

АНОТАЦІЯ

Гурова Д.Є. Особливості структури твердих молекулярних сполук. Азот $^{14}\text{N}_2$ і $^{15}\text{N}_2$ та полімери. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — «Фізика та астрономія» (10 — Природничі науки). — Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, Харків, 2024 рік.

У дисертаційній роботі представлені результати структурних досліджень окремих молекулярних сполук у кристалічному та аморфному станах. З аналізу інтенсивностей рентгенівських дифрактограм твердих $^{14}\text{N}_2$ та $^{15}\text{N}_2$ (твердих азотів) в орієнтаційно упорядкованій фазі отримано температурні залежності середньоквадратичних відхилень молекул азоту з вузла кристалічної ґратки та параметра орієнтаційного порядку. Використовуючи метод побудови функції радіального розподілу та квантовомеханічні розрахунки, досліджуються зміни структури полімерної плівки полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід під впливом зовнішніх факторів (одновісного розтягування та всебічного стискання). Методами рентгенівської дифракції та оптичної мікроскопії розглядаються структурні характеристики композитів на основі епоксидної смоли з домішками вуглецевих наноструктур (кополімери, одно- та багатостінні вуглецеві нанотрубки, оксид графену).

У **вступі** наведено обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах. Визначено мету, завдання, об'єкти та методи дослідження. Сформульовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Наведено відомості про публікації, особистий внесок здобувачки та апробацію результатів дисертації. Також описано структуру та обсяг представленої дисертаційної роботи.

У першому розділі представлено огляд літератури. Розглянуті властивості молекулярних сполук з Ван дер Ваальсовим зв'язком між молекулами, до яких відносяться криокристали (тверді H_2 , O_2 , N_2 , HCl , CH_4 , Ar , Ne) та полімери.

Для молекулярних кристалів характерний перехід з орієнтаційно розупорядкованого, в орієнтаційно упорядкований стан (порядок-безлад). У низькотемпературній фазі молекули орієнтуються вздовж відповідних кристалографічних напрямків, та здійснюють трансляційні та лібраційні коливання. Такий складний коливальний рух молекули в кристалі ускладнює правильну інтерпретацію дифракційних картин, отриманих від молекулярного кристала.

Окрему увагу приділено параметру орієнтаційного порядку (ПОП), який визначає міру орієнтаційної упорядкованості молекул у кристалі. Для $^{14}N_2$ та $^{15}N_2$ в орієнтаційно упорядкованій фазі були проведені теоретичні розрахунки амплітуди трансляційних та лібраційних коливань молекул, а також параметра орієнтаційного порядку. Також для $^{14}N_2$ був розрахований ПОП з даних рентгенівського експерименту та ядерного квадрупольного резонансу.

Були розглянуті структурні та механічні дослідження поліімідних плівок під дією зовнішніх сил. Проведені раніше дослідження не дають повної картини про процеси, які відбуваються у полімерній плівці при одновісному розтягуванні за кімнатних температур, та при всебічному стисканню – витримці при гелієвих температурах.

Додавання домішок в полімерну матрицю дозволяє створити матеріали з унікальними фізичними і механічними властивостями. На даний момент велика увага приділена вивченню механічних властивостей композитів з додаванням наноструктур, при цьому існує невелика кількість робіт по вивченню структури таких композитів.

У **другому розділі** детально описано методику проведення рентгеноструктурних досліджень кристалічних та аморфних сполук, оптичних досліджень епоксидної смоли з домішками вуглецевих наноструктур.

Також описано методику проведення низькотемпературного експерименту (отримання *in situ* зразків в рентгенівському кріостаті), вимірювання та стабілізації температури.

Для полімерних зразків розглянуто процедуру отримання, проведення механічних випробувань та рентгенівських досліджень.

Третій розділ присвячено структурним дослідженням та аналізу температурної залежності інтенсивностей рентгенівського розсіювання на кристалічних $^{14}\text{N}_2$ та $^{15}\text{N}_2$ в орієнтаційно упорядкованій фазі. Наведено підхід для опису трансляційних та лібраційних коливань молекул азоту з експериментальних рентгенівських даних.

Вперше отримана температурна залежність амплітуди трансляційних коливань молекул $^{14}\text{N}_2$ з вузла кристалічної ґратки в орієнтаційно упорядкованій фазі за даними оригінальних рентгенівських досліджень. Проведено порівняння отриманих значень з розрахунками за теорією Дебая, за даними про швидкості звуку в азоті $^{14}\text{N}_2$, а також з теоретичним підходом В.І. Пересади.

Вперше знайдено параметр орієнтаційного порядку та середньоквадратичні відхилення молекул $^{15}\text{N}_2$ з вузла ґратки в орієнтаційно упорядкованій фазі в результаті розрахунків на підставі прямих експериментальних вимірювань. Екстраполюючи отримані значення в 0 К, а також порівнюючи їх з теоретичними даними, було показано, що параметр орієнтаційного порядку в $^{15}\text{N}_2$ не дорівнює 1, молекули здійснюють лібраційні коливання навіть при 0 К. Визначено, що температура, при якій молекули $^{15}\text{N}_2$ починають активний переорієнтаційний рух («вільно» обертаються), значно перевищує температуру фазового переходу, і становить близько 45 К.

У **четвертому розділі** розглянуто дослідження змін у структурі полімерних плівок полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід під впливом одновісного розтягу та всебічного стискання. Для опису рентгенівських дифрактограм застосовувався метод побудови функцій радіального розподілу атомів. Також були проведені квантовомеханічні розрахунки – оптимізація геометрії мономеру макромолекули 4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід методом DFT (теорії функціоналу густини).

З використанням методу побудови функцій радіального розподілу та на підставі квантовомеханічних розрахунків показано, що при одновісному розтягуванні плівки трансформується сама конфігурація молекул за рахунок змін кутів між двома ароматичними кільцями. Натомість, всебічне стискання не призводить до помітних змін в геометрії молекул, а відбувається взаємне упорядкування полімерних ланцюгів.

П'ятий розділ присвячено дослідженню композитів на основі епоксидних смол з домішками кополімеру, одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок та оксиду графена.

З отриманих даних рентгенівських досліджень встановлено, що введення домішок вуглецевих наноструктур (~ 1 % ваг.) не призводить до утворення кристалічної фази.

Введення домішок одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок спричиняють зменшенню міжмолекулярної взаємодії між молекулами в матриці композиту. Композити з домішками вуглецевих нанотрубок, з даних рентгенівських досліджень, є однофазною речовиною.

Додавання оксиду графену до епоксидної матриці призводить до утворення багатофазної речовини, причому значення області ближнього порядку для домішок оксиду графену складає близько 20 Å.

Оптичні дослідження композиту з домішками оксиду графену вказують на нерівномірний розподіл кластерів графену у зразку, суттєве збільшення

концентрації на краю зразків, що може бути пов'язане як з особливостями приготування зразка, так і з проведенням механічних випробувань.

Дисертаційна робота представляє оригінальні результати з дослідження структурних властивостей твердих азотів, полімерних плівок та композитів. Використання рентгенівської дифрактометрії та розрахункових методів дозволило отримати нові дані щодо поведінки молекулярних речовин під впливом зовнішніх факторів. Результати проведеної роботи можуть бути застосовані для вирішення структурних завдань (визначення величини розміття зворотної ґратки) в теорії розсіювання рентгенівських променів, а також у розробці та дослідженні нових композитних матеріалів з необхідними фізичними властивостями.

Ключові слова: структура молекулярних твердих речовин, молекулярні кристали, полімери, композити, вуглецеві наноструктури, рентгенівська дифрактометрія, низькі температури, структурний фактор, середньоквадратичні відхилення, параметр орієнтаційного порядку, фазовий перехід порядок-безлад, функція радіального розподілу, квантовомеханічні розрахунки (метод DFT), оптична мікроскопія.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧКИ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:

1. Alekseeva L. A., Syrkin E. S., **Hurova D. E.**, Aksenova N. A., Galtsov N. N. and Feodosyev S. B. Translational vibrations in α -N₂ from x-ray data. Low Temperature Physics. 2022. Vol. 48, No. 2. P. 113–116.
<https://doi.org/10.1063/10.0009289>, Q3.
2. **Hurova D. E.**, Erenburg A. I., Aksenova N. A., Galtsov N. N. and Zinoviev P. V. Orientational order parameter and mean square displacement of solid heavy nitrogen in the low-temperature phase. Experimental data. Low Temperature Physics. 2023. Vol. 49, No. 10. P. 1184–1189.
<https://doi.org/10.1063/10.0020873>, Q3.
3. **Hurova D. E.**, Cherednichenko S. V., Aksenova N. A., Vinnikov N. A., Dolbin A. V. and Galtsov N. N. Structural studies of epoxy resin with impurities of carbon nanostructures. Low Temperature Physics. 2024. Vol. 50, No. 2. P. 167–170.
<https://doi.org/10.1063/10.0024329>, Q3.
4. **Hurova D. E.**, Geidarov V. G., Braude I. S., Aksenova N. A., Stepanian S. G., Adamowicz L. and Galtsov N. N. Structural studies of amorphous polymer films: Experiment and calculation. Low Temperature Physics. 2024. Vol. 50, No. 3. P. 272–278.
<https://doi.org/10.1063/10.0024972>, Q3.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

5. Alekseeva L.A., Syrkin E.S., **Hurova D.E.**, Aksenova N.A., Galtsov N.N. Mean squared displacement of molecules in the low-temperature phase of solid Nitrogen//in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference

Condensed Matter and Low Temperature Physics», 2021, Kharkiv, Ukraine, P. 109.

6. **Hurova D.E.**, Geidarov V.G., Aksenova N.A., Galtsov N.N. Scattering by molecules of the Kapton H polymer. Amorphous films//in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics», 2021, Kharkiv, Ukraine, P. 184.
7. **Hurova D.E.**, Erenburg A.I., Aksenova N.A., Alekseeva L.A., Galtsov N.N., Temperature behavior of the thermal factor of scattering in the ordered phase of solid Nitrogene-15, //in Book of Abstracts “Multiscale Phenomena in Condensed Matter online conference for young researchers (YOUNG MULTIS 2023)”, Krakiv, Poland (online), P.73.
8. **Hurova D.E.**, Erenburg A.I., Aksenova N.A., Galtsov N.N., Determination of orientational order parameter in the low-temperature phase of solid Nitrogen-15//in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM & LTP 2023) », 2023, Kharkiv, Ukraine P. 104.
9. **Hurova D.E.**, Geidarov V.G., Aksenova N.A., Braude I.S., X-ray studies of the P-MA polyimide films under external action//in Book of Abstracts “8th international conference Nanobiophysics: fundamentl and applied aspects, 2023, Kyiv, Ukraine, P.93.

ABSTRACT

Hurova D.E. Features of the structure of solid molecular compounds. Nitrogen $^{14}\text{N}_2$ and $^{15}\text{N}_2$ and polymers. – Qualification scholarly paper: a manuscript.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy degree in Natural Sciences, Speciality 104 — «Physics and Astronomy» (10 — Natural Sciences). — B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2024.

The dissertation presents the results of the structural studies of individual molecular compounds in crystalline and amorphous states. From the analysis of the intensities of X-ray diffractograms of solid $^{14}\text{N}_2$ and $^{15}\text{N}_2$ (solid nitrogen) in the orientationally ordered phase, the temperature dependences of the mean square displacement of nitrogen molecules from the lattice site and the orientational order parameter were obtained. Using the radial distribution function construction method and quantum mechanical calculations, changes in the structure of the poly (4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide) polymer film under the influence of external factors (uniaxial stretching and comprehensive compression) are investigated. The structural characteristics of composites based on epoxy resin with impurities of carbon nanostructures (copolymers, single- and multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide) are studied using the methods of X-ray diffraction and optical microscopy.

The introduction provides a rationale for the relevance of the dissertation topic in both fundamental and applied aspects. The purpose, tasks, objects and methods of research are determined. The scientific novelty and practical significance of the obtained results are formulated. Information about publications, personal contribution of the researcher and approval of the results of the dissertation is provided. The structure and scope of the presented dissertation work are also described.

The first chapter presents a review of the literature. The properties of molecular compounds with Van der Waals bonds between molecules, including cryocrystals (solid H₂, O₂, N₂, HCl, CH₄, Ar, Ne) and polymers, are examined.

Molecular crystals are characterized by a transition from an orientationally disordered state to an orientationally ordered state (order-disorder transition). In the low-temperature phase, the molecules orient along the corresponding crystallographic directions and exhibit translational and librational vibrations. This complex vibrational motion of the molecules in the crystal complicates the correct interpretation of diffraction patterns obtained from the molecular crystal.

Special attention is given to the parameter of orientational order (OOP), which determines the degree of orientational order of molecules in the crystal. For ¹⁴N₂ and ¹⁵N₂ in the orientationally ordered phase, theoretical calculations of the amplitude of translational and librational vibrations of the molecules, as well as the parameter of orientational order, were conducted. Additionally, for ¹⁴N₂, the OOP was calculated using X-ray experiment data and nuclear quadrupole resonance.

The structural and mechanical studies of polyimide films under the influence of external forces were also reviewed. Previous research does not provide a complete picture of the processes occurring in the polymer film during uniaxial stretching at room temperature and during isotropic compression under helium temperatures.

The addition of dopants allows for the creation of materials with unique physical and mechanical properties. Currently, significant attention is given to the study of the mechanical properties of composites with nanostructure additives, although there are relatively few studies on the structure of such composites.

In **the second chapter**, the methodology of conducting X-ray structural studies of crystalline and amorphous compounds, as well as optical studies of epoxy resin with carbon nanostructure additives, is described in detail.

The chapter also outlines the methodology for performing low-temperature experiments (obtaining in situ samples in an X-ray cryostat), including temperature measurement and stabilization procedures.

For polymer samples, the procedure for sample preparation, conducting mechanical tests, and X-ray studies is described.

The third chapter is dedicated to structural studies and the analysis of the temperature dependence of X-ray reflection intensities from $^{14}\text{N}_2$ and $^{15}\text{N}_2$ in the orientationally ordered phase. A novel approach for describing the translational and librational vibrations of nitrogen molecules from experimental X-ray data is presented.

For the first time, the temperature dependence of the amplitude of translational vibrations of $^{14}\text{N}_2$ molecules from the crystal lattice nodes in the orientationally ordered phase was obtained based on original X-ray studies. The obtained values were compared with calculations based on Debye theory, data on the sound velocities in $^{14}\text{N}_2$, and the theoretical Peresada approach.

The orientational order parameter and mean square displacement of the $^{15}\text{N}_2$ molecules in the lattice nodes in the orientationally ordered phase were determined for the first time through calculations based on direct experimental measurements. Extrapolating the obtained values to 0 K and comparing them with theoretical data, it was shown that the orientational order parameter in $^{15}\text{N}_2$ is not equal to 1, and the molecules exhibit librational vibrations even at 0 K. It was determined that the temperature at which $^{15}\text{N}_2$ molecules begin to "freely" rotate significantly exceeds the phase transition temperature, being approximately 45 K.

The fourth chapter focuses on the study of structural changes in 4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide polymer films under uniaxial tension and isotropic compression. The radial distribution function method was used to describe the X-ray diffractograms. Additionally, quantum mechanical calculations were conducted, specifically the optimization of the geometry of the 4,4'-oxydiphenylene-

pyromellitimide macromolecule monomer using the DFT (Density Functional Theory) method.

Using the radial distribution function method and quantum mechanical calculations, it was shown that under uniaxial tension, the film's molecular configuration transforms due to changes in the angles between the two aromatic rings. In contrast, isotropic compression does not lead to noticeable changes in the geometry of the molecules but results in the mutual ordering of polymer chains.

The fifth chapter is dedicated to the investigation of composites based on epoxy resins with additives of copolymer, single- and multi-walled carbon nanotubes, and graphene oxide.

From the obtained X-ray study data, it was established that the addition of carbon nanostructure additives (~1% by weight) does not lead to the formation of a crystalline phase. The addition of single- and multi-walled carbon nanotubes causes a reduction in intermolecular interactions between the molecules of the composite matrix. According to X-ray studies, composites with carbon nanotube additives are single-phase substances.

The addition of graphene oxide to the epoxy matrix leads to the formation of a multiphase substance, with the near-order region for graphene oxide additives being approximately 20 Å.

Optical studies of the composite with graphene oxide additives indicate an uneven distribution of graphene clusters within the sample, with a significant increase in concentration at the sample edges. This may be related to mechanical testing as well as the quality of the substrate surface.

The dissertation presents original results on the investigation of the structural properties of solid nitrogen, polymer films, and composites. The use of X-ray diffractometry and quantum mechanical calculations has provided new insights into the behavior of molecular substances under external influences. The results of this work can be applied to solve structural problems (determining the magnitude of reciprocal

lattice smearing) in the theory of X-ray scattering, as well as in the development and investigation of new composite materials with the required physical properties.

Keywords: molecular solids structure, molecular crystals, polimers, composites, carbon nanostructures, X-ray diffractometry, low temperature, structure factor, mean square displacement, orientational order parameter, order-disorder phase transition, radial distribution function, quantum mechanical calculations (DFT method), optical microscopy.

LIST OF PUBLICATIONS OF THE CANDIDATE BY THE TOPIC OF THE DISSERTATION

Scientific papers that present the main results of the dissertation and are published in peer-reviewed journals indexed in international scientometric databases Scopus or Web of Science:

1. Alekseeva L. A., Syrkin E. S., **Hurova D. E.**, Aksenova N. A., Galtsov N. N. and Feodosyev S. B. Translational vibrations in α -N₂ from x-ray data. Low Temperature Physics. 2022. Vol. 48, No. 2. P. 113–116.
<https://doi.org/10.1063/10.0009289>, Q3.
2. **Hurova D. E.**, Erenburg A. I., Aksenova N. A., Galtsov N. N. and Zinoviev P. V. Orientational order parameter and mean square displacement of solid heavy nitrogen in the low-temperature phase. Experimental data. Low Temperature Physics. 2023. Vol. 49, No. 10. P. 1184–1189.
<https://doi.org/10.1063/10.0020873>, Q3.
3. **Hurova D. E.**, Cherednichenko S. V., Aksenova N. A., Vinnikov N. A., Dolbin A. V. and Galtsov N. N. Structural studies of epoxy resin with impurities of carbon nanostructures. Low Temperature Physics. 2024. Vol. 50, No. 2. P. 167–170.
<https://doi.org/10.1063/10.0024329>, Q3.
4. **Hurova D. E.**, Geidarov V. G., Braude I. S., Aksenova N. A., Stepanian S. G., Adamowicz L. and Galtsov N. N. Structural studies of amorphous polymer films: Experiment and calculation. Low Temperature Physics. 2024. Vol. 50, No. 3. P. 272–278.
<https://doi.org/10.1063/10.0024972>, Q3.

Scientific works that confirm the approbation of the results:

5. Alekseeva L.A., Syrkin E.S., **Hurova D.E.**, Aksenova N.A., Galtsov N.N. Mean squared displacement of molecules in the low-temperature phase of solid

- Nitrogen//in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics», 2021, Kharkiv, Ukraine, P. 109.
6. **Hurova D.E.**, Geidarov V.G., Aksenova N.A., Galtsov N.N. Scattering by molecules of the Kapton H polymer. Amorphous films//in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics», 2021, Kharkiv, Ukraine, P. 184.
 7. **Hurova D.E.**, Erenburg A.I., Aksenova N.A., Alekseeva L.A., Galtsov N.N., Temperature behavior of the thermal factor of scattering in the ordered phase of solid Nitrogene-15, //in Book of Abstracts “Multiscale Phenomena in Condensed Matter online conference for young researchers (YOUNG MULTIS 2023)”, Krakiv, Poland (online), P.73.
 8. **Hurova D.E.**, Erenburg A.I., Aksenova N.A., Galtsov N.N., Determination of orientational order parameter in the low-temperature phase of solid Nitrogen-15//in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM & LTP 2023) », 2023, Kharkiv, Ukraine P. 104.
 9. **Hurova D.E.**, Geidarov V.G., Aksenova N.A., Braude I.S., X-ray studies of the P-MA polyimide films under external action//in Book of Abstracts “8th international conference Nanobiophysics: fundamentl and applied aspects, 2023, Kyiv, Ukraine, P.93.



Діана ГУРОВА