

ЛАЗЕРНО - СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ОБРАЗОВАВШИХСЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ИСПАРЕНИИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Нищенко М.М., Шевченко Н.А., Щур Д.В.^(*), Боголепов В.А.^(*), Дубовой А.Г.^(*), Сидорченко И. М.^(**)

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36, 03680, ГСП, Киев-142, Украина

^(*) Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, 03142, Киев, Украина

^(**) Национальный Авиационный Университет,
пр.Космонавта Комарова,1 03058, г.Киев, Украина

Введение

Первые успешные экспериментальные исследования термоэмиссионного метода преобразования энергии лазерного излучения в электрическую энергию [1,2] стимулировали разработку теории непрерывного оптического разряда. Было показано, что для достижения характеристик преобразователя энергии, представляющих практический интерес, требуется эмиттер с плотностью тока термоэлектронной эмиссии $\sim 10^2$ А/см² и коллектор с низкой работой выхода электронов (1,6 эВ). Для достижения такого критерия необходимо ввести в межэлектродное пространство легкоионизируемые добавки цезия. В работе [3] было показано, что эффективная эмиссия электронов может быть получена также из наноразмерных кристаллитов графита. В работе [3] определены пороговые плотности мощности лазерного излучения, при которых происходят изменения эмиссионных характеристик и модификация геометрии поверхности катодов. Образцы в виде плёнки из наноразмерных кристаллитов графита облучались импульсным излучением YAG:Nd³⁺ лазера ($\lambda=1,06$ мкм) в режиме обеспечивающим её испарение и изменение исходной морфологии плёнки ($q>18$ МВт/см², $E=50$ мДж, $\tau=22$ нс).

Результаты и обсуждение

В работе изучены процессы эмиссии электронов с поверхности ориентированных углеродных нанотрубок на Ni подложке (катод). Нагрев нанотрубок осуществлялся импульсами YAG:Nd³⁺ лазера ($\lambda=1,06$ мкм) миллисекундной (1-3 мс) длительности. Эффективность электронной эмиссии определялась по величине напряжения, до которого заряжались эмитированными электронами обкладки конденсатора ёмкостью

10 мкФ. Если длительность импульса электронной эмиссии слабо зависит от энергии в интересующем нас диапазоне, то плотность эмиссионного тока J будет пропорциональна заряду q , а следовательно, и напряжению U на обкладках конденсатора.

На рис. 1 приведена зависимость U от энергии лазерного импульса E , падающего на поверхность вертикально выращенных УНТ на Ni подложке. Видно, что при $E < 0,2$ Дж напряжение на обкладках конденсатора растёт до $U=0,3$ В, проходит через максимум, затем падает, достигая нуля при 0,28 Дж. Дальнейшее увеличение E приводит к явлению инверсии эмиссионного тока – изменяется его направление. При этом эмиссионный ток с обратным знаком достигает значения ~ 100 А/см² (что соответствует $U= -1,4$ В). Это почти в 5 раз больше, чем в прямом направлении. На электронномикроскопических снимках участков слоя УНТ на Ni подложке до (Рис. 2) и после воздействия лазерным излучением (Рис. 3) видно, что в исходном состоянии УНТ плотно упакованы и расположены перпендикулярно поверхности подложки. После воздействия лазерными импульсами происходит удаление углеродных нанотрубок из области воздействия диаметром 300-350 мкм (Рис. 3). При этом на аноде появляются чешуйчатые наноструктуры, расположенные перпендикулярно поверхности, но различно ориентированные относительно друг друга (рис. 4). Расстояние между рёбрами изменяется от нуля в месте срачивания чешуй до нескольких мкм. Толщина чешуй 100-400 нм. Оказалось, что такая углеродная структура является более эффективным эмиттером по сравнению с эмиттером из плотно упакованных ориентированных многослойных нанотрубок на Ni подложке.

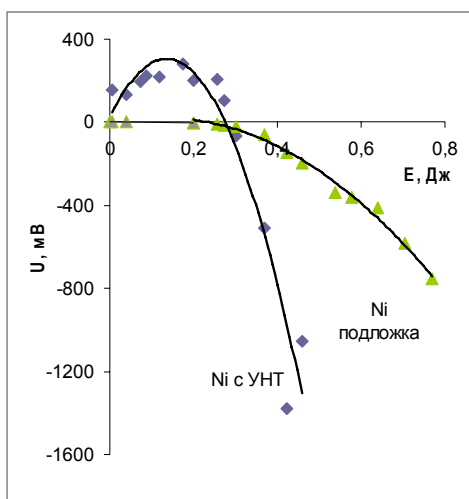


Рис. 1

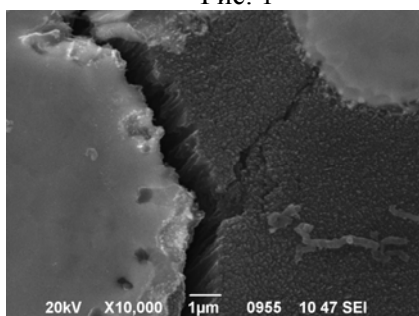


Рис. 2

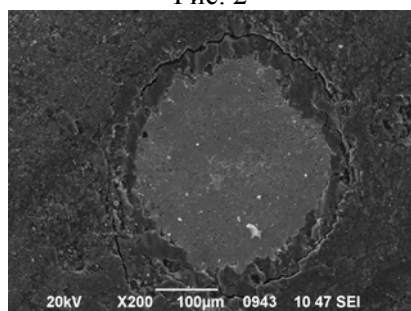


Рис. 3

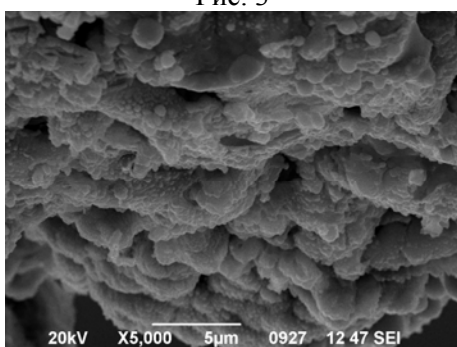


Рис. 4

Выводы

1. Установлена знакопеременная электронная эмиссия с поверхности ориентированных и плотно упакованных УНТ на Ni подложке под действием лазерного излучения: при $E < 0,2$ Дж электроны эмитируют с поверхности катода, а при $E > 0,28$ Дж эмиссия преимущественно происходит с поверхности анода из-за удаления нанотрубок с поверхности катода и образования чешуйчатой углеродной наноструктуры на поверхности анода, обладающей более высокой эмиссионной способностью.

2. Эмиссионный ток с поверхности анода при лазерном облучении катода, по оценкам, достигает значения ~ 100 А/см², что вызвано удалением нанотрубок, увеличением коэффициента отражения катода и появлением чешуйчатой углеродной структуры на аноде, обуславливающей эффективную эмиссию электронов.

Литература

1. Козлов Н.П., Пекшев А.В., Протасов Ю.С., Суслов В.И. Радиационная плазмотермия. М.: Энергоатомиздат, 1991. Т.1. С. 462-498.
2. Алексеева И.В., Будник А.П., Жеребцов В.А. Атомная энергия 2004. Т. 96. № 2. С. 987-107.
3. Образцов А.Н., Волков А.П., Михеев Г.М. и др. ЖТФ. 2005. Т. 75, вып. 6. С. 136-139.

MOLECULAR STRUCTURES AND SPATIAL THINKING IN ARCHITECTURE

Yusifova N.

Experimental-industrial plant of Institute for Petroleum Chemical Processes (IPCP) of the Azerbaijan Republic National Academy of Sciences (NAS), Baku, Azerbaijan

The expression of substances and their conversion by means of model conceptions on the level of micro-sphere is the peculiarity of chemical thinking. One obvious methods of such expression is a demonstration of a series of properties of a molecule in th form of its graphic image. These graphics are forms which create plane and volumetric conceptions reminding geometrical figures. Such forms promote the representation of architectural models and designs having a molecular structure with scientific elucidations [1].

All perfect architectural edifices as all living forms of the nature have their own law of creation of the form and their structural form. Stone annals of all architectural forms reflecting nowadays the whole scientific portrayal of the epoch since the antiquity are obvious examples of that the professions of an engineer and an architect were created on the basis of the scientific of all scientific spheres and are the places of blending of scientific accomplishments as well [2].

As the human being is a part of the nature, the fruit of his mind should reflect the Universe, material reality. In this case the result of intellectual work of the man finds its material manifestation of creative thinking is the repetition of the nature. But creative thinking also reveals new peculiarities, qualities and all of it is natural according to inner laws

From this point of view the notion of chemical structure should unite in itself the principle of resemblance in various spheres and geometrical structure. In this case geometrical structure creates the opportunity of searching the unity in the sphere of architectural creation and stereochemical structure [3].

We come across term “stereo-chemistry” in the special section of chemistry, the term “stereometre” in a special section of geometry .The word “stereo” in the structure of both words shows their likeness and indicates the volumetric object in the space.

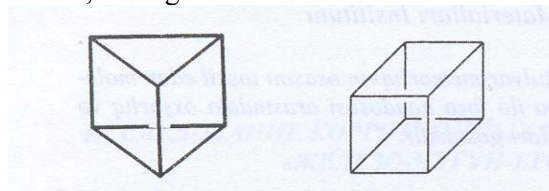
Modern stereo chemical synthesis is developing in a very complicated and original way. Of course, the investigation of spatial structure of organic substances, the creation of new structures as well as the study and the synthesis of rotaxan and nodulous molecules which don't have chemical ties and exist both in animate and in

animate world are main problems in modern chemistry. [4].

Some of them are connected with investigations of natural models (oil, living organism etc.) and others with the creation of new models. The latter demands the synthesis of stereochemical structures according to the known “project”, that's to say “gathering” of new molecules with any spatial structure. For example, as in building at first to carry out calculation, then to draw up a draft and at last to bring them together. From this point view the synthesis polyedrons reminding geometrical figures are of great interest.

As long ago as 1869 German scientist Albert zadenburg affirmed that molecules of benzene have a structure of prism. But then six-term monocyclic structure with the length of sides in 1, 42 A was accepted for benzene .

Later in 1964 Belgian scientists pointed out the possibility of the synthesis of organic combination preserving the structure of a prism and called it pris-man according to Ladenburg s statements. The some year American chemists Ayton and Cory synthesized the new substance – Cuban, having the structure of a cube.

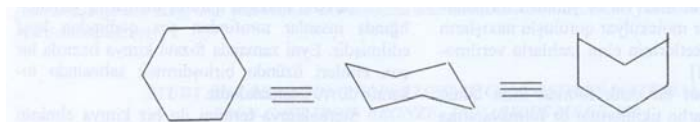


It should be noted that at present chemists continue synthesizing more original models – molecules from the point of view of stereochemical architecture. Adamantan, twistan, congressan, cuban, prisman, asteran, fueleran and other polyendrons are the result of the last achievements in the sphere stereochemical synthesis. They are hydro-carbonal compounds which have the volumetric polyedric structure reminding geometrical figures.

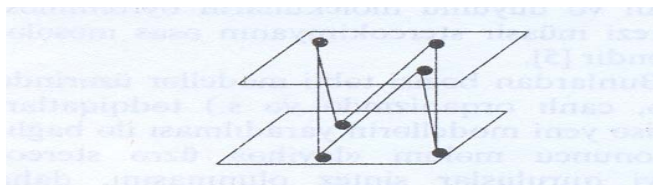
The resemblance between adamanton and uncut diamond is in the molecule of the first one. It makes up a fragment of the cell of the diamond. In its spatial structure there is observed “the chair” of conformation of three molecules of a cyclohexan. As is obvious from the name molecule of cyclohexan is made up of circular compound of

single tie of six carbons and according graphic appearance has structure of a hexagon.

As in “the chair” of conformation the molecule of cyclohexan each carbon atom is connected with others at an angle of $109^{\circ} 28'$, all carbon atoms are placed not on the same surface, but on two parallel surfaces. In this case the angle between ties is not tight. As a result there is made up a net of carbons like a rostrum.



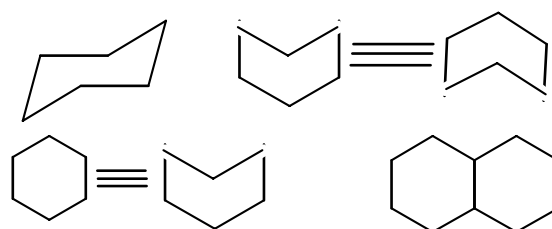
It should be noted that this conformation is not the only form. So for example as result of partial conversion of carbon atoms the other conformation is made up in the space. In the science it is called as “boat”, “twist” etc.



Here it is necessary to point out the general process of penetration of mathematical methods into other spheres of knowledge, interrelation of mathematics, exactly descriptive geometry with other sciences, that is the sphere of stereochemistry. This process of penetration are manifested in various forms. Descriptive geometry in simple speech in understood as spatial geometry, and stereochemistry as spatial chemistry. [5].

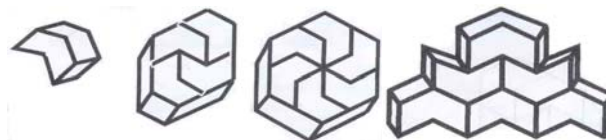
Descriptive geometry from the point of view of its strict logical structure of theories can penetrate into other sciences as a specimen for them. One of methods of interrelation of descriptive geometry with other sciences is that it gives various spheres of science a ready mathematical apparatus for solving their precise tasks. And this apparatus can have structure from three-measured till multi-measured spatial construction depending. [6].

For comprehension and investigation of spatial forms of material world, each who is engaged in these questions must have spatial thinking. On the whole, the principle of structuring the form, demanding the independence of thinking of the people according to its content promotes the development of logical and spatial thinking. Besides, the task of construction develops the researcher’s design abilities and graphic conceptions. It is know that the molecule of cyclohexan can exist in several stable conformations; they are called “chair”, “boat”, “twist” and indicated by corresponding graphic pictures.



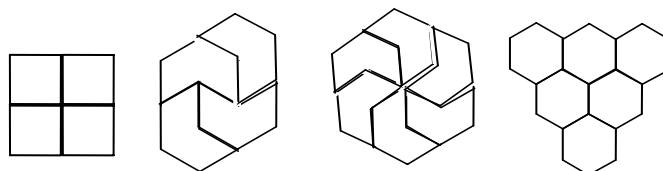
Combination of cyclohexan molecule with “a boat” conformation.

It should be noted that six-carbon molecule of cyclohexan reminds the graphic picture of a boat in profile and “a boat” conformation makes it possible to create humerous designs in molecular ornaments. On the basis of such graphic pictures it is possible to create stable to earthquakes, as well as constructively perfect brick décor. Portrayals of bricks of various purposes with “a boat” conformation are indicated in the picture stated below. [7].



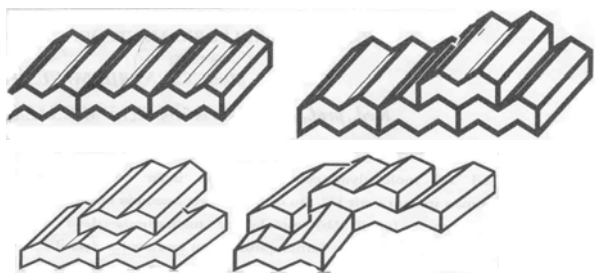
Brick décor of cyclohexan molecule with “a boat” conformation.

As it is seen from combinations of forms with “a boat” conformation it is possible to create a new group of ornaments not having any analogues.



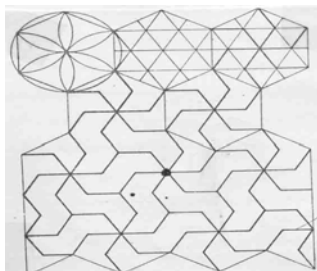
When four bricks of square form combining in one point create four-cell square molecular ornaments, in case with bricks with “a boat” conformation, 3 or 6 elements can be united in one point. Such a combination corresponds to the form of cyclohexan compound by the way of 11 kinds of the packet (6_3).

As we think such brick decors can be rather acceptable in the erection of buildings with more original digns and humerous molecular ornaments, as well as in the creation of blocks stable to earthquakes. Besides the configuration of cyclohexsan molecule with “a boat” motif provides more firm combination of brick blocks between them.



The blocks stable to earthquakes with a motif of “a boat” conformation of cyclohexan molecule.

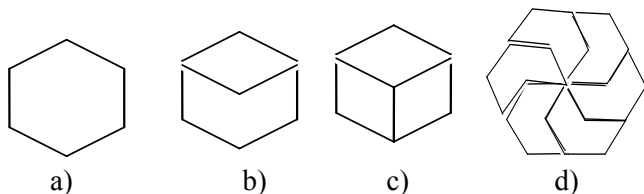
Our observations show that in all monuments created by ajami nakhchyvani there prevail geometrical ornaments. Ajami has also raised to the highest level geometrical ornaments as art motifs on kufi tombstones and other spheres.



The fragment from geometrical discovery on the surface of the tombstone Kharragan.

These tombstones rich in ornamental elements and merging with each other can be called more complicated and refined molecular ornaments. So as to prove our thought it is possible to study the structure of ornaments on the surface of the tomb Kharragan from the point of view of molecular ornament. [8].

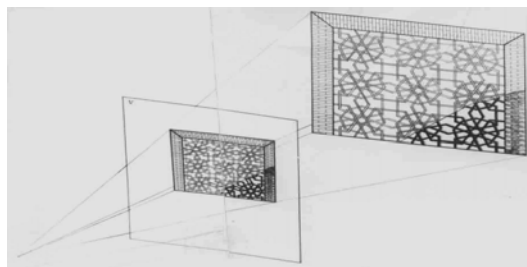
As it is seen these ornaments are created of natural combination of the hexagon drawn inside the circle and consists of the combination of separate particles stated below.



- a) Graphical structure of cyclohexan molecule;
- b) “a boat” conformation of cyclohexan molecule;
- c) Cube-graphical structure of cuban molecule;
- d) Ornaments created by the combination of the six cyclohexan molecules.

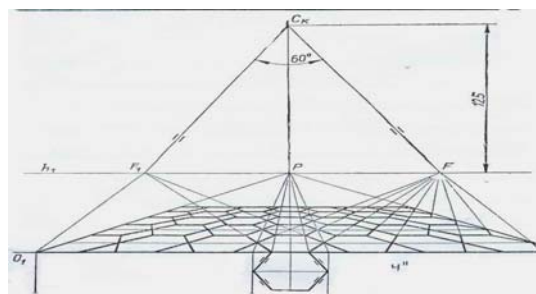
It should be noted that the investigation of ornament fragments on the surface of the tomb Yusif ibn Kuseyr presented in the picture 1 arouses great interest of specialists. For example, lineal perspective structure of one of ornament fragments on the surface of monument and perspective

construction of the hexagon making up this ornament [9].



erspective construction of an ornament fragment on the surface of the tomb Yusif ibn Kuseyr.

The construction of the perspective of geometrical figure making up this ornament.



The architect used such a division of patterns very skilfully when writing the word “Ali” which is repeated for 6 times above the entrance of the court of Shirvanshahs Palce. The master using the Laws of symmetry at the same time completely provided the parallelism of sides of geometrical ornament with the sides of the hexagon surrounding it.

Thus, all fragments of instructions in the direction of the sides of hexagon are equal. The diameter of the same thickness with atype and frame.

As the human being is a part of the nature, the fruit of his mind should reflect the Universe, material reality. In this case the result of the man’s intellectual work finds its reflection in the nature. And the principle that material manifestation of creative thinking is the repetition of the nature becomes paramount. But creative thinking also reveals new peculiarities, qualities and all of it is natural according to inner laws.

From this point of view the notion of chemical structure uniting in itself the principle of resemblance in various spheres and geometrical structure makes it possible to search certain unity in the sphere of architectural creation and stereochemistry.

References

1. Salahov M.S., Efendiyev A.A., Maharramov A.M., Salahova R.S. // Azerbaijan chemistry, journal № 2, 2003 p. 78-83
2. Mammadzade K.M. "Building art of Azerbaijan" Baku. 1973 p. 47-81.
3. Papanov V.M. stereochemistry. Moscow. Chemistry try. 1976 p. 47-81.
4. Shill Y. "Catenans, rotaxans and nodes". Moscow "Mir" 1973 p. 1-212.
5. Yusifova N.I. Conception of unity of science and education. // Gobustan, journal Baku. 2005.№ 2 p. 67-70.
6. Salahov M.S, Baghmanov V.V., Yusifova N.I. and others. Chemistryat school. Baku. 2005. p.
7. Salahov M.S, Abbasov V.M, Yusifova N.I. and others. Cn hydrocarbons, their structure, graphic representations and nomenclature. Chemistry at school, journal Baku. 2005. № 1(9), p.66.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ МЫШЛЕНИЕ В АРХИТЕКТУРЕ

Юсифова Н.

Опытно-промышленный завод ИНХП НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

Особенностью химического мышления является выражение веществ и их преобразований образно и при помощи модельных представлений на уровне микросферы. Одним из наглядных способов такого выражения является демонстрация ряда свойств молекулы в виде её графического изображения. Эти графики являются формами, создающими плоские и объёмные представления, напоминающие геометрические фигуры. Такие формы способствуют изображению с научными разъяснениями архитектурных макетов и узоров, имеющих молекулярную структуру [1].

Как и все живые формы природы, все совершенные архитектурные строения также имеют свой закон творения формы и свою структурную форму. Каменные летописи всех архитектурных форм, отражающие в наши дни всю научную картину эпохи, начиная с античного периода, наглядный пример того, что профессии инженера и архитектора создавались на основе синтеза всех научных сфер, а также являются местами слияния научных знаний [2].

Так как человек является частью природы, плод его разума тоже должен отражать Мир, материальную действительность. В таком случае результат интеллектуального труда человека находит свое отражение в природе. Это означает, что материальное проявление творческого мышления является повторением природы. Но творческое мышление также выявляет новые качества, особенности, и все это естественно по внутренним закономерностям.

С этой точки зрения, понятие химической структуры должно объединять в себе принцип сходства в разных сферах и геометрическую структуру. В таком случае, геометрическая структура создает возможность искать единства в сфере архитектурного творчества и стереохимической структуры [3].

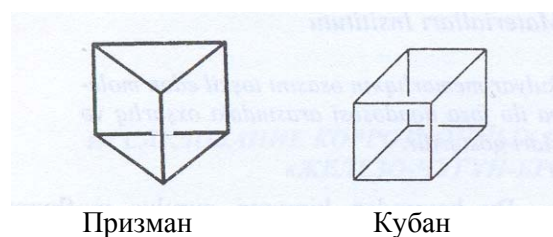
Мы сталкиваемся с термином «стереохимия» в специальном разделе химии, а с термином «стереометрия» – в специальном разделе геометрии. Наличие слова «стерео» в составе обоих слов показывает их сходство и указывает на объёмный предмет в пространстве.

Современный стереохимический синтез развивается очень сложным и оригинальным образом. Естественно, исследование пространственной структуры органических веществ, создание новых структур, и даже изучение и синтез катенана, ротаксана и узловатых молекул, не имеющих химическую связь, и существующих как в одушевленном, так и неодушевленном мире, являются основными задачами в современной химии [4].

Некоторые из них связаны с исследованиями естественных моделей (нефти, живого организма и т.п.), а другие с созданием новых моделей. Последний требует синтеза стереохимических структур по известному «проекту», то есть «собрания» новых молекул с любой пространственной структурой. К примеру, как и в строительстве, сначала проводить вычисления, далее составить проект, и, наконец, собрать его воедино. С этой точки зрения, вызывает большой интерес синтез полиэдронов, напоминающих геометрические фигуры.

Еще в 1869 году германский ученый Альберт Ладенбург утверждал, что молекулы бензола имеют структуру призмы. Однако, потом для бензола была принята шестичленная моноциклическая структура с длиной сторон в $1,42\text{Å}$.

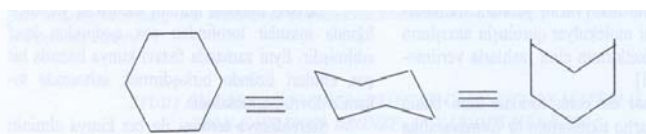
Немного позже в 1964 году бельгийские ученые указали возможность синтеза органического соединения, сохраняющего структуру призмы, и назвали это призматом согласно утверждениям Ладенбурга. В том же году американские химики Эйтон и Кори синтезировали новое вещество – кубан, имеющее структуру куба.



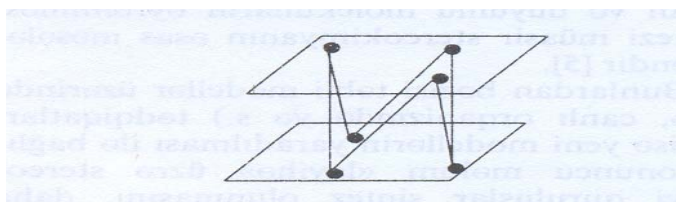
Следует отметить, что в настоящее время химики продолжают синтезировать более оригинальные модели – молекулы с точки зрения стереохимической архитектуры. Адамантан, твистан, конгрессан, кубан,

призм, астеран, фулеран, и др. полиэдры являются результатом последних достижений в области стереохимического синтеза. Они являются углеводородными соединениями, имеющими объемную полиэдрическую структуру, напоминающую геометрические фигуры.

Сходство между алмазном и алмазом в том, что молекула первого составляет один фрагмент алмазной клетки. В его пространственной структуре наблюдается «кресло» конформация трех молекул циклогексана. Как видно из названия, молекул циклогексана образуется от кольцеобразного соединения однократной связью шести углеродов, и по графическому виду имеет структуру шестиугольника.



Так как в «кресло» конформации молекула циклогексана каждый углеродный атом соединен с другими под углом в $109^{\circ}28'$, все углеродные атомы расположены не на одной плоскости, а на двух параллельных плоскостях. В таком случае, угол между связями бывает ненатянутым. В результате образуется сеть углеродов, похожая на трибуну.



Следует отметить, что эта конформация являлась не единственной формой. Так, например, в результате частичного преобразования углеродных атомов в пространстве образуется другая конформация, что в науке принято называть «лодкой», «твистом» и т.д.

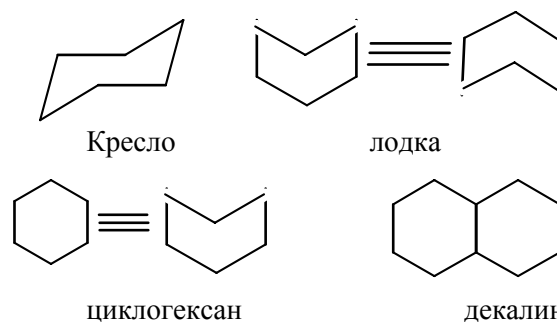
Здесь необходимо указать на общий процесс проникновения математических методов в другие сферы знаний, взаимосвязь математики, точнее начертательной геометрии, с другими науками, а именно с областью стереохимии. Этот процесс проникновения и акт взаимодействия проявляются в различных формах. Начертательная геометрия в простой речи понимается как пространственная геометрия, а стереохимия – как пространственная химия [5].

Начертательная геометрия, с точки зрения своей строгой логической структуры и метода

строения теорий, может проникать и в другие науки в качестве примера для них. Одним из способов взаимодействия начертательной геометрии с другими науками является то, что начертательная геометрия, для решения их точных задач, дает различным научным сферам готовый математический аппарат. А этот аппарат в зависимости от потребности может иметь структуру от трехмерного до многомерного пространственного строения [6].

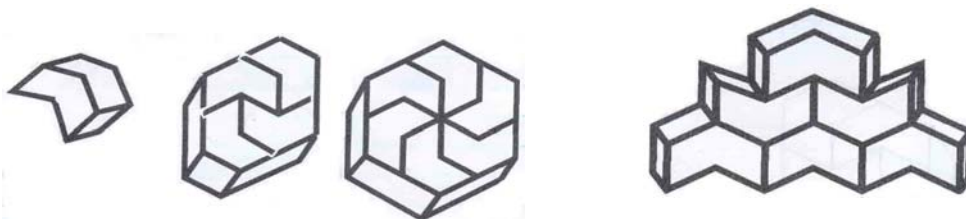
А для познания и изучения пространственных форм материального мира, каждый из занимающихся этими вопросами, должен обладать пространственным мышлением. В общем, принцип строения формы, требуя независимости мышления людей, по своему содержанию способствует развитию логического и пространственного мышления. Кроме того, задачи построения развивают у исследователя также конструкторские способности и графические представления.

Известно, что молекула циклогексана может существовать в нескольких устойчивых конформациях: они называются конформерами «кресло», «лодка», «твист» и указываются соответствующими графическими изображениями.



Соединения молекула циклогексана с «лодочной» конформацией

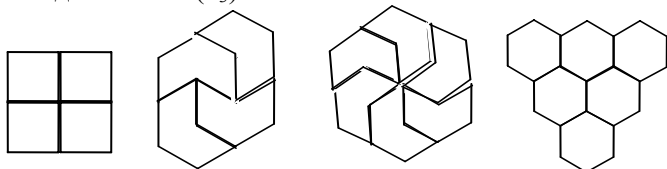
Отметим, что шестиуглеродная молекула циклогексана напоминает графическое изображение лодки с профили, и «лодочная» конформация дает возможность создавать многочисленные узоры в молекулярных орнаментах [7]. На основе таких графических изображений возможно создать устойчивый к землетрясению, а также конструктивно совершенный кирпичный декор. Изображения кирпичей разного назначения с «лодочной» конформацией указаны в нижеуказанном рисунке.



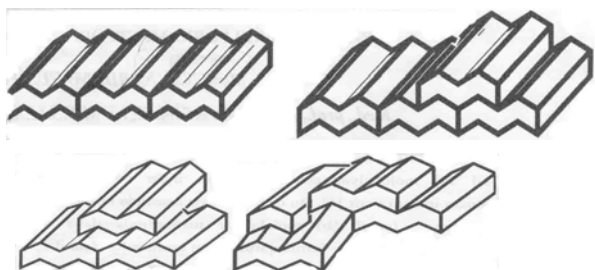
Кирпичный декор из молекулы циклогексана с «лодочной» конформацией

Как видно, из соединений форм с «лодочной» конформацией молекулы циклогексана также можно создать новую группу орнаментов, не имеющих аналога.

В то время как только четыре кирпича квадратной формы, соединившись в одной точке создают четырех-клеточные квадратные **молекулярные орнаменты**, в случае с кирпичами с «лодочной» конформацией, в одной точке могут соединиться 3 или 6 элементов. Такое соединение соответствует форме соединения циклогексана способом 11 видов пакета (6₃).



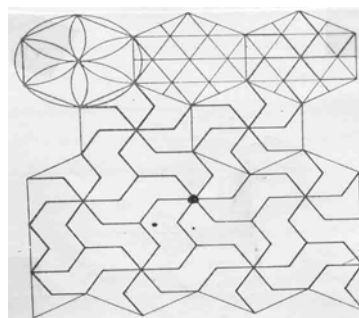
Как мы считаем, такие кирпичные декоры могут быть весьма приемлемыми в строительстве строений с более оригинальными узорами и многочисленными молекулярными орнаментами, а также в создании устойчивых к землетрясению блоков. К тому же, конфигурация молекула циклогексана с «лодочным» мотивом обеспечивает более крепкое соединение между собой кирпичных блоков.



Блоки устойчивые к землетрясению с мотивом «лодочной» конформации молекулы циклогексана.

Проведенные нами наблюдения показывают, что во всех монументах, созданных Аджами Нахчывани, преобладают геометрические орнаменты. Зодчий Аджами также поднял на высший уровень геометрические орнаменты, как мотивы

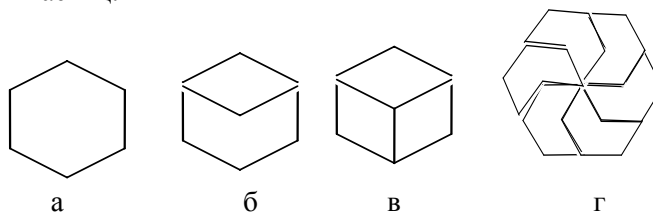
искусства, на куфических надгробиях и в других сферах.



Фрагмент из геометрического открытия на поверхности гробницы Харраган.

Эти надгробные полосы, богатые орнаментальными элементами, и сливающиеся между собой, можно назвать более сложными и изящными молекулярными орнаментами [8]. Для того, чтобы доказать эту нашу мысль, можно исследовать структуру орнаментов на поверхности гробницы Харраган с точки зрения молекулярного орнамента.

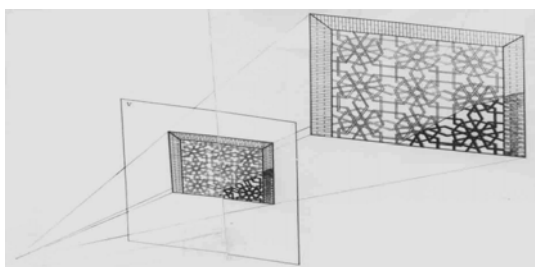
Как видно, эти орнаменты созданы из закономерного соединения шестиугольника, нарисованного внутри окружности, и состоит из соединения нижеуказанных отдельных частиц.



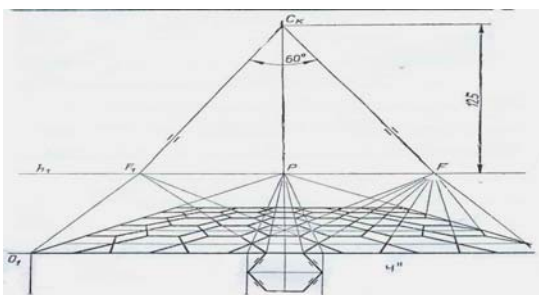
а) графическая структура молекула циклогексана; б) «лодочная» конформация молекула циклогексана; в) куб – графическая структура молекула кубан; г) орнамент, созданные из соединения шести молекул циклогексана.

Отметим, что исследование фрагментов орнаментов на поверхности гробницы Юсифа ибн Кусейра, представленных на рис. 1, вызывает большой интерес у специалистов. Например, на рисунке показано линейное перспективное строение одного фрагмента из

орнаментов на поверхности монумента и перспективное строение шестиугольника, образующего такой орнамент [9].



Перспективное строение фрагмента из орнамента на поверхности гробницы Юсифа ибн Кусейра.



Строение перспективы геометрической фигуры, образующей этот орнамент.

Таким делением узоров зодчий очень умело и смело воспользовался при написании слова «Али», повторяющегося 6 раз, на входной двери судилища дворца Ширваншахов. Мастер, одновременно используя законы симметрии, полностью обеспечил параллельность сторон геометрического орнамента к сторонам охватывающего его шестиугольника. Так, все отрывки надписей в направлении сторон шестиугольника являются равными. Диаметр окружности, начерченной внутри шестиугольника, разделяется на 12 равных частей одной толщины с шрифтом и рамок, и начерчивается рама.

Так как человек является частью природы, плод его разума тоже отражает Мир, материальную действительность. В таком случае результат интеллектуального труда человека находит свое отражение в природе, и тот принцип, что материальное проявление творческого мышления является повторением природы, становится первостепенным. Однако творческое мышление также выявляет новые качества, особенности, и все это естественно по внутренним закономерностям. С этой точки зрения, понятие химической структуры, объединяя в себе принцип сходства в разных сферах и геометрическую структуру, создает возможность искать определенное единство в

сфере архитектурного творчества и стереохимии.

Литература

1. Salahov M.S., Əfəndiyev A.A., Məhərrəmov A.M., Salahova R.S. // Azərbaycan kimya jurnalı №2. 2003. стр. 78-83.
2. Мамедзаде К.М. «Строительное искусство Азербайджана». Баку. 1983. стр. 67-79.
3. Попанов В.М. Стереохимия. Москва. Химия. 1976. стр. 47-81.
4. Шилл Г. «Катенаны, ротаксаны и узлы». Изд. Мир. Москва 1973. стр. 1-212.
5. Yusifova N.İ. Elm və təhsil vəhdəti konsepsiyası. // Qobustan jurnalı. Баку. 2005. №2. стр. 67-70.
6. Salahov M.S., Ваğрманов В.В., Yusifova N.İ. və b. // Kimya məktəbdə. Баку. 2005.
7. Salahov M.S., Abbasov V.M., Yusifova N.İ. və b. Cn karbohidrogenləri, onların quruluşu, qrafiki təsvirləri və nomenklaturası. Kimya məktəbdə jurnalı. B. 2005. №1(9), стр. 66.
8. Yusifova N., Salahov M. Molekulyar ornamentlərin perspektiv qurulması problemiş Qırb universiteti. Azərbaycan elmi və mədəniyyəti aktual problemləri. Tezis. B. 2003. стр. 65-66.
9. Salahov M., Yusifova N. Molekulyar memarlıq və fəza təfəkkürü. Kimya problemləri jurnalı. №1. B. 2006. стр. 113-116.

NEUTRON SCATTERING STUDIES OF ATOMIC DYNAMICS IN METAL HYDRIDES AND CARBON DERIVATIVES: PERSPECTIVES WITH NOVEL EXPERIMENTAL FACILITIES

Ivanov A.S.

Institut Max von Laue – Paul Langevin
6, rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble, France
Fax: +33-476-20-7268 E-mail: aivanov@ill.fr

Introduction

Neutron inelastic scattering has been used to study molecular and atomic dynamics in metal hydrides and carbon phases. Particular advantages of the technique are outlined with the neutron spectrometers at the hot-neutron sources, such as IN1 instrument at ILL (<http://www.ill.eu/tas/in1>), permitting measurements of vibration excitations in the energy range of 50-500meV (400-4000cm⁻¹) characteristic for materials containing low mass elements.

Selected Results and examples

The Beryllium filter-analyser on IN1 is a frequent choice for studies of proton dynamics in various compounds. Transition metal mono-hydrides have been studied in detail in a series of experiments performed by the Chernogolovka group (V.E.Antonov *et al.*, see also another report on this conference). The typical weight of their samples was less than 1 gram as they are unstable at ambient conditions and prepared by a high-pressure technique. However even with these relatively small quantities the quality of the experimental spectra helped to reveal details of the inter-atomic potential, in particular as a function of metal element position in *3d*- and *4d*-rows of the Periodic Table. In the case of oriented samples (single crystals or textured foils) conclusions have been drawn not only about vibration frequencies (fundamental energies of a vibrating proton) but also on the polarization of the vibrations (wave functions of the quantum states).

Among the carbon phases the single-walled nano-tubes, either empty (SWNT) or filled in with fullerene cages C₆₀ (called also nano-“peapods” NPP) represent another example where high quality single phase samples could be prepared only in sub-gram quantities. Here the experiments on the hot-neutron spectrometer IN1 have produced the unique information on the high-energy phonon density of states in these materials and thus validated the extended molecular dynamics calculations.

Discussion

The success of the described experiments is founded on the remarkably high luminosity of the Be filter-analyzer setup on the IN1 beam line. By the inelastic neutron scattering power, which is characterized by the ratio of the scattering cross-section to the atomic mass, 1 gram of a metal mono-hydride (for a metal from the middle of the Periodic Table) is roughly equivalent to 1 gram of a carbon sample. The sensitivity of the spectrometer can be estimated to be at least one order of magnitude better allowing measurements, for instance, with sub-milligram quantities of hydrogen (equivalent to some 10²⁰ atoms) in a sample. Such performance in luminosity is far above the other similar neutron spectrometers elsewhere in the world. However even these spectrometer parameters may appear to be insufficient for studies of novel materials which can be very often first synthesized in small quantities equivalent to micrograms of hydrogen. The other restrictive component is medium energy resolution of the filter-analyzer setup what cannot be improved beyond a certain limit.

We have started construction of the new spectrometer called IN1-LAGRANGE (LARGE GRaphite ANalyzer for Genuine Excitations) with a different principle of analyzing scattered neutron energy. The new instrument will attain the sensitivity by an order of magnitude higher than the present setup at the same energy resolution or will allow experiments with the best presently known resolution while keeping the count rate in the detector similar to the current Be filter-analyzer. It is important that the optimization on resolution *versus* intensity will be easy and flexible. The experimental background will be substantially reduced.

Conclusions

By combination of its parameters the new spectrometer will be superior to all the existing instruments of similar destination elsewhere. It is expected to begin producing high-quality experimental data in about two years from now.

О РАСТВОРИМОСТИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В МОНО- И ПОЛИ-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА, «ФУЛЛЕРЕНОВЫХ» КОНСТАНТАХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

Щур Д.В., Аникина Н.С., Кривушенко О.Я., Вороная Т.В., Каменецкая Е.А.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, 03142, Киев, Украина

Введение

Ионизационные потенциалы наряду с другими характеристиками веществ являются теми исходными величинами, которые необходимы физической органической химии для установления зависимости реакционной способности от структуры. Особенно важны ионизационные потенциалы для исследования комплексов с переносом заряда. Такие комплексы интересны сами по себе как новый тип сложных органических молекул, но они имеют также большое и всевозрастающее значение для интерпретации данных спектроскопии, свойств растворов и механизмов реакций. Прочность связи в таких комплексах обусловлена частичным или полным переносом электрона от донора к акцептору. Согласно современным представлениям ионизационный потенциал молекулы-донора один из факторов, которые определяют энергию, необходимую для такого переноса. Некоторыми исследователями проводится аналогия между энергией ионизации соединения и его донорной способностью.

Замещенные бензола

Многие из замещающих групп в этих соединениях имеют неподеленные пары электронов. Поэтому возникает вопрос: энергии отрыва какого электрона — с молекулярной π -орбиты или из несопряженной свободной пары — соответствует экспериментальное значение ионизационного потенциала.

Поскольку и потенциалы ионизации и константы Гаммета являются параметрами, зависящими от электронных эффектов заместителей, часто проводятся сопоставления ионизационных потенциалов производных бензола с константами Гаммета соответствующих заместителей. График зависимости между потенциалами ионизации производных бензола и константами соответствующих заместителей показывает удовлетворительную линейную корреляцию. Точки для различных типов заместителей

хорошо ложатся на эту прямую, однако такая линейная зависимость не соблюдается внутри каждого отдельного ряда гомологов или класса соединений. Для алкил бензолов, так же как для галоген бензолов, подобная корреляция вообще не имеет места.

С помощью уравнения Гаммета возможны хорошие предсказания только относительно мета- и пара-положений, а не для орто-положения. Считается, что пространственные взаимодействия с заместителями, часто значительны, и предположения, сделанные при выводе уравнения Гаммета, становятся не верны.

Необходимо отметить несколько положений, которые, согласно современным представлениям, являются ключевыми при рассмотрении влияния электронных эффектов заместителей на реакционную способность π -электронной плотности бензольного ядра: 1 — для слабых комплексов, таких как $\pi\pi$ - и $\pi\sigma$ -комплексов, *естественно ожидать*, что чем меньше потенциал ионизации донора, тем прочнее комплекс, 2 — при этом положение 1 распространяется на все $\pi\pi$ - комплексы не учитывая гибридного состояния атома углерода, с которым связан заместитель, 3 — не учитывается вид заместителя, является ли заместитель электроноакцептором или электронодонором.

Существующие многочисленные шкалы коэффициентов заместителей ароматических углеводородов предназначены исключительно для однозамещенных бензола. Коэффициенты заместителей полизамещенных бензола, практически, отсутствуют.

Результаты

В настоящей работе нами получена шкала констант заместителей монозамещенных бензола, величины которых определялись как отношение растворимости фуллерена C₆₀ к растворимости C₆₀ в бензоле. Установлено, константы галогенных и алифатических заместителей, которым дано название *фуллереновые константы* σ_f , находятся в

обратной пропорциональной зависимости от потенциалов ионизации, представленной на Рис.1.

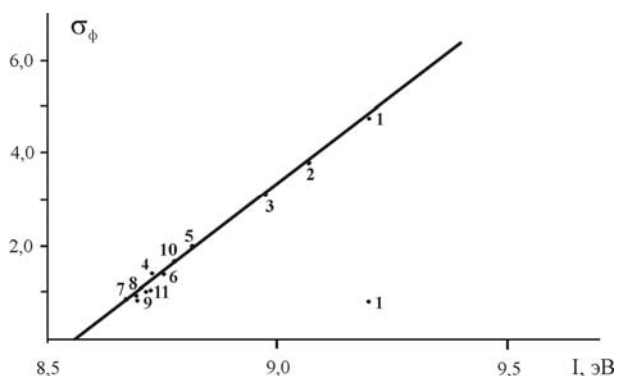


Рис. 1. Соотношение между фуллереновыми константами заместителей σ_{ϕ} и энергией ионизации монозамещенных бензолов: 1 – фторбензол, 2 – хлорбензол, 3 – бромбензол, 4 – йодбензол, 5 – толуол, 6 – этилбензол, 7 – изопропилбензол, 8 – тетрабутилбензол, 9 – н-пропилбензол, 10 – бензилхлорид, 11 – пропилбензол.

Эти данные согласуются с результатами исследований в работе [1], в которой дано объяснение обратнопропорциональной зависимости растворения C_{60} от потенциала ионизации монозамещенных бензола. Используя литературные данные по растворимости C_{60} в полиметазамещенных бензола, получена шкала констант заместителей, представленных в таблице 1, величина которых показывает во сколько раз увеличивается растворимость C_{60} при введении очередной $-CH_3$ группы в бензольное кольцо. Из таблицы видно, что при введении в бензол первой $-CH_3$ группы растворимость C_{60} увеличивается в два раза, поэтому константе σ_1 приписывается значение "1". Аналогично получены значения для констант σ_2 и σ_4 значения которых равны, соответственно, 3 и 4. При введении же очередной группы в *мета*-положение растворимость уменьшается в два раза, поэтому $\sigma_3=1/2$. При введении второй *мета*-группы растворимость не изменяется. Это положение сохраняется и для σ_5 .

К сожалению данных по растворимости C_{60} в галоген бензолах недостаточно для более детального выяснения их влияния на π -электронную плотность бензольного ядра, хотя, как видно из приведенных в таблице данных, закономерность влияния галогенных заместителей аналогична действию $-CH_3$ -групп.

Выводы

1. Получена шкала фуллереновых констант заместителей монозамещенных бензола коррелирующих с потенциалами ионизации монозамещенных бензола.

2. Получена шкала констант заместителей для полизамещенных бензола.

3. Впервые показано, что введение электронодонорного заместителя в *мета*-положение уменьшает растворимость C_{60} в два раза, что равносильно уменьшению π -электронной плотности бензольного кольца в два раза.


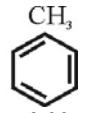
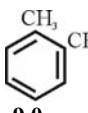
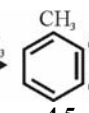























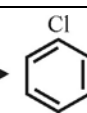
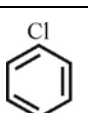
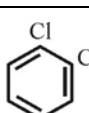



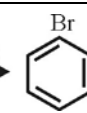
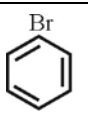
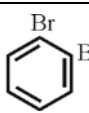
4. Введение второй электронодонорной группы в *мета*-положение не влияет на π -электронную плотность бензольного ядра.

5. Потенциалы ионизации монозамещенных бензола с электронодонорными заместителями, связанными с углеродом бензольного ядра, не являются мерой π -электронодонорной способности этих соединений.

Литература

1. Аникина Н.С., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Головченко Т.Н., Матысина З.А., Кривущенко О.Я., Тесленко Л.О. О физической природе потенциалов ионизации монозамещенных бензола и растворимости в них фуллерена C_{60} . Книга тезисов XI-ой Межд. Конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", Ялта, Крым, 2009 (здесь с. 798-802).

Таблица 1. Реакции электрофильного замещения и фуллереновые константы σ_p заместителей.

Исходное соединение	Продукт реакции замещения и растворимость в нем C_{60} , г·л ⁻¹	Коэффициент заместителя	Исходное соединение, растворимость в нем C_{60} , г·л ⁻¹	Продукт реализации замещения и растворимость в нем C_{60} , г·л ⁻¹	Коэффициент заместителя
Метилзамещенные бензола					
 +CH ₃ → 	1,49 → 2,99	$\sigma_1=2$	 +CH ₃ → 	9,0 → 4,5	$\sigma_3=\frac{1}{2}$
 +CH ₃ → 	2,99 → 8,98	$\sigma_2=3$	 +CH ₃ → 	18,0 → 9,0 ^{*)}	$\sigma_3=\frac{1}{2}$
 +CH ₃ → 	6,0 → 17,9	$\sigma_2=3$	 +CH ₃ → 	3,00 → 6,0	$\sigma_4=2$
 +CH ₃ → 	1,40 → 4,50	$\sigma_2=3$	 +CH ₃ → 	9,0 → 17,9	$\sigma_4=2$
 +CH ₃ → 	1,5 → 4,5 ^{*)}	$\sigma_2=3$	 +CH ₃ → 	4,49 ^{*)} → 9,02 ^{*)}	$\sigma_4=2$
 +CH ₃ → 	3,0 → 1,5	$\sigma_3=\frac{1}{2}$	 +CH ₃ → 	1,5 → 1,5	$\sigma_3=1$
			 +CH ₃ → 	4,5 → 4,5 ^{*)}	$\sigma_3=1$
Хлорзамещенные бензола					
 +Cl → 	1,5 → 5,7	$\sigma_1=4$	 +Cl → 	5,7 → 2,4	$\sigma_3 \cong \frac{1}{2}$
 +Cl → 	5,70 → 24,6	$\sigma_2=6$			
Бромзамещенные бензола					
 +Br → 	1,5 → 3,0	$\sigma_1=2$	 +Br → 	3,0 → 13,8	$\sigma_2=4,6$

*) Рассчитанные значения растворимости C_{60} по методу, приведенному в работе [1].