

## ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКЕ ВО ВНЕШНЕМ ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

О. Б. Томили<sup>1</sup>, Н. А. Поклонский<sup>2</sup>, Е. В. Родионова<sup>1</sup>, Е. А. Родин<sup>1</sup>,  
И. И. Аникеев<sup>2</sup>, В. А. Кушнеров<sup>2</sup>, А. С. Читалов<sup>1</sup>

---

<sup>1)</sup> Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия,  
<sup>2)</sup> Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: Rodionova\_j87@mail.ru

Для ультракоротких (аспектное отношение  $\approx 4$ ) закрытых одностенных углеродных нанотрубок типа (7, 0) и (5, 5) квантово-химическим расчетом показано, что во внешнем постоянном электрическом поле происходит накопление отрицательного заряда в концевой области нанотрубок (в направлении, противоположном напряженности поля). Область преимущественной локализации отрицательного заряда для нанотрубок (7, 0) типа «зигзаг» и (5, 5) типа «кресло» составляет 4 и 5,5 Å соответственно.

**Ключевые слова:** одностенные углеродные нанотрубки; электронное сопряжение; эффективный заряд.

## REDISTRIBUTION OF ELECTRONS OVER A CARBON NANOTUBE IN AN EXTERNAL CONSTANT ELECTRIC FIELD

O. B. Tomilin<sup>1</sup>, N. A. Poklonski<sup>2</sup>, E. V. Rodionova<sup>1</sup>, E. A. Rodin<sup>1</sup>,  
I. I. Anikeev<sup>2</sup>, V. A. Kushnerov<sup>2</sup>, A. S. Chitalov<sup>1</sup>

---

<sup>1)</sup> Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia  
<sup>2)</sup> Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus  
Corresponding author: E. V. Rodionova (e-mail: Rodionova\_j87@mail.ru)

For ultrashort (aspect ratio  $\approx 4$ ) closed single-walled carbon nanotubes of types (7, 0) and (5, 5), by the quantum-chemical calculations have shown that in an external constant electric field, a negative charge is accumulated in the end region of the nanotubes (in the direction opposite to the field strength). The region of preferential localization of negative charge for (7, 0) zigzag and (5, 5) armchair-type nanotubes is 4 and 5.5 Å, respectively.

**Key words:** single-wall carbon nanotubes; electron conjugation; effective charge.

## ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] предложено развитие механизма Фаулера–Нордгейма (Ф-Н) полевой эмиссии электронов из одностенных углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что в неплоских углеродных сопряженных системах реализуются новые виды сопряжения *p*-электронов: *in-plane*- [2] и *p*-сопряжение [3]. Эти виды сопряжения *p*-электронов порождают специфический тип вакантных молекулярных орбиталей (МО), выявленных при анализе энергетического спектра УНТ. Указанные МО даже в отсутствие внешнего электрического поля характеризуются локализацией электронной плотности преимущественно в торцевых (концевых) областях УНТ. Их роль в полевой эмиссии электронов квантово-химическим расчетом обозначена в работах [4, 5]. Под

влиянием однородного постоянного электрического поля, направленного вдоль УНТ, энергия таких орбиталей уменьшается, достигая как величин нижней вакантной МО (НВМО), так и верхней занятой МО (ВЗМО). Находясь в валентной зоне и заполняясь электронами, МО обеспечивают эффективное туннелирование электронов из трубки в вакуум по механизму Ф-Н и, следовательно, возникновения эмиссионного тока [5]. Такие молекулярные орбитали названы эмиссионными МО (ЭМО) [1, 4].

Согласно расчетам [4], нелинейная зависимость величины эмиссионного тока из УНТ от напряженности внешнего постоянного электрического поля  $E$  может определяться видом ЭМО и степенью их заполнения электронами. До критического значения напряженности электрического поля  $E_{кр}$ , когда ЭМО являются вакантными (не занятыми электронами), расчетная величина эмиссионного тока мала и линейно растет при увеличении  $E$ . При  $E > E_{кр}$ , когда ЭМО интенсивно заполняются электронами, величина эмиссионного тока экспоненциально возрастает при увеличении  $E$ .

Как правило, катодные материалы на основе УНТ содержат закрытые нанотрубки. В настоящей работе рассматривается перераспределение электронов по атомам углерода в закрытых ультракоротких одностенных нанотрубках (аспектное отношение  $\approx 4$ ) при размещении их вдоль направления внешнего однородного стационарного электрического поля.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассматривались УНТ типа «зигзаг» хиральности (7, 0) и УНТ типа «кресло» хиральности (5, 5) как в отсутствие внешнего электрического поля, так и во внешнем постоянном поле. Длина цилиндрической части УНТ составляет 11,5–13,5 Å вдоль оси нанотрубки. «Крышки» нанотроек моделировались углеродными полусферами (рис. 1).

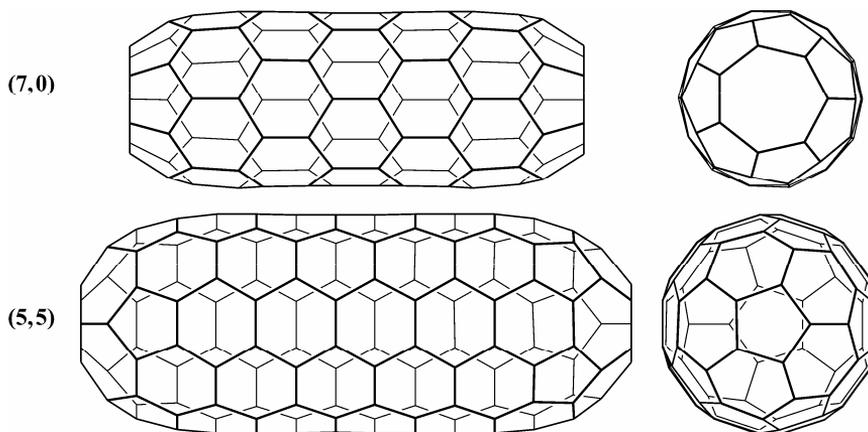
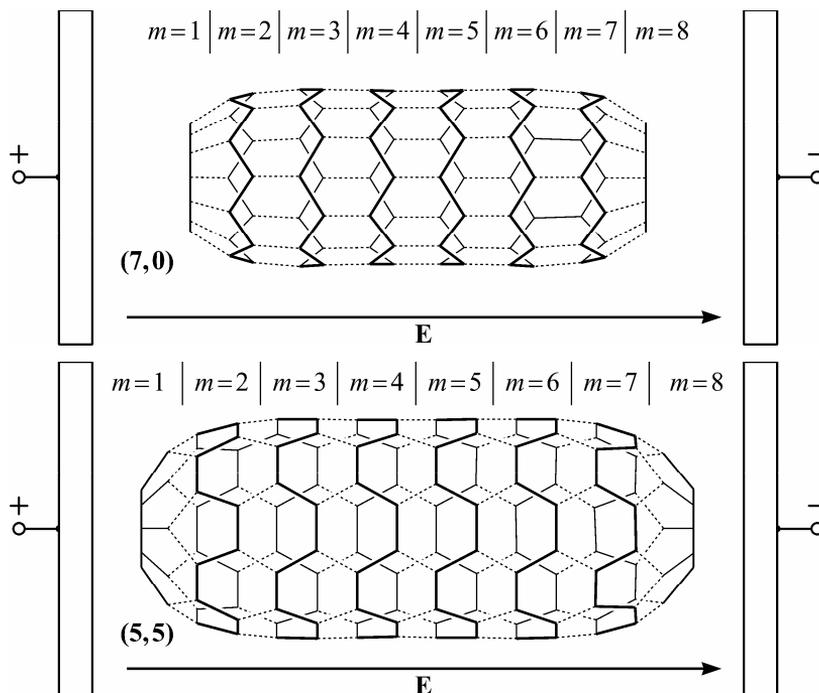


Рисунок 1. – УНТ типа «зигзаг» (7, 0) и «кресло» (5, 5) и их «крышки»

Длина УНТ составляла 5 углеродных гексагонов. Не участвующие в образовании ковалентных С–С-связей орбитали  $p$ -электронов пассивировались атомами водорода. «Крышки» закрытых УНТ типа (7, 0) представляли собой 7-угольники, соединенные с цилиндрической частью пентагонами; «крышки» УНТ типа (5, 5) — сочетание гексагонов и пентагонов. Цилиндрическая часть каждой из модельных УНТ представля-

лась совокупностью взаимодействующих замкнутых транс- и цис-углеродных цепочек (кольцевых фрагментов УНТ) соответственно. Для каждой из цепочек вычислялась суммарная величина эффективных зарядов на атомах  $q_{\text{eff}}^{(m)} = \sum q_{\text{at}}^{(i)}$ , где  $q_{\text{at}}^{(i)}$  — величина заряда по Малликену на  $i$ -м атоме в  $m$ -й цепочке, как это показано на рис. 2. Расстояние между выделенными транс- и цис-углеродными цепочками вдоль оси УНТ составляет 1,9 и 2,3 Å для нанотрубок (7, 0) и (5, 5) соответственно.



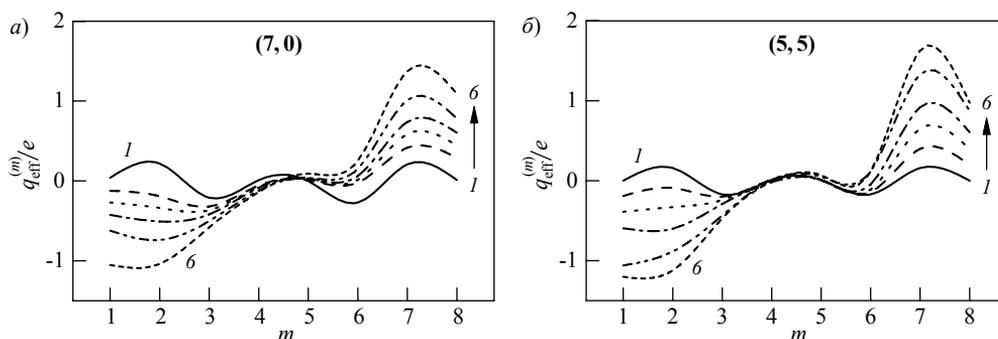
**Рисунок 2. – Выделения кольцевых фрагментов вдоль УНТ (7, 0) и (5, 5), размещенных между электродами плоского конденсатора, для определения величины эффективных зарядов на циклических транс- и цис-углеродных цепочках (показаны жирными линиями)**

Оптимизация геометрии и расчеты электронной структуры модельных УНТ при моделировании действия внешнего постоянного электрического поля проводились в рамках метода Хартри–Фока в базе 3-21G с использованием пакета прикладных программ FireFly [6]. Численное моделирование влияния электрического поля на энергетический спектр УНТ осуществлялось с помощью опции EFIELD. Величина напряженности поля  $E$  изменялась в интервале  $0 \leq E \leq 1,5$  В/Å с шагом 0,3 В/Å. (Моделирование влияния на перераспределение электронов максимальной величины внешнего электрического поля (до  $E \leq 1,5$  В/Å) ограничивалось мощностью вычислительного кластера.) Полагалось, что трубки находятся в вакууме при нулевой абсолютной температуре.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Рассмотрим влияние величины напряженности внешнего постоянного электрического поля на распределение эффективных зарядов на атомах углерода в кольцевых фрагментах каркаса УНТ ( $q_{\text{eff}}^{(m)} = \sum q_{\text{at}}^{(i)}$ ).

В отсутствие внешнего электрического поля величины эффективных (локально нескомпенсированных ионными остовами атомов углерода) зарядов на кольцевых фрагментах УНТ невелики ( $|q_{\text{eff}}^{(m)}| < 0,25e$ , где  $e$  — элементарный заряд); см. рис. 3. Наблюдается альтернирование знака эффективных зарядов при удалении от центральных фрагментов к «крышкам» УНТ. Для кольцевых фрагментов центра нанотрубки ( $m = 4, 5$ ) эффективный заряд  $q_{\text{eff}}^{(m)} \approx 0$ .



**Рисунок 3.** — Эффективный заряд (в единицах элементарного заряда  $e$ ) кольцевых фрагментов с номером  $m$  при различных величинах напряженности внешнего электрического поля  $E$  вдоль однослойных УНТ типа «зигзаг» и «кресло»:

$1 — E = 0; 2 — 0,3; 3 — 0,6; 4 — 0,9; 5 — 1,2; 6 — 1,5 \text{ В/Å}$

Приложенное к углеродной нанотрубке постоянное внешнее электрическое поле вызывает появление эффективных зарядов на атомах углерода (по Милликену), а также разделение эффективных зарядов по знаку на концевых ее фрагментах. Увеличение напряженности поля  $E$  приводит к увеличению величин эффективных зарядов соответствующего знака заряда, локализованных на концевых фрагментах УНТ ( $m = 1-3; 6-8$ ).

Из рис. 3 видно, что чередование областей положительного и отрицательного зарядов вдоль УНТ обоих типов имеется и в отсутствие внешнего электрического поля. Этот факт можно связать с величиной кривизны поверхности нанотрубки. Известно [7, 8], что в криволинейных углеродных макромолекулах и графене  $p$ -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  $p$ -электронного сопряжения проявляется наиболее интенсивно в структурах с большой кривизной поверхности, т. е. в УНТ меньшего диаметра.

Отметим, что для нанотрубки (5,5) типа «кресло» абсолютная величина отрицательного заряда на концевых фрагментах больше, чем для УНТ (7,0) типа «зигзаг».

Учитывая, что «крышки» нанотрубок типа «зигзаг» представляют собой гексагоны, соединенные с цилиндрической частью УНТ пентагонами, заключаем, что рассмотренные УНТ типа (7, 0) моделируют ультратонкие нанотрубки с условно открытыми краями. Большая абсолютная величина отрицательного заряда для нанотрубки (5, 5) указывает на то, что УНТ типа «кресло» возможно обладают лучшими эмиссионными свойствами по сравнению с нанотрубками типа «зигзаг» (см. также [9]).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-химическим расчетом установлено, что условием эффективной полевой эмиссии электронов из одностенных закрытых углеродных нанотрубок является существование в валентной зоне УНТ эмиссионных молекулярных состояний с преимущественной локализацией электронной плотности на торцевых поверхностях нанотрубок. Перемещение уровней энергии вакантных эмиссионных молекулярных орбиталей (ЭМО) под действием внешнего электрического поля в валентную зону УНТ сопровождается их заполнением электронами валентных молекулярных орбиталей нанотрубки. Накопленный отрицательный заряд на концевом фрагменте УНТ может служить источником электронов для заполнения ЭМО. Поэтому оценить эффективность автоэлектронной эмиссии из закрытых нанотрубок можно, сравнивая величину отрицательного заряда, который накапливается на их концевом фрагменте как в отсутствие внешнего электрического поля, так и во внешнем постоянном поле.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. The effect of carbon nanotube modifications on their emission properties / O. B. Tomilin [et. al.] // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2019. – Vol. 28, № 2. – P. 123–128.
2. Double aromaticity in the 3,5-dehydrophenyl cation and in cyclo[6]carbon / P. v. R. Schleyer [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116, № 22. – P. 10129–10134.
3. Bochvar, D. A. Electronic structure of the molecules  $C_{20}$  and  $C_{60}$  / D. A. Bochvar, E. G. Gal'pern // Pros. Acad. Sci. USSR. – 1973. – Vol. 209. – P. 239–241.
4. Han, S. First-principles study of field emission of carbon nanotubes / S. Han, J. Ihm // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, № 24. – P. 241402(R) (4 pp.).
5. Томилини, О. Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О. Б. Томилини, Е. В. Родионова, Е. А. Родин // Журн. физ. химии. – 2020. – Т. 94, № 8. – С. 1242–1247.
6. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.
7. Dumitrică, T. Curvature-induced polarization in carbon nanoshells / T. Dumitrică, C. M. Landis, B. I. Yakobson // Chem. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 360, № 1. – P. 182–188.
8. Quantum chemical calculation of reactions involving  $C_{20}$ ,  $C_{60}$ , graphene and  $H_2O$  / N.A. Poklonski, S.V. Ratkevich, S.A. Vyrko, A.T. Vlassov, N.N. Hieu // Int. J. Nanosci. – 2019. – Vol. 18, № 3-4. – 1940008 (5 pp.).
9. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire / A. G. Rinzler [et al.] // Science. – 1995. – Vol. 269, № 5230. – P. 1550–1553.