, КР) удалось охарактеризовать положение $\nu(NO)$ для MS1 и MS2 изомеров.

На основе экспериментальных литературных данных были разработаны потенциалы МД, довольно точно описывающие механические свойства графена (модуль Юнга и изгибная жесткость графена). Найдены ряд стабильных конформаций свободного графена, основная конформация графена. Показано, что основная конформация зависит от длины листа. При изучении переключения длинного листа с сжатыми заделанными краями были найдены кинки – особые структуры, соединяющие два минимума потенциальной энергии изогнутой мембраны.

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ С ПАМЯТЬЮ: ОПТОМЕМРИСТОР И МЕМКОНДЕНСАТОР

В первой части данной главы, рассматривается концепция оптоmemристора на основе нитрозокомплексов рутения. Далее, рассматриваются возможные области применения такого элемента.

В конце раздела полученные данные о поведении графеновой мембраны используются для качественного и количественного описания возможности создания мембранного мемконденсатора на основе графеновой мембраны.

3.1. Концепция оптоmemристора: математическая модель

Как было описано ранее, обычный мемристор можно рассматривать как сопротивление с памятью (см. 1.1. Мемристоры и материалы для их создания). В данной работе вводится новое понятие – оптоmemристор. По аналогии с мемристором, оптоmemристор – это устройство, оптическое сопротивление (коэффициент поглощения) которого зависит как от характеристик подаваемого излучения, так и от внутреннего состояния вещества. По аналогии с уравнениями (1,2), данное устройство может быть описано следующими уравнениями:

$$\phi^{out}(\lambda) = R(\vec{x}, \lambda, t)\phi^{in}(\lambda) \quad (3.1)$$

$$\dot{\vec{x}} = F[\vec{x}, \phi^{in}(\lambda), t] \quad (3.2)$$

где, $\phi^{in}(\lambda)$ и $\phi^{out}(\lambda)$ – входящая и исходящая спектральная плотность светового потока, соответственно, λ – длина волны, t – время, R – оптоmemристивность, \vec{x} – вектор переменных внутреннего состояния, $F[\vec{x}, \phi^{in}(\lambda), t]$ – некоторый функционал. Не сложно заметить, что данная система уравнений имеет очевидное сходство с уравнениями, описывающими мемристивные системы (см уравнения (1,2)). В общем случае, подобное устройство может быть реализована на системе с K числом компонентов (или состояниями) обратимо переходящих друг в друга под действием и процессов релаксации. В этом случае вектор \vec{x} будет иметь размерность K , и любой его элемент x_i будет соответствовать мольной доле i -го компонента $x_i = \frac{C_i}{\sum_j^K C_j}$ (где C_i – концентрация i -го компонента).

Скажем, что при поглощении фотона, соответствующего длине волны λ компонентом i , он переходит в компонент j с вероятностью $P_{i,j}(\lambda)$ (здесь и далее будем считать, что фотоиндуцированный переход происходит мгновенно).

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера оптомемристивность можно определить следующим образом:

$$R(\vec{x}, \lambda, t) = R^0(\lambda) \exp(-\sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot x_i \cdot l C), \quad (3.3)$$

где $R^0(\lambda)$ – спектральная плотность пропускания среды (все неизменяемые компоненты устройства: матричный материал, носитель и т.д.), $\varepsilon_i(\lambda)$ – коэффициент экстинции i -го компонента системы на длине волны λ , C – общая концентрация форм ($C = \sum_j^K C_j$), l – длина оптического пути.

В свою очередь, функционал $F[\vec{x}, \phi^{in}(\lambda), t]$ из уравнения (3.2) для заданной системы может быть легко выражена из кинетических соображений. Из энергетических соображений не сложно посчитать количество фотонов λ поглощаемых компонентом i в единицу времени на единицу площади:

$$dN_i(\lambda) = \frac{\phi^{in}(\lambda) \cdot \lambda}{S h c} \cdot \frac{\varepsilon_i(\lambda) \cdot x_i}{\sum_k \varepsilon_k(\lambda) \cdot x_k} \left(1 - \exp \left[- \sum_k \varepsilon_k(\lambda) \cdot x_k \cdot l C \right] \right) d\lambda, \quad (3.4)$$

где S – площадь образца, h – постоянная Планка, а c – скорость света. С учетом того, что каждое такое поглощение с вероятностью $P_{i,j}(\lambda)$ приводит к превращению $i \rightarrow j$, можно сказать, что скорость уменьшения компонента i равна $dN_i(\lambda) \cdot \sum_j^K P_{i,j}(\lambda)$. Прделав аналогичные действия для остальных компонентов, можно найти, что:

$$\dot{x}_i = \int_0^\infty \frac{\phi^{in}(\lambda) \cdot \lambda}{N_a S \cdot h c} \cdot \frac{1 - e^{-\sum_k \varepsilon_k(\lambda) \cdot x_k \cdot l C}}{\sum_k \varepsilon_k(\lambda) \cdot x_k \cdot l C} \sum_j [-P_{i,j}(\lambda) \varepsilon_i(\lambda) \cdot x_i + P_{j,i}(\lambda) \varepsilon_j(\lambda) \cdot x_j] d\lambda, \quad (3.5)$$

где N_a – число Авогадро.

В случае дискретного источника, состоящего из набора полос λ_l с соответствующими потоками излучения Φ_l (например, набора монохромных источников), спектральную плотность входящего светового потока можно представить в виде: $\phi^{in}(\lambda) = \sum_l \Phi_l \delta(\lambda - \lambda_l)$ где $\delta(\lambda - \lambda_l)$ – дельта функция Дирака. В этом случае все возникающие интегралы можно заменить на суммирование по соответствующим ком-

понентам излучения, что может заметно упростить задачу.

Отдельно, в качестве упрощенной модельной задачи, рассмотрим ситуацию дискретного источника и малых оптических плотностей компонентов. Приведя поток излучения на молярную плотность фотонов ($\Phi_l^{in} = \frac{\Phi_l \lambda_l}{N_a S \cdot hc}$), учтя в вероятности вероятность поглощения фотона ($P_{i,j}^l = P_{i,j}(\lambda_l) \cdot \varepsilon_i(\lambda) l C$) и разложив экспоненту по малому, можем переписать уравнение (3.5) в более простой форме:

$$\dot{x} \approx \sum_l \Phi_l^{in} \sum_j -P_{i,j}^l x_i + P_{j,i}^l x_j. \quad (3.6)$$

В дальнейшем моделировании системы будет использоваться уравнение (3.6), которое не смотря на принятые приближения достаточно хорошо описывает характер поведения системы. В любом случае, расчет вероятности перехода при возбуждении молекулы является не тривиальной задачей, и для реального материала её проще извлечь из экспериментальных данных, на подобие данных приведенных в разделе 2.1.5. Исследование метастабильных состояний нитрозорутения инструментальными методами.

Стоит отметить, что оптомемристор (как устройство с изменяемыми оптическими свойствами) связан с понятием memreflector, упомянутом в работе Врайта (Wright) и др. [21]. Однако, в отличие от работы Врайта, прямое и обратное переключение оптомемристора происходит по одной и той же процедуре, и может происходить в том числе под действием видимого света.

3.1.1. Нитрозорутений, как материал для оптомемристора

В качестве системы, удовлетворяющей условиям обратимого фотоперехода, рассмотрим комплексы нитрозорутения с группировкой $Ru(NO)^{3+}$. Как упоминалось ранее, данные соединения могут существовать в трех состояниях: основном N -координированном состоянии (GS), и двух метастабильных состояниях (O -координированном (MS1) и η_2 -координированном (MS2)). При этом, состояние MS2, как правило получается лишь с крайне малым выходом, или же не регистрируется вообще. Таким образом, системы с $Ru(NO)^{3+}$ могут рассматриваться в качестве материала для создания простейшего оптомемристора, где в качестве компонентов можно рассмат-

ривать GS и MS1 состояния (т.е. $x_{GS} = \frac{[GS]}{[GS]+[MS1]}$). Рассмотрим простейший вариант реализации оптомемристора: в качестве оптического материала будем использовать комплекс, где, как считаем, имеется два состояния GS и MS, а в качестве управляющего источника света использовать суперпозицию двух монохромных источников с длинами волн $\lambda_1 < \lambda_2$, с соответствующими потоками Φ_1 и Φ_2 . Так как переход GS→MS1 может происходить лишь при облучении вещества более высокоэнергетическим светом (в нашем случае λ_1), то для прямого перехода мы можем сказать, что $P_{GS,MS1}^2 = 0$. Для более компактной записи переобозначим $P_{GS,MS1}^1 = \vec{P}_1$, $P_{MS1,GS}^2 = \vec{P}_2$ и $P_{MS1,GS}^1 = \vec{P}_1$. Итого, для описанной системы, мы можем составить следующую кинетическую схему:

GS→MS1 со скоростью $\Phi_1 \vec{P}_1$;

MS1→GS со скоростью $\Phi_2 \vec{P}_2 + \Phi_1 \vec{P}_1$.

Таким образом, выражение для внутренней координаты (уравнение (3.6)) мемристора выглядит следующим образом:

$$\dot{x}_{GS} = -\dot{x}_{MS1} = \Phi_2 \vec{P}_2 + \Phi_1 \vec{P}_1 - [\Phi_2 \vec{P}_2 + \Phi_1 (\vec{P}_1 + \vec{P}_1)] x_{GS}. \quad (3.7)$$

Далее запишем выражение для оптомемристивности (с пересчитанной для устройства экстинцией $\varepsilon = \varepsilon \cdot l \cdot C$):

$$R(\vec{x}, \lambda, t) = R^0(\lambda) \exp[-\varepsilon_{GS}^l \cdot x_{GS} - \varepsilon_{MS1}^l \cdot x_{MS1}]. \quad (3.8)$$

Исходя из приведенных ранее данных (см. раздел 2.1.5. Исследование метастабильных состояний нитрозорутения инструментальными методами), можно оценить значение $\vec{P}_1/\vec{P}_1 = 3,0(1)$. Основываясь на данных [118] можно сказать, что $\varepsilon_{GS}(\lambda_1) \approx \varepsilon_{MS1}(\lambda_1)$ и $\varepsilon_{GS}(\lambda_2) \ll \varepsilon_{MS1}(\lambda_2)$. К сожалению, из имеющихся экспериментальны данных сложно оценить значение \vec{P}_2 , однако, в довольно грубом приближении, можно сказать, что $\frac{\vec{P}_1}{\vec{P}_2} \sim \frac{\varepsilon_{MS1}(\lambda_1)}{\varepsilon_{MS1}(\lambda_2)} \sim 10^1$ [38]. Таким образом, мы можем сделать следующие приближения:

$$\dot{x} = [0,3 I_2 + 3 I_1 - x(0,3I_2 + 4I_1)] \vec{P}_1, \quad (3.9)$$

$$R(x, \lambda_1, t) \approx const, \quad (3.10)$$

$$R(x, \lambda_1, t) \approx \exp[-\varepsilon_{MS1}^{\lambda_2} \cdot x_{MS1}]. \quad (3.11)$$

То есть, несмотря на то что комплексы нитрозорутения поглощают обе длины волны, наиболее точная регистрация изменения их состояния возможна лишь исходя из изменения пропускания на большей длине волны λ_2 .

Исходя из вышеприведённых данных, по аналогии с работой Врайта (Wright) и др. [21] можно построить оптические характеристики оптомемристора. Рис. 31 отражает зависимость доли состояния MS (т.е. $I-x$) от входящего светового потока с пилообразной разверткой. Слева (а), оптомемристор изначально находится в состоянии $x = 1$, справа (б), $x = 0,75$, облучение происходит источниками λ_1 и λ_2 , соответственно. Полное время облучения – 4 периода развертки (4 цикла).

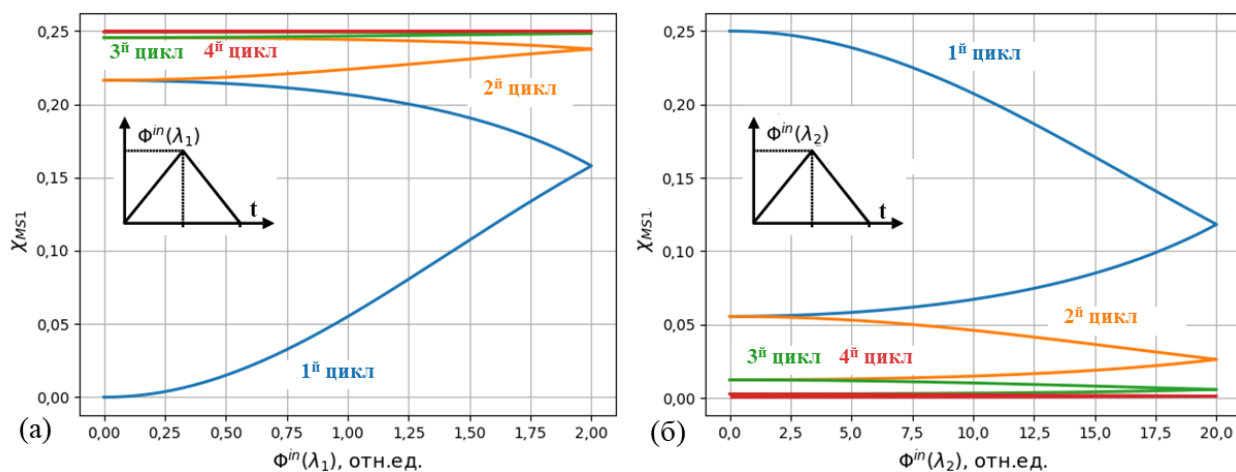


Рис. 31. Переключение оптомемристора. Переход из GS в MS под действием источника λ_1 (а). Переход MS→GS под действием источника λ_2 (б). По оси абсцисс отложен соответствующий световой поток, по оси ординат – доля MS: χ_{MS1} .

Полученные кривые довольно похожи на графики из работы [21] (Рис. 32). Существенным преимуществом оптомемристора на основе нитрозорутения по сравнению с мемфлектором в работе [21] является возможность обратимого изменения его оптических свойств. Таким образом, данная система может использоваться в качестве мемристора в оптических схемах, и, в отличие от предложенной ранее концепции мемфлектора, обратимое переключение оптомемристора делает возможным реализацию широкого круга схем, разработанных для обычных мемристоров [22; 30; 79] на основе света.

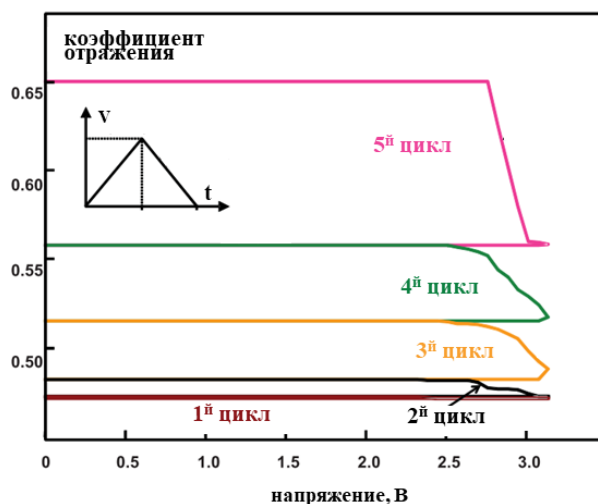


Рис. 32. Переключение мемфлектора [21].

3.2. Возможные области применения оптомемристора

Как уже было сказано ранее, обратимость переключения оптомемристора дает возможность использовать его в качестве практически полного оптического аналога обычных мемристоров. В том числе возможно его применение для создания устройств памяти, а также различных сетей. В данном разделе мы подробнее рассмотрим возможные области применения оптомемристора, на некоторых конкретных примерах.

3.2.1. Память и голографические устройства

Идея использования оптических носителей данных не является новой. Ни для кого не секрет, что схожая идея использовалась в CD и DVD носителях данных, и имеет ряд недостатков, как плотность записи, или скорость чтения-записи. Так, плотность записи имеет теоретический предел, который обусловлен волновой природой используемого света, и равен нескольким сотням нанометров (в зависимости от используемого света). Одним из самых распространенных методов обхода данного предела – создание многослойных носителей (как многослойные DVD или Blue-Ray диски), однако, как показывает практика последних лет, данные технологии вытесняются более совершенными не оптическими носителями данных.

Другой вариант использования схожих систем – в голографических носителях данных, где запись ведется не на отдельных слоях, а в объеме материала, в виде голограммы. Такой подход позволяет на порядки увеличить плотность записи, что также заметно усложняет устройства для чтения/записи информации на подобные носители. Пример реализации такого устройства приведен в работе [136].

3.2.2. Конкурентные нейронные сети

В данном разделе обсуждается возможность реализации конкурентных нейронных сетей. Известно, что такой тип нейронных сетей (например, сети «победитель получает всё») имеет большой потенциал во многих областях вычислительной математики [137], включая заметно более высокую производительность по сравнению с обычными перцептронами в задачах классификации и компьютерного зрения (что не удивительно, ведь именно данный тип сетей участвует в процессе фокусировки зрения, и даже фокусировки внимания в мозге человека)[138].

Рассмотрим пример такой сети. Схематично устройство простейшей конкурентной сети представлено на Рис. 33. Каждый нейрон в определенный момент времени имеет свой коэффициент пропускания, который увеличивается при подаче сигнала на *Вход* и уменьшается при подаче сигнала *Упр.*. То есть, в представленной схеме активация нейрона *A* будет уменьшать активность нейрона *B* и наоборот. Таким образом, в приближении бесконечного времени (или отсутствия памяти у нейронов), будет активен лишь *Выход* того нейрона, на чей вход подается больший сигнал.

Подобную схему сети можно легко реализовать на основе описанного оптоемристора. В этом случае, в качестве вычислительного элемента нейрона можно использовать комплексы нитрозорутения. Тогда, модель нейрона можно представить следующим образом: Для *Вход* можно использовать источник λ_2 , а для *Упр.* – λ_1 . Считывать сигнал для формирования *Выход* можно фотодетектором на λ_2 . Тогда данная система будет обладать эффектом памяти и сможет оперировать аналоговыми сигналами, что приблизит её свойства к свойствам реальных биологических объектов. Помимо этого, при использовании данной сети при определенных температурах, можно добиться эффекта «забывания»: при отсутствии сигналов на узлы сети, они со временем переходят в состояние с $x_{GS} = 1$.

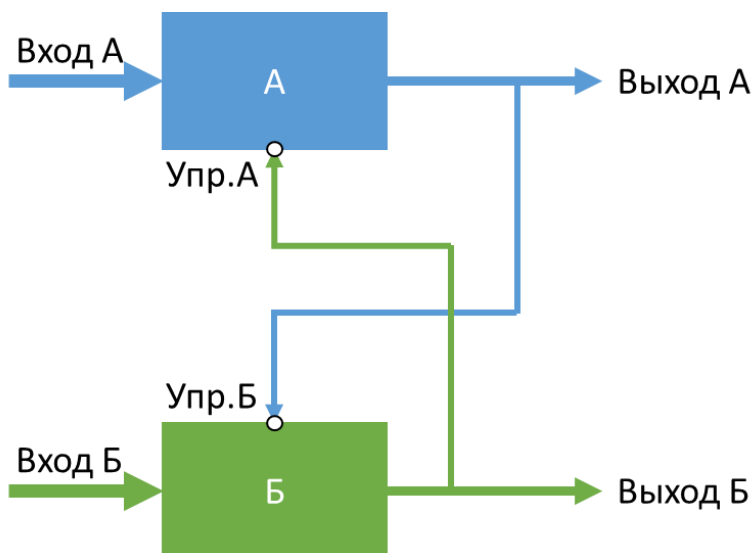


Рис. 33. Схематическое представление простейшей конкурентной сети.

Рис. 34 отображает поведение модели вышеописанной конкурентной сети на основе нитрозорутения. В модели, в начальный момент времени, оба оптомемристора находились в состоянии $x = 1$. При облучении, их состояния меняются, в соответствие с сигналами, поступающими на вход. Однако, данное изменение происходит не мгновенно, т.е. системе требуется время на «забывание» предыдущего

состояния ($t = 0-4$ отн.ед). Чем быстрее происходит изменение сигнала, тем заметнее данный эффект.

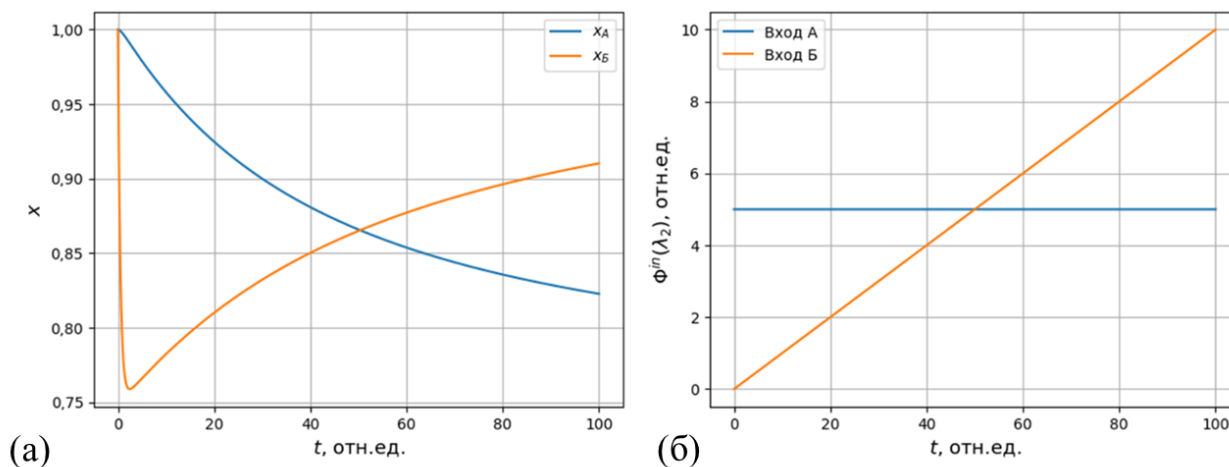


Рис. 34. Моделирование простейшей конкурентной сети на основе нитрозорутения. Изменение доли GS от времени (а), изменение входящего сигнала от времени (б).

Стоит отметить, что данная сеть может быть легко переведена в систему «победитель получает всё». Так как конечное состояние оптомемристора зависит лишь от соотношения Φ_1/Φ_2 ($x = \frac{\bar{P}_2 + \Phi_1/\Phi_2 \cdot \bar{P}_1}{\bar{P}_2 + \Phi_1/\Phi_2 \cdot (\bar{P}_1 + \bar{P}_1)}$), а абсолютное значение интенсивности излучения влияет лишь на время отклика, то можно легко установить правило активации датчика по достижению определенного коэффициента пропускания $x_{GS} = \frac{\bar{P}_2 + \bar{P}_1}{\bar{P}_2 + \bar{P}_1 + \bar{P}_1}$. При необхо-

димости, измерение для определений доли состояний можно проводить с помощью сверхбыстрых импульсов света известной интенсивности.

3.2.3. Ассоциативная память и синапс на основе оптомемристора

Как говорилось ранее (см. 1.4.3. Мемристивные нейронные сети) мемристор может быть использован как физическая эмуляция синапса в нейронной сети. Аналогичное

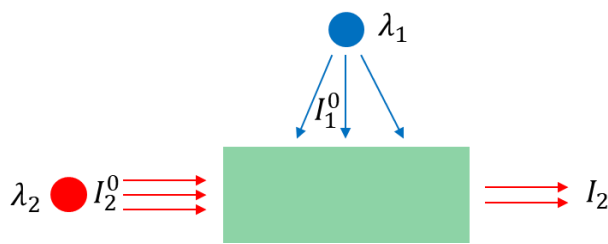


Рис. 35. Схема синапса на основе оптомемристора.

применение можно найти и для оптомемристора. По аналогии с биологическим синапсом, такой синапс будет иметь изменяемый коэффициент поглощения сигнала (в данном случае величина, пропорциональна оптомемристивности). Помимо этого, если в качестве начального состояния использо-

вать состояние с минимальным значением x , а в качестве проходящего сигнала излучение λ_2 , то как и в случае с биологическим синапсом, будет наблюдаться увеличение проводимости связи. Для управления проводимостью синапса можно добавить источник λ_1 , который при активации будет способствовать уменьшению проводимости синапса. Схема подобной реализации синапса представлена на Рис. 35.

Для демонстрации системы с ассоциативной памятью возьмем простейший возможный пример, состоящий из трех нейронов и двух синапсов, как показано на Рис. 36. Такая схема имеет ряд недостатков, которые будут описаны позже, и которые могут быть устранены ценной значительного усложнения системы. Для демонстрации общей концепции, на наш взгляд, достаточно и более простой схемы, описанной здесь.

В данной реализации, в качестве сигнала предлагается использовать λ_2 излучение, которое может быть частично поглощено синапсом (прямая соединяющая выход нейронов А и В с входом С). При этом, интенсивность источников этого излучения должна быть достаточна для того, чтобы приводить к переключению состояния синапсов за короткий промежуток времени. Помимо этого, к каждому синапсу подведены управляющий интенсивный источник λ_2 от выхода С, и управляющий источник λ_1 от выхода соседнего нейрона. Нейрон С – имеет ступенчатую функцию активации такую, что для его актива-

ции достаточно излучения, прошедшего через высокопроводящий оптоемристор, но не хватает в случае низкопроводящего.

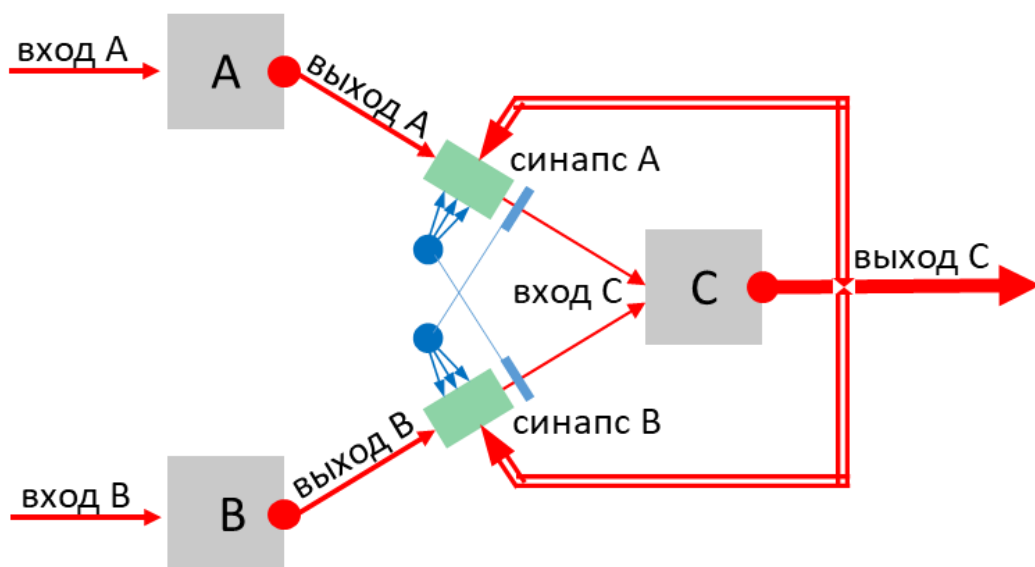


Рис. 36. Простейший вид нейросети с ассоциативной памятью на основе оптоемристора.

Рассмотрим принцип действия такой схемы. Пусть, изначально синапс ВС находился в высокопроводящем состоянии (активная связь), а синапс АС в низкопроводящем. Таким образом при активации нейрона А, световой поток, доходящий до входа С, будет слишком мал для его активации, а при активации нейрона В – достаточным (см. Рис. 37 первая проверка работы сети).

В процессе обучения должно наблюдаться следующее: при одновременной активации нейрона А и С проводимость синапса АС должна увеличиваться. Для этого предлагается подавать дополнительный свет λ_2 от выхода С на синапс АС, что, со временем, будет переключать синапс АС до высокопроводящего состояния. Для подавления самостоятельного переключения этого синапса при неактивном нейроне А, предлагается также облучать синапс АС источником λ_1 (включение которого будет зависеть от потока, прошедшего через синапс ВС), достаточно интенсивным для установления динамического равновесия. Таким образом, при подаче сигнала на нейрон В будет приводить к одновременной активации нейрона С и источников λ_1 и λ_2 , облучающих синапс АС (в итоге, оставляя его в низкопроводящем состоянии). В момент обучения же, дополнительное облучение за счет активации нейрона А будет выводить из равновесия синапс АС и постепенно переводить его в высокопроводящее состояние. Стоит отме-

туть, что по мере увеличения проводимости нейрона АС, будет, соответственно увеличиваться и интенсивность источника λ_1 , облучающего нейрона ВС, что приведет к уменьшению сигнала, проходящего через него, и, соответственно, уменьшит облучение нейрона АС источником λ_1 и увеличит скорость переключения проводимости. Расчет порога активации должен проходить с условием того, что при длительной активации обоих нейронов, их состояния сравниваются и интенсивностей проходящих лучей через синапсы должно быть достаточно для активации нейрона С.

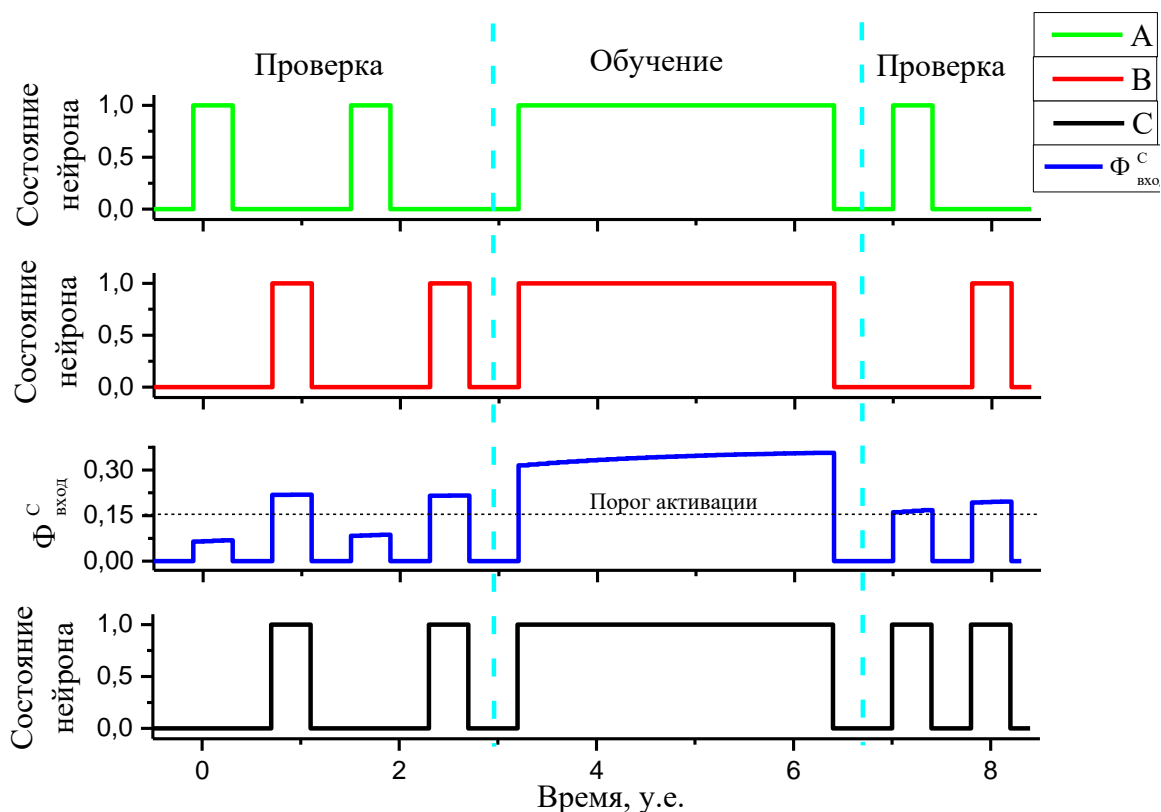


Рис. 37. Процесс обучения нейронной сети с ассоциативной памятью.

Данная реализация такой сети является простейшей возможной сетью с ассоциативной памятью и имеет ряд недостатков. Основной из них – достаточно длительная активация нейрона А может привести к самостоятельному переключению синапса АС, однако, при периодической активации нейрона В, данный процесс останется незамеченным.

3.3. Мембранный мемконденсатор

В данном разделе рассматривается возможность создания мембранного мемконденсатора [27] на основе одно- или многослойной графеновой мембраны. Схематически, данное устройство представлено на Рис. 38. Такая система имеет два эквивалентных механических состояния с разной емкостью. Авторами [27] полагалось, что переключение между двумя состояниями можно добиться приложением разности потенциалов между обкладками. В данном разделе решалась задача разработка модели переключения данного мемконденсатора, и выявление основных параметров, влияющих на переключение. Для получения результатов использовались как численные, так и аналитические модели. Используя численное моделирование МД удалось выявить основные особенности динамики мембраны, под действием внешней силы и без неё, что в свою очередь помогло разработать простую аналитическую модель предсказывающую силу необходимую для переключения.

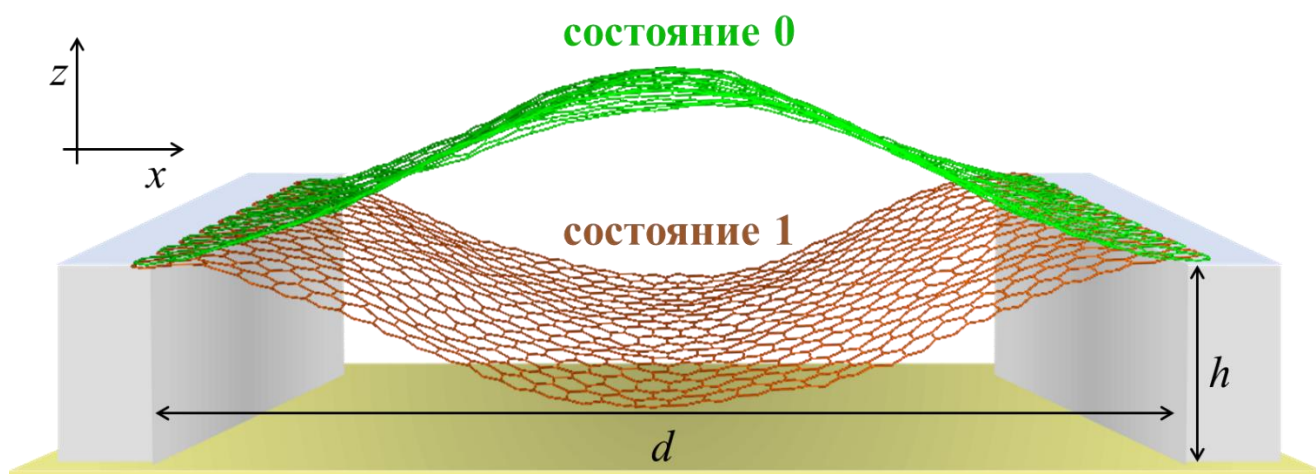


Рис. 38. Схематическое устройство мембранного мемконденсатора

3.3.1. Моделирование МД

В данном разделе, МД использовалась для моделирования процесса переключения сжатых зиг-заг графеновых мембран шириной $w = 41 \text{ \AA}$ и длиной $L = 54 \text{ \AA}$ (22 кольца, мембрана **A**) и $L = 103 \text{ \AA}$ (42 кольца, мембрана **B**), с использованием разработанных ранее силовых полей (см. 2.2.1 Моделирование механических свойств графена методом моле-

кулярной динамики). Для реализации модели заделанных краев, были зафиксированы две первые линии атомов углерода со стороны более короткого края мембраны. Изгиб был реализован путем изменения расстояния между сторонами от L до $d < L$. Для моделирования притяжения между пластинами, к каждому атому была приложена сила по $-z$ направлению.

В моделировании использовался шаг 1 фс, а термостатирование осуществлялось моделью Ланжевена для $T = 298$ К с параметром в уравнении движения $\gamma = 0,2$ фс $^{-1}$. Во всех симуляциях, в качестве начальной геометрии использовалась изогнутая мембрана. Как правило, система уравнивалась в течении 100 пс в присутствии внешней силы и ещё 100 пс после её удаления. Конечное состояние определялось по z координате центрального атома.

Переключение сверху вниз.

Для симуляции переключения сверху вниз, к заделанной с обоих концов, изначально выгнутой вверх графеновой мембране была приложена направленная вниз сила. На Рис. 39 показано конечное положение центра мембраны в зависимости от приложенной силы, для нескольких значений d/L . Согласно Рис. 39, при заданном значении L , минимальная сила необходимая для переключения, возрастает с уменьшением значения d/L . Более того, при фиксированном d/L необходимая сила тем больше, чем меньше мембрана.

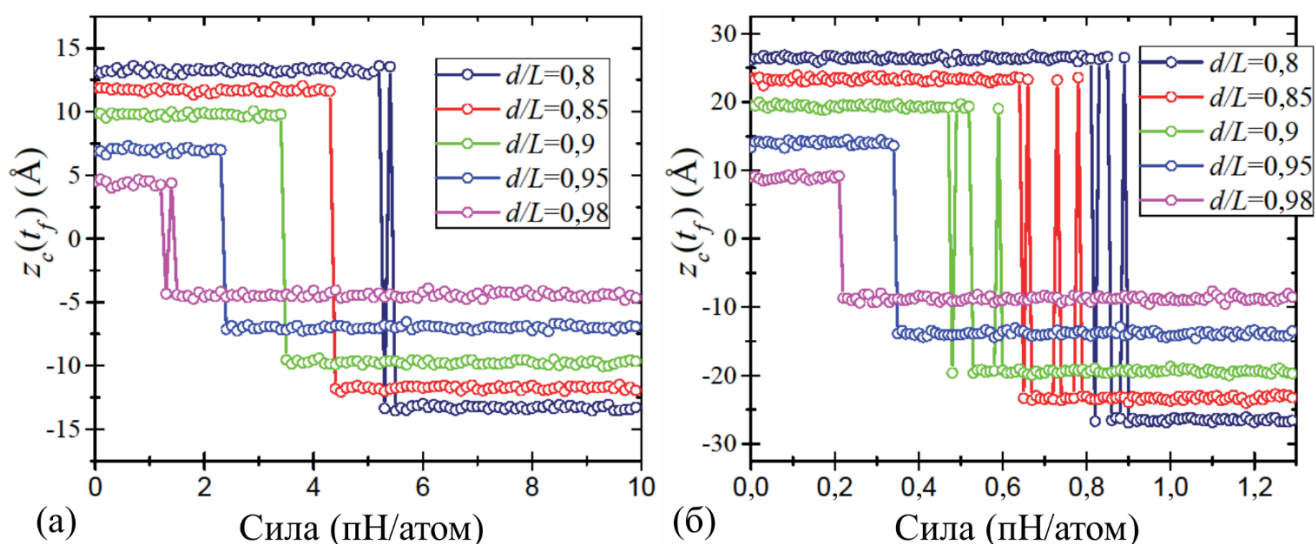


Рис. 39. Переключения сверху вниз. Положения центры мембраны в конечный момент времени для мембраны **A** (а), для мембраны **B** (б).

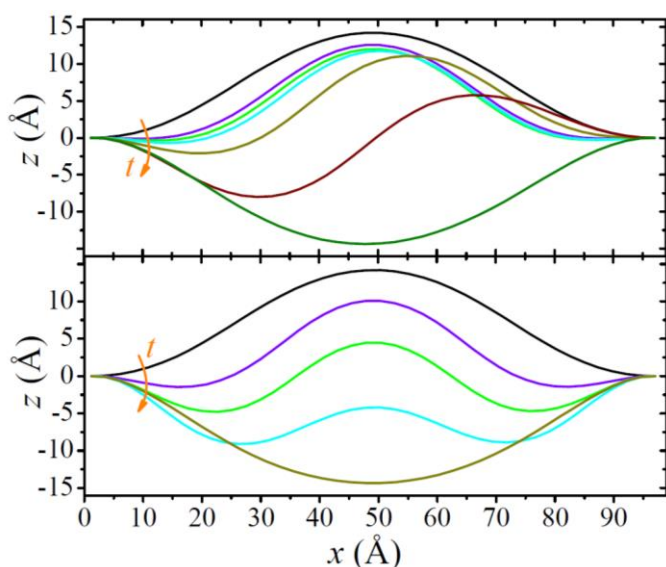


Рис. 40. Геометрия мембраны **B** в процессе переключения для $d/L=0,95$.

В зависимости от величины силы, переключение мембраны происходит через симметричный или несимметричный профиль (Рис. 40). Несимметричный профиль связан с меньшим энергетическим барьером и приводит к переключению при меньшей приложенной силе. Бóльшее значение приложенной силы приводит к процессу переключения через симметричный профиль. Согласно нашим наблюдениям и наблюдениям, представленным в других работах [139], профиль мембраны оста-

ется симметричным в течении короткого промежутка времени. Если приложенная сила достаточно большая для преодоления симметричного барьера, то переключение идет через симметричное состояние, однако, при недостаточно большом значении приложенной силы, под действием тепловых флуктуаций может произойти нарушение симметрии, с последующим переключением мембраны через несимметричный профиль.

Переключение снизу-вверх.

Авторами [8] ранее было выдвинуто предположение, что мембрана мемконденсатора может быть обратно выгнута в состояние 0 (см. Рис. 38) используя лишь притягивающие взаимодействие между электродами. Когда оттянутую вниз мембрану внезапно отпускают, существуют условия, при которых мембрана может выгнуться вверх и остаться в этом состоянии.

Для моделирования переключения снизу-вверх к каждому атому изогнутой мембраны прикладывалась сила в $-z$ направлении. После достижения равновесия, силу убирали и следили за дальнейшей динамикой мембраны. Конечное положение центра мембраны, как функция от приложенной силы для различных d/L , представлено на Рис. 41.

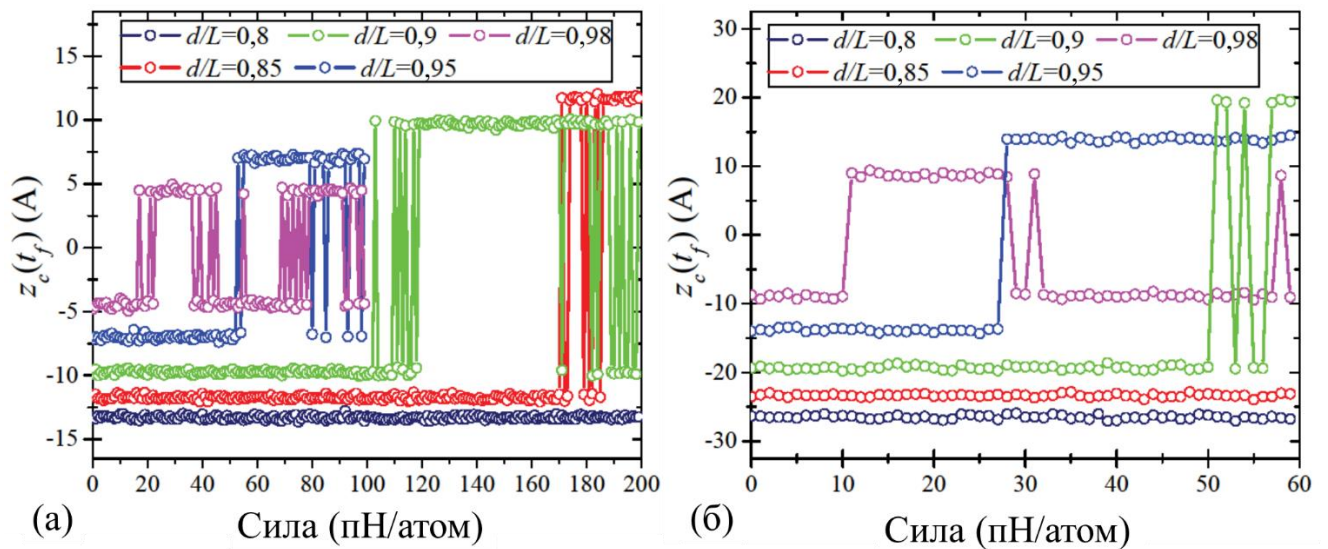


Рис. 41. Переключение снизу-вверх. Положение центра мембраны как функция от приложенной силы. (а) для мембраны **A**, (б) для мембраны **B**.

Из Рис. 39 и Рис. 41 видно, что для переключения мембраны снизу-вверх требуется большая сила, чем для переключения сверху вниз. Однако, стоит отметить то, что, как и в процессе переключения сверху вниз большая удельная сила требуется для более короткой мембраны. Интересным является то, что конечное положение мембраны в данном процессе осциллирует как функция от приложенной силы. Качественно, данное поведение можно описать следующим образом: при наличии избыточной кинетической энергии после прохождения барьера, мембрана может продолжать движения, до тех пор, пока вся избыточная энергия не рассеется, что в итоге приводит к фиксации мембраны в определенном положении.

Исходя из этого, можно говорить о возможности записать бит информации в состояние мембраны мемконденсатора. Так, можно интерпретировать выгнутое вниз состояние как логическую единицу, а выгнутое вверх состояние как логический ноль. Наше моделирование МД, показывает возможность управляемых переходов $0 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 0$, оставляющих в неизменном состоянии логические 1 и 0, соответственно. Однако, логические 0 и 1 могут быть записаны в конденсатор только под действием строго определенной силы.

3.3.2 Аналитическое описание процессов переключения

Существует ряд публикаций, посвященных изогнутым балкам и мембранам, под действием поперечных сил (например, см. [140–142]). Подобные системы чаще всего описываются в рамках теории упругости Эйлера-Бернули, которая приводит к сложным аналитически не разрешимым системам. Один из лучших способов получения приближенного решения подобных систем является разложение Бубнова-Галеркина, однако, такой подход всё еще требует сложного анализа получаемого фазового пространства. В частности, используя такой анализ, авторы [140–142] исследовали поведение электростатически нагруженной мембраны с двумя заделанными краями над плоским электродом. Таким образом удалось вывести громоздкие условия, при которых происходит переключения мембраны или нарушение её симметрии. Во избежание сложностей, связанных с разложением Бубнова-Галеркина, мы предлагаем другой способ приближенного описания процессов переключения мембраны.

Исходя из наших наблюдений (смс), в процессе переключения, мембрана может проходить как через симметричный (s), так и через несимметричный профили (ns):

$$\theta_s = A_s \left(s^2 - \frac{1}{4} \right) s (s^2 - c_0^2), \quad (3.12)$$

$$\theta_{ns} = A_{ns} \left(s^2 - \frac{1}{4} \right) (s - c_1)(s - c_2), \quad (3.13)$$

где $\theta_i(s)$ – угол между мембранной и горизонталью, s – внутренняя координата, которая вдоль мембраны принимает значения от $-1/2$ до $1/2$, A_i , c_i – коэффициенты, и $i = \{s, ns\}$. Так как $\theta_i \left(\pm \frac{1}{2} \right) = 0$, очевидно, что данные уравнения описывают мембрану с заделанными краями. Положение точки мембраны с координатой s в декартовых координатах можно установить следующим образом:

$$x_i(s) = L \int_{-1/2}^s \cos \theta_i(s') ds', \quad (3.14)$$

$$z_i(s) = L \int_{-1/2}^s \sin \theta_i(s') ds', \quad (3.15)$$

Граничные условия $x_i(1/2) = d$ и $z_i(1/2) = 0$, приводят к следующим выражениям для коэффициентов:

$$A_s = \pm \frac{48\sqrt{385}\sqrt{1-\frac{d}{L}}}{\sqrt{5-88c_0^2+528c_0^4}}, \quad (3.16)$$

$$c_2 = -\frac{1}{20}c_1, \quad (3.17)$$

$$A_{ns} = \pm \frac{c_1 240\sqrt{35}\sqrt{1-\frac{d}{L}}}{\sqrt{3-56c_1^2+1200c_1^4}}. \quad (3.18)$$

Переключение сверху вниз

В данном разделе основная наша задача оценить минимальную силу необходимую для переключения. Подразумевается, что переключение вызвано медленно увеличивающейся силой так, что система постоянно находится в состоянии покоя в минимуме потенциальной энергии. При нулевой силе существует два таких эквивалентных состояния. Добавление силы изменяет кривую потенциальной энергии так, что после определенного значения силы остается один невырожденный минимум. Мы считаем данное значение силы оценкой силы, необходимой для переключения.

В присутствии постоянной силы F направленной вниз, потенциальная энергия мембраны может быть записана в виде:

$$U = U_b + U_{str} + U_{ext} = \frac{Dw}{2L} \int_{-1/2}^{1/2} \left[\frac{\partial \theta}{\partial s} \right]^2 ds + U_{str} + U_{ext}, \quad (3.19)$$

где, U_b – энергия изгиба, U_{str} – энергия растяжения и U_{ext} – энергия, связанная с взаимодействием с внешней силой. Далее, используя приближение $U_{ext} = f z_{cm}$, где z_{cm} – z координата центра масс, и пренебрегая U_{str} (которая мала при переключении сверху вниз), мы получаем следующее выражение на экстремум потенциальной энергии:

$$F = -\frac{dU_b}{dz_{cm}} = -\frac{dU_b}{dc_i} \left(\frac{dz_{cm}}{dc_i} \right)^{-1}, \quad (3.20)$$

где $i = 0$ для s и $i = 1$ для ns . Данное уравнение позволяет найти значения коэффициентов c_i соответствующих заданной величине силы. В симметричном случае при нулевом

значении силы существует два возможных решения, отвечающих минимуму ($U_{b,s} = 39,5 Dw (L - d)/L^2$) и максимуму ($U_{b,s} = 200,5 Dw (L - d)/L^2$) потенциальной энергии, соответственно:

$$c_0 = \sqrt{\frac{\sqrt{5}}{11} + \frac{37}{132}} \approx 0,6954, \quad (3.21)$$

$$c_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{33} (37 - 12\sqrt{5})} \approx 0,2775. \quad (3.22)$$

Соответствующие данным коэффициентам формы мембраны, представлены на Рис. 42. Минимальная сила необходимая для переключения мембраны определяется как максимум $F(z_{cm})$, при переключении через симметричную форму максимум силы достигается при $c_0 = 0,3589$:

$$F_s^\downarrow = 440 \frac{Dw}{L^2} \sqrt{\frac{L-d}{L}}. \quad (3.23)$$

При этом, $U_{b,s} = 108 Dw (L - d)/L^2$. Произведя подобные вычисления для несимметричной формы можно найти, что сила, необходимая для поддержания мембраны

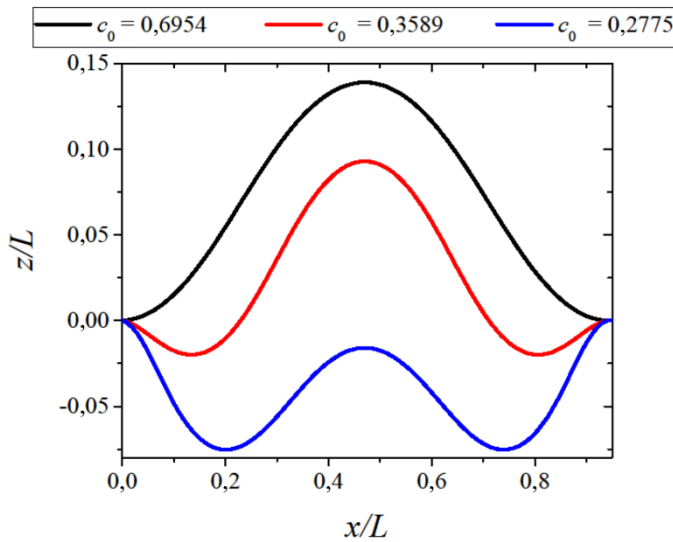


Рис. 42. Формы симметричной мембраны, рассчитанные при $d/L=0,95$. Черная и синяя кривая соответствуют минимуму и максимуму потенциальной энергии, красная - геометрии при которой достигается пороговая сила.

уменьшается по ходу переключения.

Нулевая сила достигается при $c_1 = -c_2 = 1/(2\sqrt{5})$, что соответствует максимуму $U_{b,ns} = 90Dw (L - d)/L^2$.

Грубая оценка порогового значения силы для переключения может быть получена в пределе $c_1 \rightarrow \infty$.

При данном значении коэффициента энергия изгиба составляет

$$U_{b,ns} = 42Dw (L - d)/L^2. \quad \text{А само}$$

значение силы равно:

$$F_{ns}^\downarrow = 281 \frac{Dw}{L^2} \sqrt{\frac{L-d}{L}}. \quad (3.24)$$

На самом деле, реалистичный сценарий переключения через несимметричную форму можно представить следующим образом. Начинаем с симметричной мембраны при $F = 0$ и медленно увеличиваем силу. Нарушение симметрии происходит при определенном значении силы. Динамика нарушения симметрии – сложный процесс, где не последнюю роль играют в том числе и температурные флуктуации. Такой процесс не может быть достоверно точно описан в рамках нашей теории, однако, для оценки можно сказать, что точка нарушения симметрии достигается в тот момент, когда энергии и силы, необходимые для поддержания симметричной и несимметричной форм равны. Можно показать, что такое положение достигается при $c_0 = 0,4683$ и $c_1 = 0,6948$, при $U_b = 47,8Dw(L - d)/L^2$ и силе:

$$F^\downarrow = 263,5 \frac{Dw}{L^2} \sqrt{\frac{L - d}{L}}. \quad (2.25)$$

Таким образом, при $F < F^\downarrow$, мембрана находится в симметричной форме, когда внешняя сила достигает значения F^\downarrow , происходит переход в несимметричную. Так как дальнейшее движение несимметричной мембраны не связано с преодолением барьера, то и последующее увеличение силы для переключения не требуется.

Переключение снизу-вверх

Растяжение мембраны играет важную роль в процессе переключения мемконденсатора снизу-вверх. Поэтому, необходимо учесть член U_{str} в разложении потенциальной энергии (уравнение (3.19)). В пределах не сильных растяжений, данную энергию можно описать как:

$$U_{str} = \frac{E_{2D}w}{2L} \Delta L^2, \quad (3.26)$$

где, ΔL – изменение длины мембраны. В приближении малых растяжений ($\Delta L \ll L$) можно предположить, что ни U_b ни форма растянутой мембраны не претерпевают значительных изменений по сравнению со случаем $F = 0$. В этом случае, закон сохранения энергии при переключении снизу-вверх превращается в равенство энергии растяжения с разницей между максимальной и минимальной энергией изгиба. Используя вышеописанное, находим:

$$\frac{E_{2D}w}{2L} \Delta L^2 = U_b^{max} - U_b^{min} = 161Dw \frac{L-d}{L^2}. \quad (3.27)$$

Более того, условие равновесия мембраны (3.20) даёт:

$$F(z_{cm}) = \frac{E_{2D}w}{2L} \cdot \frac{d(\Delta L^2)}{d z_{cm}}. \quad (3.28)$$

Далее, используя разложение по малому $\Delta L \ll L$, можно определить положение центра масс выгнутой вниз мембраны:

$$z_{cm}^* = -0,3187\sqrt{L(L-d)} + \frac{dz_{cm}}{d(\Delta L)} \Delta L, \quad (3.29)$$

$$\frac{dz_{cm}}{d(\Delta L)} = 0,3187 \frac{2L-d}{2\sqrt{L(L-d)}}. \quad (3.30)$$

Используя всё вышесказанное (уравнения (3.27-30)), мы можем найти необходимую для переключения вверх силу:

$$F^\dagger = 79,62\sqrt{2DE_{2D}} \frac{w}{L} \frac{L-d}{2L-d}. \quad (3.31)$$

Было дополнительно проверено, что полученная сила соответствует силам, полученным методами МД. Наилучшее совпадение было найдено, при использовании МД с минимальными потерями энергии.

Для дополнительной проверки используемой модели переключения, методом конечных элементов были построены решения минимизирующие полную энергию покоящейся мембраны (3.19) при двух различных силах ($d=97,85 \text{ \AA}$, $L=103 \text{ \AA}$, $F=0$ или $F=13 \text{ эВ/ \AA}$). Для минимизации полной энергии использовалось стержневое разбиение двумерного профиля мембраны. Расчеты проводились при помощи разработанного автором программного кода на языке Python 2.7. В качестве начальной геометрии использовалась дуга окружности длины L , а минимизация энергии проводилась градиентным спуском. При нулевой приложенной силе (Рис. 43 (а)) оба метода дают практически одинаковый результат, максимальное расхождение результатов (ошибка в 3% по энергии и 5% по геометрии) наблюдалась при силе близкой к силе переключения (Рис. 43 (б)).

Таким образом, методом конечных элементов была проведена дополнительная проверка разработанной модели переключения мемконденсатора, из которой видно, что полученная теория хорошо описывает мембрану под действием малой силы и пригодна для оценки сил переключения состояний мемконденсатора.

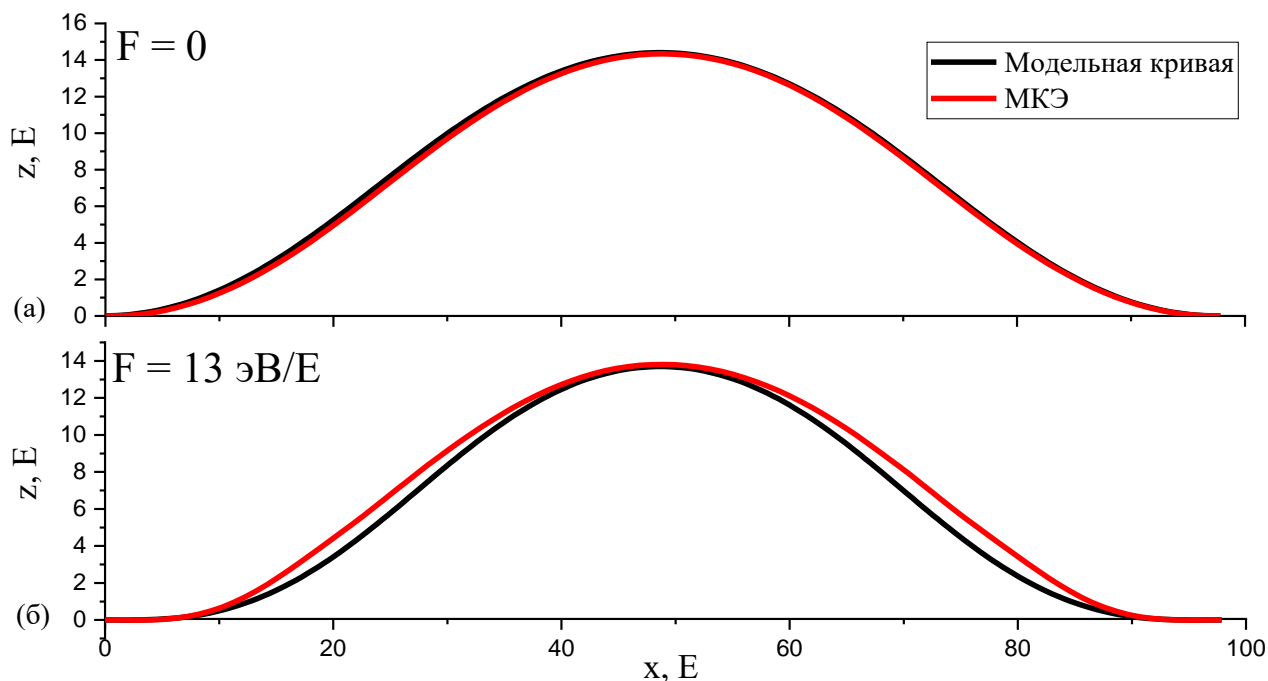


Рис. 43. Геометрии мембраны ($d=97,85 \text{ \AA}$, $L=103 \text{ \AA}$) для разных приложенных сил ($F=0$ (а) или 13 эВ/ \AA (б)) полученные с использованием приведенной модели (черная линия) и с использованием метода конечных элементов.

3.3.3 Описание работы мембранного мемконденсатора

С прикладной точки зрения, мембранный мемконденсатор должен иметь значительное различие в свойствах между двумя логическими состояниями [3]. Для достижения этого, желательно чтобы расстояние от места крепления мембраны до противоположного электрода (h на Рис. 38) и максимальный выгиб мембраны $z_s(0)$ были много меньше её длины L . Также, во избежание замыканий, зазор между электродами должен быть больше чем выгиб мембраны $h > z_s(0)$. Для заданных емкостей C_0 и C_1 состояний 0 и 1, таких, что $C_1/C_0 < 3,01$ (предел, обусловленный геометрическими условиями) можно найти, что

$$h = 0,3210 \sqrt{L(L-d)} \frac{C_1 + C_0}{C_1 - C_0}. \quad (3.32)$$

Далее, потребуется выразить силу, действующую на мембрану через переменные мемконденсатора, такие как разность потенциалов между пластинами V . Таким образом энергия конденсатора может быть выражена как (член U_{ext} в уравнении (3.19)):

$$U_{ext}(z_{cm}) = -\frac{\varepsilon_0 V^2 A}{2(h + z_{cm})}, \quad (3.33)$$

где, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума и $A = d \cdot w$ – площадь пластины. Следовательно, сила, действующая на пластину равна:

$$F(z_{cm}) = -\frac{\varepsilon_0 V^2 A}{2(h + z_{cm})^2}. \quad (3.34)$$

Общая схема работы мемконденсатора представлена на Рис. 44. Рассмотрим путь переключения мембраны сверху вниз (а-г). Как упоминалось ранее, наименьшая пороговая сила для переключения, наблюдается при несимметричном переходном состоянии, и достигается при $c_1^* = 0,6948$. В этом случае, выгнутая вверх мембрана (а) через состояние (б) переходит в выгнутое вниз состояние (в). Если приложенное напряжение было не слишком высоким и/или было убрано достаточно медленно, мембрана может остаться в выгнутом вниз состоянии (г). Для того, чтобы установить минимальный потенциал, при котором происходит это переключение перепишем полученное ранее выражение для силы необходимой для переключения (уравнения (3.25,34)), откуда получим выражение на минимальный потенциал переключения:

$$V_{0 \rightarrow 1} = 22,69 \frac{h + z_{cm}(c_1^*)}{L} \sqrt{\frac{D}{\varepsilon_0 \cdot d} \sqrt{\frac{L-d}{L}}}, \quad (3.35)$$

где, $z_{cm}(c_1^*) = 0,3203\sqrt{L(L-d)}$. Полученное выражение помогает простейшим образом определить потенциал необходимый для переключения мембраны сверху вниз.

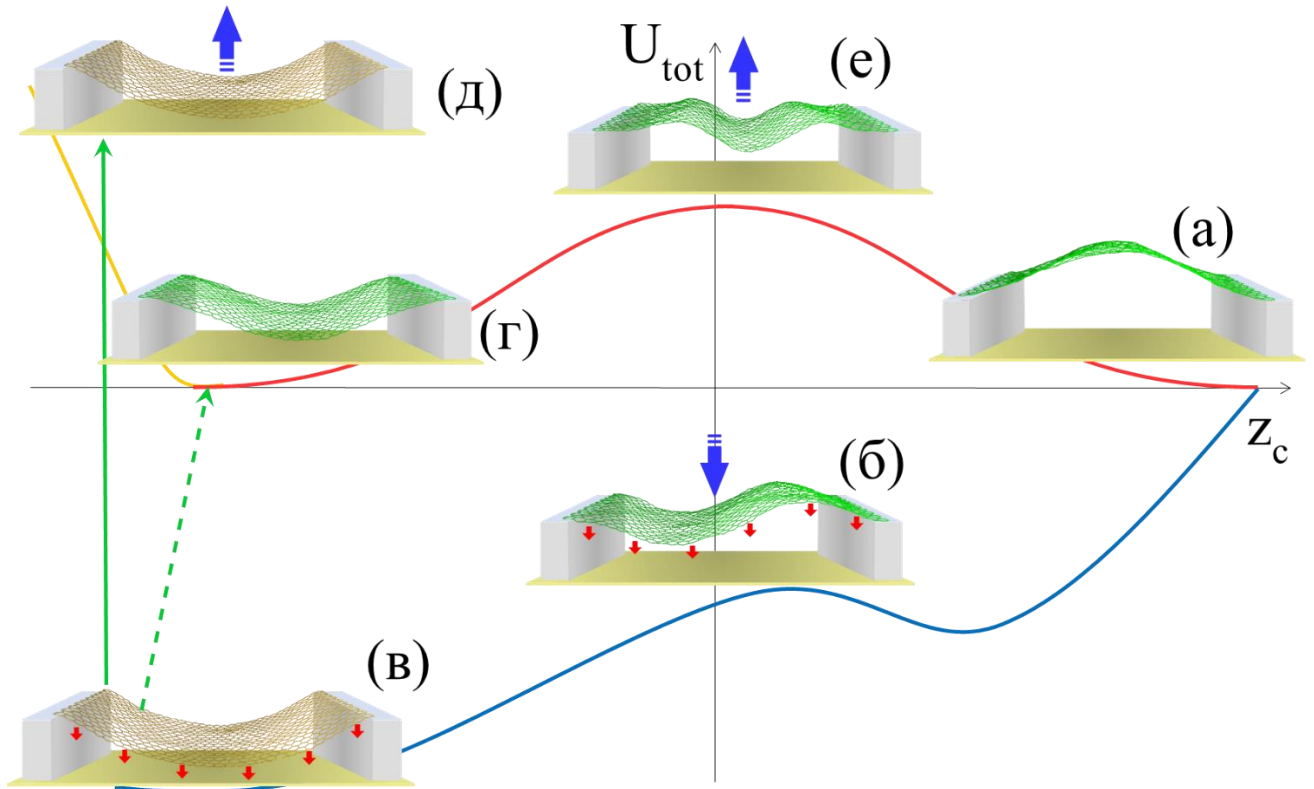


Рис. 44. Схематическое отображение переключения мемконденсатора (красные стрелки указывают на направление действия электростатической силы, синие на направление движения мембраны).

В процессе переключения снизу-вверх, изначально выгнутое вниз состояние (г) оттягивается вниз приложением потенциала (в). После удаления силы, в первый момент времени мембрана остается напряженной (д). Если потенциальная энергия состояния (д) удовлетворяет условию преодоления потенциального барьера состояния (е) (уравнение (46)), то мембрана возвращается в выгнутое вверх состояние (а). Так как в состоянии (в) и (г) происходит удлинение мембраны, в дальнейших вычислениях следует использовать положение центра масс с поправкой на растяжение $z_{cm}^* = -0,3187\sqrt{L(L-d)}\left(1 - \frac{2L-d}{2L(L-d)}\right)\Delta L$. Далее, используя полученные ранее условия на сохранение энергии и равновесие мембраны в растянутом состоянии (уравнения (3.27-28)), получаем потенциал для переключения снизу-вверх:

$$V_{1 \rightarrow 0} = 12,62(h + z_{cm}^*) \sqrt{\frac{2DE_{2D}}{\epsilon_0 \cdot d \cdot L} \cdot \frac{L-d}{2L-d}}. \quad (3.36)$$

В данной главе, базируясь на известных работах, была предложена концепция опто-

мемристора. Была показана возможность использования нитрозокомплексов рутения в качестве рабочего материала для такого рода устройств. Была продемонстрирована возможность использования подобного оптомемристора в качестве аналога мемристора в различных оптических цепях.

Теоретически описан механизм работы мемконденсатора. Результаты были получены двумя независимыми методами и находятся в хорошем согласовании друг с другом. Разработанная простая аналитическая модель может заметно помочь в экспериментальной разработке прототипа мембранного мемконденсатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы, показан механизм влияния *транс* лиганда на стабильность Ru-ON изомера нитрозокомплексов. Точность используемых расчетных методов (ТФП) подтверждена сравнением предсказанных и экспериментально полученных (ДСК) кинетических параметров распада Ru-ON изомера. При изучении одной из систем удалось выделить и охарактеризовать (ИК, РСА) ранее не описанный комплекс (K[Ru(NO)PyCl₄] · ДМФА). Изучение процессов фотоиндуцированной изомеризации нитрозокомплексов рутения, позволило уточнить существующую модель данного процесса. У ряда дипиридиновых нитрозокомплексов методами колебательной спектроскопии (ИК, КР) удалось охарактеризовать положение $\nu(\text{NO})$ для MS1 и MS2 изомеров.

На основе экспериментальных литературных данных были оптимизированы параметры потенциала CHARMM МД, довольно точно описывающие механические свойства графена (модуль Юнга и изгибная жесткость графена). Найдены ряд стабильных конформаций свободного графена, основная конформация графена. Показано, что основная конформация зависит от длины листа. При изучении переключения длинного листа с сжатыми заделанными краями были найдены кинки – особые структуры, соединяющие два стабильных состояния.

Базируясь на известных работах, была предложена концепция оптомемристора. Была показана возможность использования нитрозокомплексов рутения в качестве рабочего материала для такого рода устройств. Была продемонстрирована возможность использования подобного оптомемристора в качестве аналога мемристора в различных оптических цепях.

Была разработана, проанализирована, и проверена аналитическая модель переключения мембранного мемконденсатора.

Дальнейшая разработка темы диссертационного исследования связана как с изучением свойств исследуемых материалов (механизм фотоизомеризации нитрозрутения, свойства графеновых кинков и т.д.), так и с созданием прототипов описанных мемурстройств.

Таким образом, полученные результаты не только вносят существенный вклад в область материаловедения, но и могут быть использованы в качестве теоретической модели для разработки новых устройств с памятью.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании проведенных квантово-химических расчетов для ряда комплексов рутения $[\text{Ru}(\text{NO})\text{L}_4\text{X}]^{2+}$ было показано, что термическая стабильность Ru-ON изомера связана с электроакцепторными свойствами лиганда X, находящегося в *транс*-положении к NO, и она возрастает с увеличением энергии, требуемой для переноса электронной плотности с лиганда X на разрыхляющую π^* -орбиталь связи Ru-ON.

2. Методами колебательной спектроскопии впервые зафиксированы метастабильные состояния (MS1, MS2) пяти нитрозодипиридиновых комплексов рутения. Показано, что в процессе образования метастабильных состояний должен существовать прямой переход $\text{GS}^* \rightarrow \text{MS1}$. Из данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), определены кинетические параметры (E_a и Z) изомеризации $\text{MS1} \rightarrow \text{GS}$ комплексов.

3. Методом молекулярной динамики определены возможные стабильные конформации полосок графена. По мере увеличения длины, основной конформацией графена могут являться плоский лист, сложенный лист и свиток. Предложен метод поиска стабильных конформаций различных наноструктур, заключающийся в их последовательном растяжении и освобождении.

4. Уточнены параметры потенциала CHARMM для моделирования динамики графеновых структур. Смоделированы переключения графеновых листов с заделанными краями. При переключении достаточно длинного листа возникают стабильные состояния типа кинк.

5. Разработана концепция оптомемристора на основе нитрозорутения, в которой в роли входного напряжения выступает спектральная плотность светового потока, а в роли сопротивления – коэффициент пропускания. Показано, что данное устройство может быть использовано как аналог мемристора в оптических цепях.

6. Разработана аналитическая модель переключения графеновой мембраны в качестве обкладки мемконденсатора. Получены выражения для сил переключения положения мембраны через симметричные и несимметричные промежуточные состояния.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandberg A., Bostrom N. Whole brain emulation: a roadmap // Tech. Rep. N 2008-3, Futur. Humanit. Institute, Oxford Univ. 2008.
2. Ng G.W. Brain-mind Machinery: Brain-inspired Computing and Mind Opening. : World Scientific Publishing Company, 2009. 371 p.
3. Ventra M. Di, Pershin Y. V. The parallel approach // Nat. Phys. 2013. Vol. 9. N 4. P. 200–202.
4. Ventra M. Di, Pershin Y.V., Chua L.O. Putting Memory Into Circuit Elements: Memristors, Memcapacitors, and Meminductors [Point of View] // Proc. IEEE. 2009. Vol. 97. N 8. P. 1371–1372.
5. Chua L.O. Memristor—The Missing Circuit Element // IEEE Trans. Circuit Theory. 1971. Vol. 18. N 5. P. 507–519.
6. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found // Nature. 2008. Vol. 453. N 7191. P. 80–83.
7. Traversa F.L., Bonani F., Pershin Y. V, Ventra M. Di. Dynamic computing random access memory // Nanotechnology. 2014. Vol. 25. N 28. P. 285201–285211.
8. Pershin Y. V, Traversa F.L., Ventra M. Di. Memcomputing with membrane memcapacitive systems // Nanotechnology. 2015. Vol. 26. N 22. P. 225201–225210.
9. Patent N US9396431B2 Network of artificial neurons based on complementary memristive devices/ Olivier B., Barbara D., Christian G., Manan S. US Grant 2011. P. 20.
10. Kund M., Beitel G., Pinnow C.-U., Rohr T., Schumann J., Symanczyk R., Ufert K., Muller G. Conductive bridging RAM (CBRAM): an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20nm // IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. : IEEE. P. 754–757.
11. Hayashi M., Thomas L., Moriya R., Rettner C., Parkin S.S.P. Current-Controlled Magnetic Domain-Wall Nanowire Shift Register // Science (80-.). 2008. Vol. 320. N 5873. P. 209–211.
12. Chua L. Memristor-The missing circuit element // IEEE Trans. Circuit Theory. 1971. Vol. 18. N 5. P. 507–519.
13. Chua L.O., Sung Mo Kang. Memristive devices and systems // Proc. IEEE. 1976. Vol. 64. N 2. P. 209–223.

14. Argall F. Switching phenomena in titanium oxide thin films // *Solid. State. Electron.* 1968. Vol. 11. N 5. P. 535–541.
15. Simmons J.G., Verderber R.R. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films // *Proc. R. Soc. A.* 1967. Vol. 301. N 1464. P. 77–102.
16. Hickmott T.W. Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films // *J. Appl. Phys.* 1962. Vol. 33. N 9. P. 2669–2682.
17. Vongehr S., Meng X. The Missing Memristor has Not been Found // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 11657–11664.
18. Itoh M., Chua L.O. Memristor oscillators // *Int. J. Bif. Chaos.* 2008. Vol. 18. P. 3183–3206.
19. Prodromakis T., Toumazou C., Chua L. Two centuries of memristors // *Nat. Mater.* 2012. Vol. 11. N 6. P. 478–481.
20. Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K. Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. N 25–26. P. 2632–2663.
21. Wright C.D., Wang L., Aziz M.M., Diosdado J.A.V., Ashwin P. Phase-change processors, memristors and memflectors // *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2012. Vol. 249. N 10. P. 1978–1984.
22. Ventra M. Di, Pershin Y. V., Chua L.O. Circuit elements with memory: Memristors, memcapacitors, and meminductors // *Proc. IEEE.* 2009. Vol. 97. N 10. P. 1717–1724.
23. Lai Q., Zhang L., Li Z., Stickle W.F., Williams R.S., Chen Y. Analog memory capacitor based on field-configurable ion-doped polymers // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. N 21. P. 213503–213507.
24. Pershin Y. V, Ventra M. Di. Memory effects in complex materials and nanoscale systems // *Adv. Phys.* 2011. Vol. 60. N 2. P. 145–227.
25. Schenk T., Schroeder U., Pešić M., Popovici M., Pershin Y. V., Mikolajick T. Electric Field Cycling Behavior of Ferroelectric Hafnium Oxide // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. N 22. P. 19744–19751.
26. Martinez-Rincon J., Ventra M. Di, Pershin Y. V. Solid-state memcapacitive system with negative and diverging capacitance // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. N 19. P. 195430–195437.

27. Martinez-Rincon J., Pershin Y. V. Bistable Nonvolatile Elastic-Membrane Memcapacitor Exhibiting a Chaotic Behavior // *IEEE Trans. Electron Devices*. 2011. Vol. 58. N 6. P. 1809–1812.
28. Lindahl N., Midtvedt D., Svensson J., Nerushev O.A., Lindvall N., Isacson A., Campbell E.E.B. Determination of the bending rigidity of graphene via electrostatic actuation of buckled membranes // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. N 7. P. 3526–3531.
29. Sun J., Schmidt M.E., Muruganathan M., Chong H.M.H., Mizuta H. Large-scale nanoelectromechanical switches based on directly deposited nanocrystalline graphene on insulating substrates // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. N 12. P. 6659–6665.
30. Pershin Y. V, Ventra M. Di. Memcomputing: A computing paradigm to store and process information on the same physical platform // 2014 International Workshop on Computational Electronics (IWCE). : IEEE, 2014. P. 1–2.
31. Coppens P., Novozhilova I., Kovalevsky A. Photoinduced linkage isomers of transition-metal nitrosyl compounds and related complexes // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. N 4. P. 861–884.
32. Cormary B., Ladeira S., Jacob K., Lacroix P.G., Woike T., Schaniel D., Malfant I. Structural influence on the photochromic response of a series of ruthenium mononitrosyl complexes. // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. N 14. P. 7492–501.
33. Sizova O. V., Lubimova O.O. Electronic structure of metastable isomers of Ru nitroso complexes // *Russ. J. Coord. Chem.* 2005. Vol. 31. N 1. P. 29–39.
34. Gorelsky S.I., Silva S.C. da, Lever A.B.P., Franco D.W. Electronic spectra of trans-[Ru(NH₃)₄(L)NO]^{3+/2+} complexes // *Inorganica Chim. Acta*. 2000. Vol. 300–302. P. 698–708.
35. Schaniel D., Woike T., Delley B., Boskovic C., Biner D., Krämer K.W., Güdel H.-U. Long-lived light-induced metastable states in trans-[Ru(NH₃)₄(H₂O)NOCl₃·H₂O and related compounds. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7. N 6. P. 1164–1170.
36. Cormary B., Malfant I., Buron-Le Cointe M., Toupet L., Delley B., Schaniel D., Mockus N., Woike T., Fejfarová K., Petříček V., Dušek M. [Ru(py)₄Cl(NO)](PF₆)₂·0.5H₂O: A model system for structural determination and ab initio calculations of photo-induced linkage NO isomers // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 2009. Vol. 65. N 5. P. 612–623.
37. Schaniel D., Woike T., Boskovic C., Güdel H.-U. Evidence for two light-induced metastable states in Cl₃[Ru(NH₃)₅NO]H₂O // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 390. N 4–6. P. 347–

351.

38. Sanz García J., Alary F., Boggio-Pasqua M., Dixon I.M., Malfant I., Heully J.-L. Establishing the Two-Photon Linkage Isomerization Mechanism in the Nitrosyl Complex $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ by DFT and TDDFT // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. N 17. P. 8310–8318.

39. Woike T., Haussühl S. Infrared-spectroscopic and differential scanning calorimetric studies of the two light-induced metastable states in $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO})]$ // *Solid State Commun.* 1993. Vol. 86. N 5. P. 333–337.

40. Caramori G.F., Kunitz A.G., Andriani K.F., Doro F.G., Frenking G., Tfouni E. The nature of Ru–NO bonds in ruthenium tetraazamacrocyclic nitrosyl complexes—a computational study // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41. N 24. P. 7327–7339.

41. Caramori G.F., Frenking G. The nature of the Ru–NO bond in ruthenium tetraammine nitrosyl complexes // *Organometallics.* 2007. Vol. 26. N 24. P. 5815–5825.

42. Sizova O. V., Lubimova O.O. The influence of the ruthenium nitrosyl complexes' composition on the relative energies of the metastable states // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2004. Vol. 712. N 1–3. P. 33–37.

43. Ookubo K., Morioka Y., Tomizawa H., Miki E. Vibrational spectroscopic study of light-induced metastable states of ethylenediaminenitrosylruthenium(II) complexes // *J. Mol. Struct.* 1996. Vol. 379. N 1–3. P. 241–247.

44. Fomitchev D. V., Coppens P. X-ray Diffraction Analysis of Geometry Changes upon Excitation: The Ground-State and Metastable-State Structures of $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO})]$ // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. N 24. P. 7021–7026.

45. Kim C., Novozhilova I., Goodman M.S., Bagley K. a., Coppens P. On the photochemical behavior of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{nicotinamide}]^{3+}$ cation and the relative stability of light-induced metastable isonitrosyl isomers of Ru complexes // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39. N 25. P. 5791–5795.

46. Sun J., Wang W., Muruganathan M., Mizuta H. Low pull-in voltage graphene electromechanical switch fabricated with a polymer sacrificial spacer // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105. N 3. P. 033103–033107.

47. Standley B., Bao W., Zhang H., Bruck J., Lau C.N., Bockrath M. Graphene-Based Atomic-Scale Switches // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. P. 3345–3349.

48. Hod O., Scuseria G.E. Electromechanical Properties of Suspended Graphene

Nanoribbons // Nano Lett. 2009. Vol. 9. N 7. P. 2619–2622.

49. Samadikhah K., Atalaya J., Hultdt C., Isacson A., Kinaret J. General Elasticity Theory for Graphene Membranes Based on Molecular Dynamics // MRS Proc. 2007. Vol. 1057. P. 1057-II10- 20 1–6.

50. Neek-Amal M., Peeters F.M. Graphene nanoribbons subjected to axial stress // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. N 8. P. 085432–085438.

51. Jiang J., Wang J., Li B. Young's modulus of graphene: a molecular dynamics study // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. N 11. P. 1–4.

52. Liu Y., Xie B., Zhang Z., Zheng Q., Xu Z. Mechanical properties of graphene papers // J. Mech. Phys. Solids. 2012. Vol. 60. P. 591–605.

53. Koukaras E.N., Kalosakas G., Galiotis C., Papagelis K. Phonon properties of graphene derived from molecular dynamics simulations // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. N 1. P. 12923–12932.

54. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene // Science (80-.). 2008. Vol. 321. N 5887. P. 385–388.

55. Cadelano E., Palla P.L., Giordano S., Colombo L. Nonlinear elasticity of monolayer graphene // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. N 23. P. 1–4.

56. Ni Z., Bu H., Zou M., Yi H., Bi K., Chen Y. Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics // Phys. B Condens. Matter. 2010. Vol. 405. N 5. P. 1301–1306.

57. Wei Y., Wang B., Wu J., Yang R., Dunn M.L. Bending rigidity and Gaussian bending stiffness of single-layered graphene // Nano Lett. 2013. Vol. 13. N 1. P. 26–30.

58. Zhang D.-B., Akatyeva E., Dumitrică T. Bending Ultrathin Graphene at the Margins of Continuum Mechanics // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 106. N 25. P. 255503–255507.

59. Lu Q., Arroyo M., Huang R. Elastic bending modulus of monolayer graphene // J. Phys. D. Appl. Phys. 2009. Vol. 42. N 10. P. 102002–102007.

60. Sfyris D., Sfyris G.I., Galiotis C. Curvature dependent surface energy for a free standing monolayer graphene: Some closed form solutions of the non-linear theory // Int. J. Non. Linear. Mech. 2014. Vol. 67. P. 186–197.

61. Chang T., Li G., Guo X. Elastic axial buckling of carbon nanotubes via a molecular mechanics model // Carbon. 2005. Vol. 43. N 2. P. 287–294.

62. Neek-Amal M., Peeters F.M. Buckled circular monolayer graphene: a graphene nano-bowl // *J. Phys. Condens. Matter*. 2011. Vol. 23. N 4. P. 045002–045010.
63. Kang J.W., Hwang Z. Position-dependent mechanical responses of nanoindented graphene nanoribbons: Molecular dynamics study // *J. Korean Phys. Soc.* 2015. Vol. 67. N 4. P. 625–633.
64. Wang C.Y., Mylvaganam K., Zhang L.C. Wrinkling of monolayer graphene: A study by molecular dynamics and continuum plate theory // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2009. Vol. 80. N 15. P. 1–5.
65. Lebedeva I. V, Knizhnik A.A., Popov A.M., Lozovik Y.E., Potapkin B. V. Interlayer interaction and relative vibrations of bilayer graphene. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13. N 13. P. 5687–5695.
66. Meng L., Sun Q., Wang J., Ding F. Molecular Dynamics Simulation of Chemical Vapor Deposition Graphene Growth on Ni (111) Surface // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. N 10. P. 6097–6102.
67. Berdiyrov G.R., Neek-Amal M., Peeters F.M., Duin A.C.T. Van. Stabilized silicene within bilayer graphene: A proposal based on molecular dynamics and density-functional tight-binding calculations // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2014. Vol. 89. N 2. P. 1–6.
68. Bagri A., Kim S.P., Ruoff R.S., Shenoy V.B. Thermal transport across twin grain boundaries in polycrystalline graphene from nonequilibrium molecular dynamics simulations // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. N 9. P. 3917–3921.
69. Lobo C., Martins J. Valence force field model for graphene and fullerenes // 1997. Vol. 164. P. 159–164.
70. MacKerell A.D., Banavali N.K. All-atom empirical force field for nucleic acids: II. Application to molecular dynamics simulations of DNA and RNA in solution // *J. Comput. Chem.* 2000. Vol. 21. N 2. P. 105–120.
71. Foloppe N., MacKerell, Jr. A.D. All-atom empirical force field for nucleic acids: I. Parameter optimization based on small molecule and condensed phase macromolecular target data // *J. Comput. Chem.* 2000. Vol. 21. N 2. P. 86–104.
72. Brenner D.W., Shenderova O.A., Harrison J.A., Stuart S.J., Ni B., Sinnott S.B. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for

hydrocarbons // *J. Phys. Condens. Matter*. 2002. Vol. 14. P. 783–802.

73. O'Connor T.C., Andzelm J., Robbins M.O. AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures // *J. Chem. Phys.* 2015. Vol. 142. N 2. P. 024903–024910.

74. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112. N 14. P. 6472–6486.

75. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 37. N 12. P. 6991–7000.

76. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems // *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 39. N 8. P. 5566–5568.

77. Nord J., Albe K., Erhart P., Nordlund K. Modelling of compound semiconductors: analytical bond-order potential for gallium, nitrogen and gallium nitride // *J. Phys. Condens. Matter*. 2003. Vol. 15. N 32. P. 5649–5662.

78. Akinaga H., Shima H. Resistive Random Access Memory (ReRAM) Based on Metal Oxides // *Proc. IEEE*. 2010. Vol. 98. N 12. P. 2237–2251.

79. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. Memristive devices for computing // *Nat. Nanotechnol.* 2013. Vol. 8. N 1. P. 13–24.

80. Cormen T.H., Leiserson C.E., Ronald R.L., Stein C. *Introduction to Algorithms*. : MIT Press, 2009.

81. Coppersmith D., Winograd S. Matrix multiplication via arithmetic progressions // *J. Symb. Comput.* 1990. Vol. 9. N 3. P. 251–280.

82. Pershin Y. V., Ventra M. Di. Experimental demonstration of associative memory with memristive neural networks // *Neural Networks*. 2010. Vol. 23. N 7. P. 881–886.

83. Patent N US20120011087A1 Methods and systems for replaceable synaptic weight storage in neuro-processors / Aparin V. US Grant 2010. P. 10.

84. Makhinya A.N., Il'in M.A., Yamaletdinov R.D., Baidina I.A., Tkachev S. V., Zubareva A.P., Korol'kov I. V., Piryazev D.A. Synthesis, some properties, and crystalline modifications of fac-[Ru(NO)(Py)₂Cl₃] // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. Vol. 42. N 12. P. 768–774.

85. Makhinya A.N., Il'in M.A., Yamaletdinov R.D., Korol'kov I. V., Baidina I.A. Synthesis and crystal structure of nitrosoruthenium complexes cis-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)] and cis-[Ru(NO)Py₂Cl₂(H₂O)]Cl. Photoinduced transformations of cis-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)] // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40. N 12. P. 10267–10273.

86. Yamaletdinov R.D., Zilberberg I.L. The Effect of trans Ligands in the NO-Linkage Reverse Isomerization for Ruthenium-Nitrosyl-Tetraammine Complexes: A DFT Study // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017. N 23. P. 2951–2954.
87. Yamaletdinov R.D., Slipko V.A., Pershin Y. V. Kinks and antikinks of buckled graphene: A testing ground for the φ^4 field model // *Phys. Rev. B.* 2017. Vol. 96. N 9. P. 094306–094310.
88. Yamaletdinov R.D., Pershin Y. V. Finding Stable Graphene Conformations from Pull and Release Experiments with Molecular Dynamics // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 42356–42360.
89. Sheldrick G.M. SHELX 97, release 97 1. Programs for the Refinement of Crystal Structures. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen // 1997.
90. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. – NETZSCH-Gerätebau – Bayern, Germany // 2005.
91. Emel'yanov V.A., Fedotov M.A., Belyaev A. V, Tkachev S. V. A multinuclear magnetic resonance study of transformations of ruthenium(II) nitrosyl chloride complexes in aqueous solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 58. N 8. P. 956–963.
92. Махиня А.Н., Ильин М.А., Кабин Е.В., Байдина И.А., Галлямов М.Р., Алферова Н.И. Синтез, строение и характеристика гидроксо- и аквакомплексов нитрозорутения транс -дипиридинового ряда // *Координационная химия.* 2014. Т. 40. № 5. с. 298–304.
93. Mercer E.E., Campbell W.M., Wallace R.M. Chloro Complexes of Nitrosylruthenium // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3. N 7. P. 1018–1024.
94. Емельянов В.А., Байдина И.А., Храненко С.П. Синтез и исследование строения тетрабутиламмониевых солей нитрозохлорокомплексов рутения(II) // *Журн. структур. химии.* 2003. Т. 44, № 1. С. 48–53.
95. Емельянов В.А., Байдина И.А., Громилов С.А. Синтез и кристаллическая структура триамминокомплекса нитрозорутения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ // *Журн. структур. химии.* 2000. Т. 41. № 6. с. 1242–1248.
96. Il'yin M.A., Emel'anov V.A., Belyaev A. V., Makhinya A.N., Tkachev S. V., Alferova N.I. New method for the synthesis of trans-hydroxotetraamminenitrosoruthenium(II) dichloride and its characterization // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 53. N 7. P. 1070–1076.
97. Coe B.J., Meyer T.J., White P.S. Synthetic and Structural Studies on trans-Tetrapyridine Complexes of Ruthenium(II) // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34. N 3. P. 593–602.

98. Bottomley F., Mukaida M. Electrophilic behaviour of nitrosyls: preparation and reactions of six-co-ordinate ruthenium tetra(pyridine) nitrosyl complexes // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1982. N 10. P. 1933–1937.
99. Mercer E.E., McAllister W.A., Durig J.R. An Infrared Study of the Directive Influences by Ligands in Nitrosylruthenium Complexes // *Inorg. Chem.* 1966. Vol. 5. N 11. P. 1881–1886.
100. Rose M.J., Mascharak P.K. Photoactive ruthenium nitrosyls: Effects of light and potential application as NO donors // *Coord. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252. N 18–20. P. 2093–2114.
101. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. Исследование процесса нитрозирования гексаамминокомплекса рутения(II). Кристаллическая структура транс-[RuNO(NH₃)₄Cl]Cl₂ // *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 52, № 1. С. 67–72.
102. Borges S. da S.S., Davanzo C.U., Castellano E.E., Z-Schpector J., Silva S.C., Franco D.W. Ruthenium Nitrosyl Complexes with N-Heterocyclic Ligands // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. N 11. P. 2670–2677.
103. Gomes M.G., Davanzo C.U., Silva S.C., Lopes L.G.F., Santos P.S., Franco D.W. cis- and trans-nitrosyltetraammineruthenium(II). Spectral and electrochemical properties and reactivity // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1998. N 4. P. 601–608.
104. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. N 3B. P. B864–B871.
105. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140. N 4A. P. A1133–A1138.
106. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. N 45. P. 11623–11627.
107. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* 1980. Vol. 58. N 8. P. 1200–1211.
108. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 37. N 2. P. 785–789.

109. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648–5652.
110. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865–3868.
111. Valiev M., Bylaska E.J.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P.P., Dam H.J.J.J.J. Van, Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L.L., Jong W.A.A. de. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations // *Comput. Phys. Commun.* 2010. Vol. 181. N 9. P. 1477–1489.
112. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. N 1. P. 650–654.
113. Blaudeau J.-P., McGrath M.P., Curtiss L.A., Radom L. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107. N 13. P. 5016–5021.
114. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.V.R. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F // *J. Comput. Chem.* 1983. Vol. 4. N 3. P. 294–301.
115. Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82. N 1. P. 299–310.
116. Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82. N 1. P. 270–283.
117. Dunning T.H.J., Hay P.J. *Methods of Electronic Structure Theory* / edit. H.F. Schaefer. Boston, MA: Springer US, 1977. 462 P.
118. Silva S.C. Da, Franco D.W. Metastable excited state and electronic structure of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{NO}]^{2+}$ // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1999. Vol. 55. N 7–8. P. 1515–1525.
119. Alder B.J., Wainwright T.E. Studies in molecular dynamics. I. General method // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 31. N 2. P. 459–466.
120. Ryckaert J.P., Ciccotti G., Berendsen H.J.. Numerical integration of the cartesian

equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes // J. Comput. Phys. 1977. Vol. 23. N 3. P. 327–341.

121. Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kalé L., Schulten K. Scalable molecular dynamics with NAMD // J. Comput. Chem. 2005. Vol. 26. N 16. P. 1781–1802.

122. Chen X., Tian F., Persson C., Duan W., Chen N. Interlayer interactions in graphites // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. N 1. P. 3046–3051.

123. Meng X., Li M., Kang Z., Zhang X., Xiao J. Mechanics of self-folding of single-layer graphene // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. Vol. 46. N 5. P. 055308–055314.

124. Shen X., Lin X., Yousefi N., Jia J., Kim J.-K. Wrinkling in graphene sheets and graphene oxide papers // Carbon. 2014. Vol. 66. P. 84–92.

125. Guo Y., Guo W. Electronic and Field Emission Properties of Wrinkled Graphene // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. N 1. P. 692–696.

126. Calado V.E., Schneider G.F., Theulings A.M.M.G., Dekker C., Vandersypen L.M.K. Formation and control of wrinkles in graphene by the wedging transfer method // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101. N 10. P. 103116–103123.

127. Zhu W., Low T., Perebeinos V., Bol A.A., Zhu Y., Yan H., Tersoff J., Avouris P. Structure and Electronic Transport in Graphene Wrinkles // Nano Lett. 2012. Vol. 12. N 7. P. 3431–3436.

128. Lambin P. Elastic Properties and Stability of Physisorbed Graphene // Appl. Sci. 2014. Vol. 4. N 2. P. 282–304.

129. Belova T.I., Kudryavtsev A.E. Solitons and their interactions in classical field theory // Uspekhi Fiz. Nauk. 1997. Vol. 167. N 4. P. 377–381.

130. Campbell D.K., Schonfeld J.F., Wingate C.A. Resonance structure in kink-antikink interactions in ϕ^4 theory // Phys. D Nonlinear Phenom. 1983. Vol. 9. N 1–2. P. 1–32.

131. Fesser K., Spiess H.W., Noack C.C., Richter F.-W., Kleinknecht K. Rajaraman: Solitons and Instantons/Ernst, Bodenhausen, Wokaun: Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions/Das, Melissinos: Quantum Mechanics A Modern Introduction/Seibt: Physik für Mediziner/Perkins: Introduction to High Energy Phy // Phys. J. 1987. Vol. 43. N 11. P. 434–435.

132. Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics // Ferroelectrics. 1994. Vol. 162. N 1.

P. 317–338.

133. Rice M.J., Mele E.J. Phenomenological theory of soliton formation in lightly-doped polyacetylene // *Solid State Commun.* 1980. Vol. 35. N 6. P. 487–491.

134. Dashen R.F., Hasslacher B., Neveu A. Nonperturbative methods and extended-hadron models in field theory. I. Semiclassical functional methods // *Phys. Rev. D.* 1974. Vol. 10. N 12. P. 4114–4129.

135. Goodman R.H., Haberman R. Kink-Antikink Collisions in the ϕ^4 Equation: The n-Bounce Resonance and the Separatrix Map // *SIAM J. Appl. Dyn. Syst.* 2005. Vol. 4. N 4. P. 1195–1228.

136. Dieckmann V., Eicke S., Springfield K., Imlau M. Transition Metal Compounds Towards Holography // *Materials (Basel)*. 2012. Vol. 5. N 12. P. 1155–1175.

137. Maass W. On the Computational Power of Winner-Take-All // *Neural Comput.* 2000. Vol. 12. N 11. P. 2519–2535.

138. Ciresan D., Meier U., Schmidhuber J. Multi-column deep neural networks for image classification // *2012 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*. : IEEE, 2012. P. 3642–3649.

139. Sedelnikova O. V, Bulusheva L.G., Okotrub A. V, Pershin Y. V. Spontaneous symmetry breaking during the switching of a buckled graphene membrane // *JETP Lett.* 2016. Vol. 103. P. 244–247.

140. Medina L., Gilat R., Krylov S. Symmetry breaking in an initially curved pre-stressed micro beam loaded by a distributed electrostatic force // *Int. J. Solids Struct.* 2014. Vol. 51. N 13. P. 2047–2061.

141. Chen X., Meguid S.A. On the parameters which govern the symmetric snap-through buckling behavior of an initially curved microbeam // *Int. J. Solid. Struct.* 2015. Vol. 66. P. 77–87.

142. Krylov S., Ilic B.R., Schreiber D., Seretensky S., Craighead H. The pull-in behavior of electrostatically actuated bistable microstructures // *J. Micromechanics Microengineering*. 2008. Vol. 18. N 5. P. 055026–055046.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю Ph.D., проф. Першину Юрию Владимировичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов; к.х.н., доценту М.А. Ильину, д.х.н., профессору И.Л. Зильбербергу, д.х.н. Л.Г. Булушевой, д.ф-м.н, профессору А.В. Окотрубю, А.А. Михайлову, к.х.н. А.Н. Махине и д.х.н. доценту Г.А. Костину; и коллективу лаборатории физикохимии наноматериалов и лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН, за неоценимую помощь в обсуждении результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы, связанных со свойствами графеновых материалов. Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике полученных соединений. Коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. А.П. Зубаревой за проведение СНН анализа, ведущему инженеру-технологу Н.И. Алферовой за проведение анализа ИК-спектроскопии и к.х.н. Д.П. Пищуру за помощь по характеристике образцов методом ДСК.