

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет им. Н. П. Огарёва»

На правах рукописи

Родионова Евгения Валерьевна

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

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат хим. наук, доцент
Томилин Олег Борисович

Саранск — 2021

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	10
§ 1.1. Исторический аспект концепции сопряжения	10
§ 1.2. Основные положения π -электронного сопряжения и их современная интерпретация	19
1.2.1. Химический критерий	20
1.2.2. Структурные критерии	21
1.2.3. Энергетические критерии	26
1.2.4. Магнитные критерии	29
1.2.5. π -электронное сопряжение в небензоидных молекулах .	34
§ 1.3. Сопряжение в трехмерных молекулах	40
1.3.1. Сопряжение в молекулах с топологией ленты Мёбиуса .	41
1.3.2. Сопряжение в сферических и цилиндрических молекулах	45
§ 1.4. Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок	50
1.4.1. Полевая эмиссия и теория Фаулера-Нордгейма.	50
1.4.2. Экспериментальные исследования полевой эмиссии из нанотрубок	55
1.4.3. Теоретические исследования полевой эмиссии из углеродных нанотрубок	58
Глава 2. Квантово-химические методы и программные комплексы, используемые для моделирования наноструктур	62
§ 2.1. Квантово-химические методы	62
2.1.1. Метод Хартри-Фока	63
2.1.2. Теория функционала плотности	65
§ 2.2. Программные комплексы для квантово-химических вычислений	67

Глава 3. Исследование сопряжения <i>p</i>-электронов атомов углерода в углеродных нанотрубках	70
§ 3.1. Особенности сопряжения <i>p</i> -электронов в цилиндрических молекулярных системах	70
§ 3.2. Сопряжение <i>p</i> -электронов в цилиндрических молекулах, моделирующих углеродные нанотрубки	77
Глава 4. Исследование эмиссионных свойств углеродных нанотрубок с привлечением современного представления о сопряжении <i>p</i>-электронов в цилиндрических молекулярных системах .	94
§ 4.1. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках	94
§ 4.2. Распределение эффективных зарядов на атомах в углеродных нанотрубках в постоянном электрическом поле	105
§ 4.3. Исследование устойчивости модели полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок к изменению их геометрических параметров	111
§ 4.4. Влияние направления электрического поля на эмиссионные свойства ультракоротких углеродных нанотрубок	117
§ 4.5. Исследование эмиссионных свойств модифицированных углеродных нанотрубок	124
Заключение	133
Список литературы	135

Введение

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 элект-

трического 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 работы:

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 материалов электровакуумной аппаратуры нового поколения с управляемой вели-

чиной минимальной напряженности электрического поля, необходимой для появления полевой эмиссии.

Основные положения, выносимые автором 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 эмиссионных 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 конферен-

ция 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 (Журнал физической химии; Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures; Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics; Carbon; Applied Surface Science), 10 – в сборниках трудов международных и всероссийских научных конференций.

Личный вклад автора. 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.

Степень достоверности. Результаты исследований, проведенных в работе, являются достоверными, поскольку проведены с помощью апробированных квантово-химических методов, реализованных в лицензированных программах, и согласуются с экспериментальными результатами.

Структура и объем работы. Диссертация включает в себя введение, четыре главы, заключение и список цитируемой литературы. Полный объём работы насчитывает 159 страниц, включая 55 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 207 наименований.

В главе 1 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.

В главе 2, являющейся методической, описываются пакеты прикладных программ и квантово-химические подходы, использованные в работе.

В **главе 3** 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 **главе 4** 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 постоянного электрического поля, а также к модификации углеродного остова атомами азота.

В **заключении** приведены выводы по результатам исследований, проведенных в работе.

Глава 1. Литературный обзор

§ 1.1. Исторический аспект концепции сопряжения

Концепция сопряжения, развитая на основе изучения специфических свойств низкомолекулярных соединений, сыграла существенную роль в развитии современных представлений о природе химической связи и реакционной способности органических веществ. Химическому и физическому аспектам проблемы сопряжения посвящено большое число исследований [1–6].

Сопряженными считаются молекулы или их фрагменты, строение которых приводит к делокализации электронной плотности по выделенному каркасу молекулы. Благодаря сопряжению взаимное влияние атомов и связей в молекулах проявляется в такой степени, что отдельные связи иногда полностью теряют свою индивидуальность, а молекула проявляет себя как единое целое. Таким образом, сопряженные молекулы обладают качественно новыми свойствами, не характерными для несопряженных молекул.

В настоящее время получено огромное число веществ с системой сопряжения. Сопряженные соединения находят свое применение в качестве люминофоров [7–9], квантовых точек [10, 11], полупроводящих, электропроводящих и сверхпроводящих материалов для гибкой электроники [12, 13], материалов нанопотоники [14] и солнечных батарей [15, 16], а также имеют перспективы использования в биомедицинских целях [17–19] и т.д. Также многие работы посвящены теоретическим исследованиям уже полученных веществ и моделированию новых сопряженных систем [20–25].

Исторически в развитии концепции сопряжения можно выделить два этапа. На первом этапе формировалось понятие классического π -электронного сопряжения, т.е. понятие «сопряжение» развивалось в рамках теории ароматичности. На втором этапе происходит выделение неклассического электронного сопряжения из концепции ароматичности.

Возникновение понятия «ароматичность» связано с двумя важными открытиями в химии:

1. М. Фарадей в 1825 году впервые выделил бензол и установил его бруттоформулу.

2. А. М. Бутлеров в 1861-1864 гг. создал теорию химического строения [26].

В рамках теории Бутлерова вопрос строения молекулы бензола и также попытки объяснения особенностей его химических свойств становятся чрезвычайно актуальными в теоретической органической химии.

Впервые структурная формула молекулы бензола была предложена в 1865 году А. Кекуле [26]. Согласно формуле Кекуле молекула бензола представляет собой циклическую структуру с чередующимися двойными и одинарными связями. Несмотря на невозможность объяснения некоторых экспериментальных фактов и химических свойств бензола с позиций формулы Кекуле, это открытие сыграло важную роль в развитии как теоретической органической химии, так и органического синтеза.

В последствии, многие ученые выдвигали предположения о строении молекулы бензола для того чтобы объяснить свойства этого соединения (рисунок 1.1).

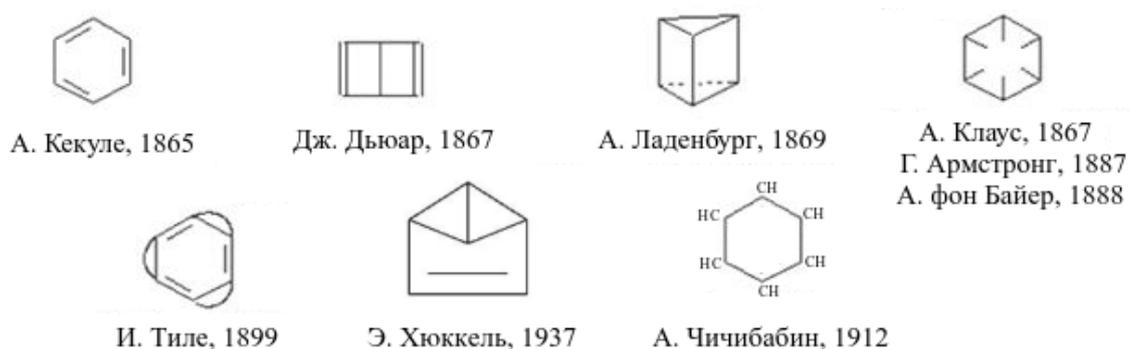


Рисунок 1.1 — Гипотетические структуры молекулы бензола (1865–1937 гг.) [26].

А. Клаус (1867 г.), Г. Армстронг (1887 г.) и А. фон Байер (1888 г.) предполагали, что четвертая валентность каждого атома углерода в гексагональной циклической молекуле бензола направлена к ее центру. Т.е. ученые под-

черкивали особенный характер химических связей в бензоле, но физического смысла описанная модель не имела. Кроме того, в рамках данной модели не возможно объяснить отличия в свойствах бензола от циклобутана и циклооктотетраена. А. Ланденбург (1869 г.) полагал, что молекула бензола имеет неплоское строение и представляет собой призму, что объясняет отсутствие склонности к реакциям присоединения бензола. А. Чичибабин (1912 г.) придерживался теории о трехвалентном углероде в молекуле бензола. И. Тиле (1899 г.) выдвинул гипотезу парциальных валентностей, согласно которой, двойные связи в бензоле не фиксированы и постоянно перемещаются. Дж. Дьюар (1867 г.) и Э. Хюккель (1937 г.) предлагали структуры, содержащие несколько малых циклов [26].

Анализ рентгеноструктурных данных, а также химических свойств бензола и его производных позволили выделить данные соединения в отдельную группу органических соединений – «ароматических соединений». Впоследствии к ароматическим соединениям стали относить соединения циклического строения с числом атомов углерода в цикле отличным от шести, а также соединения с конденсированными шестичленными циклами (нафталин, антрацен и их производные). В дальнейшем оказалось, что при замене одного или нескольких атомов углерода в ароматическом соединении на гетероатомы ароматический характер соединения в целом сохраняется. Таким образом, наметилась основная тенденция в развитии концепции ароматичности – распространение и адаптация понятия «ароматичность» на различные классы органических соединений. Отнесение того или иного соединения к «ароматическим» проводилось на основании «химического критерия», т.е. в соответствии с выявленными к тому времени общими химическими свойствами известных ароматических соединений:

1. Склонность к реакциям электрофильного замещения атома водорода на различные функциональные группы.

2. Высокая термодинамическая стабильность ароматической системы, отсутствие склонности к протеканию реакций присоединения.

3. Характерные свойства некоторых функциональных групп в составе ароматической молекулы.

4. Синтетическая доступность при формировании ароматических систем в различных реакциях.

Наличие перечисленных свойств у соединения позволяло причислить его к группе ароматических. Однако, подобный «химический» критерий ароматичности не лишен недостатков и в настоящее время не является определяющим.

Значительный вклад в развитии теории ароматичности связан с именем Эриха Хюккеля. Значительную роль в создании классической теории ароматичности сыграли работы Э. Хюккеля [27], в которых для анализа закономерностей электронного строения ароматических молекул применен метод молекулярных орбиталей (МО) [28]. Ключевым положением работ Хюккеля являлось деление всех электронов молекулы на две невзаимодействующие системы, а именно: π - и σ -электронные системы, образующие, соответственно, π - и σ -связи молекулы. Математическим основанием такого деления электронов молекулы можно считать ортогональность молекулярных орбиталей указанных электронных систем, обеспечиваемую плоским молекулярным остовом, что многократно подтверждалось результатами рентгеноструктурного анализа. Кроме того, значимость характеристик π -электронной системы молекулы в интерпретации ее химических, физико-химических и физических свойств обуславливалась более высокими значениями энергии занятых электронами молекулярных орбиталей π -электронной части по отношению к энергии занятых электронами молекулярных орбиталей σ -электронной части. Это обстоятельство позволяло полагать, что в основном химия сопряженных и ароматических молекул определяется их π -электронной частью. Экспериментальные данные свидетельствуют о высокой термодинамической стабильности арома-

тических соединений, которая в рамках представления MO в качестве линейной комбинации атомных орбиталей (AO) может реализоваться, когда связывающие орбитали молекулы полностью заполнены, а несвязывающие и антисвязывающие MO вакантны. Выполнение этих условий достигается, когда общее число электронов в циклической сопряженной молекуле равно $(4n + 2)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$. В противоположность ароматическим соединениям также был обозначен класс антиароматических соединений, для которых общее число электронов в циклическом полиене равно $4n$, где $n = 1, 2, \dots$. Данное правило также было сформулировано Э. Хюккелем.

Первоначально правило Хюккеля было выведено для соединений моноклического строения. Однако, условие замкнутой электронной оболочки, как признак ароматичности, применимо и к другим классам органических соединений (например, органические циклические ионы, бициклические конденсированные и гетероциклические системы, металлоорганические молекулы и др.), и позволяет распространить концепцию ароматичности в ключе электронного строения на широкий класс органических и неорганических молекул (рисунок 1.2), что отражено в обзорах [1, 2, 29].

Следствием такого широкого распространения теории ароматичности в рамках разнообразных классов органических и неорганических соединений стало «размывание» границ самого понятия «ароматичность» вплоть до отрицания и неприятия ароматичности некоторыми учеными [1, 29].

Завершением классического этапа развития концепции ароматичности можно считать определение ароматичности, приведенное М. Вольпиным [29]: *«Ароматическими являются такие ненасыщенные циклические соединения, у которых все атомы цикла принимают участие в образовании единой сопряженной системы, причем π -электроны этой системы образуют замкнутую электронную оболочку»*. Хотя в этом определении явно не содержится утверждения, что все валентно связанные атомы углерода сопряженной молекулы

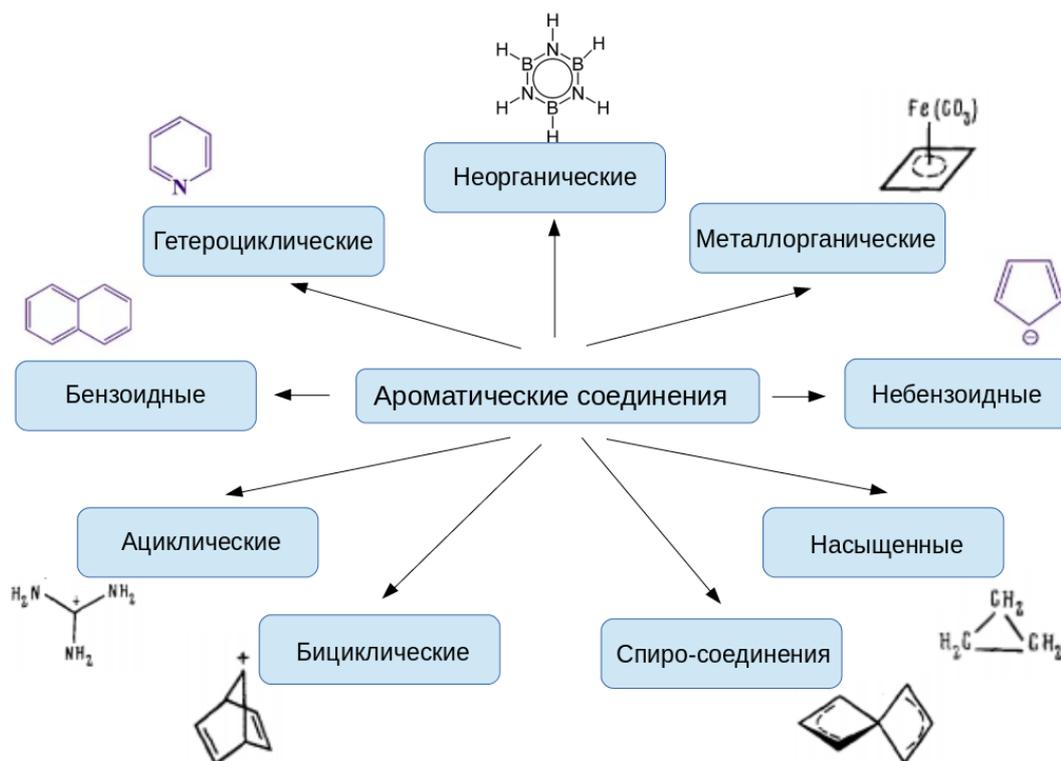


Рисунок 1.2 — Многообразие классов ароматических соединений.

лежат в одной плоскости, оно однозначно определено, как необходимое условие π -электронного сопряжения.

Отправными точками следующего этапа развития концепции сопряжения являлись работы Э. Хейльброннера [30], показавшего возможность существования мебиусовского сопряжения p -электронов, отличного от π -электронного сопряжения Хюккеля, а также работы, направленные на экспериментальное доказательство возможности новых видов сопряжения в циклических углеродных структурах [1], фуллеренах [31–33], углеродных нанотрубках [34]. Принципиальной структурной основой неклассического электронного сопряжения является то, что атомы молекул, участвующих в сопряжении, не располагаются на одной плоскости, как это предполагается в π -электронном сопряжении Хюккеля. Можно отметить, что реализация неклассического электронного сопряжения, представленная в вышеуказанных работах [1, 31–34], специфически проявляется в различных физических, физико-химических и химических свойствах [35–38].

Также, стоит отметить несколько подходов к структурированию накопленных экспериментальных и теоретических данных по сопряженным соединениям вне рассмотрения понятия ароматичности.

Одна из первых попыток классифицировать сопряженные системы была предпринята Р. Малликеном [39]. В основе классификации лежат валентно-связанные резонансные структуры, с помощью которых можно описать сопряженное соединение. Р. Малликен выделил среди сопряженных молекул изовалентные, обедненные и плювалентные. Для изовалентных молекул, характерно наличие среди резонансных форм двух или более классических структур, содержащих равное количество связей, в том числе π и σ . Среди таких структур могут быть выделены три группы: *дативные*, в которых реализуются локализованные дипольные структуры, *недативные* (например, сопряжение в бензоле, аллильном радикале) и *гомодативные*, в которых индуктивный эффект обуславливает распределение π и σ -электронных зарядов по всей молекуле (например, аллильный ион). В случае обедненных сопряженных систем π -электронная резонансная стабилизация эффективна при наличии структур, в которых число π -связей на одну меньше, чем в классической структуре. Примером такого сопряжения является бутadiен и его аналоги. Для плювалентного сопряжения (редко встречающийся случай) характерно увеличение числа связей в резонансных гибридах.

Рассмотренная классификация Р. Малликена представляет значительный интерес в отношении органических низкомолекулярных соединений. Однако ее нельзя считать достаточно рациональной для систематики полисопряженных систем, так как она не позволяет однозначно связать химическую структуру с системой сопряжения в макромолекулах. К тому же рассмотрение резонансных форм в макромолекулярных веществах представляется весьма затруднительным.

Согласно А. Берлину [3] в основу рациональной систематики полисопряженных систем в макромолекулах следует положить критерий, оценивающий

делокализацию электронов и тип электронного взаимодействия, обуславливающего сопряжение в молекулах. Такой подход позволяет:

1. сопоставить связь структуры молекул с их физическими свойствами;
2. установить закономерности, определяющие изменения значений энергетических щелей различных классов сопряженных систем в зависимости от числа π -электронов и других центров (неспаренные p -электроны, вакантные орбитали), участвующих в сопряжении;
3. наметить классы сопряженных систем, которые еще не синтезированы, и предсказать некоторые их свойства.

Полисопряженные системы были разделены на следующие типы:

Тип I – Полисопряженные системы, характеризующиеся π, π электронным взаимодействием (π, π -сопряжение). Примером таких систем являются сопряженные углеводороды.

Тип II – Полисопряженные системы, характеризующиеся взаимодействием π -связей и неподеленных p -электронов (p, π -сопряжение). К этому типу сопряженных систем относятся многие классы полимеров, содержащих в цепи сопряжения гетероатомы с неподеленными p электронами.

Тип III – Полисопряженные системы, характеризующиеся взаимодействием π -связей с вакантными d -орбиталями (π, d -сопряжение). Представителями таких полимеров являются молекулы, в которых реализуется сопряжение кратных связей или ароматических циклов с атомами элементов, содержащими мало различающиеся по энергии вакантные d -орбитали (Si, P, Sn, Fe и др.). Реализация π, d взаимодействия может иметь место не только в том случае, когда связь расположена между кратной связью и соответствующим элементом.

Тип IV – Полисопряженные системы, характеризующиеся взаимодействием неподеленных p -электронов с вакантными d -орбиталями (p, d -сопряжение). К данной группе сопряженных соединений относятся неорганические поли-

меры, элементоорганические полимеры, содержащие элементы 2-го и 3-го периодов.

Тип V – Полисопряженные системы, характеризующиеся взаимодействием π связей и p -электронов с вакантными d -орбиталями (π, p, d -сопряжение). В полимерах *V* типа гетероатомы с неподеленными p -электронами сопряжены с кратными связями и элементами, содержащими d -электронные вакансии.

Тип VI – Полисопряженные системы, характеризующиеся взаимодействием π связей или неподеленных p электронов с заряженными атомами, свободными спинами или p электронными вакансиями цепи полисопряжения. К этому типу сопряженных систем относятся органические или элементоорганические полимеры, в которых содержатся поляризованные центры или стабилизированные карбониевые ионы, заряженные гетероатомы, свободные спины или свободные π -электронные вакансии в цепи полисопряжения.

Наконец, в основу классификации сопряженных молекул может быть положено геометрическое строение σ -остова сопряженной молекулы. В непредельных углеводородах, содержащих сопряженные кратные связи, реализуется первый тип сопряжения. π -орбитали кратных связей в таких молекулах могут возмущаться путем бокового перекрывания. В зависимости от геометрического строения σ -остова молекулы перекрывание π -орбиталей может осуществляться в различной степени. Мерой перекрывания π -орбиталей может служить величина угла пирамидализации [40]. Угол пирамидализации (рисунок 1.3) можно описать разностью углов между p_z -орбиталью и σ -связью и углом между σ -связями. Так, для плоских сопряженных систем угол между p_z -орбиталью и σ -связью составляет 90° , и следовательно угол пирамидализации равен нулю. В случае sp^3 гибридизации АО угол пирамидализации составляет $19,47^\circ$. Для молекул, остов которых представляет собой криволинейную поверхность угол θ_P может находиться в пределах $0^\circ < \theta_P < 19,47^\circ$. Чем больше угол пирамидализации, тем меньше эффективность сопряжения π -орбиталей.

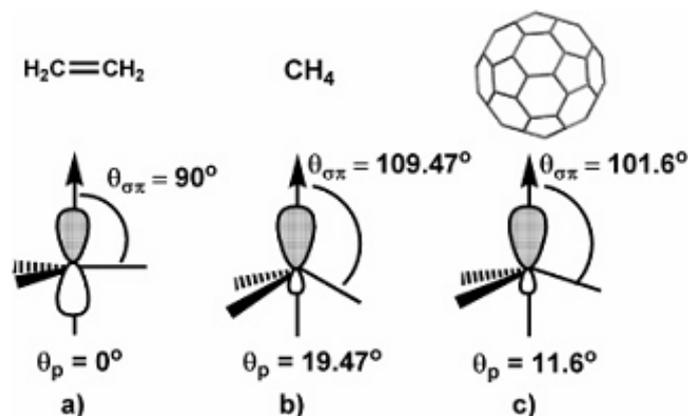


Рисунок 1.3 — Схематическое изображение угла пирамидализации в молекулах а) этилена; б) метана; в) фуллерена [40].

§ 1.2. Основные положения π -электронного сопряжения и их современная интерпретация

В современном толковании π -электронное сопряжение это явление образования единой делокализованной электронной системы в результате перекрывания не гибридованных p -АО в молекуле. Обычно среди всех π -сопряженных систем принято выделять класс ароматических соединений, которые обладают рядом характерных свойств (ароматичностью), отличных от свойств прочих соединений с π -электронным сопряжением.

При этом необходимо отметить что, ароматичность не является физической характеристикой и ее нельзя количественно измерить или вычислить теоретически. При решении вопроса об ароматичности того или иного соединения необходимо рассматривать совокупность физических и химических свойств каждого соединения – критериев ароматичности [1, 26, 41]. Все π -сопряженные соединения удовлетворяющие данным критериям называют ароматическими, а соединения не удовлетворяющие – антиароматическими. Таким образом, к классическим сопряженным π -электронным соединениям относятся классические ароматические (антиароматические) молекулы.

В качестве критериев для выделения классических сопряженных π -электронных соединений применяют структурные, энергетические и магнит-

ные критерии. Химический критерий, основанный на особенностях химических свойств ароматических соединений в настоящее время подвергнут обоснованной критике и практически не используется.

1.2.1. Химический критерий

Реакционная способность соединений была исторически первым критерием ароматичности. В течении короткого периода после предположения Кекуле о структуре бензола было сформировано представление о сходстве химических свойств ароматических соединений.

Так, ароматические соединения легче вступают в реакции электрофильного замещения, чем присоединения [26, 42]. Другими словами, соединения данного класса демонстрируют тенденцию сохранять свою первоначальную π -сопряженную систему электронов. Однако, химические свойства соединений зависят не только от характеристик основного состояния, но и от энергетических параметров переходных состояний и разницы энергий основного и переходного состояний [1, 26]. Например, рассмотрим склонность к реакциям электрофильного замещения и реакциям присоединения в ряду геминально конденсированных аренов. Так, для бензола и нафталина реакции электрофильного замещения являются основными. Начиная с антрацена, процессы 1,4 присоединения протекают наряду с процессами замещения, а в пентаcene процессы присоединения становятся доминирующими [41]. В качестве другого примера можно привести уменьшение склонности к реакциям электрофильного присоединения в следующем ряду ароматических соединений: циклопентадиенид натрия (крайне легко вступает в реакции указанного типа), пиррол, бензол, пиридин, катион тропилия (реакции электрофильного замещения неизвестны).

В то же время, в некоторых работах были сделаны попытки разработать критерий ароматичности, основанный на реакционной способности (в основном для бензоидных углеводородов) [41, 43]. Простой и четкой зависимости

между реакционной способностью и ароматичностью не выявлено, но более сложная все таки существует.

Отсутствие корреляции между ароматичностью и реакционной способностью соединений объясняет трудности формулирования общего и количественного критерия ароматичности, основанного на реакционной способности химических соединений. Таким образом, реакционная способность не является надежным критерием ароматичности, значительно уступая физическим критериям ароматичности – структурным, энергетическим и магнитным.

1.2.2. Структурные критерии

Среди особенностей геометрического строения ароматических молекул можно выделить: во-первых, выравнивание длин связей между атомами, образующими ароматический цикл; во-вторых, стремление к расположению всех атомов, входящих в состав сопряженного ароматического фрагмента молекулы, в одной плоскости [44].

В настоящее время структурные параметры молекул можно экспериментально определить с высокой точностью. Наиболее надежными методами установления молекулярной структуры являются дифракционные методы – рентгеноструктурный анализ, электронография, нейтронография. Доступность перечисленных методов и их высокая точность позволяет успешно использовать структурные параметры молекул для количественной оценки их ароматичности.

Тенденция к копланарности расположения атомов в ароматической молекуле связана с электронным строением ароматических молекул – с образованием замкнутой π -электронной системы и обеспечивает наиболее эффективное перекрывание p_z орбиталей.

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что в ненапряженных ароматических системах отклонения от плоскостного расположения атомов остова, как правило, незначительны. Однако, ароматичность может сохра-

няться и при достаточно больших отклонениях от планарного строения атомного остова. Примером подобных молекул являются гелицены, циклофаны и кораннулены. Например, бензольное кольцо в $[n]$ парациклофанах изогнуто в виде лодки с отклонением от плоскости на $15 - 24^\circ$ при $n = 5 - 7$ [45].

Синтез и изучение свойств органических соединений с существенным искажением ароматических фрагментов вызывают большой интерес [46–52]. В настоящее время существует две стратегии синтеза соединений с модифицированной π -электронной системой:

1. Эндоскелетный подход, при котором внутри скелета молекулы, построенного из конденсированных шестичленных циклов формируется цикл с числом атомов отличным от шести (например, $[n]$ циркулены) [46, 47].

2. Экзоскелетный подход, в основе которого образование мостиковых трансанулярных связей или стерических препятствий, (например, циклофаны, гелицены) [48, 49].

Примеры молекулярных структур с деформированной π -электронной системой приведены на рисунке 1.4.

Более глубокой деформации π -электронной системы помогает достичь экзоскелетный подход. Так, при синтезе скрученного пентацена Паскаля (рисунок 1.4) общий угол скручивания молекулы составил 144° . При этом отклонение каждого бензольного кольца молекулы от плоскости составило $30,2^\circ$ [50]. Для молекул двойных гелиценов также отмечают [51] значительное искажение центрального бензольного фрагмента молекулы (отклонение от плоскости составило $29,9^\circ$). Однако, рекордную деформацию бензольного фрагмента зафиксировали авторы [52] для молекулы четвертичного гелицена, в котором плоскостичентральных бензольных колец искажены на $35,3^\circ$.

При поверхностном рассмотрении степень отклонения молекулярного основа от плоскостного строения кажется хорошим структурным критерием для оценки степени ароматичности молекул. Однако, еще в 1973 году [1] было показано, что в ненапряженных ароматических системах нарушение плоскост-

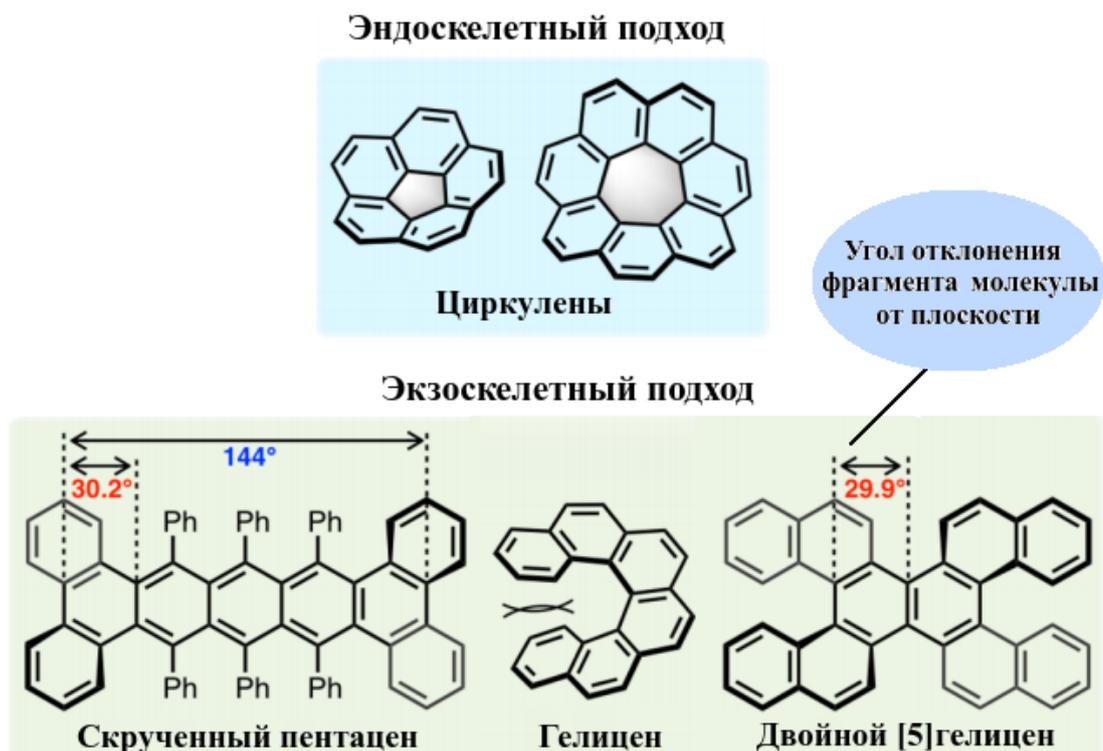


Рисунок 1.4 – Примеры молекул с неплоской π -электронной сопряженной системой [52].

ности молекул до 20° не приводит к потере свойств, характерных для ароматических соединений. Т.е. степень планарности молекулы не следует использовать в качестве самостоятельного критерия ароматичности.

Второй важной структурной особенностью ароматических соединений является тенденция к равенству всех углеродных связей в ароматическом цикле. Длина этих связей имеет промежуточное значение между длинной простой $C-C$ и двойной $C=C$ связей. В молекуле бензола все связи эквивалентны и их длина составляет $1,397 \text{ \AA}$. Абсолютное равенство длин связей в молекуле было бы идеальным критерием ароматичности, однако подобная ситуация наблюдается только для ограниченного числа молекул – бензола, циклопропенил катиона, циклопентадиенил аниона, циклогептатриенил катиона. В большинстве же карбоциклических и гетероциклических ароматических соединений углерод-углеродные связи не равноценны. В то же время для неароматических сопряженных соединений характерно не равенство длин $C-C$ связей иного рода – альтернирование простых и двойных связей. Таким образом, степень

выровненности длин связей можно использовать в качестве количественной характеристики ароматичности.

Одним из первых критериев ароматичности, основанным на степени выровненности длин связей в молекулах стал индекс Джагла [1, 45]. Индекс Джагла отражает меру выровненности связей в молекуле и разность π -зарядов на соседних атомах.

Позже Пожарский предложил использовать отклонения величин порядков связи ($\Delta\bar{N}$) в качестве количественной характеристики ароматичности. Для бензола $\Delta\bar{N} = 0$. Подобный индекс был описан Бердом [1].

Среди индексов, основанных на структурных параметрах молекул [1], модель гармонического осциллятора ароматической стабилизации (НОМА) считается наиболее надежной [45]. Индекс НОМА определяется как нормализованная сумма квадратов отклонений экспериментальных (или рассчитанных) длин связей и оптимальной длины связей, которая соответствует случаю полной делокализации π -электронов.

$$\text{НОМА} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2, \quad (1.1)$$

где n – число связей, взятых для расчета индекса; α – эмпирическая константа, значение которой подбирается таким образом, чтобы индекс НОМА для неароматических соединений был равен 0, а для модельных ароматических систем с эквивалентными длинами связей равен 1; R_i – длины индивидуальных связей определенные экспериментально или по результатам расчетов; R_{opt} – оптимальная длина связи С—С в ароматической молекуле. Похожая модель разработана также для гетероароматических соединений [45]. Данная модель хорошо зарекомендовала себя при предсказании свойств конденсированных соединений и их отдельных фрагментов (рисунок 1.5).

Так, например, центральное бензольное кольцо в перилене согласно модели НОМА не является ароматическим (что подтверждается величинами хи-

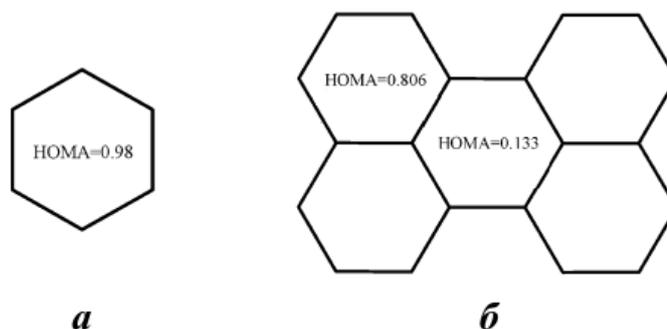


Рисунок 1.5 — Индекс ароматичности *НОМА* для бензола (а) и перилена (б) [45].

мических сдвигов). В то же время индекс Джагла неверно предсказывает ароматический характер данного фрагмента молекулы перилена. *НОМА* успешно применяется для описания свойств карбо- и гетероциклических систем, бензола, его производных, сопряженных систем не плоскостного строения, молекул с Υ -ароматичностью. Кроме того, данная модель может применяться для описания свойств молекулы в целом или любого ее фрагмента по отдельности [53].

Позднее на основе структурного критерия ароматичности, а именно на основе выравнивания длин связей в молекуле или ее фрагменте были разработаны новые индексы ароматичности (Θ , *FLU*, *MCDI*, *EDDB*, *PDI* и др.), связанные с делокализацией электронной плотности в молекуле. Делокализацию электронной плотности можно рассчитать непосредственно из волновой функции, из анализа оператора Лапласа или ядерного линейного отклика [54]. Количественная оценка ароматичности индексов Θ и *FLU* (флуктуационный индекс) проводится на основе модели гармонического осциллятора ароматической стабилизации [45, 54], где длины связей были заменены соответствующими индексами делокализации, в обоих случаях полученными из теории Бэйдера. Индекс *MCDI* предполагает оценку многоцентровой электронной делокализации. Для расчета данного делокализационного индекса требуются значительные вычислительные ресурсы [54]. Индекс *EDDB* для широкого спектра органических соединений предсказывает те же тенденции

изменения ароматичности, что и большинство классических критериев ароматичности. Более того, *EDDB* позволяют легко идентифицировать резонансно-стабилизированные области и отслеживать изменения ароматичности, вызванные химическими реакциями [55, 56].

Критерии ароматичности, основанные на электронной делокализации, позволяют изучать большинство типов ароматичности, которые описаны в литературе.

Итак, структурные критерии ароматичности построены в основном на экспериментально определенных параметрах молекул и хорошо дифференцируют соединения по степени ароматичности. Однако, универсального структурного критерия ароматичности в настоящее время не существует, и для того, чтобы составить верное суждение о степени ароматичности того или иного соединения необходимо использовать несколько различных критериев ароматичности [57].

1.2.3. Энергетические критерии

Состояние электронной системы ароматической молекулы с полной делокализацией π -связей по всей цепи сопряжения является более выгодным энергетически по сравнению с состоянием, в котором кратные связи локализованы [1, 26, 45, 58]. Этот выигрыш в энергии должен быть наиболее надежным критерием ароматичности при условии достаточно точного определения энергий ароматической молекулы и соответствующей ей молекулы с полностью локализованными связями. Однако, в рамках структурных параметров ароматической системы существование реальной молекулы с невзаимодействующими локализованными кратными и одинарными связями невозможно. Поэтому каждой ароматической молекуле необходимо подбирать соответствующую гипотетическую модельную систему и определять ее энергетические параметры теоретически [1, 45].

Одним из первых энергетических критериев ароматичности стала энергия резонанса ($ЭР$). Энергия резонанса представляет собой разность между энтальпиями реакций (горения, гидрирования) ароматического соединения ΔH_1 и гипотетического модельного соединения ΔH_2 .

$$E_{ЭР} = -(\Delta H_1 - \Delta H_2). \quad (1.2)$$

Энтальпию реакции ΔH_1 определяют экспериментально или рассчитывают теоретически. Для определения ΔH_2 можно использовать аддитивную схему, комбинируя экспериментальные данные и данные полученные с помощью квантово-механических расчетов или применять только методы квантовой механики [1, 26, 45, 59, 60].

Первоначально в качестве гипотетических модельных структур сравнения выбирали циклические молекулы с альтернирующими локализованными связями. Сравнение ароматических соединений с модельными структурами, для которых предполагается равенство длин локализованных одинарных и двойных связей соответствует вертикальной энергии резонанса [1, 45]. Вертикальная энергия резонанса показывает дополнительный выигрыш в энергии для ароматических соединений по сравнению с обычной $ЭР$. Для удобства сравнения ароматичности различных соединений используют $ЭР$ приведенную к одному π -электрону, одному атому или одной связи [1, 26].

В рамках метода Хюккеля можно количественно сравнить ароматичность различных молекул используя в качестве критерия ароматичности энергию делокализации ($ЭД$). $ЭД$ представляет собой разность π -энергии ароматической системы и π -энергии двойных связей молекулы. Так, энергия каждой двойной связи соответствует π -энергии этилена, а количество двойных связей определяется согласно схеме изображения кратных связей Кекуле [1, 45].

Сопоставление ароматичности ряда соединений с использованием критериев $ЭР$ и $ЭД$ не всегда приводит к удовлетворительным результатам [1].

Даже использование более точных расчетных методов (как полуэмпирических так и неэмпирических) для определения энергии структур или энтальпий реакции не вносит существенных изменений в ранее полученные «ряды ароматичности».

В то же время значительное улучшение при расчетах $\mathcal{E}P$ происходит при смене модельных структур сравнения с циклических на ациклические полиены. Этот критерий ароматичности носит название энергии резонанса по Дьюару ($\mathcal{E}PД$) [1, 26, 45]. Еще большей корреляции с экспериментальными данными можно достичь рассчитав $\mathcal{E}PД$ в расчете на 1 π -электрон ($\mathcal{E}PДОЭ$). По величине $\mathcal{E}PДОЭ$ удобно дифференцировать соединения на ароматические, неароматические и антиароматические. Так, для ароматических соединений величина $\mathcal{E}PДОЭ$ положительна, т.к. делокализация электронов в ароматическом цикле энергетически более выгодна. Для неароматических соединений $\mathcal{E}PДОЭ$ близка к нулю, а $\mathcal{E}PДОЭ$ антиароматических систем принимает отрицательные значения [1, 26].

Б. Гесс и Л. Шаад внесли коррективы в расчеты энергии ациклических модельных соединений сравнения. Ученые предложили учитывать не только кратность связей, но и другие ее параметры, например, расположение атомов водорода [45].

Энергию резонанса можно рассчитать применяя теорию графов. Расчет энергии происходит в рамках метода молекулярных орбиталей Хюккеля. Для определения энергий орбиталей вычисляют корни характеристического полинома. Сумма корней данного полинома за разностью π -энергии сопряженной системы соответствует топологической энергии резонанса ($TЭP$) [1, 45]. $TЭP$ можно применять не только к нейтральным молекулам, но и к молекулярным ионам и радикалам.

Эмпирические значения энергии резонанса можно рассчитать на основе теплот различных химических реакций (реакций горения, гидрирования, дегидрирования, таутомерных превращений и т.д.). Также перспективным под-

ходом считается применение изодезических и гомодесмических реакций (теплоты этих реакций определяются с помощью квантово-механических расчетов), применяющихся для расширения возможностей молекулярного моделирования [45, 61].

Важным вопросом является соотношение между теоретическими энергетическими индексами ароматичности и экспериментальными – структурными и магнитными.

1.2.4. Магнитные критерии

Ценную информацию о строении и свойствах химических соединений можно извлечь из взаимодействия вещества с магнитным полем. Магнитное поле порождает в электронной системе молекулы токи вследствие чего молекулы приобретают магнитный момент и соответствующее собственное магнитное поле (рисунок 1.6).

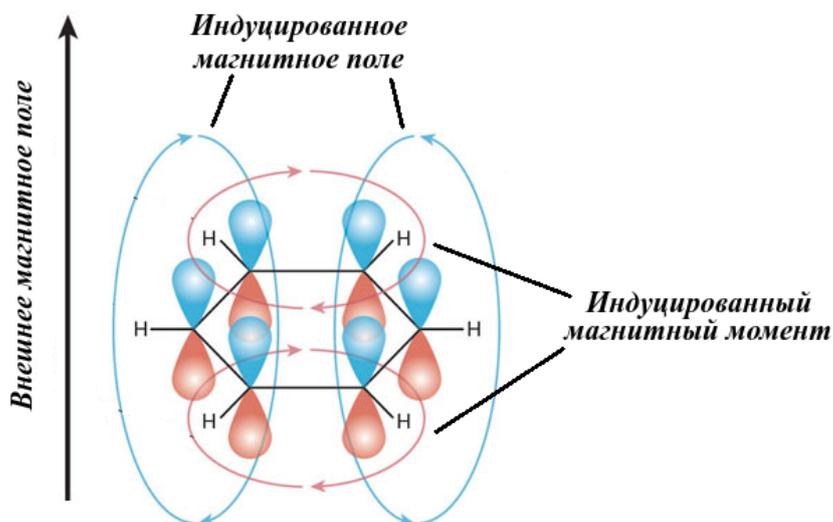


Рисунок 1.6 — Схема возникновения в молекуле магнитного момента [26].

Напряженности внешнего (H_0) действующего на молекулу поля и индуцированного магнитного поля (H_1) связаны следующим отношением:

$$H_1 = H_0 \cdot \chi_M, \quad (1.3)$$

где χ_M – молярная магнитная восприимчивость.

Для органических соединений, в большинстве случаев, магнитная восприимчивость анизотропна. Это связано с тем, что для электронной системы органических молекул не характерна сферическая симметрия. В анизотропию магнитной восприимчивости органических молекул вносят вклады:

1. электронные оболочки атомов, составляющих молекулу (локальная анизотропия, характерная для всех классов органических соединений);
2. обобщенная система π -электронов (нелокальная анизотропия, характерная для ароматических молекул).

Количественно анизотропия магнитной восприимчивости выражается в разности между магнитными восприимчивостями, измеренными перпендикулярно и параллельно плоскости ароматического цикла:

$$\Delta\chi_M = \chi_{M(Z)} - \frac{1}{2} (\chi_{M(X)} + \chi_{M(Y)}) \quad (1.4)$$

где $\chi_{M(X)}$, $\chi_{M(Y)}$, $\chi_{M(Z)}$ – составляющие магнитной восприимчивости по соответствующим направлениям.

Основная трудность при использовании данного критерия ароматичности состоит в том, что вклады локальной и нелокальной анизотропии практически равноценны, а их разделение достаточно трудная задача, что наряду со сложностью эксперимента ставит под сомнение обоснованность применения данного критерия для оценки степени ароматичности органических соединений [1, 26].

Следующей попыткой использовать магнитные свойства химических соединений для количественной характеристики их ароматичности стало определение экзальтации магнитной восприимчивости (Λ). Экзальтация магнитной восприимчивости представляет собой разность определенной экспериментально (или рассчитанной методами квантовой химии) магнитной восприимчивости сопряженной системы и магнитной восприимчивости гипотети-

ческой молекулы с локализованными двойными связями в условиях отсутствия кольцевого тока. Г. Даубен [45] предполагал что экзальтация магнитной восприимчивости является главным критерием ароматичности. Так, соединения для которых экзальтация магнитной восприимчивости имеет повышенное значение считаются ароматическими [45]. Поскольку экзальтация магнитной восприимчивости зависит от размера сопряженной электронной системы, Дж. Гайосо и О. Уамерали предложили нормализовать величину экзальтации с учетом числа π -электронов в системе сопряжения и площади цикла [45].

Однако, величина Λ сильно зависит от структуры гипотетической модельной молекулы, магнитная восприимчивость которой обычно рассчитывается по аддитивным схемам. Достоверность определения магнитной восприимчивости модельной молекулы зависит от уровня применяемой теории, в том числе от учета эффекта электронной корреляции.

Возникающий в ароматической молекуле под действием внешнего магнитного поля кольцевой ток оказывает существенное влияние на состояние атомов водорода в молекуле. Так, протоны, расположенные внутри сопряженной ароматической системы подвергаются экранирующему воздействию собственного магнитного поля молекулы. В то же время, протоны расположенные снаружи ароматического цикла деэкранированы. Подобное воздействие кольцевого тока на атомы водорода приводит к тому, что явление ядерного магнитного резонанса для внешних протонов происходит при более низких значениях напряженности внешнего магнитного поля, а внутренние протоны, напротив, резонируют при более высоких значениях H_0 .

Широкое распространение метода ядерного магнитного резонанса и его экспериментальная доступность сделали величины химических сдвигов протонов в молекулах органических соединений наиболее простым и достоверным способом определения ароматичности. Разность химических сдвигов протонов, расположенных снаружи и внутри сопряженного цикла для ароматических соединений положительна и составляет 7 – 12 м.д. В аромати-

ческих ионах магнитным полем индуцируются более сильные кольцевые токи и следовательно разность химических сдвигов протонов достигает 16 м.д. Для антиароматических соединений разность химических сдвигов внешних и внутренних протонов имеет отрицательный знак и составляет 2 – 7 м.д. в случае нейтральных молекул, и достигает 30 м.д. в случае антиароматических ионов [26].

Однако, данный критерий ароматичности не опирается полностью на экспериментальные данные, а также как и ряд энергетических и структурных критериев требует модельную молекулу сравнения. Например, небольшие ароматические циклические молекулы и ионы часто не имеют внутренних атомов водорода. В этих случаях химические сдвиги внешних атомов водорода, определенный экспериментально по спектрам *ЯМР* сравнивают с химическими сдвигами протонов модельных соединений. Для бензола такой модельной молекулой, например, служит 1,3-циклогексадиен.

Меньшее распространение получили такие индексы ароматичности как смещение при разбавлении и смещение от растворителя. Смещение от растворителя это сравнение величин химических сдвигов в молекулах полярных и неполярных растворителей в растворах с исследуемым ароматическим соединением. Смещение при разбавлении это изменение положения сигнала протона в спектре *ЯМР* ароматического соединения при разведении его инертным растворителем, с учетом молярного объема и отнесенное к аналогичной величине для бензола [1].

Кроме того, наличие кольцевых токов в молекуле рассматривается как индикатор ароматичности [62–64].

В 1996 году Р. фон Шлейер [65] предложил новый критерий ароматичности – ядерно-независимый химический сдвиг (Nucleus Independent Chemical Shift (*NICS*)). Первоначально индекс ароматичности *NICS* был определен как абсолютное значение химического сдвига, вычисленное в геометрическом центре циклической молекулярной структуры. Позже было предложено рас-

считывать *NICS* в других точках молекулы и даже за ее пределами [26,45,64]. На величину *NICS*, как и на другие магнитные критерии ароматичности, оказывают существенное влияние локальные эффекты σ -электронной структуры. Для того чтобы уменьшить это влияние было предложено рассчитывать индекс *NICS* на расстоянии 1 Å над ароматическим циклическим фрагментом, где вклады локальной анизотропии значительно уменьшаются относительно эффектов кольцевого тока [45, 64]. Полезно проводить разложение ядерно-независимого химического сдвига по координатным осям и использовать в качестве критерия ароматичности компоненту индекса *NICS*, перпендикулярную плоскости сопряженной системы – *NICS_z*. Подобный подход применялся ранее К. Вибергом для описания антиароматичности в моноциклических сопряженных молекулах [45].

Циклические сопряженные молекулы, для которых индексы *NICS* принимают отрицательные значения, квалифицируются как ароматические. С ростом степени ароматичности индексы *NICS* принимают все более отрицательные значения. Следовательно, антиароматическим системам соответствуют положительные значения *NICS* [26,64].

Существенным преимуществом *NICS* как критерия ароматичности является то, что для его расчета не требуются какие либо эталонные структуры, схемы приращений или калибровочные реакции. Как и в случае других магнитных индексов ароматичности, *NICS* зависит от размера сопряженной системы π -электронов, и, кроме того, его абсолютное значение зависит от используемого метода расчета и его точности [26,45]. Это вызывает трудности при прямом сравнении ароматичности различных молекул [25, 64]. Другим недостатком является то, что *NICS* является полностью теоретической концепцией. Несмотря на это, *NICS*, несомненно, является ценным и популярным инструментом для оценки ароматичности [66–69].

Универсальный критерий ароматичности еще не разработан и при оценке и предсказании ароматичности различных молекул необходимо использовать комбинацию нескольких ключевых критериев ароматичности [69, 70].

1.2.5. π -электронное сопряжение в небензоидных молекулах

Получение новых классов органических и неорганических веществ, обладающих сопряженной или частично сопряженной электронной системой, характеризующихся повышенной стабильностью и сходными химическими свойствами с классическими ароматическими соединениями привело к расширению и размыванию границ понятий ароматичности и сопряжения.

Гомосопряжение, гомоароматичность. Впервые термин «гомосопряжение» был использован С. Уинстейном и А. Адамсом при описании свойств катиона холестерина. Позднее С. Уинстейн обобщил исследования ряда ученых по изучению свойств циклических соединений, в которых система сопряженных связей прерывается насыщенным фрагментом (чаще всего метиленовой группой) и развил представление о гомоароматичности. Подобное нарушение единой π -электронной системы для гомоароматических молекул не приводит к существенной дестабилизации благодаря взаимодействию атомных орбиталей атомов углерода непосредственно не связанных σ -связями [1, 71].

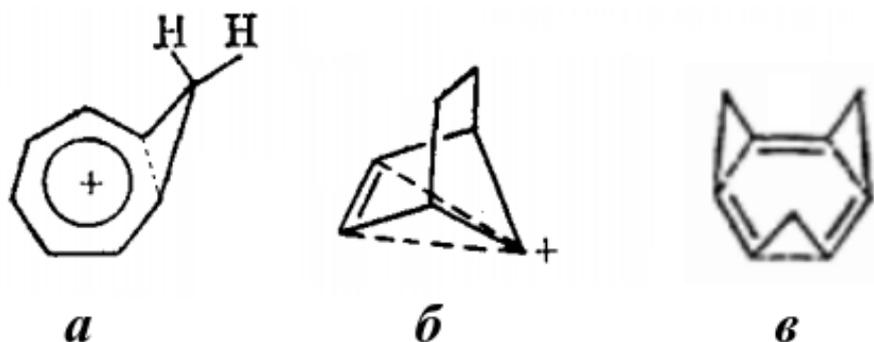


Рисунок 1.7 — Примеры гомосопряженных молекул [1, 71]. а – катион гомотропилия, б – катион 7-норборнения, в – трисгомобензол.

Экспериментальные рентгеноструктурные данные, а также результаты квантово-механических расчетов указывают, что стабилизация подобных молекул возможна за счет выхода насыщенных фрагментов из плоскости молекулы (рисунок 1.7). При этом ранее не связанные атомы углерода сближаются с образованием плоского сопряженного фрагмента. В качестве критерия гомоароматичности, как и в случае классической ароматичности, чаще всего используют сведения о магнитных свойствах молекул [71, 72]. Недавно с помощью квантово-механических расчетов было показано наличие гомоароматичности в карбанионах и отрицательно заряженных гетероциклических молекулах [71–74]. Кроме того, авторы [75, 76] показали существование гомоароматичности для молекул в синглетном и триплетном возбужденных состояниях. Представление об ароматичности молекул в возбужденном состоянии было использовано для объяснения кислотно-основных свойств полициклических сопряженных углеводородов, энергий возбуждения замещенных фульвенов, спектроскопических свойств расширенных порфириноидов и др. [77–79].

Внутриплоскостное сопряжение, внутриплоскостная ароматичность. Реализация данного типа сопряжения предполагается за счет перекрытия p -АО, направленных к центру молекулы [80]. Теоретически, подобная ориентация p -АО возможна у $[n]$ перициклинов. Молекулы $[n]$ перициклинов представляют собой циклические углеводороды (рисунок 1.8), в которых n тройных связей разделены CH_2 -группами, т.е. такие молекулы можно отнести также к n -гомосопряженным.

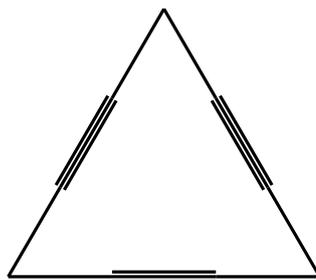


Рисунок 1.8 — Пример молекулы с внутреплоскостным сопряжением [3]-перициклин.

Бицикло- и спиросопряжение, бицикло- и спироароматичность. Выявление повышенной стабилизации некоторых бициклических молекул (катион 7-норборнадиения) и спиро-соединений (спиро-[4,4]нонатетраен) привело к предположению о существовании особых типов сопряжения π -электронов. Бициклоароматичность, согласно представлениям М. Гольдштейна имеет место в неплоских молекулах, содержащих два или более сопряженных циклических фрагментов, которые способны взаимодействовать друг с другом [81]. В 2017 году исследователи, работавшие под руководством Т. Кима, получили первый пример стабильного соединения с бициклической ароматичностью (рисунок 1.9) [82]. Как и у многих бициклических молекул у полученного соединения есть две конкурирующие π -электронные системы, существующие независимо друг от друга. Однако после двухэлектронного окисления и образования бирадикала отдельные электронные облака объединяются в единую π -электронную систему, равномерно распределенную между двумя макроциклами.

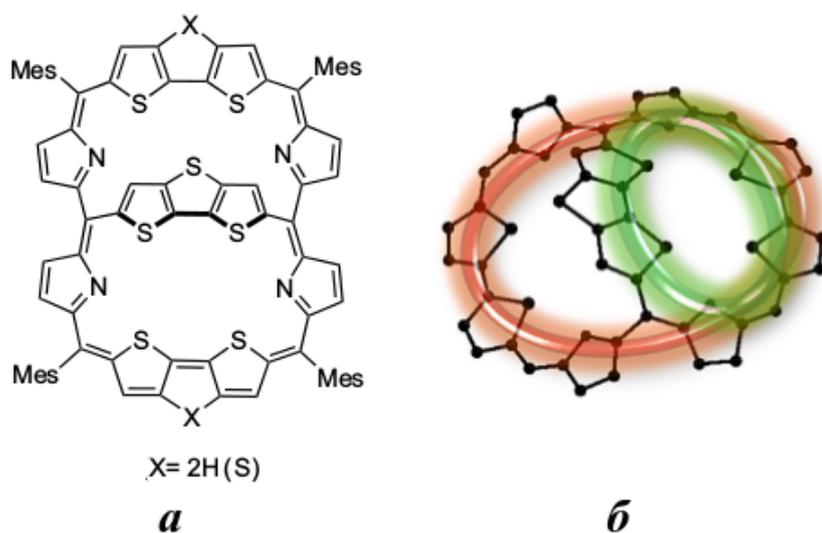


Рисунок 1.9 — Пример молекулы с бициклической ароматичностью [82]. а – структурная формула молекулы, б – схематическое изображение двух сосуществующих π -электронных подсистем.

В спироароматических соединениях наблюдается взаимодействие р-электронов кратных связей с узловым атомом углерода. Исследования более

широкого круга объектов в рамках обозначенного типа структур не обнаружили существенной стабилизации в данных молекулах [1, 29].

Псевдоароматичность. Понятие псевдоароматичности было постулировано в 1963 году Д. П. Крэгом [1]. Согласно представлениям Крэга псевдоароматическими следует считать соединения, в которых наличие сопряженной системы π -электронов не приводит к стабилизации молекул. Некоторое время данный термин использовался [83]. Но, как видно из определения псевдоароматичность полностью дублируется понятием антиароматичность, которое является неотъемлемой частью классической теории ароматичности [26, 84]. В настоящее время термин «псевдоароматичность» используется крайне редко. Например, в 2015 году научная группа З.-Дж. Яо сообщила об успешном синтезе ряда металлоорганических веществ, свойства которых позволили отнести их к классу псевдоароматических соединений. Молекулярное строение полученных веществ представляет собой полусэндвичевые комплексы иридия и родия, содержащие 16 π -электронов. Данные соединения легко вступают в реакции с донорами электронов с образованием 18- π -электронных комплексов (рисунок 1.10) [85].

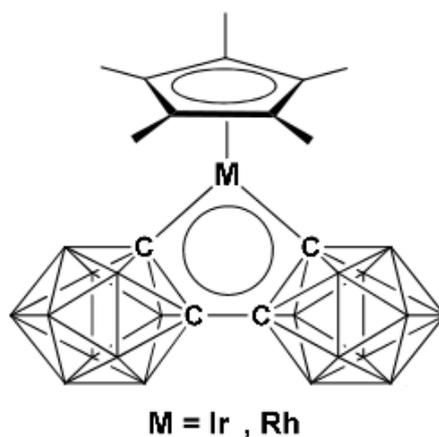


Рисунок 1.10 — Пример псевдоароматического соединения [85].

Образование стабильной циклически замкнутой сопряженной π -электронной системы возможно также для некоторых классов ациклических соединений.

Квазисопряжение, квазиароматичность. Более 70 лет назад для ряда органических ациклических ненасыщенных соединений были обнаружены химические свойства не характерные для соединений содержащих двойные связи в «открытой» цепи углеродного скелета [86]. Примерами таких соединений являются металл-хелаты и сопряженные соединения с внутримолекулярной водородной связью. Для соединений указанных типов была зарегистрирована повышенная стабильность и превалирование реакций электрофильного замещения над реакциями присоединения. Для объяснения описанных свойств было выдвинуто предположение о делокализации π -электронов с участием вакантных АО атомов водорода или металла. Развитая гипотеза об образовании циклической сопряженной системы π -электронов в подобных молекулах привела к выделению особого подтипа ароматичности – квазиароматичности. На Иерусалимском симпозиуме по квантовой химии «Ароматичность, псевдоароматичность, антиароматичность» было предложено следующее определение квазиароматичности: «молекулы следует называть квазиароматическими только в том случае, если они содержат ациклическую сопряженную π -электронную систему и проявляют химические свойства, типичные для ароматических соединений» [83]. Однако, детальное изучение подобных структур показало, что обозначенные эффекты делокализации и стабилизации объясняются быстрой изомеризацией в молекулах [1, 87]. Кроме того, в квазиароматических молекулах кольцевые токи не наблюдаются [88]. Таким образом, в квазиароматических молекулах циклическая делокализация π -электронов отсутствует, даже если система сопряженных связей обеспечивает дополнительную стабилизацию такой молекулы (например, из-за более предпочтительного распределения частичных зарядов и т. д.) [88, 89].

Y -, U -сопряжение, Y -, U -ароматичность. Для некоторых сопряженных молекул Y - и U -конфигураций с $(4n+2)$ π -электронами была обнаружена значительная энергия резонанса по сравнению с их линейными аналогами, что

позволило выдвинуть гипотезу о Y - и U -ароматичности. Так, наиболее яркими примерами молекул в которых реализуются Y - и U -ароматичность являются катион гуанидиния и анионы ациклических сопряженных полиолефинов. Эти молекулы отличаются крайне высокой стабильностью. В указанных молекулах наблюдается усреднение длин связей, что также указывает на особый тип ароматичности, присущий структурам данной конфигурации [90,91]. Позже было установлено, что стабилизация $Y(U)$ -образных структур относительно их линейных аналогов оказалась скорее исключением, чем правилом, а гипотезы Y - и U -ароматичности подверглись критике [92].

Двойное сопряжение. Двойная ароматичность. В некоторых молекулах наряду с π -электронной делокализацией может существовать сопряжение иного типа – σ -сопряжение. σ -сопряжение качественно отличается от классического π -электронного сопряжения отвергая представление о том, что σ -электронная система состоит из хорошо локализованных связей. Эффективное взаимодействие σ -связей обеспечивает стабилизацию некоторых насыщенных циклических соединений и названо σ -ароматичностью. σ -ароматичность была обнаружена в таких циклических системах как кластеры водорода [93], бора [94], различных металлов [95–98], металл-карбонильные кластеры [95] и металлоцены [99, 100], ряд ненасыщенных органических циклических молекул [101, 102]. Более того для кластеров переходных металлов и f -элементов существует ряд публикаций с постулированием δ - и φ -сопряжения [103, 104].

Наконец, ученые предположили существование молекул, в которых одно сопряженное кольцо расположено внутри другого сопряженного кольца, полученного за счет перекрывания σ -орбиталей различных гетероатомов. В 2018 году впервые был синтезирован дважды ароматический гексакис(фенилселенил)бензольный дикатион (рисунок 1.11) [105].

В этом катионе шесть пар перекрывающихся σ -орбиталей селена образует вторую сопряженную ароматическую систему, расположенную вокруг пер-

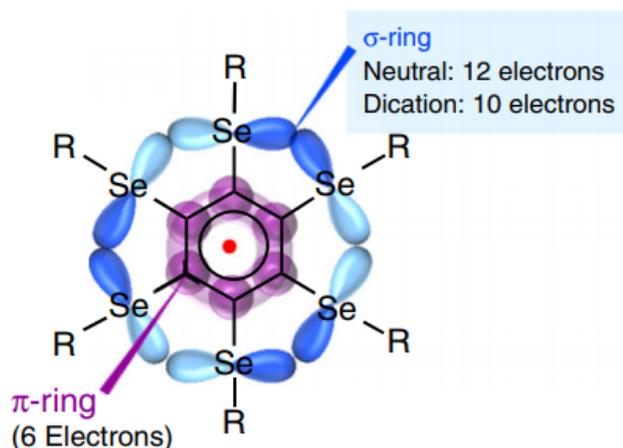


Рисунок 1.11 — Структура молекулы с двойной ароматичностью [105].

вой ароматической системы – бензольного кольца. Во внешнем ароматическом кольце содержится десять электронов, что соответствует условию хюккелевской ароматичности. Полученное соединение устойчиво. С помощью рентгеноструктурного анализа исследователи доказали, что атомы селена в гексакис(фенилселенил)бензольном дикатионе находятся в вершинах равностороннего шестиугольника, что является еще одним доказательством образования внешней ароматической системы.

§ 1.3. Сопряжение в трехмерных молекулах

Открытие фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ), карборанов, кластеров бора и других ненасыщенных неплоских молекул привело к адаптации концепции π -электронного сопряжения к неплоским сопряженным молекулярным объектам. Строение остова трехмерной молекулы определяет особенности электронной сопряженной системы. Отклонение молекулярного остова от плоскости приводит к нарушению взаимной параллельной ориентации p -АО. В неплоских молекулах атомная p -орбиталь располагается по нормали к плоскости, касательной к молекулярному остову в точке, совпадающей с рассматриваемым атомом. Таким образом, в случае классического π -электронного сопряжения образующаяся ортогональная сопряженная система p -электронов имеет в качестве нижней связывающей молекулярной орбитали безузловую

($L = 0$) одноэлектронную молекулярную волновую функцию относительно плоскости XY .

Изменение плоской структуры углеродного остова приводит к увеличению числа узлов L (числа инверсий знака в MO) в нижней связывающей молекулярной орбитали). Для циклических сопряженных молекул в случае $L = 1$ атомы углерода формируют каркас в виде ленты Мёбиуса. Нечетным значениям числа узлов инверсий знака MO соответствуют молекулы в форме ленты Мёбиуса, перекрученной несколько ($L - 1$) раз. $L = 2$ характерно для сферических, цилиндрических молекул, нанокольца и т.д. Количество узлов L в молекулярной орбитали определяет характер локализации электронов на углеродном остове молекулярной системы и, как следствие, физико-химические свойства веществ.

1.3.1. Сопряжение в молекулах с топологией ленты Мёбиуса

Впервые представление о ленте Мёбиуса в химии нашло отражение в концепции мёбиусовских замкнутых π -электронных систем. Существование молекул с топологией Мёбиусовской ленты было теоретически предсказано в 1964 г. Э. Хейльброннером [30]. Мёбиусовские системы Э. Хейльброннер рассматривал как альтернативу хюккелевским системам.

Простейшими представителями сопряженных молекул с топологией ленты Мёбиуса являются Мёбиусовские аннулены. Такие структуры не являются плоскими. В отличие от Хюккелевских аннуленов, в которых все p_z – атомные орбитали ортогональны σ -электронной части молекулы, для Мёбиусовских систем характерна по крайней мере одна инверсия знака p_z – атомных орбиталей в молекулярном узле системы как следствие скрутки молекулы (рисунки 1.12).

Сравнивая энергетические характеристики хюккелевских и мёбиусовских аннуленов одного размера в рамках простого метода Хюккеля Э. Хейльброннер пришел к выводу [30], что плоские структуры, содержащие $4n$ элек-

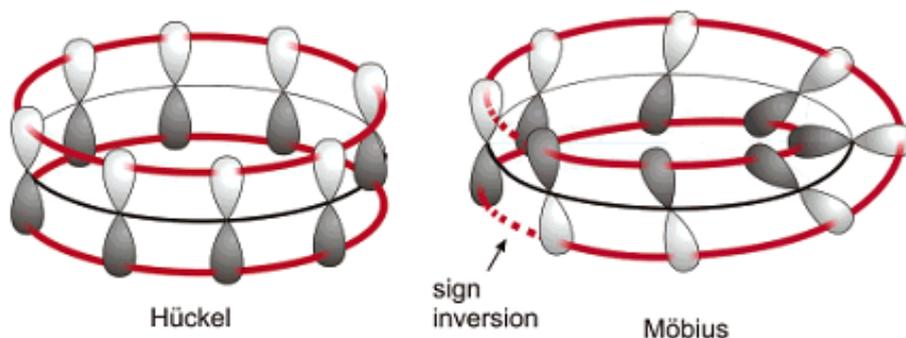


Рисунок 1.12 — Пространственное расположение p - атомных орбиталей углеродных атомов хюккелевских и мёбиусовских аннуленов.

тронов, т.е имеющие открытую электронную оболочку, способны преобразовываться в структуры с закрытыми электронными оболочками, которые имеют топологию ленты Мёбиуса, без потери энергии. Таким образом, молекулы с топологией ленты Мёбиуса, содержащие $4n$ электрона проявляют ароматические свойства, а молекулы с $4n + 2$ электронами обладают свойствами антиароматических систем, что подтверждается вычислениями авторов [106–109].

Позднее были проведены полуэмпирические и высокоточные неэмпирические расчеты с целью сравнения структуры и стабильности хюккелевских и мёбиусовских аннуленов. При изучении различных изомеров аннуленов [106] с числом атомов углерода в цикле от 6 до 20 было обнаружено, что наиболее стабильными структурами для всех рассмотренных являются молекулы с хюккелевской топологией. В то же время с увеличением размера молекулы среди изомеров выделены структуры мёбиусовской топологии, которые по энергии не на много отличаются от наиболее стабильных хюккелевских структур. Число всевозможных изомеров аннуленов увеличивается при увеличении размера цикла. Таким образом, в больших аннуленах менее стабильные мёбиусовские структуры могут вносить значительный вклад в химические свойства рассмотренных веществ. Мёбиусовские аннулены пока не получены экспериментально.

Еще одной группой интересных соединений являются циклацены. В работах [110–112] проведены расчеты циклаценов и мёбиусовских циклаценов.

Авторы [111] отметили различие в поведении величины ширины запрещенной зоны для данных классов молекул. Так для цилаценов наблюдается осциллирующий характер зависимости ширины запрещенной зоны от числа бензольных колец в молекуле. Кроме того, с увеличением протяженности системы сопряжения величина ширины запрещенной зоны уменьшается. Для мёбиусовских циклаценов характерно монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением размера цикла.

Отличительной чертой молекул с одним мёбиусовским винтом является неравномерность распределения скрутки по циклической системе. Скрутка в мёбиусовских циклаценах локализуется лишь на нескольких бензольных кольцах молекулы. Для всех мёбиусовских систем наблюдается наиболее выраженное альтернирование связей в области скрутки.

Экспериментальные попытки синтеза циклаценов нормальной и мёбиусовской топологии пока не увенчались успехом.

Полициклические ароматические углеводороды мёбиусовской структуры более доступны с точки зрения синтеза, чем циклацены. В отличие от циклаценов коронено- и кекеленоподобные структуры имеют большее число изомеров и больше способов осуществления скрутки таких молекул [113,114].

На протяжении нескольких десятилетий молекулярные структуры мёбиусовского типа считались исключительно теоретическими объектами. Попытки синтеза мёбиусовских аннуленов, аценов, короненов и т.д. оставались неудачными. Однако, объединение циклических, полиеновых и других сопряженных фрагментов в одной молекуле привело к успешному синтезу ряда сопряженных молекул с топологией ленты Мёбиуса (рисунок 1.13) [115–122]. Также есть сообщения о получении мёбиусовских соединений на основе металл-органических соединений [123–125].

Впервые о синтезе сопряженного мёбиусовского углеводорода было объявлено в 2003 году. Для синтеза использовали следующую стратегию [115].

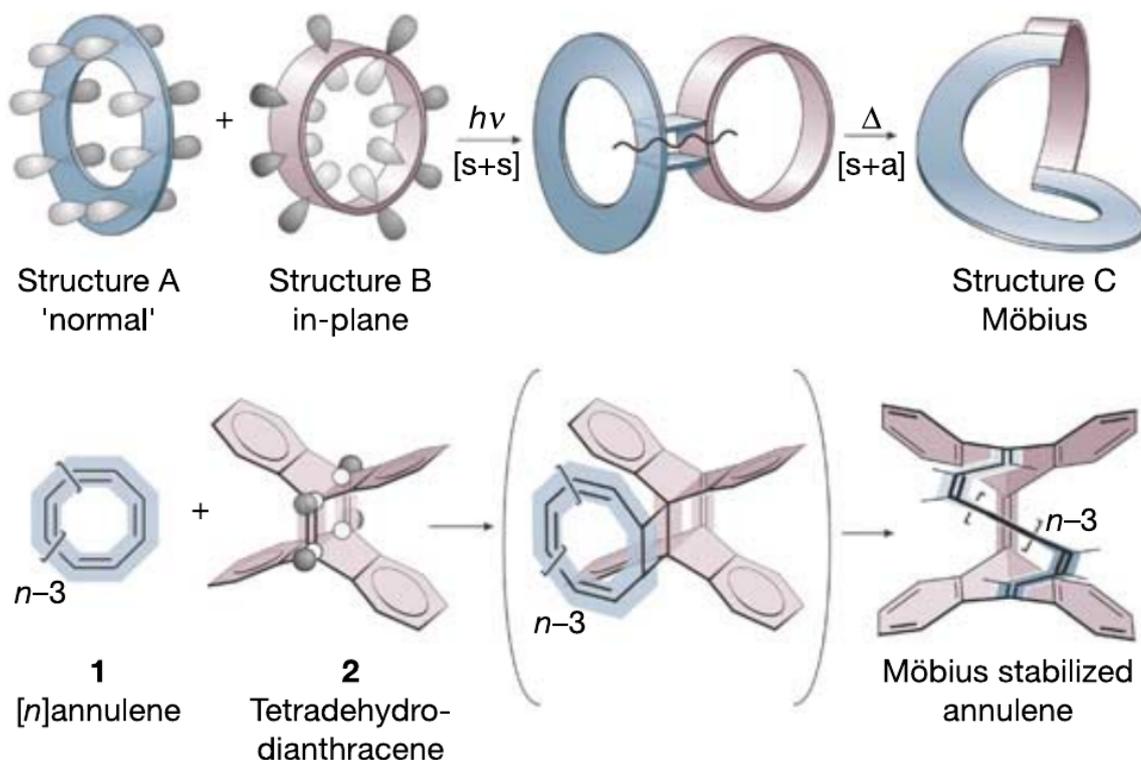


Рисунок 1.13 — Схема синтеза ароматического углеводорода Мёбиуса [115].

С помощью реакции циклоприсоединения авторы [115] связали вместе плоскую ароматическую молекулу (трициклооктадиен), и молекулу, играющую роль каркаса (тетрадегидродиянтрацен). При последующем облучении цикл, соединяющий две молекулы, раскрывался и получалась смесь изомеров. Два изомера содержали полускрученный фрагмент (углеводороды Мёбиуса), а один имел нормальную ароматическую цепь (углеводород Хюккеля). Все изомеры были выделены в виде кристаллов и их геометрия была определена методом рентгеноструктурного анализа. Наибольшее число молекул с топологией ленты Мёбиуса получено в классе порфиринов [115–120].

Неослабевающий интерес научного сообщества к синтезу подобных молекул обусловлен привлекательными свойствами и перспективами применения данных веществ. Так, мёбиусовские молекулы могут найти применение в качестве молекулярных переключателей [126, 127], веществ для накопления энергии [128], фотоактивных сред [129, 130], в резонаторах и перестраиваемых генераторах [131, 132].

1.3.2. Сопряжение в сферических и цилиндрических молекулах

За время, прошедшее с момента экспериментального открытия фуллеренов и нанотрубок, проделаны значительные теоретические и экспериментальные исследования по прогнозированию и интерпретации различных физических, физико-химических и химических характеристик молекул из семейства фуллеренов и нанотрубок. Из обширной библиографии фуллеренов и углеродных нанотрубок следует, что эти углеродные наноструктуры определяют либо как молекулы со специфической сферической ароматичностью [1, 133–135], либо как молекулы с напряженными двойными связями, осложненные образованием электронной системы, делокализованной на сфероидальной поверхности [35, 136], либо как молекулы с локальной ароматичностью [137]. Аналогичные взгляды распространяются и на другие группы молекул со сходной топологией, например на нанокольца [138, 139], полиэдрические кластеры [140, 141] и торроиды [142].

Особенность сопряжения p -электронов в цилиндрических и сферических углеродных молекулах заключается в ориентации p_z -атомных орбиталей (p_z -АО) или sp^2 -гибридизованных атомных орбиталей по отношению к углеродному каркасу, отличающейся от ориентации p_z -АО при π -электронном сопряжении. Напомним, что структурная основа π -электронного сопряжения формируется наличием p_z -атомных орбиталей (p_z -АО), перпендикулярных к плоскости молекулы, а также расположением атомов молекулярной системы в плоскости (рисунок 1.14). При этом ориентация p_z -АО в молекулах с π -электронным сопряжением обеспечивает безузловой характер нижней связывающей молекулярной орбитали сопряженной системы p -электронов.

Строго говоря, π -электронные системы не существуют в полиэдрических молекулах. Однако, связи в карбополиэдре можно описать с помощью следующего подхода [40, 143, 144]. Каждый атом углерода предоставляет три гибридные орбитали, располагающихся в плоскости атомного остова, и три

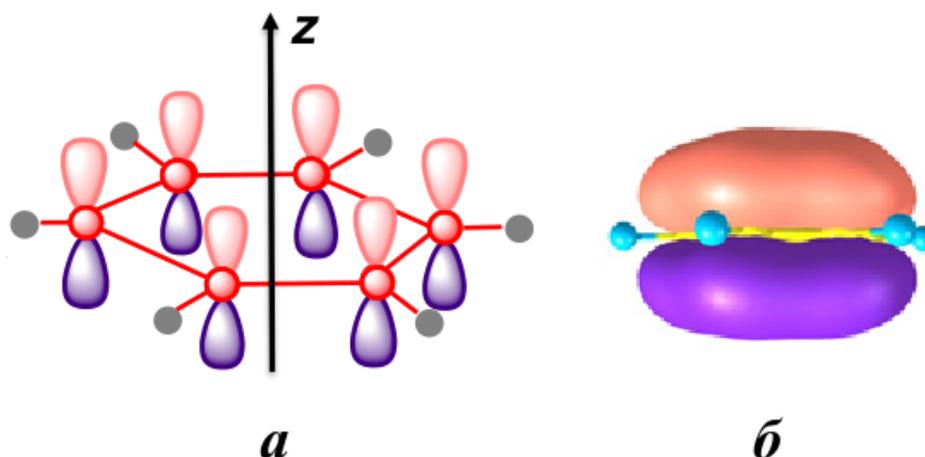


Рисунок 1.14 — Классическое π -электронное сопряжение. а) Ориентация атомных p_z -орбиталей относительно углеродного остова молекулы; б) Распределение электронной плотности нижней связывающей молекулярной орбитали.

электрона на образование трех двухэлектронных локализованных σ -связей с соседними атомами. Четвертый электрон расположен на гибридной атомной p -орбитали, ортогональной к плоскости, касательной к сфере в точке, совпадающей с ядром рассматриваемого атома.

Таким образом, в сферических (фуллерены) и цилиндрических (нанокольца, УНТ) сопряженных углеродных молекулах свойства сопряженной системы p -электронов приобретают иные характеристики из-за отсутствия планарности углеродного остова. Естественно, что этот структурный фактор приводит к иному характеру взаимодействия p -электронов, обусловленному иной ориентацией p -атомных орбиталей относительно углеродного остова.

В литературе описаны два типа сопряжения p -атомных орбиталей, реализующихся в сферических и цилиндрических молекулах – ρ -электронное и *in-plane*-электронное сопряжение. Ориентация p -атомных орбиталей в случае ρ - и *in-plane*-электронного сопряжения представлена на рисунке 1.15.

ρ -электронное сопряжение в сферических и цилиндрических молекулах характеризуется повышенной концентрацией p -электронов над внешней поверхностью сферы или цилиндра, хотя величина перекрытия таких гибридных атомных p -орбиталей существенно ниже, чем перекрытие p_z -АО

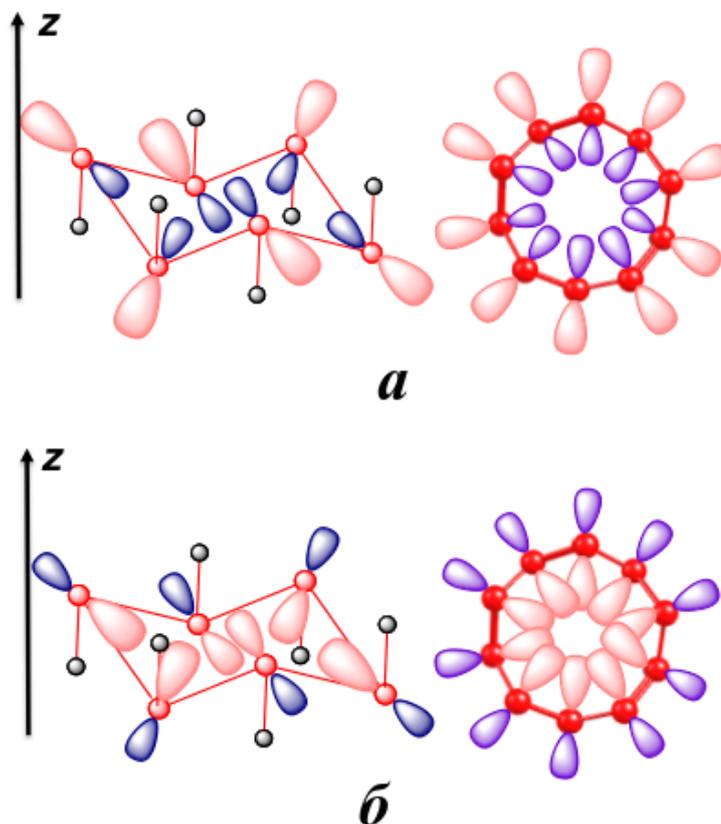


Рисунок 1.15 — Ориентация гибридных p -атомных орбиталей относительно углеродного остова молекулы с ρ -электронным сопряжением (а) и *in-plane*-электронным сопряжением (б).

в молекулах с π -электронным сопряжением. Это свидетельствует о меньшем стабилизационном эффекте ρ -электронного сопряжения по сравнению с π -электронным сопряжением. Однако, наличие в цилиндрических и сферических молекулах фрагментов с ρ -электронным сопряжением способно обеспечивать дополнительный стабилизирующий эффект.

Исследование свойств сопряженной системы молекул с ρ -электронным сопряжением показывает, что в этом случае нижняя связывающая молекулярная орбиталь сопряженной системы p -электронов имеет два узла, обращение знака гибридной атомной p -орбитали относительно оси X происходит дважды (рисунок 1.16А).

In-plane-электронное сопряжение в сферических и цилиндрических молекулах характеризуется повышенной концентрацией p -электронов внутри сферы или цилиндра [145–147]. Такая ориентация гибридных атомных p -

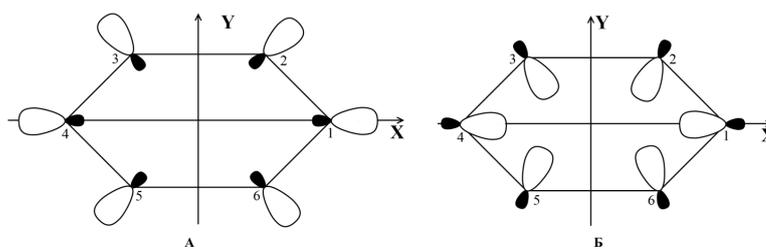


Рисунок 1.16 — Нижние связывающие молекулярные орбитали в: А – ρ -электронном сопряжении; Б – *in-plane*- электронном сопряжении.

орбиталей приводит к перекрыванию, величина которого больше, чем перекрывание p_z -АО в молекулах с π -электронным сопряжением. Однако, следует отметить, что рассматриваемая ориентация гибридных атомных p -орбиталей приводит к увеличению величины кулоновского отталкивания между электронными облаками гибридизованных АО. Поэтому итоговое *in-plane*-электронное сопряжение будет также обладать меньшим стабилизационным эффектом, чем π -электронное сопряжение.

Нижняя связывающая молекулярная орбиталь сопряженной системы p -электронов так же, как и в случае ρ -электронного сопряжения, имеет два узла, обращение знака гибридной атомной p -орбитали относительно оси $X(Y)$ происходит дважды, как это показано на рисунке 1.16Б для карбополиена.

В заключении рассмотрения особенностей сопряжения p -электронов в углеродных сферических и цилиндрических молекулах важно отметить, что реализующееся ρ - и *in-plane*-электронное сопряжение вносит принципиальные изменения в свойства сопряженной системы, важнейшим из которых является изменение характера нижней связывающей молекулярной орбитали, а именно: появление узлов инверсии знака базисных атомных волновых функций в нижней связывающей молекулярной волновой функции. Это обстоятельство означает, что вся система молекулярных орбиталей сопряженной системы смещается в более низкоэнергетическую область. Кроме того, исчезновение безузловых молекулярных орбиталей сопряженной системы p -электронов в углеродных сферических и цилиндрических молекулах замещается появ-

лением молекулярных орбиталей принципиально нового характера, отличных от молекулярных орбиталей сопряженной системы p -электронов с π -электронным сопряжением, причем эти молекулярные орбитали должны быть вакантными.

Реализующиеся в сферических и цилиндрических системах особые виды сопряжения p -электронов обуславливают необычные свойства таких молекул.

Так, авторы [148] показали с применением спектроскопии с временным разрешением наличие особого долгоживущего возбужденного состояния в молекулах углеродных нанокольцев. Возникновение данного состояния является следствием реализации в молекулах нанокольцев *in-plane*-электронного сопряжения. При изучении циклопарафиниленов ($[n]$ СРР) и их катионов было установлено, что положения пиков флуоресценции смещаются в длинноволновую область с увеличением размера кольца, достигая ближней инфракрасной области при количестве «бензольных фрагментов» n , составляющих нанокольцо $n > 5$ [149]. Кроме того, при увеличении диаметра нанокольца отмечают уменьшение эффективности взаимодействия p -электронов посредством *in-plane*-электронного сопряжения [150], что естественно связано с уменьшением угла пирамидализации.

Для производных фуллеренов также были обнаружены возбужденные долгоживущие состояния. Наличие подобных состояний является перспективным для применения фуллеренов и их производных в качестве материалов для накопления энергии [151, 152].

Возбужденные состояния, с локализацией электронной плотности, характерной для *in-plane*-электронного сопряжения были обнаружены в углеродных нанотрубках [153]. Авторы [153] отмечают важную роль, данных состояний в процессе полевой эмиссии электронов.

Таким образом, особое взаимодействие p -электронов, обусловленное *in-plane*- и p -электронным сопряжением, оказывает существенное влияние на

абсорбционные, люминесцентные и эмиссионные свойства сопряженных молекул сферической и цилиндрической форм.

§ 1.4. Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок

1.4.1. Полевая эмиссия и теория Фаулера-Нордгейма.

В настоящее время многие технологические устройства нуждаются в совершенствовании имеющихся и в создании новых эффективных, контролируемых и надежных источников электронов, например для конструирования источников рентгеновского излучения [154], плоских дисплеев [155], вакуумных электронных устройств [156] и т.д.

Одним из наиболее распространенных методов генерирования пучка электронов является испускание электронов из металлов в результате термоэлектронного эффекта, при котором металлический эмиттер нагревается до высоких температур (обычно превышающих $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). При этом электроны в зоне проводимости получают достаточно энергии для преодоления работы выхода материала-эмиттера. Очевидными недостатками термоэлектронной эмиссии являются высокое потребление энергии, широкий энергетический спектр испускаемых электронов и разрушение материала, вызванное высокой рабочей температурой.

Другой метод получения пучков электронов реализован в «холодных катодах», которые работают при комнатной температуре. К преимуществам холодной полевой эмиссии можно отнести высокую плотность тока с более узким распределением энергии испускаемых электронов. Кроме того, холодные катоды обеспечивают очень стабильную эмиссию во времени и отличаются миниатюрными размерами. В основе работы «холодных катодов» лежит процесс автоэлектронной эмиссии – электроны извлекаются с поверхности эмиттера под действием электрического поля посредством квантово-механического туннелирования электронов через барьер, формируемый кристаллической ре-

шеткой материала-эмиттера и внешним электрическим полем. Этот процесс обычно происходит в сильных электрических полях ($10^7 - 10^8$ В/см) [157]. Приложенное электрическое поле изменяет потенциальный барьер на границе с вакуумом, при этом барьер становится более тонким (треугольным), а эффективная высота барьера уменьшается. Форма потенциального барьера на границе с вакуумом показана на рисунке 1.17.

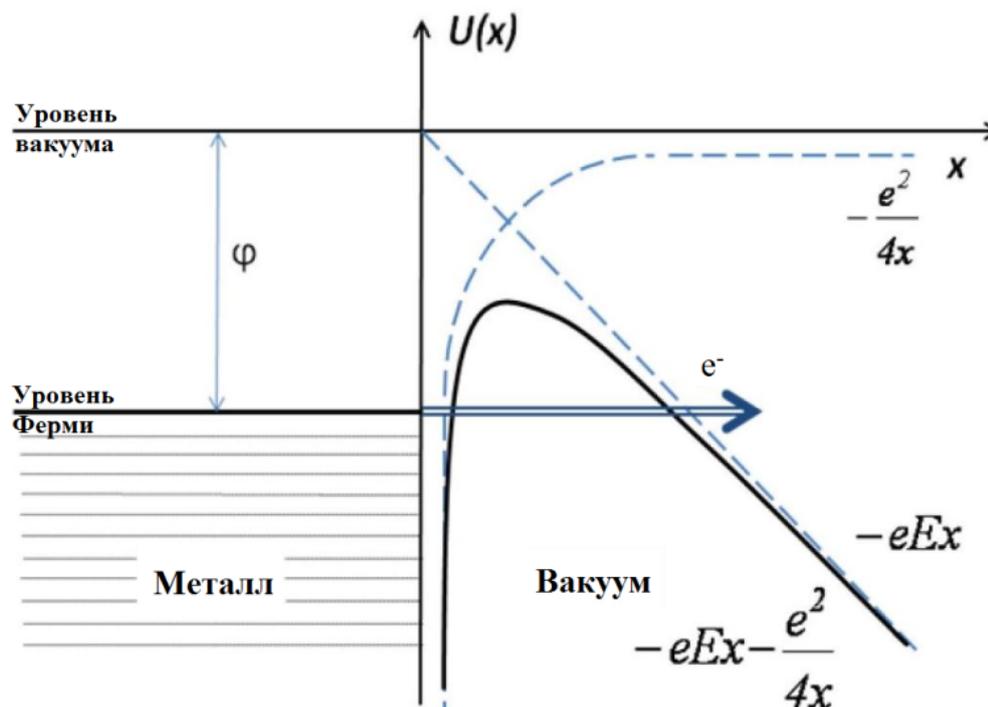


Рисунок 1.17 — Энергетическая зонная диаграмма, изображающая процесс полевой эмиссии из металла. Схематически изображен потенциальный порог на границе металл-вакуум и его понижение при приложении внешнего поля. E — напряженность внешнего электрического поля, e^- — заряд электрона, x — координата вдоль нормали к поверхности раздела металл-вакуум, $U(x)$ — потенциальная энергия электрона, φ — работа выхода электрона из металла [158].

Для описания процесса полевой эмиссии наиболее часто используют теорию Фаулера-Нордгейма (Ф-Н). В соответствии с данной теорией зависимость плотности тока эмиссии (J) от напряженности приложенного электрического поля (E) описывается следующим выражением:

$$J = C_1 \cdot E^2 \cdot \exp\left(\frac{-C_2}{E}\right), \quad (1.5)$$

где C_1 и C_2 – константы, связанные с работой выхода электрона φ .

При обработке экспериментальных данных удобно использовать логарифмическое представление данного уравнения:

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = C_1 - \frac{C_2}{E}. \quad (1.6)$$

Так, линейный характер зависимости J/E^2 или I/E^2 от обратного значения напряженности электрического поля $1/E$ указывает на реализацию полевой эмиссии.

Первоначально теория Φ - H создавалась для описания свойств плоских металлических эмиттеров и имела следующие допущения:

1. Поверхность, с которой происходит эмиссия электронов представлялась в виде бесконечной плоскости, перпендикулярной направлению внешнего электрического поля.

2. Потенциальная энергия всех электронов зоны проводимости одинакова и соответствует уровню Ферми, что справедливо только при температуре $T = 0K$.

3. Квантово-механическая прозрачность барьера на границе с вакуумом определяется методом Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна.

Однако, на практике плоские эмиттеры не используются, т.к. для получения сколько нибудь значительного тока эмиссии необходимо использовать очень сильное электрическое поле напряженностью более 10^7 В/см. Реальные эмиттеры представляют собой ориентированные массивы «игл» диаметром около 1 мкм. Подобная структура приводит к усилению напряженности электрического поля вблизи каждого острия. Локальное электрическое поле вблизи острия можно определить в соответствии с выражением:

$$E_{\text{лок}} = \frac{U}{r} \cdot \ln \left(\frac{R}{r} \right), \quad (1.7)$$

где U – напряжение между анодом и эмиттером, R – расстояние между анодом и эмиттером, r – радиус острия.

Охарактеризовать усиление электрического поля эмиттером можно с помощью коэффициента усиления электрического поля β :

$$\beta = \frac{E}{E_0}, \quad (1.8)$$

где E – напряженность поля у окончания эмиттера, E_0 – напряженность поля при той же разности потенциалов без острия.

Для эмиттера острейного типа коэффициент усиления электрического поля можно определить по его геометрическим характеристикам:

$$\beta \approx \frac{H}{r}, \quad (1.9)$$

где H – высота цилиндрического эмиттера, r – радиус закругления окончания эмиттера.

Использование углеродных нанотрубок для изготовления эффективных эмиттеров возможно благодаря большому аспектному соотношению УНТ (отношению длины нанотрубки к ее диаметру). Эта особенность УНТ приводит к многократному усилению электрического поля вблизи кончика индивидуальной нанотрубки.

В случае индивидуальной нанотрубки коэффициент β соответствует ее аспектному отношению:

$$\beta = \beta' \approx \frac{H}{r}, \quad (1.10)$$

где H – высота нанотрубки, r – радиус нанотрубки.

Более точное выражение для определения коэффициента усиления электрического поля индивидуальной нанотрубки приведено в работе [159]:

$$\beta = 1,2 \cdot \left(2,5 + \frac{H}{r} \right)^{0,9} . \quad (1.11)$$

Для эмиттера состоящего из массива ориентированных нанотрубок коэффициент усиления электрического поля β зависит не только от геометрических характеристик индивидуальных УНТ массива, но расстояния между нанотрубками. Зависимость коэффициента усиления электрического поля от расстояния между нанотрубками с различными H и r представлено на рисунке 1.18.

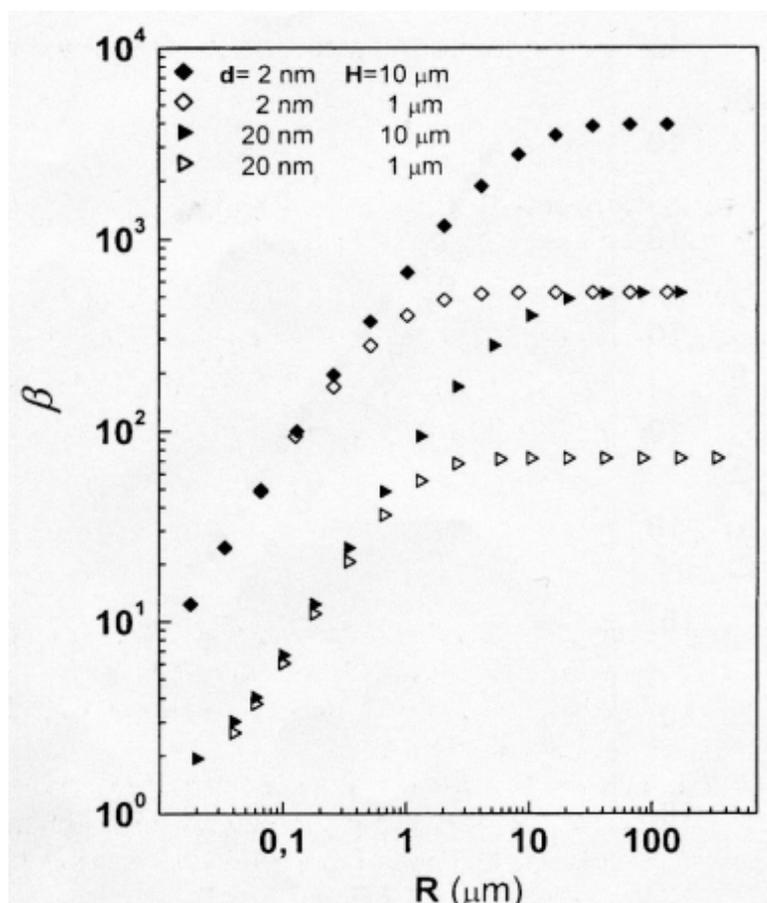


Рисунок 1.18 — Зависимость коэффициента усиления электрического поля β от расстояния R между равноотстоящими нанотрубками для разных сочетаний диаметров d и высот H нанотрубок [159].

Из рисунка 1.18 видно, что при больших расстояниях между нанотрубками коэффициент β практически постоянен, однако при сближении УНТ стремительно уменьшается вследствие эффекта экранирования.

Таким образом, эмиссионные свойства индивидуальных углеродных нанотрубок и массивов УНТ могут существенно различаться.

1.4.2. Экспериментальные исследования полевой эмиссии из нанотрубок

Полевая эмиссия из индивидуальных нанотрубок

Исследования отдельных нанотрубок позволяют более точно охарактеризовать работу выхода, запирающего потенциала, плотности тока и коэффициента усиления поля, а также отслеживать структурные изменения, происходящие с нанотрубкой в процессе эмиссии. Следовательно, исследования на отдельных трубках дают ценную информацию для фундаментального понимания механизма эмиссии электронов из УНТ.

Исследования эмиссионных свойств углеродных нанотрубок проводят в основном следующими методами:

1. исследуются свойства одиночной УНТ, закрепленной на вольфрамовой нити;
2. определяются свойства одиночной нанотрубки из массива, в котором расстояния между УНТ достаточно велики.

Эмиссионные свойства нанотрубок изучались многими научными группами. Результаты данных исследований обобщены в обзорных статьях [160–162]. В таблице 1.1 представлены результаты исследований эмиссионных свойств нанотрубок с различными структурными параметрами.

Таким образом, на основе одиночных углеродных нанотрубок могут быть получены эмиттеры с эмиссионным током до 10 – 20 мкА, при напряжениях электрического поля 5 – 40 В/мкм.

Эмиссионные свойства индивидуальных нанотрубок [161].

Длина УНТ, мкм	Радиус УНТ, нм	Расстояние между электродами, мкм	Тип электродов	Коэффициент усиления β	Пороговые параметры наблюдения эмиссии (Напряжение, В или Напряженность, В/мкм)
3,2	17	0,06–5	острый	230–460	47–185 В
5,83	24	10	острый	208	270 В
0,5	15–20	10–50	острый	500–750	60–260 В
1,5	20	20	плоский	200–500	150–400 В
3,9	15,8	0,4	плоский	300	100 В
8	40	1–60	острый	100–800	40–5 В/мкм
1,3	50	0,29	плоский	140	90 В
2,1	30	1,4–13,5	плоский	100–700	50–70 В
5	30	0,8	острый	110	30 В/мкм

Полевая эмиссия из массивов нанотрубок

Массивы УНТ содержат огромное число индивидуальных нанотрубок и отличаются по степени упорядоченности и плотности расположения УНТ (рисунок 1.19).

В массивах с низкой плотностью расположения УНТ эмиссионные свойства всего массива соответствуют эмиссионным свойствам индивидуальной УНТ. Для вертикально-ориентированных массивов УНТ средней и высокой плотности эмиссионный ток имеет немонотонную зависимость от плотности массива, что связано с эффектом экранирования. В неориентированных пленках УНТ эмиссионные характеристики определяются свойствами наиболее выступающих из пленки нанотрубок. Такие массивы не рекомендуется приме-

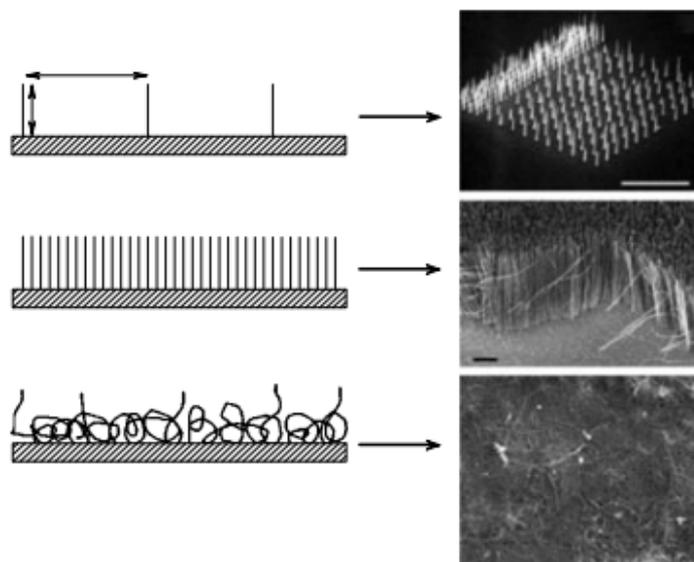


Рисунок 1.19 — Различные типы расположения углеродных нанотрубок в эмиссионных катодах [161].

нять для изготовления катодных материалов в связи с невозможностью обеспечить воспроизводимость эмиссионных характеристик в разупорядоченных пленках УНТ.

Следует подчеркнуть, что исследованиям автоэлектронной эмиссии из планарных слоев с нанотрубками посвящено достаточно много работ, однако сравнение их результатов затруднено ввиду разнообразия модификаций методов, которыми были выращены исследуемые слои, в результате чего и сами слои, и нанотрубки в них имеют разные параметры. Кроме того, во многих работах подробные характеристики исследуемых структур не приводятся. Таким образом, исследования, проведенные в большом числе работ, показали, что на основе планарных слоев с углеродными нанотрубками могут быть созданы сильноточные автоэлектронные эмиттеры. На таких слоях была получена плотность тока до 4 А/см^2 . Однако, стабильная эмиссия наблюдалась при значительно меньших плотностях эмиссионного тока – 130 мА/см^2 .

1.4.3. Теоретические исследования полевой эмиссии из углеродных нанотрубок

Применение классической модели Фаулера-Нордгейма для описания процесса холодной полевой эмиссии из *УНТ* лишь в определенных случаях показывает хорошее соответствие экспериментальных вольт-амперных характеристик (ВАХ) углеродных нанотрубок уравнению Φ - N .

Основной причиной невозможности точно описать эмиссионные свойства нанотрубок в рамках теории Фаулера-Нордгейма является различие в электронном строении между металлом и индивидуальной углеродной нанотрубкой. Состояния в энергетическом спектре углеродной нанотрубки более отделены друг от друга, чем состояния в металлах. Кроме того, распределение электронной плотности по структурным фрагментам углеродных нанотрубок в различных энергетических состояниях сильно различается. Некоторые авторы считают, что значительную роль при эмиссии из нанотрубок играет наличие локальной плотности состояний на концах трубок. Световое излучение, сопровождающее эмиссию, и измерения методом сканирующей туннельной микроскопии также указывают на наличие специфически локализованной электронной плотности в торцевой части нанотрубок [160].

Несмотря на накопленные экспериментальные данные, квантово-механические расчеты полевой эмиссии *УНТ* все еще редки.

Так, Ш.-Д. Лян и др [163] используя метод сильной связи исследовали влияние хиральности открытых одностенных углеродных нанотрубок на их эмиссионные свойства. И хотя вольт-амперные характеристики для *УНТ* с различной хиральностью оказались практически одинаковы, авторы отмечают существенные различия в величинах плотности тока эмиссии. Так плотность тока эмиссии у металлических *УНТ*, больше, чем у полупроводниковых *УНТ*. Для *УНТ* $(12,m)$, по мере увеличения индекса m наблюдается увеличение плотности тока для полупроводниковых *УНТ* и уменьшение для металличе-

ских хиральных УНТ, за исключением нанотрубок типа «зигзаг». Такое влияние хирального угла на ток эмиссии наблюдается только в очень сильном электрическом поле.

Кроме хиральности УНТ на их эмиссионные свойства оказывает влияние диаметр нанотрубок. По мере увеличения диаметра УНТ плотность тока уменьшается для металлических нанотрубок, но увеличивается для полупроводниковых УНТ. Для нанотрубок с диаметром большим, чем 2 нм плотности тока металлических и полупроводниковых УНТ очень близки [164]. Такое различие эмиссионных свойств для нанотрубок произвольной хиральности и диаметра связывают с особенностями зонной структуры УНТ различной топологии [163, 164]. Это предположение подтверждается при исследовании эмиссионных свойств многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ). Известно, что числе слоев более трех, зонная структура МСУНТ постоянна и не зависит от геометрических характеристик каждого слоя. Таким образом, эмиссионные свойства МСУНТ практически одинаковы.

В рамках метода сильной связи авторы [165] изучили температурную зависимость эмиссионных токов в постоянном электрическом поле напряженностью 5 В/мкм. При температурах $T < 1000\text{K}$ величина эмиссионного тока практически не зависят от температуры для УНТ любой хиральности. С увеличением температуры $T > 2000\text{K}$ величина эмиссионного тока быстро возрастает, что связано с переходом полевой эмиссии в термоэлектронную.

С. Хан и др [166] провели *ab initio* расчеты электронной структуры одностенных нанотрубок (n,n) с различной геометрией краевой области УНТ. Анализ изменения плотности состояний в постоянном электрическом поле показал, что эмиссия из открытых УНТ более выгодна, чем из закрытых крышкой. Также авторы установили, что преимущественный вклад в эмиссионный ток вносит испускание электронов с молекулярных состояний локализованных на конце УНТ. Подобные локальные состояния в энергетическом спектре традиционно объясняются нарушением периодичности структуры или наложением

граничных условий на бесконечную систему. Теория влияния локальных состояний на эмиссионные свойства УНТ была развита в статье [153]. Авторы интегрируя временное уравнение Шредингера изучили эмиссию электронов из модельной закрытой нанотрубки хиральности (10,10). Для данной структуры были обнаружены два вырожденных вакантных локальных состояния, которые потенциально могут влиять на эмиссионные свойства рассмотренной УНТ. Дополнительно авторы исследовали влияние напряженности внешнего электрического поля на найденные локальные состояния (рисунок 1.20).

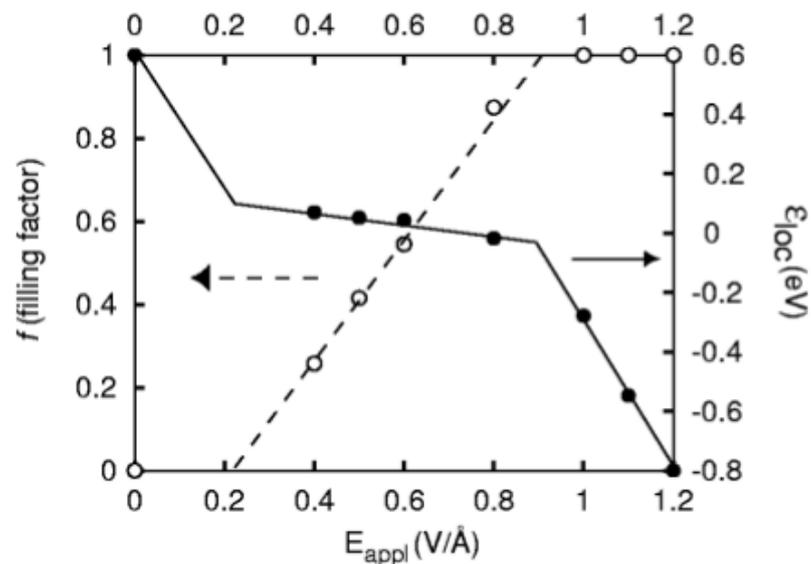


Рисунок 1.20 — Поведение локальных состояний в электрическом поле.
 ● – энергия локальных состояний; ○ – коэффициент заполнения f [153].

В слабых полях над уровнем Ферми существуют дважды вырожденные локальные состояния, которые не вносят вклада в эмиссионный ток, потому что они являются вакантными. При увеличении напряженности приложенного поля наблюдается заметное изменение степени заполнения локальных состояний и их уровня энергии. После достижения напряженности поля $0,2 \text{ В/Å}$, коэффициент заполнения f начинает линейно увеличиваться. При достижении $f = 1$ основной вклад в эмиссию будут вносить локальные состояния, а при дальнейшем увеличении напряженности внешнего электрического поля

наблюдается стремительное уменьшение энергии указанных локальных состояний.

Несмотря на большое количество исследований в области полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок следует отметить, что в работах ученых обычно отражен узкий круг объектов, что иногда приводит к противоречивым выводам. Разнообразие подходов (как теоретических так и экспериментальных) позволяет выявить только наиболее общие закономерности влияния различных факторов на эмиссионные свойства нанотрубок. Таким образом, в настоящее время существует необходимость в проведении обширного исследования эмиссионных свойств углеродных нанотрубок в рамках одного подхода.

Выводы по главе

Резюмируя результаты исследований ученых можно заключить, что химические и физические свойства как сопряженных низкомолекулярных соединений, так и сопряженных наноструктур во многом определяются типом реализующегося в рамках углеродного остова молекулы типа сопряжения. Данный факт открывает возможность прогнозирования свойств сопряженных соединений и перспективы для направленного синтеза наноматериалов с заданными свойствами.

Учитывая перспективы практического использования углеродных нанотрубок в качестве катодных материалов в данной главе проведен анализ литературы по экспериментальным и теоретическим исследованиям эмиссионных свойств углеродных нанотрубок. Однако, ряд вопросов о влиянии строения сопряженной системы углеродных нанотрубок на их электронные и эмиссионные свойства остаются невыясненными.

Глава 2. Квантово-химические методы и программные комплексы, используемые для моделирования наноструктур

§ 2.1. Квантово-химические методы

Стремительное развитие компьютерных технологий, быстрые темпы роста вычислительных мощностей, внедрение новых расчетных алгоритмов, увеличение числа некоммерческих программных комплексов для квантово-химических расчетов приводят к интенсификации использования теоретических методов во многих областях науки. Современные квантово-химические методы позволяют с высокой точностью моделировать пространственное и электронное строение разнообразных молекул и их ансамблей, наноструктур, кристаллов, а также различные физические и химические процессы. Таким образом, квантово-химические расчеты зачастую играют важную роль при объяснении экспериментальных фактов и предсказании свойств соединений и механизмов физических процессов и химических реакций.

При выборе квантово-химического метода моделирования молекулярной структуры или процесса исследователи всегда вынуждены искать компромисс между точностью подходящего метода и затратами времени на его реализацию. В настоящее время моделирование небольших молекул осуществляются неэмперическими методами квантовой химии (метод Хартри-Фока, методы теории возмущений Меллера-Плессета, методы связанных кластеров, метод бракетированных пар, методы конфигурационного взаимодействия), а также методами теории функционала плотности. При моделировании сопряженных систем становится важным учет электронной корреляции. Однако, в работе [167] было показано, что в случае некоторых сопряженных молекулах переучет электронной корреляции в рамках методов $MP2/6-311G++(d,p)$ и $MP2/6-311++G$ приводит к результатам противоречащим экспериментальным данным, в то время как метод Хартри-Фока и теория функционала плотности в приближении гибридного функционала $B3LYP$ показали наилучший результат. Мно-

гие ученые отмечают отличное соответствие экспериментальных и теоретически определенных структурных параметров различных молекул, полученных в рамках теории функционала плотности (*DFT/B3LYP/6-31G(d)*, *DFT/B3LYP/6-311G(d)*, *DFT/CAM-B3LYP/6-31G*, *DFT/M06-2X/6-31G*) [20–22, 33, 125, 140].

При моделировании свойств сопряженных наноструктур (фуллеренов, нанотрубок, нанокольца, торроидов) также наиболее часто используются методы теории функционала плотности и метод Хартри-Фока [21, 37, 152, 153]. При моделировании сложных явлений (например, полевой эмиссии в нанотрубках) иногда применяют метод сильных связей [163–165]. Полуэмпирические методы в настоящее время используются довольно редко. Однако, как было показано авторами [168], структурные параметры углеродной нанотрубки (4,4) отличаются не более чем на 1 % при использовании методов *PM3*, *AM1*, *LSDA/3-21G**, *DFT/B3LYP/6-31G*. В то же время величины термодинамических параметров и зарядов на атомах достаточно чувствительны к выбору метода расчета. Кроме того, полуэмпирические методы расчета не теряют своей актуальности при моделировании очень больших систем или сложных процессов. Например, авторы [169] исследовали взаимодействие углеродных нанотрубок с полимерной матрицей и моделировали свойства полученных композитов.

В настоящей работе в качестве методов моделирования геометрической структуры и электронных свойств сопряженных молекул и ультракоротких углеродных нанотрубок были выбраны метод Хартри-Фока в базисе *3-21G* и метод *DFT/B3LYP* в базисе *6-31G*.

2.1.1. Метод Хартри-Фока

В методе Хартри-Фока предполагается, что электроны движутся независимо друг от друга во внешнем поле ядер и всех электронов системы. Действие всех электронов системы на какой либо выбранный электрон модели-

руется в данном методе действием усредненного электростатического поля, создаваемого зарядовой плотностью всех электронов системы.

Волновую функцию системы в методе Хартри-Фока можно найти в виде слейтеровского детерминанта:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \cdots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \cdots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}. \quad (2.1)$$

После подстановки полученной многоэлектронной волновой функции в уравнение Шредингера, при учете вариационного принципа и условия ортонормируемости волновых функций φ_i могут быть получены уравнения Хартри-Фока и выражение для оператора Фока:

$$\hat{F}_i \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r), \quad \hat{F}_i = -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + V_C(r) + V_{xi}(r), \quad (2.2)$$

где $-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m}$ – оператор кинетической энергии, $V_C(r)$ – потенциальная энергия кулоновского взаимодействия, $V_{xi}(r)$ – обменный потенциал, который содержит произведения одноэлектронных волновых функций:

$$V_{xi}(r) = -\frac{1}{2\varphi_i^*(r)\varphi_i(r)} \sum_j \rho_j \int \frac{\varphi_i^*(r)\varphi_j^*(r')\varphi_j(r)\varphi_i(r')}{|r-r'|} dr'. \quad (2.3)$$

Решение уравнений Хартри-Фока осложняется явной зависимостью оператора Фока от от одноэлектронных волновых функций. Поэтому решение уравнений Хартри-Фока проводят методом итераций. Сначала находят оператор Фока на основе начальных одноэлектронных волновых функций, затем, решают задачу на собственные значения, находят новый набор новых одно-

электронных волновых функций и так до достижения заданного критерия сходимости.

Метод Хартри-Фока является одним из лучших методов для расчета атомов и молекул. Однако при использовании метода Хартри-Фока для более крупных систем возникают трудности и из-за большого количества перекрестных обменных интегралов.

2.1.2. Теория функционала плотности

Преимуществом теории функционала плотности (*Density Functional Theory – DFT*) перед методом Хартри-Фока состоит в том, что данный подход позволяет учитывать электронную корреляцию.

Теория функционала плотности основана на том, что электронные свойства молекулярной системы можно определить функционалом электронной плотности. В соответствии с первой теоремой Хоэнберга-Кона электронная энергия основного состояния полностью определяется распределением электронной плотности $\rho(r)$. Т.е. существует однозначное соответствие между энергией и электронной плотностью.

$$E(r) \leftrightarrow \rho(r).$$

Однако, функционал, связывающий энергию и электронную плотность, неизвестен. Задача методов теории функционала плотности состоит в построении подобного функционала.

Возможность применения теории функционала плотности для квантово-химических расчетов связана с теорией Кона и Шама. Ключевым положением теории Кона-Шама является расчет кинетической энергии в предположении невзаимодействующих электронов. Это является аналогией одноэлектронному приближению Хартри-Фока. В действительности электроны взаимодействуют между собой, и уравнение для функционала кинетической энергии T_S не

включает всю кинетическую энергию. Однако, аналогично методу Хартри-Фока, она учитывает 99 % энергии. Разница между вычисленной и реальной энергией очень мала. Оставшуюся кинетическую энергию Кон и Шам включили в обменно-корреляционный член $E_{XC}[\rho]$. В результате получилось следующее выражение для полной энергии:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.4)$$

где, $T_S[\rho]$ – кинетическая энергия, $E_{ne}[\rho]$ – энергия притяжения электронов к ядрам, $J[\rho]$ – энергия кулоновского взаимодействия электронов, $E_{XC}[\rho]$ – обменно-корреляционная энергия.

Главной проблемой в методе *DFT* является выбор формул для обменно-корреляционного вклада. Когда функционал найден, вычисления проводятся следующим образом: определяется набор ортогональных орбиталей путем минимизации энергии. Фактически проводится расчет псевдо-собственных значений и собственных функций, называемых каноническими орбиталями Кона-Шама.

Соответствующие уравнения называются уравнениями Кона-Шама:

$$\hat{h}_{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad (2.5)$$

где

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}$$

$$V_{eff}(r) = V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC}(r)$$

Множители Лагранжа (ε_i) здесь также можно рассматривать как энергии молекулярных орбиталей, а энергию высшей занятой орбитали считать энергией ионизации в соответствии с теоремой Купманса. Это справедливо

только в случае точного обменно-корреляционного функционала, но так как в реальных вычислениях это невозможно, то орбитальные энергии имеют не совсем то же значение, как и в методе Хартри-Фока. Неизвестные орбитали Кона-Шама могут быть определены численными методами или распространены на набор базисных функций аналогично методу Хатри-Фока. Различия в методах *DFT* состоят в выборе формы функционала обменно-корреляционной энергии.

§ 2.2. Программные комплексы для квантово-химических вычислений

В настоящее время существует широкий ассортимент программных комплексов для квантово-химических расчетов, различающихся эксплуатационными возможностями. Так, программные комплексы могут различаться перечнем реализуемых квантово-химических методов, возможностью организации параллельных вычислений, ориентированностью на ту или иную операционную систему. Одними из популярных программных комплексов являются *Gaussian*, *MOPAC*, *NWChem*, *Materials Studio*, *ORCA*, *COSMOS*, *Abinit*, *HyperChem*, *Q-Chem*, *VASP*, *TURBOMOLE*, *CRYSTAL*, *ПРИРОДА* и многие другие. Выбор программного продукта определяется типом исследовательской задачи и вычислительными мощностями используемого ЭВМ (персональный компьютер, суперкомпьютер или вычислительный кластер). В настоящей работе для моделирования молекулярных структур использовались некоммерческие пакеты прикладных программ *GAMESS* и *Firefly*.

Программный комплекс *GAMESS* (*General Atomic and Molecular Structure System*) разрабатывается научной группой М. Гордона с 1993 года [170, 171]. *GAMESS* обладает широкими возможностями. Данный программный пакет предназначен для нахождения оптимального геометрического строения молекул, расчета энергии молекулярных структур, построения поверхности потенциальной энергии, нахождения гессиана. Кроме того, *GAMESS* позволяет определять некоторые свойства молекул и наноструктур, например, ве-

личины дипольных и квадрупольных моментов, энтальпии образования, спиновые плотности на ядрах, химические сдвиги, моделирование инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния и др. С помощью данного пакета прикладных программ можно исследовать механизмы элементарных актов химических реакций, т.е. определять энергию и структуру переходных состояний, определять путь реакции методами внутренней или динамической координаты реакции. Стоит отметить, что моделирование молекул и механизмов химических реакций в *GAMESS* возможно как в газовой фазе, так и в растворителях. Для реализации перечисленных возможностей в *GAMESS* встроены различные алгоритмы для обширного спектра популярных методов квантовой химии: полуэмпирические методы (*MNDO*, *AM1*, *PM3*), ограниченный и неограниченный метод Хартри-Фока (*RHF*, *ROHF*, *UHF*), метод валентных схем (*GVB*), методы самосогласованного поля (*MCSCF*, *CASSCF*) теория функционала плотности (*DFT*), метод связанных кластеров, методы теории возмущения (*MP2*, *MP4*, *MP4-SDQ*, *MP4-SPTQ*).

В настоящее время существует два варианта данного программного продукта:

1. *GAMESS (UK)* – коммерческий продукт от научной группы М.Ф. Геста Daresbary Laboratory [172];
2. *GAMESS (US)* – некоммерческий продукт от научной группы М. Гордона Ames Laboratoryx [170, 171].

В 1994 году научная группа А.А. Грановского получила разрешение на модификацию программного кода *GAMESS (US)*. В результате был создан программный комплекс *PC GAMESS*. Исходный код *GAMESS* был адаптирован для параллельных вычислений, были разработаны алгоритмы работы с оперативной памятью, оптимизированы процессы упаковки-распаковки данных. В 2008 *PC GAMESS* был переименован в *Firefly* [173]. Функционал *Firefly* практически не уступает возможностям пакета прикладных программ *GAMESS*. Так, *Firefly* предоставляет более быстрые и эффективные алгорит-

мы для реализации метода Меллера-Плессе 2-го, 3-го и 4-го порядков. В тоже время, *Firefly* не поддерживает метод связанных кластеров.

Для работы с выходными файлами была использована графическая программа *Chemcraft Lite*. Данная программа не предназначена для выполнения квантово-химических расчетов. *Chemcraft Lite* используется для визуализации расчетных файлов программных пакетов *Firefly* и *Gaussian*, что значительно облегчает извлечение необходимой информации из выходного файла и анализ полученных данных.

Среди возможностей программы *Chemcraft Lite* следует отметить визуализацию процесса поиска оптимальной геометрии молекулярной структуры (просмотр геометрического строения молекулы на каждом шаге оптимизации), просмотр любых геометрических параметров в молекуле (длины связей, величины валентных и двугранных углов, межатомные расстояния), визуализацию некоторых свойств молекулы (величина и направление дипольного момента, заряды на атомах), визуализацию молекулярных орбиталей в виде изоповерхностей и др.

Выводы по главе

Данная глава посвящена описанию квантово-механических методов и программ, использованных при моделировании молекулярных объектов в настоящем исследовании.

Глава 3. Исследование сопряжения p -электронов атомов углерода в углеродных нанотрубках

§ 3.1. Особенности сопряжения p -электронов в цилиндрических молекулярных системах

В § 1.3 отмечалось, что в сферических и цилиндрических молекулярных системах реализуются особые типы сопряжения – ρ - и *in-plane*-электронное сопряжение. Напомним, что для сферических и цилиндрических молекул, в отличие от молекул с π -электронным сопряжением, характерна иная ориентация p -атомных орбиталей (рисунок 3.1).

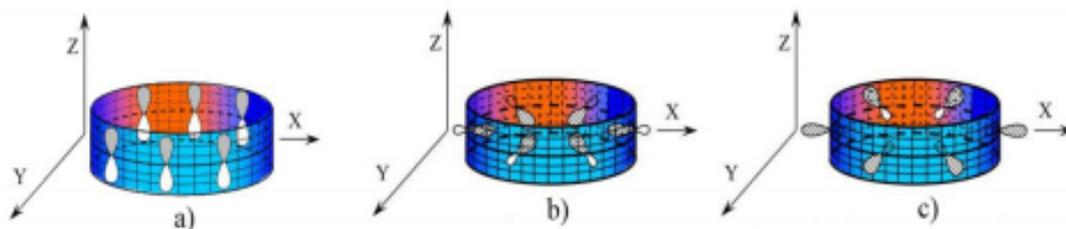


Рисунок 3.1 — Модельное представление ориентации p -атомных орбиталей в моноциклических углеводородах: а) π -электронное сопряжение, б) *in-plane*-электронное сопряжение, в) ρ -электронное сопряжение.

В молекулах с *in-plane*-электронным сопряжением нижняя связывающая молекулярная орбиталь сопряженной системы p -электронов имеет два узла, обращения знака гибридной атомной p -орбитали относительно плоскости Y . Следует отметить, что принципиальное различие *in-plane*-электронного сопряжения и ρ -электронного сопряжения заключается в повышенной концентрации электронной плотности внутри цилиндрической части молекулы и повышенной концентрации электронной плотности снаружи цилиндрической части молекулы.

Иной тип взаимодействия p -электронов в сферических и цилиндрических молекулах приводит к возникновению физических и химических свойств, отличных от молекулярных систем с π -электронным сопряжением.

Очевидно, что лучшими объектами для исследования и сравнения свойств молекул с различными типами сопряжения являются:

1. циклические молекулы, атомы которых расположены на цилиндрической поверхности – молекулы с *in-plane*-электронным сопряжением;
2. молекулы $[N]$ -аннуленов, представляющие собой выпуклые многогранники. Однако, существование подобных $[N]$ -аннуленов ограничено и не превышает $N = 10$.

Таким образом, в качестве молекул с π -электронным сопряжением были выбраны линейные *all-транс*- и *all-цис*-полиены. В качестве цилиндрических молекул были выбраны циклические *all-транс*- и *all-цис*-полиены. 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* в пакете прикладных программ *Firefly (GAMESS)* [171, 173].

Для оценки стабильности молекулярных систем с π - и *in-plane*-электронным сопряжением воспользуемся уравнением

$$E_{stab} = \frac{E_{tot}(C_N H_N) - N \cdot E_{tot}(C) - N \cdot E_{tot}(H)}{N}, \quad (3.1)$$

где $E_{tot}(C_N H_N)$ – полная энергия молекулы, $E_{tot}(C)$ и $E_{tot}(H)$ – полная энергия атомов углерода и водорода, соответственно, N – количество атомов углерода в молекуле. Все величины вычислялись в рамках применяемого метода.

На рисунке 3.2 представлены значения E_{stab} для плоских линейных и циклических *транс*- и *цис*-полиенов.

Как следует из данных рисунка 3.2, величина E_{stab} для *цис*- и *транс*-полиенов с π -электронным сопряжением монотонно асимптотически возрастает с увеличением числа двойных C—C связей m в молекуле. Это соответствует изменению величины энергии резонанса в подобных системах [26]. Анализируя величины E_{stab} для рассмотренных циклических *транс*- и

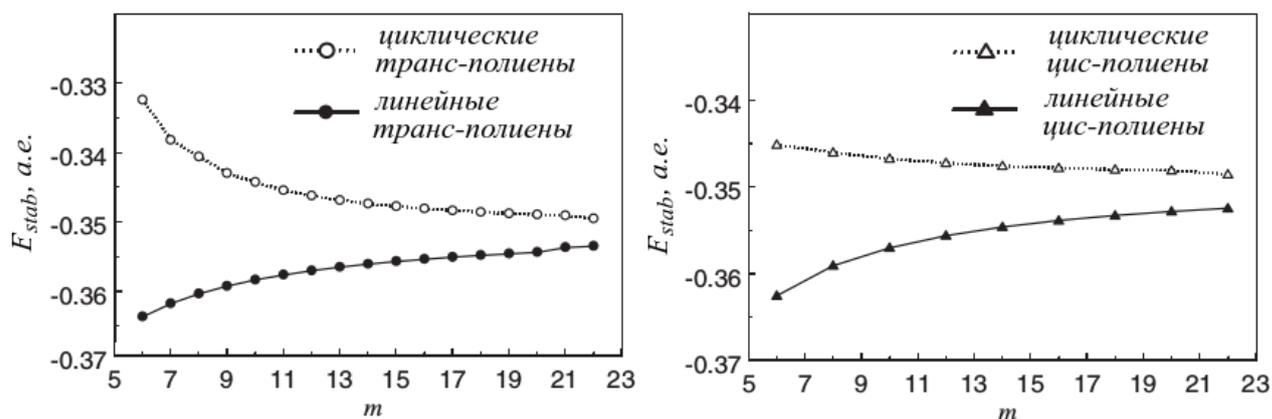


Рисунок 3.2 — Величины E_{stab} в плоских линейных и циклических *транс*- и *цис*-полиенах. m — число двойных связей в модельных молекулах.

цис-полиенов, можно отметить следующее. Во-первых, величины E_{stab} на всем интервале исследованных m имеют отрицательное значение, что свидетельствует об относительной стабильности таких молекулярных систем. Во-вторых, величины E_{stab} монотонно асимптотически убывают в рассмотренных циклических молекулах, стремясь в пределе к E_{stab} в плоских линейных *транс*- и *цис*-полиенах. В-третьих, важным результатом является существование на всем интервале изменения m неравенства $E_{stab}(\text{лин. полиены}) < E_{stab}(\text{цикл. полиены})$, что свидетельствует о подтверждении сделанных выше предположений о повышенной реакционной способности молекул с *in-plane*-электронным сопряжением по отношению к молекулам с π -электронным сопряжением. В-четвертых, пространственные циклические *цис*-полиены обладают большей относительной стабильностью, чем аналогичные *транс*-полиены при одинаковом m в области малых значений m ($m \leq 11$).

На рисунке 3.3 представлены величины альтернирования длин C—C связей ($\Delta R(\text{C—C})$) для плоских линейных и циклических *транс*- и *цис*-полиенов. Величина $\Delta R(\text{C—C})$ для плоских линейных полиенов вычислялась для центральной части молекул.

Как видно из данных рисунка 3.3, в плоских линейных *транс*- и *цис*-полиенах, в которых реализуется π -электронное сопряжение, величина $\Delta R(\text{C—C})$ практически постоянна для всего рассмотренного интервала из-

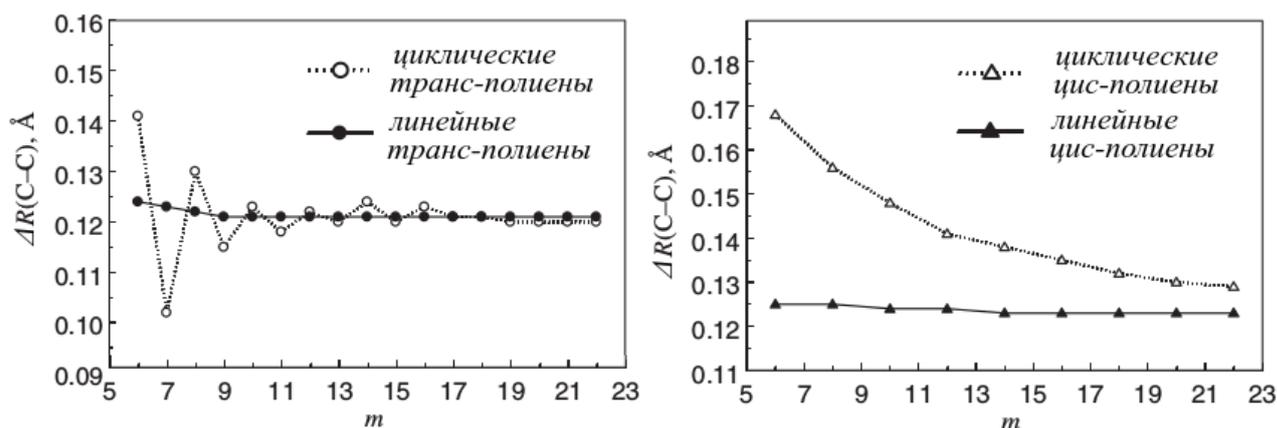


Рисунок 3.3 — Величины альтернирования длин связей $\Delta R(\text{C}-\text{C})$ в плоских линейных и циклических *транс*- и *цис*-полиенах.

менения числа двойных $\text{C}-\text{C}$ связей m . Для циклических *цис*-полиенов величина $\Delta R(\text{C}-\text{C})$ монотонно асимптотически убывает с увеличением m (m принимает только четные значения, чтобы обеспечить замыкание *цис*-полиена), стремясь в пределе к величине $\Delta R(\text{C}-\text{C})$ для плоского линейного *цис*-полиена. Существенно, что $\Delta R(\text{C}-\text{C})$ на всем интервале изменения превышает соответствующие величины для плоских линейных *цис*-полиенов с π -электронным сопряжением, что подтверждает предположение об альтернировании длин $\text{C}-\text{C}$ связей благодаря *in-plane*-электронному сопряжению.

Поведение $\Delta R(\text{C}-\text{C})$ в зависимости от m в циклических *транс*-полиенах имеет свои особенности. Для четных m величина $\Delta R(\text{C}-\text{C})$ также монотонно асимптотически уменьшается (ветвь максимумов осциллирующей кривой), довольно быстро сходясь к аналогичной величине для плоских линейных *транс*-полиенов, причем $\Delta R(\text{C}-\text{C})$ циклических *транс*-полиенов превышает $\Delta R(\text{C}-\text{C})$ для плоских линейных *транс*-полиенов. Для нечетных m ветвь минимумов $\Delta R(\text{C}-\text{C})$ лежит ниже зависимости $\Delta R(\text{C}-\text{C})$ в плоских линейных *транс*-полиенах, монотонно асимптотически сходясь к ней при больших значениях m . Можно отметить, что значительное уменьшение альтернирования (выравнивание) $\text{C}-\text{C}$ связей в циклических *транс*-полиенах для нечетных m при $m \leq 10$ формально соответствует правилу Хюккеля $4n + 2$.

Обсуждая поведение величины ширины запрещенной зоны E_{gap} , отметим, что, как видно из представленных на рисунке 3.4 данных, E_{gap} монотонно асимптотически убывает с ростом числа двойных связей m для плоских линейных *транс*- и *цис*-полиенов, в которых реализуется π -электронное сопряжение. Причем величина E_{gap} меньше для *транс*-полиена на всем интервале изменения m .

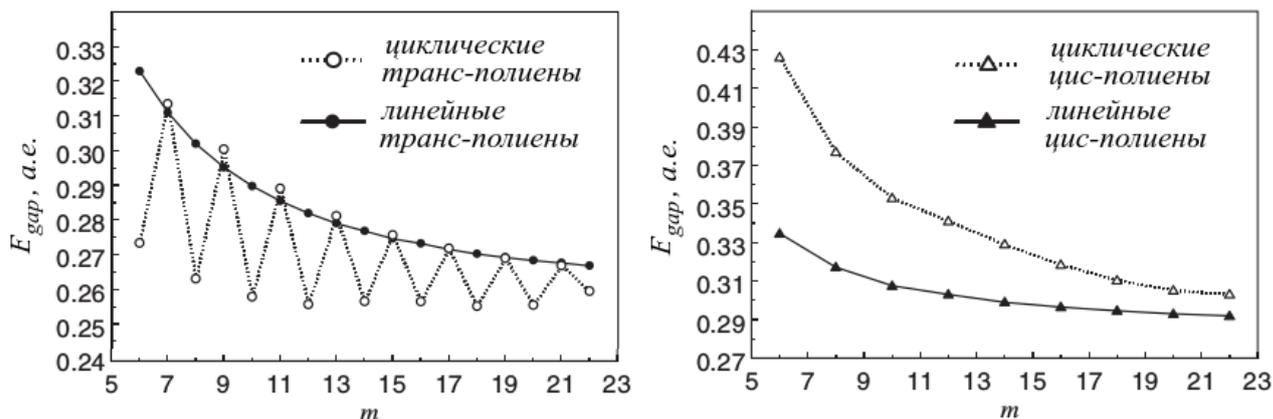


Рисунок 3.4 — Величина E_{gap} между энергиями верхней занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей для рассмотренных плоских линейных и циклических *транс*- и *цис*-полиенов.

Переход к циклическим *транс*- и *цис*-полиенам, в которых реализуется *in-plane*-электронное сопряжение, приводит к асимптотически затухающим осцилляциям величины E_{gap} с ростом числа двойных связей в *транс*-полиенах. 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, отклонение в соответствующих точках не превышает 2%. 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 связи с тем, что в *цис*-полиенах замыкание цикла возможно исключительно 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} .

Таким образом, в циклических *транс*-полиенах появляется эффект осцилляций величины E_{gap} с изменением числа двойных связей. Отметим также, что величина E_{gap} в циклических *транс*-полиенах меньше, чем в циклических *цис*-полиенах при соответствующих значениях m . Этот результат соответствует соотношению зависимостей E_{gap} от числа двойных С—С связей в плоских линейных *транс*- и *цис*-полиенах.

Наличие *in-plane*-электронного сопряжения в цилиндрических молекулах порождает специфическую систему занятых электронами молекулярных орбиталей. Специфичность заключается в многоузловности имеющих молекулярных орбиталей, что определяет своеобразие реакционной способности сопряженных молекул, атомы которых расположены на цилиндрической или сферической поверхности. В качестве примера на рисунке 3.5 представлены структуры верхней занятой (*ВЗМО*) и нижней вакантной (*НВМО*) молекулярных орбиталей для линейных (π -электронное сопряжение) и циклических (ρ -электронное сопряжение) *цис*-полиенов. Если структура *ВЗМО* линейных и циклических *цис*-полиенов достаточно сходная, в этом случае реализуется локализация электронной плотности на связях С—С, расположенных вдоль оси молекулы, то структуры *НВМО* имеют принципиальные различия при $m = 6 - 14$. Обсуждая пространственную структуру молекул с *in-plane*-электронным сопряжением, было отмечено, что атомы углерода в циклических *транс*- и *цис*-полиенах располагаются на полоске поверхности цилиндра, вырезанной сечениями, перпендикулярными оси цилиндра. Электронная плотность *НВМО* пространственных циклических *цис*-полиенов локализуется в областях над основаниями цилиндра рассматриваемого углеродного каркаса. Подобная структура молекулярной орбитали характерна для более высоко лежащих вакантных орбиталей плоских молекул, что соответствует положениям об особенностях реакционной способности молекул с *in-plane*-

электронным сопряжением. Для $m = 14, 16$ электронная плотность *НВМО* локализуется на двойных С—С связях поперек цилиндрической полосы. Подобная структура *НВМО* наблюдается во всех рассмотренных линейных *цис*-полиенах с π -электронным сопряжением.

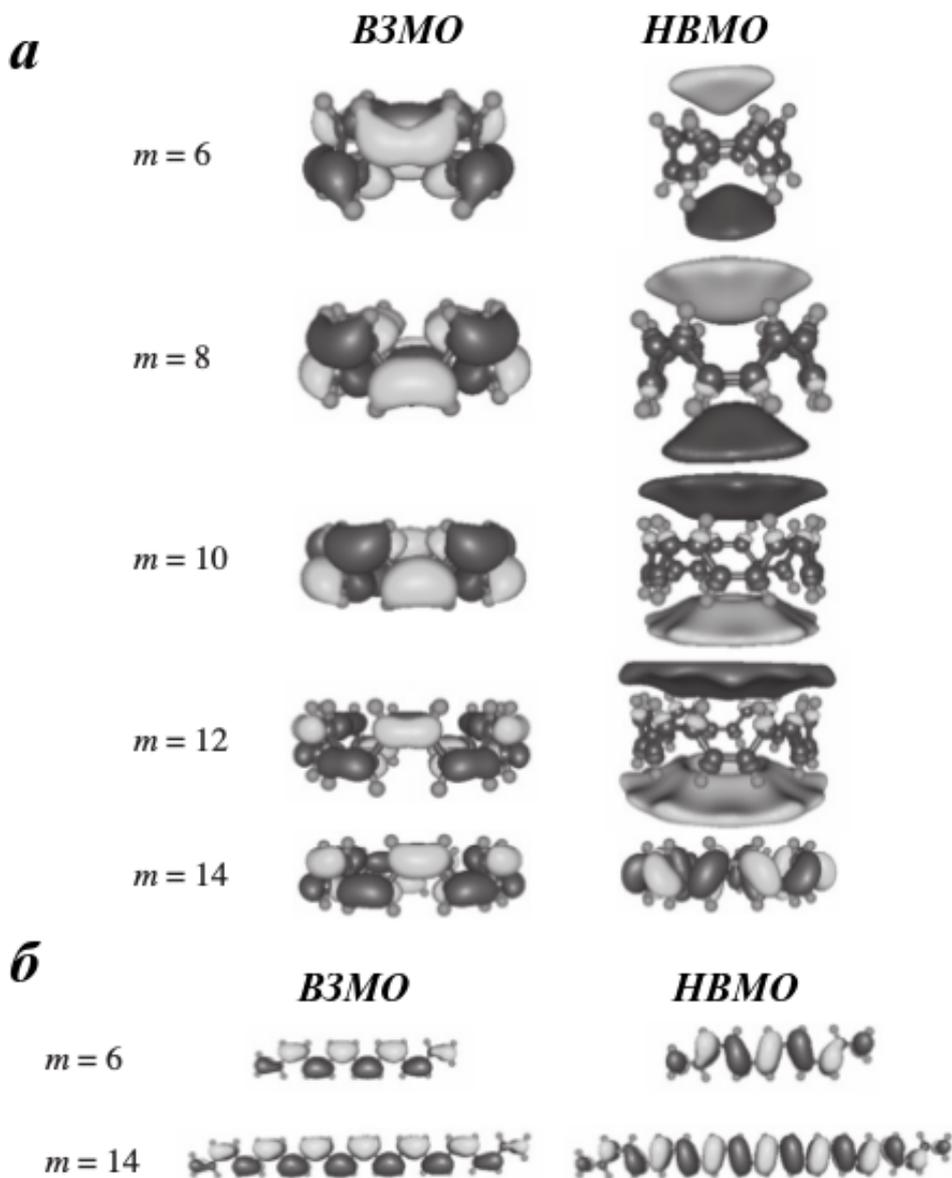


Рисунок 3.5 — Структура *ВЗМО* и *НВМО* циклических (а) и плоских линейных (б) *цис*-полиенов.

Таким образом, исследование сопряжения атомов углерода в цилиндрических и сферических молекулах показало, что такое сопряжение имеет свои особенности по отношению к π -электронному сопряжению. Существование *in-plane*-электронного сопряжения в молекулах является стабилизирующим

фактором, однако эффект стабилизации меньше, чем при π -электронном сопряжении. *in-plane*-электронное сопряжение порождает альтернирование длин C—C связей в сопряженных молекулах. Молекулы, обладающие *in-plane*-электронным сопряжением, имеют специфическую реакционную способность по отношению к молекулам с π -электронным сопряжением. Кроме того, специфичность *in-plane*-электронного сопряжения должна проявляться в физических свойствах молекул, отличных от свойств молекул с π -электронным сопряжением.

§ 3.2. Сопряжение *p*-электронов в цилиндрических молекулах, моделирующих углеродные нанотрубки

Переходя от малых цилиндрических молекул к углеродным нанотрубкам следует отметить, что сопряженная система *p*-электронов в УНТ представляет собой взаимодействие π -электронного и *in-plane*-электронного сопряжения. Так, сопряженная система *p*-электронов в УНТ может быть представлена как результат взаимодействия низкоразмерных сопряженных углеродных систем различного строения, образующих углеродную нанотрубку.

Рассмотрим характеристики сопряженных систем модельных молекул, которые иллюстрируют пошаговый процесс образования фрагментов одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) хиральности $(n,0)$ и (n,n) конечной протяженности из соответствующих углеродных структурных единиц. Модельные молекулы для ОСУНТ $(n,0)$ и ОСУНТ (n,n) представляются системами взаимодействующих циклических *транс*- и *цис*-углеродных цепочек l_i , соответственно, располагающихся на цилиндрической поверхности нанотрубки. Величина i равно числу цепочек l_i в модельных системах. В данной работе рассмотрены модельные системы в которых $i = 1, 2 \dots 12$. Индекс хиральности для ОСУНТ $(n,0)$ принимает значения $n = 5 - 9$, а 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 C—H принималась равной 1,07 Å. Примеры таких модельных молекул показаны на рисунке 3.6.

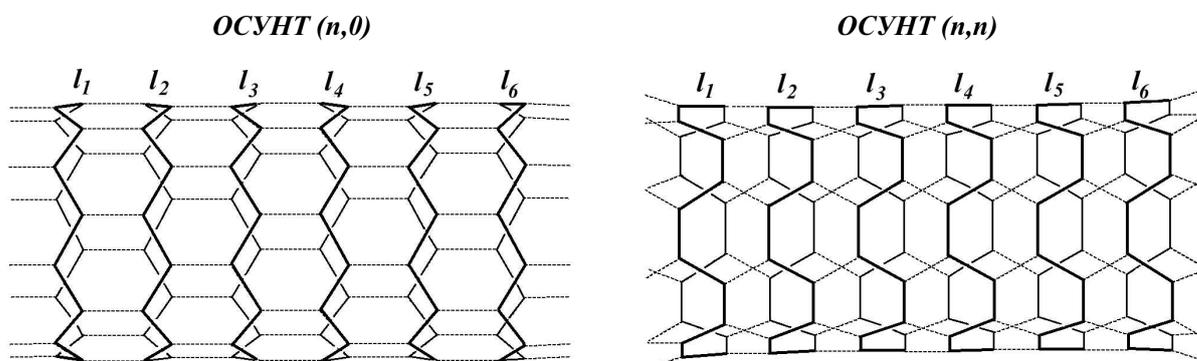


Рисунок 3.6 — Схематическое представление ОСУНТ в виде систем взаимодействующих циклических транс- и цис-углеродных цепочек l_i .

С другой стороны, модельные молекулы для ОСУНТ (n,0) и ОСУНТ (n,n) можно представить системами взаимодействующих линейных цис- и транс-углеродных цепочек l_i , соответственно, располагающихся на цилиндрической поверхности нанотрубки, параллельно ее оси. Величина i равна числу цепочек l_i в модельных системах. Для модельных 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 для ОСУНТ (n,0) принимает значения $n = 5 - 9$, а для ОСУНТ (n,n) — $n = 3 - 7$. Свободные валентности атомов углерода в модельных молекулах насыщались атомами водорода. Атомы водорода располагались также на цилиндрической поверхности модельных систем. Примеры таких модельных молекул показаны на рисунке 3.7.

Расчет электронного строения модельных молекул обоих классов проводился неэмпирическим методом Хартри-Фока в базисе 3-21G из пакета прикладных программ *Firefly* [171, 173] при фиксированной геометрии их углеродного каркаса, взятого из оптимизированной геометрии фрагментов ОСУНТ соответствующего вида и индекса хиральности.

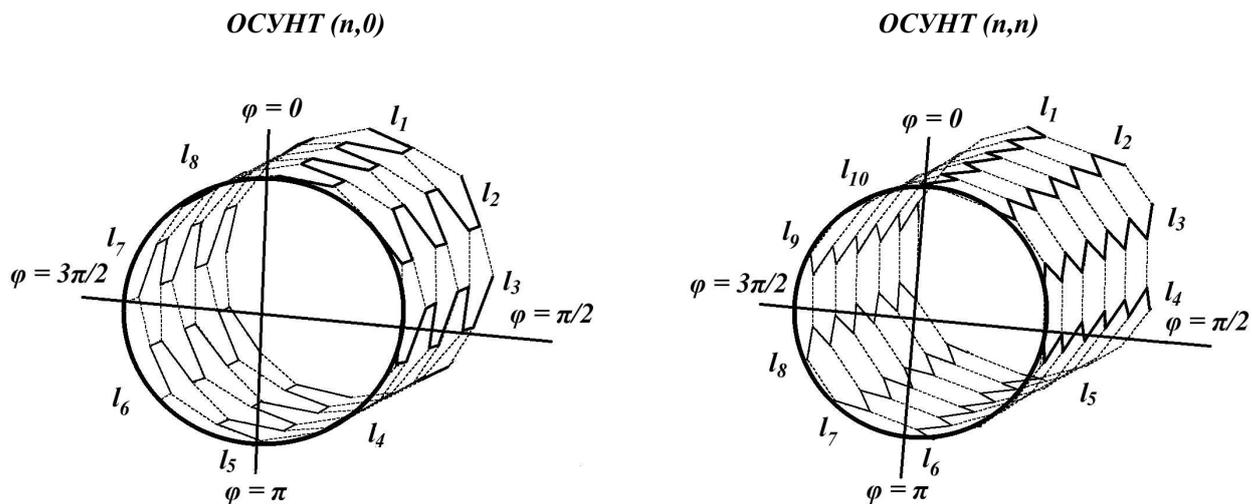


Рисунок 3.7 — Схематическое представление $OSUNT$ в виде систем взаимодействующих линейных *транс*- и *цис*-углеродных цепочек l_i .

Исследуем трансформацию закономерностей сопряжения p -электронов в углеродных структурных единицах $OSUNT (n,0)$ и $OSUNT (n,n)$. Для этого рассмотрим следующие зависимости:

- для модельных молекул, как систем взаимодействующих замкнутых *транс*- и *цис*-углеродных цепочек, зависимости ΔE (энергетической щели между верхней занятой и нижней вакантной MO) от индекса хиральности n при фиксированных значения i ;

- для модельных молекул, как систем взаимодействующих линейных *транс*- и *цис*-углеродных цепочек, зависимости ΔE от индекса хиральности n при фиксированных значения угла φ [144]. Угол φ представляет собой угол сектора поперечного сечения $OSUNT$, в который попадают взаимодействующие линейные *транс*- и *цис*-углеродные цепочки (рисунок 3.7). Угол φ принимал значения $\varphi = 0, \pi/2, 3\pi/2, 2\pi$.

Проведенные расчеты модельных молекул из циклических *транс*-углеродных цепочек l_i для $OSUNT (n,0)$ показывают, что если занятые электронами MO обеспечивают локализацию электронной плотности по всем углеродным атомам исследуемой системы, то в нижних вакантных MO электронная плотность, в основном, локализуется на концевых атомах модельных

молекул. Поэтому для достижения цели настоящей работы величина ΔE вычислялась между верхней занятой и нижней вакантной MO , которые обеспечивали локализацию электронной плотности по всему углеродному остову.

На рисунке 3.8 представлены зависимости ΔE для $OCУНТ (n,0)$ от индекса хиральности n и числа циклических *транс*-углеродных цепочек i .

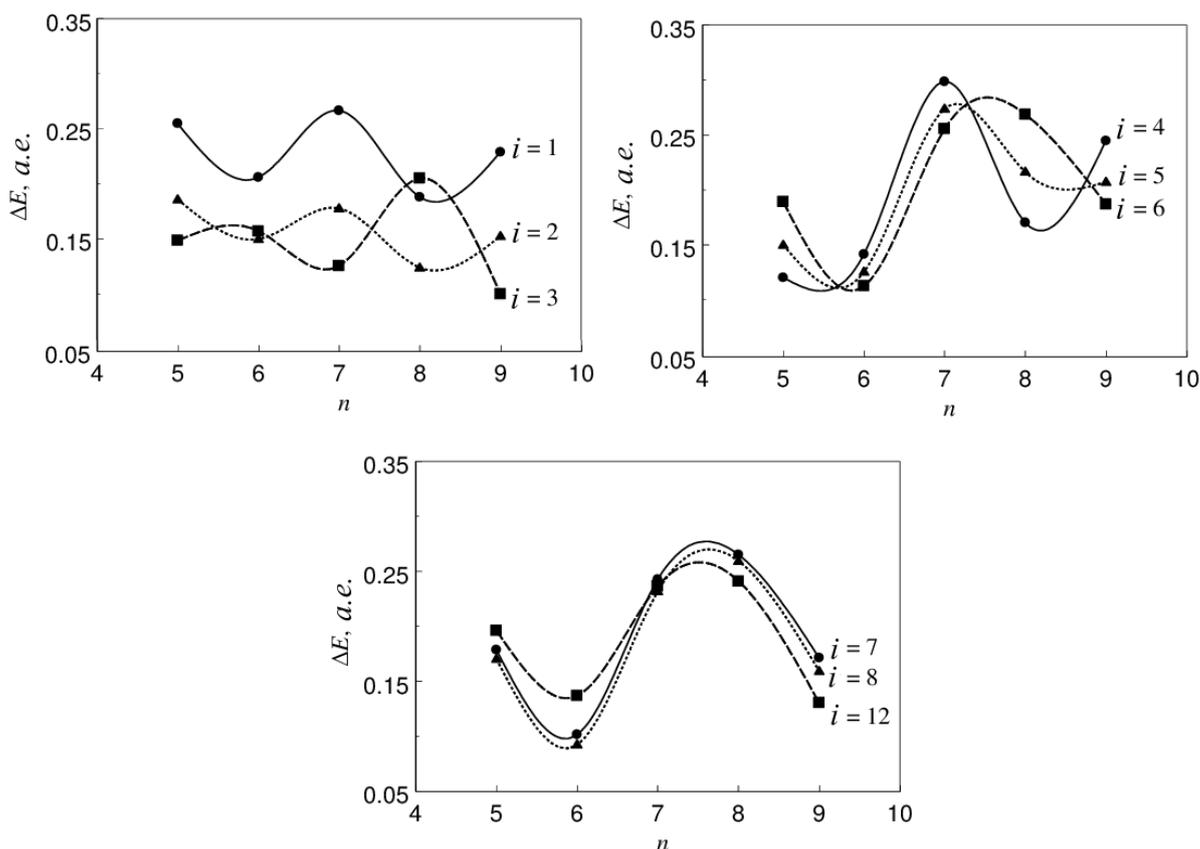


Рисунок 3.8 — Зависимости ΔE для модельных $OCУНТ (n,0)$ от индекса хиральности n и числа циклических *транс*-углеродных цепочек i .

Как видно из данных рисунка 3.8, для модельных молекул из циклических *транс*-углеродных цепочек $i = 1 - 4$ 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 в траннуленах $C_N H_N$ с *in-plane*- и ρ -электронным сопряжением [144,174]. Таким образом, в рассмот-

ренных модельных молекулах, в основном, реализуется *in-plane*-электронное сопряжение *p*-электронов атомов углерода.

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* ($n,0$) [175].

Полученные результаты могут иметь следующую интерпретацию. *ОСУНТ* ($n,0$) можно рассматривать также, как систему взаимодействующих линейных углеродных *цис*-цепочек, располагающихся на поверхности нанотрубки вдоль ее цилиндрической оси. Каждая из таких цепочек будет представлять собой сопряженную систему с сопряжением, близким к π -электронному. Увеличение числа циклических *транс*-углеродных цепочек в модельных молекулах приводит к увеличению протяженности образующихся линейных углеродных систем с π -электронным сопряжением. Как уже отмечалось выше, для подобных систем характерным является монотонное асимптотическое уменьшение величин ΔE с увеличением числа двойных C—C связей. 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*-электронному сопряжению и продольный фактор – растягивающий осциллирующие характеристики ΔE из-за π -электронного сопряжения.

На рисунке 3.9 представлены зависимости ΔE для модельных молекул ОСУНТ (n, n) от индекса хиральности n и числа циклических *цис*-углеродных цепочек i .

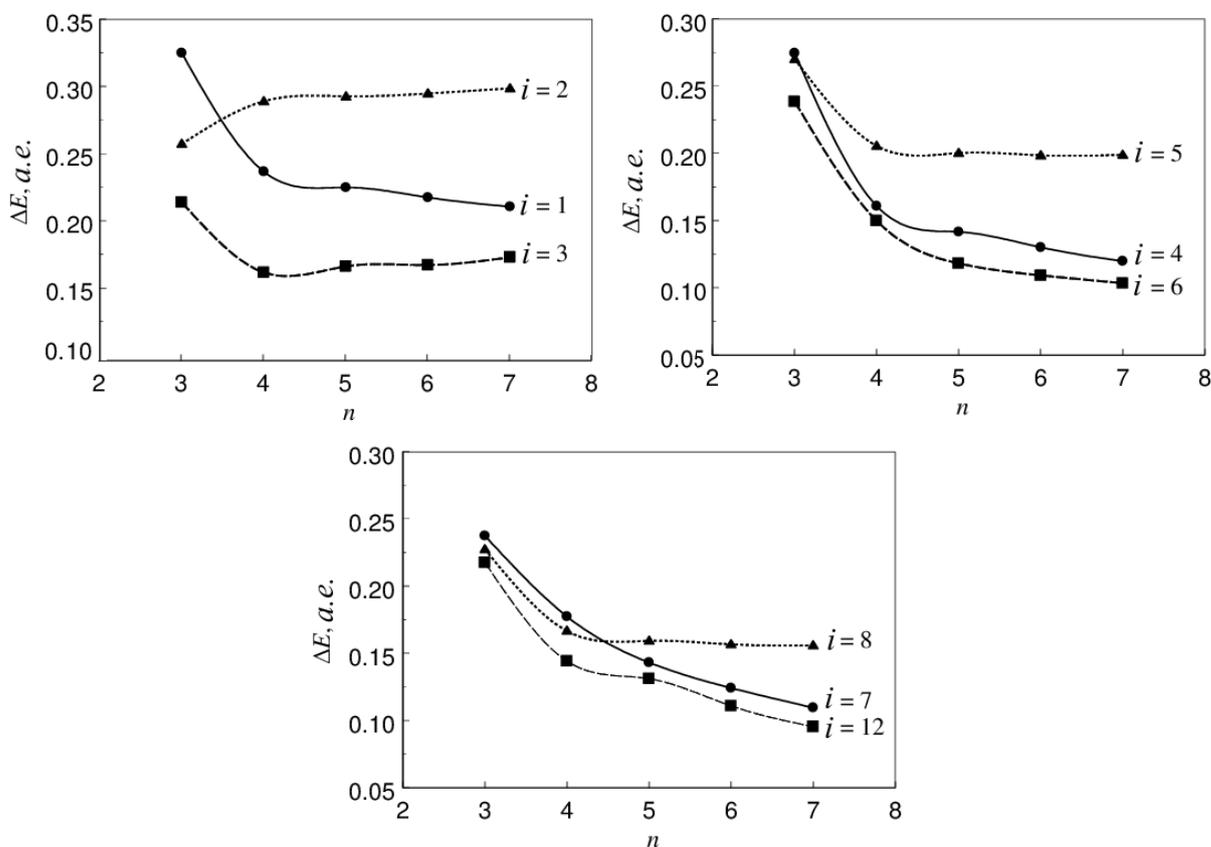


Рисунок 3.9 — Зависимости ΔE для модельных ОСУНТ (n, n) от индекса хиральности n и числа циклических *цис*-углеродных цепочек i .

Как видно из рисунка 3.9, для всех рассмотренных модельных молекул 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 $C_N H_N$ [144]. Таким образом, представленное выше поведение ΔE связано с *in-plane*-электронным сопряжением в циклических *цис*-углеродных цепочках, образующих ОСУНТ (n, n).

Рассматривая ОСУНТ (n, n), как систему взаимодействующих линейных *транс*-углеродных цепочек, располагающихся на цилиндрической поверхно-

сти параллельно цилиндрической оси нанотрубки, можно отметить, что каждая из таких цепочек будет представлять собой сопряженную систему с сопряжением, близким к π -электронному сопряжению. Для подобных систем характерным является монотонное асимптотическое уменьшение величин ΔE с увеличением числа двойных C—C связей. Таким образом, в сопряженной системе ОСУНТ (n,n) реализуются 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).

Исследование трансформации свойств сопряженной системы в цилиндрических углеродных молекулах можно также рассмотреть при пошаговом формировании фрагментов углеродных нанотрубок из иных структурных элементов – линейных *транс*- и *цис*-углеродных цепочек.

На рисунке 3.10 представлены зависимости ΔE для модельных молекул ОСУНТ ($n,0$) от индекса хиральности n и угла φ сектора поперечного сечения ОСУНТ. Как отмечалось выше, модельные молекулы, представляющие собой взаимодействующие линейные *цис*-углеродные цепочки, будем связывать с углом φ сектора поперечного сечения ОСУНТ, в который попадают модельные молекулы (см. рисунок 3.7). Увеличение угла φ будет характеризовать увеличение вклада *in-plane*-электронного сопряжения при сохранении π -электронного сопряжения цепочек.

Как видно из рисунка 3.10, для $\varphi = 0$ (модельные молекулы для любого из рассматриваемых n состоят из одной линейной *цис*-углеродной цепочки) характер изменения ΔE от n соответствует сопряженной системе с π -электронным сопряжением. Для $\varphi = \pi/2$ в зависимости ΔE от n появляются крайне слабые осцилляции, характерные для ОСУНТ ($n,0$). При $\varphi = \pi$ дальнейшее пошаговое увеличение модельных молекул для любого из рассмат-

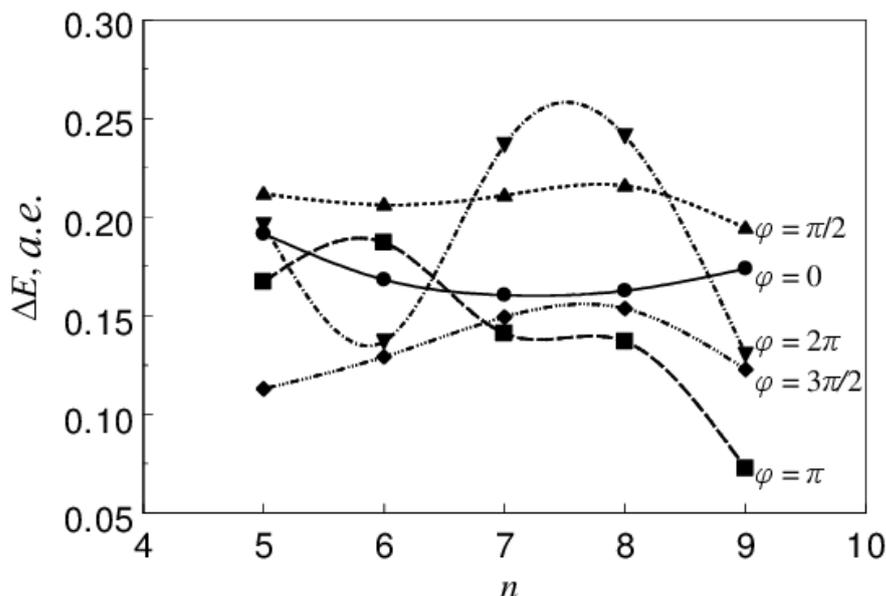


Рисунок 3.10 — Зависимости ΔE для модельных ОСУНТ $(n,0)$ от индекса хиральности n и угла φ сектора поперечного сечения ОСУНТ.

риваемых n приводит увеличению вклада *in-plane*-электронного сопряжения. Влияние поперечного фактора порождает осцилляции в зависимости ΔE от n в рассмотренном интервале изменения индекса хиральности. Однако, заметим, что максимум амплитуд осцилляций ΔE от n достигается при четных n . Относительное увеличение вклада π -электронного сопряжения нарастает при $\varphi = 3\pi/2$ и достигает своего завершения при $\varphi = 2\pi$, когда минимумы амплитуд осцилляций ΔE от n достигаются при $n = 3k$ ($k = 1, 2, 3, \dots$). Таким образом, как уже отмечалось выше, в сопряженной системе ОСУНТ $(n,0)$ реализуются два фактора, совместное действие которых обуславливает поведение зависимости ΔE от n .

На рисунке 3.11 представлены зависимости ΔE модельных молекул для ОСУНТ (n,n) от индекса хиральности n и угла φ сектора поперечного сечения ОСУНТ.

Как видно из рисунка 3.11, для всех рассмотренных значений секторального угла φ и индекса хиральности n наблюдается, в основном, монотонное асимптотическое уменьшение величины ΔE с ростом n . Данный результат также можно интерпретировать, как совместное одинаковое воздействие на

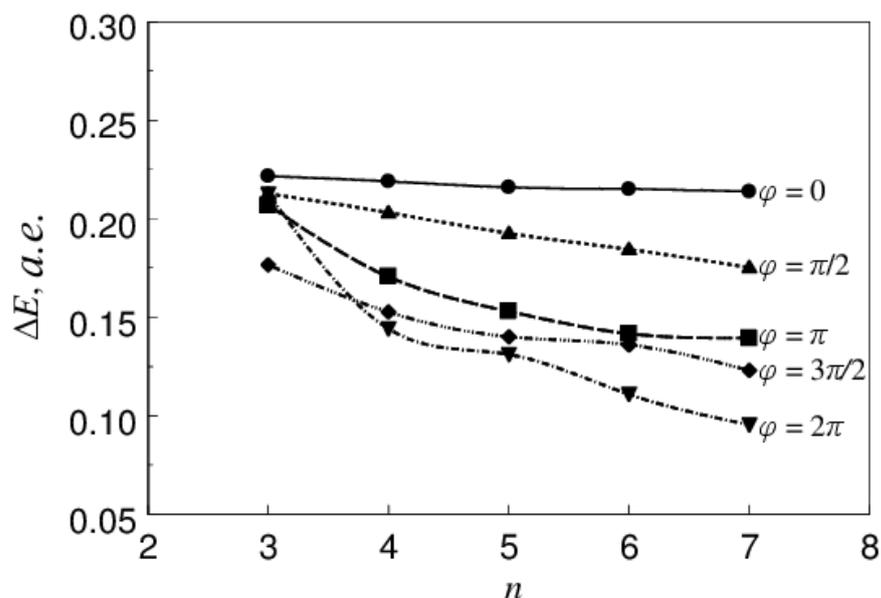


Рисунок 3.11 — Зависимости ΔE для модельных ОСУНТ (n,n) от индекса хиральности n и угла φ сектора поперечного сечения ОСУНТ.

сопряженную систему рассматриваемых фрагментов ОСУНТ (n,n) поперечного фактора – *in-plane*-электронного сопряжения и продольного фактора – π -электронного сопряжения.

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить следующее. Во-первых, итоговые свойства сопряженной системы ОСУНТ определяются соотношениями пространственной протяженности углеродных фрагментов, в которых реализуется *in-plane*- и π -электронное сопряжение. Молекулами, в которых максимально представлено *in-plane*-электронное сопряжение, являются *all-trans*- и *all-cis*-аннулены, а также углеродные кольца из отмеченных двух ковалентно взаимодействующих углеродных цепочек, образующих углеродные гексагоны. Стабилизация взаимодействия *in-plane*- и π -электронных сопряжений достигается в цилиндрических молекулах с числом замкнутых *trans*- и *cis*-углеродных цепочек $i \leq 6$. Это обстоятельство означает, что ультракороткие углеродные нанотрубки с числом гексагонов не менее 6 достаточно хорошо описывают основные закономерности сопряженной системы p -электронов ОСУНТ.

Во-вторых, как отмечалось ранее, молекулы с *in-plane*-электронным сопряжением обладают структурой молекулярных орбиталей, в которых возникают вакантные *МО* со специфической локализацией электронной плотности в торцевых плоскостях цилиндрического углеродного остова (рисунок 3.12). Такая характеристика *МО* может также служить индикатором реализации *in-plane*-электронного сопряжения в рассматриваемых молекулах.

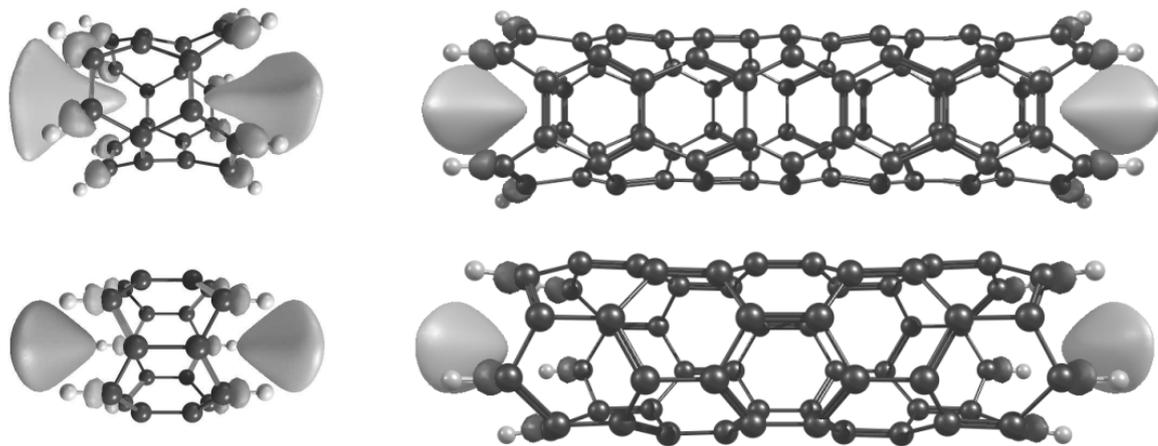


Рисунок 3.12 — Структура *МО* о специфической локализацией электронной плотности в торцевых плоскостях цилиндрического углеродного остова модельных молекул.

В-третьих, целенаправленное изменение состояния сопряженной системы p -электронов в *ОСУНТ* открывает возможность управления свойствами углеродных нанотрубок. Например, электронную систему *ОСУНТ* можно преобразовать в совокупность разделенных π -электронных подсистем (треков). Такую модификацию *ОСУНТ* можно осуществить при регулярной адсорбции функциональных групп или при регулярном замещении атомов углерода на гетероатомы строго вдоль оси нанотрубки. В результате такого подхода структура *ОСУНТ* становится топологически подобна призме, а сама модификация была названа призматической [176]. Пример призматической модификации *ОСУНТ* представлен на рисунке 3.13.

В качестве объектов исследования были выбраны призматические модификации *ОСУНТ* хиральности $(n,0)$, где $n = 5 - 9$. Выделение углеродных

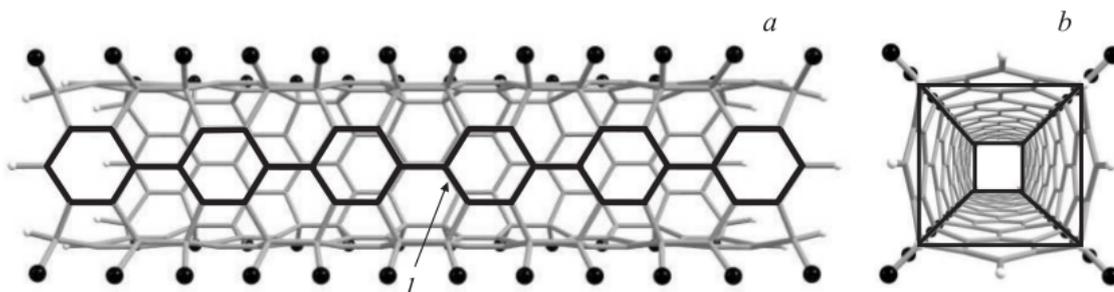


Рисунок 3.13 — Пример призматической модификации (a) и изменение профиля поперечного сечения (b) *ОСУНТ*. 1 – трек полиаценового типа в грани призматической модификации *ОСУНТ*.

треков обеспечивалось регулярной хемосорбцией атомов фтора на атомах углерода, располагающихся вдоль направляющих цилиндрической поверхности нанотрубки. В качестве исследуемых углеродных треков были выбраны *цис*-углеродные цепочки, полифенилены, полифены (см. рисунок 3.14). Свободные валентности концевых атомов углерода *ОСУНТ* насыщались атомами водорода.

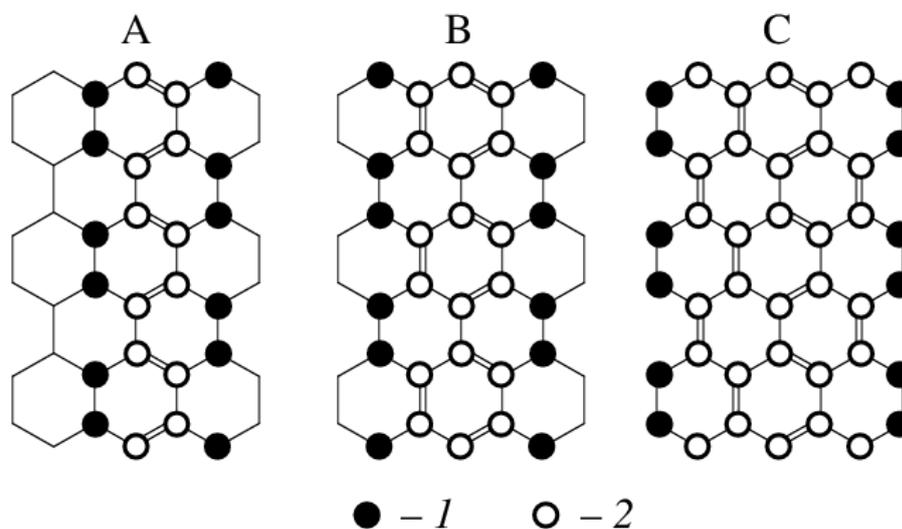


Рисунок 3.14 — Структура рассмотренных углеродных треков в призматических модификациях *ОСУНТ*. 1 – атомы углерода *ОСУНТ*, соединенные с атомами фтора; 2 – атомы углеродного трека.

Рассмотренные призматические модификации *ОСУНТ* образовывались следующими сочетаниями треков А, В и С на модифицированной поверхности нанотрубки: ААА, ВВВ, ССС, АВА, ВАВ, АСА, САС, ВСВ, СВС, АВС. Модификация АВА реализовывалась на нанотрубке хиральности (5,0), моди-

фикации *AAA*, *BBB* и *ACA* на нанотрубке хиральности (6,0), *VAB* и *BCB* – (7,0), *CBC* и *ABC* – (8,0), *CCC* и *CAC* – (9,0). Расчеты рассмотренных призматических модификаций проводились с полной оптимизацией геометрии в рамках неэмпирического метода Хартри-Фока с использованием базиса *3-21G* из пакета прикладных программ *Firefly* [171, 173]

Структурная релаксация модельных *ОСУНТ* приводит к образованию достаточно стабильных структур, углеродные остовы которых имеют форму искаженных призм. На рисунке 3.15 представлены найденные профили поперечные сечения рассмотренных призматических модификаций *ОСУНТ*. Как видно из данного рисунка, все рассмотренные модельные системы представляют собой призмы с выпуклыми гранями, имеющими различные положительные углы отклонения от плоскости грани идеальной призмы. Этот результат обеспечивается оптимальным сочетанием валентных углов в группах *CCF* и соответствует результатам [176].

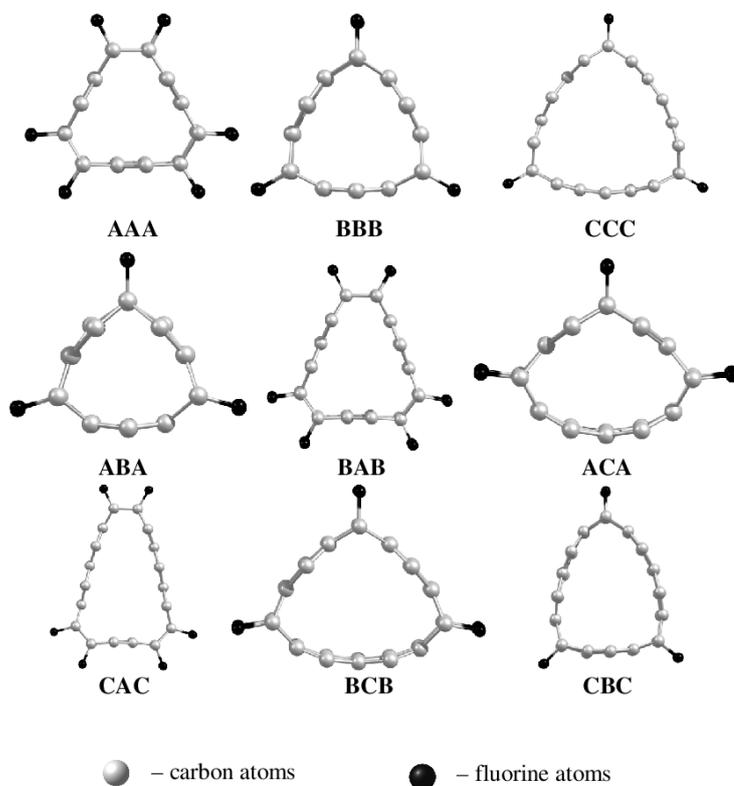


Рисунок 3.15 — Профили поперечного сечения рассмотренных призматических модификаций *ОСУНТ*.

Для оценки степени отклонения образующихся граней в призматических модификациях от плоской поверхности, как и в [176,177], введем угол φ . Угол φ равен углу в сечении *ОСУНТ* плоскостью *MN*, перпендикулярной плоской грани образующейся призмы, и проходит по линии связи $C - C(F)$, где один атом углерода является атомом углеродного трека, а другой – $C(F)$ – связан с атомом фтора. Плоскость *MN* располагается под углом к оси *ОСУНТ* (см. рисунок 3.16).

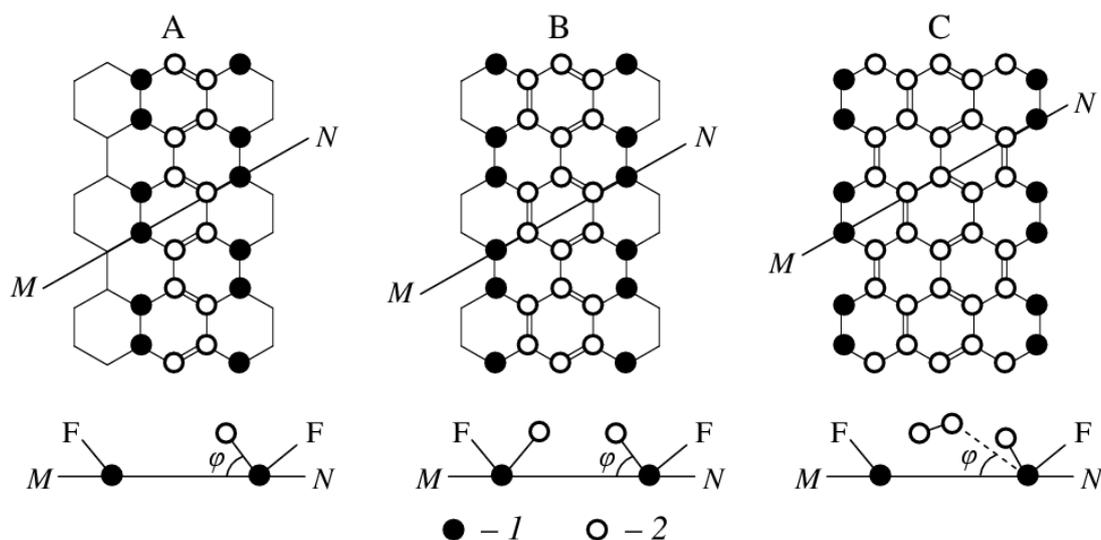


Рисунок 3.16 – Схема, иллюстрирующая определение углов φ для оценки степени отклонения образующихся треков от плоскости грани. *MN* – плоскость сечения *ОСУНТ*. 1 – атомы углерода, связанные с атомами фтора, 2 – атомы углеродного трека.

Результаты проведенных расчетов величины энергетической щели исходных (немодифицированных) *ОСУНТ* ($\Delta E_{gap}^{УНТ}$), призматических модификаций *ОСУНТ* (ΔE_{gap}^{mod}) и углеводородных аналогов углеродных треков (ΔE_{gap}^{mol}), а также величины $\Delta = |\Delta E_{gap}^{mod} - \Delta E_{gap}^{mol}|$ и $\Delta_1 = |\Delta E_{gap}^{mod} - \Delta E_{gap}^{УНТ}|$ представлены в таблице 3.1.

Как видно из таблицы 3.1, в призматических модификациях *ОСУНТ* с одинаковыми углеродными треками (модели *AAA*, *BVB*, *CCC*) величина энергетической щели ΔE_{gap}^{mod} всегда меньше величины углеводородного аналога углеродного трека ΔE_{gap}^{mol} с π -электронным сопряжением. Такое поведение ве-

Величины $\Delta E_{gap}^{УНТ}$, ΔE_{gap}^{mod} , ΔE_{gap}^{mol} и Δ , Δ_1 для рассмотренных призматических модификаций ОСУНТ.

Модель	Трек	φ	ΔE_{gap}^{mod} , эВ	ΔE_{gap}^{mol} , эВ	Δ , эВ	$\Delta E_{gap}^{УНТ}$, эВ	Δ_1 , эВ
AAA	A	4,3°	7,43	7,87	0,44	3,73	3,70
BBB	B	24,4°	6,84	8,78	1,94	3,73	3,11
CCC	C	13,9°	5,04	5,58	0,54	3,55	1,49
ABA	A	18,2°	5,97	7,87	1,90	5,44	0,53
	B	34,7°		8,78	2,81		
BAB	A	4,5°	7,69	7,87	0,18	5,39	2,30
	B	5,1°		8,78	1,09		
ACA	A	8,8°	7,70	7,87	0,17	3,73	3,97
	C	27,6°		5,58	2,12		
CAC	A	6,5°	6,17	7,87	1,70	3,55	2,62
	C	4,2°		5,58	0,59		
BCB	B	15,8°	7,86	8,78	0,92	5,39	2,47
	C	20,7°		5,58	2,28		
CBC	B	14,3°	6,72	8,78	2,02	3,85	2,87
	C	16,7°		5,58	1,14		
ABC	A	5,9°	8,55	7,87	0,68	3,85	4,70
	B	5,8°		8,78	0,23		
	C	10,6°		5,58	2,97		

личины связано с проявлением влияния *in-plane*-электронного сопряжения *p*-электронов.

Степень влияния вклада *in-plane*-электронного сопряжения на величину может быть оценена величиной угла φ : чем больше угол φ , тем больше влияние вклада *in-plane*-электронного сопряжения на свойства сопряженной системы *p*-электронов и тем меньше величина ΔE_{gap}^{mod} , стремящаяся к величине энергетической щели в «чистой» (немодифицированной) углеродной трубки

соответствующей хиральности (см. величины Δ_1). В случае минимального угла φ влияние вклада *in-plane*-электронного сопряжения на сопряженную систему *p*-электронов является минимальным, и величина энергетической щели призматических модификаций ОСУНТ ΔE_{gap}^{mod} стремится к величине энергетической щели углеводородного аналога углеродных треков ΔE_{gap}^{mol} , в которых реализуется только π -электронное сопряжение (см. величины Δ).

Из данных таблицы 3.1 следует, что в серии призматических модификаций с одинаковыми углеродными треками (AAA, BBB, CCC) наблюдается прямая пропорциональная зависимость между величинами Δ и углом φ , поэтому в модели AAA величина энергетической щели ΔE_{gap}^{mod} наиболее близка к величине энергетической щели *цис*-полиеновой цепочки ($\Delta = 0,44$ эВ). Однако, сравнение величин ΔE_{gap}^{mod} и угла φ показывает, что оценка влияния вклада *in-plane*-электронного сопряжения на сопряженную систему *p*-электронов в серии призматических модификаций AAA, BBB, CCC только на основе величины угла отклонения углеродного трека от плоскости грани не является однозначной. Если линейная протяженность подсистем с π -электронным сопряжением является максимальной и одинаковой в рассмотренных модельных молекулах, то линейная протяженность подсистем с *in-plane*-электронным сопряжением будет определяться числом атомов углерода m в поперечном сечении углеродного трека (см. рисунок 3.15). Как видно из рисунка 3.15, величина $m = 2$ для трека A, $m = 3$ для трека B, $m = 5$ для трека C. Симбатное увеличение величин угла φ и m в серии призматических модификаций AAA, BBB, CCC показывает существенное увеличение влияния вклада *in-plane*-электронного сопряжения на сопряженную систему *p*-электронов в рассматриваемой серии, что объясняет закономерность изменения найденных величин ΔE_{gap}^{mod} , с одной стороны, и их соответствие (Δ_1) величинам $\Delta E_{gap}^{УНТ}$, с другой.

Анализируя результаты, полученные для призматических модификаций с различными углеродными треками, можно отметить следующее. В интер-

вале $\varphi < 10^\circ$, 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 связи с этим величина энергетической щели ΔE_{gap}^{mod} призматических модификаций *ОСУНТ* стремиться к величине энергетической щели углеводородного аналога углеродного трека, который располагается в грани модифицированной *ОСУНТ*.

В интервале $\varphi \leq 10^\circ$, 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. В связи с этим величина энергетической щели ΔE_{gap}^{mod} призматических модификаций *ОСУНТ* стремиться к величине энергетической щели в «чистой» (немодифицированной) углеводородной нанотрубки с соответствующим индексами хиральности.

С другой стороны регулярная адсорбция функциональных групп возможна не только вдоль оси нанотрубки. Обсудим модификацию *ОСУНТ* в результате регулярной хемосорбции атомов фтора на поверхностях нанотрубок по винтовой линии с постоянным шагом. Подобный вариант хемосорбции атомов фтора на поверхности *ОСУНТ* приводит к модификации углеродных остовов исходной нанотрубки к углеродным остовам, которые имеют приближенно формы «антипризмы» (антипризматическая модификация) [178]. Пример антипризматической модификации *ОСУНТ* представлен на рисунке 3.17.

Как видно из рисунка 3.17, 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.

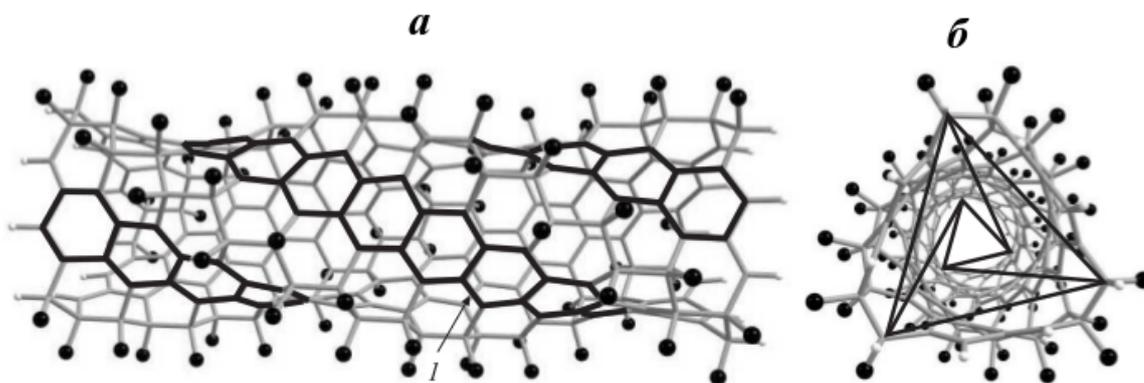


Рисунок 3.17 — Пример антипризматической модификации (а) и изменение профиля поперечного сечения (б) ОСУНТ. 1 – трек полиаценового типа в грани антипризматической модификации ОСУНТ.

В отличие от призматической модификации, величина ΔE антипризматически модифицированных ОСУНТ отличается от энергетической щели углеводородного аналога углеродного трека, располагающегося в грани модифицированной ОСУНТ, что обусловлено вкладом *in-plane*-электронного сопряжения в сопряженную систему углеродного трека.

Выводы по главе

Для сопряженных молекул, обладающих непланарным углеродным остовом показано образование сопряженной системы *p*-электронов, отличающейся от сопряженной системы с π -электронным сопряжением. *In-plane*-электронное сопряжение продуцирует в области вакантных молекулярных орбиталей орбитали со специфической локализацией электронной плотности на атомах остова, способных участвовать в процессах, генерируемых внешними физическими полями.

Электронные характеристики протяженных цилиндрических сопряженных молекул (нанотрубок) обуславливаются взаимодействием *in-plane*- и π -электронного сопряжений. Устойчивое воспроизведение электронных характеристик углеродных нанотрубок достигается в модельных структурах протяженностью не менее 6 циклических *цис*- или *транс*-углеродных цепочек.

Глава 4. Исследование эмиссионных свойств углеродных нанотрубок с привлечением современного представления о сопряжении p -электронов в цилиндрических молекулярных системах

§ 4.1. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках

Большинство работ, посвященных как теоретическому описанию полевой эмиссии электронов, так и интерпретации экспериментальных данных, используют теорию Фаулера-Нордгейма (см. п. 1.4).

Однако, многие эксперименты показывают, что теория Φ - N , несмотря на ее модификации в виде подгоночных параметров, недостаточна для полного понимания полевой эмиссии электронов из УНТ. Кроме того, прогностический потенциал теории Φ - N не обеспечивает учет реальных структурных особенностей УНТ: хиральности, наличия «крышек», дефектов, адсорбции веществ на графеновой поверхности и т.д.

Отметим основные экспериментальные противоречия полевой эмиссии электронов из УНТ с теорией Φ - N .

1. Существование порогового значения напряженности электрического поля реализации полевой эмиссии (значимого значения эмиссионного тока).
2. Явление насыщения эмиссионного тока в сильных полях (нелинейное поведения ВАХ в графиках Φ - N [179]).
3. Явление фотолюминесценции во время полевой эмиссии с ярко выраженным пиком излучения на определенной частоте [180].
4. Почти линейное уменьшение энергии испускаемых электронов с увеличением напряженности приложенного электрического поля [181].
5. В распределении энергии испускаемых электронов регистрируются наблюдаются как однопиковые, так и многопиковые картины [182].

Все приведенные экспериментальные результаты несовместимы с картиной Φ - H эмиссии электронов из континуума металлических делокализованных состояний.

Следуя [153], можно сформулировать гипотезу о механизме реализации полевой эмиссии в 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 \AA , что подтверждается экспериментально [183]. 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 токонесящих состояний. Дальнейшее перемещение ЭМО в валентной зоне достигает в сильных полях предельного значения энергии, обеспечивая тем самым ток насыщения. В-четвертых, эмиссия электрона из ЭМО, находящейся в валентной зоне, создает в энергетическом спектре «дырку», как физическую основу последующей фотолюминесценции – излучательного перехода электронов из токонесящих состояний с большей энергией.

Представленная в работе гипотеза показывает более сложный процесс полевой эмиссии, чем эмиссионная модель Фаулера-Нордгейма для металлических эмиттеров. Идентификация и исследование ЭМО в энергетических спектрах УНТ открывает возможности прогноза эмиссионных свойств УНТ при той или иной их структурной модификации.

Однако, постулирование существования эмиссионных молекулярных орбиталей требует объяснения физических причин их возникновения. Из теории самосопряженных операторов следует, что бесконечная периодическая система имеет либо кусочно-непрерывный (зонный), либо непрерывный энергетический спектр.

ческий спектр. Наложение на бесконечную периодическую систему граничных условий (структурные и иные причины) приводит к появлению дискретных уровней энергии. Дискретные уровни энергии в запрещенных зонах называются локальными состояниями. Локальные состояния могут располагаться выше и ниже уровня Ферми и на основе порождающих их причин подразделяются на шоклиевские, таммовские и хемосорбционные [184–186]. Примеры поиска локальных состояний, порождаемых различным строением конца нанотрубки продемонстрированы в [166].

Локальным состояниям соответствуют локализованные молекулярные орбитали, поэтому, если они располагаются ниже уровня Ферми, они могут генерировать в слабых полях эмиссионный ток. Однако, плотность эмиссионного тока будет невысокой, локальные состояния будут истощаться, так как не связаны с токонесящими состояниями эмиттера. Эмиссией из локальных состояний можно объяснить появление многопиковости в регистрируемом распределении энергии испускаемых электронов, как это показано в [163], хотя более высокая плотность состояний найдена для вакантных состояний, более удаленных от уровня Ферми [166]. Необходимо заметить, что эмиссия из локальных состояний, располагающихся вблизи уровня Ферми, играет существенную роль скорее в термоэлектронной эмиссии. Интерпретация полевой эмиссии из УНТ в терминах локальных состояний сталкивается со значительными затруднениями. Поэтому поиск физических причин появления ЭМО, поведение которых описывает полевую эмиссию из УНТ, не теряет своей актуальности.

В настоящей работе исследованы электронные состояния модельных цилиндрических сопряженных систем – открытых и закрытых ультракоротких одностенных УНТ хиральности $(n,0)$ и (n,n) . Для УНТ типа «зигзаг» индекс хиральности принимал значения $n = 5, 6, 7$; для УНТ типа «кресло» – $n = 3, 4, 5$. Углеродные нанотрубки можно представить как совокупность взаимодействующих элементарных фрагментов (l_i) – циклических цис-

полиеновых (для УНТ типа «кресло») или циклических *транс*-полиеновых цепочек (для УНТ типа «кресло»), перпендикулярно цилиндрической оси нанотрубки (см. рисунок 4.1). Длина модельных УНТ составляла 6 циклических *цис*- или *транс*-полиеновых цепочек ($i = 6$).

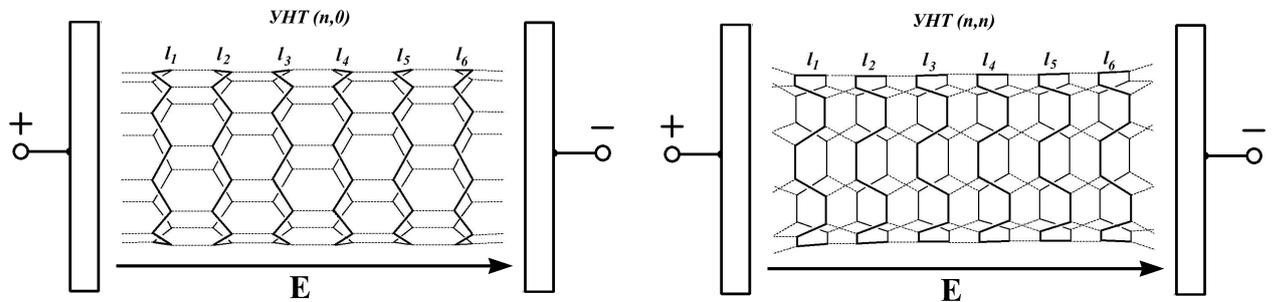


Рисунок 4.1 — Структура углеродных нанотрубок (7,0) и (5,5) и направление вектора напряженности электрического поля относительно УНТ.

Висячие связи атома углерода насыщались атомами водорода. «Крышки» закрытых УНТ ($n,0$) представляли собой n -угольники, соединенные с цилиндрической частью пентагонами; «крышки» УНТ (n,n) – сочетание гексагонов и пентагонов (рисунок 4.2).

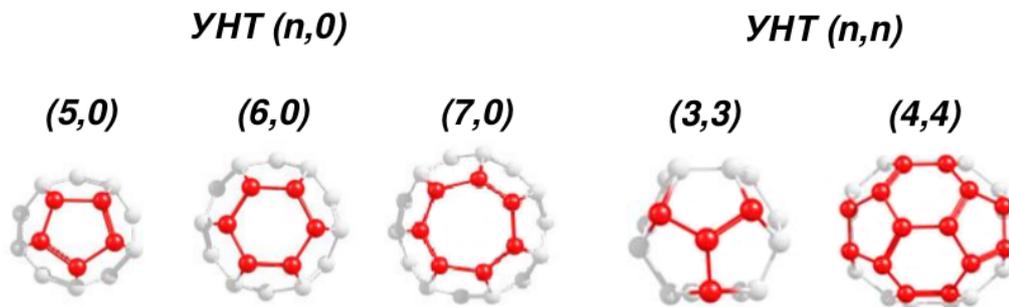


Рисунок 4.2 — Структура «крышек» углеродных нанотрубок.

Расчет электронной структуры рассмотренных ультракоротких УНТ проводился методом *DFT/B3LYP/6-31G* пакета прикладных программ *Firefly* [171,173]. Характер найденных точек экстремума на поверхности потенциальной энергии устанавливался с помощью оператора Гесса.

Численное моделирование электронной структуры рассмотренных модельных УНТ в постоянном электрическом поле проводилось в соответствии

с [187], алгоритм которого реализован в пакете прикладных программ *Firefly* [171, 173]. Напряженность постоянного электрического поля E изменялась от 0 до 2,1 В/Å с шагом в 0,1 В/Å. Вектор напряженности поля совпадал с цилиндрической осью нанотрубки (рисунок 4.1).

Исследование структуры вакантных MO рассмотренных $УНТ$ показывает наличие в энергетических спектрах нескольких групп $ЭМО$ с локализацией электронной плотности в торцевых плоскостях нанотрубок, различающихся числом узлов L инверсии знака атомных волновых функций в базисном разложении $ОСУНТ$ (см. рисунок 4.3). Первая группа эмиссионных орбиталей представлена двумя вырожденными по энергии вакантными MO с $L = 2$. Вторая группа состоит из четырех вырожденных по энергии вакантных MO 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. Отметим, что величина энергии MO открытых нанотрубок практически не зависит от хиральности и диаметра $УНТ$.

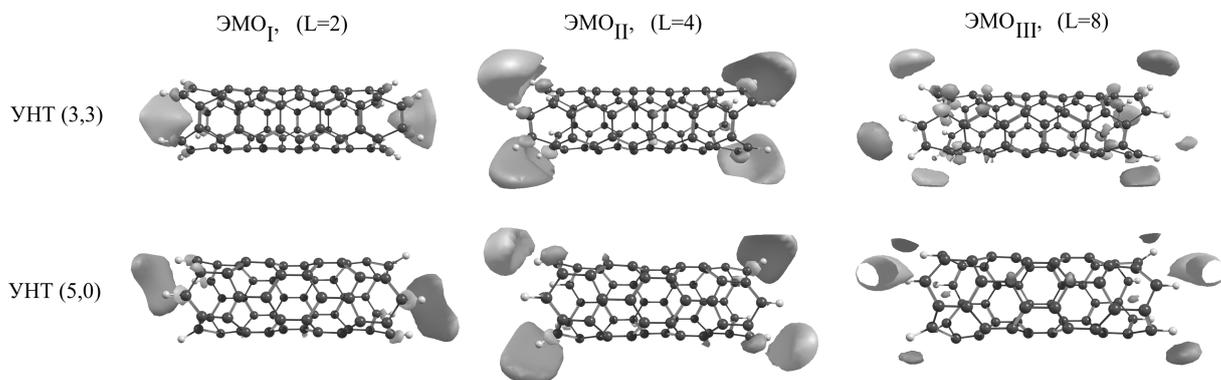


Рисунок 4.3 — Структура $ЭМО$ с локализацией электронной плотности в торцевой плоскости нанотрубки.

Анализируя эти результаты, отметим, что при *in-plane*-сопряжении во внутренней полости $УНТ$ создается повышенная концентрация электронов. Увеличивающееся межэлектронное отталкивание «выталкивает» электроны из нанотрубки, тем самым минимизируя полную энергию. При ρ -электронном

сопряжении повышенная концентрация электронов создается на внешней поверхности *УНТ*. В этом случае минимизация полной энергии обеспечивается «стеканием» электронов в торцевые плоскости. Таким образом, найденные локализованные молекулярные состояния порождаются характером сопряжения *p*-электронов в цилиндрических молекулах.

Численное моделирование влияния постоянного электрического поля на энергетический спектр рассмотренных ультракоротких *УНТ* показало следующие результаты. Во-первых, приложенное электрическое поле вызывает расщепление вырожденных ЭМО, что собственно соответствует эффекту Штарка. Энергия одной ЭМО $\varepsilon(\text{ЭМО})$ увеличивается с увеличением напряженности E электрического поля, энергия другой – уменьшается.

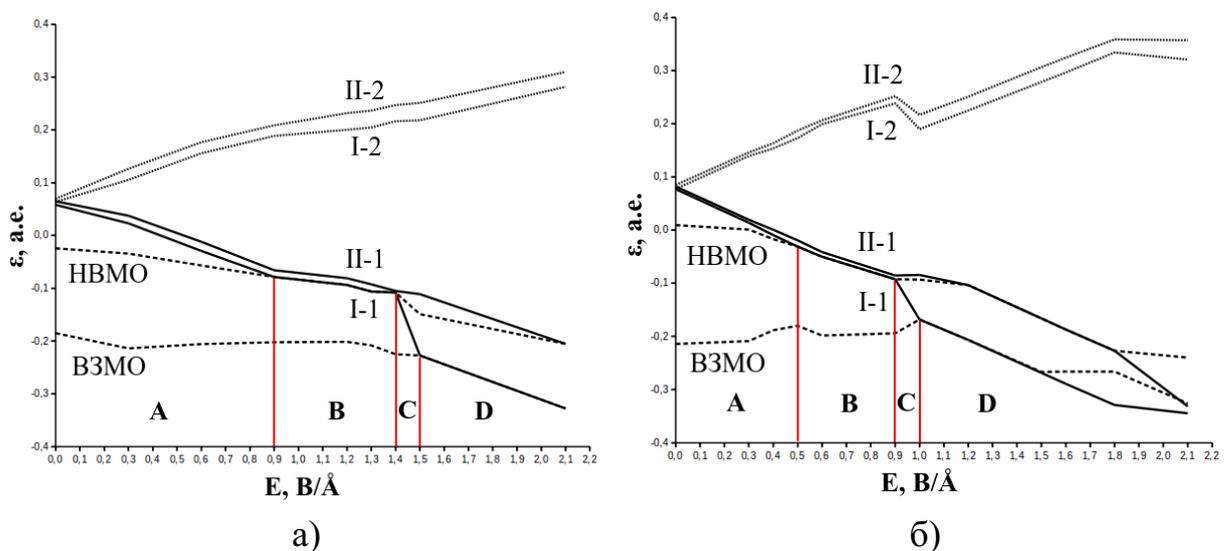


Рисунок 4.4 — Зависимость энергий граничных (*ВЗМО* и *НВМО*) и эмиссионных ($I-1(2) - \text{ЭМО}^I 1(2)$, $II-1(2) - \text{ЭМО}^{II} 1(2)$) молекулярных орбиталей открытых ультракоротких *УНТ* (5,0) (а) и (3,3) (б) от величины напряженности внешнего электрического поля E .

Как видно из рисунка 4.4, в ультракоротких *УНТ* (5,0) и *УНТ* (3,3) зависимость энергии ЭМО от напряженности поля в интервале $0,0 - 2,1 \text{ В/Å}$ имеет вид ломаной прямой с линейными участками: *A* – напряженность поля от $0,0 \text{ В}$ до совпадения с энергией нижней вакантной *МО* (*НВМО*), *B* – напряженность поля при $\varepsilon(\text{ЭМО}) = \varepsilon(\text{НВМО})$, *C* – напряженность поля перехода от $\varepsilon(\text{ЭМО}) = \varepsilon(\text{НВМО})$ к $\varepsilon(\text{ЭМО}) = \varepsilon(\text{ВЗМО})$, где *ВЗМО* – верх-

няя занятая MO , D – напряженность поля при $\varepsilon(\text{ЭМО}) \leq \varepsilon(\text{ВЗМО})$. Переход $\varepsilon(\text{ЭМО}) = \varepsilon(\text{НВМО})$ к $\varepsilon(\text{ЭМО}) = \varepsilon(\text{ВЗМО})$ реализуется в узком интервале напряженности поля, равном $0,1 \text{ В/Å}$ (линейный участок C), все остальные линейные участки ломаной прямой имеют большую протяженность и могут быть охарактеризованы коэффициентом корреляции R^2 и тангенсом угла наклона $\text{tg } \alpha$. Соответствующие данные представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Характеристики зависимости $\varepsilon(\text{ЭМО})$ от E в открытых ультракоротких УНТ.

УНТ	Линейные участки							
	A		B		C		D	
(5,0)	Интервал, В/Å		Интервал, В/Å		Интервал, В/Å		Интервал, В/Å	
	[0,0; 0,9]		[0,9; 1,4]		[1,4; 1,5]		[1,5; 2,1]	
	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$
	0,99	-0,154	0,96	-0,062	1,00	-1,193	1,00	-0,168
(6,0)	Интервал, В/Å		Интервал, В/Å		Интервал, В/Å		Интервал, В/Å	
	[0,0; 0,9]		[0,9; 2,1]		–		–	
	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$
	0,87	-0,095	1,00	-0,153	–	–	–	–
(7,0)	Интервал, В/Å		Интервал, В/Å		Интервал, В/Å		Интервал, В/Å	
	[0,0; 1,0]		[1,0; 2,0]		[2,0; 2,1]		–	
	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$
	0,66	-0,068	1,00	-0,168	1,00	-0,839	–	–
(3,3)	Интервал, В/Å		Интервал, В/Å		Интервал, В/Å		Интервал, В/Å	
	[0,0; 0,5]		[0,5; 0,9]		[0,9; 1,0]		[1,0; 2,1]	
	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$
	1,00	-0,216	1,00	-0,151	1,00	-0,757	0,96	-0,170
(4,4)	Интервал, В/Å		Интервал, В/Å		Интервал, В/Å		Интервал, В/Å	
	[0,0; 0,6]		[0,6; 0,9]		[0,9; 1,0]		[1,0; 2,1]	
	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$	R^2	$\text{tg } \alpha$
	1,00	-0,189	1,00	-0,127	1,00	-0,832	0,97	-0,169

Обсуждая данные таблицы 4.1, можно видеть, что в выделенных интервалах изменения напряженности электрического поля зависимость $\varepsilon(\text{ЭМО})$ от E имеет линейный характер. Отметим, что представленная зависимость энергии ЭМО от E достаточно близко совпадает с результатами, найденными в [153] с использованием метода *ab initio* при решении нестационарного уравнения Шредингера. Полученный результат совпадает с экспериментальными данными из [181] о почти линейном уменьшении энергии испускаемых электронов с увеличением напряженности приложенного электрического поля.

Представленные данные показывают, что образующиеся в результате *in-plane*-электронного сопряжения эмиссионные молекулярные орбитали обеспечивает при определенных значениях напряженности постоянного электрического поля необходимые физические условия для туннелирования электронов с конца УНТ в вакуум. Такими условиями являются $\varepsilon(\text{ЭМО}) \leq \varepsilon(\text{ВЗМО})$ (линейный участок D). Заполнение ЭМО электронами обеспечивается имеющимися валентными орбиталями.

Как видно из данных таблицы 4.1, в углеродных нанотрубках хиральности (n,n) перемещение ЭМО в валентную зону осуществляется при более слабых полях, чем в УНТ $(n,0)$, так как величины $|\text{tg } \alpha|$ для соответствующих линейных участков имеют большие значения. Таким образом, УНТ (n,n) , проводимость которых носит металлический характер, проявляют лучшие эмиссионные характеристики. Это заключение находится в полном соответствии с экспериментальными данными из [188].

Образующиеся вакансии в ЭМО после туннелирования электрона в вакуум представляют собой состояние, которое при релаксации может порождать люминесценцию. Как отмечалось выше, в [189] регистрировалось явление люминесценции при полевой эмиссии электронов.

Увеличение диаметра открытой углеродной нанотрубки как хиральности $(n,0)$, так и хиральности (n,n) , ухудшает проявление эмиссионных свойств и переход ЭМО в валентную зону происходит 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.

Обсуждая результаты, полученные для закрытых ультракоротких УНТ хиральности $(n,0)$ и (n,n) , можно отметить появление в энергетическом спектре трех локализованных состояний (см. рисунок 4.5), энергии которых независимо от хиральности нанотрубки примерно равны 0,4 а.е.

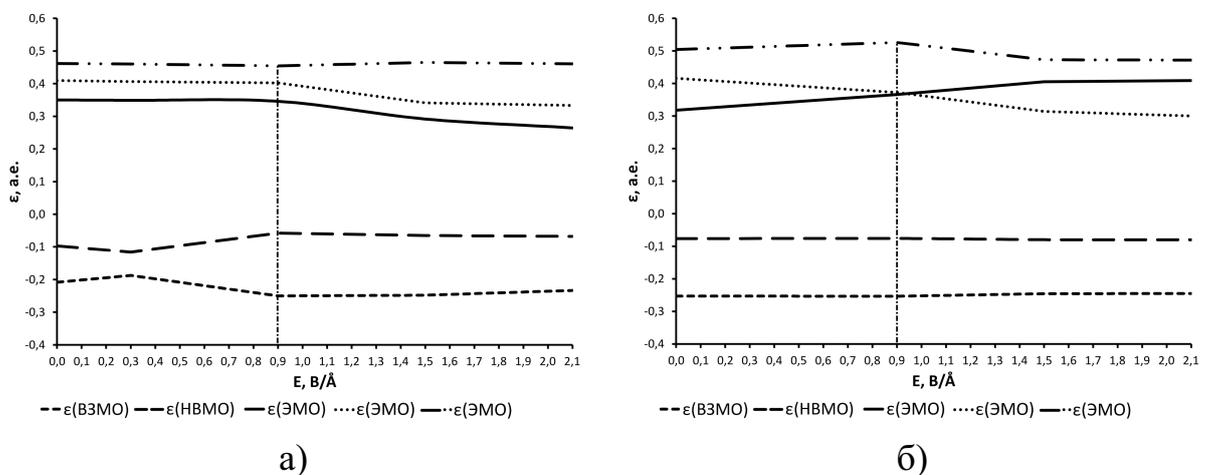


Рисунок 4.5 — Зависимость энергии ЭМО ε от напряженности E постоянного электрического поля для закрытых ультракоротких УНТ: а) $(6,0)$, б) $(3,3)$.

Для идентификации эмиссионных МО воспользуемся найденным для открытых УНТ результатом, что энергия ЭМО прямо пропорционально уменьшается с увеличением напряженности электрического поля. Данные для такого анализа представлены в таблице 4.2. Нумерация локализованных состояний проводится в порядке возрастания их энергии.

Из данных таблицы 4.2 следует, что в интервале $0 \leq E \leq 2,1$ В/Å для двух локализованных состояний зависимость $\varepsilon(\text{ЭМО})$ от напряженности E постоянного электрического поля является близкой к линейной.

Характеристики зависимости $\varepsilon(\text{ЭМО})$ от E в закрытых ультракоротких УНТ.

Локализованное состояние	Интервал, В/Å	(5,0)		(6,0)		(7,0)		(3,3)		(4,4)	
		R^2	$\text{tg } \alpha$								
1-е	[0,0; 2,1]	0,74	-0,004	0,88	-0,043	0,83	-0,063	0,96	-0,057	0,89	-0,059
	[0,0; 0,9]	0,87	-0,009	1,00	-0,005	0,88	0,006	1,00	-0,048	1,00	-0,016
	[0,9; 2,1]	0,00	0,000	0,96	-0,068	0,96	-0,109	0,90	-0,055	1,00	-0,092
2-е	[0,0; 2,1]	0,96	-0,011	0,87	-0,041	0,83	-0,037	0,94	0,046	0,22	-0,013
	[0,0; 0,9]	0,83	-0,006	0,99	-0,008	0,51	0,002	1,00	0,053	1,00	0,041
	[0,9; 2,1]	0,98	-0,014	0,84	-0,058	0,87	-0,058	0,83	-0,031	0,96	-0,050
3-е	[0,0; 2,1]	0,69	-0,007	0,03	0,000	0,19	0,003	0,47	-0,020	0,04	0,000
	[0,0; 0,9]	0,96	0,005	0,99	-0,009	0,43	0,000	1,00	0,024	1,00	0,011
	[0,9; 2,1]	0,84	-0,012	0,35	0,005	0,39	0,008	0,76	-0,045	0,74	-0,006

Отметим, важную особенность поведения $\varepsilon(\text{ЭМО})$ от E , которая заключается в том, что линейную зависимость $\varepsilon(\text{ЭМО})$ от E можно рассматривать как две линейных зависимости с перегибом в точке $E = 0,9$ В/Å.

Исходя из представленных данных, можно считать для УНТ (5,0) второе и третье локализованные состояния эмиссионными молекулярными орбиталями, порождаемыми особенностями сопряжения p -электронов в цилиндрических системах. Первое локализованное состояние является локальным состоянием таммовского типа. Для УНТ (6,0) и УНТ (7,0) первое и второе локализованные состояния – эмиссионные молекулярные орбитали. Для рассмотренных закрытых ультракоротких УНТ (n,n) первое и второе локализованные состояния – эмиссионные молекулярные орбитали, третье локализованное состояние – локальное состояние таммовского типа.

Так как в открытых и закрытых ультракоротких УНТ реализуются различные физические условия для локализации электрона в торцевой плоскости для минимизации полной энергии, поэтому энергии ЭМО, генерируемые *in-plane*- и ρ -электронным сопряжением, имеют различные величины. Однако,

характер зависимости энергии ЭМО от величины напряженности электрического поля остается общим.

Препятствие «выталкиванию» электронной плотности из внутренней полости нанотрубки в виде «крышек» УНТ смещает порог полевой эмиссии электронов в сторону существенно сильных полей, что соответствует экспериментальным данным, представленным в [188]. Увеличение диаметра рассмотренных закрытых ультракоротких УНТ несколько улучшает эмиссионные характеристики, так как уменьшается число препятствующих атомов «крышки» относительно площади поперечного сечения цилиндрической части нанотрубок. Например, для УНТ (5,0) эта величина равна $0,355 \text{ ат}/\text{Å}^2$, для УНТ (6,0) – $0,320 \text{ ат}/\text{Å}^2$, для УНТ (7,0) – $0,285 \text{ ат}/\text{Å}^2$.

Суммируя вышеизложенное, можно отметить следующее. Используя концепцию *in-plane*- и ρ -электронного сопряжения p -электронов в цилиндрических углеродных молекулах, показано существование молекулярных орбиталей (ЭМО) со специфической локализацией электронной плотности в торцевых плоскостях углеродных нанотрубок, энергии которых чрезвычайно чувствительны к приложенному постоянному электрическому полю. При увеличении напряженности поля ЭМО перемещаются в область валентных состояний, обеспечивая физические условия для последующего туннелирования электронов в вакуум. Найденные зависимости энергии ЭМО от напряженности приложенного электрического поля находятся в хорошем соответствии с совокупностью различных теоретических и экспериментальных данных. Предложенный подход открывает новые возможности для теоретического исследования влияния различных структурных факторов углеродных нанотрубок (хиральность, многослойность, дефектность структуры, адсорбция на графеновой поверхности различных низкомолекулярных соединений и т.д.) на эмиссионные свойства УНТ, что является основой для развития практического применения углеродных сопряженных наноструктур в качестве катодных материалов.

§ 4.2. Распределение эффективных зарядов на атомах в углеродных нанотрубках в постоянном электрическом поле

Рассмотрим явление эмиссии электронов из нанотрубок с точки зрения генерации и перераспределения электронов на атомах УНТ, находящейся в однородном постоянном электрическом поле.

Объектами данного исследования были выбраны открытые и закрытые ультракороткие модели одностенных УНТ хиральности $(n,0)$, где $n = 5 \div 9$ и УНТ (n,n) , где $n = 3 \div 5$. Длина модельных УНТ составляла $11,5 - 13,5 \text{ \AA}$ по оси нанотрубки, при этом цилиндрическая часть УНТ состояла из 6 транс- или цис-углеродных цепочек (см. рисунок 4.1). Свободные валентности концевых атомов углерода модельных открытых УНТ были насыщены атомами водорода. Модельные закрытые УНТ имели «крышки» в виде углеродных полусфер, представленных на рисунке 4.2.

Для каждой из транс- или цис-углеродных цепочек цилиндрического остова УНТ вычислялась суммарная величина эффективных зарядов на атомах $q_{eff}^{(k)} = \sum q_{at}^{(k)}$, где $q_{at}^{(k)}$ – величина заряда по Малликену на i -том атоме в k -ой цепочке. Аналогично вычислялись суммарные величины эффективных зарядов на атомах для «крышек» закрытых нанотрубок и для атомов водорода в открытых нанотрубках. Кроме того определялась величина накопления заряда на фрагментах УНТ, как это показано на рисунке 4.6. Расстояние между выделенными транс- и цис-углеродными цепочками вдоль оси УНТ составляет $1,9$ и $2,3 \text{ \AA}$ для нанотрубок $(n,0)$ и (n,n) , соответственно.

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* [171,173]. Величина напряженности E электрического поля изменялась в интервале $0 \leq E \leq 1,5 \text{ В/\AA}$ с шагом $0,1 \text{ В/\AA}$.

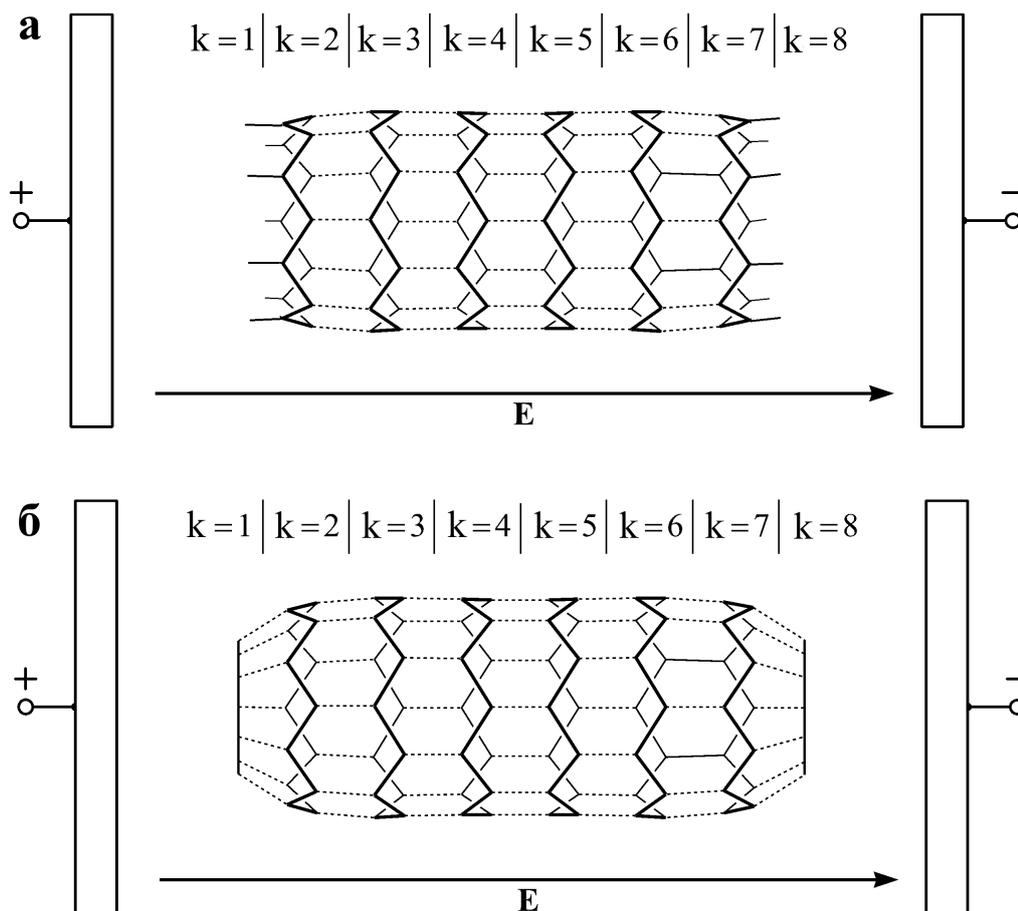


Рисунок 4.6 — Выделения кольцевых фрагментов вдоль открытых (а) и закрытых (б) УНТ размещенных между электродами конденсатора, для определения величины эффективных зарядов на фрагментах УНТ.

Рассмотрим влияние величины напряженности постоянного электрического поля на распределение эффективных зарядов на атомах фрагментов остова УНТ ($q_{eff}^{(k)} = \sum q_{at}^{(k)}$).

В отсутствии электрического поля величины эффективных зарядов на атомах кольцевых фрагментов центральной области открытых нанотрубок ($m = 4, 5$) имеют эффективные заряды $q_{eff}^{(k)} = 0$ а.е.з. (см. рисунок 4.7). Кольцевые фрагменты $k = 2, 7$ имеют отрицательные эффективные заряды $q_{eff}^{(k)} = -1,5$ а.е.з., в то время как эффективные заряды на фрагментах $k = 1, 8$ имеют положительные значения. Это обусловлено разницей в электроотрицательности атомов углерода и водорода.

В случае закрытых нанотрубок при $E = 0$ В/Å величины эффективных зарядов на атомах кольцевых фрагментов также малы $q_{eff}^{(k)} = 0$ а.е.з. (см.

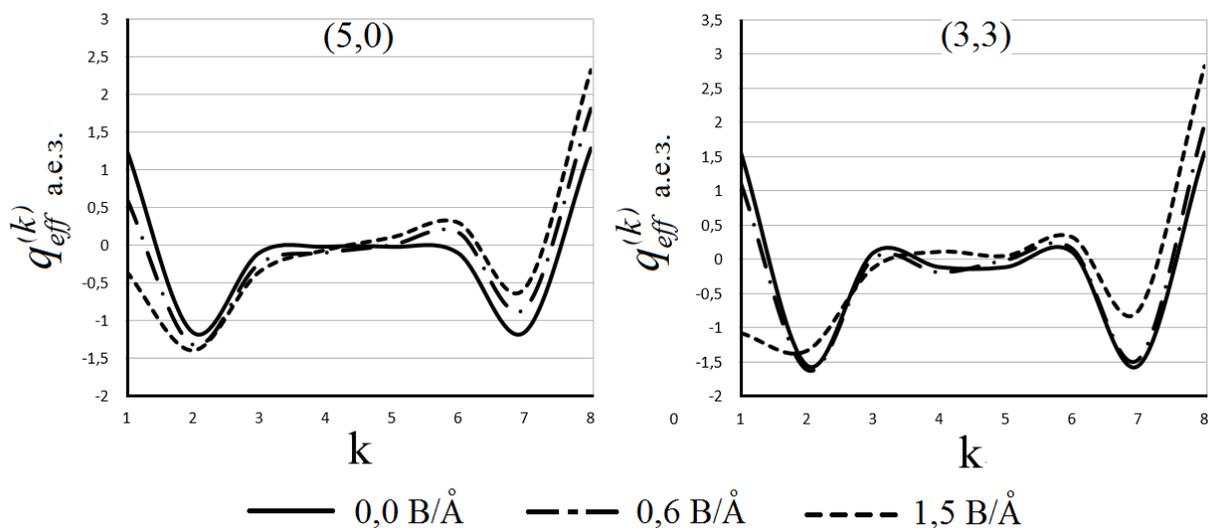


Рисунок 4.7 — Эффективный заряд (в единицах элементарного заряда e) фрагментов УНТ с номером k при различных величинах напряженности внешнего электрического поля E вдоль одностенных открытых УНТ.

рисунок 4.8). Увеличение напряженности поля E приводит к увеличению величин эффективных зарядов соответствующего знака заряда, локализованных на концевых фрагментах УНТ ($m = 1 - 3; 6 - 8$). Эффективные заряды на кольцевых фрагментах центральной области УНТ ($m = 4, 5$) остаются приблизительно равными нулю. Из рисунка 4.8 видно, что вдоль закрытых УНТ наблюдается чередование областей положительного и отрицательного зарядов. Этот факт можно связать с величиной кривизны поверхности нанотрубки. Из-

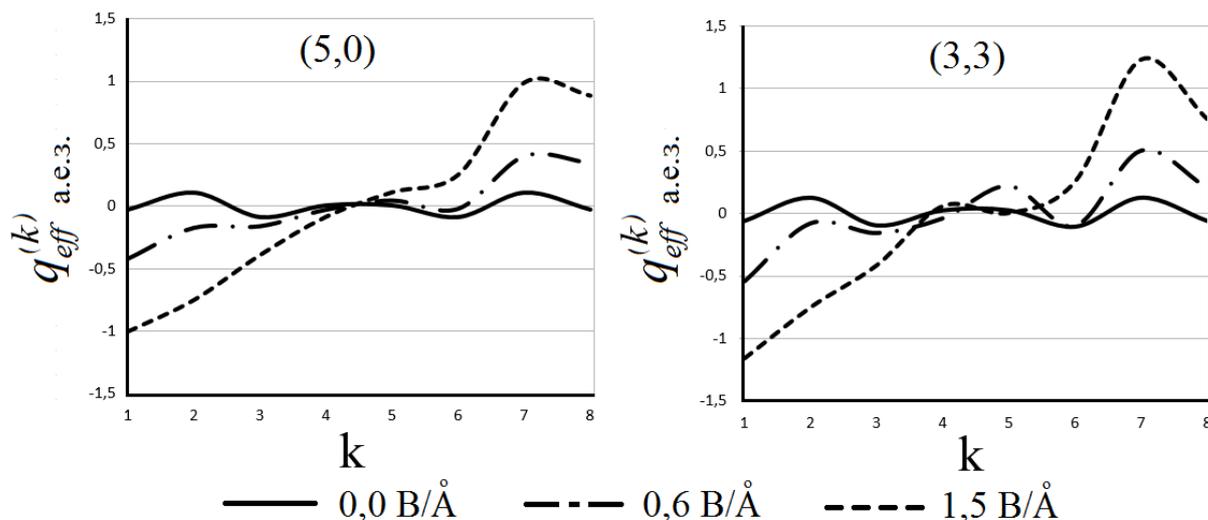


Рисунок 4.8 — Эффективный заряд (в единицах элементарного заряда e) фрагментов УНТ с номером k при различных величинах напряженности внешнего электрического поля E вдоль одностенных закрытых УНТ.

вестно [190,191], что в криволинейных углеродных макромолекулах и графене ρ -электронное сопряжение характеризуется увеличением электронной плотности на внешней поверхности изогнутого углеродного каркаса.

Это обстоятельство вероятно, способствует «стеканию» в электрическом поле заряда в концевую область УНТ. Описанный эффект ρ -электронного сопряжения проявляется наиболее интенсивно в структурах с большой кривизной поверхности, т. е. в УНТ меньшего диаметра.

Отметим, что как для открытых, так и для закрытых нанотрубок абсолютные величины зарядов на концевых фрагментах УНТ типа «кресло» больше, чем для УНТ типа «зигзаг». Большая абсолютная величина отрицательного заряда для нанотрубок (n,n) указывает на то, что УНТ типа «кресло» обладают лучшими эмиссионными свойствами по сравнению с нанотрубками типа «зигзаг».

На рисунке 4.9 представлены зависимости величины накопления эффективного заряда $Q(k)$ от числа фрагментов k УНТ (*транс*- и *цис*-углеродных цепочек), для модельных открытых и закрытых УНТ $(n,0)$ и (n,n) .

Как видно из рисунка 4.9, области преимущественной локализации отрицательного заряда соответствует интервал значений k , на котором зависимость $Q = f(k)$ имеет убывающий характер. Область локализации отрицательного заряда при $k = 3$ имеет протяженность $4 - 5,5 \text{ \AA}$. В данной области сосредоточено 95 % генерируемого отрицательного заряда для закрытых УНТ. Для открытых нанотрубок в аналогичной области сосредоточено 75 – 90 % генерируемого отрицательного заряда. В то же время 25 – 10 % генерируемого отрицательного заряда сосредоточено на кольцевом фрагменте $k = 7$, что обусловлено различием в электроотрицательностях атомов углерода и водорода. Для открытых нанотрубок наиболее полная локализация отрицательного заряда (90 %) в концевой области УНТ характерна для нанотрубок меньшего диаметра – $(5,0)$ и $(3,3)$. В случае закрытых УНТ степень локализации генерируемого отрицательного заряда не зависит от диаметра наноструктуры.

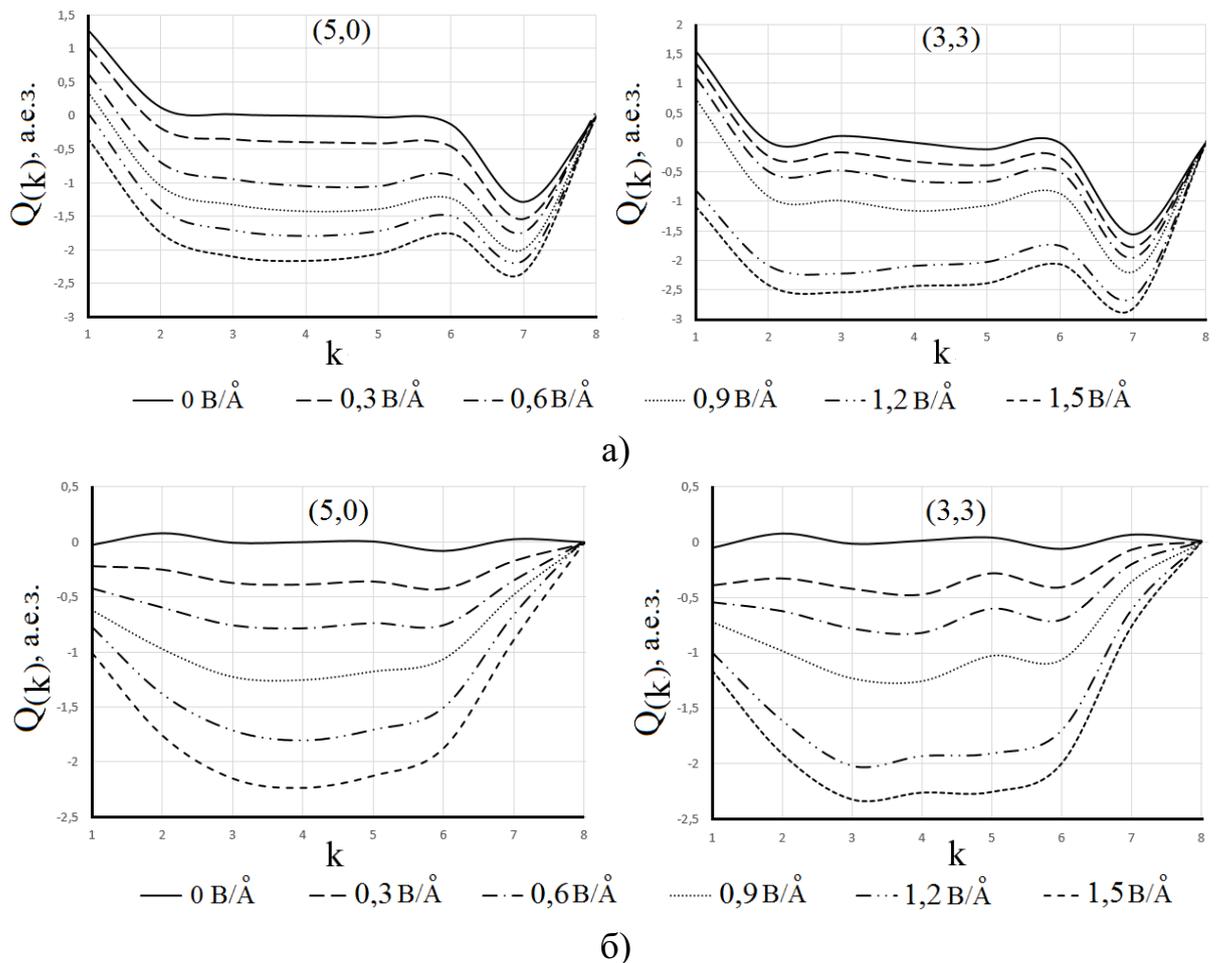


Рисунок 4.9 — Накопление эффективного заряда $Q(k)$ на фрагментах остова открытых (а) и закрытых (б) УНТ при различных величинах напряженности электрического поля.

Ранее повышенная локализация электронной плотности на конце нанотрубки в постоянном электрическом поле в области $\sim 5 \text{ \AA}$ была отмечена в работе [153].

Для адекватного сравнения абсолютных величин отрицательного заряда $Q = Q(3)$, генерируемого на концевых фрагментах нанотрубок, от хиральности и диаметра УНТ проведем нормирование абсолютной величины отрицательного заряда на один атом выделяемой области локализации.

$$\bar{Q} = \frac{|Q(3)|}{N},$$

где \bar{Q} – абсолютная величина отрицательного заряда, отнесенная на один атом области локализации данного заряда; N – число атомов области локализации отрицательного заряда.

Из данных таблиц 4.3 и 4.4 видно, что как в открытых, так и в закрытых УНТ с уменьшением диаметра нанотрубки независимо от хиральности абсолютная величина отрицательного заряда, отнесенная на один атом концевой области УНТ, увеличивается. Этот факт можно также объяснить величиной кривизны поверхности нанотрубки.

Таблица 4.3

Абсолютная величина отрицательного заряда, отнесенная на один атом концевой фрагмента УНТ ($k = 3$) рассмотренных модельных открытых нанотрубок.

$E, \text{В}/\text{Å}$	$\bar{Q}, \text{а.е.з./атом}$					
	(5,0)	(6,0)	(7,0)	(3,3)	(4,4)	(5,5)
0	0,000	0,000	0,000	0,004	0,002	0,001
0,3	0,014	0,024	0,010	0,010	0,007	0,007
0,6	0,038	0,036	0,040	0,016	0,018	0,017
0,9	0,053	0,048	0,049	0,033	0,034	0,030
1,2	0,068	0,060	0,059	0,074	0,061	0,052
1,5	0,084	0,074	0,070	0,085	0,071	0,062

Еще раз отметим, что необходимым условием осуществления полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок является существование в валентной зоне УНТ эмиссионных молекулярных состояний, характеризующихся преимущественной локализацией электронной плотности в торцевых поверхностях углеродных нанотрубок. Перемещение вакантных ЭМО в валентную зону должно сопровождаться их заполнением электронами валентных молекулярных орбиталей. Накопленный отрицательный заряд на концевом фрагменте УНТ может служить источником электронов для заполнения ЭМО. Поэтому качественно оценить эмиссионные свойства закрытых нанотрубок

Абсолютная величина отрицательного заряда, отнесенная на один атом концевой фрагмента УНТ ($k = 3$) рассмотренных модельных закрытых нанотрубок.

$E, \text{В/Å}$	$\bar{Q}, \text{а.е.з./атом}$					
	(5,0)	(6,0)	(7,0)	(3,3)	(4,4)	(5,5)
0	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000
0,3	0,015	0,023	0,018	0,015	0,018	0,010
0,6	0,030	0,035	0,028	0,028	0,032	0,019
0,9	0,049	0,047	0,039	0,054	0,046	0,030
1,2	0,068	0,059	0,053	0,072	0,057	0,048
1,5	0,086	0,071	0,076	0,083	0,068	0,056

можно сравнивая величину отрицательного заряда, который накапливается на концевом фрагменте УНТ. Большой по абсолютной величине отрицательный заряд указывает на большой эмиссионный потенциал нанотрубок. Описанный подход полезен при оценке эмиссионных свойств закрытых УНТ. В закрытых нанотрубках перемещение вакантных ЭМО в валентную зону происходит в полях существенно больших чем в открытых УНТ. Моделирование УНТ при больших величинах напряженности электрического поля связано с большими вычислительными трудностями. Таким образом, возникает сложность в сравнении эмиссионных свойств закрытых углеродных нанотрубок.

§ 4.3. Исследование устойчивости модели полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок к изменению их геометрических параметров

Возможности описанного выше механизма эмиссии электронов были продемонстрированы на одностенных модельных ультракоротких и ультратонких УНТ диаметром $\sim 0,45$ нм и линейной протяженностью $\sim 1,2$ нм. Однако, пока остается вне рассмотрения проблема устойчивости предлагаемого механизма к изменению указанных геометрических параметров углеродных

нанотрубок, иными словами проблема адекватности полученных эмиссионных характеристик модельных УНТ характеристикам реальных углеродных нанотрубок. В связи с этим в рамках представленного в п. 4.1 подхода проведено исследование зависимости эмиссионных свойств от линейной протяженности и диаметра УНТ.

Выше (см. п. 4.1) было показано, что в закрытых УНТ «шапка» создает естественное препятствие для локализации электронной плотности ЭМО в торцевой плоскости нанотрубки. Поэтому для закрытых УНТ переход ЭМО в валентную зону осуществляется при больших значениях напряженности электрического поля, что подтверждается экспериментальными данными [188]. В связи с этим для простоты анализа закономерностей эмиссионных свойств УНТ от их линейной протяженности в качестве объектов для исследования были выбраны ультракороткие открытые углеродные нанотрубки хиральности (n,n) и $(n,0)$. Протяженность модельных ультракоротких УНТ варьировалась от $i = 4$ до $i = 10$ (0,7 – 2,4 нм) (см. рисунок 4.1). Свободные валентности концевых атомов углерода были насыщены атомами водорода.

Влияние диаметра (поперечного сечения) УНТ на их эмиссионные свойства рассматривалось на примере открытых УНТ $(n,0)$ и (n,n) примерно одинаковой линейной протяженности ($i = 6$). Индексы хиральности для УНТ типа «зигзаг» равны $n = 5 - 9$; для УНТ типа «кресло» – $n = 3 - 5$.

Численное моделирование влияния постоянного однородного электрического поля на энергетический спектр углеродных нанотрубок осуществлялось в интервале напряженностей E электрического поля $0 \leq E \leq 2,1$ В/Å с шагом 0,1 В/Å. Направление силовых линий поля совпадает с цилиндрической осью одностенных ультракоротких углеродных нанотрубок.

Расчеты электронного строения модельных молекул выполнены методом Хартри-Фока в рамках базисного набора 3-21G с использованием пакета прикладных программ *Firefly* [171, 173].

Рассмотрим влияние линейной протяженности модельных молекул на эмиссионные свойства нанотрубок на примере УНТ хиральности (5,0) и (3,3). Выбор индексов хиральности обуславливался примерно одинаковым диаметром УНТ, чтобы исключить данный геометрический фактор из рассмотрения.

Под воздействием постоянного электрического поля, независимо от хиральности и линейной протяженности модельных молекул, наблюдается характерное изменение энергетического спектра УНТ, представленное на рисунках 4.10 и 4.11.

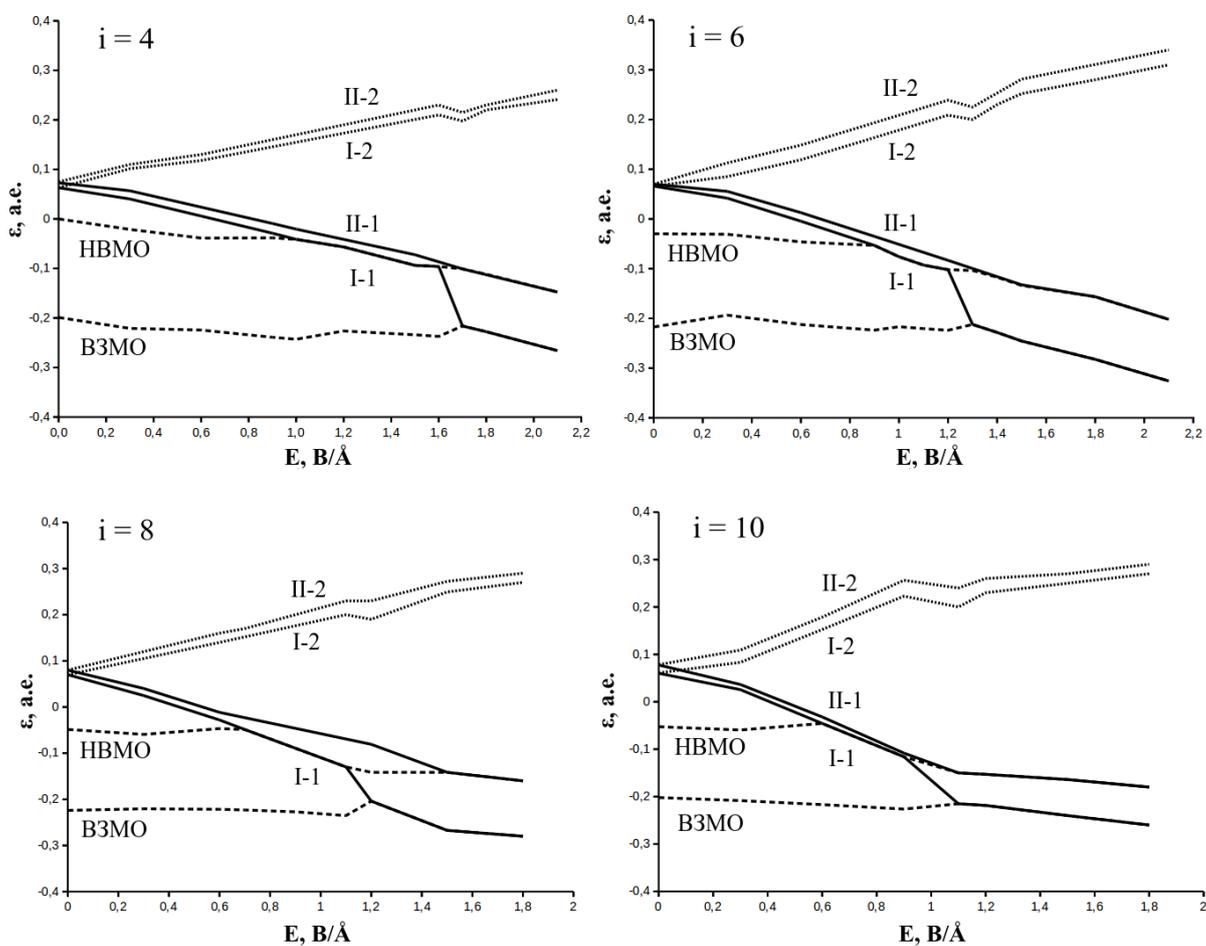


Рисунок 4.10 — Зависимость энергий граничных и эмиссионных молекулярных орбиталей УНТ (5,0) от величины напряженности электрического поля.

Так, в электрическом поле наблюдается значительное изменение энергий ЭМО, в то время как энергии ВЗМО и НВМО изменяются в меньшей степени. В электрическом поле происходит расщепление вырожденных

по энергии эмиссионных орбиталей. Энергия одной из эмиссионных орбиталей ($\varepsilon(\text{ЭМО1})$) уменьшается, и при некотором значении напряженности поля $E_{\text{кр1}}$ величина энергии ЭМО достигает величины энергии НВМО ($\varepsilon(\text{ЭМО1}) = \varepsilon(\text{НВМО})$), а затем при $E_{\text{кр2}}$ – величины энергии ВЗМО ($\varepsilon(\text{ЭМО1}) = \varepsilon(\text{ВЗМО})$). Величина $E_{\text{кр2}}$ соответствует минимальной напряженности поля при которой будет наблюдаться процесс холодной эмиссии электронов [190]. Энергия второй эмиссионной орбитали в поле значительно увеличивается и не представляет интереса при описании эмиссионных свойств УНТ.

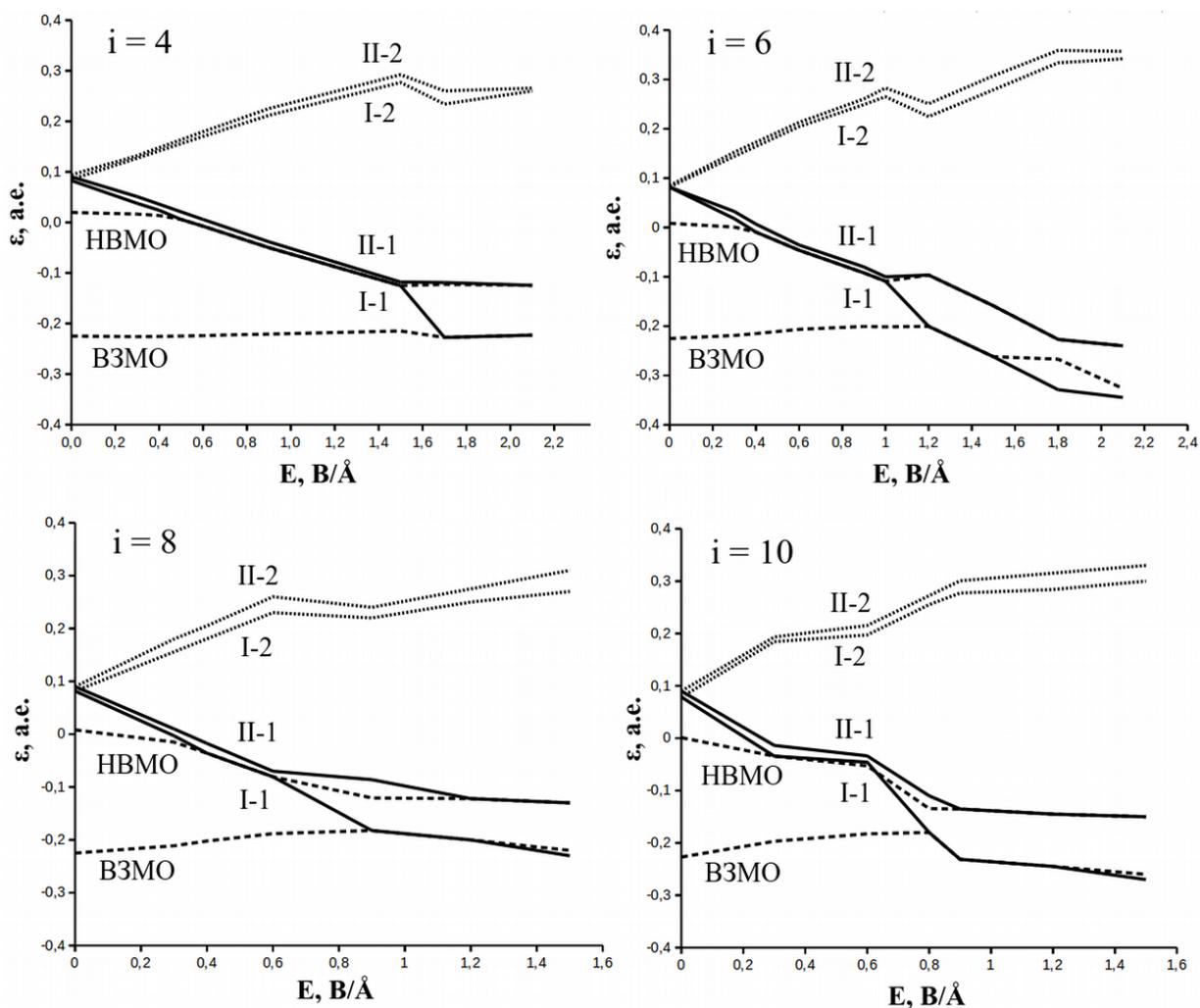


Рисунок 4.11 — Зависимость энергий граничных и эмиссионных молекулярных орбиталей УНТ (3,3) от величины напряженности электрического поля.

В таблице 4.5 представлены величины критических напряженностей поля ($E_{кр1}$ и $E_{кр2}$).

Таблица 4.5

Критические значения напряженности электрического поля $E_{кр1}$ и $E_{кр2}$ при изменении линейной протяженности модельных УНТ.

l_i	УНТ (5,0)		УНТ (3,3)	
	$E_{кр1}$, В/Å	$E_{кр2}$, В/Å	$E_{кр1}$, В/Å	$E_{кр2}$, В/Å
4	1	1,7	0,5	1,7
6	0,7	1,3	0,4	1,1
8	0,7	1,2	0,4	0,9
10	0,6	1,1	0,3	0,8

Как видно из данных таблицы 4.5, при увеличении протяженности модельных ультракоротких УНТ (5,0) и УНТ (3,3) достижение края зоны проводимости ($\varepsilon(\text{ЭМО1}) = \varepsilon(\text{НВМО})$), а также края валентной зоны ($\varepsilon(\text{ЭМО1}) = \varepsilon(\text{ВЗМО})$) осуществляется при меньших значениях напряженности электрического поля, что согласуется с экспериментальными данными [160, 161].

Экстраполяция зависимостей ($\varepsilon(\text{ЭМО1}) = \varepsilon(\text{ВЗМО}) = f(l_i)$) 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 $E = 300$ В/мкм (для УНТ (5,0)) и 15 В/мкм (для УНТ (3,3)), что соответствует экспериментальным данным [160, 161].

Проведем сравнение эмиссионных свойств модельных нанотрубок различной хиральности различного диаметра, но одинаковой линейной протя-

женности, а именно число циклических углеродных колец при $i = 6$ (см. таблицу 4.6).

Таблица 4.6

Критические значения напряженности электрического поля $E_{кр1}$ и $E_{кр2}$ при изменении диаметра модельных УНТ.

Величины критических напряженностей электрического поля	Хиральность УНТ при $i = 6$							
	(5,0)	(6,0)	(7,0)	(8,0)	(9,0)	(3,3)	(4,4)	(5,5)
$E_{кр1} (\varepsilon(\text{ЭМО1}) = \varepsilon(\text{НВМО})), \text{ В/Å}$	0,9	1,0	1,1	1,1	1,1	0,4	0,5	0,6
$E_{кр2} (\varepsilon(\text{ЭМО1}) = \varepsilon(\text{ВЗМО})), \text{ В/Å}$	1,6	2,1	2,0	2,1	2,1	1,1	1,1	1,0

Из данных таблиц 4.5 и 4.6 видно, что в углеродных нанотрубках хиральности (n,n) перемещение ЭМО в валентную зону осуществляется в более слабых полях, чем в УНТ $(n,0)$, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными [188].

Из таблицы 4.6 следует, что при увеличении диаметра величина критической напряженности электрического поля $E_{кр2}$ в случае углеродных нанотрубок хиральности (n,n) практически не изменяется. В то же время, для углеродных нанотрубок хиральности $(n,0)$ эмиссионные свойства УНТ $(5,0)$ ухудшаются с увеличением диаметра, величина $E_{кр2}$ для УНТ $(n,0)$ сходится к величине 2,1 В/Å. Этот результат имеет простую интерпретацию. Увеличение диаметра УНТ приводит к уменьшению кривизны цилиндрической поверхности углеродного остова, тем самым ухудшаются условия для реализации *in-plane*-электронного сопряжения – ключевого фактора генерации эмиссионных молекулярных орбиталей. *In-plane*-электронное сопряжение УНТ трансформируется в π -электронное сопряжение графена.

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить, что в углеродных нанотрубках хиральности (n,n) появление полевой эмиссии электронов осуществляется в более слабых полях, чем в УНТ $(n,0)$, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными [188]. Установленное соответствие

теоретических оценок характеристик полевой эмиссии электронов в УНТ экспериментальным данным, является дополнительным подтверждением механизма холодной полевой эмиссии в углеродных нанотрубках, предложенного в п. 4.1 [190].

§ 4.4. Влияние направления электрического поля на эмиссионные свойства ультракоротких углеродных нанотрубок

Широкое использование углеродных нанотрубок в микроэлектровакuumной электронике в значительной степени обуславливается морфологией катодного материала, которая определяется методом его синтеза и последующей обработкой получаемых массивов УНТ. Экспериментально показано [192], что пространственно структурированные УНТ в виде «леса» проявляют лучшие эмиссионные свойства, чем УНТ, уложенные хаотично. Однако, теоретические исследования влияния морфологии УНТ в катодном материале на их эмиссионные свойства носят отрывочный характер [160] и не содержат результатов, которые можно считать рекомендациями для практического использования. Это положение во многом определяется отсутствием принятой концепции, связывающей электронное строение углеродных нанотрубок и их эмиссионные свойства. Таким образом, исследования в области прогнозирования эмиссионных свойств индивидуальных нанотрубок и массивов из них остаются актуальными [193].

В качестве объектов исследования были выбраны ультракороткие одностенные углеродные нанотрубки 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, образующих цилиндрический углеродный остов. Свободные валентности концевых атомов углерода в нанотрубках насыщались атомами водорода.

Пространственная структура модельных УНТ определялась оптимизацией в рамках метода Хартри–Фока в базисе 3-21G из пакета прикладных

программ *Firefly* [171, 173], далее вычислялись энергетические спектры этих УНТ. Величина напряженности постоянного электрического поля варьировалась в пределах $0 - 2,1 \text{ В/Å}$ с шагом в $0,1 \text{ В/Å}$. Вектор напряженности постоянного электрического поля был направлен под углом Θ относительно оси нанотрубки (рисунок 4.12). Угол Θ изменялся от 0° (вектор напряженности поля направлен вдоль оси УНТ) до 90° (вектор напряженности направлен перпендикулярно к оси УНТ) с шагом 15° .

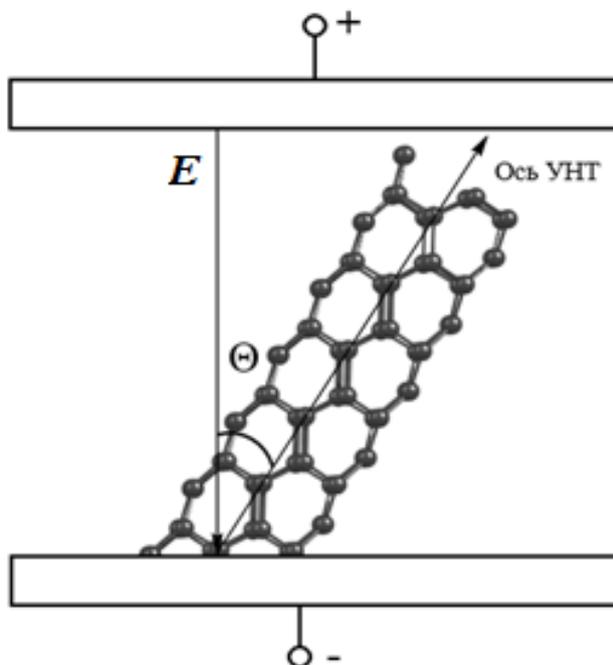


Рисунок 4.12 — Направление вектора напряженности постоянного электрического поля E относительно оси углеродной нанотрубки (3,3).

Рассмотрим поведение энергии граничных (*ВЗМО* и *НВМО*) и эмиссионных молекулярных орбиталей модельных углеродных нанотрубок в постоянном электрическом поле, вектор напряженности которого направлен под углом Θ к оси УНТ. На рисунке 4.13 представлены диаграммы зависимостей энергии ЭМО, НВМО и ВЗМО от величины напряженности внешнего электрического поля при различном направлении электрического поля относительно оси УНТ.

В случае $\Theta = 0^\circ$ приложенное электрическое поле оказывает наибольшее влияние на энергии эмиссионных орбиталей ($\epsilon(\text{ЭМО})$), в то время как

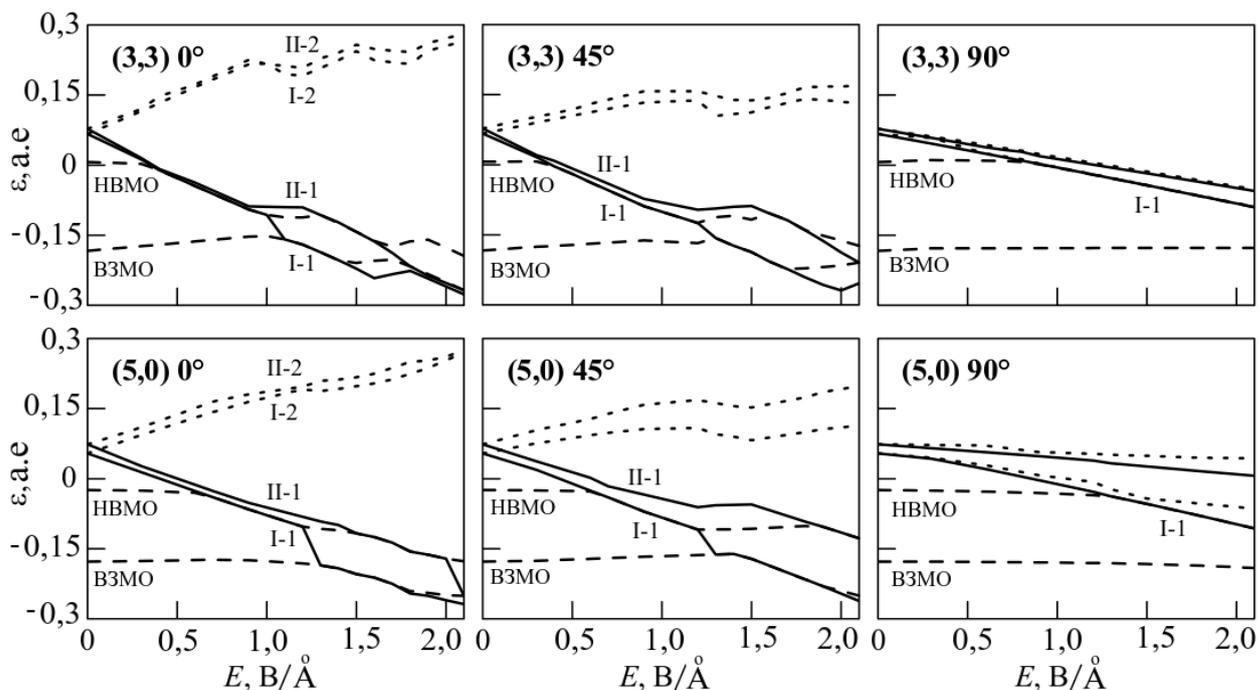


Рисунок 4.13 — Зависимость энергий граничных (*ВЗМО* и *НВМО*) и эмиссионных (*I-1(2) — ЭМО^I1(2)*, *II-1(2) — ЭМО^{II}1(2)*) молекулярных орбиталей УНТ (3,3) и (5,0) от величины напряженности внешнего электрического поля при $\Theta = 0^\circ, 45^\circ$ и 90° .

энергии *ВЗМО* ($\varepsilon(\text{ВЗМО})$) и *НВМО* ($\varepsilon(\text{НВМО})$) орбиталей изменяются в меньшей степени. Рассмотрим поведение ЭМО в электрическом поле на примере эмиссионных орбиталей с $L = 2$. В электрическом поле в соответствии с эффектом Штарка [194–196] происходит расщепление вырожденных по энергии эмиссионных орбиталей ЭМО 1 и ЭМО 2. Энергия одной из эмиссионных орбиталей ЭМО 1 уменьшается, и при некотором значении напряженности поля величина энергии ЭМО достигает величины энергии *НВМО*, а затем, при $E = E_{\text{кр}2}^I$ — величины энергии *ВЗМО*. Энергия второй эмиссионной орбитали ЭМО 2 при увеличении напряженности электрического поля значительно увеличивается и не представляет интереса при описании эмиссионных свойств УНТ. Поведение эмиссионных орбиталей с $L = 4$ аналогично поведению ЭМО с $L = 2$. Так, при напряженности электрического поля $E_{\text{кр}2}^{II}$ величина энергии ЭМО с $L = 4$ достигает величины энергии *ВЗМО*. Это об-

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 $2,0 \text{ В/\text{Å}}$ не наблюдается переход ЭМО в валентную зону. 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 [197]. 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. Кроме того, увеличение диаметра УНТ типа «зигзаг» уменьшает количество эмиссионных орбиталей в валентной зоне, что приводит к уменьшению тока эмиссии.

Перераспределение электронной плотности между молекулярными орбиталями с учетом ЭМО, образованных новым типом сопряжения р-электронов в цилиндрических молекулах, можно рассмотреть, исследуя дипольный момент (μ) УНТ, возникающий под действием электрического поля. Вектор наведенного в электрическом поле дипольного момента можно разложить на проекции по осям x (параллельно оси нанотрубки) и y (перпендикулярно оси нанотрубки). Проекция μ_x дипольного момента μ на ось x характеризует продольную поляризуемость УНТ, а проекция μ_y на ось y – поперечную (рисунок 4.14).

О существенном перераспределении электронной плотности УНТ в электрическом поле свидетельствует немонотонный рост дипольного момента

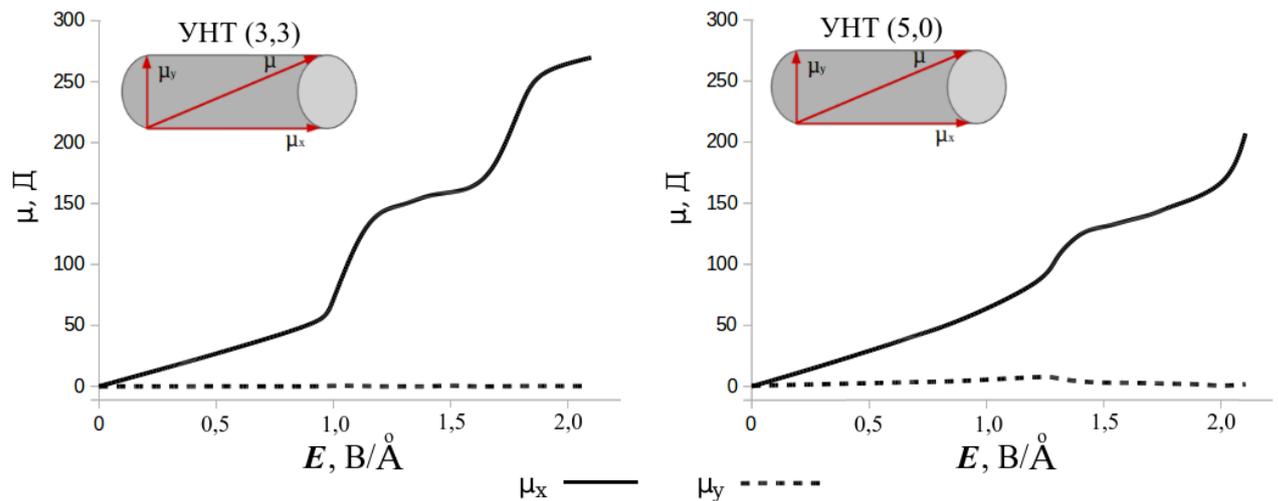


Рисунок 4.14 — Зависимость проекций наведенного дипольного момента *УНТ* (5,0) и (3,3) от напряженности внешнего электрического поля ($\Theta = 0$).

при увеличении напряженности электрического поля. При $\Theta = 0^\circ$ основной вклад в общий дипольный момент *УНТ* вносит его «продольная» проекция μ_x . Увеличение напряженности внешнего электрического поля приводит к росту величины дипольного момента.

На рисунке 4.15 показаны зависимости производной дипольного момента по напряженности поля $d\mu/dE = \mu'$ от напряженности поля E . Анализ этих зависимостей показывает, что максимумы μ' соответствуют дополнительно, происходящему сверх обычной поляризуемости, перераспределению зарядов в *УНТ*. Так, для *УНТ* (3,3), ориентированной по направлению внешнего электрического поля (при $\Theta = 0^\circ$), максимум при $E = 1,1 \text{ В/Å}$ соответствует переходу эмиссионной молекулярной орбитали ($L = 2$) в край валентной зоны, заполнению данной ЭМО электронами и, следовательно, накоплению электронной плотности в концевой области нанотрубки. Второй максимум связан с переходом следующей ЭМО ($L = 4$) в край валентной зоны при $E = 1,8 \text{ В/Å}$. Аналогичные трансформации энергии ЭМО ($L = 2$ и $L = 4$) в энергетическом спектре *УНТ* (5,0) также приводят к возникновению максимумов при $E = E_{\text{кр}2}^I$ и $E = E_{\text{кр}2}^{II}$.

По мере увеличения угла Θ вклад «поперечной» проекции дипольного момента μ_y в общий дипольный момент увеличивается. В то же время ди-

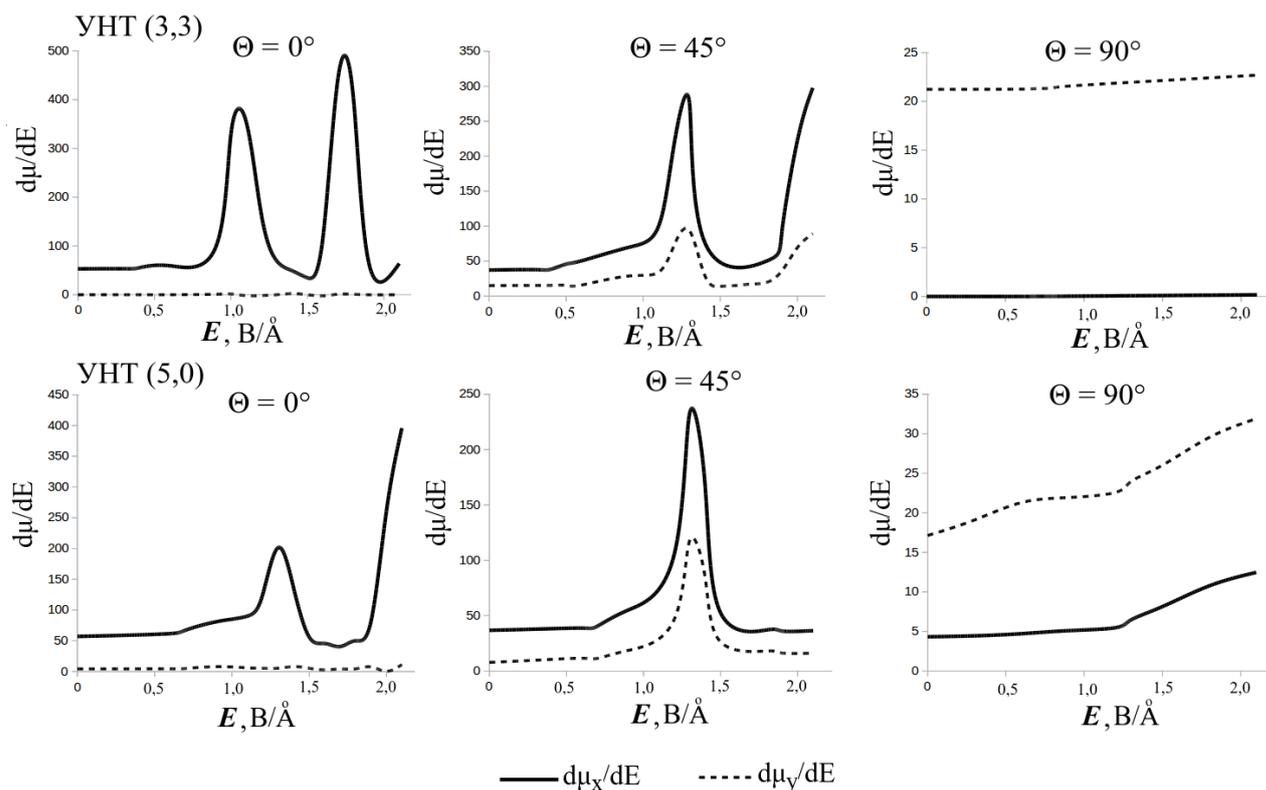


Рисунок 4.15 — Зависимость производной дипольного момента УНТ (5,0) и (3,3) от напряженности внешнего электрического поля.

полный момент УНТ при заданной напряженности поля уменьшается при увеличении угла Θ , практически исчезая при $\Theta = 90^\circ$.

Эмиссионные характеристики катодов на основе углеродных нанотрубок существенно зависят от морфологии используемых материалов. Так, при формировании больших по площади катодов методами печатных технологий образующиеся покрытия отличаются крайне низкой упорядоченностью УНТ [161, 198]. Для изготовления таких катодов можно использовать нанотрубки любой хиральности и диаметра, т.к. эмиссионные свойства УНТ в массивах с низкой степенью упорядоченности «усредняются».

В то же время, массивы с высокой степенью упорядоченности УНТ, получаемые по технологии «леса» [192], предпочтительно формировать из нанотрубок типа «кресло», так как для них величина критической напряженности поля появления холодной эмиссии электронов ($E = E_{\text{кр}2}^I$) меньше, чем для массивов УНТ типа «зигзаг» при сравнимых радиусах. Кроме того, катоды из

нанотрубок типа «кресло» имеют устойчивые эмиссионные характеристики независимо от радиуса применяемых УНТ.

§ 4.5. Исследование эмиссионных свойств модифицированных углеродных нанотрубок

Модифицирование УНТ существенно расширяет перспективы создания новых функциональных и конструкционных материалов. Модификация нанотрубок приводит к изменению механических, химических, электронных, эмиссионных и прочих свойств УНТ. Существует несколько способов модификации нанотрубок:

1. Интеркалирование УНТ – заполнение внутренних полостей нанотрубок металлами, неорганическими солями, кластерами, фуллеренами и другими веществами. Чаще всего интеркалирование нанотрубок направлено на изменение электронных свойств УНТ [38, 199, 200].

2. Замещение части углеродных атомов в нанотрубке на атомы других элементов [201–203]. Даже небольшое количество примесных атомов в УНТ существенно изменяет электронные, транспортные и эмиссионные свойства нанотрубок. Например, плотность эмиссионного тока в нанотрубках с атомами азота в каркасе выше, чем для чистых УНТ [203].

3. Адсорбция различных реагентов на поверхности УНТ. При этом выделяют ковалентное и нековалентное модифицирование. При ковалентном модифицировании происходит образование химических связей между атомами углерода в УНТ и атомами в модифицирующем реагенте [38, 204]. Нековалентное модифицирование предполагает физическую адсорбцию различных веществ на поверхности УНТ [38, 205]. Известно, что введение примесей в углеродные нанотрубки может приводить как к улучшению эмиссионных свойств, так и к их ухудшению. Например, физическая адсорбция молекул CO , CO_2 , H_2O на поверхности нанотрубки приводит к существенному возрастанию тока эмиссии, а последующая термическая десорбция приводит к

падению тока эмиссии [160, 206]. Авторы [207] определили, что хемосорбция водорода приводит к улучшению эмиссионных свойств УНТ.

Несмотря на большое количество экспериментальных работ, касающихся полевой эмиссии электронов из модифицированных углеродных нанотрубок теоретическое исследование этого явления не нашло широкого отражения в научной литературе.

В настоящей работе представлен подход к модифицированию нанотрубок, основанный на современных представлениях о строении сопряженной системы p -электронов в УНТ. Модификация сопряженной системы p -электронов может преследовать две принципиальные цели: во-первых, изменение числа p -электронов в сопряженной системе, во-вторых, разбиение сопряженной системы на две или несколько не взаимодействующих (взаимодействующих) подсистемы. Если первая цель достигается замещением атомов углерода на атомы с иной электронной конфигурацией или присоединением функциональных групп на поверхность УНТ случайным образом, то вторая цель в соответствии с [176, 178] достигается регулярным замещением атомов углерода на атомы с иной электронной конфигурацией или регулярной адсорбцией функциональных групп на поверхности УНТ.

В качестве модифицирующего фактора было выбрано замещение части атомов углерода нанотрубки на атомы азота. Данный выбор обусловлен стремлением создать электрон-избыточные наноструктуры, эмиссионные свойства которых, предположительно, будут более перспективными по сравнению с немодифицированными УНТ.

В качестве объектов исследования были выбраны ультракороткие одностенные углеродные нанотрубки хиральности $(5,0)$ и $(3,3)$. Протяженность модельных УНТ составила 6 циклических *транс*- и *цис*-углеродных цепочек, образующих цилиндрический углеродный остов. Свободные валентности концевых атомов углерода в нанотрубках насыщались атомами водорода.

Рассмотрим способы модификации модельных УНТ. Во-первых, модификация углеродного остова в модельных УНТ осуществлялась регулярным замещением атомов углерода на атомы азота, как это показано на рисунке 4.16а. Такая модификация, с одной стороны, увеличивает число электронов в сопряженной системе благодаря неподеленной электронной паре атомов азота (пиррольный азот) и, с другой, – трансформирует углеродный скелет в призматическую модификацию [176]. Во-вторых, модификация углеродного остова замещением атомов углерода на атомы азота осуществлялась случайным образом (см. рисунок 4.16б) с помощью генератора случайных чисел. Единственным ограничением при данном способе модификации является отсутствие атомов азота в двухсвязанных позициях краевых цепочек УНТ, так как в этом случае атом азота вносит в сопряженную систему только один *p*-электрон (пиридиновый азот). Отношение числа атомов азота к общему числу атомов остова во описанных способах модификации составляло $\sim 20\%$.

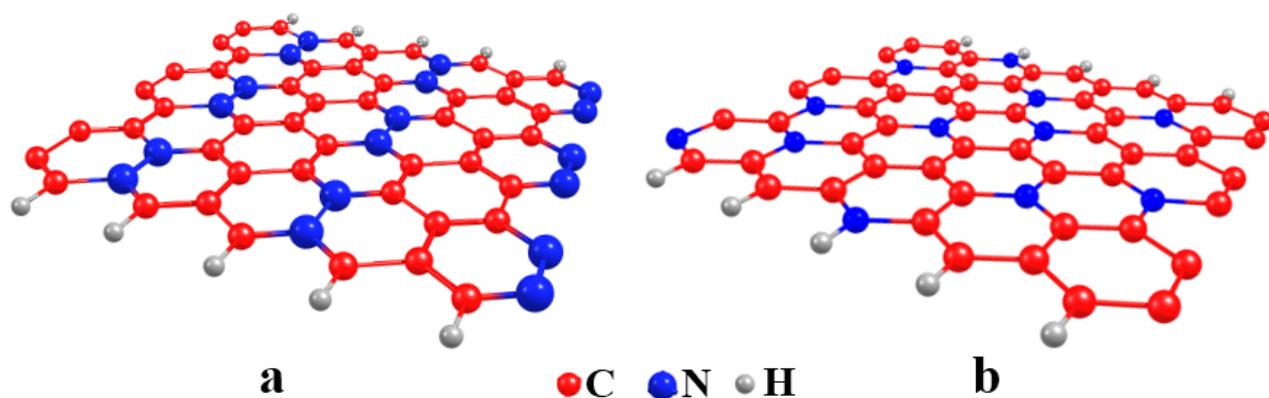


Рисунок 4.16 — Рассмотренные способы модификации углеродного остова замещением атомов углерода на атомы азота: а) регулярное замещение, б) замещение случайным образом

Расчеты электронного строения модельных УНТ выполнены методом *DFT* в приближении *B3LYP/6-31G* с использованием пакета прикладных программ *Firefly* [171,173]. Численное моделирование влияния постоянного однородного электрического поля на электронное строение углеродных и углерод-азотных нанотрубок осуществлялось при напряженности поля от 0,0 до 1,5

$\text{В}/\text{Å}$ с шагом $0,3 \text{ В}/\text{Å}$. Направление силовых линий поля совпадает с цилиндрической осью модельных *УНТ*.

Замещение части атомов углерода на атомы азота приводит к изменению геометрической структуры исходных цилиндрических *УНТ*, что отражается на состоянии сопряженной системы. Исследование структурных параметров в области атома азота при случайном замещении показывает, что атом азота незначительно выходит из цилиндрической плоскости углеродного остова, создавая структурный дефект. Единичный структурный дефект не вносит существенного изменения сопряженную систему, увеличивая только число p -электронов за счет неподеленной электронной пары. Можно только предположить, что существует некоторое критическое количество атомов азота, внедрение которых в углеродный остов *УНТ* будет уже значительно деформировать графеновую поверхность и, следовательно, существенно изменять сопряженную систему.

При регулярном замещении происходит топологическое изменение цилиндрического остова в призму. Ребрами призмы являются линии, соединяющие атомы азота параллельно оси *УНТ*. В гранях призмы – углеродных треках образуются сопряженные подсистемы с преимущественно π -электронным сопряжением. Таким образом, внутриволостное взаимодействие электронов приобретает сложный характер, который обуславливается взаимодействием сопряженных подсистем через атомы азота. Можно предположить, что степень такого взаимодействия будет зависеть от характеристик поперечного сечения криволинейной призмы.

Анализ энергетического спектра модельных нанотрубок показал, что вне зависимости от способа модификации углеродного остова *УНТ* в области вакантных *МО* возникают две близкие по энергии эмиссионные молекулярные орбитали. Поведение энергий *ЭМО* модифицированных *УНТ* в зависимости от величины напряженности E приложенного постоянного электрического по-

ля аналогично поведению энергии ЭМО в чистых нанотрубках (см. п. 4.1 и п. 4.3).

На рисунке 4.17 представлены диаграммы зависимостей энергии ЭМО, НВМО и ВЗМО от величины напряженности внешнего электрического поля при различных способах модификации УНТ хиральности (5,0).

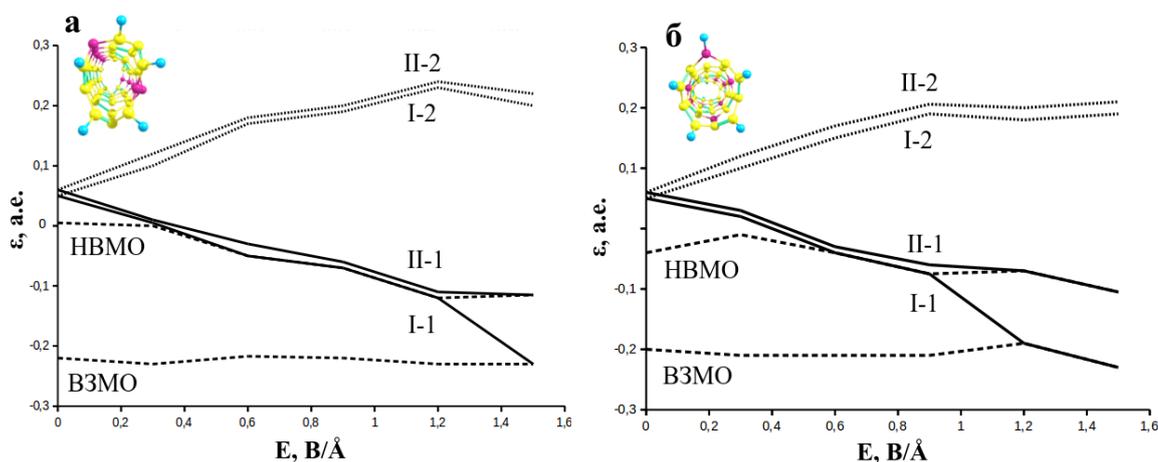


Рисунок 4.17 — Зависимость энергий граничных (ВЗМО и НВМО) и эмиссионных молекулярных орбиталей УНТ (5,0) от величины напряженности внешнего электрического поля при: а) регулярном замещении атомов углерода на атомы азота в остовете УНТ; б) случайном замещении атомов углерода на атомы азота в остовете УНТ.

Видно, что приложенное электрическое поле оказывает наибольшее влияние на энергии эмиссионных орбиталей ($\epsilon(\text{ЭМО})$), в то время как энергии верхней заполненной электронами МО ($\epsilon(\text{ВЗМО})$) и нижней вакантной МО ($\epsilon(\text{НВМО})$) орбиталей изменяются в меньшей степени. При этом энергия одной из эмиссионных орбиталей ЭМО 1 уменьшается, достигая величин энергий НВМО и ВЗМО при некоторых значениях напряженности поля $E_{\text{кр}1}$ и $E_{\text{кр}2}$, соответственно. Энергия второй эмиссионной орбитали ЭМО 2 при увеличении напряженности электрического поля увеличивается.

Для призматически модифицированной атомами азота УНТ (5,0) величина $E_{\text{кр}2} = 1,5 \text{ В/Å}$, в то время как для УНТ (5,0) модифицированной случайным замещением атомов углерода на атомы азота $E_{\text{кр}2} = 1,2 \text{ В/Å}$. Сравнивая полученные данные с данными для «чистой» модельной УНТ (5,0) ($E_{\text{кр}2} = 1,5$

$\text{В}/\text{Å}$), можно отметить следующие факты. 1) Эмиссионные свойства призматически модифицированной и немодифицированной УНТ практически идентичны. Это можно объяснить тем, что не смотря на разбиение единой сопряженной системы УНТ на две подсистемы углеродных треков между ними происходит взаимодействие через атомы азота. Диагонали эллиптического поперечного сечения призмы сопоставимы ($3,7 \text{ Å}$ и $4,3 \text{ Å}$), что свидетельствует о некотором ослаблении *in-plane*-электронного сопряжения, которое компенсируется повышением концентрации электронов в сопряженной системе УНТ. 2) Модификация УНТ (5,0) случайным замещением атомов углерода на атомы азота улучшает эмиссионные свойства УНТ. Это можно объяснить тем что сопряженная система *p*-электронов модифицированной УНТ является электроно-избыточной по отношению к сопряженной системе немодифицированной УНТ.

Рассмотрим регулярное и случайное замещение атомов углерода атомами азота в модельных УНТ (3,3). Из рисунка 4.18 видно, что в призматически модифицированной УНТ (3,3) величина $E_{\text{кр}2} = 1,2 \text{ В}/\text{Å}$, что свидетельствует об ухудшении эмиссионных свойств призматически модифицированной УНТ по отношению к немодифицированной УНТ (3,3). В призматической модификации УНТ (3,3) диагонали эллиптического поперечного сечения призмы существенно различаются ($3,3 \text{ Å}$ и $5,4 \text{ Å}$), что свидетельствует о слабом взаимодействии образующихся сопряженных подсистем, которые однако увеличивают межэлектронное отгалкивание из-за структуры призмы. Сравнивая полученные данные с данными для призматической модификации УНТ (5,0), можно заметить, что модельные УНТ (3,3) модифицированных регулярным замещением $\sim 20\%$ атомов углерода на атомы азота, проявляют лучшие эмиссионные свойства. Случайное замещение 20% атомов углерода в УНТ (3,3) на атомы азота привело также к существенному искажению каркаса нанотрубки и как следствие к ухудшению эмиссионных свойств по сравнению с немодифицированной УНТ (3,3).

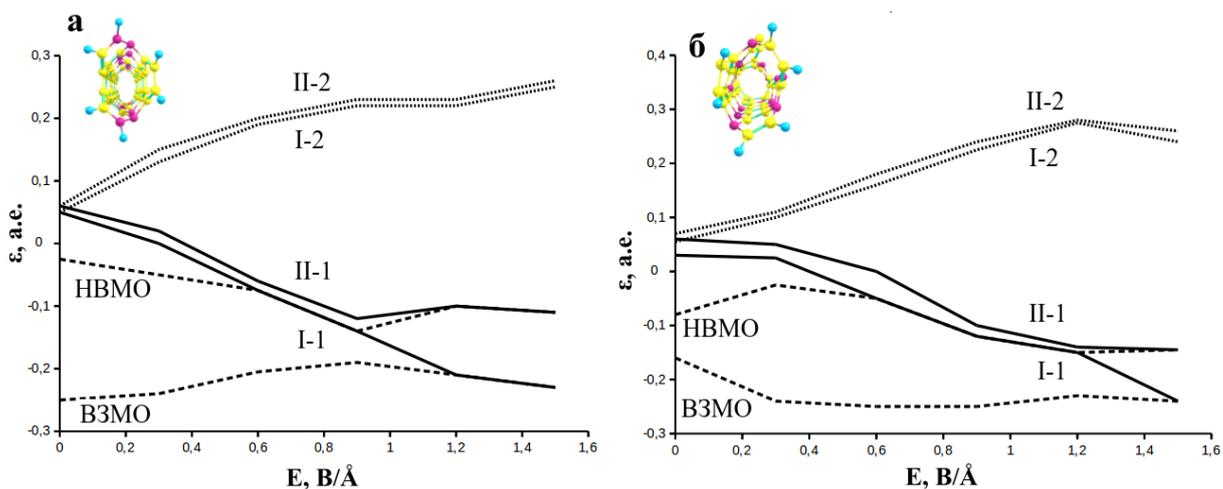


Рисунок 4.18 — Зависимость энергий граничных (*ВЗМО* и *НВМО*) и эмиссионных молекулярных орбиталей *УНТ* (3,3) от величины напряженности внешнего электрического поля при: а) регулярном замещении атомов углерода на атомы азота в остове *УНТ*; б) случайном замещении атомов углерода на атомы азота в остове *УНТ*

Суммируя вышеизложенное, отметим следующее. 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.

Выводы по главе

На основе концепции *in-plane*-электронного сопряжения представлена новая интерпретация эмиссионных свойств углеродных нанотрубок. Объясне-

но наличие в энергетическом спектре углеродных нанотрубок эмиссионных молекулярных состояний, характеризующихся специфической локализацией электронной плотности на торцевых поверхностях углеродных нанотрубок. Анализ поведения эмиссионных молекулярных орбиталей в постоянном электрическом поле показывает, что при достижении некоторой критической величины напряженности электрического поля происходит заполнение электронами эмиссионной орбитали, что и является физической основой эмиссии электронов. При увеличении линейной протяженности нанотрубок величина критической напряженности постоянного электрического поля, необходимой для появления полевой эмиссии электронов, асимптотически уменьшается. При увеличении диаметра нанотрубок критическая напряженность поля стремится к некоторому постоянному значению, величина которой определяется индексами хиральности нанотрубок. При отклонении вектора напряженности поля от оси нанотрубки происходит увеличение напряженности поля для генерации автоэмиссии электронов. Показано, что эмиссионные орбитали в углеродных нанотрубках (n,n) более чувствительны к изменению направления вектора напряженности электрического поля по сравнению с эмиссионными орбиталями в нанотрубках $(n,0)$. При отклонении вектора напряженности электрического поля от оси нанотрубки эмиссионные характеристики углеродных нанотрубок изменяются в меньшей степени с увеличением диаметра наноструктуры.

Во внешнем постоянном электрическом поле происходит накопление величины отрицательного эффективного заряда в концевой области нанотрубок. Область преимущественной локализации отрицательного заряда составляет $4 - 5,5 \text{ \AA}$. 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.

Показано, что поиск методов модификации углеродных нанотрубок для улучшения их эмиссионных свойств должен быть направлен с одной стороны

на обогащение электронной системы нанотрубки за счет модифицирующего агента, а с другой стороны на минимальную деформацию углеродного остова с целью сохранения *in-plane*-сопряжения в наноструктуре.

Разработанный подход хорошо описывает известные экспериментальные и теоретические результаты и может быть использован для предсказания эмиссионных свойств широкого круга объектов.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

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. Горелик, М.В. Современное состояние проблемы ароматичности / М.В. Горелик // Успехи химии. — 1990. — Т. 59, № 2. — С. 197–228.
2. Глуховцев, М. Н. Структура и валентные изомеризации антиароматических молекул / М. Н. Глуховцев, Б. Я. Симкин, В. И. Минкин // Успехи химии. — 1985. — Т. 54, № 1. — С. 86–125.
3. Химия полисопряженных систем / А. А. Берлин, М. А. Гейдрих, Б. Э. Давыдов [и др.]. — М.: Химия, 1972. — 264 с.
4. Ouellette, R. J. 12 – Arenes and Aromaticity / R. J. Ouellette, J. D. Rawn // Organic Chemistry (Second Edition) / Ed. by Robert J. Ouellette, J. David Rawn. — 2nd edition. — Academic Press, 2018. — Pp. 353–373.
5. Randic, M. Chapter Four – Aromaticity Revisited / M. Randic / Ed. by John R. Sabin, Erkki J. Brändas. — 1st edition. — Academic Press, 2018. — Vol. 77 of *Advances in Quantum Chemistry*. — Pp. 167–199.
6. Abdi, O. K. π -Electron Conjugation in Two-Dimensional Polymers / O. K. Abdi, D. F. Perepichka // Encyclopedia of Interfacial Chemistry / Ed. by Klaus Wandelt. — Oxford: Elsevier, 2018. — Pp. 509–522.
7. Luminescent carbon nanoparticles: synthesis, methods of investigation, applications / А.А. Kokorina, E. S. Prikhozhenko, G. B. Sukhorukov [et al.] // Russian Chemical Reviews. — 2017. — Vol. 86, no. 11. — Pp. 1157–1171.
8. Solomonov, A. V. Design and applications of dipyrin-based fluorescent dyes and related organic luminophores: From individual compounds to supramolecular self-assembled systems / A. V. Solomonov, Yu. S. Marfin, E. V. Rummyantsev // Dyes and Pigments. — 2019. — Vol. 162. — Pp. 517–542.
9. Слободинюк, Дарья Геннадьевна. Новые сопряженные малые молекулы на основе различных гетероароматических структур для органической

- электроники: синтез, фотофизические и электрохимические свойства: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Дарья Геннадьевна Слободинюк. — Пермь, 2018. — 175 с.
10. *Budyka, M. F.* Semiempirical study on the absorption spectra of the coronene-like molecular models of graphene quantum dots / M. F. Budyka // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2019. — Vol. 207. — Pp. 1–5.
 11. Graphene quantum dots from chemistry to applications / P. Tian, L. Tang, K. S. Teng, S. P. Lau // *Materials Today Chemistry*. — 2018. — Vol. 10. — Pp. 221–258.
 12. Study of π -conjugation effect of organic semiconductors on their optical parameters / Z. Ahmad, Q. Zafar, F. Touati [et al.] // *Optical Materials*. — 2016. — Vol. 54. — Pp. 94–97.
 13. Superconductivity in aromatic hydrocarbons / Y. Kubozono, H. Goto, T. Jabuchi [et al.] // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. — 2015. — Vol. 514. — Pp. 199–205.
 14. *Choi, S.-H.* Unique properties of graphene quantum dots and their applications in photonic/electronic devices / S.-H. Choi // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2017. — Vol. 50, no. 10. — P. 103002.
 15. Improving the performance of arylamine-based hole transporting materials in perovskite solar cells: Extending π -conjugation length or increasing the number of side groups? / X. Liu, F. Kong, W. Chen [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. — 2018. — Vol. 27, Iss. 5. — Pp. 1409–1414.
 16. A two-dimension-conjugated small molecule for efficient ternary organic solar cells / K. Zhu, D. Tang, K. Zhang [et al.] // *Organic Electronics*. — 2017. — Vol. 48. — Pp. 179–187.

17. *Zotti, G.* Electrochemistry of conjugated planar anticancer molecules: Irinotecan and Sunitinib / G. Zotti, A. Berlin, B. Vercelli // *Electrochimica Acta*. — 2017. — Vol. 231. — Pp. 336–343.
18. *Suvarnaphaet, P.* Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review / P. Suvarnaphaet, S. Pechprasarn // *Sensors*. — 2017. — Vol. 17. — P. 2161.
19. Graphene as a new material in anticancer therapy- in vitro studies / A. Zuchowska, M. Chudy, A. Dybko, Z. Brzozka // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2017. — Vol. 243. — Pp. 152–165.
20. *Барышников, Г. Б.* Электронное строение, ароматичность и спектры гетеро[8]циркуленов / Г. Б. Барышников, Б. Ф. Минаев, В. А. Минаева // *Успехи химии*. — 2015. — Т. 84, № 5. — С. 455–484.
21. A Theoretical Study on the Strain Energy of Carbon Nanobelts / Y. Segawa, A. Yagi, H. Ito, K. Itami // *Organic Letters*. — 2016. — Vol. 18, Iss. 6. — Pp. 1430–1433.
22. Theoretical investigations of the aromaticity, stability and photophysical behaviors for expanded porphyrins / W. Wei, W. Li, B.-H. Xia [et al.] // *Chemical Physics Letters*. — 2019. — Vol. 728. — Pp. 25–31.
23. *Buttrick, J. C.* Kekulenes, cycloarenes, and heterocycloarenes: addressing electronic structure and aromaticity through experiments and calculations / J. C. Buttrick, B. T. King // *Chemical Society Reviews*. — 2017. — Vol. 46, Iss. 1. — Pp. 7–20.
24. Theoretical investigations of the aromaticity, stability and photophysical behaviors for expanded porphyrins / C. Liu, M. E. Sandoval-Salinas, Y. Hong [et al.] // *Chem*. — 2018. — Vol. 4. — Pp. 1586–1595.
25. Design and synthesis of star-burst triphenylamine-based π -conjugated molecules / W. Li, Q. Li, C. Duan [et al.] // *Dyes and Pigments*. — 2015. — Vol. 113. — Pp. 1–7.

26. *Реутов, О. А.* Органическая химия: в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 7-е изд. — М.: Лаборатория знаний, 2017. — 626 с. — 2 ч.
27. *Хюккель, Э.* Свойства и строение молекул ароматических и непредельных соединений / Э. Хюккель // Успехи химии. — 1936. — Т. 26, № 5. — С. 589–619.
28. *House, J. E.* Chapter 9 - The Hückel Molecular Orbital Method / J. E. House // Fundamentals of Quantum Mechanics (Third Edition) / Ed. by J. E. House. — 3rd edition. — Academic Press, 2018. — Pp. 195–230.
29. *Вольпин, М. Е.* Небензоидные ароматические соединения и понятие ароматичности / М. Е. Вольпин // Успехи химии. — 1960. — Т. 29, № 3. — С. 298–363.
30. *Heilbronner, E.* Hückel molecular orbitals of Möbius-type conformations of annulenes / E. Heilbronner // Tetrahedron Letters. — 1964. — Vol. 5, Iss. 29. — Pp. 1923–1928.
31. *Aihara, J.* Spherical Aromaticity of Buckminsterfullerene / J. Aihara, H. Hosoya // Bulletin of The Chemical Society of Japan. — 1988. — Vol. 61, Iss. 7. — Pp. 2657–2659.
32. The key role of aromaticity in the structure and reactivity of C₆₀ and endohedral metallofullerenes / M. Garcia-Borrás, J. M. Luis, M. Solá, S. Osuna // Inorganica Chimica Acta. — 2017. — Vol. 468. — Pp. 38–48.
33. Spherical aromaticity in C-, Si-, and Ge-containing compounds / N. Zapp, K. Rohe, R. Ye [et al.] // Computational and Theoretical Chemistry. — 2017. — Vol. 1102. — Pp. 5–14.
34. *Lu, X.* Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (<C₆₀) and Single-Walled Carbon Nanotubes / X. Lu, Z. Chen // Chemical Reviews. — 2005. — Vol. 105, Iss. 10. — Pp. 3643–3696.

35. *Станкевич, И. В.* Достижения химии фуллеренов / И. В. Станкевич, Соколов В. И. // Известия академии наук, серия химическая. — 2004. — № 9. — С. 1749–1770.
36. Endohedral fullerenes: Synthesis, isolation, mono- and bis-functionalization / M. R. Cerón, V. Maffei, S. Stevenson, L. Echegoyen // *Inorganica Chimica Acta*. — 2017. — Vol. 468. — Pp. 16–27.
37. The electronic properties of chiral carbon nanotubes / J. Liu, J. Lu, X. Lin [et al.] // *Computational Materials Science*. — 2017. — Vol. 129. — Pp. 290–294.
38. *Раков, Э. Г.* Химия и применение углеродных нанотрубок / Э. Г. Раков // *Успехи химии*. — 2001. — Т. 70, № 10. — С. 934–973.
39. *Mulliken, R. S.* Conjugation and hyperconjugation: a survey with emphasis on isovalent hyperconjugation / R. S. Mulliken // *Tetrahedron*. — 1959. — Vol. 5. — Pp. 253–274.
40. *Haddon, R. C.* Chemistry of the Fullerenes: The Manifestation of Strain in a Class of Continuous Aromatic Molecules / R. C. Haddon // *Science*. — 1993. — Vol. 261, Iss. 5128. — Pp. 1545–1550.
41. Conjugation and hyperconjugation: a survey with emphasis on isovalent hyperconjugation / T. M. Krygowski, M. K. Cyrancki, Z. Czarnocki [et al.] // *Tetrahedron*. — 2000. — Vol. 56. — Pp. 253–274.
42. *Петров, А. А.* Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. — М.: Высшая школа, 2017. — 600 с.
43. The Acenes: Is there a Relationship Between Aromatic Stabilization and Reactivity? / P. von Ragué Schleyer, M. Manoharan, H. Jiao, F. Stahl // *Organic Letters*. — 2001. — Vol. 3. — Pp. 3643–3646.
44. Aromaticity from the Viewpoint of Molecular Geometry: Application to Planar Systems / T. M. Krygowski, H. Szatyłowicz, O. A. Stasyuk [et al.] //

- Chemical Reviews. — 2014. — Vol. 114, Iss. 12. — Pp. 6383–6422.
45. *Cyrański, M. K.* Energetic Aspects of Cyclic Pi-Electron Delocalization: Evaluation of the Methods of Estimating Aromatic Stabilization Energies / M. K. Cyrański // Chemical Reviews. — 2005. — Vol. 105, Iss. 10. — Pp. 3773–3811.
46. *Sakamoto, Y.* Tetrabenzo[8]circulene: Aromatic Saddles from Negatively Curved Graphene / Y. Sakamoto, T. Suzuki // Journal of the American Chemical Society. — 2013. — Vol. 135, Iss. 38. — Pp. 14074–14077.
47. Structure and spectroscopic characterization of tetrathia- and tetrasele-na[8]circulenes as a new class of polyaromatic heterocycles / V. A. Minaeva, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2015. — Vol. 151. — Pp. 247–261.
48. *Rozenberg, V.* Cyclophanes as Templates in Stereoselective Synthesis / V. Rozenberg, E. Sergeeva, H. Hopf // Modern Cyclophane Chemistry) / Ed. by R. Gleiter, H. Hopf. — John Wiley & Sons, Ltd, 2004. — Pp. 435–462.
49. *Gingras, M.* One hundred years of helicene chemistry. Part 1: non-stereoselective syntheses of carbohelicenes / M. Gingras // Chemical Society Reviews. — 2013. — Vol. 42, Iss. 3. — Pp. 968–1006.
50. A Pentacene with a 144° Twist / J. Lu, D. M. Ho, N. J. V. [et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 2004. — Vol. 126, Iss. 36. — Pp. 11168–11169.
51. *Kashihara, H.* Synthesis of a Double Helicene by a Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction: Structure and Physical Properties / H. Kashihara, T. Asada, K. Kamikawa // Chemistry – A European Journal. — 2015. — Vol. 21, Iss. 17. — Pp. 6523–6527.
52. *Fujikawa, T.* Synthesis and structural features of quadruple helicenes: Highly distorted π systems enabled by accumulation of helical repulsions / T. Fu-

- jikawa, Y. Segawa, K. Itami // *Journal of the American Chemical Society*. — 2016. — Vol. 138, Iss. 10. — Pp. 3587–3595.
53. π -electron content of rings in polycyclic conjugated compounds – A valence bond based measure of local aromaticity / S. Radenković, M. Antić, S. Đorđević, B. Braïda // *Computational and Theoretical Chemistry*. — 2016. — Vol. 1116. — Pp. 163–173.
54. Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures / F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Solà // *Chemical Society Reviews*. — 2015. — Vol. 44, Iss. 18. — Pp. 6434–6451.
55. *Szczepanik, D. W.* A new perspective on quantifying electron localization and delocalization in molecular systems / D. W. Szczepanik // *Computational and Theoretical Chemistry*. — 2016. — Vol. 1080. — Pp. 33–37.
56. The electron density of delocalized bonds (EDDB) applied for quantifying aromaticity / D. W. Szczepanik, M. Andrzejak, J. Dominikowska [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2017. — Vol. 19, Iss. 42. — Pp. 28970–28981.
57. Bond Length Equalization with molecular aromaticity – A new measurement of aromaticity / C. Shen, Z. Liu, H. Liu, H. Zhang // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2018. — Vol. 201. — Pp. 392–398.
58. Rules of Aromaticity / F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Solà // *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry* / Ed. by R. Chauvin, C. Lepetit, B. Silvi, E. Alikhani. — Cham: Springer International Publishing, 2016. — Pp. 321–335.
59. *Mo, Y.* An energetic measure of aromaticity and antiaromaticity based on the Pauling-Wheland resonance energies / Y. Mo, P. von Ragué Schleyer // *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. — 2006. — Vol. 12,

- Iss. 7. — Pp. 2009–2020.
60. *An, K.* Direct energetic evaluation of aromaticity by cleaving the rings of cyclic compounds / K. An, J. Zhu // *Journal of Organometallic Chemistry.* — 2018. — Vol. 864. — Pp. 81–87.
61. *Dixit, V. A.* How much aromatic are naphthalene and graphene? / V. A. Dixit, Y. Y. Singh // *Computational and Theoretical Chemistry.* — 2019. — Vol. 1162. — P. 112504.
62. *Gomes, J. A. N. F.* Aromaticity and Ring Currents / J. A. N. F. Gomes, R. B. Mallion // *Chemical Reviews.* — 2001. — Vol. 101, Iss. 5. — Pp. 1349–1384.
63. Aromaticity, the Hückel $4n+2$ Rule and Magnetic Current / L. Zhao, R. Grande-Aztatzi, C. Foroutan-Nejad [et al.] // *ChemistrySelect.* — 2017. — Vol. 2. — Pp. 863–870.
64. *Gershoni-Poranne, R.* Magnetic criteria of aromaticity / R. Gershoni-Poranne, A. Stanger // *Chemical Society Reviews.* — 2015. — Vol. 2, Iss. 3. — Pp. 863–870.
65. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion / Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf [et al.] // *Chemical Reviews.* — 2005. — Vol. 105, Iss. 10. — Pp. 3842–3888.
66. *Shee, N. K.* A phenomenological use of benzene tip to probe aromaticity / N. K. Shee, D. Datta // *Computational and Theoretical Chemistry.* — 2015. — Vol. 1060. — Pp. 24–30.
67. *Reisi-Vanani, A.* Evaluation of the aromaticity of non-planar and bowl-shaped molecules by NICS criterion / A. Reisi-Vanani, A. A. Rezaei // *Journal of Molecular Graphics and Modelling.* — 2015. — Vol. 61. — Pp. 85–88.
68. *Stepień, M.* An Aromatic Riddle: Decoupling Annulene Conjugation in Coronoid Macrocycles / M. Stepień // *Chem.* — 2018. — Vol. 4, Iss. 7. — Pp. 1481–

1483.

69. A new aromatic probe – The ring stretching vibration Raman spectroscopy frequency / Y. Guo, Z. Liu, H. Liu [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2016. — Vol. 164. — Pp. 84–88.
70. *Solá, M.* Connecting and combining rules of aromaticity. Towards a unified theory of aromaticity / M. Solá // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. — 2018. — Vol. 9, Iss. 4. — P. e1404.
71. *Williams, R. V.* Homoaromaticity / R. V. Williams // *Chemical Reviews*. — 2001. — Vol. 101, Iss. 5. — Pp. 1185–1204.
72. *Karadakov, P. B.* Modern Valence-Bond Description of Homoaromaticity / P. B. Karadakov, D. L. Cooper // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2016. — Vol. 120, Iss. 43. — Pp. 8769–8779.
73. *Jusélius, J.* Calculation of ring-current susceptibilities for potentially homoaromatic hydrocarbons / J. Jusélius, M. Patzschke, D. Sundholm // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. — 2003. — Vol. 633, Iss. 2-3. — Pp. 123–126.
74. *Kleinpeter, E.* Visualization of homoaromaticity in cations, neutral molecules and anions by spatial magnetic properties (through space NMR shieldings)—an $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR chemical shift study / E. Kleinpeter, A. Koch // *Tetrahedron*. — 2009. — Vol. 65, Iss. 27. — Pp. 5350–5360.
75. Triplet state homoaromaticity: concept, computational validation and experimental relevance / K. Jorner, B. O. Jahn, P. Bultinck, H. Ottosson // *Chemical Science*. — 2018. — Vol. 9, Iss. 12. — Pp. 3165–3176.
76. Global Aromaticity in Macrocyclic Polyradicaloids: Hückel’s Rule or Baird’s Rule? / C. Liu, Y. Ni, X. Lu [et al.] // *Accounts of Chemical Research*. — 2019. — Vol. 52, Iss. 8. — Pp. 2309–2321.

77. *Ottosson, H.* A light-switched yin and yang pair / H. Ottosson, K. E. Borbas // *Nature Chemistry*. — 2015. — Vol. 7, Iss. 5. — Pp. 373–375.
78. A Description of Vibrational Modes in Hexaphyrins: Understanding the Aromaticity Reversal in the Lowest Triplet State / Y. M. Sung, J. Oh, K. Naoda [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2016. — Vol. 55, Iss. 39. — Pp. 11930–11934.
79. The Missing C₁–C₅ Cycloaromatization Reaction: Triplet State Antiaromaticity Relief and Self-Terminating Photorelease of Formaldehyde for Synthesis of Fulvenes from Enynes / R. K. Mohamed, Sayantan Mondal, Kjell Jorner [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2015. — Vol. 137, Iss. 49. — Pp. 15441–15450.
80. *Hoffmann, R.* Perspective: The Many Guises of Aromaticity / R. Hoffmann // *American Scientist*. — 2015. — Vol. 103, no. 1. — Pp. 18–22.
81. *Курамшин, А. И.* Ароматичность: инфляция или расширение концепции? / А. И. Курамшин // *Химия и жизнь*. — 2018. — № 12. — С. 2–5.
82. Bicyclic Baird-type aromaticity / W.-Y. Cha, T. Kim, A. Ghosh [et al.] // *Nature Chemistry*. — 2017. — Vol. 9, no. 12. — Pp. 1243–1248.
83. *Bergmann, E. D.* «Aromaticity, Pseudo-aromaticity, Anti-aromaticity»: Proceedings of an International Symposium Held in Jerusalem, 31 March–3 April, 1970 / E. D. Bergmann, B. Pullman. Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry. — Israel Academy of Sciences and Humanities; [distributors: Academic Press, New York], 1971. — 398 pp.
84. *Solá, M.* Aromaticity / M. Solá // *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, 6 Volume Set / Ed. by Z. Wang. — Weinheim: John Wiley and Sons, 2017. — Vol. 1. — Pp. 511–542.
85. *Yao, Z.-J.* Pseudo-aromatic bis-o-carborane iridium and rhodium complexes / Z.-J. Yao, Y.-Y. Zhang, G.-X. Jin // *Journal of Organometallic Chemistry*. —

2015. — Vol. 798. — Pp. 274–277.
86. *Martín, N.* Challenges in aromaticity: 150 years after Kekulé's benzene / N. Martín, L. T. Scott // *Chemical Society Reviews*. — 2015. — Vol. 44, Iss. 18. — Pp. 6397–6400.
87. *Dobosz, R.* Tautomerism and aromaticity of the 1-(pyridin-2-yl)-3-(quinolin-2-yl)acetone molecule / R. Dobosz, A. Zakrzewska // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. — 2009. — Vol. 896, Iss. 1-3. — Pp. 30–33.
88. Quasi-Aromaticity – What Does It Mean? / T. Krygowski, B. Bankiewicz, Z. Czarnocki, M. Palusiak // *Tetrahedron*. — 2015. — Vol. 71, Iss. 30. — Pp. 4895–4908.
89. *Kleinpeter, E.* Characterization and quantification of quasi-aromaticity by spatial magnetic properties (TSNMRS) / E. Kleinpeter, A. Koch // *Tetrahedron*. — 2015. — Vol. 71, Iss. 33. — Pp. 5275–5284.
90. *Ritter, S. K.* Aromaticity for all / S. K. Ritter // *Chemical & Engineering News*. — 2015. — Vol. 93, Iss. 8. — Pp. 37–38.
91. Solvent effects on guanidinium-anion interactions and the problem of guanidinium γ -aromaticity / I. Rozas, G. Sánchez-Sanz, I. Alkorta, J. Elguero // *Journal of Physical Organic Chemistry*. — 2013. — Vol. 26, Iss. 5. — Pp. 378–385.
92. *Kleinpeter, E.* γ -aromaticity – existing: yes or no? An answer given on the magnetic criterion (TSNMRS) / E. Kleinpeter, A. Koch // *Tetrahedron*. — 2016. — Vol. 72, Iss. 13. — Pp. 1675–1685.
93. PtZnH_5^- , A σ -Aromatic Cluster / X. Zhang, G. Liu, G. Ganteför [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2014. — Vol. 5, Iss. 9. — Pp. 1596–1601.
94. *Boldyrev, A. I.* Beyond organic chemistry: aromaticity in atomic clusters / A. I. Boldyrev, L.-S. Wang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016.

- Vol. 18, Iss. 17. — Pp. 11589–11605.
95. Usefulness of the σ -Aromaticity and σ -Antiaromaticity Concepts for Clusters and Solid-State Compounds / I. A. Popov, A. A. Starikova, D. V. Steglenko, A. I. Boldyrev // *Chemistry – A European Journal*. — 2018. — Vol. 24, Iss. 2. — Pp. 292–305.
96. Peculiar All-Metal σ -Aromaticity of the $[\text{Au}_2\text{Sb}_{16}]^{4-}$ Anion in the Solid State / I. A. Popov, F.-X. Pan, X.-R. You [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2016. — Vol. 55, Iss. 49. — Pp. 15344–15346.
97. The σ -Aromatic Clusters $[\text{Zn}_3]^+$ and $[\text{Zn}_2\text{Cu}]$: Embryonic Brass / K. Freitag, C. Gemel, P. Jerabek [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2015. — Vol. 54, Iss. 14. — Pp. 4370–4374.
98. Recent developments and future prospects of all-metal aromatic compounds / J. M. Mercero, A. I. Boldyrev, G. Merino, J. M. Ugalde // *Chemical Society Reviews*. — 2015. — Vol. 44, Iss. 18. — Pp. 6519–6534.
99. Rational Design and Synthesis of Unsaturated Se-Containing Osmacycles with σ -Aromaticity / X. Zhou, J. Wu, Y. Hao [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. — 2018. — Vol. 24, Iss. 10. — Pp. 2389–2395.
100. *Fernández, I.* Aromaticity of metallabenzenes and related compounds / I. Fernández, G. Frenking, G. Merino // *Chemical Society Reviews*. — 2015. — Vol. 44, Iss. 18. — Pp. 6452–6463.
101. σ -Aromaticity in a Fully Unsaturated Ring / J. Wu, X. Liu, Y. Hao [et al.] // *Chemistry – An Asian Journal*. — 2018. — Vol. 13, Iss. 23. — Pp. 3691–3696.
102. *Hao, Y.* σ -Aromaticity Dominates in the Unsaturated Three-Membered Ring of Cyclopropametallapentalenes from Groups 7-9: A DFT Study / Y. Hao, J. Wu, J. Zhu // *Chemistry – A European Journal*. — 2015. — Vol. 21, Iss. 51. — Pp. 18805–18810.

103. Theoretical evidence of triple (σ -, π -, and δ -) aromaticity in the $\text{Os}_3\text{N}_3^{+/-}$ clusters / Q. Jin, B. Jin, F.-K. Jin, J.-P. Li // *Computational and Theoretical Chemistry*. — 2017. — Vol. 1101. — Pp. 127–131.
104. *Averkiev, B. B.* Hf_3 Cluster Is Triply (σ -, π -, and δ -) Aromatic in the Lowest D_{3h} , $^1A_1'$ State / B. B. Averkiev, A. I. Boldyrev // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2007. — Vol. 111, Iss. 50. — Pp. 12864–12866.
105. Double aromaticity arising from σ - and π -rings / S. Furukawa, M. Fujita, Y. Kanatomi [et al.] // *Communications Chemistry*. — 2018. — Vol. 1, Iss. 1. — P. 60.
106. *Havenith, R. W. A.* Möbius aromaticity in small [n] trans-annulenes? / R. W. A. Havenith, J. H. van Lenthe, L. W. Jenneskens // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 2001. — Vol. 85, Iss. 1. — Pp. 52–60.
107. Aromaticity with a twist: Möbius [4n]annulenes / C. Castro, C. M. Isborn, W. L. Karney [et al.] // *Organic Letters*. — 2002. — Vol. 4, Iss. 20. — Pp. 3431–3434.
108. *Martín-Santamaría, S.* Hückel and Möbius aromaticity and trimerous transition state behaviour in the pericyclic reactions of [10], [14], [16] and [18]annulenes / S. Martín-Santamaría, B. Lavan, H. S. Rzepa // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. — 2000. — Iss. 7. — Pp. 1415–1417.
109. Magnetically Induced Ring-Current Strengths in Möbius Twisted Annulenes / L. N. Wirz, M. Dimitrova, H. Fliegl, D. Sundholm // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2018. — Vol. 9, Iss. 7. — Pp. 1627–1632.
110. *Rzepa, H. S.* Möbius Aromaticity and Delocalization / H. S. Rzepa // *Chemical Reviews*. — 2005. — Vol. 105, Iss. 10. — Pp. 3697–3715.
111. *Martín-Santamaría, S.* Möbius and Hückel molecular orbitals arising from C=C=C components in annulene rings / S. Martín-Santamaría, H. S. Rzepa // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. — 2000. — Iss. 12. —

Pp. 2372–2377.

112. *Dias, J. R.* Comprehensive study of the correlations that exist among the members of the [n]cyclacene series and the Möbius[n]cyclacene series / J. R. Dias // *Molecular Physics*. — 2018. — Vol. 116, Iss. 4. — Pp. 423–448.
113. *Zoellner, R. W.* Violently Twisted and Strained Organic Molecules: A Descriptor System for Simple Coronoid Aromatics with a Moebius Half-Twist and Semiempirical Calculations on the Moebius Analogs of Coronene / R. W. Zoellner, J. F. Krebs, D. M. Browne // *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*. — 1994. — Vol. 34, Iss. 2. — Pp. 252–258.
114. *Dobrowolski, J. Cz.* On the Belt and Moebius Isomers of the Coronene Molecule / J. Cz. Dobrowolski // *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*. — 2002. — Vol. 42, Iss. 3. — Pp. 490–499.
115. Synthesis of a Möbius aromatic hydrocarbon / D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges // *Nature*. — 2003. — Vol. 426, Iss. 6968. — Pp. 819–821.
116. Expanded Porphyrin with a Split Personality: A Hückel–Möbius Aromaticity Switch / M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2007. — Vol. 46, Iss. 41. — Pp. 7869–7873.
117. A Möbius Aromatic [28]Hexaphyrin Bearing a Diethylamine Group: A Rigid but Smooth Conjugation Circuit / T. Higashino, T. Soya, W. Kim [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2015. — Vol. 54, Iss. 18. — Pp. 5456–5459.
118. [32] π Fused Core-Modified Heptaphyrin with Möbius Aromaticity / A. Ghosh, A. Chaudhary, A. Srinivasan [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. — 2016. — Vol. 22, Iss. 12. — Pp. 3942–3946.
119. *Mallick, A.* Möbius Aromatic Core-Modified Heterocyclic [20] Macrocycles (4.1.1) with a Protruding N-Methyl Pyrrole Ring / A. Mallick, H. Rath //

- Chemistry – An Asian Journal. – 2016. – Vol. 11, Iss. 7. – Pp. 986–990.
120. *Tanaka, T.* Möbius Aromatic and Antiaromatic Expanded Porphyrins / T. Tanaka, A. Osuka // Chemical Science of π -Electron Systems / Ed. by T. Akasaka, A. Osuka, S. Fukuzumi [et al.]. – Tokyo: Springer Japan, 2015. – Pp. 257–272.
121. Coarctate and Möbius: The Helical Orbitals of Allene and Other Cumulenes / M. H. Garner, R. Hoffmann, S. Rettrup, G. C. Solomon // ACS Central Science. – 2018. – Vol. 4, Iss. 6. – Pp. 688–700.
122. Cyclic tris-[5]helicenes with single and triple twisted Möbius topologies and Möbius aromaticity / G. Naulet, L. Sturm, A. Robert [et al.] // Chemical Science. – 2018. – Vol. 9, Iss. 48. – Pp. 8930–8936.
123. CCCCC pentadentate chelates with planar Möbius aromaticity and unique properties / C. Zhu, C. Yang, Y. Wang [et al.] // Science Advances. – 2016. – Vol. 2, Iss. 8. – P. e1601031.
124. *An, K.* Craig-Type Möbius Aromaticity and Antiaromaticity in Dimetalla[10]annulenes: A Metal-Induced Yin-and-Yang Pair / K. An, T. Shen, J. Zhu // Organometallics. – 2017. – Vol. 36, Iss. 17. – Pp. 3199–3204.
125. Quasi-aromatic Möbius Metal Chelates / G. Mahmoudi, F. A. Afkhami, A. Castiñeiras [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 57, Iss. 8. – Pp. 4395–4408.
126. Möbius–Hückel topology switching in an expanded porphyrin cation radical as studied by EPR and ENDOR spectroscopy / K. Möbius, M. Plato, G. Klichm [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17, Iss. 9. – Pp. 6644–6652.
127. Design of Hückel–Möbius Topological Switches with High Nonlinear Optical Properties / M. Torrent-Sucarrat, S. Navarro, E. Marcos [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121, Iss. 35. – Pp. 19348–19357.

128. Artificial light harvesting by dimerized Möbius ring / L. Xu, Z. R. Gong, M.-J. Tao, Q. Ai // *Physical Review E*. — 2018. — Vol. 97, Iss. 4. — P. 042124.
129. *Alam, M. M.* Solvent effects on static polarizability, static first hyperpolarizability and one- and two-photon absorption properties of functionalized triply twisted Möbius annulenes: a DFT study / M. M. Alam, V. Kundi, P. P. Thankachan // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 18, Iss. 31. — Pp. 21833–21842.
130. *Kundi, V.* Triply twisted Möbius annulene: a new class of two-photon active material – a computational study / V. Kundi, M. M. Alam, P. P. Thankachan // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 17, Iss. 10. — Pp. 6827–6833.
131. *Poddar, A.* Multi-knots Möbius Strips: Applications in oscillator circuits / A. Poddar, U. L. Rohde, T. Itoh // 2015 IEEE MTT-S International Microwave Symposium, 17-22 May 2015. — Denver, CO, USA: IEEE, 2015. — Pp. 1–4.
132. *Poddar, A.* Möbius metamaterial topology: Applications in resonators and tunable oscillator circuits / A. Poddar, U. L. Rohde // 2015 Joint Conference of the IEEE International Frequency Control Symposium the European Frequency and Time Forum, 12-16 April 2015. — Phoenix, AZ, USA: IEEE, 2015. — Pp. 56–61.
133. *Хаматгалимов, Айрат Раисович.* Строение и стабильность высших фуллеренов в ряду C_{60} - C_{86} : дис. ... док. хим. наук: 02.00.04 / Айрат Раисович Хаматгалимов. — Казань, 2015. — 273 с.
134. *Тихонов, Денис Сергеевич.* Исследование структуры и внутренней динамики свободных молекул с плоскими и сферическими ароматическими ядрами методом газовой электронографии: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Денис Сергеевич Тихонов. — Москва, 2017. — 159 с.

135. *Muñoz-Castro, A.* The shielding cone in spherical aromatic structures: insights from models for spherical $2(N + 1)^2$ aromatic fullerenes / A. Muñoz-Castro // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2017. — Vol. 19, Iss. 20. — Pp. 12633–12636.
136. *Muñoz-Castro, A.* Formation of Spherical Aromatic Endohedral Metallic Fullerenes. Evaluation of Magnetic Properties of $M@C_{28}$ ($M = Ti, Zr, \text{ and } Hf$) from DFT calculations / A. Muñoz-Castro, R. B. King // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — Vol. 56, Iss. 24. — Pp. 15251–15258.
137. *Abdukadir, A.* General rules for predicting the local aromaticity of carbon polyhedra / A. Abdukadir, A. Kerim, T. Tawar // *Chemical Physics Letters*. — 2016. — Vol. 643. — Pp. 47–52.
138. *Muñoz-Castro, A.* Local and global aromaticity in a molecular carbon nanobelt: insights from magnetic response properties in neutral and charged species / A. Muñoz-Castro // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 20, Iss. 5. — Pp. 3433–3437.
139. Open-Shell Characters, Aromaticities and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Carbon Nanobelts Composed of Five- and Six-Membered Rings / M. Yamane, R. Kishi, T. Tonami [et al.] // *Asian Journal of Organic Chemistry*. — 2018. — Vol. 7, Iss. 11. — Pp. 2320–2329.
140. Ab initio investigation of structure, spectrum, aromaticity and electronic properties of C_{10} carbon cluster / Z.-Q. Wang, C.-E. Hu, X.-R. Chen [et al.] // *Computational and Theoretical Chemistry*. — 2017. — Vol. 1118. — Pp. 94–106.
141. *Charistos, N. D.* Double aromaticity of the B_{40} fullerene: induced magnetic field analysis of π and σ delocalization in the boron cavernous structure / N. D. Charistos, A. Muñoz-Castro // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2019. — Vol. 21, Iss. 36. — Pp. 20232–20238.

142. *Muñoz-Castro, A.* D_{6h} - Au_{42} Isomer: A Golden Aromatic Toroid Involving Superatomic π -Orbitals that Follow the Hückel $(4n+2)\pi$ rule / A. Muñoz-Castro // *ChemPhysChem*. — 2016. — Vol. 17, Iss. 20. — Pp. 3204–3208.
143. *Bochvar, D. A.* Carbododecahedron, s-icosahedrane and carbo-s-icosahedron (C_{60}) / D. A. Bochvar, E. G. Halperin // *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*. — 1973. — Vol. 209. — Pp. 239–241.
144. 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.
145. *Remya, K.* Carbon rings: a DFT study on geometry, aromaticity, intermolecular carbon–carbon interactions and stability / K. Remya, C. H. Suresh // *RSC Advances*. — 2016. — Vol. 6, Iss. 50. — Pp. 44261–44271.
146. *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.
147. *Burley, G. A.* Trannulenes with "in-plane"aromaticity: Candidates for harvesting light energy / G. A. Burley // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2005. — Vol. 44, Iss. 21. — Pp. 3176–3178.
148. Synthesis of a carbon nanobelt / G. Povie, Y. Segawa, T. Nishihara [et al.] // *Science*. — 2017. — Vol. 356, Iss. 6334. — Pp. 172–175.
149. Near-Infrared Fluorescence from In-Plane-Aromatic Cycloparaphenylene Dications / Y. Masumoto, N. Toriumi, A. Muranaka [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2018. — Vol. 122, Iss. 23. — Pp. 5162–5167.
150. The Raman fingerprint of cyclic conjugation: the case of the stabilization of cations and dications in cycloparaphenylenes / M. P. Alvarez, M. C. Ruiz Delgado, M. Taravillo [et al.] // *Chemical Science*. — 2016. — Vol. 7, Iss. 6. —

Pp. 3494–3499.

151. Excited States of Light-Harvesting Systems Based on Fullerene/Graphene Oxide and Porphyrin/Smaragdyrin / G. Cárdenas-Jirón, M. Borges-Martínez, E. Sikorski, T. Baruah // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2017. — Vol. 121, Iss. 9. — Pp. 4859–4872.
152. C₅₀Cl₁₀, a planar aromatic fullerene. Computational study of ¹³C-NMR chemical shift anisotropy patterns and aromatic properties / A. Miralrio, L. E. Sansores, B. King, A. Muñoz-Castro // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 20, Iss. 41. — Pp. 26325–26332.
153. *Han, S.* First-principles study of field emission of carbon nanotubes / S. Han, J. Ihm // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, Iss. 24. — P. 241402.
154. High-current field-emission of carbon nanotubes and its application as a fast-imaging X-ray source / W. Lei, Z. Zhu, C. Liu [et al.] // *Carbon*. — 2015. — Vol. 94. — Pp. 687–693.
155. Carbon Nanotube Thin Film Transistors for Flat Panel Display Application / X. Liang, J. Xia, G. Dong [et al.] // *Single-Walled Carbon Nanotubes: Preparation, Properties and Applications* / Ed. by Y. Li, S. Maruyama. — Cham: Springer International Publishing, 2019. — Pp. 225–256.
156. *Shimoi, N.* Field-emission durability employing highly crystalline single-walled carbon nanotubes in a low vacuum with activated gas / N. Shimoi, K. Tohji // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2019. — Vol. 52, no. 50. — P. 505303.
157. Improved Performance of Field Emission Vacuum Microelectronic Devices for Integrated Circuits / E. J. Radauscher, K. H. Gilchrist, S. T. Di Dona [et al.] // *IEEE Transactions on Electron Devices*. — 2016. — Vol. 63, Iss. 9. — Pp. 3753–3760.

158. *Смольникова, Елена Александровна*. Исследование структурных и автоэмиссионных характеристик нанографитных холодных катодов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Елена Александровна Смольникова. — Москва, 2015. — 146 с.
159. Field electron emission from nanotube carbon layers grown by CVD process / A. L. Musatov, N. A. Kiselev, D. N. Zakharov [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2001. — Vol. 183, Iss. 1–2. — Pp. 111–119.
160. *Елецкий, А. В.* Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок / А. В. Елецкий // *Успехи физических наук*. — 2010. — Т. 180, № 9. — С. 897–930.
161. Field Emission from Carbon Nanostructures / F. Giubileo, A. Di Bartolomeo, L. Iemmo [et al.] // *Applied Science*. — 2018. — Vol. 8, Iss. 4. — P. 526.
162. *Соминский, Г.Г.* Перспективные полевые эмиттеры из углеродных нанотрубок, графена и полупроводников: Последние разработки / Г.Г. Соминский, Т. А. Тумарева // *Известия высших учебных заведений*. — 2015. — Т. 23, № 2. — С. 74–93.
163. *Liang, S.-D.* Chirality effect of single-wall carbon nanotubes on field emission / S.-D. Liang, N. S. Xu // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 83, Iss. 6. — Pp. 1213–1215.
164. Chiral and quantum size effects of single-wall carbon nanotubes on field emission / S.-D. Liang, N. Y. Huang, S. Z. Deng, N. S. Xu // *Applied Physics Letters*. — 2004. — Vol. 85, Iss. 5. — Pp. 813–815.
165. Comparison of field and thermionic emissions from carbon nanotubes / H. Tang, S.-D. Liang, S. Z. Deng, N. S. Xu // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2006. — Vol. 39, no. 24. — Pp. 5280–5284.
166. *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.
167. Popular Theoretical Methods Predict Benzene and Arenes To Be Nonplanar / D. Moran, A. C. Simmonett, F. E. Leach [et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 2006. — Vol. 128, Iss. 29. — Pp. 9342–9343.
168. Влияние метода и базиса расчета на структуру и электрические свойства углеродных нанотрубок (4,4) различной длины с открытыми концами / Е. В. Бутырская, С.А. Запрягаев, Л.С. Нечаева [и др.] // Журнал структурной химии. — 2016. — Т. 57, № 4. — С. 688–696.
169. Popular Theoretical Methods Predict Benzene and Arenes To Be Nonplanar / H. Bouazizi, A. Mabrouk, M.B. Braiek [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2020. — Vol. 136. — P. 109131.
170. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System (*GAMESS*) is a general ab initio quantum chemistry package. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/index.html>.
171. General atomic and molecular electronic structure system / M. Schmidt, K. Baldrige, J. Boatz [et al.] // Journal of Computational Chemistry. — 1993. — Vol. 14, Iss. 11. — Pp. 1347–1363.
172. *GAMESS-UK* is a package of ab initio programs. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.cfs.dl.ac.uk/gamess-uk/index.shtml>.
173. *Firefly* computational chemistry program. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
174. *Herges, R.* Topology in Chemistry: Designing Möbius Molecules / R. Herges // Chemical Reviews. — 2006. — Vol. 106, Iss. 12. — Pp. 4820–4842.
175. *Дьячков, П. Н.* Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 488 с.

176. 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.
177. 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.
178. 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. Мурю́мин, Е. В. Родионова // *Физика твердого тела*. — 2013. — Т. 55, № 11. — С. 2276–2282.
179. Field Emission of Individual Carbon Nanotubes in the Scanning Electron Microscope / J.-M. Bonard, K. A. Dean, B. F. Coll, C. Klinker // *Physical Review Letters*. — 2002. — Vol. 89, Iss. 19. — P. 197602.
180. Optical properties of chiral single-walled carbon nanotubes thin films / A. Zawadzka, P. Plóciennik, A. Korcala, P. Szroeder // *Optical Materials*. — 2019. — Vol. 95. — P. 109295.
181. *Fransen, M.J.* Field emission energy distributions from individual multiwalled carbon nanotubes / M.J. Fransen, Th. L. van Rooy, P. Kruit // *Applied Surface Science*. — 1999. — Vol. 146. — Pp. 312–327.
182. Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism / J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stöckli [et al.] // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. — 1999. — Vol. 69, Iss. 3. — Pp. 245–254.
183. Electron Holography of Field-Emitting Carbon Nanotubes / J. Cumings, A. Zettl, M. R. McCartney, J. C. H. Spence // *Physical Review Letters*. —

2002. — Vol. 88, Iss. 5. — P. 056804.
184. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes / P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl // *Science*. — 2000. — Vol. 287, Iss. 5459. — Pp. 1801–1804.
185. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors / J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou [et al.] // *Science*. — 2000. — Vol. 287, Iss. 5453. — Pp. 622–625.
186. Oxygenation of carbon nanotubes: Atomic structure, energetics, and electronic structure / S. Dag, O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 67, Iss. 16. — P. 165424.
187. *Neumann, D.* One-Electron Properties of Near-Hartree–Fock Wavefunctions. I. Water / D. Neumann, J. W. Moskowitz // *The Journal of Chemical Physics*. — 1968. — Vol. 49, Iss. 5. — Pp. 2056–2070.
188. 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.
189. Field-Emission-Induced Luminescence from Carbon Nanotubes / J.-M. Bonard, T. Stöckli, F. Maier [et al.] // *Physical Review Letters*. — 1998. — Vol. 81, Iss. 7. — Pp. 1441–1444.
190. *Dumitrică, T.* Curvature-induced polarization in carbon nanoshells / T. Dumitrică, C. M. Landis, B. I. Yakobson // *Chemical Physics Letters*. — 2002. — Vol. 360, Iss. 1. — Pp. 182–188.
191. Quantum Chemical Calculation of Reactions Involving C₂₀, C₆₀, Graphene and H₂O / N. A. Poklonski, S. V. Ratkevich, S. A. Vyrko [et al.] // *International Journal of Nanoscience*. — 2019. — Vol. 18, no. 03n04. — P. 1940008.
192. *Раков, Э. Г.* Материалы из углеродных нанотрубок «Лес» / Э. Г. Раков // *Успехи химии*. — 2013. — Т. 82, № 6. — С. 538–566.

193. *Эйдельман, Е. Д.* Полевая эмиссия из углеродных наноструктур: модели и эксперимент / Е. Д. Эйдельман, А. В. Архипов // *Успехи физических наук.* — 2020. — Т. 190, № 7. — С. 693–714.
194. *Тучин, А. В.* Эффект Штарка в фуллерене C_{60} / А. В. Тучин, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов // *Нано- и микросистемная техника.* — 2013. — № 8. — С. 19–21.
195. *Тучин, А. В.* Квадратичный эффект Штарка в фуллерене C_{60} при низкосимметричных ориентациях в поле / А. В. Тучин, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов // *Физика твердого тела.* — 2014. — Т. 56, № 8. — С. 1632–1635.
196. Quantifying Interfacial Electric Fields and Local Crystallinity in Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells / R. I. Gearba, T. Mills, J. Morris [et al.] // *Advanced Functional Materials.* — 2019. — Vol. 21, Iss. 14. — P. 1940008.
197. 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, № 2. — С. 130–137.
198. The production of transparent carbon nanotube field emitters using inkjet printing / J.-W. Song, Y.-S. Kim, Y.-H. Yoon [et al.] // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* — Vol. 41, Iss. 8. — Pp. 1513–1516.
199. Potassium intercalated multiwalled carbon nanotubes / J. C. Chacón-Torres, S. Dzsaber, S. M. Vega-Diaz [et al.] // *Carbon.* — 2016. — Vol. 105. — Pp. 90–95.
200. Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями / А. А. Елисеев, М. В. Харламова, М. В. Чернышева [и др.] // *Успехи химии.* — 2009. — Т. 78, № 9.

- C. 901–923.
201. Heteroatom-doped carbon-based materials for lithium and sodium ion batteries / Y. Yuan, Z. Chen, H. Yu [et al.] // *Energy Storage Materials*. — 2020. — Vol. 32. — Pp. 65–90.
202. Hetero-atom-doped carbon dots: Doping strategies, properties and applications / S. Miao, K. Liang, J. Zhu [et al.] // *Nano Today*. — 2020. — Vol. 33. — P. 100879.
203. Field emission of doped carbon nanotubes / H.-S. Ahn, K.-R. Lee, D.-Y. Kim, S. Han // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 88, Iss. 9. — P. 093122.
204. *Adamska, M.* Fluorination of Carbon Nanotubes – A Review / M. Adamska, U. Narkiewicz // *Journal of Fluorine Chemistry*. — 2017. — Vol. 200. — Pp. 179–189.
205. Enhanced Carbon Nanotube Field Emitter With Adsorbed Au Nanoparticles / S.-J. Young, Z.-D. Lin, C.-H. Hsiao, C.-S. Huang // *IEEE Transactions on Electron Devices*. — 2015. — Vol. 62, Iss. 12. — Pp. 4301–4304.
206. Water vapor-induced structure modification of vertically-aligned carbon nanotube arrays and successive thin film coating for enhanced field emission properties / A. Hawsawi, S.-I. Jo, J. S. Kang [et al.] // *Current Applied Physics*. — 2020. — Vol. 20, Iss. 4. — Pp. 498–504.
207. Ultralow field emission from thinned, open-ended, and defected carbon nanotubes by using microwave hydrogen plasma processing / J.-H. Deng, L. Cheng, F.-J. Wang [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2015. — Vol. 324. — Pp. 293–299.