

На правах рукописи



Родионова Евгения Валерьевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОПРЯЖЕНИЯ
p-ЭЛЕКТРОНОВ В УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБКАХ НА ИХ ЭМИССИОННЫЕ
СВОЙСТВА**

Специальность 1.4.4 — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Нижний-Новгород — 2021

Работа выполнена на кафедре физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Томилин Олег Борисович

Официальные оппоненты: **Кетков Сергей Юльевич**, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева» РАН (г. Нижний Новгород)

Вырко Сергей Александрович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета Белорусского государственного университета (г. Минск, Республика Беларусь)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ульяновский государственный технический университет" (г. Ульяновск)

Защита состоится 3 февраля 2022 года в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 на базе ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского" по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского", на сайте ВУЗа — <https://diss.unn.ru/1155> и на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации — <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 года.

Отзыв на автореферат просим направлять по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.340.04

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Буланов Е. Н.

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Многие физические, физико-химические и химические свойства органических молекул обуславливаются свойствами сопряженной системы p -электронов, которой они обладают. Ключевым фактором, определяющим свойства сопряженной системы электронов, является тип взаимодействия p -электронов – сопряжение. Тип сопряжения, в свою очередь, определяется геометрическими характеристиками углеродного остова молекулярной системы. Криволинейность углеродного остова порождает принципиально новые состояния сопряженной системы из-за иного, чем в ароматических молекулах, характера взаимодействия p -электронов. Исследования углеродных сопряженных наноструктур с криволинейным углеродным остовом (фуллеренов и нанотрубок) показали значительный потенциал этих объектов, как источников материалов с уникальными свойствами.

Например, углеродные нанотрубки обладают отличными эмиссионными свойствами. Автоэмиссионные катоды на основе углеродных нанотрубок обладают рядом преимуществ перед прочими острийными катодами: высокая плотность эмиссионного тока, низкое отпирающее напряжение, высокая температура плавления, устойчивость к радиационным воздействиям. В настоящее время, большинство работ, посвященных как теоретическому моделированию полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок, так и интерпретации экспериментальных данных, используют теорию Фаулера-Нордгейма. Однако, многие эксперименты показывают, что теория Фаулера-Нордгейма, несмотря на ее модификации, недостаточна для полного понимания полевой эмиссии электронов из нанотрубок. Кроме того, прогностический потенциал теории Фаулера-Нордгейма не обеспечивает учет реальных структурных особенностей нанотрубок: хиральности, наличия «крышек», дефектов, адсорбции веществ на графеновой поверхности и т.д.

Основной причиной погрешностей при описании эмиссионных свойств нанотрубок в рамках теории Фаулера-Нордгейма является различие в электронном строении между металлом и индивидуальной углеродной нанотрубкой. Таким образом, изучение закономерностей свойств сопряженной системы p -электронов в углеродных нанотрубках актуально и является важной фундаментальной научной задачей в области электронного строения углеродных наноструктур.

Принимая во внимание актуальность тематики и известные из литературы результаты, были сформулированы следующие цели и задачи диссертационной работы.

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей сопряженной системы p -электронов в сопряженных молекулах с криволинейным углеродным остовом и теоретическое объяснение эмиссионных свойств углеродных нанотрубок с привлечением современных концепций сопряжения.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1. Исследовать особенности электронных свойств сопряженных молекул, обладающих планарным и непланарным углеродным остовом, а также особенности электронных свойств молекул моделирующих ультракороткие углеродные нанотрубки.

2. Изучить влияние величины напряженности постоянного электрического поля на энергетический спектр углеродных нанотрубок и перераспределение эффективных зарядов на атомах углеродного каркаса нанотрубок.

3. Предложить объяснение явления полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок на основе современных представлений о строении сопряженной системы p -электронов в углеродных нанотрубках.

4. Провести верификацию предложенной теории полевой эмиссии из углеродных нанотрубок при изменении структурных параметров модельных углеродных нанотрубок, направления вектора напряженности постоянного электрического поля относительно оси нанотрубки, а также при модификации углеродных нанотрубок атомами азота.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являлись модели сопряженных молекул, обладающих криволинейным углеродным остовом: *транс*- и *цис*-аннулены, открытые и закрытые ультракороткие одностенные углеродные нанотрубки хиральности $(n,0)$ и (n,n) . Предмет исследования – особенности свойств сопряженной системы p -электронов в молекулах с криволинейным углеродным остовом.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Описано взаимодействие *in-plane*- и π -электронного сопряжений в молекулах, обладающих криволинейным углеродным остовом.

2. В модельных молекулах с *in-plane*-электронным сопряжением впервые обнаружены эмиссионные молекулярные орбитали, а также предложено объяснение их существования.

3. Сформулирована теория полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок в основе которой лежат современные представления о строении сопряженной системы p -электронов в криволинейных молекулах.

4. Впервые в рамках единого подхода проведен анализ влияния различных факторов (протяженность и диаметр модельных молекул, наличие/отсутствие «крышек», модификация углеродного каркаса гетероатомами, направление вектора напряженности электрического поля относительно оси нанотрубки) на эмиссионные свойства углеродных нанотрубок.

Практическая значимость.

1. Исследование особенностей состояния сопряженной системы p -электронов позволяет прогнозировать свойства сопряженных молекул.

2. Описанный в работе квантово-химический подход позволит исследователям выбирать наиболее оптимальные способы модификации углеродных нанотрубок для последующего их использования при создании катодных ма-

териалов электровакуумной аппаратуры нового поколения с управляемой величиной минимальной напряженности электрического поля, необходимой для появления полевой эмиссии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Электронные свойства углеродных нанотрубок являются следствием взаимодействия *in-plane*-электронного и π -электронного сопряжений.

2. В энергетическом спектре сопряженных модельных молекул с цилиндрическим углеродным остовом существуют эмиссионные молекулярные орбитали, обусловленные реализацией в данных молекулах *in-plane*-электронного сопряжения.

3. Ключевым условием осуществления полевой эмиссии электронов является заполнение электронами эмиссионной орбитали с последующим их туннелированием через потенциальный барьер.

4. Предложенная теория полевой эмиссии электронов может быть использована для прогнозирования и оценки влияния различных факторов на эмиссионные свойства углеродных нанотрубок.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях: Joint International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACN'2011 (С. Петербург, 2011), V Международная научная конференция Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина НАНО-2016 (Минск, 2016), 13th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2017 (С. Петербург, 2017), 7th International School for Young Researchers IWSN 2018 (Ростов-на-Дону, 2018), VII всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул (Иваново, 2018), IX Всероссийская молодежная школа-конференция «квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2018), 14th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2019 (С. Петербург, 2019), XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2019), XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020), International conference «Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2020)» (Нижний Новгород, 2020).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 19 работах, 9 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 10 – в сборниках трудов международных и всероссийских научных конференций. Список работ приведен в заключении.

Личный вклад. Диссертантом проведён анализ литературных данных, выполнены все представленные в работе квантово-химические вычисления, обработаны и интерпретированы их результаты. Постановка задач и оформление научных публикаций проводились совместно с научным руководителем.

Достоверность. Результаты исследований, проведенных в работе, являются достоверными, поскольку проведены с помощью апробированных

квантово-химических методов, реализованных в лицензированных программах, и согласуются с экспериментальными результатами.

Объем и структура диссертации. Диссертация включает в себя введение, четыре главы, заключение и список цитируемой литературы. Полный объем диссертации **159** страниц, включая **55** рисунков и **9** таблиц. Список литературы содержит **207** наименований.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, определяется цель, ставятся задачи, формулируются научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В **первой главе** проведен анализ литературы. Рассмотрены как классическая теория π -электронного сопряжения, так и современные концепции сопряжения в трехмерных молекулах. Показано влияние типа p -электронного сопряжения в молекулах на их свойства.

Во **второй главе**, являющейся методической, описываются пакеты прикладных программ и квантово-химические подходы, использованные в работе.

В **третьей главе** приведены результаты исследований сопряжения p -электронов атомов углерода в молекулах, обладающих непланарным остовом. На примере модельных ультракоротких углеродных нанотрубок описано взаимодействие π -электронного и *in-plane*-электронного сопряжения в цилиндрических молекулах.

В первом параграфе рассмотрены особенности сопряжения p -электронов в цилиндрических молекулярных системах. Непланарность углеродного остова приводит к изменению ориентации p -атомных орбиталей относительно углеродного остова молекулы. Таким образом, в сферических и цилиндрических молекулярных системах реализуются особые типы сопряжения – ρ - и *in-plane*-электронное сопряжение [1,2], что приводит к возникновению физических и химических свойств, отличных от молекулярных систем с π -электронным сопряжением.

В качестве объектов исследования были выбраны: 1) циклические *all-транс*- и *all-цис*-полиены, как молекулы с ρ -(*in-plane*)-электронным сопряжением; 2) линейные *all-транс*- и *all-цис*-полиены, как молекулы с π -электронным сопряжением. Выбор $[N]$ -аннуленов вместо линейных полиенов был отвергнут в следствие того, что существование $[N]$ -аннуленов ограничено и не превышает $N = 10$.

Количество атомов углерода в рассмотренных модельных структурах варьировалось от 12 до 42. Исследования электронной структуры рассматриваемых молекул проводились неэмпирическим методом Хартри-Фока с использованием базисного набора 3-21G. Используемая программа входит в пакет прикладных программ *Firefly* [3,4].

На основании расчета величины энергии стабилизации было показано, что существование ρ -(*in-plane*-)электронного сопряжения в молекулах является стабилизирующим фактором, однако эффект стабилизации меньше, чем при π -электронном сопряжении.

Сравнение физических свойств молекул указанных групп было проведено на примере зависимости величины энергетической щели E_{gap} между нижней вакантной (НВМО) и верхней занятой (ВЗМО) молекулярными орбиталями от числа двойных связей m в молекуле (рис. 1). Для плоских линейных *транс*- и *цис*-полиенов наблюдается монотонное асимптотическое убывание величины E_{gap} с ростом числа двойных связей m . Переход к циклическим *транс*-полиенам приводит к асимптотически затухающим осцилляциям величины E_{gap} с ростом числа двойных связей. Максимальные значения амплитуды осцилляций E_{gap} достигаются в молекулах с нечетными значениями m . Ветвь максимумов значений E_{gap} (m – нечетно) практически совпадает с кривой изменения E_{gap} в зависимости от m в плоском линейном *транс*-полиене. Ветвь минимумов значений E_{gap} нечетных m лежит ниже зависимости E_{gap} в плоских линейных *транс*-полиенах, монотонно асимптотически сходясь к ней при больших значениях m . В *цис*-полиенах, в связи с тем, что замыкание цикла возможно только с четными значениями m , естественно наблюдается только монотонное асимптотическое убывание E_{gap} с ростом числа двойных связей m по одной из ветвей осциллирующих значений E_{gap} . Отметим также, что величина E_{gap} в циклических *транс*-полиенах меньше, чем в циклических *цис*-полиенах при соответствующих значениях m .

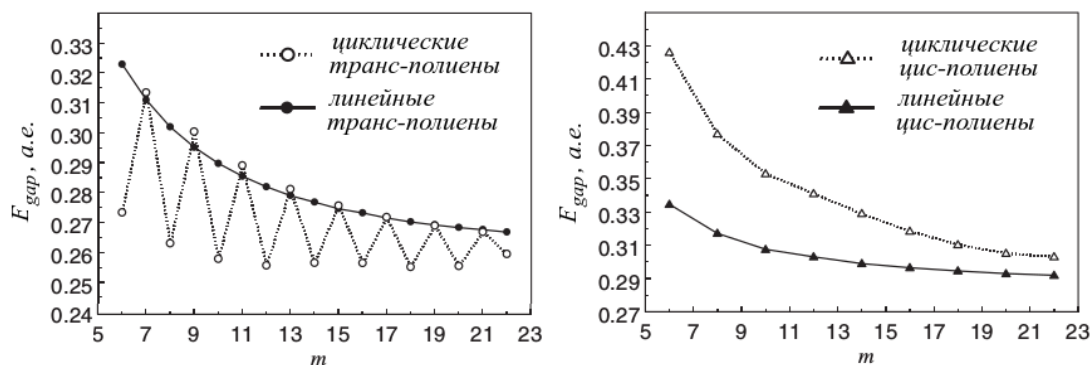


Рис. 1 — Величина E_{gap} для плоских линейных и циклических *транс*- и *цис*-полиенов.

Кроме того сопряженные системы p -электронов линейных и циклических полиенов принципиально различаются по структуре соответствующих молекулярных орбиталей (МО). Если нижняя связывающая МО π -сопряженной системы является безузловой, то нижняя связывающая МО циклической системы с ρ - или *in-plane* электронным сопряжением имеет два узла инверсии знака в базисе атомных волновых функций. Это обстоятельство открывает возможность появления МО сопряженной системы со специфическим распределением электронной плотности на атомах углеродного остова в области вакантных молекулярных орбиталей. Принципиально новая структу-

ра МО образующейся сопряженной системы электронов представляет собой основу для появления новых физико-химических свойств, особенно при внешних физических воздействиях на углеродные наноструктуры.

Во втором параграфе изучается сопряжение p -электронов в цилиндрических молекулах, моделирующих углеродные нанотрубки

Модельные молекулы, образующие одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) хиральности $(n,0)$ и (n,n) можно представить двумя способами. Во-первых, в виде системы взаимодействующих циклических *транс*- и *цис*-углеродных цепочек l_i , соответственно. Во-вторых, в виде линейных *цис*-и *транс*-углеродных цепочек l_i , располагающихся на цилиндрической поверхности нанотрубки, параллельно ее оси (рис. 2).

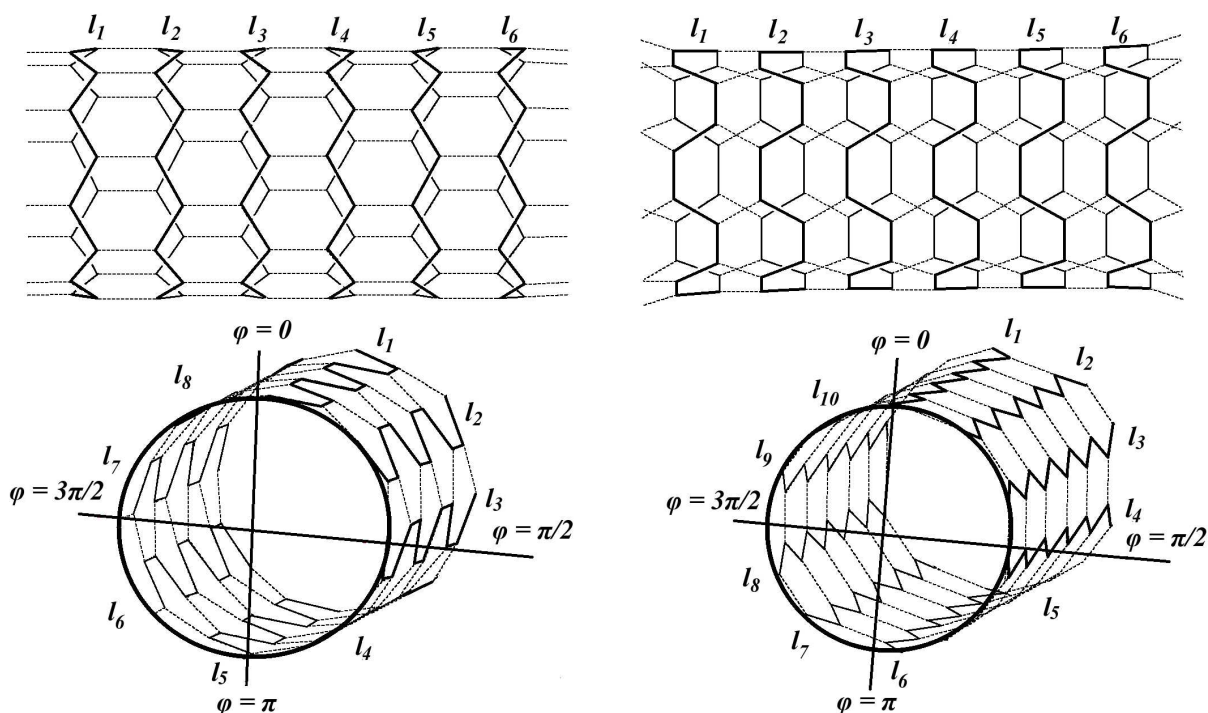


Рис. 2 — Структуры модельных молекул, образованные взаимодействующими *транс*- и *цис*-углеродными цепочками.

Число цепочек l_i в модельных системах определяется параметром i . Для первого класса модельных систем $i = 1, 2, \dots, 12$. Для второго класса модельных молекул случае ОСУНТ $(n,0)$ величина $i = 1, 2, \dots, n$, где n – индекс хиральности. Для молекул, моделирующих ОСУНТ (n,n) величина $i = 1, 2, \dots, 2n$, где n – индекс хиральности. Индекс хиральности принимает значения для ОСУНТ $(n,0)$ $n = 5 - 9$ и для ОСУНТ (n,n) – $n = 3 - 7$. Свободные валентности атомов углерода в модельных молекулах насыщались атомами водорода. Атомы водорода располагались на цилиндрической поверхности модельных систем, длина связи С–Н принималась равной $1,07 \text{ \AA}$.

Исследуем трансформацию закономерностей сопряжения p -электронов в углеродных структурных единицах ОСУНТ хиральности $(n,0)$ и (n,n) по изменению характера величины ширины запрещенной зоны ΔE от индек-

са хиральности n при условии: 1) фиксированных значений i , $i = 1 - 12$; 2) фиксированных значений угла φ . Угол φ представляет собой угол сектора поперечного сечения *ОСУНТ*, в который попадают взаимодействующие линейные *транс*- и *цис*-углеродные цепочки (рис. 2). Угол φ принимал значения $\varphi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2, 2\pi$.

Расчет электронного строения модельных молекул обоих классов проводился методом *DFT/B3LYP/6-31G* из пакета прикладных программ *Firefly* [3,4] при фиксированной геометрии их углеродного каркаса, взятого из оптимизированной геометрии фрагментов *ОСУНТ* соответствующего вида и индекса хиральности.

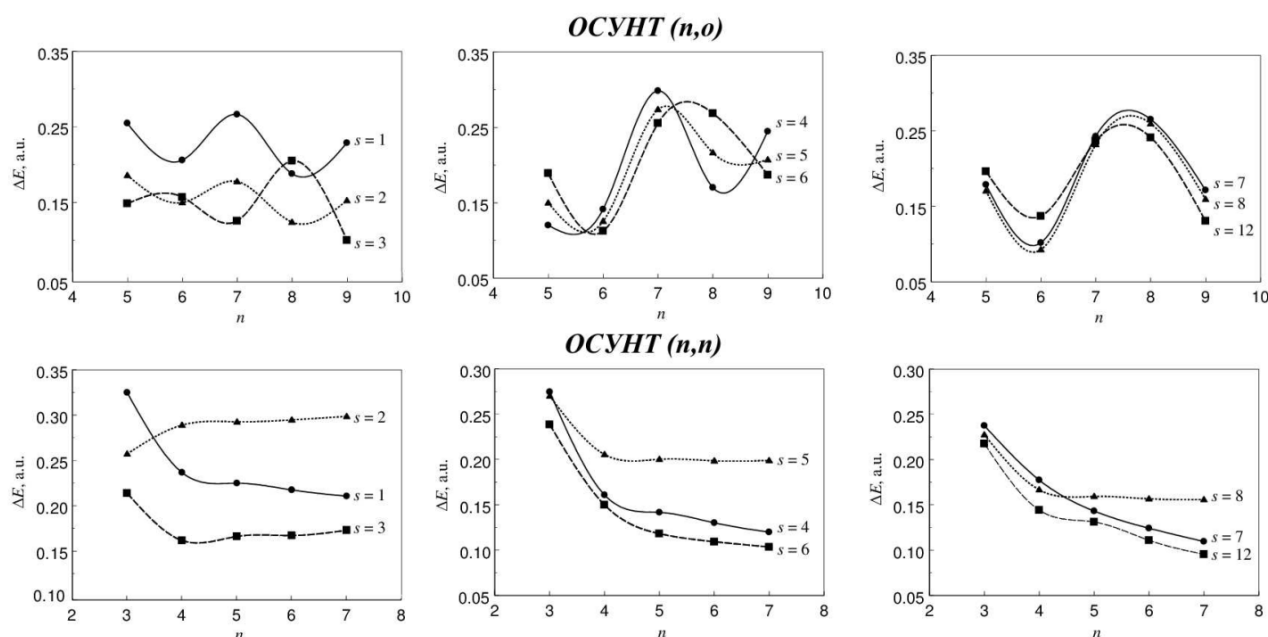


Рис. 3 — Зависимости ΔE для модельных *ОСУНТ* от индекса хиральности n и числа циклических *транс*-углеродных цепочек i .

Из рис. 3 видно, что для молекул моделирующих *ОСУНТ* ($n,0$) протяженностью $i = 1 - 4$ наблюдаются осцилляции величины ΔE с увеличением n , причем максимумы амплитуд осцилляций достигаются при нечетных значениях n , а минимумы — при четных значениях n , за исключением $i = 3$. Такое поведение величин ΔE в зависимости от n совпадает с поведением ΔE от числа двойных $C-C$ связей траннуленах C_NH_N [5]. При увеличении числа циклических *транс*-углеродных цепочек в модельных молекулах при $i = 4 - 6$ происходит трансформация осциллирующего поведения величины ΔE в зависимости от индекса хиральности n . Дальнейшее увеличение числа циклических *транс*-углеродных цепочек при $i \geq 6$ изменяет характер осцилляций величин ΔE от индекса хиральности n , приводя их к затухающим осцилляциям с минимумами амплитуды при $n = 3k$ ($k = 1, 2, 3, \dots$), что соответствует результатам, имеющимся для *ОСУНТ* ($n,0$).

Для молекул моделирующих *ОСУНТ* (n,n) наблюдается монотонное изменение величины ΔE с увеличением индекса хиральности n , причём в

большинстве случаев (кроме $i = 2$ и 3) зависимость ΔE от n имеет убывающий характер, аналогичный зависимости величины ΔE от числа двойных С—С связей в циклических *цис*-полиенах.

Полученные результаты могут иметь следующую интерпретацию. С одной стороны *ОСУНТ* можно рассматривать, как систему взаимодействующих линейных углеродных цепочек, располагающихся на поверхности нанотрубки вдоль ее цилиндрической оси. Каждая из таких цепочек будет представлять собой сопряженную систему с сопряжением, близким к π -электронному. С другой стороны, *ОСУНТ* это совокупность циклических углеродных цепочек, в которых реализуется *in-plane*-электронное сопряжение. Увеличение числа циклических углеродных цепочек в модельных молекулах приводит к увеличению протяженности образующихся линейных углеродных систем с π -электронным сопряжением. Таким образом, в сопряженной системе *ОСУНТ* $(n,0)$ реализуются два фактора, действующих на электронную структуру молекул и определяющих, в конечном итоге, поведение величины ΔE в зависимости от индекса хиральности n : поперечный фактор – генерирующий осциллирующее поведение величины ΔE благодаря *in-plane*- и ρ - электронному сопряжению и продольный фактор – растягивающий осциллирующие характеристики ΔE из-за π -электронного сопряжения. В сопряженной системе *ОСУНТ* (n,n) реализуются также два фактора, действующих на электронную структуру рассматриваемых углеродных нанотрубок, а именно: поперечный фактор – *in-plane*-электронное сопряжение и продольный фактор – π -электронное сопряжение, оказывающие одинаковое влияние на поведение величины ΔE в зависимости от индекса хиральности n , которое соответствует характеру проводимости в *ОСУНТ* (n,n) .

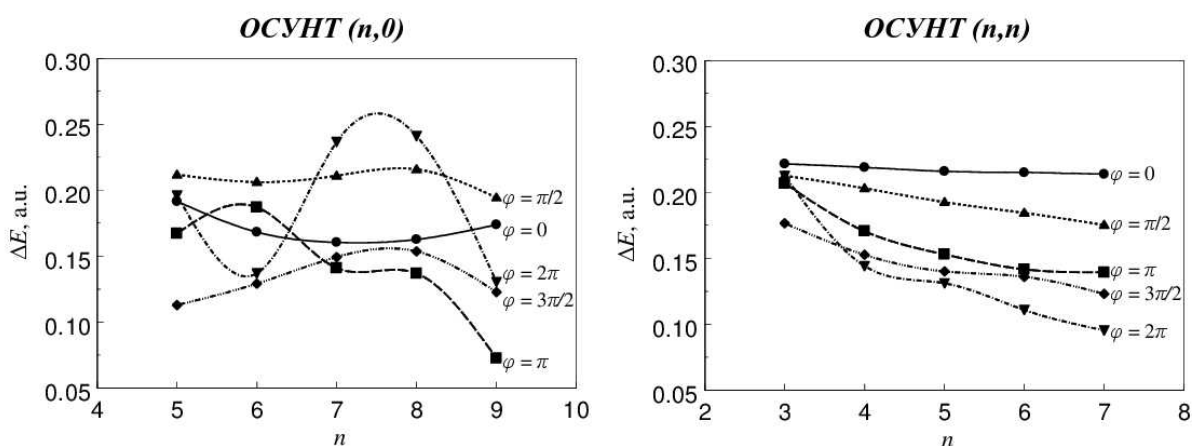


Рис. 4 — Зависимости ΔE для модельных *ОСУНТ* от индекса хиральности n и угла φ сектора поперечного сечения *ОСУНТ*.

Данные, представленные на рис. 4 подтверждают, тот факт что, итоговые свойства сопряженной системы *ОСУНТ* определяются соотношениями пространственной протяженности углеродных фрагментов, в которых реализуется *in-plane*- и π -электронное сопряжение. Так, увеличение угла φ характе-

ризует увеличение вклада *in-plane*-электронного сопряжения при сохранении π -электронного сопряжения цепочек. При этом наблюдается изменение закономерностей поведения величины ΔE от характерной для π -электронного сопряжения (при $\varphi = 0$) до зависимостей, наблюдающихся для ОСУНТ (при $\varphi = 2\pi$).

Целенаправленное изменение состояния сопряженной системы p -электронов в ОСУНТ открывает возможность управления свойствами углеродных нанотрубок. Например, в результате регулярной адсорбции функциональных групп или при регулярном замещении атомов углерода на гетероатомы строго вдоль оси нанотрубки углеродный остов ОСУНТ становится топологически близок к призме. Система p -электронов ОСУНТ преобразуется в совокупность π -электронных подсистем, располагающихся в гранях призмы. Подобная модификация ОСУНТ называется призматической (см. рис 5).

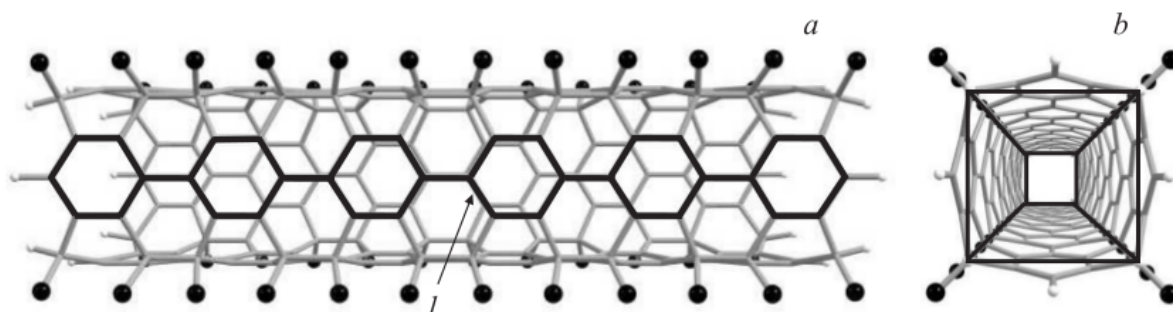


Рис. 5 — Пример призматической модификации (а) и изменение профиля поперечного сечения (б) ОСУНТ. 1 — трек полиаценового типа в грани призматической модификации ОСУНТ.

В призматических модификациях ОСУНТ с одинаковыми углеродными треками величина энергетической щели E_{gap}^{mod} всегда меньше аналогичной величины для углеводородного аналога π -электронным сопряжением. Этот факт связан с проявлением влияния *in-plane*-электронного сопряжения p -электронов в даже модифицированных ОСУНТ.

Чем больше влияние вклада *in-plane*-электронного сопряжения на сопряженную систему p -электронов призматически модифицированной ОСУНТ, тем меньше величина E_{gap}^{mod} , стремящаяся к величине энергетической щели в «чистой» (немодифицированной) углеродной трубки соответствующей хиральности. В случае минимального влияния вклада *in-plane*-электронного сопряжения на сопряженную систему p -электронов величина энергетической щели призматических модификаций ОСУНТ стремится к величине энергетической щели углеводородного аналога углеродных треков в которых реализуется только π -электронное сопряжение.

Степень влияния вклада *in-plane*-электронного сопряжения на величину E_{gap}^{mod} может быть оценена величиной угла φ , характеризующего отклонения образующихся граней в призматических модификациях от плоской поверхности и линейной протяженностью подсистем с *in-plane*-электронным сопряже-

нием, определяемой числом атомов углерода m в поперечном сечении углеродного трека.

Симбатное увеличение величин угла φ и m в призматически модифицированных ОСУНТ с одинаковыми треками показывает существенное увеличение влияния вклада *in-plane*-электронного сопряжения на сопряженную систему p -электронов. Для призматических модификаций с различными углеродными треками, можно отметить следующее. В интервале $\varphi < 10^\circ$, чем меньше величина отклонения образующихся углеродных треков от плоскости грани и больше величина m , тем характер сопряжения p -электронов в сопряженной подсистеме максимально близок π -электронному сопряжению. В интервале $\varphi \geq 10^\circ$, чем больше величина отклонения образующихся углеродных треков от плоскости грани и больше величина m , тем больше на сопряжение p -электронов в сопряженной подсистеме оказывает влияние *in-plane*-электронного сопряжения p -электронов.

Еще одним вариантом изменения состояния сопряженной системы p -электронов в ОСУНТ является антипризматическая модификация нанотрубок (см. рис. 6). Антипризматическая модификация ОСУНТ моделировалась в результате регулярной хемосорбции атомов фтора на поверхностях нанотрубок по винтовой линии с постоянным шагом. При данной модификации расположение атомов углерода с sp^3 -гибридизацией на поверхности нанотрубки приводит к пространственной деформации углеродного каркаса с образованием граней, располагающихся по винтовой линии вдоль оси ОСУНТ. Однако сопряженные системы электронов в треках антипризматически модифицированных ОСУНТ нельзя отнести к π -электронным системам, так как образующиеся грани антипризматической модификации ОСУНТ не являются плоскими.

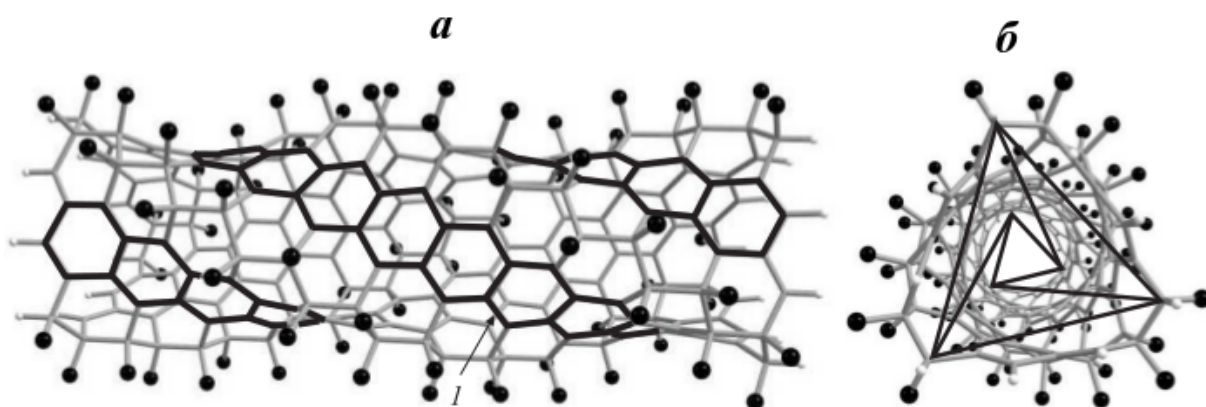


Рис. 6 — Пример антипризматической модификации (а) и изменение профиля поперечного сечения (б) ОСУНТ. 1 – трек полиаценового типа в грани антипризматической модификации ОСУНТ.

В четвертой главе предложена новая интерпретация эмиссионных свойств углеродных нанотрубок. Сформулированы основные положения теории, проверена её устойчивость к изменениям геометрических параметров углеродных нанотрубок, к изменению направления вектора напряженности по-

стоянного электрического поля, а также к модификации углеродного остова атомами азота.

В первом параграфе сформулированы основные положения теории полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок (УНТ). Во-первых, туннелирование электрона из УНТ через потенциальный барьер возможно, когда электрон локализуется в концевой области нанотрубки. Это означает, что в энергетическом спектре УНТ существуют локализованные нетокопроводящие молекулярные состояния – эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО) с локализацией электронной плотности в торцевой плоскости толщиной не более $10 \text{ \AA}$, что подтверждается экспериментально [6]. Во-вторых, ЭМО существенно изменяют свою энергию с изменением напряженности поля. В-третьих, ЭМО могут быть вакантными до порогового значения появления полевой эмиссии, то есть до своего перехода в валентную зону, заполняясь электронами токонесущих состояний. В-четвертых, эмиссия электрона из ЭМО, находящейся в валентной зоне, создает в энергетическом спектре «дырку», как физическую основу последующей фотолюминесценции – излучательного перехода электронов из токонесущих состояний с большей энергией. Представленная гипотеза показывает более сложный процесс полевой эмиссии, чем эмиссионная модель Фаулера-Нордгейма для металлических эмиттеров.

Электронные состояния модельных открытых и закрытых ультракоротких одностенных УНТ были исследованы на примере нанотрубок хиральности $(n,0)$, где $n = 5, 6, 7$ и нанотрубок (n,n) , где $n = 3, 4, 5$. Длина модельных УНТ составляла 6 циклических *цис*- и *транс*-полиеновых цепочек ($i = 6$, см. рис. 2). Висячие связи атома углерода насыщались атомами водорода. «Крышки» закрытых УНТ представляли собой сочетание гексагонов и пентагонов. Расчет электронной структуры рассмотренных ультракоротких УНТ проводился методом *DFT/B3LYP/6-31G* пакета прикладных программ *FireFly* [3,4]. Напряженность постоянного электрического поля изменялась от 0 до $2,1 \text{ В/\AA}$ с шагом в $0,1 \text{ В/\AA}$. Вектор напряженности поля совпадал с цилиндрической осью нанотрубки (рис. 7).

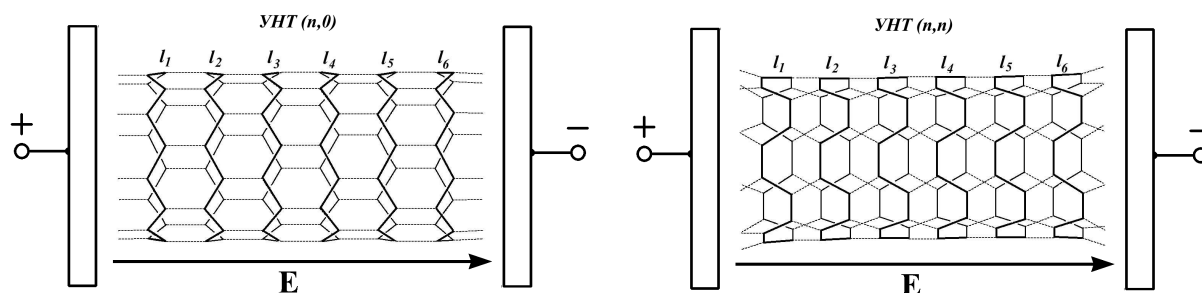


Рис. 7 — Структура углеродных нанотрубок $(7,0)$ и $(5,5)$ и направление вектора напряженности электрического поля относительно УНТ.

Исследование структуры вакантных МО рассмотренных УНТ показало наличие в энергетических спектрах нескольких групп ЭМО с локализацией электронной плотности в торцевых плоскостях нанотрубок, различающих-

ся числом узлов L инверсии знака атомных волновых функций в базисном разложении ЭМО (см. рис. 8). Первая группа эмиссионных орбиталей представлена двумя вырожденными по энергии вакантными МО с $L = 2$. Вторая группа состоит из четырех вырожденных по энергии вакантных МО с $L = 4$. Естественно, энергия ЭМО увеличивается с ростом числа L . Так, эмиссионные орбитали с $L > 4$ лежат глубоко в валентной зоне и существенно не влияют на эмиссионные свойства УНТ в обозначенном интервале напряженностей электрического поля.

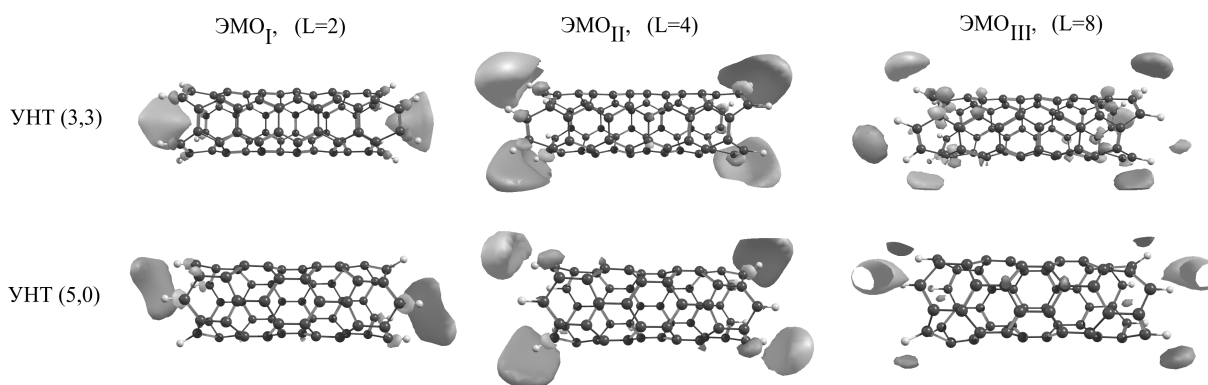


Рис. 8 — Структура ЭМО с локализацией электронной плотности в торцевой плоскости нанотрубки.

Отмечено, что найденные локализованные молекулярные состояния порождаются характером сопряжения p -электронов в цилиндрических молекулах. А именно, при *in-plane* сопряжении во внутренней полости УНТ создается повышенная концентрация электронов. Увеличивающееся межэлектронное отталкивание «выталкивает» электроны из нанотрубки, тем самым минимизируя полную энергию.

Численное моделирование влияния постоянного электрического поля на энергетический спектр рассмотренных ультракоротких УНТ показало следующие результаты:

1. Приложенное электрическое поле вызывает расщепление вырожденных ЭМО, что соответствует эффекту Штарка. Энергия одной ЭМО $\varepsilon(\text{ЭМО})$ увеличивается с увеличением напряженности E электрического поля, энергия другой — уменьшается. На рис. 9 приведены типичные зависимости энергий ВЗМО, НВМО и ЭМО от напряженности электрического поля.

2. Зависимость энергии ЭМО от напряженности поля в интервале $0,0 - 2,1 \text{ В/\AA}$ имеет вид ломаной прямой с линейными участками: А — напряженность поля от $0,0 \text{ В/\AA}$ до совпадения с энергией нижней вакантной МО (НВМО), В — напряженность поля при $\varepsilon(\text{ЭМО}) = \varepsilon(\text{НВМО})$, С — напряженность поля перехода от $\varepsilon(\text{ЭМО}) = \varepsilon(\text{НВМО})$ к $\varepsilon(\text{ЭМО}) = \varepsilon(\text{ВЗМО})$, D — напряженность поля при $\varepsilon(\text{ЭМО}) \leq \varepsilon(\text{ВЗМО})$. Данные линейные участки могут быть охарактеризованы коэффициентом корреляции, величина которого близка к 1.

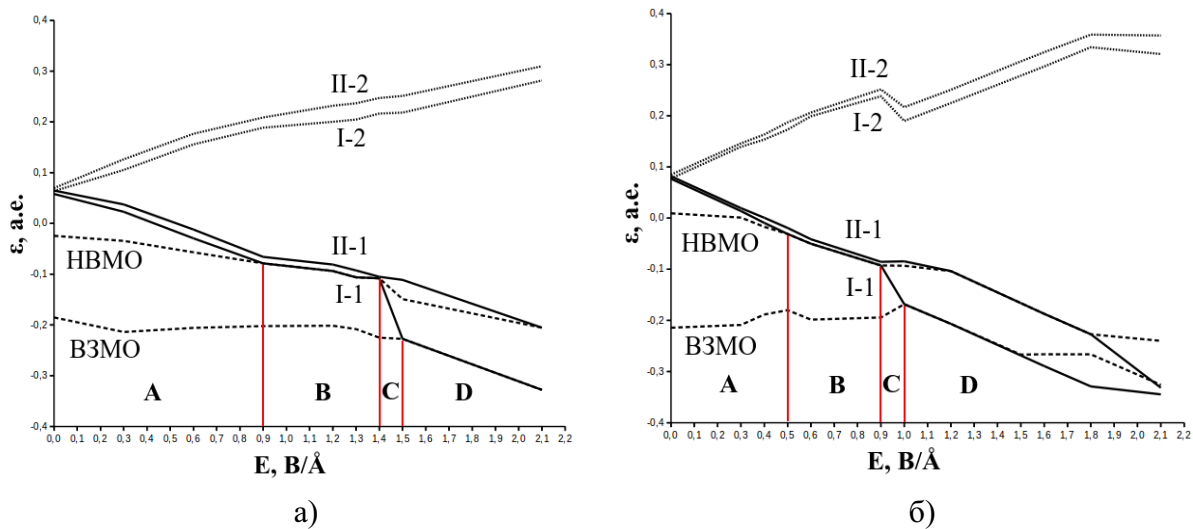


Рис. 9 — Зависимость энергий граничных (ВЗМО и НВМО) и эмиссионных (I-1(2) — ЭМО^I1(2), II-1(2) — ЭМО^{II}1(2)) молекулярных орбиталей открытых ультракоротких УНТ (5,0) (а) и (3,3) (б) от величины напряженности внешнего электрического поля E .

3. При увеличении напряженности поля ЭМО перемещаются в область валентных состояний, обеспечивая физические условия для последующего туннелирования электронов в вакуум.

4. Увеличение диаметра открытых УНТ ухудшает проявление эмиссионных свойств, происходит смещение перехода ЭМО в валентную зону при более сильных полях. Это можно интерпретировать как уменьшение концентрации электронной плотности во внутренней полости нанотрубки и, следовательно, уменьшение величины межэлектронного отталкивания, способствующего «выталкиванию» электронной плотности. При этом, УНТ (n,n) обладают лучшими эмиссионными свойствами по сравнению с УНТ $(n,0)$ сопоставимого диаметра, что соответствует экспериментальным данным [7].

5. Для закрытых УНТ не наблюдается переход ЭМО в валентную зону в исследованном интервале напряженностей электрического поля. Таким образом, открытые УНТ обладают лучшими эмиссионными свойствами по сравнению с закрытыми нанотрубками, что соответствует экспериментальным данным [8]. Этот факт можно объяснить тем, что крышка препятствует «выталкиванию» электронной плотности из внутренней полости нанотрубки.

Во втором параграфе изучается распределение эффективных зарядов на атомах в углеродных нанотрубках в постоянном электрическом поле.

Оптимизация геометрии и расчеты электронной структуры модельных УНТ при моделировании действия постоянного электрического поля проводились в рамках метода Хартри-Фока в базисе 3-21G с использованием пакета прикладных программ FireFly [3, 4]. Результаты данного исследования показывают, что во внешнем постоянном электрическом поле происходит накопление величины отрицательного эффективного заряда в концевой области нанотрубок. Область преимущественной локализации отрицательного заряда

составляет 0,4 – 0,55 нм. В данной области сосредоточено 95% генерируемого отрицательного заряда для закрытых нанотрубок и от 75 до 90% для открытых нанотрубок. Накопленный отрицательный заряд на концевом фрагменте нанотрубок может служить источником электронов для заполнения эмиссионных орбиталей.

В третьем параграфе исследуется устойчивость предложенной модели полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок к изменению их геометрических параметров.

В данном разделе были проведены расчеты электронного строения модельных углеродных нанотрубок протяженностью от 0,7 до 2,4 нм и диаметром от 0,4 до 0,75 нм методом Хартри-Фока в базисе 3-21G с использованием пакета прикладных программ *FireFly* [3,4].

По результатам расчетов были определены величины критической напряженности, необходимые для заполнения эмиссионных орбиталей электронами валентной зоны. Экстраполяция полученных зависимостей величин критической напряженности от протяженности УНТ степенными функциями позволяет спрогнозировать величину напряженности электрического поля, необходимого для наступления холодной эмиссии с достоверностью аппроксимации $r^2 = 0,964$ для УНТ (5,0) и $r^2 = 0,992$ для УНТ (3,3). Используя найденные уравнения экстраполяции (для УНТ (5,0) и для УНТ (3,3)), для углеродных нанотрубок протяженностью 5 мкм можно ожидать, что холодная эмиссия будет наблюдаться при напряженности внешнего электрического поля = 300 В/мкм для УНТ (5,0) и 15 В/мкм для УНТ (3,3), что соответствует экспериментальным данным [7,9,10].

В четвертом параграфе рассматривается влияние направления электрического поля на эмиссионные свойства ультракоротких углеродных нанотрубок.

Исследование было проведено на примере открытых одностенных нанотрубок хиральности $(n,0)$, где $n = 5, 6, 7$ и (n,n) , где $n = 3, 4$. Протяженность модельных УНТ составила 6 циклических транс- и цис-углеродных цепочек. Пространственная структура модельных УНТ определялась оптимизацией в рамках метода Хартри-Фока в базисе 3-21G из пакета прикладных программ *FireFly* [3,4], далее вычислялись энергетические спектры этих УНТ. Величина напряженности постоянного электрического поля варьировалась в пределах 0 – 2,1 В/Å с шагом в 0,1 В/Å. Вектор напряженности постоянного электрического поля был направлен под углом ϑ относительно оси нанотрубки (рис. 10). Угол θ изменялся от 0° (вектор напряженности поля направлен по оси УНТ) до 90° (вектор напряженности направлен перпендикулярно оси УНТ) с шагом 15°.

В таблице 1 представлены результаты исследования влияния угла Θ на эмиссионные свойства нанотрубок. Для всех рассмотренных УНТ были определены величины критических напряженностей электрического поля, при

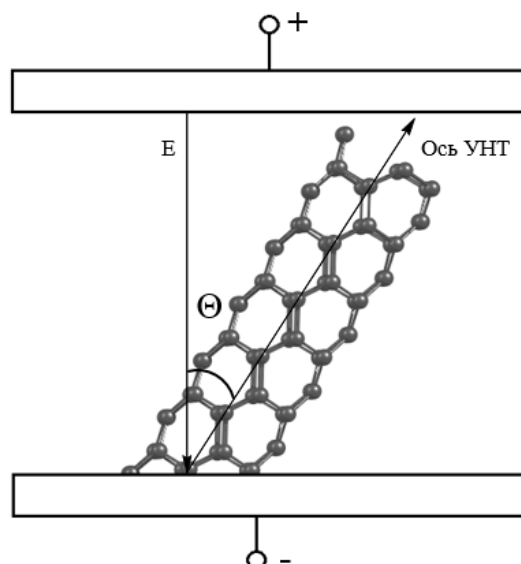


Рис. 10 — Направление вектора напряженности постоянного электрического поля E относительно оси углеродной нанотрубки (3,3).

которых энергия эмиссионной орбитали становится равной энергии $HВМО$ ($E_{кр1}^I$) и $ВЗМО$ ($E_{кр2}^I$).

Из таблицы 1 видно:

1. Критические значения напряженности поля, обеспечивающего авто-эмиссию электронов, при сравнимых радиусах для УНТ типа «кресло» меньше, чем в случае УНТ типа «зигзаг», что соответствует экспериментальным данным [8].

Таблица 1

Величины критических напряженностей поля, обеспечивающие переход эмиссионной орбитали в $ВЗМО$ и $HВМО$, для модельных УНТ $(n,0)$ и (n,n) в зависимости от угла Θ .

	Индекс хиральности УНТ									
	(5,0)		(6,0)		(7,0)		(3,3)		(4,4)	
Радиус, нм	0,196		0,235		0,274		0,203		0,271	
Угол Θ	$E_{кр2}^I$, В/Å	$E_{кр2}^{II}$, В/Å	$E_{кр2}^I$, В/Å	$E_{кр2}^{II}$, В/Å	$E_{кр2}^I$, В/Å	$E_{кр2}^{II}$, В/Å	$E_{кр2}^I$, В/Å	$E_{кр2}^{II}$, В/Å	$E_{кр2}^I$, В/Å	$E_{кр2}^{II}$, В/Å
0°	1,3	2,1	1,8	—	2,0	—	1,1	1,8	1,1	1,8
15°	1,3	2,1	1,8	—	2,0	—	1,1	1,8	1,1	1,8
30°	1,3	—	1,8	—	2,0	—	1,1	1,9	1,1	1,9
45°	1,3	—	1,8	—	2,0	—	1,3	2,1	1,2	2,1
60°	1,5	—	2,0	—	2,1	—	1,5	—	1,4	—
75°	1,9	—	2,1	—	2,1	—	1,8	—	1,8	—
90°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

2. Для всех рассмотренных модельных УНТ при увеличении угла Θ наблюдается смещение области автоэмиссии электронов в сторону более сильных полей. При $\Theta = 90^\circ$ в диапазоне электрических полей до $2,0 \text{ В/\AA}$ не наблюдается переход ЭМО в валентную зону.

3. В отличие от УНТ хиральности $(n,0)$ эмиссионные свойства модельных нанотрубок хиральности (n,n) оказались более чувствительны к направлению вектора напряженности электрического поля относительно оси УНТ. Так, величины критических напряженностей поля, обеспечивающие заполнение ЭМО ($L = 2$) электронами для УНТ $(n,0)$ начинают увеличиваться при $\Theta = 60^\circ$, в то время как $E_{\text{кр}2}^I$ УНТ (n,n) имеют тенденцию к увеличению уже при $\Theta = 45^\circ$. Полученные результаты находятся в соответствии с данными по зависимости коэффициента усиления электрического поля на конце УНТ от направления вектора напряженности поля, определенной в работе [11].

4. Увеличение диаметра модельных нанотрубок влияет на величины $E_{\text{кр}2}^I$ в меньшей степени. Так, при $\Theta > 60^\circ$ наблюдается «выравнивание» эмиссионных свойств нанотрубок различных хиральностей и диаметров.

Пятый параграф посвящен исследованию эмиссионных свойств модифицированных углеродных нанотрубок.

В качестве объектов исследования в данном разделе были выбраны УНТ $(5,0)$ и $(3,3)$ протяженностью 6 циклических *транс*- и *цис*-углеродных цепочек, соответственно. Модификация нанотрубок осуществлялась путем частичного замещения атомов углерода на атомы азота, причем замещение выполнялось как регулярно, так и случайным образом. Расчеты электронного строения модельных УНТ выполнены методом *DFT* в приближении *B3LYP/6-31G* с использованием пакета прикладных программ *FireFly* [3,4].

В данном разделе показано, что во-первых, регулярное замещение 20% атомов углерода на атомы азота существенно трансформирует структуру модельных УНТ, образуя криволинейные призматические модификации. В этом случае величина напряженности постоянного электрического поля для появления полевой эмиссии электронов определяется степенью деформации исходного углеродного остова, как физической основы, обеспечивающей условия для реализации различных типов сопряжения *p*-электронов. Во-вторых, случайное замещение 20% атомов углерода на атомы азота существенно в меньшей степени изменяет структуру модельных УНТ хиральности $(n,0)$ и (n,n) . Однако, такая модификация способствует уменьшению величины напряженности постоянного электрического поля для появления эмиссии электронов, что обуславливается повышением концентрации электронов во внутренней полости УНТ из-за неподеленных электронных пар атомов азота.

Основные результаты и выводы

1. Исследованы особенности электронных свойств сопряженных молекул, обладающих непланарным углеродным остовом. Показано, что электронные характеристики углеродных нанотрубок обусловлены взаимодействием *in-plane*-электронного и π -электронного сопряжений.

2. Показано, что регулярная хемосорбция примесных атомов на графеновой поверхности углеродных нанотрубок может приводить к их структурной призматической или антипризматической модификации с образованием изолированных углеродных подсистем – треков различного строения. Сопряжение в образующихся треках определяется взаимодействием π - и *in-plane*-электронного сопряжения p -электронов. В призматически модифицированных углеродных нанотрубках характер сопряжения p -электронов в сопряженной подсистеме близок к π -электронному сопряжению, в то время как в антипризматически модифицированных углеродных нанотрубках – к *in-plane*-электронному сопряжению.

3. Представлено объяснение существования в энергетическом спектре углеродных нанотрубок вакантных молекулярных орбиталей, названных эмиссионными, характеризующихся специфической локализацией электронной плотности на торцевых поверхностях углеродных нанотрубок.

4. Предложена новая интерпретация эмиссионных свойств углеродных нанотрубок на основе концепции *in-plane*-электронного сопряжения и представлений об эмиссионных молекулярных орбиталях. Показано, что под действием внешнего постоянного электрического поля эмиссионные молекулярные орбитали смещаются из зоны проводимости в валентную зону. Таким образом, физической основой полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок является факт заполнения эмиссионной молекулярной орбитали электронами валентной зоны с последующим их туннелированием в вакуум.

5. Исследовано накопление величины отрицательного эффективного заряда в концевой области нанотрубок во внешнем постоянном электрическом поле. Обнаруженная область преимущественной локализации отрицательного заряда соответствует существующим теоретическим представлениям и экспериментальным данным.

6. Проведено исследование устойчивости предложенной модели полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок в условиях изменяющихся структурных параметров углеродных нанотрубок, направления вектора напряженности постоянного электрического поля относительно оси нанотрубки, а также при модификации углеродных нанотрубок атомами азота. Показано, что разработанный подход хорошо описывает известные экспериментальные и теоретические результаты и может быть использован для предсказания эмиссионных свойств широкого круга объектов.

Список литературы

- [1] *Bochvar, D. A.* Carbododecahedron, s-icosahedrane and carbo-s-icosahedron (C60) / D. A. Bochvar, E. G. Halperin // Proceedings of the USSR Academy of Sciences. — 1973. — Vol. 209. — Pp. 239–241.
- [2] *Fokin, A. A.* From Dodecahedrapentaene to the “[n]Trannulenes”. A New In-Plane Aromatic Family / A. A. Fokin, H. Jiao, P. von Ragué Schleyer // Journal of the American Chemical Society. — 1998. — Vol. 120, Iss. 36. — Pp. 9364–9365.
- [3] General atomic and molecular electronic structure system / M. Schmidt, K. Baldridge, J. Boatz [et al.] // Journal of Computational Chemistry. — 1993. — Vol. 14, Iss. 11. — Pp. 1347–1363.
- [4] Firefly computational chemistry program. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [5] *Herges, R.* Topology in Chemistry: Designing Möbius Molecules / R. Herges // Chemical Reviews. — 2006. — Vol. 106, Iss. 12. — Pp. 4820–4842.
- [6] *Han, S.* Role of the localized states in field emission of carbon nanotubes / S. Han, J. Ihm // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61, Iss. 15. — Pp. 9986–9989.
- [7] Field Emission from Carbon Nanostructures / F. Giubileo, A. Di Bartolomeo, L. Iemmo [et al.] // Applied Science. — 2018. — Vol. 8, Iss. 4. — P. 526.
- [8] Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire / A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev [et al.] // Science. — 1995. — Vol. 269, Iss. 5230. — Pp. 1550–1553.
- [9] *Smith, R. C.* Electron field emission from a single carbon nanotube: Effects of anode location / R. C. Smith, D. C. Cox, S. R. P. Silva // Applied Physics Letters. — 2005. — Vol. 87, Iss. 10. — P. 103112.
- [10] Field emission from a selected multiwall carbon nanotube / M. Passacantando, F. Bussolotti, S. Santucci [et al.] // Nanotechnology. — 2008. — Vol. 19, Iss. 39. — P. 395701.
- [11] Усиление электрического поля в холодных полевых катодах на основе углеродных нанотрубок / М. Д. Бельский, Г. С. Бочаров, А. В. Елецкий, Т. J. Sommerer // Журнал технической физики. — 2010. — Т. 80, No 2. — С. 130–137.

Публикации автора по теме диссертации

1. Electronic conjugation of carbon atoms in spherical and cylindrical molecules / O. B. Tomilin, I. V. Stankevich, E. E. Muryumin, E. V. Rodionova // Carbon. — 2012. — Vol. 50, Iss. 14. — Pp. 5217–5225.

2. Electronic properties of prismatic modifications of single-wall carbon nanotubes / O. B. Tomilin, E. E. Muryumin, E. V. Rodionova, N. P. Ryskina // *Applied Surface Science*. — 2018. — Vol. 428. — Pp. 171–176.
3. Томили́н, О. Б. Антипризматические модификации одностенных углеродных нанотрубок и их электронные свойства. Регулярная адсорбция атомов фтора на графеновых поверхностях нанотрубок / О. Б. Томили́н, Е. Е. Мурюмин, Е. В. Родионова // *Физика твердого тела*. — 2013. — Т. 55, № 11. — С. 2276–2282.
4. Influence of admixture atom chemisorption on properties of *p*-electron conjugated system of open carbon nanotubes / O. B. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin, E. E. Muryumin // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. — 2018. — Vol. 9, no. 1. — Pp. 70–72.
5. Томили́н, О. Б. Механизм эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О. Б. Томили́н, Е. Е. Мурюмин, Е. В. Родионова // *Наноматериалы и наноструктуры –XXI век*. — 2014. — Т. 5, № 3. — С. 10–17.
6. The effect of carbon nanotube modifications on their emission properties / O. B. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. — 2019. — Vol. 28-2. — Pp. 123–128.
7. Simulations of emission properties of carbon nanobelts / O. B. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. — 2019. — Vol. 28-2. — Pp. 129–134.
8. Томили́н, О. Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О. Б. Томили́н, Е. В. Родионова, Е. А. Родин // *Журнал физической химии*. — 2020. — Т. 94, № 8. — С. 1242–1247.
9. Томили́н, О. Б. Исследование устойчивости модели полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок к изменению их геометрических параметров / О. Б. Томили́н, Е. В. Родионова, Е. А. Родин // *Журнал физической химии*. — 2021. — Т. 95, № 9. — С. 1396–1398.
10. Полевая эмиссия электронов в бор-нитридных нанотрубках / О. Б. Томили́н, Е. В. Родионова, Е. А. Родин, Е. Е. Мурюмин // *Материалы V Международной научной конференции «Нано-структурные Материалы-2016: Беларусь-Россия-Украина», г. Минск, Белоруссия, 22–25.11.2016 года*. — Минск: Беларуская навука, 2016. — С. 397–400.
11. Механизм полевой эмиссии электронов в углеродных нанотрубках / О. Б. Томили́н, Е. В. Родионова, Е. А. Родин, Е. Е. Мурюмин // *Материалы V Международной научной конференции «Нано-структурные Материалы-2016: Беларусь-Россия-Украина», г. Минск, Белоруссия, 22–25.11.2016 года*. — Минск: Беларуская навука, 2016. — С. 400–402.

12. Field electron emission from open carbon nanotubes / O. B. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin, E. E. Muryumin // Book of Abstracts ACNS'2017. 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, Saint-Petersburg, Russia, July 3-7, 2017. — 2017. — P. 115.
13. Properties of p-electron conjugated system in closed carbon nanotubes / O. B. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin, E. E. Muryumin // Book of Abstracts ACNS'2017 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, Saint-Petersburg, Russia, July 3-7, 2017. — 2017. — P. 253.
14. Influence of admixture atom chemisorption on properties of p-electron conjugated system of open carbon nanotubes / O. B. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin, E. E. Muryumin // Book of Abstracts ACNS'2017 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, Saint-Petersburg, Russia, July 3-7, 2017. — 2017. — P. 254.
15. Field electron emission from closed carbon nanotubes / O. B. Tomilin, E. V. Rodionova, Yu. N. Altushkina [et al.] // The 7th International school for young researchers "Smart nanomaterials". Workshop "Desesign of polyfunctional structures: theory and synthesis Rostov-on-Don, Taganrog, Russia, 23-26 October 2018. — Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2018. — P. 16.
16. Emission properties of carbon nanobelts / O. B. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin, V. I. Soldatova // Book of Abstracts ACNS'2019 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, Saint-Petersburg, Russia, July 1-5, 2019. — 2019. — P. 174.
17. *Tomilin, O. B.* Emission properties of carbon nanotubes / O. B. Tomilin, E. V. Rodionova, E. A. Rodin // Book of Abstracts ACNS'2019 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, Saint-Petersburg, Russia, July 1-5, 2019. — 2019. — P. 288.
18. *Томили́н, О. Б.* Распределение эффективных зарядов на атомах в углеродных нанотрубках в постоянном электрическом поле / О. Б. Томили́н, Е. В. Родионова, Е. А. Родин // Материалы XXIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, Россия, 21-23 апреля 2020 г. — 2020. — С. 389.
19. Возможность упорядочения массивов углеродных нанотрубок действием постоянного электрического поля / О. Б. Томили́н, Е. В. Родионова, Е. А. Родин [и др.] // Материалы XXIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, Россия, 21-23 апреля 2020 г. — 2020. — С. 390.