

На правах рукописи

ЯМАЛЕТДИНОВ Руслан Дамирович

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

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель
Ph.D., профессор
ПЕРШИН Юрий Владимирович

Официальные оппоненты
доктор физико-математических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник
Киселев Сергей Петрович
ФГБУН Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Фёдоров Александр Семенович
ФГБУН Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Ведущая организация
ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН

Защита диссертации состоится «13» февраля 2018 года в 10-00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «13» декабря 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 порядок 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, мемконденсатор 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 порядок 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 развивающейся 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 описа-

ния 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 ее 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.* *gate-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 → Ru-NO (GS → 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 – оптомемристор, 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 объем 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 March Meeting of the 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-и 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), 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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* приведен обзор публикаций, посвященных мемэлементам: мемристор, мемконденсатору и оптическому мемэлементу с изменяемым коэффициентом отражения – мемфлектору. Рассмотрены различные варианты реализации мемристора и мемконденсатора, и возможные перспективные области применения данных элементов. Помимо этого, представлен обзор физико-химических свойств используемых материалов: механических свойств графена и электронное строение и фотоиндуцированная изомеризация нитрозорутениевых комплексов.

В литературном обзоре показана история развития мемэлементов начиная с первого упоминаний нового класса радиоэлементов (мемристор в 1971 г. [5], мемконденсатор и меминдуктивность в 2009 г. [12], мемфлектор в 2012 г. [13]). Рассмотрены ряд существующих реализаций мемристоров (такие как системы электрохимической металлизации, системы с изменяемой валентностью металла и термохимические системы) и мемконденсаторов (мемконденсаторы с изменяемой поляризацией рабочей среды и мембранные мемконденсаторы). Приведен ряд областей практического применения мемэлементов: создание нового поколения энергонезависимой памяти, скорость чтения/записи которой выше, чем у существующих полупроводниковых оперативных запоминающих устройств (**RAM**); разработка логических и нейроморфных систем на базе мемэлементов, которые, в зависимости от устройства, способны решать, как обычные логические задачи, так и физически моделировать нейронные сети.

Так как данная работа посвящена мемконденсатору на основе графеновой мембраны и оптомемристору на основе нитрозокомплексов рутения, отдельно рассмотрены свойства приведенных материалов. Обратимость переключения оптических свойств нитрозокомплексов рутения позволяет расширить введённое ранее понятие мемфлектора до *оптомемристора* – оптического устройства, коэффициент поглощения («оптическое сопротивление»)

ление») которого зависит от истории приложенного оптического сигнала, при этом, для переключения такого элемента, в отличие от мемфлектора, не требуется подача электрического сигнала, а достаточно лишь света с определенной длиной волны. При переключении оптических свойств нитрозокомплексов рутения происходит изомеризация фрагмента Ru(NO). На данный момент времени, механизм этого процесса, как и факторы, влияющие на термическую стабильность изомеризованных форм до конца не определены. Помимо этого, рассмотрены механические свойства графена. Приведен ряд экспериментальных работ по исследованию графена и разработке наноэлектромеханических систем. Отдельно рассмотрены работы, показывающие возможность описание свойств графена в рамках теории упругости, и работы, посвященные определению механических характеристик графенового листа (модуль Юнга, изгибная жесткость). Довольно популярным и точным инструментом для моделирования механики подобных систем является моделирование методом молекулярной динамики (МД), однако, стоит отметить, что данный метод достаточно точен только в тех системах, для которых и были разработаны соответствующие силовые поля, и при переходе к новым системам их приходится уточнять.

Вторая глава посвящена изучению некоторых свойств нитрозокомплексов рутения и механических свойств графена. Для выполнения экспериментальной части работы использовалось следующее основное оборудование: спектрофотометр Specord IR-75, ИК-Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 и Nicolet 5700, КР-спектрометр Horiba LabRAM HR Evolution single с детектором CCD Symphony (Jobin Yvon), CHN анализатор EURO EA3000, ЯМР спектрометр Bruker Avance III, дифференциально-сканирующий калориметр NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix, дифрактометр ДРОН-3М, монокристаллический дифрактометр Bruker AXS P4. Приведены методики синтеза ряда известных нитрозокомплексов рутения пиридинового ряда, использовавшихся для исследования, а так же методика синтеза впервые выделенного и охарактеризованного тетрахлоропиридино-нитрозорутената калия $K[Ru(NO)PyCl_4] \cdot DMFA$.

Известно, что в нитрозокомплексах рутения при облучении светом с определенной длиной волны может происходить изомеризация нитрозогруппы с образованием метастабильных состояний. Из основного N-координированного состояния (**GS**), фрагмент Ru(NO) может изомеризоваться в O-координированное состояние (**MS1**) и, в заметно меньшей степени, в η_2 -NO координированное состояние (**MS2**), с изменением оптических свойств соединения. Регистрацию метастабильных состояний удобнее всего проводить средствами ИК-спектроскопии, ввиду высокой интенсивности полосы валентных колебаний NO. Таким образом, были записаны ИК-спектры 6 синтезированных ранее нитрозопиридиновых ком-

плексов, после облучения 450 нм лазером. Для всех комплексов наблюдались падение частоты колебаний NO с 1800-1900 см^{-1} на ~140-160 см^{-1} , что свидетельствовало об их изомеризации в состояние MS1. Наивысшую заселенность метастабильного состояния показал *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH], с падением частоты колебания ν_{NO} с 1825 см^{-1} (GS) до 1624 см^{-1} (MS1). Для этого же комплекса были записаны спектры координационного рассеивания, где помимо изменения полосы $\nu(\text{NO})$, хорошо заметно изменение полосы $\nu\text{Ru-NO}$, с переходом в $\nu\text{Ru-ON}$ (573, 437 см^{-1} , соответственно), как и изменение частоты валентных колебаний OH группы. По данным ИК-спектроскопии можно установить, что процент заселенности MS1 при облучении 450 нм составляет не менее 60 %.

Дополнительно, методами ИК-спектроскопии была изучена кинетика изомеризации *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH]. В полученных результатах хорошо заметно увеличение доли MS1 и MS2 со временем. В ранее опубликованной теоретической работе посвященной процессу фотоизомеризации нитрозокомплексов рутения [14] утверждается, что переход GS в MS1 при облучении возможен лишь через MS2, что непременно требует стадию накопления данного изомера на кинетической кривой. Однако, согласно полученным в данной диссертационной работе данным, такая стадия отсутствует, что приводит к выводу, что возбужденное GS состояние может напрямую переходить не только в MS2, но и в MS1, и что эти процессы, скорее всего, конкурируют друг с другом. Аналитическое решение кинетической схемы, построенной по данным работы [14] также не способно описать вид полученных кривых, однако введение дополнительной стадии прямого перехода GS в MS1 снимает полученные противоречия. Данные результаты помогают уточнить механизм изомеризации подобных соединений.

Одной из проблем, связанных с использованием нитрозокомплексов рутения в качестве оптически-активных материалов, является низкая термическая стабильность изомеризованных состояний комплексов. Для изучения влияния структуры комплекса (а в особенности транс лиганда) на термическую стабильность MS1 было проведено теоретическое исследование, методом теории функционала плотности (ТФП) ряда тетраамминонитрозокомплексов рутения $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{2+}$, где $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{SH}^-$. Предварительно были подобраны базис с псевдопотенциалом для рутения, и обменно-корреляционный потенциал из часто используемых в литературе. Подбор проводился на основании наилучшего соответствия предсказанных геометрий и энергий активации термоиндуцированной изомеризации MS1 в GS для частицы $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$. Наилучший результат был достигнут с использованием B3LYP/LanL2DZ ECP (Ru) пары функционал/базис. Для определения механизма влияния транс-лиганда были рассчитаны ряд характеристик комплексов, включая энергию переноса электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую сво-

бодную молекулярную орбиталь (НСМО) и энергию переходного состояния (седловой точки, с проверкой наличия единственной мнимой частоты), соответствующего процессу изомеризации MS1 в GS. Подробный анализ строения комплексов показал, что влияние транс к NO лиганда, связано с перераспределением электронной плотности по оси NO-Ru-X, что было дополнительно проверено построением карты разностной электронной плотности: $\Delta\rho = \rho([Ru(NO)(NH_3)_4X]^{2+}) - \rho([Ru(NO)(NH_3)_4]^{3+}) - \rho(X)$. Анализ ВЗМО переходного состояния показал, что при движении по координате реакции, происходит частичный перенос электронной плотности с *p*-орбитали лиганда на разрыхляющую орбиталь Ru-ON, что соответствует частичному переносу электронной плотности с ВЗМО на НСМО в MS1. Для проверки данного предположения была построена корреляционная кривая в координатах энергия возбуждения (E_{ex}^{MS1} – энергия переноса электрона с ВЗМО на НСМО в MS1) и энергия активации (E_a^{MS1} – разница в энергии между MS1 и переходным состоянием). Все точки легли на прямую с высокой точностью (рис.1 (а)), что подтверждает предложенный механизм влияния транс к NO лиганда на термическую стабильность MS1.

Таким образом можно сказать, что термическая стабильность MS1 связана с тем, насколько легко происходит перенос заряда с транс лиганда, и, как следствие, можно также ожидать положительной корреляции с электроотрицательностью лиганда. Данные по корреляциям $E_a^{MS1} - E_{ex}^{MS1}$ и $E_a^{MS1} - \chi(X)$ (где $\chi(X)$ – электроотрицательность лиганда по Малликену) представлены на рис.1.

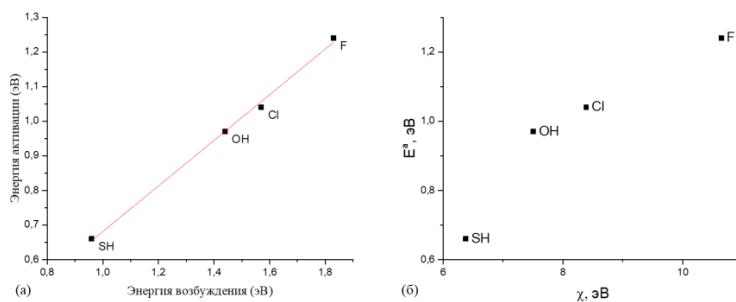


Рис. 1. Корреляция $E_a^{MS1} - E_{ex}^{MS1}$ для $[Ru(NO)(NH_3)_4X]^{2+}$, где X = F⁻, Cl⁻, OH⁻, SH⁻ (а). Влияние электроотрицательности *транс*-лиганда на величину активационного барьера (б).

Помимо теоретического исследования термического распада, были проведены и экспериментальные исследования данного процесса методом дифференциально–сканирующей калориметрии. Заранее охлажденный в парах жидкого азота и облученный 450 нм лазером образец помещался в охлажденный калориметр, после чего проводилось его нагревание с постоянной скоростью. Полученные кривые ДСК аппроксимировались кинети-

ческим уравнением реакции первого порядка, откуда устанавливались энергия активации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса. Подобные исследования были проведены для трех дипиридиновых нитрозокомплексов, при этом для *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂OH] активационный барьер был получен как экспериментально, так и теоретически (DFT) и составил 65,2(3) и 66,8 кДж/моль, соответственно, что в очередной раз подтверждает точность выбранного расчетного метода.

Вторая часть данной главы посвящена теоретическому исследованию механических свойств графена. Основным инструментом в исследовании являлся метод молекулярной динамики (МД), с силовым полем CHARMM27. Так как стандартный набор равновесных констант давал завышенные значения ряда характеристик, было решено его оптимизировать с целью получения соответствия результатов МД экспериментальным свойствам графена (двумерный модуль Юнга, изгибная жесткость, длина связи, энергия стекинга и расстояние между слоями). Результаты оптимизации представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Оптимизированные параметры потенциала молекулярной динамики

Растяжение связи		Деформация угла		Потенциал Урея-Бредли		Торсионный угол	Леннард-Джонс	
$\frac{k_b, \text{ ккал}}{\text{моль} \cdot \text{Å}^2}$	$r_0, \text{ Å}$	$\frac{k_\theta, \text{ ккал}}{\text{моль}}$	θ_0	$\frac{k_{ub}, \text{ ккал}}{\text{моль} \cdot \text{Å}^2}$	$r_{ub}, \text{ Å}$	$k_{tors}, \frac{\text{ ккал}}{\text{моль}}$	$\frac{E_{\min}, \text{ ккал}}{\text{моль}}$	$R_{\min}, \text{ Å}$
258,1	1,388	44,54	120,0°	44,81	2,5	2,0	0,050	1,878

Известно, что свободный лист графена термодинамически не стабилен и под действием тепловых флуктуаций имеет тенденцию к образованию «скомканных» структур. Для нахождения возможных конформаций графена был предложен следующий подход: изначально ровная лента с одним зафиксированным краем растягивалась приложением определенной силы к противоположному краю (рис. 2(а)), после чего сила убиралась. В результате нетривиальной динамики в присутствии тепловых флуктуаций, лента сворачивалась в некоторую конечную структуру.

После проведения 2000 подобных расчетов, были определены 15 стабильных конформаций ленты (рис. 3 (а,б)). Из набранной статистики (рис. 3 (в)) видно, что частота появления той или иной конформации зависит от величины растягивающей силы. При малых силах наблюдались только простые формы с низкой энергией. При увеличении изначально приложенной силы увеличивалось количество высокоэнергетических конформаций. Дальнейшее увеличение начальной энергии приводит к распаду наименее устойчивых конформаций, увеличивая долю простых конформаций (данное явление можно объяснить избытком кинетической энергии достаточным для распада высокоэнергетических конформаций).

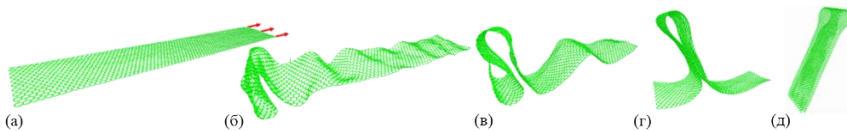


Рис. 2. Процесс сворачивания графеновой ленты.

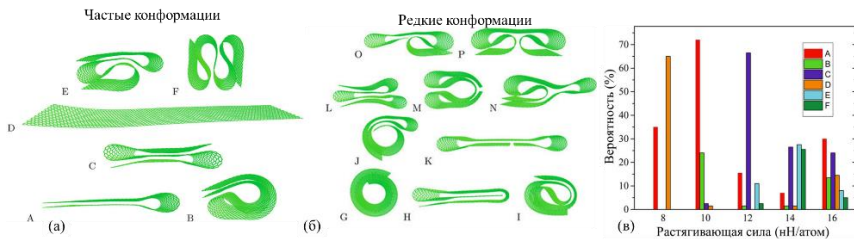


Рис. 3. Конформации графеновой наноленты, наблюдаемые – более чем в 10% расчетных экспериментов (а); – менее чем в 10% экспериментов (б).

Распределение вероятности конечных состояний для нескольких значений растягивающей силы (в).

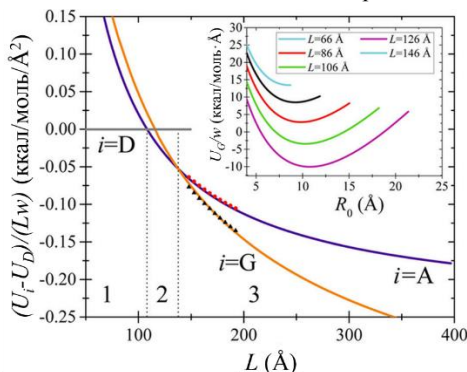


Рис. 4. Энергии А и G как функции длины листа. Точки и треугольнички – результаты МД. Внутренний график: энергия спиральной конформации в зависимости от начального радиуса.

является стабильной при $L > 66 \text{ \AA}$. Установлено, что основным состоянием является плоский лист D при $L < 108 \text{ \AA}$, сложенный лист A при $108 \text{ \AA} < L < 138 \text{ \AA}$, и спираль G при $L > 138 \text{ \AA}$. Более того, $U_G < 0$, при $L > 116 \text{ \AA}$. Результаты представлены на рис. 4.

Описанный выше метод получения стабильных конформаций графена достаточно общий и простой в применении. Моделирование с учетом слу-

Помимо этого, было определено основное состояние ленты (состояние с минимальной энергией) в зависимости от её длины. Для этого были рассмотрены плоский лист графена (состояние A), сложенный лист (состояние D), а также свиток (состояние G), который не наблюдался в результатах МД, а был сгенерирован вручную. Для более детального анализа была разработана аналитическая модель, описывающая энергию состояний D и G. Исходя из неё было получено, что спираль яв-

чайных 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 и нано-материалов.

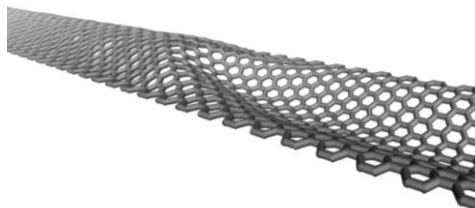


Рис. 5. Графеновый кинк.

При изучении динамики переключения длинной сжатой мембраны были найдены нетривиальные решения – кинк и антикинк (рис. 5), соединяющие два минимума потенциальной энергии. Была исследована динамика графеновых кинков: генерируя кинки с различной начальной скоростью было установлено, что их движение вдоль по ленте происходит равномерно, практически без потери энергии, а также, было установлено существования максимально возможной скорости движения кинка (в используемой геометрии с шириной листа 22 Å, сжатого на 10% эта скорость составила порядка 5 км/с).

При изучении динамики переключения длинной сжатой мембраны были найдены нетривиальные решения – кинк и антикинк (рис. 5), соединяющие два минимума потенциальной энергии. Была исследована динамика графеновых кинков: генерируя кинки с различной начальной

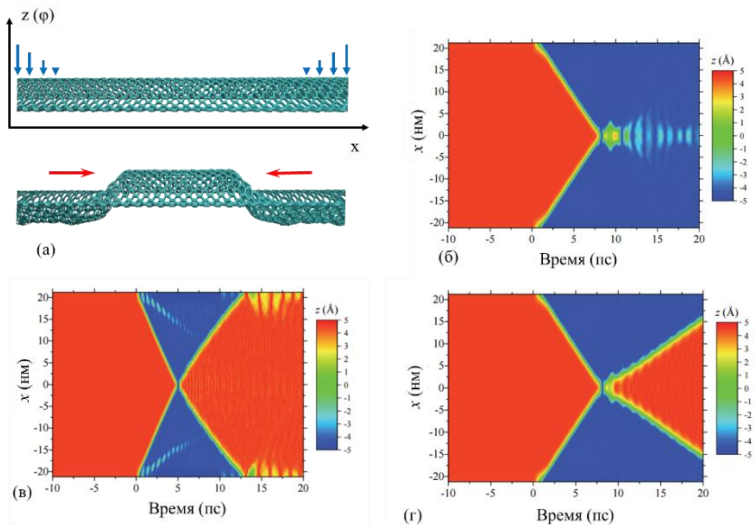


Рис. 6. Взаимодействие кинка с антикинком.

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 после столкновения (сила 200 нН/атом) (в).

Резонанс кинков после столкновения (сила 61 пН/атом) (г).

Графеновый кинк и антикинк проявляют нетривиальное взаимодействие друг с другом при столкновении: в зависимости от скорости они могут аннигилировать при малых скоростях, с образованием излучающего короткоживущего состояния, или отражаться при больших скоростях. На пограничных же скоростях возможен резонанс кинка и антикинка (см. рис.6).

Таким образом, при изучении переключения длинного листа с сжатыми заделанными краями были найдены кинки – особые структуры с нетривиальными свойствами, переводящие два стабильных состояния друг в друга.

Третья глава посвящена концепции оптомемристора на основе нитрозокомплексов рутения, и мемконденсатору на основе графеновой мембраны. Концепция оптомемристора связывает воедино два понятия: мемфлектор и мемристор, и представляет из себя оптическое устройство, коэффициент поглощения которого («оптическое сопротивление») может изменяться под действием сигнала. Уравнения оптомемристора могут быть записаны по аналогии с уравнениями мемустройств (1,2):

$$\phi^{out}(\lambda) = R(\vec{x}, \lambda, t) \phi^{in}(\lambda) \quad (3)$$

$$\dot{\vec{x}} = F[\vec{x}, \phi^{in}(\lambda), t] \quad (4)$$

где $\phi^{in}(\lambda)$ и $\phi^{out}(\lambda)$ – входящая и исходящая спектральная плотность светового потока, λ – длина волны, R – оптомемристивность, \vec{x} – вектор мольных долей K компонентов: $x_i = C_i / (\sum_j^K C_j)$. Скажем, что при поглощении фотона λ компонентом i , он переходит в компонент j с вероятностью $P_{i,j}(\lambda)$. В таком случае, $R(\vec{x}, \lambda, t)$ и $F[\vec{x}, \phi^{in}(\lambda), t]$ из уравнений (3,4) можно записать в виде

$$R(\vec{x}, \lambda, t) = R^0(\lambda) \exp(-\sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot x_i \cdot l C), \quad (5)$$

$$\dot{x}_i = \int_0^\infty \frac{\phi^{in}(\lambda) \cdot \lambda}{N_a S \cdot hc} \cdot \frac{1 - e^{-\sum_k \varepsilon_k(\lambda) \cdot x_k \cdot l C}}{\sum_k \varepsilon_k(\lambda) \cdot x_k \cdot l C} \sum_j [-P_{i,j}(\lambda) \varepsilon_i(\lambda) x_i + P_{j,i}(\lambda) \varepsilon_j(\lambda) x_j] d\lambda, \quad (6)$$

где $R^0(\lambda)$ – спектральная плотность пропускания среды ($R^0(\lambda) \neq f(\vec{x})$), $\varepsilon_i(\lambda)$ – коэффициент экстинции i , $C = \sum_j^K C_j$, l – длина оптического пути, S – площадь образца, hc/λ – энергия кванта света, а N_a – число Авогадро. Таким образом, оптомемристор вводится как новый оптический элемент, который по своим свойствам является мемсистемой.

В роли системы, удовлетворяющей условиям обратимого фото-перехода, в данной работе используются комплексы нитрозорутения, где в качестве компонентов выступают состояния GS и MS1, соответственно. В качестве же сигналов, используются два источника с длинами волн $\lambda_1 < \lambda_2$, с соответствующими интенсивностями I_1 и I_2 . По аналогии с работой [13] были построены оптические характеристики оптомемристора (рис. 7).

Отличие оптомемристора от мемфлектора заключается в возможности управляемого переключения свойств в оба направления (в случае мемфлектора, по окончании вычислений можно провести сброс устройства).

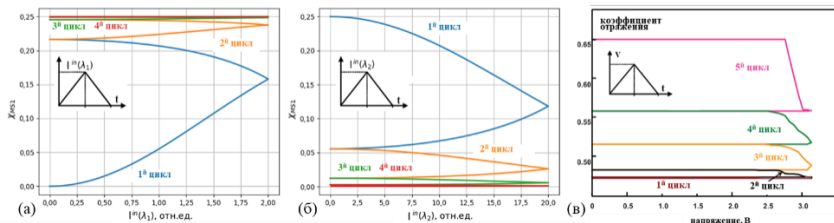


Рис. 7. Переключение оптомемристора (а, б).

По оси абсцисс отложена относительная интенсивность соответствующего светового потока, по оси ординат – доля MS.

Переход из GS в MS под действием источника λ_1 (а).

Переход MS→GS под действием источника λ_2 (б).

Переключение мемфлектора [13] (в).

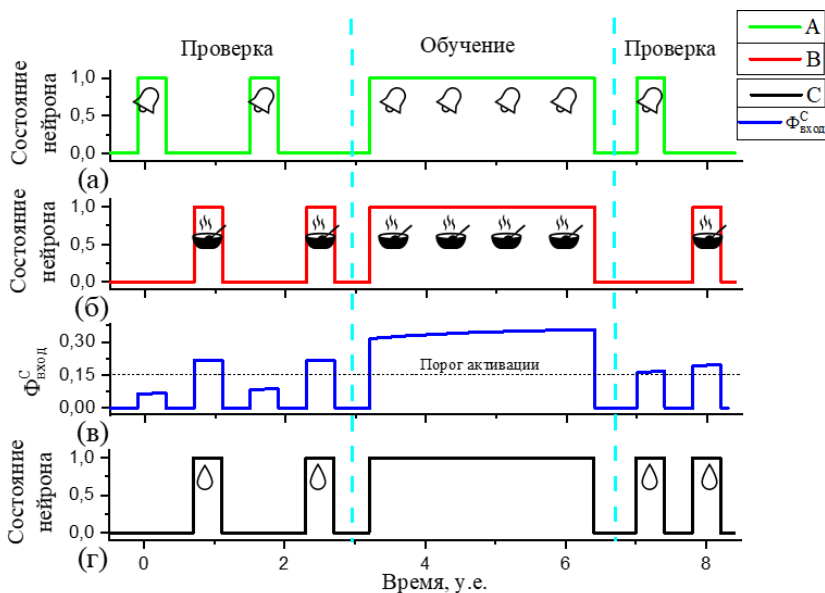


Рис. 8. Моделирование процесса обучения оптомемристорной нейронной сети с ассоциативной памятью (модель собаки Павлова).

Звонок (а), еда (б), приходящий сигнал на активирующий нейрон (в), график активации рефлекса (г).

После процесса обучения рефлекс активируется на оба входящих сигнала.

Таким образом, данная система может использоваться в качестве полного аналога мемристора в оптических схемах. Так, в диссертационной работе рассмотрена применимость оптомемристора в качестве базового элемента в устройствах памяти, и в качестве синапса в нейроморфных схемах. Смоделирован процесс работы конкурентной нейронной сети и нейросети с ассоциативной памятью (модель поведения собаки Павлова), смоделированная диаграмма обучения которой представлена на рис.8.

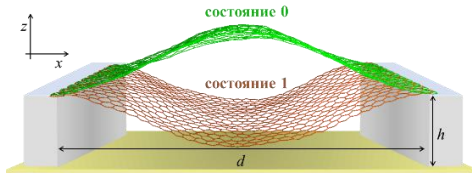


Рис. 9. Схематическое устройство мембранного мемконденсатора

В данной диссертационной работе существенное внимание уделено не только механическим свойствам графена, но и мемконденсатору на основе графеновой мембраны. Схематически, данное устройство представлено на рис.9. Такая система имеет два механических состояния с разной емкостью. В данной работе были решены задачи разработки модели переключения данного мемконденсатора и выявления основных параметров, влияющих на его переключение. Для получения результатов использовались как численные (МД), так и аналитические модели (приближения в рамках теории упругости). Оба метода показали два возможных механизма переключения. Переключение сверху-вниз происходит за счет продавливания мембраны через несимметричное переходное состояние. Для переключения снизу-вверх мембрана дополнительно оттягивалась вниз и отпускаясь, после чего она по инерции переключалась вверх (при этом преодолевалась более высокий энергетический барьер симметричного состояния). По результатам моделирования было установлено, что минимальная сила переключения увеличивается с увеличением степени сжатия мембраны и уменьшением её длины (см. рис. 10 (а)). Аналогичное заключение было сделано и для переключения снизу-вверх (рис. 10 (б)).

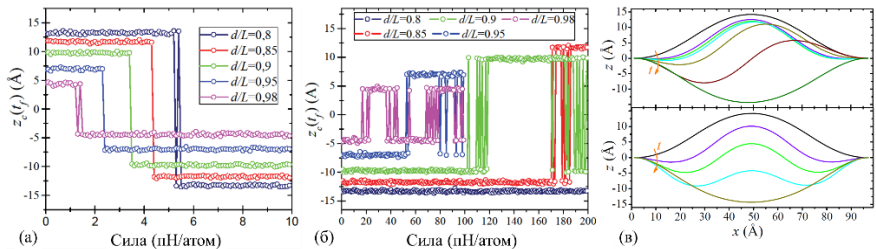


Рис. 10. Положения центры мембраны в конечный момент времени. Переключение сверху вниз (а). Переключение снизу-вверх (б). Переключение мембраны через несимметричный профиль (*сверху*) и через симметричный профиль (*снизу*) (в).

При построении аналитической модели использовалось приближение малого сжатия ($1 - d/L \ll 1$). Решение искалось в виде:

$$\theta_s = A_s \left(s^2 - \frac{1}{4} \right) s (s^2 - c_0^2), \quad (7)$$

$$\theta_{ns} = A_{ns} \left(s^2 - \frac{1}{4} \right) (s - c_1)(s - c_2), \quad (8)$$

где $\theta_i(s)$ – угол между мембранной и горизонталью (индексы s и ns отвечают за симметричное и несимметричное решения). Условие равновесия мембраны в точке максимума её потенциальной энергии дает минимальную силу для переключения сверху вниз:

$$F^\downarrow = 263,5 \frac{Dw}{L^2} \sqrt{\frac{L-d}{L}}. \quad (9)$$

С помощью условий равновесия мембраны при растяжении и закона сохранения энергии, была получена минимальная сила для переключения снизу-вверх:

$$F^\uparrow = 79,62 \sqrt{2DE_{2D}} \frac{w}{L} \frac{L-d}{2L-d}. \quad (10)$$

Из этих результатов также были найдены и минимальные значения напряжения прикладываемого к мемконденсатору, необходимые для его переключения.

Таким образом, теоретически был описан механизм работы мемконденсатора. Результаты, полученные двумя независимыми методами, находятся в хорошем согласовании друг с другом. Разработанная аналитическая модель может заметно помочь в экспериментальной разработке подобных устройств.

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 были 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 МД определены возможные стабильные конформации полосок графена. По мере увеличения длины, основной конформацией графена могут являться плоский лист, сложенный лист и свиток. Предло-

жен метод поиска стабильных конформаций различных наноструктур, заключающийся в их последовательном растяжении и отпуске.

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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Махиня А.Н., Ильин М.А., Ямалетдинов Р.Д., Байдина И.А., Ткачёв С.В., Зубарева А.П., Корольков И.В., Пирязев Д.А. Синтез, некоторые свойства и кристаллические модификации *fac*-[Ru(NO)Py₂Cl₃] // Журн. коорд. химии. 2016. Т.42, №12, С. 741-746.
2. Makhinya A.N., Il'in M.A., Yamaletdinov R.D., Korolkov. 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. RSC. 2016. V. 40, N 12. P.10267-10273.
3. Yamaletdinov R.D., Pershin Y.V. Finding Stable Graphene Conformations from Pull and Release Experiments with Molecular Dynamics // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 42356.
4. 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. V. 2017, N. 23. P. 2951-2954.
5. 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. V. 96, N 9. P. 94306.
6. Yamaletdinov R.D. Ivakhnenko O.V., Sedelnikova O.V., Shevchenko S.N., Pershin Y.V. Snap-through transition of buckled graphene membranes for memcapacitor applications // Sci. Rep. 2018. V. 8, N 1. P. 3566.
7. Ильин М.А., Махиня А.Н., Байдина И.А., Ильина Е.С., Ямалетдинов Р.Д. Нитрозокомплексы рутения пиридинового ряда: синтез, строения и свойства // Сб. тез. докл. XX Международной Черняевской

- конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Красноярск 2013. С. 41.
8. Ямалетдинов Р.Д., Зильберберг И.Л. Механизм разложения фотоиндуцированного о-координированного метастабильного состояния нитрозотетрааммиокомплексов рутения с отрицательно заряженными π -связанными лигандами транс-[Ru(NO)(NH₃)₄X]²⁺ (X = OH, SH, Cl, F) // Сб. тез. докл. XII Международной конференции «Спектроскопия Координационных Соединений». Туапсе 2015. С.110.
 9. Ямалетдинов Р.Д., Ильин М.А. Устойчивость фотоиндуцированных изомеров нитрозокомплексов рутения кислототетраамминового ряда // Сб. тез. докл. I Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века». Казань 2015. С. 618.
 10. Михайлов А.А., Ямалетдинов Р.Д. Новые предшественники материалов с переключаемыми оптическими свойствами на основе комплексов рутения // Сб. тез. докл. I Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века». Казань, 2015. С.486.
 11. Yamaletdinov R.D., Zilberberg I.L. Effect of trans ligand X on thermal decay of the NO-oxygen-coordinated metastable state of [Ru(NO)(NH₃)₄X]²⁺ // Chemistry Conference for Young Scientists. Blankenberge (Belgium). 2016. P.271.
 12. Белецкая Е.А., Махиня А.Н., Ямалетдинов Р.Д., Ильин М.А. Синтез и физико-химические свойства комплексов нитрозорутения пиридинового ряда // Сб. тез. докл. XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск. 2016. P.98
 13. Махиня А.Н., Ямалетдинов Р.Д., Ильин М.А. Синтез и свойства пиридиновых комплексов нитрозорутения // Сб. тезисов XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск. 2016. С.98.
 14. Yamaletdinov R.D., Pershin Y.V. Stable Graphene conformations from Pull and release experiments: a different application of Molecular Dynamics // The Sixth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (NPO2017). Sochi 2017. P. 68.
 15. Yamaletdinov R.D., Slipko V.A., Pershin Y.V. Kinks and antikinks of buckled graphene and their relation of the ϕ^4 field model // Bulletin of the American Physical Society. Los Angeles. March 5. 2018.

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]. Gee-wah Ng. Brain-mind Machinery: Brain-inspired Computing and Mind Opening. World Scientific Publishing Company, 2009. 371p.
- [3]. Di Ventra M., Pershin Y.V. The parallel approach // Nature Physics. 2013. V. 9, N 4. P. 200-202.
- [4]. Di Ventra M., Pershin Y.V., Chua L.O. Putting Memory Into Circuit Elements: Memristors, Memcapacitors, and Meminductors [Point of View] // Proc. IEEE. 2009. V. 97, N 8. P. 1371-1372.
- [5]. Chua L.O. Memristor—The Missing Circuit Element // IEEE Trans. Circuit Theory. 1971. Vol. 18, № 5. P. 507-519.
- [6]. Strukov D.B. et al. The missing memristor found // Nature. 2008. V. 453, N 7191. P. 80-83.
- [7]. Traversa F.L., Bonani F., Pershin Y.V., Di Ventra M. Dynamic computing random access memory // Nanotechnology. 2014. V. 25, N 28. P. 285201-285211.
- [8]. Pershin Y.V, Traversa F.L., Di Ventra M. Memcomputing with membrane memcapacitive systems // Nanotechnology. 2015. V. 26, N 22. P. 225201-225210.
- [9]. Bichler O., Desalvo B., Gamrat C., SURI M. Network of artificial neurons based on complementary memristive devices//US Patent N US9396431B2. 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. IEDM Technical Digest. 2005. 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. 2008. V. 320, N 5873. P. 209-211.
- [12]. Di Ventra M., Pershin Y. V., Chua L.O. Circuit elements with memory: Memristors, memcapacitors, and meminductors // Proc. IEEE. 2009. V. 97, N 10. P. 1717-1724.
- [13]. Wright C.D., Wang L., Aziz M. M. Diosdado J.A.V., Ashwin P. Phase-change processors, memristors and memflectors // Phys. Status Solidi B. 2012. V. 249, N 10. P. 1978-1984.
- [14]. 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 *trans* -[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ by DFT and TDDFT // Inorg. Chem. 2015. V. 54, N 17. P. 8310-8318.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю Ph.D., профессору 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. Окотрубу, А.А. Михайлову, к.х.н. А.Н. Махине и д.х.н. Г.А. Костину; и коллективу лаборатории физикохимии наноматериалов и лаборатории химии редких платиновых металлов ИИХ СО РАН, за неоценимую помощь в обсуждении результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы, связанных со свойствами графеновых материалов. Центру коллективного пользования ИИХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике полученных соединений. Коллегам из ИИХ СО РАН: к.х.н. А.П. Зубаревой за проведение CHN-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.

ЯМАЛЕТДИНОВ Руслан Дамирович

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

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “TimesNewRoman”

Подписано к печати и в свет 28.12.2018.

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ №253

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090