

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

УСМАНОВА САЙЁРА АДИЛОВНА

**КРЕМНИЙ НАНОЗАРРАЧАЛАРИ ФАЗОВИЙ ВА ЭЛЕКТРОН
ТУЗИЛИШИНИ КВАНТКИМЁВИЙ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ**

02.00.04 – Физик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент– 2020

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори
(PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора
философии (PhD) по химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of
philosophy (PhD) on chemical sciences**

Усманова Сайёра Адиловна

Кремний нанозаррачалари фазовий ва электрон тузилишини
кванткимёвий тадқиқ қилиш 3

Усманова Сайёра Адиловна

Квантохимическое исследование пространственного и
электронного строения наночастиц кремния 21

Usmanova Sayyora

Quantum chemical investigation of spatial and electronic properties of
silicon nanoparticles 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати,

Список опубликованных работ
List of published works 42

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

УСМАНОВА САЙЁРА АДИЛОВНА

**КРЕМНИЙ НАНОЗАРРАЧАЛАРИ ФАЗОВИЙ ВА ЭЛЕКТРОН
ТУЗИЛИШИНИ КВАНТКИМЁВИЙ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ**

02.00.04 – Физик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент– 2020

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертациясининг аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда кремний нанозаррачалари наноэлектрониканинг шаклланишида, қуёш элементлари сифатида, водород энергетикасида сувдан водород олиш ва уни сақлаш тизимлари ҳолида, литий-ионли батареяларда анод электродлари сифатида, атом куч микроскопларида кантилевер сифатида, квант компьютерларида яхлит занжирли элемент ҳолида ва бошқа кўплаб соҳаларда қўлланиши алоҳида аҳамиятга эга.

Дунёдаги етакчи илмий марказлар томонидан кремний нанонайчалари ва фуллеренларини тажрибада олиш катта муаммолар туғдираётгани туфайли, уларнинг физик ва кимёвий хоссаларини, жумладан фазовий конфигурацияси, электрон ва зона структураси, улардаги ўтказувчанлик ва люменесценция ҳодисасини, адсорбция ва каталитик хусусиятларини тажриба қилмасдан компьютерда моделлаштиришни амалга ошириш алоҳида аҳамият касб этади.

Мамлакатимизда компьютерда моделлаштириш замонавий фаннинг деярли барча соҳаларида ривожланишнинг ажралмас қисмига айланди. Компьютер симуляциялари физика, астрономия, климатология, кимё, биология, материалшунослик, иқтисодиёт, ижтимоий фанлар ва муҳандислик соҳасидаги системаларни моделлаштириш учун зарур восита бўлиб қолди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш» ҳамда «иқтисодиётда энергия ва ресурслар сарфини камайтириш, ишлаб чиқаришга энергия тежайдиган технологияларни кенг жорий этиш, қайта тикланадиган энергия манбаларидан фойдаланишни кенгайтириш» га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада кремний наноматериалларини амалда олиш бутун дунёда қийинчиликларга дуч келаётганда, уларнинг хоссаларини назарий ўрганиш ва натижаларидан маҳаллий электроника саноати ва илмий изланишларимизда фойдаланиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 2 мартдаги №ПФ-5953-сонли «Илм, маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили»да амалга оширишга оид Давлат дастури тўғрисида"ги Фармони ҳамда 2017 йил 7 февралдаги №ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришни Ҳаракатлар стратегияси» ҳақидаги Фармони ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий

¹ 2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича ҳаракатлар стратегияси / Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли Фармони.

хужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. 1991 йилда углеродли нанонайчалар ва фуллеренларнинг кашф этилиши бошқа ноорганик нанонайчалар ва фуллеренларни, хусусан, кремний асосидаги бундай моддаларни изланишларига олиб келди. Зифорт, Фаган, Занг, Дмитриев, Гуо, Байнинг назарий тадқиқотлари кремнийнинг ғовак нанотузилмаларининг эҳтимолий конфигурациялари ва тузилишини кўрсатди. Бироқ, бундай наноструктураларнинг мавжудлигини экспериментал тасдиқлаш анча кечроқ амалга оширилди, чунки бундай кремний нанолампамаларида боғларни ҳосил бўлишининг қийинлиги ва боғланмаган электронлар мавжудлиги сабабли гиперактив ва жуда беқарордирлар. Бироқ, шунга қарамай, диаметри 50 нм дан ортиқ бўлган кремний нанонайчалари биринчи марта 2002 йилда тажрибада олинди. 2005 йилда диаметри 2 нм бўлган кремний нанонайчалари олишга муваффақ бўлинди. Ясси, текис сиртга эга бўлган кремний нанонайчалар биринчи марта 2009 йилда синтез қилинди.

Фуллеренсимон кремний нанозарралари эса олимлар Кумар, Гао, Галашев ва бошқалар томонидан ўрганилган. Кремний нанонайчаларига ўхшаш Si фуллеренлари ҳам юқори сирт фаоллигига эга ва бу объектларни ҳам соф ҳолда синтез қилиш қийин. Адабиётда, кремний фуллеренларининг ички бўшлиқ қисми кремний атомлари ёки бошқа элементлар билан тўлдирилган ёки уларга ўтиш металлари эндоэдрал тарзда жойлаштирилган бундай тузилмаларни тайёрлаш ва назарий ўрганиш мисоллари келтирилган.

Нанонайчалар ва фуллеренсимон кремний зарралари тузилиши бўйича кўплаб назарий тадқиқотлар ўтказилганига қарамай, бу соҳада ҳанузгача умумий натижага ҳали эришилмаган. Ушбу объектларнинг зоналари ва электрон тузилиши бўйича тадқиқотлар натижалари ҳам изчил эмас. Релятивистик эффектларсиз квант кимёвий ҳисоб-китоблар нанонайчаларнинг электр ўтказувчанлигининг металлларга хос хусусиятини, релятивистик таъсирлар ҳисобга олинганда эса улар тор зоналик яримўтказгич хусусиятларини намоён қилмоқдалар. Бундан ташқари, адабиётларда, кимёвий боғларнинг электронларининг делокализацияси механизми ва унинг кремний нанонайчалари хусусиятлари билан ўзаро боғлиқлиги ҳақида маълумотлар деярли йўқ.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасаси илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқотлари Ўзбекистон Миллий Университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф7-54-рақамли

«Наноструктуралар, ғовакли ва полимер-кремнезем гибриди нанокөмпозитион материаллар ҳосил бўлишининг физик кимёвий қонуниятлари ва механизмларини тадқиқ этиш» мавзусидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади компьютер моделлаштириш орқали кремний нанонайчалари ва фуллеренсимон заррачаларининг структураси, барқарор ҳолатлари ва электрон тузилишини, шунингдек, электронлар делокализациясига таъсир қилувчи омилларни аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

кремний нанонайчалари ва фуллеренсимон заррачаларининг сирт тузилиши ва фазовий структурасини компьютерда моделлаштириш;

кремний нанозарралари сирти электрон тузилишини тадқиқ этиш;

нанонайчаларнинг ўлчами, шакли, тури ва структурасини уларнинг электрон тузилишига ва барқарорлигига таъсирини аниқлаш;

кремний нанозарралари сиртида электронлар делокализацияси табиатини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида ҳар хил ўлчамдаги, шаклдаги, типдаги ва тузилишдаги кремний нанонайчалари ва фуллеренсимон кремний нанозарралари олинган.

Тадқиқотнинг предмети нанозарраларнинг фазовий тузилишининг геометрик хусусиятлари, сиртидаги электрон тузилиши тақсимооти ва кремний нанозаррачаларида уларнинг турларига боғлиқ ҳолда электронларнинг делокализацияси табиатидан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Компьютер моделлаштириш ва нанонайчаларнинг тузилиш ва энергетик хусусиятларини тадқиқ қилиш Becke-Perdew алмашинув-корреляция потенциалидан фойдаланган ҳолда умумлашган градиент яқинлашувидаги функционал зичлик усули ёрдамида амалга оширилган ва натурал ва хоссалари бўйича оптималлаштирилган локаллашган орбиталларни ҳисоблаш учун JANPA компьютер дастурий таъминоти қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор кремний нанонайчалари ва фуллеренсимон заррачаларидаги атомлараро боғлар узунликлари, валент ва диэдрал бурчаклар, боғнинг узилиш энергиялари, локал зичлик функционали услуби доирасида Becke-Perdew алмашинув-корреляцион потенциалидан фойдаланган ҳолда поляризация функциялари бўлган валент икки бор зета базиси асосида ҳисобланган;

илк бора компьютерда моделлаштириш ёрдамида кремний нанонайчаларининг сирт тузилиши найча турига боғлиқлиги, яъни $(n, 0)$ - типли силлиқ юзага, (n, n) - типли дағал тузилишга эга эканликлари аниқланган;

кимёвий боғланиш хусусиятларини тўғри ақс эттирадиган ва барча квант кимёвий дастурий таъминот пакетлари томонидан стандарт тарзда ҳисоблаб чиқиладиган, умумлаштирилган Вайберг-Майер индексини жорий қилиш

орқали электронларнинг делокализация даражасини аниқлашнинг янги усули яратилган;

илк бор p -электронларнинг делокализацияси структура барқарорлигининг камайишига олиб келиши натижасида нанонайчалар ва фуллеренсимон кремний тузилмаларнинг антиароматик хусусиятга эга бўлиши исботланган;

илк бор турли фуллеренсимон кремний наноэлектродлари қаторида Si_{20} ва Si_{60} кластерлари энергетик жиҳатдан энг барқарор эканликлари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

кремний нанонайчалари ва фуллеренсимон заррачаларида электронлар делокализацияси миқдорий қиймати ва боғланмаган электронлари сони олинган;

кремний нанонайчаларининг шакли, электронлар делокализациясининг миқдорий ифодалаш услуби, кремний нанонайчалари антиароматик хусусияти кремний наноэлектродларининг таркибий таҳлили учун қўлланилган;

«Фотон» акциядорлик жамиятида, ҳисобланган боғ узунликлари ва когезия энергиялари, металл электр ўтказувчанлик эҳтимоллиги, кремний фуллеренларининг ҳосил бўлиш ҳолатлари бўйича натижалар асосида, p -типдаги кремний асосида диффузион диодларнинг термик ва радиацион модификацияси жараёнида, дастлабки элементлар хусусиятларининг нормалдан оғишининг олдини олиш дастури яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги замонавий кванткимёвий ҳисоблаш усулларининг қўлланилиши, квант механикасида келтирилган формулалардан фойдаланилиши билан ҳамда ҳисоблаш натижаларининг адабиётларда келтирилган натижаларга мос келиши, мустақил усулларнинг қўлланилиши ва олинган маълумотларнинг мавжуд физикавий тамойиллар ҳамда тушунчаларга жавоб бериши билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти олинган натижалар кремний нанонайчалари ва фуллеренсимон заррачаларининг геометрик конфигурацияси, сиртининг тузилиши, барқарор ҳолатлари, электрон структураси бўйича билимларимизни янги маълумотлар билан бойитиб, уларнинг электр ўтказувчанлиги, кўринадиган ва ультрабинафша соҳадаги люминесценцияси, каталитик фаоллиги механизмини тушунтириш учун зарур бўлиб, бошқариладиган хусусиятларга эга материалларни яратишда муҳим бўлган ушбу жараёнда турли хил омилларнинг ўрни ҳақидаги ғояларнинг ривожланишига ҳисса қўшиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти кремний нанонайчалари ва фуллеренсимон наноэлектродлари боғ узунликлари ва когезия энергиялари, кремний фуллеренларининг ҳосил бўлиши ҳолатлари, кристалл ва аморф кремний материалларини термик ва радиацион модификацияси жараёни мониторингини олиб бориш, кремний нанонайчаларининг турли электр

Ўтказувчанлик хусусияти келажакда наноўлчамли яхлит электрон схемалар яратиш учун зарур хусусияти, электронлар делокализациясининг микдорий ифодалаш ва антиароматик хусусиятни ҳисоблаш услуги органик ва анорганик молекулалар хусусиятларини тавсифлаш учун зарурлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Кремний нанозаррачалари фазовий ва электрон тузилишини кванткимёвий тадқиқ қилиш бўйича олинган натижалар асосида:

ишлаб чиқилган усул ФА-Атех-2018-176-рақамли «Олтингугурт киришмаси билан легирланган кремний монокристал пленкалар олишнинг радиацион технологик усулини яратиш» лойиҳасида кремний нанозаррачаларининг структураси ва хоссаларининг таҳлили қилишда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2020 йил 2-декабрдаги 2/1255-2706-сон маълумотномаси). Натижада, қўшимча жараёнларни кетишини олдини олиш имконини берган;

кремний асосидаги диодлар, ток ва кучланиш чекловчилари, n-тур ўтказувчанлик асосидаги гибрид микросхемалар стабилитронларини термик ва радиацион модификациялаш учун «Фотон» АЖДа амалиётга жорий этилган («UZELTEXSANOAT» уюшмасининг 2020 йил 30 ноябрдаги 04-1/2234-сон ва «Фотон» АЖнинг 2020 йил 27 ноябрдаги 485-сон маълумотномалари). Натижада, жараёнларни дастлабки элементлар хусусиятларининг меъёрдан оғишини олдини олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 12 та, жумладан, 3 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий иш нашр этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 3 та мақола республика, 1 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, адабиётлар рўйхати, иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 108 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий

аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

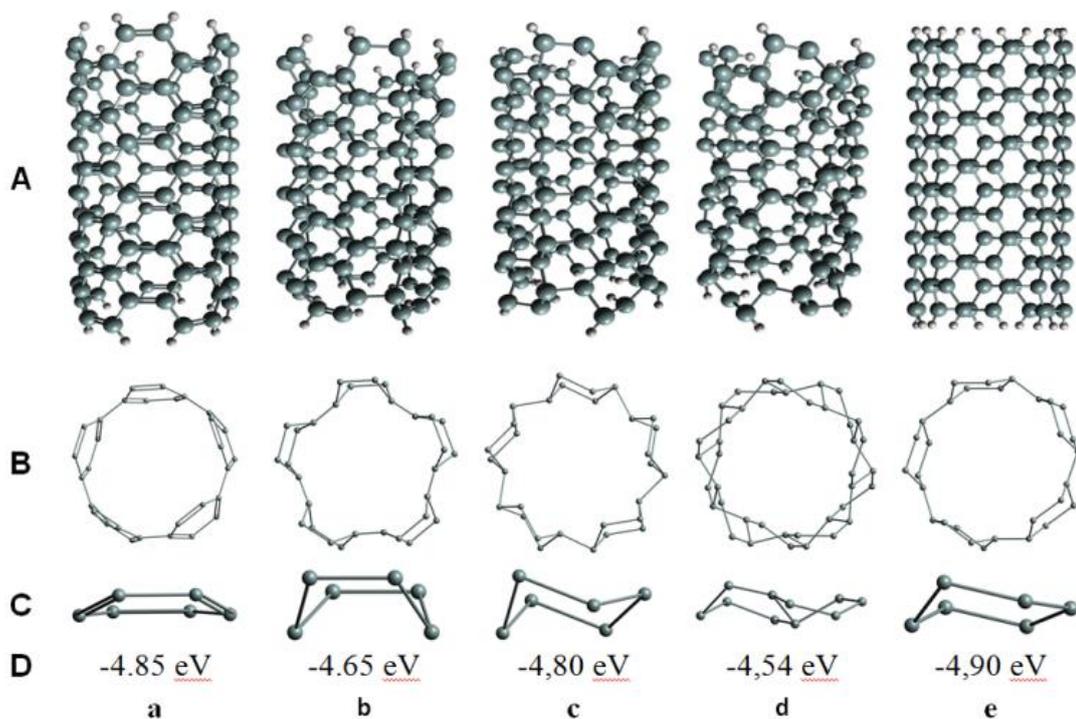
Диссертациянинг **“Кремний нанонайчалари ва фуллеренсимон заррачалари тадқиқотлари шарҳи”** номли биринчи бобида нанонайча ва фуллеренсимон кремний нанозарралари, уларнинг таърифи ва ўзига хос хусусиятлари тавсифланган адабиётлар шарҳланган ва асосий мазмуни атрофлича таҳлил қилинган. Турли муаллифларнинг олган натижалари бир-биридан фарқ қилиши аниқланган ва бугунги кунда кремний нанонайчалари (Si-НН) сирт тузилиши тўғрисида тўлиқ тушунча мавжуд эмас. Катта эҳтимоллик билан айтиш мумкинки, кремний нанонайчаларининг беқарорлиги ва улар синтези мураккаблигининг асосий сабаби сирт тузилишининг табиати ва сиртда боғланмаган ва радикал электронлар мавжудлигидадир. Кўплаб тадқиқотлар ўтказилишига қарамай, фуллерен сфералар сиртида электронлар делокализацияси хусусияти ва π -боғланишларнинг ароматиклиги масаласи ҳозирги кунгача очик қолмоқда.

Диссертациянинг **“Нанозаррачаларни квант кимёвий тадқиқ қилиш услублари”** номли иккинчи бобида кремний нанозаррачаларининг фазовий ва электрон тузилиши компьютер моделлаштириш орқали ўрганиш усуллари тавсифланган ва квант кимёсининг микдорий усуллари билан электронлар делокализациясини ўрганиш усуллари таҳлил қилинган.

Кремний нанозаррачаларининг тузилиши ва хусусиятларини моделлаштириш учун Becke 88 алмашилиш интегралли қўлланган чекланган Кон-Шэм усулидан фойдаланилган ва Карлсруэ гуруҳининг қутбланган функциялари қатнашган валент икки бора дзета базиси асосида, электрон корреляция Perdew 86 потенциали ёрдамида ҳисобга олинган ORCA 4.0. квант-кимёвий ҳисоблаш пакетида амалга оширилган. Кўрилатган объектларда BP88 алмашилиш-корреляция потенциалини V3LYP потенциалидан аниқлиги жиҳатидан кам эмаслиги ва шу билан бирга жуда кам ҳисоблаш ресурсларини талаб қилиши кўрсатилган. Олтибурчак кўринишидаги даврий ячейкага эга бўлган кремний нанонайчалари моделлари Мичиган университети нанонайчалар онлайн-конструктори веб-сайти ва Авогадро дастуридан фойдаланган ҳолда тузилган. Геометрияни оптималлаштириш найчанинг симметриясини сақлаган ҳолда, атомлараро боғ узунликлари, валент ва диэдрал бурчаклар учун амалга оширилди.

Электронларнинг делокализация даражасини аниқлаш учун биринчи марта умумлаштирилган Вайберг-Майер (VM) индекси киритилди. VM индекси натурал ва хоссалари бўйича оптималлаштирилган локал орбиталлар асосида JANPA дастури ёрдамида ҳисоблаб чиқилган.

Диссертациянинг **“Кремний нанозаррачалари фазовий тузилиши”** номли учинчи бобида тузилиши углерод нанонайчалари каби сирти текис бўлган анъанавий кремний нанонайчалари ва сирти бошқа шаклдаги кремний нанонайчалари кўриб чиқилган.



1-расм. Кресло кўринишдаги тузилиш (5,5) Si NH: А. Фронтал кўриниш; В. Элементар халқанинг кесма ҳолдаги кўриниши; С. Гексагонал ячейка; D. Битта атомга тўғри келадиган энергия (эВ/атом); а. УННга ўхшаш текис найча; б. Аррасимон найча, с. Тишсимон конфигурация; d. Буралган шакл; е. Бироз бузилган дағал шакл.

Гарчи кўплаб муаллифларнинг аксарияти Si NH лар сиртининг қисман бузилганлигини кўрсатадиган натижаларга эришган бўлсалар-да, тадқиқотлар турли хил сирт тузилишларини берганлиги сабабли, сирт тузилиши бўйича аниқ хулосага келинмаган.

Бошқа муаллифлар томонидан кўриб чиқилган аррасимон найча, тишсимон конфигурация, буралган шакли ва текис сирт билан бирга бир оз нотекис, дағал сирт каби бузилган нанонайча зарралари текширилган (1а-расм). Бузилган шакллارни тузиш учун шартли равишда найча ўқиға перпендикуляр бўлган параллел атомларнинг қатламлари кўриб чиқилган. Шундан кейин атомларни айлана марказига ёки марказидан навбатма-навбат, FORTRAN 90 алгоритмик тилида муаллиф томонидан тузилган махсус компьютер дастури ёрдамида силжитиб, қуйидаги шакллар ясалди:

(1) аррасимон (1b-расм): ҳар бир қатлам атомларини силжитиш орқали;

(2) тишсимон (1с-расм): ҳар бир қатламнинг ҳар бир атомини силжитиш орқали;

(3) буралган (1d-расм): ҳар бир қатлам атомларини силжитиш ва силжиш йўналишини битта қатлам орқали қайтариш орқали;

(4) бироз нотекис, дағал сиртли (1e-расм): ўзгарувчан қатламлар ва қатламларни силжиш йўналишини битта ўзгарувчан қатлам орқали

ўзгартириб, ҳалқанинг марказига ва орқасига силжиши орқали ўзгарувчан атомларга эга қатламлар.

Ҳисоблаш натижаларига кўра, Si НН (5,5) туридаги найчалар учун бироз дағал шакл (1d-расм) ва текис деворли нанонайчалар (1a-расм) энергетик жиҳатдан энг қулай шакллар ҳисобланади.

Бундан ташқари ҳар хил турдаги ва диаметрдаги нанонайчаларда текис деворли ва бироз дағал Si ННлар тадқиқ этилди. Ўлчамлари (3,0), (5,0), (7,0), (9,0) бўлган «зигзаг» (n, 0) туридаги Si ННлар, ўлчамлари (3,3), (5,5), (7,7), (9,9) бўлган «кресло» (n, n) туридаги Si ННлар қаралган. Олинган натижалар (1,2 - жадваллар) (n, n) -Si НН учун бироз нотекис дағал шакл текис деворли НТ га қараганда афзалроқ эканлигини кўрсатди, ўз навбатида С ННга ўхшаш текис деворли шакл (n, 0) - Si НН ҳолатида барқарордир. Ушбу натижалар Si НН зигзаг кўринишдаги турида металл ўтказувчанликка ва кресло кўринишидаги тури эса яримўтказгич табиатига эга эканлигини аниқлашга ёрдам беради.

Текис конфигурацияли (n, 0) Si НН учун ва бироз нотекис юзали (n, n) – тури учун барқарорликни бошқа атомлар билан боғланиш текислигига перпендикуляр бўлган кремний атомларининг жуфтлашмаган ҳамда гибридланмаган р-орбиталларини жойлашишини таҳлил қилиш билан изоҳлаш мумкин. (n, 0) туридаги найча атомининг р-орбиталлари найча бўйлаб π-боғланишлар ҳосил қилади, (n, n) турида бу орбиталлар найча йўналиши перпендикуляр жойлашган π-боғланишларга эга.

1-жадвал

Текис деворли (n, 0) Si НН учун когезия энергиялари (E), найча диаметри (D), боғ узунлиги (d), валент ва диэдрал бурчаклари

НН тури	E, эВ/атом	D, Å	d, Å	Валент бурчаклар, град	Диэдрал бурчаклар, град
(3,0)	-4,65	2,73	2,30 2,38	91	54
(5,0)	-4,84	6,58	2,29 2,32	110	36
(7,0)	-4,90	8,95	2,29 2,30	115	49
(9,0)	-4,93	11,47	2,29 2,30	117	39

Текис деворли шаклдаги барқарор (n, 0) Si ННлар боғ узунликлари 2,30 Å доимий қийматда сақланиб қолади (1-жадвал), бу эксперимент қиймати 2,2 Å ва назарий 2,2 - 2,4 Å қийматлар билан яхши мос келади, аммо олтибурчаклар икки хил боғлараро бурчаклар қийматига эга бўлиб, улардан

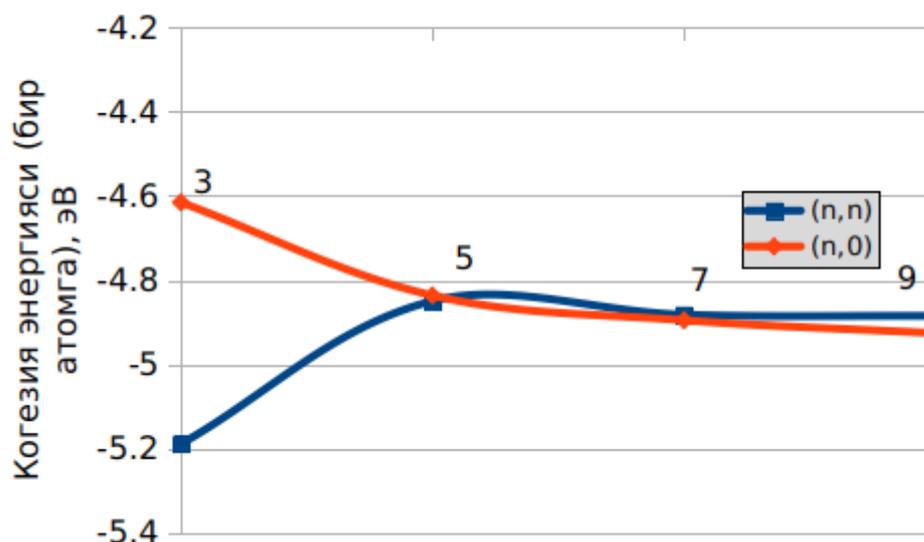
бири найча бўйлаб 120° га, иккинчиси унга перпендикуляр 110° дан 120° гача бўлган қийматга тенгдир. Икки қиррали бурчакнинг нол қийматга интилиши текис юза ҳосил бўлишига олиб келади.

2-жадвал

Текис ён деворли (n, n) Si НН учун когезия энергияси (E), найча диаметри (D), боғ узунлиги (d), валент ва диэдрал бурчаклар

НН типи	E, эВ/атом	D, Å	d, Å	Валент бурчаклар, град	Диэдрал бурчаклар, град
(3,3)	-4,84	6.63	2,29 2,34	122 113	59,6
(5,5)	-4,90	10.68	2,30	120 115	36,9
(7,7)	-4,90	15,67	2,31	120 116	24,2
(9,9)	-4,90	21.62	2,33	120 117	22,6

Нотекис дағал деворли (n,n) Si ННда найча диаметрининг катталашини атомларо боғлар узунлигини $2,32 \text{ Å}$ гача ортишига олиб келади (2-жадвал). Айни пайтда боғлар орасидаги валент ва икки қиррали бурчаклар тораяди.

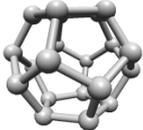
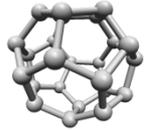
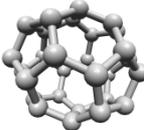
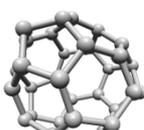
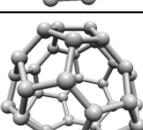
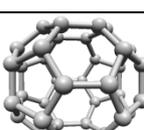
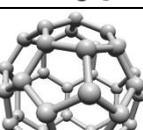
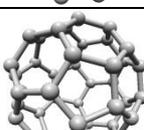
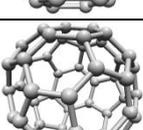
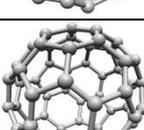
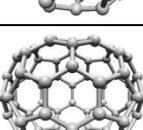
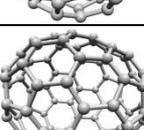
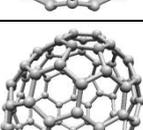
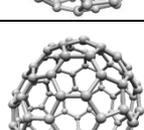


Расм 2. (n,n) ва $(n,0)$ типли нанонайчалар когезия энергияларининг найча диаметрига боғлиқлиги графиги

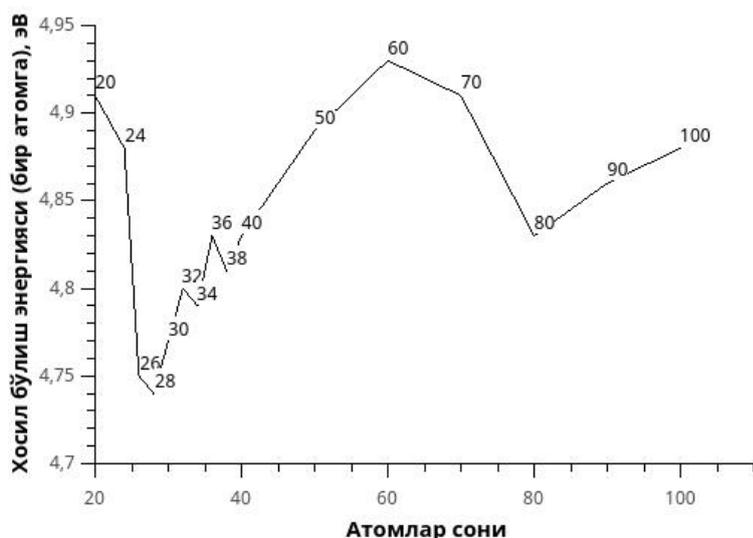
2-расмдан Si НН ларнинг ҳар икки типда диаметрнинг катталари боғланиш энергиясининг ортишига ва битта умумий қийматга асимптотик интилишга олиб келишини кўришимиз мумкин.

3-жадвал

Кремний фуллеренларининг шакллари ва боғланиш энергиялари

№	Атом-лар сони	шакли	$E_{\text{боғ}},$ эВ/атом	№	Атом-лар сони	шакли	$E_{\text{боғ}},$ эВ/атом
1	20		4,91	2	24		4,88
3	26		4,75	4	28		4,74
5	30		4,77	6	32		4,78
7	34		4,80	8	36		4,83
9	38		4,81	10	40		4,83
11	50		4,89	12	60		4,93
13	70		4,91	14	80		4,83
15	90		4,86	16	100		4,88

3-жадвалда Йошида кутубхонасидаги 100 тагача атом тутган фуллерен типдаги 16 та кремний кластерларининг, ўрганиб чиқилган шакллари ва боғланиш энергиялари келтирилган. Электронларнинг делокализация даражаларини аниқлаш учун локалланган орбиталларнинг хоссалари бўйича



Расм 3. Кремний фуллеренлари хосил бўлиш энергиясининг ўлчамга боғлиқлик диаграммаси

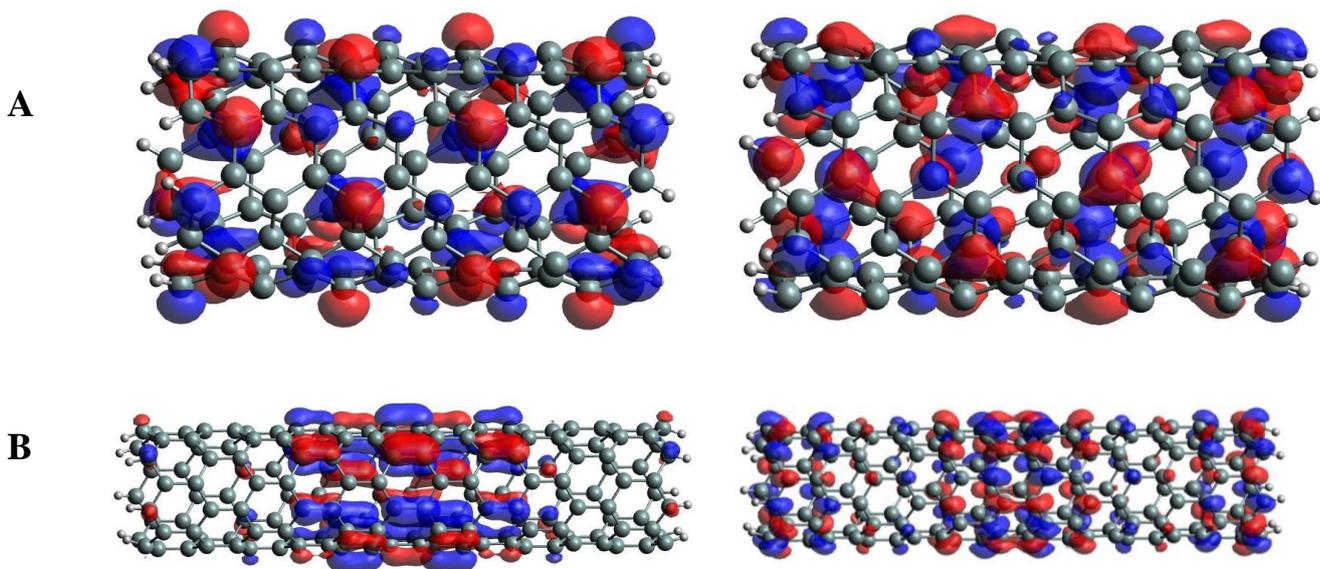
табiiй ва оптималланган тўплами базасида JANPA дастурида ҳисобланган умумлашган Вайберг-Майер индекси қўлланди. Кремний фуллеренлари учун олинган натижаларнинг кўрсатишича (3-расм), атомлар орасидаги энг катта боғланиш энергияларига Si_{20} ва Si_{60} эга бўлади.

Диссертациянинг “Нанокремнийнинг электрон тузилиши ва электронлар делокализацияси” номли тўртинчи бобида кремнийнинг фуллеренсимон ва нанонайчалари электрон тузилиши ва улардаги электрон делокализацияси ҳодисаси кўриб чиқилган.

Нанонайчаларнинг хоссалари, асосан, зарра сиртининг хоссаларига, улар эса ўз навбатида сиртдаги атомлар электрон тағтизимининг хоссаларига боғлиқ бўлади. Кремнийнинг ҳар бир атомида учтадан σ -боғ бўлгани учун тўртинчи валент электрон гибридланмай қолади ва кейинчалик ё бошқа атомлар билан π -боғ ҳосил қилишда қатнашиши, ё сиртда «узилган боғ» сифатида тўлдирилмай қолиши мумкин.

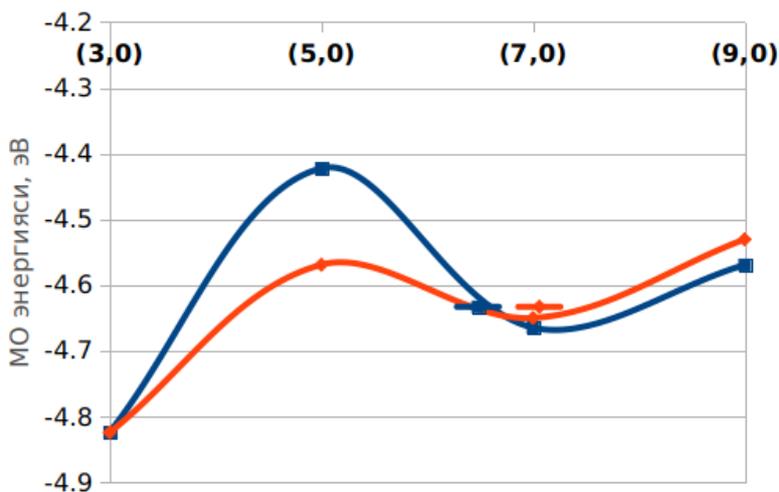
Текис ёнсиртли нанонайчаларда π -боғлар ҳосил бўлади, найчанинг икки оғзида биржинслилик бўлмаганлиги сабабли (Расм 4), юқори банд молекуляр орбиталга (ЮБМО) ва қуйи буш молекуляр орбиталга (ҚБМО), асосан, найча ўртарағидаги атомлар ҳисса беради. Буришиқли нанонайчада π -боғ йўқ ва қўшни атомлар билан σ -боғ ҳосил қилишда қатнашмаётган р-электрон орбиталлар гибридланмайди ва найча ёндеворига перпендикуляр йўналган бўлади.

Кичик диаметрли (n,0) типли нанонайчаларда юқори банд ва қуйи бўш МО лар орасидаги энергетик тирқиш нулга тенг (Расм 5), кейин найча ўлчами (5,0) га етгунча ўсиб боради ва максимал қийматга эришгач яна нулгача камаяди. Катта диаметрли нанонайчаларда бу сатҳлар аралашиб кетади ва ҳатто ЮБМО ҚБМО дан ҳам пастрок бўлиши мумкин, бу НТ металл типли ўтказувчанликка эришганини билдиради. Бундай тенденция фақат (n,0) типли найчаларда кузатилади. (n,n)- нанонайчаларда энергетик тирқиш нулга тенг ва улар металлларга ҳос электр ўтказувчанлик намоён қилиши мумкин.



Расм.4. Электронлар зичлигининг ЮБМО га (чапда) ва ҚБМО га (ўнгда) тақсимланиши а) нотекис (5,5)-ва б) текис ёнсиртли (9,0)- Si НН.

Бизнинг ҳисоблашларимиз ЮБМО ва ҚБМО орасидаги энергиялар фарқи (n,n)-типдаги наноайчалар диаметрлари ортиб бориши билан бирга ўсишини кўрсатди (Жадвал 4). ҚБМО энергиясининг қиймати найча ўлчамига боғлиқ эмас, аммо ЮБМО қиймати найча диаметри катталаниши билан бирга камайиб боради, бу ҳолат аниқ-равшан найча периметри бўйлаб ковалент боғларнинг бурчак кучланиш (зўриқиш)лари камайишига боғлиқ. Бу, ўз навбатида, банд ва бўш молекуляр орбиталлар орасидаги тирқишнинг кенгайишига олиб келади.



Юқоридагига тескари манзара (n,0) - типли Si НН ларни ўрганишда юзага келади (5-жадвал). Бу типдаги наноайчалар диаметрлари катталаниши ЮБМО ва ҚБМО орасидаги тирқишни торайишига ва кейинроқ уларнинг араланиб кетишига олиб келади.

Расм 5. (n,0) типли наноайчаларда ЮБМО ва ҚБМО орасидаги тирқиш кенглигининг найча диаметрига боғлиқлиги.

4-жадвал

(n,n) Si НТ лар учун ЮБМО ва ҚБМО энергиялари

Нотекис ёнсиртли наноайчалар	E _{ЮБМО} , эВ	E _{ҚБМО} , эВ	ЮБМО-ҚБМО тирқиш ўлчами, эВ	
			Бизнинг натижалар	адабиёт маълумоти
(3,3)	-4,9311	-4,2017	0,7294	0,22; 0,0
(5,5)	-4,7328	-4,2019	0,5309	2,938*
(7,7)	-4,6336	-4,2969	0,3367	3,238

5-жадвал

(n,0) Si НТ ларнинг ЮБМО ва ҚБМО энергиялари

Текис ёнсиртли наноайчалар	E _{ЮБМО} , эВ	E _{ҚБМО} , эВ	ЮБМО-ҚБМО тирқиш ўлчами, эВ	
			Бизнинг натижалар	адабиёт маълумоти
(3,0)	-4,8243	-4,8237	0,0006	0,22
(5,0)	-4,5691	-4,4225	0,15	0,0
(7,0)	-4,6501	-4,6647	-0,0146	3,526*
(9,0)	-4,5305	-4,5693	-0,388	1,455

3-бобда тавсифланган (n,0) Si НТ лар учун текис конфигурациянинг ва (n,n)-тип наноайчалар учун бироз нотекис дагал ёнсиртнинг барқарорлигини кремний атомларининг жуфтланмаган, гибридланмаган ва бошқа атомлар билан боғланиш текисликларига перпендикуляр жойлашган p-орбиталлар жойлашишини таҳлил қилиб тушунтириш мумкин. (n, 0) типдаги найчанинг p-орбиталлари найча бўйлаб π-боғлар ҳосил қилади, (n, n) типдагиларда эса бундай орбиталлар найча йўналишига кўндаланг жойлашган π-боғларга эга бўлади.

Электронларнинг делокализация даражасини аниқлаш учун Вайберг-Майер индексдан фойдаланилган. Вайберг-Майер индекси кимёвий боғланиш хусусиятларини тўғри акс эттиради ва барча квант кимёвий дастур пакетлари томонидан стандарт тарзда ҳисоблаб чиқилади.

Углерод фуллеренлари бензол молекуласи учун ВМ қийматлари билан ўхшаш, ВМ индекси ~1.30 га тенг деярли мукамал π-боғланишларни ҳосил қилади. Боғланмаган электронлар индекси $\xi_{\text{боғланмаган}} C_n$ фуллеренлари учун 0.01 га тенг ва бу қиймат берилган атомнинг эффектив заряди билан берилган атомнинг барча ВМ индекслари йиғиндиси ўртасидаги фарқдир. Фуллеренсимон кремний кластерларида $\xi_{\text{боғланмаган}} Si_{60}$ учун 0.03 дан Si_{24} учун 0.16 гача ташкил этади, бу эса π-боғланишнинг қисман шаклланишини кўрсатади ва кремнийнинг валент гибридланмаган p-орбиталларнинг

боғланмаган ҳолати фракциясининг қиймати бўлиб, бу кластерга радикал тус беради. 6-жадвалда фуллеренсимон кремний кластерлари учун боғланмаган ва делокализациялашган электронларнинг қийматларини ифодалаш учун қабул қилинган Вайберг-Майер индекслари кўрсатилган. Бу ерда N – гибридланмаган р-электронлар сони, шунингдек, кластер атомлари сони; $N_{\text{боғ}}$ – бошқа барча атомлар билан биргаликда атомларнинг Вайберг-Майер индекслари йиғиндиси ва унинг ташқи қобиғи электронларининг боғланишлар ҳосил бўлишидаги иштироки даражасини ифодалайди; N_1 – σ -боғланиш билан боғланган кўшни атомлар билан Вайберг-Майер индекслари йиғиндиси; $E_{\text{боғланмаган}}$ – $(N-N_{\text{боғ}})$ фарқига тенг бўлган боғланмаган гибридланмаган валент р-электронларнинг Вайберг-Майер индексларининг йиғиндиси; $E_{\text{делок}}$ – Вайберг-Майер индексларининг йиғиндиси, бу электронларни делокализация даражасининг кўрсаткичи бўлиб, $(N_{\text{боғ}}-N_1)$ айирмадан ҳисобланади; $\xi_{\text{делок}}$ – ҳар бир π -электрон учун Вайберг-Майер делокализация индекси; $\xi_{\text{боғланмаган}}$ – ҳар бир гибридланмаган валент р-электрон учун боғланмаган электронларнинг Вайберг-Майер индекси.

6-жадвал

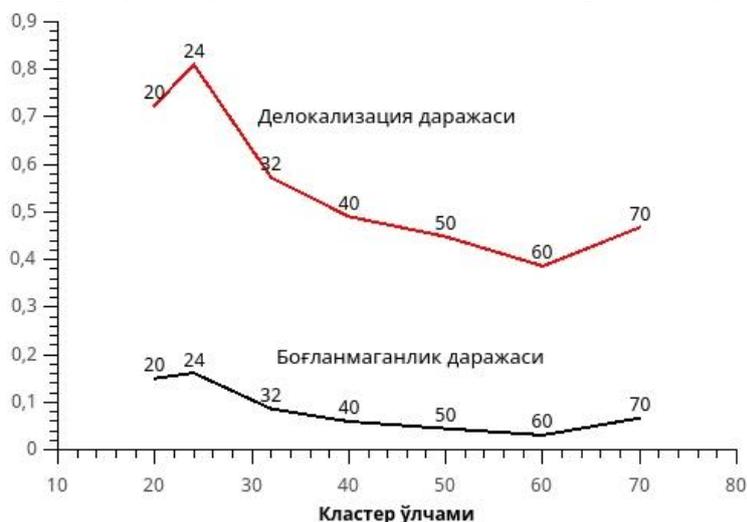
Турли хил ичи бўш Si кластерлар учун Вайберг-Майер индекслари

N	$N_{\text{боғ}}$	N_1	$E_{\text{боғланмаган}}$	$E_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{боғланмаган}}$
20	77,00	64,69	3,00	12,31	0,72	0,15
24	92,13	75,81	3,87	16,31	0,81	0,16
32	125,25	108,51	2,75	16,74	0,57	0,09
40	157,63	139,17	2,37	18,45	0,49	0,06
50	197,78	176,37	2,22	21,41	0,45	0,04
60	238,17	215,69	1,83	22,47	0,39	0,03
70	275,34	244,79	4,66	30,55	0,47	0,07

6-расмдан кўринадик, кластер ўлчамининг ортиши билан делокализация ва валент қобиғи электронларининг боғланмаганлик даражаси кластер ўлчами 60 атомга етгунича камаяди ва яна бир хилда ўсиб боради. Ушбу анъана Si_{24} фуллеренида бузилади. Кластер ўлчами ортиши билан π -электронларнинг делокализация даражасининг камайиши кремний сферик тизимларида углероддан фарқли ўлароқ, структураларнинг эгрилиги р-орбиталларнинг устма-уст тушиши ортишига ва кейинчалик электронларнинг делокализацияси ўсишига олиб келишини кўрсатди.

Шу билан бирга, электронлар делокализациясининг ўсиши эгриликка эга структураларни беқарорлашишига олиб келади. Бу шундай структураларнинг антиароматик табиати ва бундай молекулалардаги ҳар қандай делокализация атомлар орасидаги боғланиш энергиясининг пасайишига олиб келади. Шундай қилиб, Si_{20} и Si_{60} кремний фуллеренлари атомлар орасидаги боғланишлар ҳосил бўлишида қатнашмайдиган эркин р-электронларнинг

минимал миқдори ва π - электронларнинг делокализация даражасининг энг паст қиймати туфайли бошқа шакллар орасида энг барқарор ҳисобланади. Шунинг учун электронлар делокализациясининг камайиши кимёвий боғланиш энергиясининг ортишига олиб келади. Бундай типдаги нанонайчаларда электронларнинг юқори даражадаги делокализацияси ЮБМО ва ҚБМО орасидаги тирқишнинг торайишига олиб келади ва электрон ўтказувчанликни осонлаштиради. Шундай қилиб, $(n,0)$ типли



6-расм. Электроннинг боғланмаганлік ва делокализация даражасини кластерлар ўлчамига боғлиқлиги

нанонайчалар электр ўтказувчанлигининг металларга хослиги бундай структуралардаги π -электронларнинг юқори даражадаги делокализацияси билан яхши тушунтирилади. (n,n) типли нанонайчаларда атомлар икки типга ажратилади, улар атомлардаги зарядлари, делокализацияланиш кўрсаткичлари ва электронларнинг боғланмаслик даражалари

билан ўзаро фарқ қилади (7, 8-жадвал). Агар найчаларнинг барча ўлчамлари учун боғланмаган электронлар кўрсаткичи нисбатан доимий катталиқ бўлиб чиққан бўлса, атомларнинг иккита типи учун делокализацияланган электронлар кўрсаткичлари ўзаро жиддий фарқ қилувчи қийматларга эга ва найча диаметрлари катталашган сари бир-бирига яқинлашиб боради. (n,n) -нанонайчанинг кенглиги ортган сари делокализация кўрсаткичи $\xi_{\text{делок}}$ қийматлари ва электронлар боғланмаганлиги $\xi_{\text{б-маган}}$ қийматларининг

7-жадвал

Турли $(n,0)$ типдаги Si нанонайчалари учун Вайберг-Майер индекслари

НН тури	N	$N_{\text{боғ}}$	N_1	$\xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{б-маган}}$
(3,0)	4,00	3,86	3,05	0,81	0,14
(5,0)	4,00	3,97	3,51	0,46	0,03
(7,0)	4,00	4,00	3,66	0,34	0

номутаносиблиги силлиқлашади, бу валент σ -боғлар ва боғ ҳосил қилмаган р-орбиталлар орасидаги бурчак қийматининг тўғри чизикқа яқинлашиши билан боғланади. Делокализациядаги фарқларнинг силлиқлашиши ЮБМО ва ҚБМО орасидаги тирқишнинг бироз торайишига олиб келади.

Турли (n,n) типдаги Si нанонайчалари учун Вайберг-Майер индекслари

НН тури	N	N _{боғ}	N ₁	$\xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{б-маган}}$
(3,3)	4,06	3,90	3,40	0,50	0,16
	3,89	3,77	3,40	0,23	0,12
(5,5)	4,06	3,93	3,55	0,38	0,13
	3,89	3,87	3,56	0,31	0,02
(7,7)	4,04	3,89	3,50	0,39	0,15
	3,96	3,83	3,47	0,36	0,13

Кремний нанонайчалари учун олинган $\xi_{\text{делок}}$ ва $\xi_{\text{б-маган}}$ ларнинг қийматларини молекулалар ва углерод нанонайчалари учун стандарт ҳисобланган бензол молекуласи кўрсаткичлари билан солиштирамиз. Бензол молекуласи учун $\xi_{\text{делок}}=0,20$ ва $\xi_{\text{б-маган}}=0,04$, углероднинг (3,0) нанонайчаси учун $\xi_{\text{делок}}=0,60$ ва $\xi_{\text{б-маган}}=0,004$.

ХУЛОСА

1. Нанонайча турига боғлиқ равишда кремний нанонайчалари сирти турли структурага эга бўлиши топилган. Таркибида 100 тагача атом тутган кремний фуллеренлари қаторида Si₂₀ ва Si₆₀ кластерлари энг юқори боғ энергиясига эга эканлиги кўрсатилди.

2. Кичик диаметрли бир қаватли кремний нанонайчалар ва фуллеренсимон зарраларнинг барқарор эмаслиги ва амалиётда олиниши қийинлиги уларнинг қисман радикал характерга эга эканлиги билан изоҳланди.

3. Электрон делокализацияси ва боғланмаганлик меъёри сифатида киритилган умумлашган Вайберг-Майер индекси органик ва ноорганик бирикмалардаги кимёвий боғларни таҳлил қилиш учун тавсия қилинди.

4. Кремний нанонайчаларининг найча турига боғлиқ равишда турли шаклларда бўлиши, электронлар делокализациясини миқдорий жиҳатдан ифодалаш услуби, фуллеренсимон ва нанонайча кўринишидаги кремний нанозаррачаларининг антиароматик хусусиятга эга бўлиши Ўзбекистон Фанлар академияси Ядро физикаси институтида олинган кремний нанозаррачаларининг таркибий таҳлили ва уни модификациялаш жараёнида мавжуд четланишлар механизмини ўрганиш учун тавсия қилинди.

5. Кремнийнинг наноўлчамли заррачалари учун олинган боғлар узунлиги ва ҳосил бўлиш энергиялари, электронлар юқори делокализацияси оқибатида металл электр ўтказувчанлик пайдо бўлиши мумкинлиги “Фотон” акциядорлик жамиятида n-типдаги кремний асосида диффузион диодларнинг термик ва радиацион модификацияси пайтида хусусиятларининг оғишларини кузатиш ва прогноз қилиш жараёнига тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.К.01.03
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

УСМАНОВА САЙЁРА АДИЛОВНА

**КВАНТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО
И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО
ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2018.2.PhD/K120

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.ik-kimyo.nuuz.uz) и информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу (www.ziyonet.uz).

Научный руководитель: **Акбаров Хамдам Икрамович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты **Рузимуродов Олим Нарбекович,**
доктор химических наук

Садиқов Илхам Исмаилович
доктор технических наук

Ведущая организация: Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «30» 12 2020 г. в «14⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана по адресу: 100174, г.Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (99871) 227-12-24; факс: (99871) 246-02-24;
e-mail: nauka@nuu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрировано за № 125). Адрес: 100174, г.Ташкент, Университетская, 4. Тел.: (99871) 227-12-24; факс: (99824) 246-02-24.

Автореферат диссертации разослан «19» 12 2020 года.
(реестр протокола рассылки № 15 от 19.12.2020 года).




Х.Т. Шарипов
Председатель Научного совета
по присуждению учёных степеней
д.х.н., профессор


Д.А. Гафурова
Ученый секретарь Научного совета
по присуждению учёных степеней, д.х.н.


М.Г. Мухамедиев
Председатель научного семинара при Научном совете
по присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация к диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире ведутся интенсивные исследования по применению наночастиц кремния в создании наноэлектроники, в роли солнечных элементов, в водородной энергетике в качестве катализатора для получения водорода из воды и емкости для его хранения, в качестве анодных электродов в литий-ионных аккумуляторах, как кантилевер в атомных силовых микроскопах, цельных элементов в квантовых компьютерах и во многих других областях.

Ведущие мировые научные центры, из-за проблем экспериментального получения кремниевых наночастиц и фуллеренов, уделяют особое внимание компьютерному моделированию без проведения опытов их физических и химических свойств, включая пространственную конфигурацию, электронную и зонную структуру, проводимость и люминесценцию, адсорбционные и каталитические свойства.

В нашей стране компьютерное моделирование стало неотъемлемой частью развития всех отраслей современной науки. Компьютерные симуляции стали необходимым средством моделирования систем в области физики, астрономии, климатологии, химии, биологии, материаловедении, экономики, социальных наук и инженерных дисциплин. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан [Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы / Указ Президента Республики Узбекистан № ПФ-4947 от 7 февраля 2017 года] намечены важные задачи, направленные на реализацию «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках», и «сокращение энергоемкости и ресурсоемкости экономики, широкое внедрение в производство энергосберегающих технологий, расширение использования возобновляемых источников энергии, повышение производительности труда в отраслях экономики». В связи с этим, когда практическое применение кремниевых наноматериалов во всем мире сталкивается с трудностями, важно теоретические исследования их свойств и использование результатов в местной электронной промышленности и научных исследованиях.

Данное диссертационное исследование направлено на выполнение задач, поставленных в Указе Президента Республики Узбекистан от 2 марта 2020 года №ПФ-5953 «О Государственной программе в Год науки, просвещения и цифровой экономики» и Указе Президента Республики Узбекистан №ПФ-4947«Действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года, а также в Указе Президента Республики Узбекистан от 3 апреля 2019 года № ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению ее инвестиционной

привлекательности» и других нормативных правовых актах, связанных с данной деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII. «Химия, химическая технология и нано технология».

Степень изученности проблемы. Открытие углеродных нанотрубок и фуллеренов в 1991 году привело к интенсивным исследованиям поиска других неорганических нанотрубок и фуллеренов, в частности на основе кремния. Теоретические исследования Зифорта, Фагана, Занга, Дмитриева, Гуо, Бай показали возможные конфигурации и строение полых кремниевых наноструктур. Однако, экспериментальное подтверждение существования таких наноструктур было сделано значительно позже, так как подобные кремниевые нанобразования гиперактивны и очень нестабильны по причине трудности образования в них π -связи и наличия несвязанных электронов. Тем не менее, кремниевые нанотрубки диаметром более чем 50 нм впервые были получены в 2002 году. В 2005 году получены нанотрубки кремния диаметром в 2 нм. Кремниевые нанотрубки с плоской поверхностью впервые получены в 2009 году.

Кремниевые фуллерены были исследованы учеными Кумар, Гао, Галашев и другими. Аналогично кремниевым нанотрубкам, Si фуллерены обладают высокой поверхностной активностью и эти объекты также трудно синтезировать в чистом виде. В литературе приводятся примеры получения и теоретического исследования подобных структур, представляющих собой либо заполненные атомами кремния или других элементов, либо помещенными эндоэдрально в них металлами переходных периодов.

Несмотря на огромное количество теоретических исследований структуры нанотрубок и фуллереноподобных частиц кремния, единой картины до сих пор не достигнуто. Также неоднозначны результаты работ по изучению электронной и зонной структуры этих объектов. Квантовохимические расчеты без учета релятивистских эффектов показывают металлический характер электропроводимости нанотрубок, тогда как вычисления с учетом релятивистских эффектов указывают на узкозонную полупроводниковую природу. Кроме того, в литературе отсутствуют данные, связанные с механизмом делокализации электронов химических связей и их связи со свойствами нанотрубок кремния.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного учреждения. Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментального проекта ОТ-Ф7-54 плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана по теме «Исследование физико-химических закономерностей и механизмов формирования наноструктурных пористых и полимер-кремнеземных гибридных нанокomпозиционных материалов».

Целью диссертационной работы является определение структуры, стабильных состояний и электронного строения кремниевых нанотрубок и фуллереноподобных частиц, а также факторов, влияющих на делокализацию электронов, путем компьютерного моделирования.

Задачи исследования:

компьютерное моделирование пространственной структуры и строения поверхности нанотрубок и фуллереноподобных частиц кремния;

исследование электронной структуры на поверхности кремниевых наночастиц;

определение влияния размера, формы, типа и структуры нанотрубок на стабильность конфигураций и электронную структуру;

определение природы делокализации электронов на поверхности наночастиц кремния;

Объект исследований являются нанотрубки и фуллереноподобные наночастицы кремния различного размера, формы, типа и структуры.

Предмет исследований является геометрические характеристики пространственного строения наночастиц, распределение электронной структуры и характер делокализации электронов в наночастицах кремния в зависимости от их типа.

Методы исследований. Компьютерное моделирование и исследование структурных и энергетических свойств нанотрубок осуществлялось методом функционала плотности в приближении обобщенной градиентной аппроксимации с использованием обменно-корреляционного потенциала Becke-Perdew.

Для вычисления натуральных и оптимизированных по свойствам локализованных орбиталей было использована компьютерная программа JANPA.

Научная новизна полученных результатов:

впервые рассчитаны длины межатомных связей, валентные и торсионные углы, энергии разрыва связей нанотрубок и фуллереноподобных частиц кремния с использованием обменно-корреляционного потенциала Becke-Perdew на основе валентного двойного дзета базиса с поляризационными функциями в рамках метода функционала локальной плотности;

впервые обнаружена зависимость структуры поверхности кремниевых нанотрубок от типа трубки путем компьютерного моделирования: (n,0) -тип нанотрубки имеет гладкую поверхность, (n,n) -тип шероховатую структуру;

создана новая методика определения степени делокализации электронов путем введения обобщенного индекса Вайберга-Майера, который корректно отражает свойства химических связей и стандартным образом вычисляется всеми квантовохимическими программными пакетами;

впервые доказано наличие антиароматических свойств у фуллереноподобных и нанотрубчатых структур кремния, вызванное дестабилизацией структур при делокализации π -электронов;

впервые выявлено наибольшая стабильность кремниевых фуллеренов Si_{20} и Si_{60} в ряду различных кремниевых фуллеренов.

Практические результаты исследований заключаются в следующем:

получены количественные значения делокализации электронов и количества несвязанных электронов в кремниевых нанотрубках и фуллереновых частицах;

формы кремниевых наночастиц, метод количественного выражения делокализации электронов, антиароматические свойства кремниевых наночастиц использованы для структурного анализа кремниевых наночастиц;

создана программа для предотвращения отклонений в процессе тепловой и радиационной модификации диффузионных диодов на основе кремния n-типа в акционерном объединении «Фотон» на основе результатов рассчитанных длин связей и энергии когезии, вероятности металлической электропроводности, образования кремниевых фуллеренов.

Достоверность результатов исследования обоснованы применением современных методов квантовохимических расчетов, уравнений квантовой механики, а также соответствием результатов расчетов к приведенным в литературе и применения независимых методов физическим принципам.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования состоит в том, что они дополняют наши знания новыми данными по геометрической конфигурации, строения поверхности, стабильным состояниям, электронной структуре, имеют важное значение в понимании природы делокализации электронов в различных видах наночастиц кремния, необходимого для выяснения механизма процессов электропроводности нанотрубок, люменесценции в видимом и ультрафиолетовом диапазоне, каталитической активности; способствуют развитию представлений о роли различных факторов на этот процесс, что очень важно для создания материалов с управляемыми свойствами.

Практическая значимость результатов исследования состоит в важности длины связей, энергий когезии нанотрубок и фуллереноподобных наночастиц кремния, случаи образования кремниевых фуллеренов, необходимых для мониторинга процесса термической и радиационной модификации кристаллических и аморфных кремниевых материалов, свойство различной электропроводности кремниевых нанотрубок, используемый для создания наноразмерных интегральных схем в будущем, способ количественного выражения делокализации электронов и расчета антиароматических свойств, который является важным для описания свойств органических и неорганических молекул.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов, полученных квантовохимическими исследованиями пространственной и электронной структуры наночастиц кремния:

разработанный способ использован для анализа структуры и свойств полученных наночастиц кремния в Институте ядерной физики в проекте ФА-Атех-2018-176 «Разработка радиационно-технологического способа легирования кремниевых монокристаллических пленок примесью серы» (справка Академии наук РУз № 2/1255-2706 от 2 декабря 2020 года). В результате, это позволило предотвратить дополнительные процессы;

в НПО «Фотон» использованы в процессе контроля и прогнозирования возможных отклонений свойств при термическом и радиационном модифицировании диодов, ограничителей тока и напряжения, стабилитронов гибридных микросхем на основе кремния n-типа проводимости (справка ассоциации «UZELTEXSANOAT» № 04-1/2234 от 30 ноября 2020 года и НПО «Фотон» № 485 от 27 ноября 2020 года). В результате, это позволило предотвратить отклонения от нормы свойств исходных элементов процесса.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 12, в том числе 3 международных и 9 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 16 научных трудов, из них 4 научные статьи в научных журналах, в том числе 3 в Республиканском и 1 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объём диссертации составляет 108 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и важность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость работы. Перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе под названием **“Обзор исследований нанотрубок и фуллереноподобных частиц кремния”** приведен обзор литературных данных по таким видам наночастиц кремния, как нанотрубки и фуллереноподобные частицы, их определению, уникальным свойствам. Обнаружено, что результаты разных авторов отличаются друг от друга, и на сегодняшний день нет полного представления о структуре поверхности Si-НТ. Наиболее вероятно, что основная причина нестабильности кремниевых нанотрубок и сложность ее синтеза заключаются в природе структуры поверхности и существовании на поверхности несвязанных и радикальных

электронов. Несмотря на большое количество исследований, характер делокализации электронов на поверхности фуллереновой сферы и вопрос об ароматичности π -связей остаются открытыми по сей день.

Во второй главе с названием **“Квантовохимические методы исследования нанотрубок и фуллеренов”** приводится описание методов исследования пространственной и электронной структуры наночастиц кремния путем компьютерного моделирования и проведен анализ способов изучения делокализации электронов количественными методами квантовой химии. Для моделирования структуры и свойств кремниевых наночастиц нами использован ограниченный метод Кона-Шэма с обменным Becke 88 и корреляционным Perdew 86 потенциалом на основе валентного двойного дзета-базиса с функциями поляризации группы Карлсруэ, реализованными в пакете квантовохимических расчетов ORCA 4.0. Показано, что обменно-корреляционный потенциал BP88 в рассматриваемых объектах не уступает по точности потенциалу B3LYP и в то же время требует значительно меньше вычислительных ресурсов. Конструирование кремниевых нанотрубок длиной в шесть периодических ячеек было выполнено с использованием онлайн-конструктора нанотрубок веб-сайта Мичиганского государственного университета и программного обеспечения Avogadro. Оптимизация геометрии была проведена для длин межатомных связей, валентных углов и двугранных углов с сохранением симметрии трубки.

Для определения степени делокализации электронов впервые был предложен обобщенный индекс Вайберга-Майера (VM). Индекс VM был вычислен с использованием программы JANPA на базе набора натуральных и оптимизированных по свойствам локализованных орбиталей.

В третьей главе, названном **“Пространственная структура наночастиц кремния”**, нами рассмотрены структуры Si NT, как традиционные нанотрубки с гладкой поверхностью, как в углеродных нанотрубках, так и другие формы поверхности нанотрубок кремния.

Несмотря на то, что большинство авторов достигли результатов, показывающих сморщенный характер поверхности Si NT, четкое заключение о структуре поверхности еще не было достигнуто, по крайней мере, по той причине, что исследования дали различные структуры поверхности.

Нами были исследованы искаженные нанотрубчатые частицы, такие как пилообразная трубка, зубчатая конфигурация, сморщенная форма, рассмотренные другими авторами и слегка шероховатая поверхность наряду с гладкой поверхностью (рис.1a). Специальной компьютерной программой, разработанной автором на языке FORTRAN 90, попеременно перемещая атомы к центру круга или от него, были построены следующие формы:

- (1) пилообразная (рис.1b): путем смещения атомов каждого слоя;
- (2) зубчатая (рис.1c): путем смещения каждого атома каждого слоя;
- (3) сморщенная (рис.1d): путем смещения атомов каждого слоя и изменения направления смещения на обратное через один слой; и наконец

(4) слегка шероховатая поверхность (рис. 1e): состоящая из чередующихся слоев с фиксированными атомами и слоев с попеременно смещающимися атомами к центру кольца и от него, путем изменения направления смещения в слоях через один изменяющийся слой.

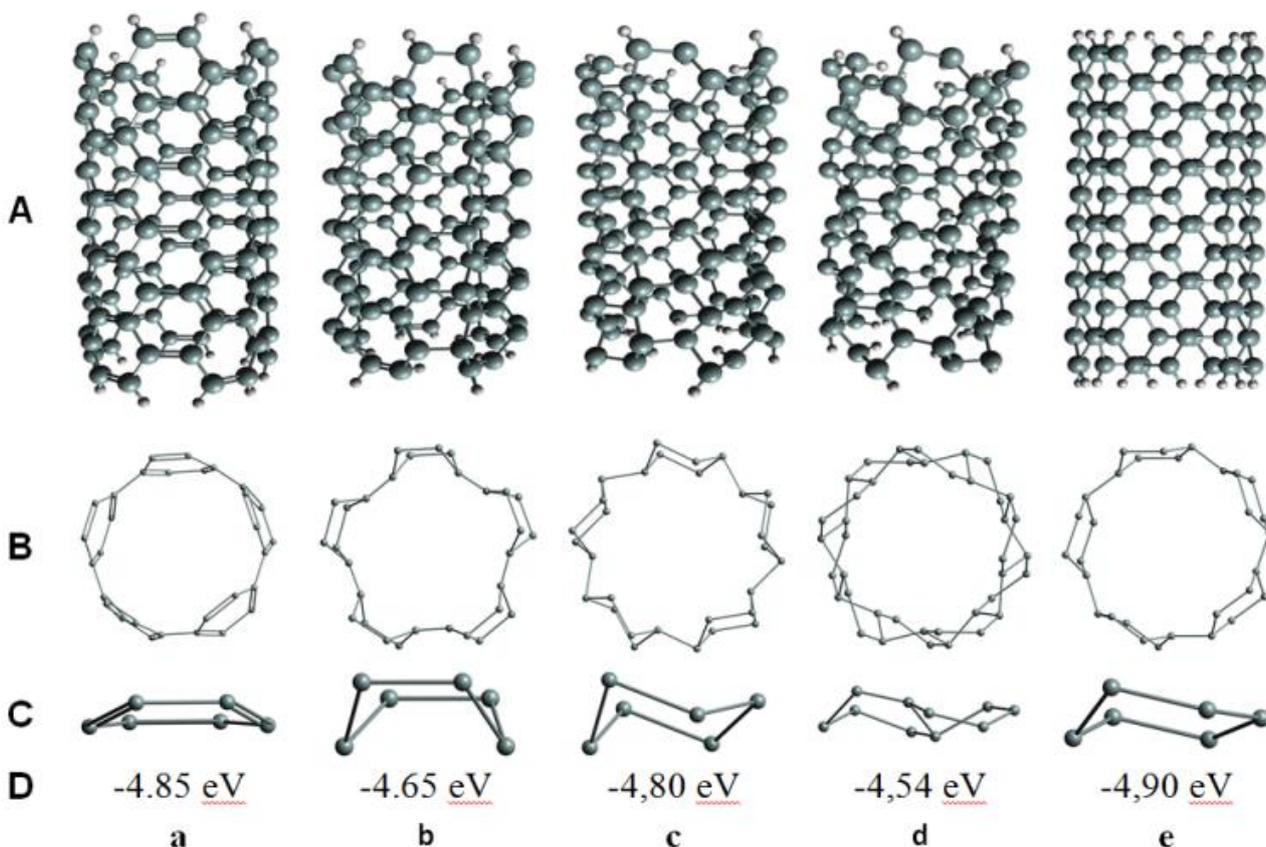


Рис.1. Структура кресловидной (5,5) Si NT: **A.** Фронтальный вид; **B.** Вид разреза элементарного кольца; **C.** Гексагональная ячейка; **D.** Энергия когезии (эВ/атом); **a.** Гладкая трубка, аналогичная УНТ; **b.** Пилообразная трубка, **c.** Зубчатая конфигурация; **d.** Сморщенная форма; **e.** Слегка шероховатая форма.

Согласно результатам расчетов, слегка шероховатая форма (рис.1d) и гладкостенная нанотрубка (рис.1a) являются наиболее энергетически выгодными формами для Si NT типа (5,5).

Далее, гладкостенные и слегка шероховатые формы поверхности были исследованы в нанотрубках различного типа и диаметра. Были рассмотрены «зигзагообразный» (n, 0) тип Si NT с размерами (3,0), (5,0), (7,0), (9,0), тип «кресло» (n, n) Si NT с размерами (3,3), (5,5), (7,7), (9,9). Результаты показали (Табл. 1, 2), что для (n, n) -Si NT, слегка шероховатая форма является более предпочтительной, чем гладкостенная NT, тогда как CNT-подобная гладкостенная форма является более стабильной в случае (n 0) - Si NT. Эти результаты, вероятно, помогут выяснить причину, по которой зигзагообразный тип Si NT имеет металлическую проводимость, а тип кресла имеет полупроводниковую природу.

Стабильность гладкой конфигурации для (n, 0) Si NT и слегка шероховатой поверхности для (n, n) -типа можно объяснить, анализируя расположение неспаренных негибризованных p-орбиталей атомов кремния, которые перпендикулярны плоскости связей с другими атомами. Атомные p-орбитали трубки типа (n, 0) образуют π -связи вдоль трубки, в то время как эти орбитали в (n, n) типе имеют π -связи, которые расположены поперек направлению трубки.

Таблица 1.

Энергия когезии (E), диаметр трубки (D), Длина связи (d), валентные и диэдральные углы для гладкостенной (n, 0) Si NT.

Тип NT	E, эВ/атом	D, Å	d, Å	Валентные углы, град	Диэдральные углы, град
(3,0)	-4,65	2,73	2,30 2,38	91	54
(5,0)	-4,84	6,58	2,29 2,32	110	36
(7,0)	-4,90	8,95	2,29 2,30	115	49
(9,0)	-4,93	11,47	2,29 2,30	117	39

В преобладающей гладкостенной форме NT (n, 0) Si длины связей сохраняют постоянное значение 2,30 Å (табл. 1), что хорошо согласуется с экспериментальным значением 2,2 Å и теоретическим, т.е. 2,2 - 2,4 Å. Однако, шестиугольники имеют два значения углов связи, одно из которых равно 120° вдоль трубки, другая перпендикулярно ей, принимает значения от 110° до 120°. Стремление двугранных углов к нулевому значению приводит к плоской поверхности.

Таблица 2.

Энергия когезии на атом (E), диаметр трубки (D), Длина связи (d), валентные и диэдральные углы для гладкостенной (n, n) Si NT.

Тип NT	E, эВ/атом	D, Å	d, Å	Валентные углы, град	Диэдральные углы, град
(3,3)	-4,84	6.63	2,29 2,34	122 113	59,6
(5,5)	-4,90	10.68	2,30	120 115	36,9
(7,7)	-4,90	15,67	2,31	120 116	24,2
(9,9)	-4,90	21.62	2,33	120 117	22,6

Увеличение диаметра трубки в случае шероховатой (n, n) Si NT приводит к удлинению длины межатомной связи до 2,32 Å (табл. 2). При этом, валентные и двугранные углы связей сужаются.

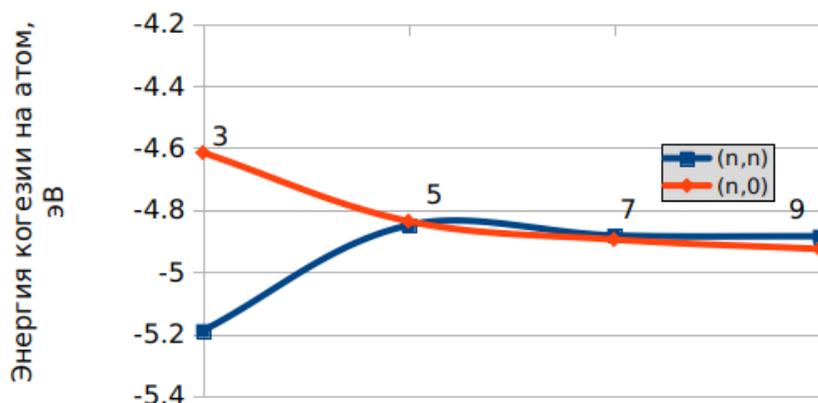


Рис.2. График зависимости энергии когезии нанотрубок (n,n) и (n,0) типов от диаметра трубки.

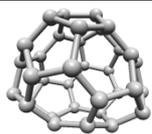
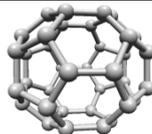
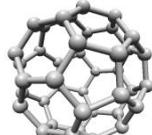
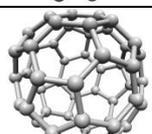
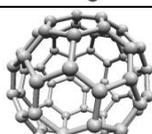
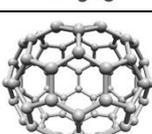
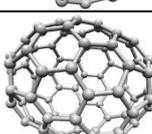
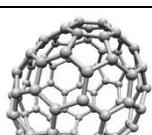
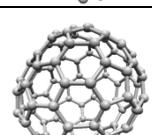
Увеличение диаметра обоих типов Si NT, как показано на рисунке 2, приводит к повышению энергии связи и асимптотическому стремлению к одному общему значению.

В таблице 3 приведены формы и энергии связей, рассматриваемых 16 кластеров кремния фуллеренового типа из библиотеки Йошида, состоящих от 20 до 100 атомов. Для определения степени делокализации электронов был использован индекс Вайберга-Майера, вычисленный программой JANPA на базе набора натуральных и оптимизированных по свойствам локализованных орбиталей.

Таблица 3.

Энергии связей на атом и формы кремниевых фуллеренов.

№	Кол-во атомов	Форма	$E_{св}$, эВ/атом	№	Кол-во атомов	Форма	$E_{св}$, эВ/атом
1	20		4,91	2	24		4,88
3	26		4,75	4	28		4,74
5	30		4,77	6	32		4,78

7	34		4,80	8	36		4,83
9	38		4,81	10	40		4,83
11	50		4,89	12	60		4,93
13	70		4,91	14	80		4,83
15	90		4,86	16	100		4,88

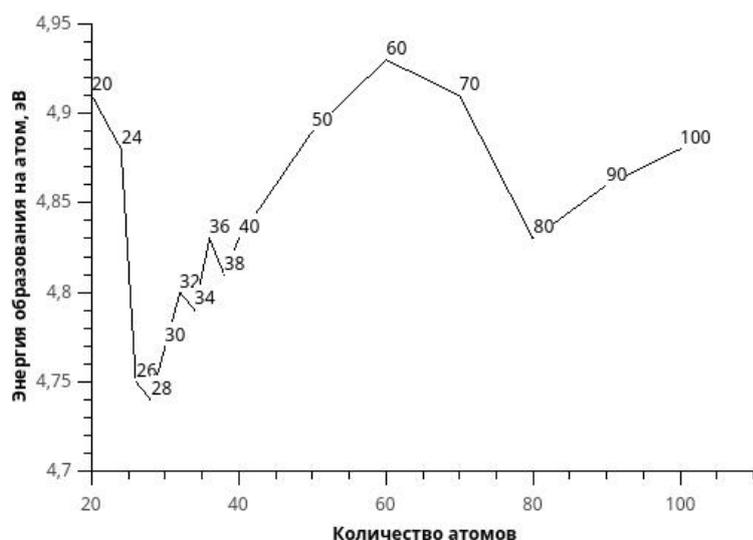


Рис.3. Диаграмма зависимости энергии образования кремниевых фуллеренов от размера

Полученные результаты для кремниевых фуллеренов (рис.3) показывают, что самые высокие энергии связей между атомами проявляют Si_{20} и Si_{60} . В четвертой главе по теме “Электронная структура и делокализация электронов в нанокремнии” приводятся электронная структура и результаты исследования делокализации нанотрубок и фуллеренов кремния. Очевидно, что свойства

нанотрубок в основном определяются свойствами поверхности частицы, а они, в свою очередь, обусловлены свойствами электронной подсистемы поверхностных атомов. И поскольку каждый атом кремния имеет по три σ -связи, четвертый валентный электрон остается негибридизованным и в дальнейшем может либо участвовать в образовании π -связи с другими атомами, либо оставаться несвязанным в виде «оборванной связи» на поверхности.

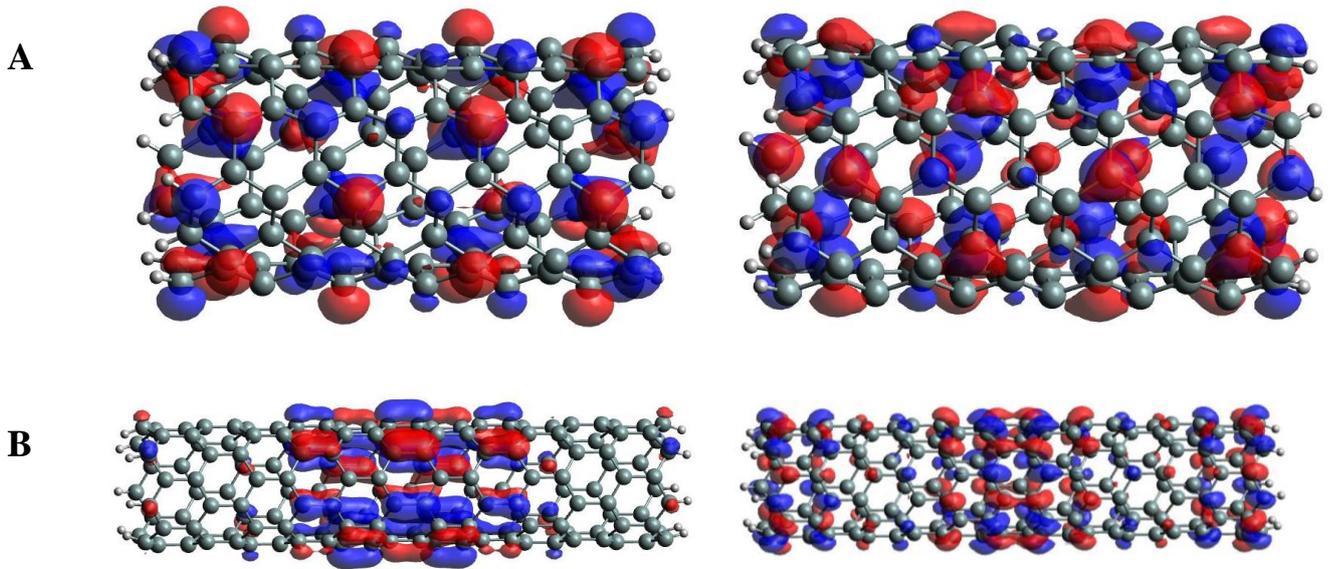


Рис.4. Распределение электронной плотности на ВЗМО (слева) и НСМО (справа) а) шероховатого (5,5)-и б) плоскостенного (9,0)- Si НТ.

В данном параграфе рассмотрены результаты расчетов электронной структуры шероховатого и гладкого нанотрубок (5,5), имеющих наибольшие энергии связи.

В нанотрубках с гладкими стенками образуются π -связи, на ВЗМО дают вклад в основном атомы посередине трубки из-за наличия неоднородности на концах трубки (Рис.4). Сморщенная нанотрубка уже не имеет π -связей и р-электронные орбитали, которые не участвуют в образовании σ -связи с соседними атомами остаются негибридованными и перпендикулярными к плоскости стенки трубки. Энергетическая щель между высшей занятой и

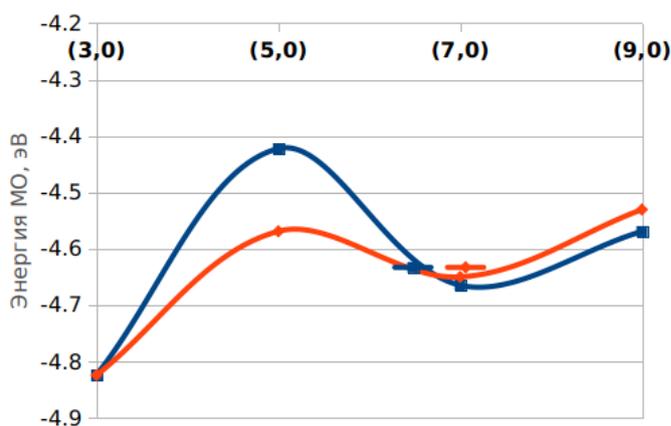


Рис.5. Зависимость щели между ВЗМО и НСМО от диаметра нанотрубки типа (n,0).

низшей свободной МО в нанотрубках типа (n,0) равна нулю в трубках малого диаметра (рис.5), а затем растет до размера трубки (5,0) и после достижения максимума своего значения уменьшается обратно до нулевого значения. В нанотрубках большего диаметра эти уровни смешиваются и даже ВЗМО находится ниже чем НСМО, что указывает на металлический тип проводимости.

Такая тенденция имеет место только для трубок типа (n,0). (n,n)-нанотрубки обладают нулевым энергетическим зазором между уровнями и возможно будут проявлять металлическую электропроводимость.

Наши расчеты показывают, что разность энергий между ВЗМО и НСМО растет с увеличением диаметра нанотрубки (n, n)-типа (табл. 4). Значения энергии НСМО не зависят от размера трубки, но значение ВЗМО уменьшается с расширением диаметра трубки, что однозначно связано с уменьшением углового напряжения ковалентных связей между атомами по периметру трубки. Это, в свою очередь, приводит к расширению щели между занятыми и свободными молекулярными орбиталями. Противоположная картина возникает при изучении Si NT (n, 0) –типа (табл. 5).

Близкие значения ширины запрещенной зоны между ВЗМО-НСМО были получены нанотрубки кремния с квадратными ячейками, где атомы кремния четырехкоординированы. В литературе приводятся значения для фотоактивности Si NT, эмиссионный пик которого приходится на 450 нм, что соответствует 2,75 эВ, которая может быть как значением прямого, так и непрямого перехода.

Стабильность гладкой конфигурации для (n,0) Si NT и слегка шероховатой поверхности для нанотрубок (n,n)-типа, описанного в главе 3, можно объяснить, анализируя расположение неспаренных негибридизованных р-орбиталей атомов кремния, которые перпендикулярны плоскости связей с другими атомами. Атомные р-орбитали трубки типа (n, 0) образуют π -связи вдоль трубки, в то время как эти орбитали в (n, n) типе имеют π -связи, которые расположены поперек направлению трубки.

Для определения степени делокализации электронов был использован индекс Вайберга-Майера. Индексы Вайберга-Майера корректно отражают свойства химических связей и стандартным образом вычисляется всеми квантовохимическими программными пакетами.

Таблица 4.

Энергии ВЗМО и НСМО для (n,n) Si NT.

Шероховатые нанотрубки	E _{ВЗМО} , эВ	E _{НСМО} , эВ	Размер щели ВЗМО-НСМО, эВ	
			Наши результаты	Данные лит.
(3,3)	-4,9311	-4,2017	0,7294	0,0
(5,5)	-4,7328	-4,2019	0,5309	2,938*
(7,7)	-4,6336	-4,2969	0,3367	3,238

Индекс ВМ был вычислен нами с использованием программы JANPA на базе набора натуральных и оптимизированных по свойствам локализованных орбиталей. Углеродные фуллерены образуют почти совершенные

Таблица 5.

Энергии ВЗМО и НСМО для (n,0) Si NT.

Гладкие нанотрубки	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{НСМО}}, \text{эВ}$	Размер щели ВЗМО-НСМО, эВ	
			Наши результаты	Данные лит.
(3,0)	-4,8243	-4,8237	0,0006	0,22 0,0
(5,0)	-4,5691	-4,4225	0,15	0,0
(7,0)	-4,6501	-4,6647	-0,0146	3,526*
(9,0)	-4,5305	-4,5693	-0,388	1,455

π -связи с индексом ВМ равным ~ 1.30 , аналогичным значениям ВМ для молекулы бензола. Индекс несвязанных электронов $\xi_{\text{несв}}$ составляет для C_n фуллеренов 0,01 и это значение является разностью эффективного заряда атома и суммы всех индексов ВМ данного атома. В случае фуллереноподобных кластеров кремния, $\xi_{\text{несв}}$ составляет от 0,03 для Si_{60} до 0,16 для Si_{24} , что указывает на частичное образование π -связи и является значением доли несвязанного состояния валентных негибридизованных р-орбиталей кремния, что придает кластеру радикальный характер.

Таблица 6.

Индексы Вайберга-Майера для различных полых кластеров Si.

N	$N_{\text{св}}$	N_1	$E_{\text{несв}}$	$E_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{несв}}$
20	77,00	64,69	3,00	12,31	0,72	0,15
24	92,13	75,81	3,87	16,31	0,81	0,16
32	125,25	108,51	2,75	16,74	0,57	0,09
40	157,63	139,17	2,37	18,45	0,49	0,06
50	197,78	176,37	2,22	21,41	0,45	0,04
60	238,17	215,69	1,83	22,47	0,39	0,03
70	275,34	244,79	4,66	30,55	0,47	0,07

В таблице 6 приведены индексы Вайберга-Майера принятые для выражения несвязанных и делокализованных электронов для фуллереноподобных кластеров кремния. Здесь, N - количество негибридизованных р-электронов, а также количество атомов кластера; $N_{\text{св}}$ - сумма индексов Вайберга-Майера атомов со всеми другими атомами и выражает степень участия электронов его внешней оболочки в образовании связей; N_1 - сумма индексов Вайберга-Майера атомов с соседними атомами, связанными σ -связью; $E_{\text{несв}}$ - сумма индексов Вайберга-Майера несвязанных негибридизованных валентных р-электронов, равная разности $(N - N_{\text{св}})$; $E_{\text{делок}}$ - сумма индексов Вайберга-Майера, являющийся показателем степени делокализации электрона и вычисляемый путем вычета $(N_{\text{св}} - N_1)$; $\xi_{\text{делок}}$ - индекс Вайберга-Майера делокализации, приходящийся на каждый π -

электрон; $\xi_{\text{несв}}$ - индекс Вайберга-Майера несвязанных электронов на каждый негибридизованный валентный p-электрон.

Из рис.6 видно, что с ростом размера кластера, степень делокализации и несвязанности электронов валентных оболочек уменьшаются до тех пор, пока размер не достигнет 60 атомов, затем снова плавно растет. Данная тенденция нарушается фуллереном Si_{24} . Уменьшение степени делокализации π -электронов с ростом размера кластера показывает, что в кремниевых сферических системах, в отличие от углеродных, кривизна структуры ведет к повышению перекрывания p-орбиталей и последующему увеличению делокализации электронов. Однако рост делокализации электронов ведет к дестабилизации структур с ненулевой кривизной. В этом проявляется антиароматичность подобных структур и любая делокализация в таких молекулах ведет к понижению энергии связей между атомами. Таким образом, кремниевые фуллерены Si_{20} и Si_{60} являются наиболее стабильными среди других форм из-за минимального количества свободных p-электронов, не участвующих в образовании связей между атомами и наименьшего значения степени делокализации π -электронов.

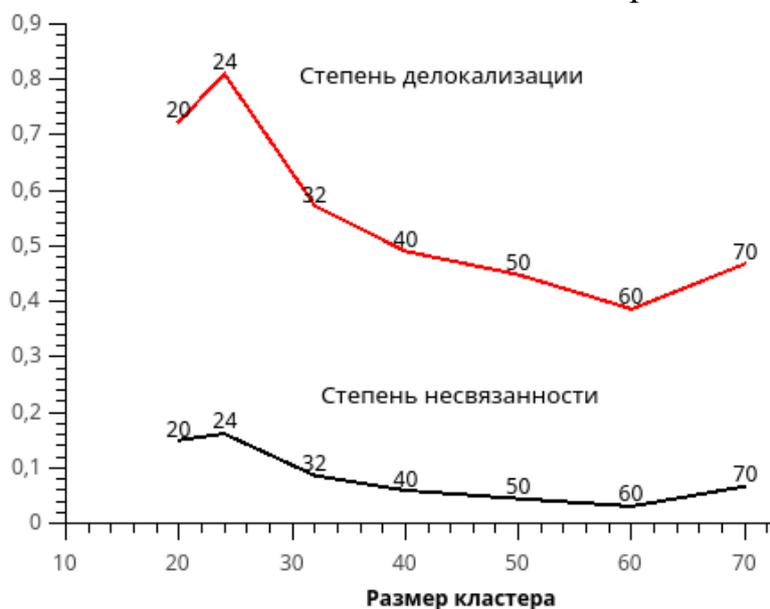


Рис.6. Диаграмма зависимости степени делокализации и несвязанности электрона от размера кластера

В $(n,0)$ нанотрубках показатель несвязанных электронов для трубки малого диаметра составляет 0,14 и он уменьшается до нуля с увеличением ширины трубки (табл. 7). Наблюдается также уменьшение показателя делокализованных электронов. Следует заметить, что значение энергии когезии атомов в $(3,0)$ -нанотрубке показателя несвязанных резко отличается от

энергии для последующих скорее из-за высокого значения электронов. В $(5,0)$ и $(7,0)$ значение $\xi_{\text{несв}} \approx 0$, не образующих химические связи электронов почти нет, следовательно, энергия связи между атомами растет. Однако, следует учесть, что энергия когезии состоит из вкладов энергии ковалентных σ -связей, энергии углового напряжения ковалентных связей, основной энергии, и наконец, энергии π -связей и их делокализации, а также вклада кулоновской корреляции свободных, несвязанных валентных электронов. Поэтому уменьшение делокализации электронов приводит к снижению значения энергии химической связи. Высокая делокализация электронов в

нанотрубках такого типа приводит сужению щели между ВЗМО и НСМО и облегчает электронную проводимость. Таким образом, металлический характер электропроводимости нанотрубок (n,0) типа хорошо объясняется высокой степенью делокализации π -электронов в таких структурах.

Таблица 7.

Индексы Вайберга-Майера для различных Si нанотрубок (n,0) типа

Тип НТ	N	N _{св}	N ₁	$\xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{несв}}$
(3,0)	4,00	3,86	3,05	0,81	0,14
(5,0)	4,00	3,97	3,51	0,46	0,03
(7,0)	4,00	4,00	3,66	0,34	0

В нанотрубках (n,n) типа атомы подразделяются на два типа, отличающиеся друг от друга зарядом на атомах, показателями делокализации и несвязанности электронов (табл. 8). Если показатель несвязанных электронов оказывается относительно постоянной величиной для всех размеров трубок, то, показатель делокализованных электронов для двух типов атомов имеют сильно контрастные значения и они сближаются друг к другу с ростом диаметра трубки. По мере увеличения ширины (n,n)-нанотрубки, разброс значений в показателе делокализации $\xi_{\text{делок}}$ и несвязанности электронов $\xi_{\text{несв}}$ сглаживается, что связано с приближением значения угла между валентными σ -связями и несвязанной p-орбиталью к прямому. Сглаживание разности в делокализации приводит к небольшому сужению щели между ВЗМО и НСМО.

Таблица 8.

Индексы Вайберга-Майера для различных Si нанотрубок (n,n) типа

Тип НТ	N	N _{св}	N ₁	$\xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{несв}}$
(3,3)	4,06	3,90	3,40	0,50	0,16
	3,89	3,77	3,40	0,23	0,12
(5,5)	4,06	3,93	3,55	0,38	0,13
	3,89	3,87	3,56	0,31	0,02
(7,7)	4,04	3,89	3,50	0,39	0,15
	3,96	3,83	3,47	0,36	0,13

Сравним значения $\xi_{\text{делок}}$ и $\xi_{\text{несв}}$ полученные для кремниевых нанотрубок с показателями для молекулы бензола, являющегося стандартом делокализации в молекулах, и углеродных нанотрубок. Для молекулы бензола $\xi_{\text{делок}} = 0,20$ и $\xi_{\text{несв}} = 0,04$, для углеродной (3,0) нанотрубки $\xi_{\text{делок}} = 0,60$ и $\xi_{\text{несв}} = 0,004$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Было найдено, что поверхность кремниевых нанотрубок имеет различную структуру в зависимости от типа наночастиц. Показано, что в ряду кремниевых фуллеренов, содержащих до 100 атомов, наибольшей энергией связи обладают кластеры Si_{20} и Si_{60} .

2. Неустойчивость однослойных нанотрубок малого диаметра и фуллереноподобных частиц кремния и сложность их получения на практике объяснено их частично радикальной природой.

3. Обобщенный индекс Вайберга-Майера, введенный в качестве критерия делокализации и несвязанности электрона, был рекомендован для анализа химических связей в органических и неорганических соединениях.

4. Существование наночастиц кремния в различных формах в зависимости от типа трубки, метод количественного выражения делокализации электронов, антиароматических свойства фуллеренов и нанотрубок кремния было рекомендовано к использованию в Институте ядерной физики Академии наук Узбекистана в структурном анализе и изучении механизма отклонений в процессе модификации кремниевых наноматериалов.

5. Длины и энергии связей, полученные для наноразмерных частиц кремния, возможность металлической проводимости из-за высокой делокализации электронов были рекомендованы в процессе мониторинга и прогнозирования отклонений свойств при термической и радиационной модификации диффузионных диодов на основе кремния n-типа в акционерном обществе «Фотон».

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

USMANOVA SAYYORA

**Quantum chemical investigation of
spatial and electronic properties of silicon nanoparticles**

02.00.04 – Physical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR
OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent-2020

The title of the doctoral of philosophy (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2018.2.PhD/K120

The dissertation has been carried out at the National university of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is available on the website at ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:

Akbarov Hamdam

Doctor of Chemical Sciences, Prof.

Official opponents:

Ruzimurodov Olim

Doctor of Chemical Sciences

Sadikov Ilkham

Doctor of Technical Sciences

Leading organization:

Samarkand State university

The defense of the dissertation will take place on « 30 » 12 2020 in « 1400 » at the meeting of Scientific council DSc 03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universite street, 4. Phone: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 125 (Address: 100174, Universitetical street, 4. Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 19 » 12 2020 year Protocol at the register № 15 dated « 19 » 12 2020 year



X. Sharipov
Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

D. Gafurova
Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

M. Muxamediev
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the dissertation is to determine the spatial and electronic structure, stable configurations of silicon nanotubes and fullerene-like particles, as well as factors effecting the delocalization of electrons, by means of computer simulation.

The object of the research work are nanotubes and fullerene-like silicon nanoparticles of various sizes, shapes, types, and structures.

The scientific novelty of the research is: for the first time, interatomic bond lengths, bond and torsion angles, cohesion energies, charges on atoms of nanotubes and fullerene-like silicon particles were computed by using the Becke-Perdew exchange-correlation potential on the valence double zeta basis with polarization functions within the density functional method;

the dependence of the surface structure of silicon nanotubes on the type of tubes has been revealed for the first time by means of computer simulation: the (n, 0) -type of the nanotube has a smooth surface, (n, n) -type has a rough structure;

the new method is created for determining the degree of electron delocalization by introducing a generalized Wiberg-Mayer index, which correctly describes the properties of chemical bonds and is calculated in a standard way by all quantum chemical software packages;

the antiaromatic property of fullerene-like and nanotubular silicon particles, caused by the destabilization of the structure during π -electron's delocalization, has been proved;

the most stability of the silicon fullerenes Si₂₀ and Si₆₀ has been found for the first time in series of different silicon fullerenes.

Implementation of research results. The implementation of the obtained results in the frame of research project at the Institute of Nuclear Physics within the framework of research project No. FA-Atech-2018-176 "Development of a radiation-technological method for doping silicon monocrystalline films with sulfur impurity" (2017-2020) has been provided for analysing properties and structure of the obtained nanoparticles (Letter from the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan No.2/1255-2706 by December 02, 2020). Additional processes were prevented as a result.

The obtained results have been implemented in the process of monitoring and predicting deviations in the properties of n-type silicon-based diffusion diodes, current and voltage limiters, stabilitrons based on hybrid chips with n-type conductivity during thermal and radiation modification at the "Foton" Joint-Stock company ("UzEltehsanoat" Association letter by 2020 November 30 № 04-1/2234 and JSC «Foton» letter by 2020 November 27 № 485). As a result, it allowed to prevent side effects during processes of the modification.

The structure and scope of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 108 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ List of published works

I БЎЛИМ (I ЧАСТЬ; I PART)

1. Усманова С.А., Акбаров Х.И., Мухтаров А.П., Исакулова М. Сравнительное исследование энергии образования углеродных нанотрубок квантохимическими методами // ЎзМУ хабарлари 2014. № 3/2 297-301 б.

2. Усманова С.А., Мухтаров А.П., Акбаров Х.И. Антиароматические свойства кремниевых фуллеренов. // “Universum: химия и биология” электрон. науч. журн. 2020. №9 с.75-79

3. Усманова С.А., Мухтаров А.П., Галкина О.А., Акбаров Х.И. Квантохимическое моделирование структуры поверхности кремниевых нанотрубок. // Фан ва технологиялар тараққийети. 2020, №6 с.48-57.

4. Усманова С.А., Мухтаров А.П., Акбаров Х.И. Ab initio modeling silicon nanotubes surface structure. // Вестник СамГУ 2020, №5 (123), с.52-58

II БЎЛИМ (II ЧАСТЬ; II PART)

5. Галкина О.А., Усманова С.А., Мухтаров А.П., Акбаров Х.И. Разработка пакета компьютерных программ по расчету пространственной структуры атомно-молекулярных систем // Респ. илм-амалий анжумани «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари», Тошкент-2018 11 май. 33 бет

6. Галкина О.А., Мухтаров А.П., Усманова С.А., Акбаров Х.И. Разработка компьютерной программы по молекулярной динамике атомно-молекулярных систем // Республика илмий-техникавий конференциясини мақолалар тўплами “Целлюлоза ва унинг хосилаларини кимёси ва технологиясини долзарб муаммолари”. Тошкент-2018, 15-17 май. 248-249 бетлар.

7. Галкина О.А., Наврузов Ф., Усманова С.А., Мухтаров А.П., Акбаров Х.И. Компьютерное моделирование миграции примесей бора и фосфора в наночастицах кремния // Респ. илмий-техникавий анжуман. “Янги Композицион ва наноконпозицион материаллар: тузилиши, хусусияти вақўлланилиши” Тошкент 5-6 апрель 2018 й. “Фан ва тараққийет” ДУК 294 бет

8. Усманова С.А., Галкина О.А., Мухтаров А.П., Акбаров Х.И. Разработка пакета программ для расчета пространственной и электронной структуры молекул модельным потенциалом межатомного взаимодействия. // Международная конференция “Современные инновации: химия и

химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ” Ташкент-2018, 15-16 ноября, с. 310

9. Сабирова З.О., Хаитова Н.О., Нуруллаев Ю.М., Мухамеджанова Ф.З., Рахимбердиева М.К., Усманова С.А., Галкина О.А., Мухтаров А.П., Акбаров Х.И. Квантово-химическое следование пространственной структуры перовскита. // V Республиканская конференция молодых физиков Узбекистана “Ядерная физика и ядерные технологии” Ташкент-2018, 4-5 декабря с.105-107

10. Усманова С.А., Галкина О.А., Мухтаров А.П., Акбаров Х.И. Разработка компьютерной программы молекулярной динамики с модельным потенциалом межатомного взаимодействия. // V Республиканская конференция молодых физиков Узбекистана “Ядерная физика и ядерные технологии” Ташкент-2018, 4-5 декабря с.108-110

11. Усманова С.А., Акбаров Х.И., Мухтаров А.П. Упругие свойства наночастиц кремния // Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари.”Кимёнинг долзарб муаммолари”. Тошмухаммедов Суюнбек Ойбекович таваллудининг 80 йиллигига бағишланади. Тошкент-2019, 24-25 май., с. 17.

12. Усманова С.А., Акбаров Х.И., Мухтаров А.П. Упругость нанокластеров кремния // Академия на пути совершенствования системы подготовки квалифицированных кадров для органов внутренних дел. Материалы международной научно-практической конференции. Ташкент-2019, 3-6 сентября., с.402-404.

13. Усманова С.А., Акбаров Х.И. Структура нанотрубок кремния. // Респ. профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари «Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари», Тошкент-2020 19-20 март. 329-бет

14. Усманова С.А., Акбаров Х.И., Мухтаров А.П. Упругие свойства кластеров кремния. // Респ. профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари «Ўзбекистонда кимё фанининг ривожланиши ва истиқболлари», Тошкент-2020 26-май. 55-бет

15. Usmanova S.A., Mukhtarov A.P., Mavlonqulova M., Berdiqulova D., Akbarov X.I. Magic numbers of silicon fullerenes // “Фундаментальные и прикладные вопросы физики” Труды международной научно практической конференции. Ташкент-2020, 22-23 сентября с. 33-36

16. Мухтаров А.П., Усманова С.А., Акбаров Х.И. Делоколизация электронов в кремниевых фуллеренах. // “Актуальные вопросы современной науки”. Материалы VI международной научно-практической конференции. Ташкент-2020, 20 августа с. 89-91

Автореферат Ўзбекистон Миллий университетининг «ЎзМУ хабарлари»
журнали тахририятида тахрирдан ўтказилди

Босишга рухсат этилди: 19.12.2020 йил.
Қоғоз бичими 60x84 1/16. Адади 70 нусха.
Буюртма №23.

“Go To Print” ХК босмахонасида чоп этилди.
Тошкент ш., Широқ кўчаси, 100