

Атомно-модифицированные нанотрубки

В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский

Учреждение Российской академии наук

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН

620990 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 374–4495

Институт материалов им. Ж.Рукселя Университета Нанта (UMR 66502 CMRS-IMN)

44322 Нант, ул. Хуссиньер, 2, BP 3229, Франция, факс +33(0)956)97–2496

Представлен обзор работ по изучению нанотрубок, модифицированных атомами различных элементов, выполненных с привлечением методов квантовой химии и молекулярной динамики. Рассмотрено влияние на структуру, электронные и иные физико-химические характеристики углеродных нанотрубок адсорбции на их внешние стенки атомов водорода, кислорода, щелочных, щелочноземельных металлов, d-металлов, галогенов, инертных газов. Кратко обсуждены результаты моделирования свойств ряда атомно-модифицированных неуглеродных нанотрубок (BN, BC_x , $B_xC_yN_z$).

Библиография — 332 ссылки.

Оглавление

I. Введение	761
II. Атомно-модифицированные углеродные нанотрубки	763
III. Моделирование свойств атомно-модифицированных неуглеродных нанотрубок	773
IV. Заключение	778

I. Введение

Открытие углеродных нанотрубок (УНТ)¹ положило начало современному этапу развития представлений о квазиодномерных наноматериалах. Как известно, УНТ представляют собой протяженные цилиндрические полые структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров, которые образованы одним (однослойные УНТ) или несколькими (многослойные УНТ) свернутыми в бесшовную трубку графеновыми листами, составленными из шестичленных циклов C_6 . Этой уникальной атомной структурой обусловлены интересные физико-химические свойства УНТ, такие как большая удельная поверхность, низкая плотность, высокие стабильность, прочность, теплопроводность, необычные электронные и эмиссионные свойства.^{2–22}

Сочетание указанных свойств УНТ определило их привлекательность для различных технологических приложе-

ний, например в качестве контейнеров для хранения газов, солей или металлов, материалов в производстве биологических, химических или электромеханических сенсоров, наномеханических устройств и т.д.^{19–34} В настоящее время проводится широкомасштабный поиск новых материалов, а также синтезируются новые, более сложные по элементному составу и атомному строению неорганические тубулярные наноструктуры.^{23–34}

Естественно, что вскоре после открытия и изучения основных свойств УНТ в центре внимания оказались проблемы разработки способов регулирования их характеристик, одним из наиболее эффективных решений которых стала химическая функционализация нанотрубок.

Следует отметить, что термин «функционализированные трубки» применяется для определения весьма широкого круга объектов — продуктов направленного изменения состава и структуры исходных («чистых») трубок с помощью различных химических (или физических) методов. Можно выделить три основных способа функционализации нанотрубок (рис. 1):

— частичное замещение атомов углерода нанотрубок на атомы иного сорта («легирование» НТ) или введение в стенки трубок различных дефектов;

— инкапсулирование атомов или молекул во внутреннюю полость трубки, в пространство между соседними стенками многослойных трубок или в промежутки между соседними НТ в «жгутах» из нанотрубок;

— присоединение инородных атомов или молекул к внешним стенкам нанотрубок (адсорбция на поверхности

В.В.Ивановская. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИХТТ УрО РАН и Института материалов им. Ж.Рукселя.

Телефон: (343)362–3115, e-mail: v.ivanovskaya@gmail.com

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН.

Телефон: (343)374–5331, e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Область научных интересов авторов: квантовая химия, теория химической связи, компьютерное материаловедение.

Дата поступления 4 мая 2011 г.

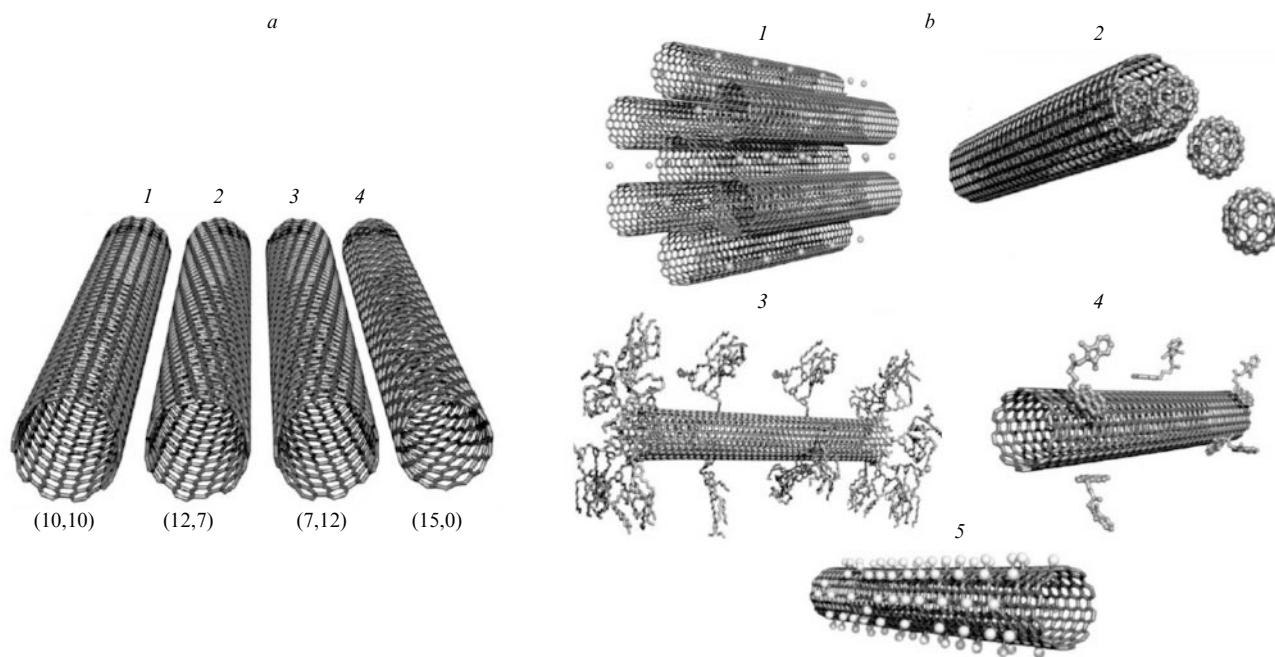


Рис. 1. Основные типы углеродных нанотрубок (a) и типы их функционализации (b).³⁵

a: нехиральные (1, 4) — «кресло» (n,n) и «зигзаг» (n,m); хиральные (2, 3); n и m — хиральные индексы (целые числа);

b: 1 — частицы в промежутках между трубками в их «связке»; 2 — инкапсулирование частиц во внутреннюю полость нанотрубки (иллюстрируется на примере образования так называемых пиподов — фуллеренов в нанотрубке); 3, 4 — ковалентная (3) или нековалентная (4) функционализация трубки; 5 — атомно-модифицированные нанотрубки (на примере УНТ, модифицированной атомами фтора).

НТ), к «концевым» атомным кольцам открытых НТ или к «шапочкам» (концевым структурам) замкнутых НТ.

Последний способ позволяет получать чрезвычайно большой набор квазиодномерных наноматериалов и привлекает в настоящее время значительное внимание специалистов. В то же время предполагается, что с созданием поверхностно-модифицированных трубчатых структур (возникающих при взаимодействии трубок с различными газовыми средами, растворами или расплавами) будут найдены решения широкого круга взаимосвязанных физико-химических проблем. В их числе

- определение особенностей процессов адсорбции на трубках атомов (молекул, кластеров, комплексов или других частиц) и оптимальных условий их протекания;
- установление характера взаимодействий адсорбированной частицы — трубка;
- определение влияния адсорбированных частиц на свойства трубки;
- возможность использования модифицированных трубок для создания новых наноматериалов.

К настоящему времени в решении ряда указанных проблем достигнут значительный прогресс. Так, успехи в синтезе и исследованиях УНТ, функционализированных различными полимерами, обсуждены в недавних обзорах^{36–38}; обобщены исследования в области композиционных материалов, состоящих из УНТ, которые модифицированы кластерами благородных металлов^{33,39} или неорганическими наночастицами.³² Возможности различных применений поверхностно-модифицированных трубчатых структур рассмотрены в обзорах^{31–40}.

Атомно-модифицированные НТ составляют отдельную обширную группу квазиодномерных трубчатых наноматериалов. Такие системы образуются, например, в результате

диссоциативной хемосорбции на трубках атомов фтора^{41–67} или кислорода^{68–74} либо при физической адсорбции на трубках атомов инертных газов.^{75–81} Ниже трубки, модифицированные атомами А, адсорбированными на внешней стороне стенки НТ, будут обозначаться как А/НТ.

В общем случае на формирование и свойства атомно-модифицированных НТ влияют следующие основные факторы:

- свойства среды, определяемые давлением, температурой, составом;
- свойства адсорбентов, зависящие от диаметра НТ, их хиральности, химического состава, типа концевых структур (открытые или замкнутые);
- характер взаимодействия частиц среды с трубкой.

Отметим также, что при образовании атомно-модифицированных НТ в процессах физической адсорбции с типичными значениями энергий связи ($E_b \approx 10–100$ мэВ), т.е. при очень слабом взаимодействии атомов адсорбата с углеродной нанотрубкой, атомы последней практически не изменяют sp^2 -подобный тип гибридизации. Наоборот, в процессах химической адсорбции (хемосорбции, когда значения E_b достигают 1–10 эВ) атомы адсорбата образуют сильные связи с атомами углерода трубки. В результате меняются эффективное координационное число последних от 3 (в «чистой» трубке) до 4 и тип гибридизации атомов углерода — от sp^2 - до sp^3 -подобного. Естественно, если при физической сорбции геометрия нанотрубок практически сохраняется, то при хемосорбции исходная трубка может испытывать существенные структурные деформации, сопровождающиеся изменениями ее свойств.

Атомное модифицирование углеродных нанотрубок позволяет получать ряд новых наноматериалов с нестандартными свойствами. Например, при фторировании УНТ

существенно меняются их поверхностная полярность, проводимость, способность к поглощению и другие свойства. Поэтому фторированные трубки перспективны в качестве армирующих добавок в композитах, материалов для нанопроводов и транзисторов в электронных устройствах, катодов литиевых батарей, компонентов твердых смазок,^{41, 42, 63–67} а также для изготовления новых биосовместимых материалов, необходимых в медицине.⁴³ В качестве перспективных материалов для хранения водорода предложены УНТ, покрытые атомами щелочных, щелочноземельных или d-металлов.^{82–88} Изучение взаимодействий единичных атомов углерода с поверхностью УНТ важно для развития представлений о процессах роста собственно трубок,^{2–8, 89, 90} а также о механизмах образования огромного числа углерод-углеродных нанокompозитов — таких как полимеризованные УНТ,^{91–95} нанопены,^{96, 97} нанопочки (нанотрубки, покрытые с внешней стороны фуллеренами C_n , известные также как «гибридные» наноструктуры нанотрубки/фуллерены),⁹⁸ композиты типа УНТ–пластины (нанотрубки, модифицированные с наружной стороны фрагментами графеновых листов),^{99, 100} нанокompозиты типа УНТ–наноалмазы¹⁰¹ и др.³⁰

Атомно-модифицированные нанотрубки представляют значительный интерес для теоретических исследований как исходные модели для описания более сложных систем, таких как трубки, модифицированные молекулами, различными комплексами либо сложными атомными кластерами, поверхности раздела трубка/поверхность кристалла, различные тубулярные композиты.

Современные вычислительные методы компьютерного материаловедения позволяют решать широкий круг задач, связанных с выяснением деталей атомной структуры и факторов стабильности, микроскопическим описанием природы химической связи, определением (предсказанием) электронных, структурных, термических и ряда иных свойств атомно-модифицированных нанотрубок. Не менее важно, что данные методы дают уникальную возможность компьютерного дизайна новых материалов на основе таких трубок и прогнозирования их свойств.

В настоящем обзоре обобщены полученные с привлечением методов квантовой химии и молекулярной динамики результаты изучения структуры и свойств углеродных нанотрубок, модифицированных атомами водорода, кислорода, щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, а также галогенов и инертных газов. Кроме того, на примере ряда неуглеродных нанотрубок (трубок нитрида, карбидов и карбонитридов бора, модифицированных рядом s-, p- и d-элементов) продемонстрированы возможности методов компьютерного материаловедения для прогнозирования новых магнитных наноматериалов.

II. Атомно-модифицированные углеродные нанотрубки

1. Система водород/углеродная нанотрубка

Проблема адсорбции водорода на углеродных нанотрубках заинтересовала исследователей вскоре после открытия последних. Причина этого — очень высокая удельная поверхность таких квазиодномерных структур (до $\sim 2200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), что, в принципе, является очень привлекательным фактором для разработки материалов на их основе, предназначенных для хранения водорода. К настоящему времени данная про-

блема рассмотрена во многих экспериментальных и теоретических работах, обобщенных в обзорах^{102–108}.

Сразу отметим, что, несмотря на ранние оптимистические прогнозы, согласно которым трубки могут аккумулировать до 10 мас.% водорода,^{109–111} дальнейшие исследования показали, что «чистые» УНТ, как и их различные ассоциаты (связки, пленки и т.д.), бесперспективны в качестве «контейнеров» для данного газа.^{102–108} Основные причины этого — низкая энергия адсорбции водорода ($E_b \approx 0.2–0.4 \text{ эВ}$ на 1 атом) и слабые взаимодействия $\text{H}_2–\text{H}_2$, что не позволяет трубкам «удерживать» значительное количество водорода.¹¹²

Тем не менее комплекс выполненных теоретических исследований адсорбции водорода на УНТ позволил решить ряд методологических вопросов, важных для изучения более сложных систем, и выявить некоторые интересные закономерности изменения свойств углеродных трубок при их модифицировании атомами водорода.

Значительный цикл работ посвящен описанию адсорбции водорода на углеродных трубках и их ассоциатах методами молекулярной динамики.^{113–127} Основное внимание в них уделено расчетам изотерм адсорбции водорода и оценкам гравиметрической водородной емкости таких систем в зависимости от условий — температуры, давления, диаметра и хиральности УНТ, расстояния между трубками в пучках, типов пучков (включающих УНТ одного или разных диаметров), примесей или дефектов (пор) на поверхности стенок трубок.

Методы квантовой химии применяют для определения характера химического связывания атомарного и молекулярного водорода с УНТ, оптимальных центров адсорбции и оценок энергий связи водород–нанотрубка, для изучения влияния модифицирования трубок водородом на электронные состояния систем Н/УНТ, для моделирования деформации структуры УНТ.^{107, 126, 128–140} В частности, предложены¹³² интересные квантовые структуры, которые могут возникнуть на основе УНТ при их дискретном (модулированном) модифицировании атомами водорода. Чередуя свободных и модифицированных водородом секций приводит к модуляции ширины запрещенной зоны вдоль оси трубки, сопровождающейся возникновением квантовых волн (рис. 2).

Особую роль методы квантовой химии играют при теоретическом поиске материалов для водородной энергетики на основе УНТ, активированных различными примесями (см. ниже). Здесь отметим, что теоретический поиск «водородных контейнеров» на основе квазиодномерных форм углерода с большой удельной поверхностью, разумеется, не ограничивается «классическими» нанотрубками.

В последние годы предложено достаточное число весьма экзотических объектов и проведены оценки их водородной емкости. Так, согласно данным работы¹⁴¹, для интеркалированных литием наносвитков (в которых Li способствует, в том числе, увеличению расстояния между соседними стенками свитка) гравиметрическая емкость по водороду может достигать 5.5 мас.%. Выполнены теоретические прогнозы водородной емкости для гипотетических «гибридных» наноструктур — графеновых листов, разделенных вертикально расположенными отрезками УНТ и называемых «графен с колоннами» (рис. 3).¹⁴² Другими кандидатами для поиска материалов — аккумуляторов водорода — могут стать разновидности предложенных в исследованиях^{143, 144} «кристаллов из нанотрубок» и подобных им структур.¹⁴⁵

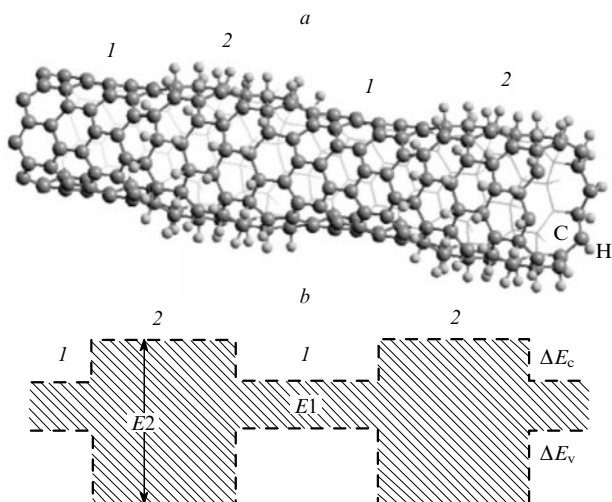


Рис. 2. Атомная модель квантовой структуры на основе полупроводниковой УНТ при ее дискретном модифицировании атомами водорода (*a*) и схема изменения запрещенной щели (*b*).¹³² *a*: показаны секции УНТ, свободные (1) и модифицированные (2) водородом; *b*: показаны запрещенные зоны вдоль оси структуры для секций, свободных (E_1) и модифицированных (E_2) водородом; ΔE_c и ΔE_v — соответственно края зоны проводимости и валентной зоны.

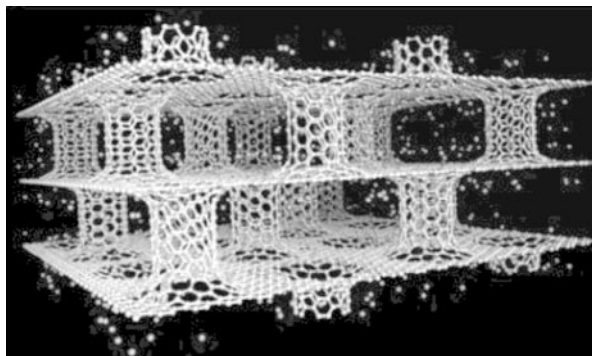


Рис. 3. Атомная модель гипотетического углеродного композита — «графена с колоннами» — материала для хранения водорода. Представлены результаты моделирования заполнения этого материала водородом, проведенного методом молекулярной динамики.¹⁴²

Разумеется, основной проблемой остается возможность синтеза таких материалов.¹⁴⁶

2. Система кислород/углеродная нанотрубка

Особенности взаимодействия углеродных нанотрубок с кислородом важны при объяснении поведения УНТ и материалов на их основе в обычных атмосферных условиях. Молекулярный кислород, используемый в процессе очистки УНТ, способствует удалению различных углеродных частиц с внешней стороны трубок.^{68,69} После экспозиции в кислородной среде существенно меняются электронные, транспортные, эмиссионные свойства УНТ.^{70–74}

Для систем $O(O_2)/УНТ$ рассмотрен^{147–161} достаточно представительный набор углеродных нанотрубок (диаметрами от 5 до 14 Å). Основное внимание исследователи уделяли оценкам энергии адсорбции атомарного (молекулярного) кислорода, а также возможным структурным искажениям стенок трубок, изменению электронных свойств УНТ и переносу заряда при адсорбции атомов (молекул) кислорода в зависимости от типа хиральности, диаметра УНТ, а также места адсорбции $O(O_2)$.

Основные результаты модельных расчетов^{147–161} сводятся к следующему. Процессы молекулярной адсорбции являются экзотермическими, адсорбированные молекулы кислорода имеют энергию связи ~ 0.5 эВ и располагаются на расстояниях ~ 2.95 Å от стенок НТ.¹⁴⁹ Энергия связи единичных атомов оказывается значительно выше: ~ 2.6 эВ, а равновесные расстояния $O—УНТ$ гораздо меньше — около 1.57 Å. Энергия связи $O(O_2)—УНТ$ с увеличением диаметра трубки уменьшается, т.е. устойчивость системы $O(O_2)/УНТ$ понижается. В системах $O(O_2)/УНТ$ происходит перенос заряда в направлении $УНТ \rightarrow O(O_2)$, величина переноса (от нескольких ближайших атомов углерода) составляет ~ 0.25 е на атом кислорода. Для сверхтонких УНТ (типа (3,3), (4,2) или (5,0) — трубок с диаметрами ~ 4 Å) установлена возможность как физической адсорбции, так и хемосорбции молекул кислорода, с образованием различных структур на поверхности УНТ.^{155, 159} Для всех полупроводниковых УНТ адсорбция кислорода ведет к заметному уменьшению ширины запрещенной щели.

Авторы работ^{162–168} провели исследования адсорбции кислорода и газовых смесей $O_2 + N_2$ на УНТ методом молекулярной динамики. Построены изотермы адсорбции и показано, в частности, что эти газы адсорбируются преимущественно на внешних стенках трубок, а в одинаковых условиях адсорбция кислорода протекает активнее, чем азота.

3. Системы щелочной металл/углеродная нанотрубка

Взаимодействие щелочных металлов с УНТ рассматривают в связи с решением проблем, которые связаны с поиском новых материалов, способных накапливать ионы лития (для литиевых батарей),¹⁶⁹ а также задач оптимизации свойств УНТ как перспективных материалов для водородной энергетики.

Основную эксплуатационную ценность материала — потенциального аккумулятора водорода — определяют два критических параметра: энергия связи молекулы H_2 с адсорбентом и количество сорбированного водорода.^{170–178} Желательно, чтобы последняя величина была как можно больше (так, создание «суперадсорбентов» водорода предполагает сорбцию > 10 мас.% H_2 (см.^{174, 176})), тогда как величина E_b должна обеспечивать хорошую начальную адсорбцию молекул и их достаточно легкую десорбцию при разрядке аккумулятора. Например, в «Водородной программе» Министерства энергетики США на 2010 г. был установлен следующий критерий для таких материалов: аккумулирующая способность должна превышать 6 мас.% H_2 , при этом энергия адсорбции водорода (при комнатной температуре) должна составлять от 0.20 до ≤ 0.70 эВ на молекулу H_2 .¹⁷⁶ Указанные параметры для некоторых систем на основе атомно-модифицированных углеродных наноструктур приведены в табл. 1.

Экспериментально измеренная в работах^{179–183} сорбционная емкость адсорбентов водорода — УНТ, модифицированных литием, — варьируется в очень широком диапа-

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные оценки количества адсорбированного водорода (c , мас.%) и энергии связи молекулы водорода с адсорбентом (E_b , эВ на молекулу H_2) для некоторых систем на основе углеродных нанотрубок и фуллеренов C_n .¹⁷⁷

Система	c	E_b	Система	c	E_b
«Чистая» УНТ ^a	~4.2	—	C_{720}	10	—
Li/УНТ	~20	—	Li@ C_n	13	0.08
K/УНТ ^a	~14	—	Na@ C_n	9.5	0.08
Ti/УНТ	7.7	0.18	Ca@ C_n	8.4	0.2–0.4

^a Эксперимент.

зоне — от 2.5 (см.¹⁷⁸) до 20 мас.%.¹⁸² В то же время авторы статьи¹⁷⁹ адсорбцию не зафиксировали.

В рамках теоретических расчетов оказывается возможным выполнить анализ^{82, 177, 181, 183–187} систем (H_2 –Li)/УНТ в зависимости от таких важных параметров, как тип позиции адсорбции лития на УНТ, водорода на Li/УНТ, степени покрытия трубок литием и количества адсорбированных молекул водорода на Li/УНТ. В качестве примера на рис. 4 приведены оптимизированные атомные конфигурации системы (H_2 –Li)/УНТ с возможными позициями адсорбции молекулы H_2 , а также равновесная структура системы с атомным соотношением (H_2)₃₂:Li₈:C₆₄, которое соответствует сорбции 6.72 мас.% водорода. Для этой системы энергия адсорбции молекул H_2 составляет ~0.17 эВ на молекулу H_2 , т.е. близка к оптимальной (см. выше). Сходные оценки максимальной сорбции водорода на Li/УНТ (~7.6 мас.% H_2) получены при молекулярно-динамическом моделировании этой системы в условиях атмосферного давления при 300 К.⁸² Сразу отметим, что сорбция водорода на связках модифицированных литием УНТ оказалась заметно меньше (~2.7 мас.% H_2),⁸² что близко к экспериментальным данным.¹⁷⁸

Показано,⁸² что с увеличением отношения Li:C энергия связи адсорбированных атомов лития с трубкой понижается, а расстояние Li–УНТ (l) увеличивается. Уменьшение E_b (увеличение расстояния Li–УНТ) с повышением концентрации адсорбированного лития можно объяснить уменьшением ионности связи Li–УНТ: в ряду LiC₆₄, LiC₈, LiC₄ эффективные заряды ионов лития (q_{Li}^{ef}) уменьшаются (табл. 2).⁸² Таким образом, несмотря на то что степень сорбции водорода повышается с ростом числа атомов лития на УНТ, повышение концентрации лития будет лимитировано прогрессирующим уменьшением E_b (Li–УНТ) с увеличением отношения Li:C. Отмечено, что введение примеси бора в стенку УНТ может стать благоприятным факто-

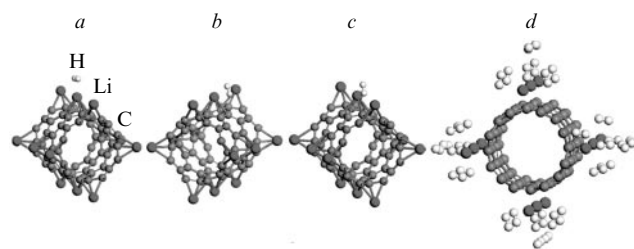


Рис. 4. Оптимизированные структуры систем (H_2 –Li)/УНТ для возможных позиций адсорбции молекулы H_2 (a–c) и системы (H_2 –Li)/УНТ (d) с атомным соотношением (H_2)₃₂:Li₈:C₆₄.¹⁷⁷

Таблица 2. Изменение параметров E_b , l и q_{Li}^{ef} в ряду соединений LiC₆₄, LiC₈, LiC₄.

Соединение	E_b , эВ на атом Li	l , Å	q_{Li}^{ef} , e
LiC ₆₄	2.11	1.526	0.57
LiC ₈	1.65	1.532	0.39
LiC ₄	1.60	1.552	0.27

ром для адсорбции лития на трубке, а примеси азота — наоборот.⁸³

Для родственной системы (H_2 –K)/УНТ моделирование с использованием метода Монте–Карло¹⁸⁸ показало, что степень сорбции водорода растет с увеличением диаметра УНТ и расстояния между отдельными трубками, а также в случае определенного^{188–191} расположения атомов калия на поверхности УНТ. Таким образом, варьируя эти параметры, можно контролировать аккумулирующую способность материала-адсорбента K/УНТ по отношению к водороду. В свою очередь, на адсорбцию калия на УНТ может заметно влиять механическая деформация трубки, в частности, ее сжатие/растяжение вдоль оси.¹⁹¹ Так, при растяжении (5,5)УНТ на 10% энергия адсорбции (E_{ad}) калия возрастает на ~0.87 эВ; эффект можно отнести за счет увеличения переноса заряда от атомов калия к атомам углерода трубки при ее растяжении.

Недавно начаты работы по изучению более сложных систем, образующихся при нанесении на УНТ нескольких разных щелочных металлов, например калия и цезия.¹⁹²

4. Системы щелочноземельный металл/углеродная нанотрубка

Щелочноземельные металлы привлекли внимание исследователей как элементы, способные формировать достаточно стабильные и равномерные атомные покрытия углеродных наноструктур.^{84, 193–197} Энергия связи атомов щелочноземельных металлов с УНТ и энергия когезии атомов этих металлов (в кристалле или кластере) близки (~1–2 эВ на атом). Таким образом, в отличие от переходных металлов, атомы которых при адсорбции на поверхности УНТ склонны к агрегированию с образованием кластеров (см. ниже), щелочноземельные металлы могут достаточно равномерно покрывать углеродные наноструктуры в виде отдельных атомов. Отмечена активность систем Ca/УНТ по отношению к водороду,^{84, 193–197} а также к малым молекулам органических веществ (типа диоксиана¹⁹⁸ или простых аминокислот).¹⁹⁹

Дополнительный интерес к системам Ca/УНТ стимулирован оценочными расчетами,¹⁹⁴ которые показали, что для фуллеренов C₆₀, покрытых моноатомным слоем кальция, степень адсорбции молекул H_2 гораздо выше, чем для «чистых» C₆₀. Это обусловлено поляризацией молекул водорода в электрическом поле ионов Ca²⁺. Так, экзофуллерен Ca₃₂@C₆₀ может присоединить до 92 молекул водорода (~2.7 молекулы H_2 на атом Ca), т.е. такой материал может аккумулировать до 8.4 мас.% водорода.¹⁹³ Механизм стабилизации экзофуллерена Ca₃₂@C₆₀ (и Sr₃₂@C₆₀) объясняется¹⁹³ специфическим типом связи адсорбированный атом–фуллерен, возникающей при переносе заряда с внешних s-орбиталей атомов щелочноземельного металла на π*-орбитали фуллерена и последующим обратным частичным переносом заряда на незанятые d-орбитали атомов

металла. При адсорбции бериллия и магния указанного стабилизирующего эффекта не будет.¹⁹³

В УНТ, модифицированных кальцием, устанавливается сильная связь Са—УНТ, в том числе за счет гибридизации 2р-орбиталей атома углерода и (s,d)-орбиталей атома кальция.¹⁹⁷ При сравнительно невысоких температурах ($300 \leq T \leq 900$ К) тип покрытия будет существенно зависеть от хиральности НТ: для УНТ типа «зигзаг» можно достичь достаточно высокого (~ 30 – 40%) равномерного покрытия поверхности трубки атомами кальция, тогда как для УНТ типа «кресло» отмечена склонность атомов кальция к кластеризации. Однако основной проблемой использования систем Са/УНТ для аккумуляции газов может стать не кластеризация кальция на поверхности трубки, а его высокая реакционная способность по отношению к молекулам газовой фазы, что может привести к распаду системы Са/УНТ, например в атмосфере водорода, на «чистые» нанотрубки и частицы гидридов кальция.¹⁹⁷

При адсорбции водорода на системах Са/УНТ⁸⁴ с каждым атомом кальция может взаимодействовать несколько (до шести) молекул H_2 , причем в связи H_2 —Са (с энергией ~ 0.2 эВ на молекулу H_2 , табл. 3) дает вклад гибридизация d-орбитали атома кальция и s-орбиталей атома водорода. Минимизировать негативную (для аккумуляции газов) тенденцию к кластеризации атомов кальция на поверхности УНТ можно,⁸⁴ если ввести в стенки трубки примеси (например, атомы бора или азота) либо сформировать структурные дефекты. Оценочные расчеты показали, что модифицированные кальцием нанотрубки с 6% примеси бора могут аккумулировать до 5 мас.% водорода.

Для родственной системы Mg/УНТ примесные атомы бора в составе УНТ также способствуют резкому (более чем на 1 эВ на атом Mg) росту энергии связи атома магния с УНТ, тогда как значение E_b атома магния с «чистой» УНТ крайне мало (~ 0.07 – 0.14 эВ на атом).²⁰¹ Причина этого заключается в том, что электронный дефицит, возникающий в УНТ в присутствии примесного атома бора, а также при наличии локальных структурных искажений стенок трубки,²⁰² способствует значительному возрастанию пере-

носа заряда от атома магния к нанотрубке, вследствие чего усиливается ионная связь Mg—УНТ. Данный результат следует учитывать при разработке новых композиционных материалов, например таких, как магниевые матрицы, армированные УНТ.^{203–206} Сведения об УНТ, модифицированных другими щелочноземельными металлами, пока отсутствуют.

5. Системы d-металл/углеродная нанотрубка

Одной из наиболее интенсивно изучаемых групп атомно-модифицированных наноструктур являются углеродные нанотрубки, покрытые d-металлами (М), что связано с многообразными возможностями их применения. Так, УНТ, модифицированные титаном, палладием или платиной, рассматривают как перспективные материалы для хранения водорода или создания газовых сенсоров.^{207–211} Покрытие УНТ атомами магнитных металлов (Cr, Mn, Fe) — интересный подход к созданию новых магнитных квазиодномерных материалов (магнитных нанопроводов) — функциональных элементов для различных электронных наноструктур, которые необходимы, в частности, для развития наноспинтроники.^{212–214} Нанотрубки, модифицированные благородными металлами (Ag, Au), привлекли внимание специалистов как электродные материалы и материалы для газовых сенсоров.^{215, 216} Кроме того, УНТ, покрытые различными металлами, представляют значительный интерес как катализаторы.^{33, 39, 217, 218}

Уже на ранних этапах исследования систем М/УНТ было обнаружено, что, в отличие, например, от упомянутых выше щелочноземельных металлов, склонных к адсорбции на поверхности трубок в виде отдельных атомов, атомы d-металлов, как правило, взаимодействуют друг с другом с образованием металлических кластеров. При этом наночастицы d-металла на поверхности трубки могут создавать достаточно равномерные покрытия²¹⁹ — своеобразные квазимонолитные металлические «оболочки» (так называемые нанопровода на трубках) — как в случае Ti или Ni, — либо формировать депозит в виде отдельных металлических наночастиц — как в случае Fe, Pd и особенно Au (рис. 5).

В общем случае модифицирование УНТ атомами d-металлов может привести к формированию различных гетерогенных структур М/УНТ (рис. 6).

Очевидно, что одним из основных факторов, определяющих тип рассматриваемых нами систем М/УНТ и M_n /УНТ, является характер взаимодействий металла с углеродной трубкой. Уже первые расчеты^{221–228} показали, что большинство d-металлов образуют достаточно сильные ковалентные связи с поверхностью трубки за счет гибридизации p_z -орбиталей атомов углерода с внешними валентными состояниями хемосорбированных атомов металла. Этот эффект иллюстрируют карты зарядовой плотности, например, для системы Fe/УНТ (рис. 7).²²⁵ Кроме того, в системах М/УНТ, как правило, происходит частичный перенос заряда от атомов металла к трубке,⁴⁰ обеспечивающий ионную компоненту связи М—УНТ.

Систематические расчеты²²⁶ (с использованием модели периодической ячейки) систем М/(8,0)УНТ для серии единичных атомов $M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Pt, Au}$, располагающихся в характерных позициях адсорбции (рис. 8), позволили определить энергии связи атомов М с УНТ как

$$E_b = E_{\text{tot}}((8,0)\text{УНТ}) + E_{\text{tot}}(M) - E_{\text{tot}}(M/(8,0)\text{УНТ}),$$

Таблица 3. Энергии связи изолированного атома (E_b^{Ca} , эВ на атом) и H_2 (эВ на молекулу) на различных поверхностях (7,7)УНТ.⁸⁴

УНТ	E_b^{Ca}	Число адсорбированных молекул H_2					
		1	2	3	4	5	6
I	0.88	0.21	0.21	0.21	0.21	0.19	0.17
II	0.61	0.23	0.22	0.21	0.21	0.19	
III	1.82	0.20	0.21	0.20	0.19	0.18	
IV	2.15	0.16	0.17	0.16	0.14	0.13	
V	3.30	0.16	0.16	0.14	0.13	0.12	
VI	2.20	0.20	0.19	0.17	0.16	0.15	

Примечание. Приняты следующие обозначения: I — идеальная нанотрубка (7,7)УНТ; II, III — (7,7)УНТ с примесями замещения атома углерода атомами азота и бора соответственно; IV–VI — (7,7)УНТ с дефектами стенок типа Стоуна–Уэльса, с С-вакансиями, с дивакансиями C_2 соответственно. Дефекты типа Стоуна–Уэльса возникают в графеновой сетке при повороте на угол $\pi/2$ одной связи углерод–углерод, при этом четыре соседних шестичленных цикла трансформируются в пяти–семичленные циклы ($4C_6 \rightarrow 2C_5 + 2C_7$).²⁰⁰

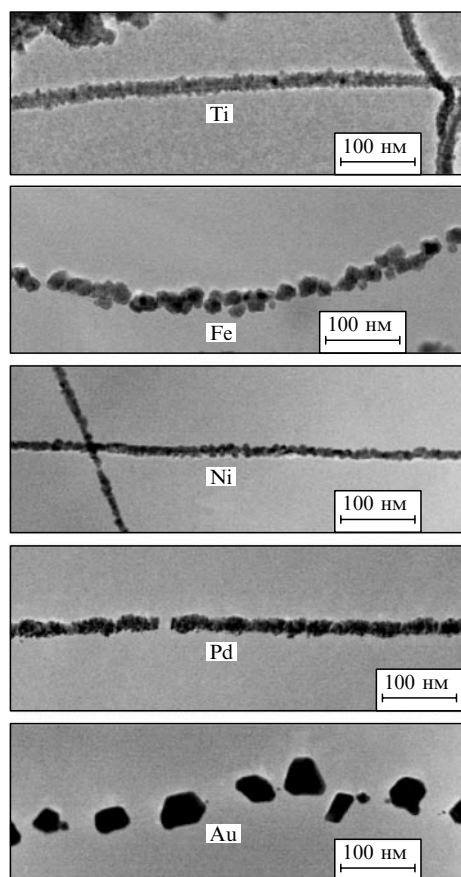


Рис. 5. Микрофотографии углеродных нанотрубок, покрытых наночастицами разных металлов.²¹⁹

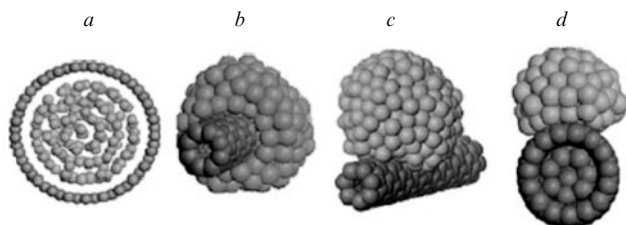


Рис. 6. Возможные типы гетерогенных структур М–УНТ.²²⁰
a — атомы металла находятся внутри трубки; *b* — атомы металла равномерно покрывают внешнюю поверхность трубки; *c* — атомы металла образуют на поверхности трубки отдельные кластеры, *d* — комбинированный случай.

где $E_{\text{tot}}(\text{M}/(8,0)\text{УНТ})$, $E_{\text{tot}}((8,0)\text{УНТ})$ и $E_{\text{tot}}(\text{M})$ — полные энергии системы М/(8,0)УНТ, «чистой» нанотрубки и изолированного атома М соответственно. При таком определении $E_b > 0$ соответствует устойчивому состоянию системы. Кроме того, оценивались равновесные расстояния М–УНТ и магнитные моменты атомов М (табл. 4). Видно, что для большинства атомов значения E_b достаточно велики: $E_b \geq 2$ эВ на атом. Для элементов, образующих квазимонолитные покрытия на УНТ (например, Ti), энергия связи (~ 2.9 эВ на атом) существенно выше, чем, например, для золота ($E_b \approx 0.6$ эВ на атом), которое осаждается на поверхности трубки в виде изолированных наночастиц Au_n . Еще один важный результат²²⁶ касается намагниченности хемо-

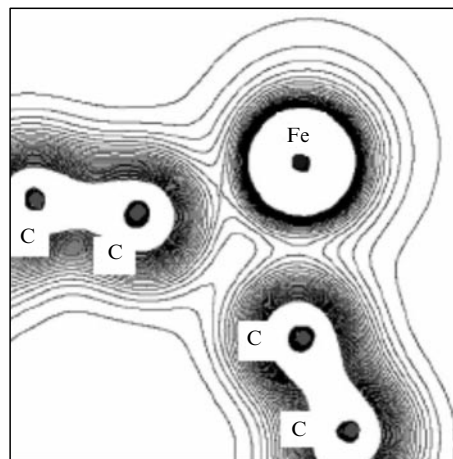


Рис. 7. Карта зарядовой плотности для системы Fe/УНТ, иллюстрирующая образование ковалентных связей атома железа со стенкой углеродной нанотрубки.²²⁵

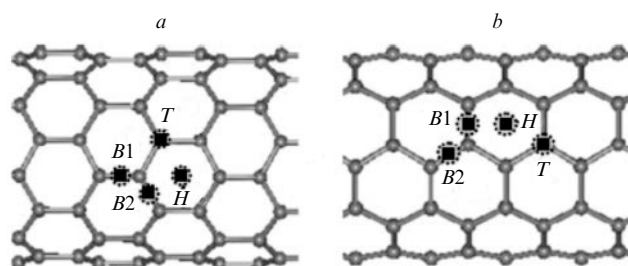


Рис. 8. Основные позиции адсорбции атомов на углеродных нанотрубках типа «зигзаг» (*a*) и «кресло» (*b*).
 Позиции: *T* — над атомом углерода; *B1*, *B2* — над центрами неэквивалентных связей углерод–углерод; *H* — над центром шестичленных циклов C_6 .

сорбированных атомов М на поверхности УНТ. Отмечено, что магнитные моменты этих атомов на УНТ отличаются от таковых на других углеродных материалах (например, графите). Это объяснено кривизной стенок трубки. Для большинства атомов М наиболее энергетически выгодным оказывается положение в позиции *H* — над центрами шестичленных циклов C_6 (см. рис. 8), допускающее образование максимального числа (6) связей М–С.

Кроме упомянутых взаимодействий М–УНТ, для описания свойств систем М/УНТ важен такой параметр, как энергия когезии (E_{coh}) металлов, которая характеризует энергетический эффект «сборки» кристалла из изолированных атомов. Величина E_{coh} соотносится с энергией межатомных взаимодействий в кристаллах. В рамках вычислительных подходов E_{coh} обычно оценивают как

$$E_{\text{coh}}(\text{M}) = E_{\text{tot}}(\text{M}) - E_{\text{tot}}(\text{M}_{\text{at}}),$$

где $E_{\text{tot}}(\text{M})$ — полная энергия конденсированной формы металла, $E_{\text{tot}}(\text{M}_{\text{at}})$ — полная энергия свободных (изолированных) атомов металла.

С учетом сказанного склонность атомов металлов к агрегированию на поверхности УНТ в «собственные» металлические кластеры объясняют тем, что типичное значение энергии когезии d-металлов (~ 10 эВ на атом) значительно выше среднего значения энергии связи этих атомов с НТ

Таблица 4. Расстояния между атомом металла и нанотрубкой (l), энергия связи между атомом металла и нанотрубкой (E_b , эВ на атом, для спин-ограниченных расчетов) и магнитные моменты атомов металла (μ) для систем М/УНТ (изолированный атом металла на поверхности углеродной нанотрубки).²²⁶

Атом	П ^a	l , Å	E_b	μ , μ_B	Атом	П ^a	l , Å	E_b	μ , μ_B
Ti	H	2.2	2.9	2.21	Nb	H	2.2	3.9	2.86
V	H	2.2	3.2	3.67	Mo	H	2.2	4.6	4
Cr	H	2.3	3.66	5.17	Pd	B1	2.1	1.7	0
Mn	H	2.4	3.4	5.49	Ag	B1	2.5	0.3	0.6
Fe	H	2.3	3.1	2.27	Ta	H	2.2	2.9	3.01
Co	H	2.0	2.8	1.05	W	H–B1	2.1	3.4	2.01
Ni	B1	1.9	2.4	0.04	Pt	H	2.1	2.7	0
Cu	B1	2.1	0.8	0.53	Au	H	2.2	0.6	1.02

^a Тип наиболее энергетически выгодной позиции (П) — см. рис. 8.

($\sim 1-2$ эВ на атом).^{229, 230} Численные оценки энергий связи атомов металла между собой (E_b^{M-M}) и связи атом металла – трубка ($E_b^{M-УНТ}$), проведенные для димеров M_2 ($M = Fe, Co, Ni$) на (4,4)УНТ, показали:²²⁷ значения E_b^{M-M} ($\sim 1.56, 1.93$ и 1.53 эВ для Fe, Co и Ni соответственно) больше, чем $E_b^{M-УНТ}$ (~ 0.8 эВ), что объясняет эффект кластеризации атомов М на поверхности трубки. Это подтверждают и расчеты серии моноатомных цепей $\dots - M - M - M - \dots$ на УНТ,²²⁸ особенно заметно ослабление связей М–УНТ при формировании прямых связей М–М для ванадия и кобальта (рис. 9).

Основными характеристиками УНТ, ответственными за регулирование их взаимодействий с металлами, являются хиральность и диаметр (кривизна стенок) трубок.^{231, 232} Естественно, что свои особенности проявляются при взаимодействии атомов d-металлов с многослойными трубками, с различными нанотубулярными ассоциатами — жгутами, пленками (нанобумагой), кристаллами и др., а также с концевыми структурами нанотрубок, которые могут быть открытыми или замкнутыми.¹⁻⁸ В последнем случае следует также учитывать тип «шапочек» — фуллереноподобные, конусообразные и т.д. Разумеется, регулировать химическую активность НТ по отношению к металлам (как и к другим элементам, модифицирующим трубки) можно путем введения в стенки НТ различных дефектов.

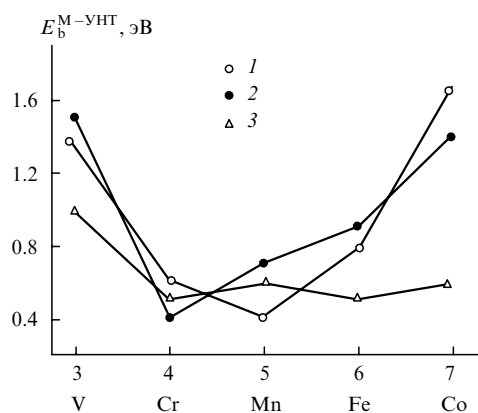


Рис. 9. Энергии связи М–УНТ для модельных расчетов.²²⁸ 1 — один атом М на ячейку, 2 — два атома М на ячейку, 3 — атомы М образуют на поверхности трубки моноатомную цепь $\dots - M - M - M - \dots$.

Ниже мы рассмотрим результаты компьютерного моделирования отдельных систем М/УНТ, привлечших в последние годы повышенное внимание исследователей.

Система Ti/УНТ. Подробное обсуждение свойств этой системы^{85–88, 208, 233–236} инициировала работа⁸⁷, в которой было показано, что один атом Ti на поверхности УНТ способен присоединять до четырех молекул H_2 . Механизм хемосорбции водорода на Ti/УНТ — смешанный: первая молекула адсорбируется на атоме титана диссоциативно, три последующие — в молекулярной форме. При высокой степени покрытия УНТ атомами титана системы Ti/УНТ могут связывать до 8 мас.% водорода (рис. 10). Несмотря на такой оптимистический прогноз, проблемой остается создание трубок, равномерно покрытых атомами титана, кластеризация которых значительно снижает водородную емкость предлагаемых Ti/УНТ-материалов.⁸⁷ Это наглядно продемонстрировано в недавних расчетах²³⁵ родственной системы Sc/УНТ. Здесь же отметим, что дальнейшему снижению водородной емкости предложенных⁸⁷ модельных материалов — УНТ, модифицированных атомами d-металлов, — может способствовать агрегация металлических кластеров на поверхности трубок в более крупные частицы в процессе гидрирования.²³⁶ Этот механизм иллюстрирует рис. 11.

Для системы Ti/УНТ изучены²³³ возможность одновременной адсорбции водорода на атомах титана, расположенных на внешней и внутренней сторонах УНТ, электронные свойства нанокабелей — полупроводниковых нанотрубок,

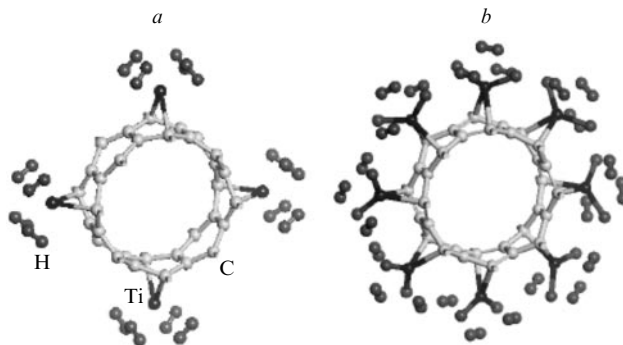


Рис. 10. Структурные модели адсорбции водорода на УНТ, модифицированных титаном.⁸⁷ Системы (H–Ti)/УНТ с формальной стехиометрией H_8TiC_8 (5.3 мас.% водорода) (a) и H_8TiC_4 (7.7 мас.% водорода) (b).

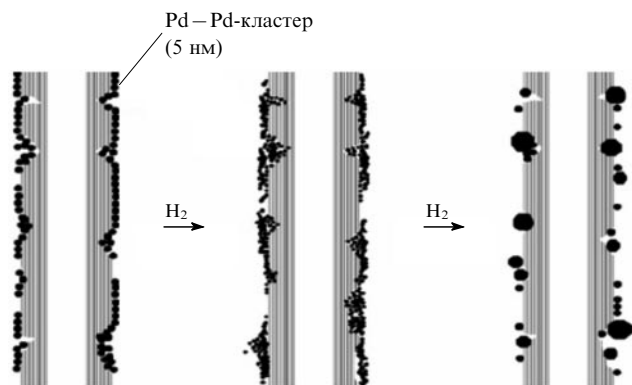


Рис. 11. Схема агрегации кластеров металла на поверхности нанотрубки в более крупные частицы в процессе гидрирования.²³⁶

покрытых проводящим слоем атомов титана,⁸⁶ — а также магнитные характеристики систем Ti/УНТ, которые, согласно данным работы⁸⁷, будут ферромагнитными нанопроводами. Показано,⁸⁶ что магнитные свойства этих проводов изменяются при их механической деформации: так, аксиальное (вдоль оси трубки) растяжение способствует росту магнитного момента титана. Вместе с тем под действием внешнего электрического поля магнитные моменты титана в системе Ti/УНТ подавляются.²³⁴ Наконец, проведены расчеты взаимодействия молекул CO с Ti/УНТ и обсуждена возможность использования данного материала в качестве сенсора угарного газа.²⁰⁸

Системы Pd(Pt)/УНТ. Системы Pd/УНТ^{237–240} и Pt/УНТ^{220, 237, 240, 241} стали предметом теоретического анализа как потенциальные материалы для газовых сенсоров и накопителей водорода. Согласно экспериментам, многослойные УНТ, покрытые палладием, имеют водородную емкость (при давлении 1.67 МПа и 298 К) ~ 2.9 мас.%.²⁴² Углеродные трубки, функционализированные платиной, предложены в качестве материалов для сенсоров таких газов, как NH_3 или NO_2 .

Расчеты^{237–240} модифицированных палладием нанотроек показали, что единственный атом палладия на трубке может хемосорбировать две молекулы H_2 ,²³⁷ тогда как два соседних атома Pd могут связывать до пяти молекул водорода со средней энергией $E_b \approx 0.44$ эВ.²⁴⁰ При высокой степени покрытия трубки атомами палладия теоретическая водородная емкость такой системы может достигать ~ 2.9 мас.%, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Хемосорбция H_2 на Pd/УНТ будет проходить^{237, 238, 240} в основном по диссоциативному типу. Связи C—Pd— H_2 (ковалентно-ионного типа; в эффектах межатомной гибридизации C—Pd участвуют $2p_z$ -орбитали атома углерода и $5s$ -, $5p_z$ - и $4d_{z^2}$ -орбитали атома палладия) оказываются существенно слабее, чем связи C—Pd—H.²⁴⁰ Интересно, что для системы Pd/УНТ энергия адсорбции водорода непосредственно на углеродную трубку (с образованием связи C—H) вблизи атома палладия заметно возрастает по сравнению с соответствующим значением E_b для «чистой» трубки.²³⁹

При моделировании адсорбции водорода на Pt/УНТ найдено,²³⁷ что данный процесс также будет протекать диссоциативно, при этом связи Pt—УНТ заметно ослабевают, однако связи H—Pt оказываются сильнее, чем H—Pd.

Адсорбция молекул NH_3 или NO_2 на Pt/УНТ²⁴¹ также сопровождается ослаблением связей Pt—УНТ, а адсорбирующиеся молекулы над поверхностью Pt/УНТ ориенти-

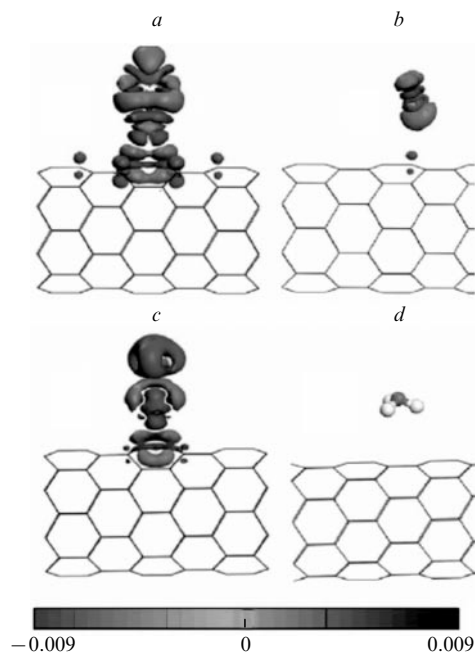


Рис. 12. Карты дифференциальной электронной плотности, иллюстрирующие перестройку зарядовых состояний систем $(\text{NO}_2\text{—Pt})/\text{УНТ}$ (a) и $(\text{NH}_3\text{—Pt})/\text{УНТ}$ (c), а также адсорбцию молекул NO_2 (b) и NH_3 (d) на «чистой» углеродной нанотрубке.²⁴¹

руются таким образом, что основные взаимодействия молекулы и Pt/УНТ осуществляются за счет связей Pt—N. Очень интересны изменения зарядовых состояний и электронной структуры Pt/УНТ при взаимодействии с рассматриваемыми молекулами NH_3 или NO_2 , которые можно проследить на картах дифференциальной электронной плотности (рис. 12) для систем $(\text{NO}_2\text{—Pt})/\text{УНТ}$ и $(\text{NH}_3\text{—Pt})/\text{УНТ}$ и сравнить с соответствующими картами, моделирующими адсорбцию молекул NO_2 и NH_3 на «чистой» углеродной нанотрубке. Видно, что в системе $(\text{NO}_2\text{—Pt})/\text{УНТ}$ происходит частичный перенос заряда в направлении Pt/УНТ $\rightarrow \text{NO}_2$; для системы $(\text{NH}_3\text{—Pt})/\text{УНТ}$ перенос заряда происходит в направлении $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Pt}/\text{УНТ}$. В общем случае перенос заряда сопровождается изменениями электронного спектра системы.²⁴¹ Указанные особенности могут быть полезны для разработки на основе Pt/УНТ материалов для газовых сенсоров.

Система Au/УНТ. Золото — хороший проводник, поэтому рассматривается как оптимальный материал для изготовления контактов между элементами электронных устройств, в том числе с участием нанотрубок. Хорошая биосовместимость золота позволяет предложить покрытые золотом нанотрубки в качестве биосенсоров.²⁴³ В последние годы выполнена серия работ (см.^{216, 244–251}), посвященных изучению природы взаимодействия единичных атомов золота и их кластеров с поверхностью УНТ, а также описанию свойств частиц золота в качестве наноконтактов между трубками. Для иллюстрации этих подходов на рис. 13 в качестве примера приведены атомные модели, используемые при описании кластеров золота как «соединительных элементов» между углеродными нанотрубками: кластер золота Au_{14} , расположенный между параллельными УНТ и между концами замкнутых УНТ.²⁴⁴ Расчеты показали, что электронный транспорт между трубками через такие соединения

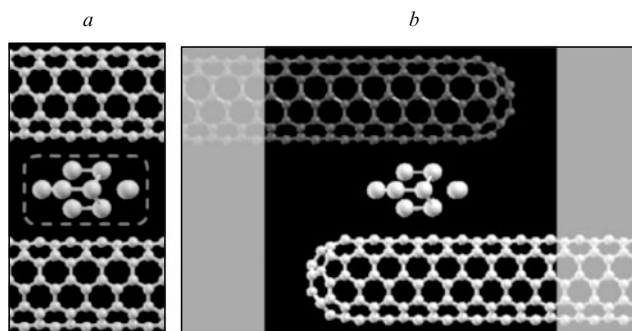


Рис. 13. Примеры атомных моделей, используемых при описании кластеров золота как «соединительных элементов» между углеродными нанотрубками.²⁴⁴

Показан кластер золота Au_{14} между параллельными УНТ (a) и между концами замкнутых УНТ (b).

осуществляется за счет резонансного туннелирования и зависит от ориентации резонансных электронных состояний кластеров золота по отношению к электронным состояниям нанотрубок.²⁴⁴ Модельные расчеты также показали, что малые кластеры золота, расположенные между УНТ, могут спонтанно трансформироваться в моноатомные цепи $\dots - Au - Au - Au - \dots$.²⁴⁶

Формирование кластеров золота на нанотрубках объясняют²¹⁶ очень слабой энергией взаимодействия атома Au с УНТ, поэтому атомы этого металла могут легко мигрировать по поверхности нанотрубки. При наличии дефектов (вакансий или дивакансий) возможно повышение энергии связи атома Au, который, «притягивая» другие атомы золота, становится центром роста кластеров. Следовательно, характер покрытия УНТ наночастицами золота можно контролировать, создавая соответствующую конфигурацию дефектов в стенках трубок.²⁴⁷ Аналогичную роль могут играть примеси замещения, например атомы бора или азота.²⁴⁸ Однако механизм этого эффекта для данных примесей оказывается принципиально иным. Так, если примесные атомы бора способствуют началу формирования кластеров золота за счет образования сильных связей B—Au, то в случае атомов азота меняется электронная конфигурация на ближайших атомах углерода, что обуславливает усиление связей последних с атомами золота.

6. Системы галоген/углеродная нанотрубка

Галогены (F, Cl, Br) активно взаимодействуют с углеродными нанотрубками, что приводит к существенным изменениям свойств последних.

Так, при фторировании УНТ происходит разрыв ряда π -связей углерод–углерод в стенках трубки и формирование прочных связей C—F. Такие связи могут образовывать до 50% атомов углерода в стенках нанотрубок. При этом формальная стехиометрия систем F/УНТ может достигать FC_2 . Фторирование УНТ рассматривают как один из наиболее эффективных методов изменения их физических и химических свойств, таких как поверхностная полярность, проводимость, способность к поглощению, адсорбционная емкость и т.д. (см. обзоры^{41,42}). Фторированные УНТ могут найти применение в качестве армирующих добавок в композитах, нанопроводов и транзисторов в электронных устройствах, катодов литиевых батарей, компонентов твердых смазок, а также при изготовлении биосовместимых материалов для медицины (см.⁴³).

Хлор и бром рассматриваются как полезные реагенты при обработке различных продуктов синтеза УНТ и в процедурах их очистки.^{44–49}

Рассмотрим основные результаты исследований упомянутых систем на примере наиболее изученной системы F/УНТ. Начиная с первых работ по синтезу фторированных УНТ,^{50,52} структуру и свойства этих материалов изучали^{41,42,52–67} с привлечением таких экспериментальных методов, как просвечивающая электронная микроскопия (TEM),^{53,53} рентгеновская эмиссионная (XES),⁵⁴ адсорбционная (XAS),^{55,56,60} рентгеновская фотоэлектронная (XPS) спектроскопия,^{52,53,55,56,60} спектроскопия тонкой структуры полосы поглощения (X-Ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy, XANES),⁵⁹ электронная Оже-спектроскопия,⁵⁸ ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния,⁵⁷ а также ряда других.⁴² Интересная серия экспериментальных работ выполнена по изучению механизма хемосорбции фтора на УНТ.^{61–63} Согласно их результатам,

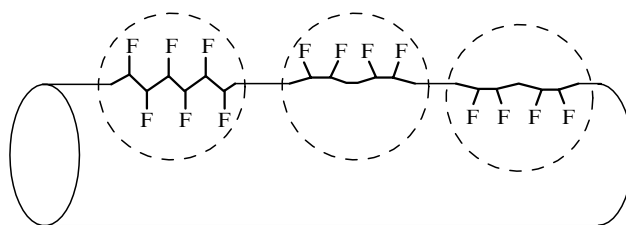


Рис. 14. Возможные схемы модифицирования фтором углеродных нанотрубок.⁶³

фторирование трубок может одновременно осуществляться по нескольким схемам с образованием *экзо*-, *эндо*- и «смешанных» форм модифицирования (рис. 14).

Значительное внимание уделено теоретическому описанию процесса фторирования УНТ и возможных структуры и свойств F/УНТ.^{64–67,252–261} Так, в ранних работах (до 2002 г., см. обзоры^{35,64}) основное внимание обращали на характер связывания атомов фтора с трубкой и поиск наиболее энергетически устойчивых мотивов, образуемых при регулярной хемосорбции фтора. Примеры рассмотренных структур⁶⁴ представлены на рис. 15. В зависимости от расположения атомов фтора будет меняться тип проводимости (от металлического до полупроводникового^{253–255}) и стабильность систем F/УНТ. К наиболее устойчивым относят системы F/УНТ, в которых атомы фтора располагаются либо вдоль оси трубки, либо образуют спиральные структуры (см. схемы a и d на рис. 15). Хиральность нанотрубок и диаметр УНТ — также важные параметры, влияющие на тип их модифицирования фтором,²⁵⁶ в частности, за счет стерических эффектов и изменения взаимного отталкивания адсорбированных атомов фтора.²⁵⁴ Рассмотрена возможность адсорбции фтора на открытых концах УНТ.^{256,257}

Вследствие адсорбции фтора возможны изменение типа гибридизации атомов углерода от sp^2 - до sp^3 -подобного и существенная деформация цилиндрической структуры УНТ. На рис. 16 представлены результаты моделирования УНТ при различных нерегулярных типах покрытия фтором углеродных нанотрубок.²⁵⁷ При регулярной хемосорбции фтора углеродные цилиндры могут принимать различные призматические формы.²⁵⁹ Более подробно механизмы адсорбции фтора на углеродных нанотрубках (в том числе с дефектами стенок), изменения электронных свойств систем F/УНТ, а

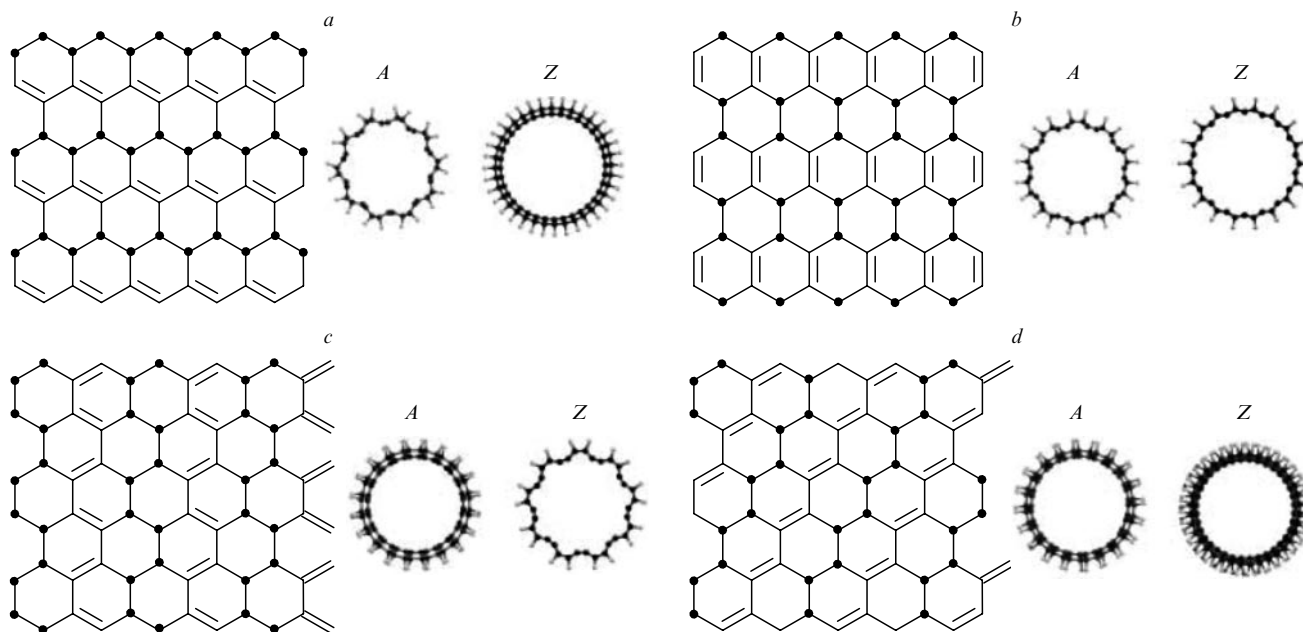


Рис. 15. Схемы возможных расположений атомов фтора (черные кружки) на поверхности УНТ и соответствующие срезы оптимизированных структур F/УНТ для нанотрубок типа «кресло» (A) и «зигзаг» (Z).⁶⁴

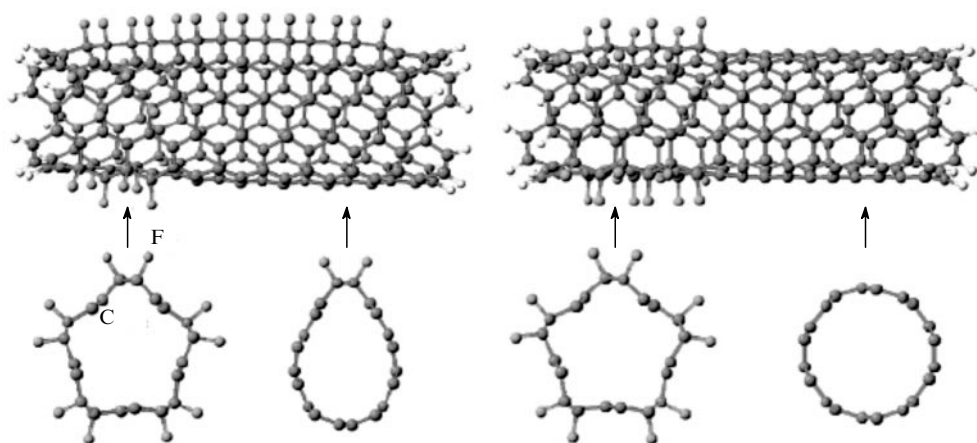


Рис. 16. Примеры, иллюстрирующие влияние нерегулярной хемосорбции фтора на локальную структуру углеродных нанотрубок.²⁵⁷

также агрегирование последних в «пучки» проанализированы в работах ^{256, 260, 261}.

В заключение отметим, что наряду с «простым» фторированием УНТ (например, при экспозиции трубок в среде фтора либо смеси F_2 с инертными газами) в последнее время внимание обращают на формирование на поверхности трубок более сложных структур (оксифторидных, фтор-гидридных). Свойства и перспективы применений таких материалов обсуждены в обзоре ⁴¹.

7. Системы инертный газ/углеродная нанотрубка

Сравнительно недавно начаты систематические экспериментальные и теоретические исследования адсорбции инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) на углеродные трубки.^{75–81, 122, 262–273} Данные системы привлекли особое внимание как идеальный случай физической адсорбции атомов на

УНТ, поскольку природа инертных газов исключает возможность химических и(или) полярных взаимодействий газ – поверхность (внутренняя полость) трубки.

При теоретическом описании систем He(Ne, Ar, Kr, Xe)/УНТ одним из основных является метод молекулярной динамики, с помощью которого моделируют изотермы адсорбции, теплоту адсорбции, коэффициенты самодиффузии, энергии активации и структурные особенности адсорбированных систем, в том числе в зависимости от температуры и давления.

В качестве примера на рис. 17 приведены теоретические изотермы адсорбции неона на изолированной УНТ. Эти изотермы построены²⁷⁰ при расчетах гравиметрической емкости по формуле

$$C_g = \frac{N_{Ne}m_{Ne}}{N_{Ne}m_{Ne} + N_Cm_C},$$

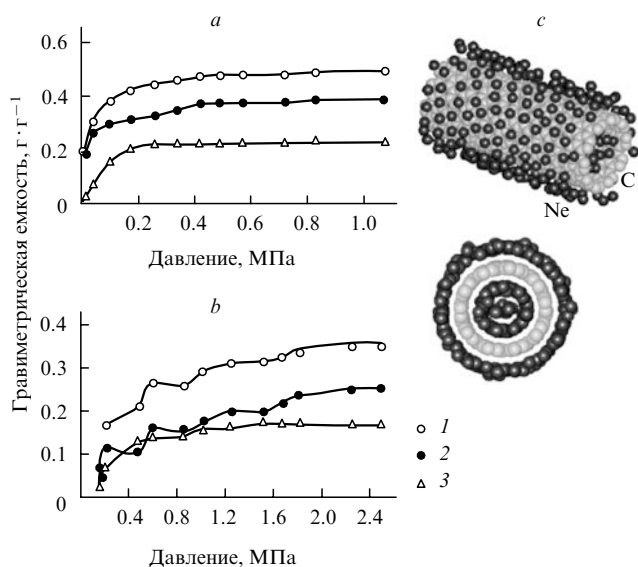


Рис. 17. Теоретические изотермы адсорбции неона на изолированной УНТ при 50 (а) и 90 К (b).²⁷⁰ 1 — общая адсорбция; 2, 3 — адсорбция на внешней стенке трубки и в ее полости соответственно; c — вид сбоку и срез атомной структуры (10,10)УНТ с адсорбированными (на внешней стенке и во внутренней полости трубки) атомами неона при 50 К.

где N_{Ne} — число адсорбированных атомов неона, N_{C} — число атомов углерода в УНТ, m_{Ne} и m_{C} — соответствующие молярные массы при 50, 70 и 90 К и переменном давлении (числе атомов неона). Видно, что C_{g} растет с увеличением давления, но уменьшается с повышением температуры (энергия адсорбции уменьшается от 0.17 до 0.09 эВ на атом при изменении температуры от 50 до 90 К (см.²⁷⁰)), т.е. адсорбция неона будет наиболее эффективно протекать при низких температурах и повышенном давлении.

Для анализа структурных характеристик систем He(Ne, Ar, Kr, Xe)/УНТ часто используют функцию радиального распределения (ФРР), которая, например, для системы Ne/УНТ определяется как вероятность нахождения атома Ne на расстоянии r от поверхности трубки относительно вероятности случайного распределения атомов при той же плотности распределения атомов неона. Острый пик на ФРР при $r \approx 3 \text{ \AA}$ (т.е. на минимальном расстоянии атома неона от поверхности УНТ, рис. 18) свидетельствует об «идеальном» типе физической адсорбции атомов неона. С повышением температуры степень адсорбции уменьшается. Сходные зависимости получены при исследовании адсорбции на УНТ других инертных газов.^{264–266}

Недавно описаны более сложные процессы адсорбции смесей двух (He + Ne,²⁷¹ Ar + Kr или Ar + Xe (см.²⁷²)) и трех (Ar + Kr + Xe (см.²⁷³)) инертных газов на пучках УНТ. Как и в случае одного инертного газа, для газовых смесей характерно общее уменьшение величины C_{g} с повышением температуры. Однако при этом наблюдается выраженный селективный тип адсорбции, когда атомы более тяжелого инертного газа адсорбируются на УНТ гораздо лучше, чем атомы более легкого газа. Это объяснено²⁷² усилением ван-дер-ваальсовых взаимодействий между атомами инертного газа и трубкой в ряду

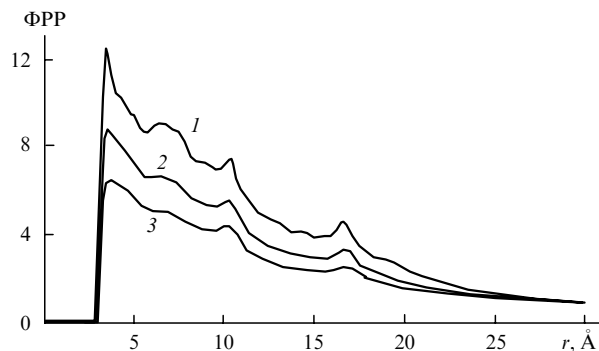
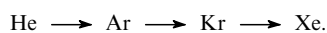


Рис. 18. Функции радиального распределения атомов неона для системы Ne/УНТ при 50 (1), 70 (2), 90 К (3).²⁷⁰

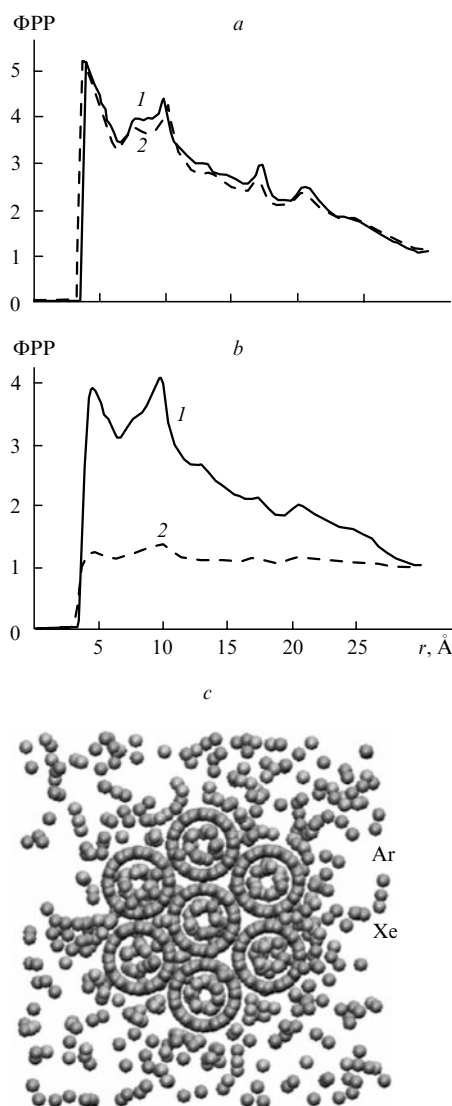


Рис. 19. Функции радиального распределения атомов Хе (1) и Аг (2) при адсорбции смеси инертных газов Хе + Аг на связке (10,10)УНТ при 75 (а), 300 К (b) и распределение атомов в системе (Хе + Аг)/связка (10,10)УНТ при 300 К (c).²⁷²

Селективность адсорбции резко возрастает с повышением температуры (рис. 19). С учетом этого предполагается, что на основе УНТ можно создать новые материалы для разделения и(или) хранения инертных газов.

III. Моделирование свойств атомно-модифицированных неуглеродных нанотрубок

Проводятся крупномасштабные работы по синтезу и исследованию нанотрубулярных форм не только углерода, но и других неорганических веществ. Наиболее известны нанотрубки на основе слоистых соединений: нитрида, карбидов и карбонитридов бора, дихалькогенидов и оксидов d-металлов. Предсказаны и синтезированы нанотрубки ряда металлов, бора, кремния, получен большой набор трубулярных форм полупроводниковых материалов.^{4, 6, 24, 25, 274–281}

Материалы на основе неуглеродных нанотрубок отличаются разнообразием нестандартных функциональных характеристик, что позволяет значительно расширить потенциальные области их применения и предложить ряд новых технических решений. Например, нанотрубки нитрида бора (BN) могут использоваться при изготовлении нанодиодов, световодов, транзисторов, электромеханических преобразователей, сенсоров.^{276, 277} Трубки дихалькогенидов металлов перспективны для применения в микроскопии в качестве компонентов ультратвердых нанокомпозитов, наносмазкок;²⁸⁰ трубки оксидов металлов представляют особый интерес как биоматериалы,²⁸¹ материалы для газовых сенсоров и катализаторов.⁶

Также предпринимаются попытки направленного регулирования свойств неуглеродных нанотрубок с помощью функционализации. Важное место в таких исследованиях занимают методы компьютерного моделирования.

В данном разделе обсудим результаты моделирования ряда свойств атомно-модифицированных неорганических нанотрубок на примере нанотрубок нитрида, карбидов

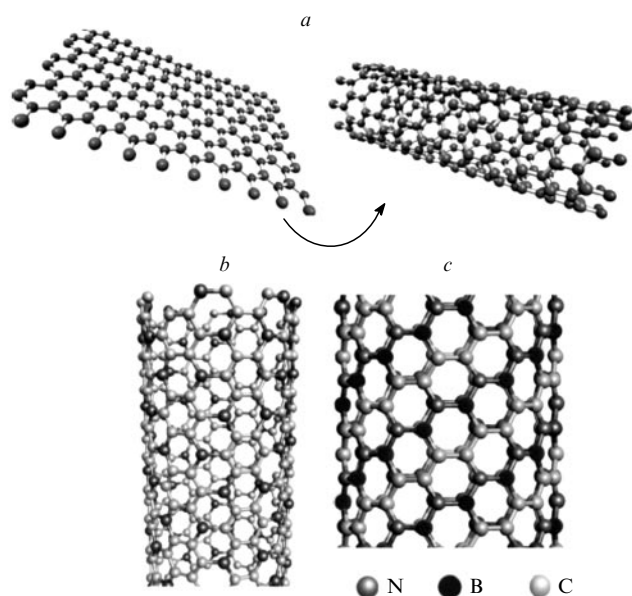


Рис. 20. Атомные модели процедуры «свертки» плоской атомной сетки гексагонального нитрида бора (так называемого белого графена) в BN-трубку (a) и фрагменты нанотрубок карбида BC₃ (b) и карбонитрида BC₂N (c).²⁷⁵

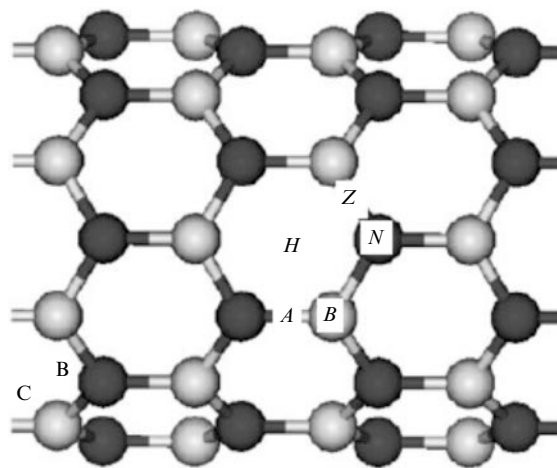


Рис. 21. Пять основных возможных позиций адсорбции на поверхности BN-трубки типа «зигзаг»: над атомами азота (N), бора (B), над центрами неэквивалентных связей B–N (A и Z) и над центром шестичленных циклов B₃N₃ (H).

(BC_x) и карбонитридов (B_xC_yN_z) бора (рис. 20). Отметим следующее:

- данные объекты изучены пока в значительно меньшей степени, чем атомно-модифицированные УНТ;
- у гетероатомных нанотрубок гораздо больше возможных центров адсорбции, чем у УНТ (например, у BN-трубки типа «зигзаг» таких центров пять (рис. 21), и их число возрастает с усложнением химического состава стенки трубки);
- отличительной особенностью всех BN-, BC_x- и B_xC_yN_z-трубок является их полупроводниковый характер независимо от состава, хиральности и диаметра, что в сочетании с высокой химической инертностью и повышенными термомеханическими характеристиками существенно расширяет потенциальные области их применения.^{274–277}

Для описания взаимодействия BN-, BC_x- и B_xC_yN_z-трубок с атомарным и молекулярным водородом привлекали методы квантовой химии и молекулярной динамики.^{282–292} Использовали как «чистые» НТ (при этом физическая сорбция водорода сравнима с таковой для УНТ), так и активированные атомами лития²⁹⁰ или титана.^{291, 292} В последнем случае оценки показали, что системы Ti/BC₄N-НТ могут связывать²⁹¹ до 5.6 мас.% водорода. Проведено моделирование нанотрубок нитрида бора, модифицированных атомами углерода,²⁹³ кислорода,^{294, 295} серы,²⁹⁶ лития, кремния, олова,²⁹⁷ фтора,^{298–300} атомами ряда металлов.³⁰¹

Рассмотрим более подробно полученные результаты, сосредоточившись на моделировании магнитных свойств атомно-модифицированных нанотрубулярных систем. В последние годы это направление получило значительное развитие в связи с поиском новых наноматериалов для спинтроники, например для создания ячеек магниторезистивной памяти (спиновая память), спиновых светодиодов, спиновых полевых транзисторов, спиновых клапанов, гальванических изоляторов, сенсоров магнитного поля, элементов квантового компьютера и т.д.^{302–317}

Известно, что принципы действия таких устройств основаны на особенностях спин-зависимых явлений, таких как спиновый транспорт, оптическая ориентация спинов, процессы спиновой релаксации, спиновая инжекция и т.д. Естественно, что соответствующие материалы должны обладать высокой концентрацией спин-поляризованных электронов, что позволяет одновременно и контролируемо воздейство-

вать как на зарядовые, так и на спиновые состояния их электронных подсистем.

Одним из перспективных способов поиска таких материалов является дизайн магнитного состояния немагнитных веществ. В качестве последних предложено использовать, в частности, полупроводниковые нанотрубки BN, BC_x или $B_xC_yN_z$.

В рамках работ по переводу немагнитных трубок в магнитное состояние развивается несколько направлений. Наиболее очевидный способ — функционализация НТ атомами магнитных d-металлов, которые можно ввести во внутреннюю полость трубки или между соседними трубками в их связках, а также путем легирования — замещения магнитными металлами атомов стенки трубки, — либо адсорбции магнитных металлов на внешней поверхности НТ. Результаты, полученные в рамках последнего направления, мы обсудим ниже.

Кроме того оказалось, что изменять магнитное состояние немагнитных нанотрубок можно при их функционализации атомами немагнитных s- и p-элементов или при создании определенных типов структурных дефектов.^{306, 308–312}

Особый случай намагничивания немагнитных нанотрубок может быть связан с так называемыми краевыми эффектами — перестройками спиновых подсистем на концах (срезах) открытых нанотрубок. Эти эффекты изучены на примере нанотрубок нитрида бора (BN-НТ).³¹³ Рассмотрен набор BN-НТ с различными типами концевых срезов — полярных (кольцо среза трубки формируют атомы бора или азота) и неполярных (кольцо среза трубки формируют атомы бора и азота, $B:N \approx 1$). В случае полярных срезов у каждого концевого атома бора (или азота) за счет «оборванных» связей имеется неспаренный электрон. Эти трубки в зависимости от числа (четного или нечетного) атомов бора на срезе могут стать немагнитными (все атомы бора образуют димеры) или магнитными («оставшийся» атом бора получает магнитный момент $\sim 1 \mu_B$). Распределение магнитной плотности на концах открытых BN-НТ иллюстрирует рис. 22. Примечательно, что тонкую «настройку» магнитного состояния открытого конца BN-НТ можно осуществить, адсорбируя на срезе трубки атомы водорода: при возникновении связей B–H и N–H концевые атомы бора и азота «переводятся» в немагнитное состояние. Это открывает возможность применения BN-НТ с «магнитными срезами» в качестве эмиттеров спин-поляризованных электронов (такими эмиттерами должны быть, например, наконечники

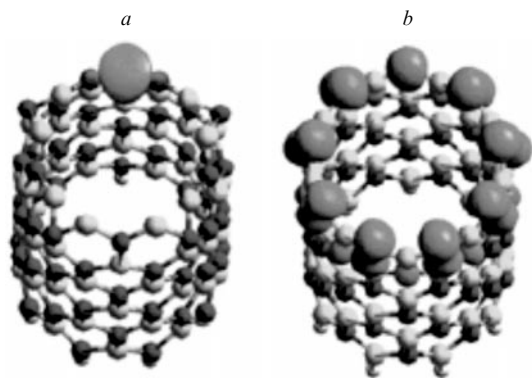


Рис. 22. Пространственное распределение неспаренной спиновой плотности для открытых трубок (9,0)BN-НТ.³¹³ Атомное кольцо среза трубки формируют атомы бора (a) или азота (b).

игл, использующихся в магнитной и магнитной обменно-силовой микроскопии (Magnetic Exchange Force Microscopy, MExFM)).³¹³

1. Неуглеродные нанотрубки, модифицированные атомами s- и p-элементов

При изучении намагничивания BN-НТ за счет адсорбции водорода на стенках трубки выявлен интересный эффект:²⁸⁵ адсорбция единичного атома водорода на атоме как бора, так и азота приводит к появлению нескомпенсированной спиновой плотности (рис. 23). В обоих случаях магнитный момент системы H/BN-НТ составляет $\sim 1 \mu_B$. Однако намагниченность исчезает, если два атома водорода адсорбированы на двух соседних атомах азота или бора. Данный факт объяснен тонкой перестройкой спиновых состояний вблизи указанных центров. На основании расчетов, проведенных в работе²⁸⁵, предложен новый способ синтеза неметаллических магнитных нанотубулярных материалов с регулируемыми магнитными характеристиками — за счет изменения степени модифицирования BN-НТ водородом.

Сходные прогнозы в отношении создания магнитных нанотрубок сделаны при изучении спиновых состояний BN-трубок, модифицированных атомами неметаллов: C/BN-НТ,^{292, 293} Si(Sn)/BN-НТ²⁹⁷ и F/BN-НТ.^{298–300} Найдено,²⁹³ что, например, при адсорбции единичного атома углерода на BN-НТ магнитный момент системы C/BN-НТ ($\sim 2 \mu_B$) вдвое больше, чем при адсорбции атома водорода. Адсорбция единичных атомов Si или Sn также приводит к намагничиванию трубки.²⁹⁷

Возникновение указанного эффекта иллюстрирует рис. 24, на котором приведены спиновые плотности электронных состояний (ПС) «чистой» BN-НТ и BN-НТ с единичными атомами олова или кремния, адсорбированными на ее поверхности. Видно, что присутствие атомов Si или Sn приводит к возникновению в спектре BN-НТ примесных уровней, спиновые состояния которых оказываются поляризованными. При этом состояния со спином «вверх» ($\uparrow$) располагаются ниже уровня Ферми (являются занятыми), тогда как состояния со спином «вниз» ($\downarrow$) сдвинуты вверх и находятся выше уровня Ферми. В результате на адсорбированных атомах Si, Sn формируется локальный магнитный момент. Кроме того, за счет взаимодействия атомов Si, Sn и BN-НТ происходит индуцированная поляризация ПС трубки (см. рис. 24). В результате общий магнитный момент системы Si(Sn)/BN-НТ составляет $\sim 2 \mu_B$. Интересно, что,

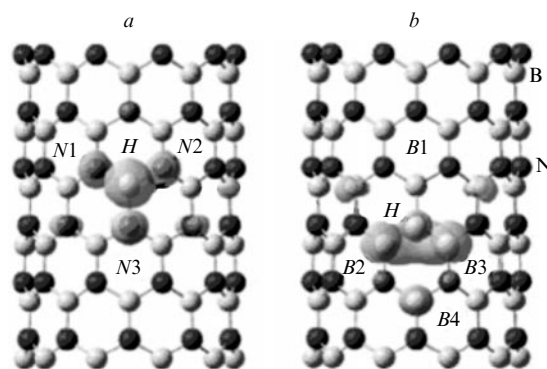


Рис. 23. Пространственное распределение неспаренной спиновой плотности для BN-НТ с единичным атомом водорода, адсорбированном на атоме бора (a) или азота (b).²⁸⁵

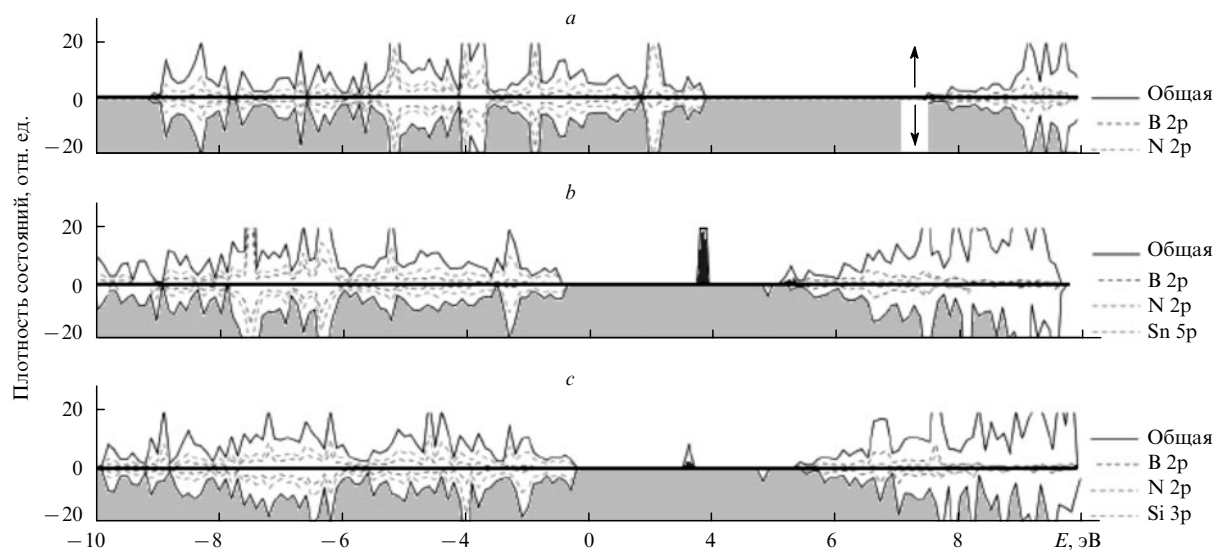


Рис. 24. Спиновые плотности электронных состояний (8,0)BN-НТ (*a*) и этой же нанотрубки с единичными адсорбированными атомами Sn (*b*) и Si (*c*).²⁹⁷ Выделены вклады состояний адсорбированных атомов, образующих пики плотности состояний в запрещенной щели трубки ниже уровня Ферми.

как и в случае системы Н/BN-НТ, при адсорбции димеров Si₂ или Sn₂ сохраняется немагнитное состояние BN-НТ.²⁹⁷

При хемосорбции фтора на BN-НТ для системы F/BN-НТ также наблюдается поляризация спиновых состояний ($\uparrow$)/($\downarrow$) с появлением магнитного момента $\sim 0.99 \mu_B$.³⁰⁰ Однако в отличие от упомянутых систем Si(Sn)/BN-НТ, существенное влияние на образование магнитных моментов которых оказывала спиновая поляризация состояний адсорбированных атомов, располагающихся в запрещенной щели, природа намагничивания системы F/BN-НТ оказывается иной. В качестве примера на рис. 25 приведены спиновые плотности электронных состояний (8,0)BN-НТ с атомом фтора, адсорбированном на атоме бора стенки трубки. Видно, что основное спиновое расщепление испытывают состояния атомов азота — ближайших соседей атома бора с адсорбированным атомом фтора. Природа данного эффекта становится понятной, если учесть, что атом фтора выступает в роли акцептора электронной плотности и частично «опустошает» валентную зону трубки, край которой образован преимущественно 2p-состояниями атомов азота. Последние, в свою очередь, испытывают спонтанную спиновую поляризацию, обеспечивая намагниченность системы F/BN-НТ.^{298, 299}

Отметим, что тип спектра системы F/BN-НТ, полученного в работе³⁰⁰, характерен для класса магнитных материалов, известных как магнитные полуметаллы (Magnetic Half-Metals).^{306, 307, 310} Эти материалы имеют ненулевую плотность носителей на уровне Ферми для одной проекции спина (плотность состояний на уровне Ферми $N_{\downarrow}(E_F) > 0$), но содержат запрещенную щель для противоположной проекции спина ($N_{\uparrow}(E_F) = 0$) (см. рис. 25). Следовательно, поляризацию спиновой плотности на уровне Ферми для магнитных полуметаллов можно определить так:

$$P = \frac{N_{\downarrow}(E_F) - N_{\uparrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} = 1.$$

Проводимость в магнитных полуметаллах осуществляется по выделенным спиновым каналам, у таких материала-

лов обнаружены нетривиальные спин-зависимые транспортные свойства.

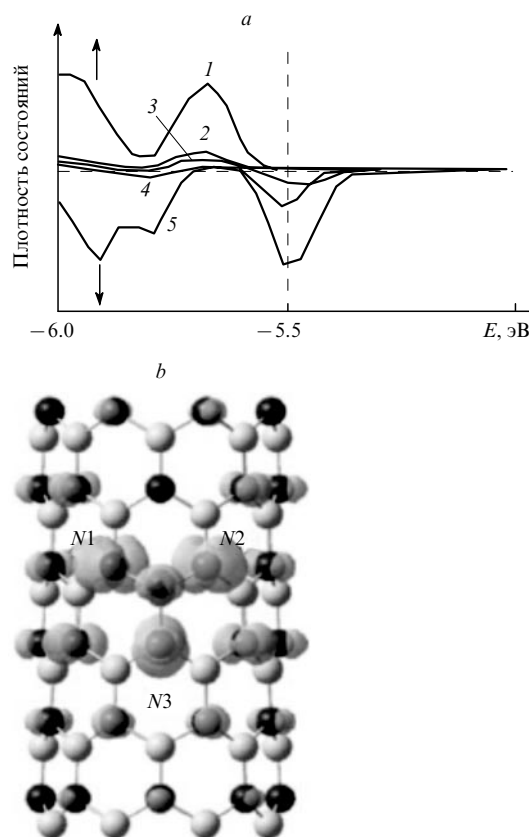


Рис. 25. Спиновые плотности электронных состояний (8,0)BN-НТ с атомом фтора, адсорбированном на атоме бора стенки трубки (*a*) и схема распределения нескомпенсированной спиновой плотности ($\Delta\rho = \rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow}$) в этой системе (*b*).³⁰⁰ Приведены ПС атомов фтора (1), азота (N1 + N2) (2), азота N3 (3), бора (4) и полная ПС (5).

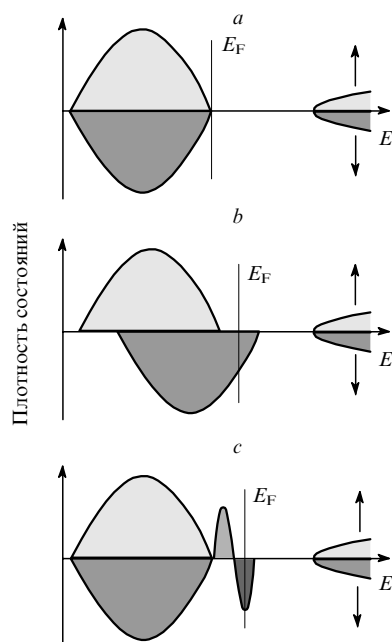


Рис. 26. Модели возможных механизмов намагничивания немагнитных нанотрубок при их модифицировании немагнитными атомами s-, p-элементов на примере BN-НТ.

a — плотность спиновых состояний исходной трубки, *b* — намагничивание BN-НТ за счет спиновой поляризации 2р-состояний атомов азота, *c* — намагничивание BN-НТ за счет спиновой поляризации состояний адсорбированных атомов.

Общую картину намагничивания немагнитных нанотрубок за счет их модифицирования немагнитными атомами s, p-элементов можно пояснить с помощью схемы, представленной на рис. 26. Возникновение магнитного состояния для немагнитных полупроводниковых трубок (на примере BN-НТ) возможно по двум основным сценариям.³¹² В соответствии с первым, происходит адсорбция атомов X, выступающих в качестве акцепторов электронной плотности. В этом случае E_F системы X/BN-НТ сдвигается вниз (относительно своего положения в «чистой» BN-НТ) так, что верхняя часть валентной зоны (для BN-НТ она образована преимущественно 2р-состояниями атомов азота) оказывается пустой. При этом 2р-состояния атомов азота испытывают спонтанную спиновую поляризацию, и нескомпенсированная спиновая плотность ($\Delta\rho$) оказывается сосредоточенной в основном на атомах азота.

В соответствии со вторым сценарием, предполагается модифицирование BN-НТ атомами Y, образующими в запрещенной щели трубки дополнительные «примесные» уровни, спиновые состояния которых оказываются поляризованными. В этом случае для систем Y/BN-НТ нескомпенсированная спиновая плотность сосредоточена как на адсорбированном атоме, так и на ближайших к нему атомах стенки трубки и возникает за счет индуцированной поляризации их спиновой плотности.

2. Неуглеродные нанотрубки, модифицированные атомами d-металлов

Взаимодействие BN и $B_xC_yN_z$ с отдельными d-металлами изучали в ряде экспериментальных^{274–278, 314–317} и теоретических^{292, 301, 318–322} работ. В табл. 5 представлены резуль-

Таблица 5. Энергии связей между атомами металла и нанотрубкой и магнитные моменты атомов металла для систем М/BN-НТ (изолированный атом металла на поверхности BN-нанотрубки).³⁰¹

М	П ^a	E_b , эВ на атом	μ , μ_B	М	П ^a	E_b , эВ на атом	μ , μ_B
Sc	<i>B</i>	0.386	1.224	Fe	<i>B</i>	0.064	3.479
	<i>N</i>	0.859	0.713		<i>N</i>	–0.126	3.452
	<i>A</i>	0.505	1.192		<i>A</i>	0.034	3.492
	<i>Z</i>	1.283	0.484		<i>Z</i>	0.140	3.473
	<i>H</i>	1.625	0.481		<i>H</i>	–0.184	3.464
Ti	<i>B</i>	0.711	2.200	Co	<i>B</i>	0.993	2.157
	<i>N</i>	0.782	2.278		<i>N</i>	0.792	2.074
	<i>A</i>	0.801	2.283		<i>A</i>	1.191	1.893
	<i>Z</i>	0.786	2.084		<i>Z</i>	0.669	2.330
	<i>H</i>	1.357	1.693		<i>H</i>	0.441	2.476
V	<i>B</i>	4.293	3.325	Ni	<i>B</i>	1.442	0.200
	<i>N</i>	1.029	3.359		<i>N</i>	1.490	0.108
	<i>A</i>	3.749	3.282		<i>A</i>	1.649	0.113
	<i>Z</i>	2.232	3.271		<i>Z</i>	1.546	0.133
	<i>H</i>	3.824	3.211		<i>H</i>	0.211	1.175
Cr	<i>B</i>	3.243	4.438	Cu	<i>B</i>	0.520	0
	<i>N</i>	1.112	4.366		<i>N</i>	0.457	0
	<i>A</i>	2.367	4.401		<i>A</i>	0.561	0
	<i>Z</i>	2.672	4.421		<i>Z</i>	0.417	0
	<i>H</i>	4.006	4.457		<i>H</i>	0.224	0.206
Mn	<i>B</i>	4.602	4.439	Zn	<i>B</i>	0.007	0
	<i>N</i>	5.193	4.562		<i>N</i>	–0.001	0
	<i>A</i>	1.853	4.582		<i>A</i>	0.005	0
	<i>Z</i>	2.191	4.463		<i>Z</i>	0.005	0
	<i>H</i>	3.480	4.566		<i>H</i>	0.009	0

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены параметры наиболее энергетически выгодных позиций. ^a Тип позиции см. на рис. 21.

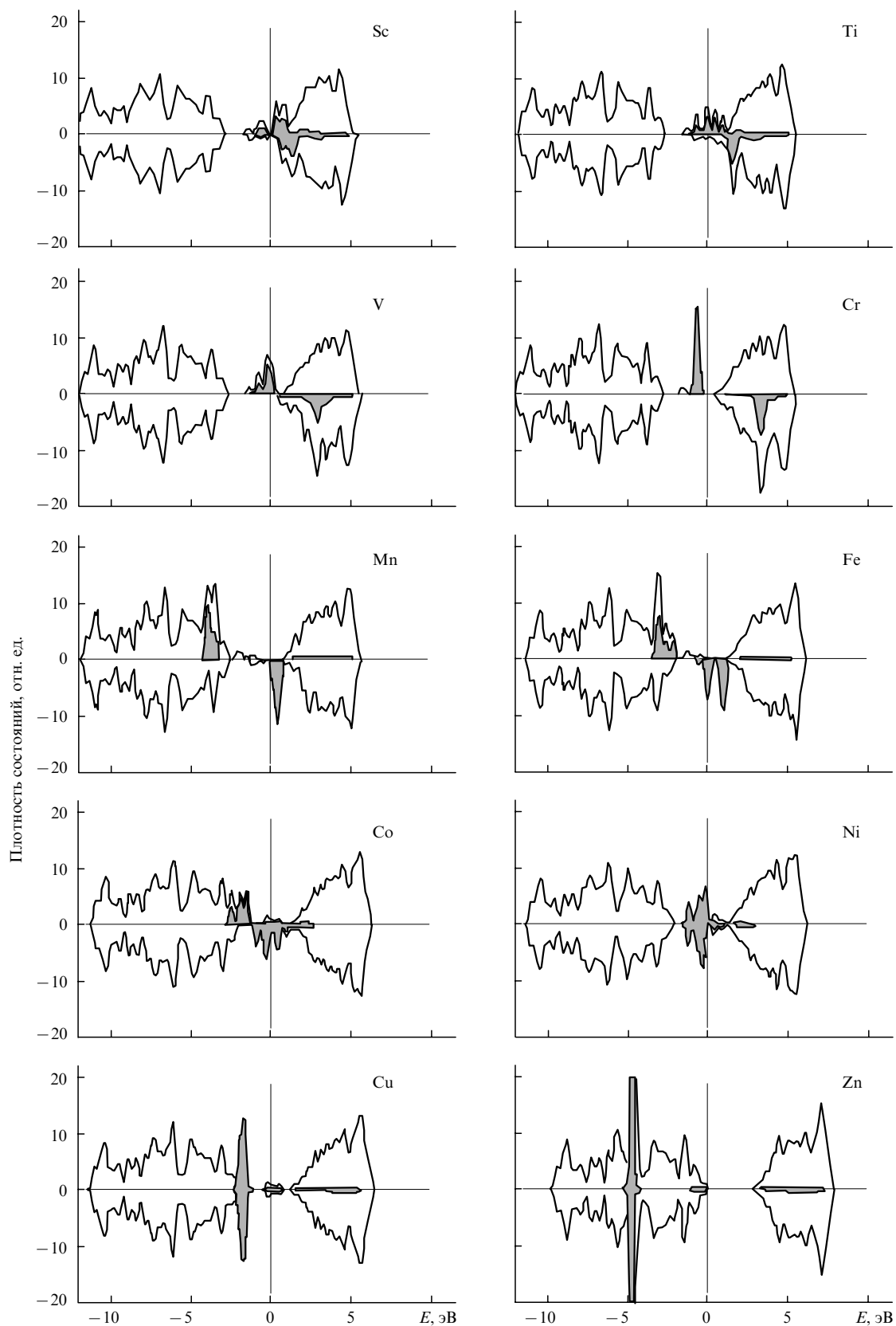


Рис. 27. Спиновые плотности состояний для систем $M/(8,0)BN$ -НТ типа «зигзаг» с единичными атомами металла $M = Sc, V, Mn, Co, Cu, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn$ в наиболее энергетически выгодных позициях адсорбции (см. табл. 5).³⁰¹
В общем спектре систем M/BN -НТ серым цветом выделены плотности состояний атомов M .

таты расчетов энергии связи и магнитного момента для единичных атомов металлов: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Каждый из атомов M помещали в пять возможных позиций адсорбции: над атомами азота (N), бора (B), над центрами неэквивалентных связей $B-N$ (A и Z) и над центром шестичленных циклов B_3N_3 (см. рис. 21). Видно, что для большинства 3d-металлов $E_b > 1.5$ эВ на атом (исключение составляют Fe и Cu, $E_b < 0.6$ эВ на атом), т.е. эти металлы могут хемосорбироваться на BN-НТ. Особый случай представляет цинк с $E_b \approx 0$. Кроме того, разные атомы имеют различные наиболее выгодные центры адсорбции. Так, максимальные значения E_b найдены при адсорбции атома ванадия над атомом бора, атома марганца — над атомом азота, атомов Sc, Ti, Cr — в позиции H (над центром шестичленных циклов B_3N_3), а атомов Co, Ni, Cu — в позиции A — над центрами связей $B-N$. Обратим внимание также на уникальную ситуацию в случае системы Fe/BN-НТ, для которой (в отличие от систем с атомами других металлов) в ряде позиций адсорбции (N и H) $E_b < 0$.

Чрезвычайно интересны изменения электронного спектра и магнитных свойств BN-НТ при их модифицировании атомами 3d-металлов (рис. 27).³⁰¹ Эти изменения осуществляются по второму из упомянутых выше сценариев, в соответствии с которым предполагается возникновение в запрещенной щели модифицированных BN-НТ дополнительных «примесных» уровней (см. рис. 26).

В целом, изменение электронных свойств в ряду систем



можно описать с учетом двух факторов:

— сдвига в область более высоких энергий связи собственных уровней атомов M с ростом их порядкового номера (по периоду),

— спиновой поляризации атомов M .

В случае системы Sc/BN-НТ 3d-орбитали атома скандия примешиваются к нижней части зоны проводимости и частично заняты, в результате система Sc/BN-НТ становится металлом, как и Ti/BN-НТ. Для системы V/BN-НТ спектр имеет принципиально иной вид: уровень Ферми расположен в области $d\uparrow$ -состояний атома ванадия и в щели спектра $d\downarrow$ -состояний атома ванадия. В результате система является магнитным полуметаллом, как и системы Mn/BN-НТ и Fe/BN-НТ. Система Cr/BN-НТ — магнитный полупроводник, тогда как Co(Ni,Cu)/BN-НТ — магнитные металлы. Наконец, модифицирование BN-НТ цинком не меняет полупроводниковый характер, присущий «чистой» BN-трубке.

Таким образом, расчеты показали,³⁰¹ что модифицирование BN-НТ атомами различных 3d-металлов, в принципе, позволяет получить богатый набор нанотубулярных материалов: немагнитных — металла Cu/BN-НТ или полупроводника Zn/BN-НТ — и магнитных — металлов, полуметаллов или полупроводников.

Разумеется, на многие вопросы, возникшие при исследовании обсуждаемых систем, ответа еще не получено (один из основных вопросов касается механизма формирования кластеров из атомов металлов на поверхности BN-НТ и их влияния на свойства таких систем).

В заключение упомянем работу³¹⁸, авторы которой провели моделирование модифицирования атомами некоторых 3d-металлов срезов открытых BN-НТ. Показано, что образование «крышек» из атомов металлов на концах трубок энергетически выгодно, а формирование таких структур (рис. 28) позволяет направленно регулировать проводящие

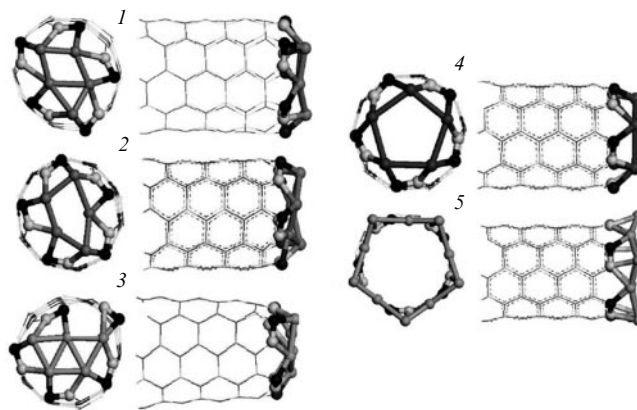


Рис. 28. Оптимизированные структуры «шапочек» открытой (5,5)BN-НТ, сформированные из пяти (1–4) и десяти (5) атомов Fe (1), Ni (2), Co (3) и Cu (4, 5).³¹⁸

Видны различия в атомных конфигурациях «шапочек» в зависимости как от типа атома металла, так и от числа этих атомов, модифицирующих срез открытой BN-трубки.

свойства и работу выхода у подобных систем, что важно при создании, например, полевых эмиттеров для дисплеев.

IV. Заключение

В настоящем обзоре предпринята попытка отразить современное состояние исследований в области атомного модифицирования нанотрубок и обобщить результаты работ, выполненных с привлечением современных вычислительных методов компьютерного материаловедения — квантовой химии и молекулярной динамики. Эти методы являются эффективными инструментами для моделирования атомно-модифицированных нанотубулярных материалов, теоретического изучения свойств и развития способов их направленного регулирования, а также плодотворны для прогнозирования новых наноматериалов.

Используя метод молекулярной динамики, можно решать широкий круг вопросов, связанных прежде всего с процессом формирования атомно-модифицированных НТ. Он позволяет проводить теоретические оценки гравиметрической емкости моделируемых систем (в зависимости от различных условий, таких как состав газовой фазы, ее температура и давление), диаметров и хиральности нанотрубок, расстояния между трубками в пучках и т.д., а также строить изотермы адсорбции.

Методы квантовой химии наиболее эффективны, во-первых, для описания микроскопических свойств атомно-модифицированных нанотрубок, таких как энергия и тип химической связи адсорбированный атом — трубка, выбор наиболее энергетически выгодных позиций адсорбции, атомное строение модифицированной системы, ее электронная структура, магнитные, механические и другие свойства; во-вторых, для моделирования новых типов атомно-модифицированных нанотрубок и прогнозирования их характеристик.

К настоящему времени в рамках упомянутых методов компьютерного материаловедения выполнен большой цикл исследований атомно-модифицированных НТ — прежде всего углеродных трубок, модифицированных атомами водорода, кислорода, некоторых щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов, галогенов и инертных газов.

Гораздо меньше изучены атомно-модифицированные НТ с участием других элементов. Например, имеются лишь отдельные работы, посвященные системам N/УНТ,³²³ Si/УНТ,³²⁴ Ga/УНТ,³²⁵ Ru/УНТ.^{326, 327} Практически не исследованы нанотрубки, модифицированные атомами 4f-, 5f-элементов, хотя первые экспериментальные работы в этом направлении (например, для системы Er/УНТ³²⁸) недавно начаты.

Данные по атомно-модифицированным неуглеродным НТ в основном ограничены рассмотренными нами системами на основе нанотрубок BN, BC_x и B_xC_yN_z; выполнен также ряд модельных расчетов для систем с участием родственных³²⁹ полупроводниковых нанотрубок — AlN, GaN или SiC,^{330–332} — тогда как для больших групп неорганических трубок (например, диалкогенидов и оксидов металлов) подобные исследования практически отсутствуют. Постановка таких работ, на наш взгляд, будет иметь существенное значение для дальнейшего развития материаловедения нанотрубулярных систем.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 10-03-96004-р-ура, 11-03-00156), а также гранта Президиума УрО РАН.

Литература

1. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
2. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. (Eds M.S.Dresselhaus, M.Dresselhaus, P.Eklund). Academic Press, San Diego, CA, 1996
3. *Science and Technology of Carbon Nanotubes*. (Eds K.Tanaka, T.Yamabe, K.Fuku). Elsevier, Oxford, 1999
4. А.Л.Ивановский. *Квантовая химия в материаловедении. Нанотрубулярные формы вещества*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1999
5. P.J.F.Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*. University Press, Cambridge, 1999
6. Г.С.Захарова, В.Л.Волков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2005
7. П.Н.Дьячков. *Углеродные наноматериалы*. Бином, Москва, 2006
8. *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Y.Gogotsi). Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2006
9. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)
10. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999) [*Russ. Chem. Rev.*, **68**, 103 (1999)]
11. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **69**, 41 (2000) [*Russ. Chem. Rev.*, **69**, 35 (2000)]
12. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001) [*Russ. Chem. Rev.*, **70**, 827 (2001)]
13. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **172**, 401 (2002)
14. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **76**, 3 (2007) [*Russ. Chem. Rev.*, **76**, 1 (2007)]
15. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **177**, 786 (2007)
16. A.Hirsch, O.Vostrowsky. *Top. Curr. Chem.*, **245**, 193 (2005)
17. V.N.Porov. *Mater. Sci. Eng. R*, **43**, 61 (2004)
18. H.Raffi-Tabar. *Phys. Rep.*, **390**, 235 (2004)
19. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **177**, 233 (2007)
20. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **179**, 225 (2009)
21. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **180**, 897 (2010)
22. А.И.Воробьева. *Успехи физ. наук*, **180**, 265 (2010)
23. V.Sgobba, D.M.Guldi. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 165 (2009)
24. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **71**, 203 (2002) [*Russ. Chem. Rev.*, **71**, 175 (2002)]
25. Г.С.Захарова, В.Л.Волков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **74**, 651 (2005) [*Russ. Chem. Rev.*, **74**, 587 (2005)]
26. M.Burghard. *Surf. Sci. Rep.*, **58**, 1 (2005)
27. K.Balasubramanian, M.Burghard. *Small*, **1**, 180 (2005)
28. M.Paradise, T.Goswami. *Mater. Design*, **28**, 1477 (2008)
29. D.Tasis, N.Tagmatarchis, A.Bianco, M. Prato. *Chem. Rev.*, **106**, 1105 (2006)
30. В.В.Покропивный, А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **77**, 899 (2008) [*Russ. Chem. Rev.*, **77**, 837 (2008)]
31. D.Vairavapandian, P.Vichchulada, M.D.Lay. *Anal. Chim. Acta*, **626**, 119 (2008)
32. H.Chu, L.Wei, R.Cui, J.Wang, Y.Li. *Coord. Chem. Rev.*, **254**, 1117 (2010)
33. W.J.Xia, L.J.Meng, L.Liu, Q.H.Lu. *Prog. Chem.*, **22**, 2298 (2010)
34. Z.Spitalsky, D.Tasis, K.Papagelis, C.Galotis. *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 357 (2010)
35. M.Glerup, V.Krstić, C.Ewels, M.Holzinger, G.Van Lier. In *Doped Nanomaterials and Nanodevices*. (Ed. W.Chen). American Science Publ., Stevenson Ranch, CA, 2010
36. P.C.Ma, N.A.Siddiqui, G.Marom, J.K.Kim. *Composites: Part A*, **41**, 1345 (2010)
37. M.T.Byrne, Y.K.Gun'ko. *Adv. Mater.*, **22**, 1672 (2010)
38. N.G. Sahoo, S.Rana, J.W.Cho, L.Li, S.H.Chan. *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 837 (2010)
39. B.H.Wu, Y.J.Kuang, X.H.Zhang, J.H.Chen. *Nano Today*, **6**, 75 (2011)
40. S.Ciraci, S.Dag, T.Yildirim, O.Gulseren, R.T.Senger. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R901 (2004)
41. Y.S.Lee. *J. Fluorine Chem.*, **128**, 392 (2007)
42. Y.Li, Y.F.Chen, Y.Y.Feng, S.L.Zhao, P.Lu, X.Y.Yuan, W.Feng. *Sci. China Technol. Sci.*, **53**, 1225 (2010)
43. Y.Sata, A.Yokoyama, T.Kasai, S.Hashiguchi, M.Ootsubo, S.Ogino, N.Sashida, M.Namura, K.Motomiya, B.Jeyadevan, K.Tothji. *Carbon*, **46**, 1927 (2008)
44. Y.J.Chen, M.L.H.Green, J.L.Griffin, J.Hammer, R.M.Lago, S.C.Tsang. *Adv. Mater.*, **8**, 1012 (1996)
45. J.L.Zimmerman, R.K.Bradley, C.B.Huffman, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *Chem. Mater.*, **12**, 1361 (2000)
46. E.Unger, A.Graham, F.Kreupl, M.Liebaut, W.Hoenlein. *Curr. Appl. Phys.*, **2**, 107 (2002)
47. P.X.Hou, S.Bai, Q.H.Yang, C.Liu, H.M.Cheng. *Carbon*, **40**, 81 (2002)
48. Y.Y.Fan, A.Kaufmann, A.Mukasyan, A.Varma. *Carbon*, **44**, 2160 (2006)
49. J.M.Yuan, X.H.Chen, X.H.Chen, Z.F.Fan, X.G.Yang, Z.H.Chen. *Carbon*, **46**, 1253 (2008)
50. T.Nakajima, S.Kasamatsu, Y.Matsuo. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 831 (1996)
51. A.Hamwi, H.Alvergnat, S.Bonnamy, F.Beguine. *Carbon*, **35**, 723 (1997)
52. Y.V.Fedoseeva, L.G.Bulusheva, A.V.Okotrub, D.V.Vyalikh, A.Fonseca. *J. Chem. Phys.*, **133**, 224706 (2010)
53. Y.S.Lee, T.H.Cho, B.K.Lee, J.S.Rho, K.H.An, Y.H.Lee. *J. Fluorine Chem.*, **120**, 99 (2003)
54. L.G.Bulusheva, P.N.Gevko, A.V.Okotrub, Y.V.Lavskaya, N.F.Yudanov, L.I.Yudanov, O.G.Abrosimov, E.M.Pazhetnov, A.I.Boronin, E.Flahaut. *Chem. Mater.*, **18**, 4967 (2006)
55. M.M.Brzhhezinskaya, N.A.Vinogradov, V.E.Muradyan, Y.M.Shul'ga, A.S.Vinogradov. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.*, **16**, 335 (2008)
56. M.M.Brzhhezinskaya, V.E.Muradyan, N.A.Vinogradov, A.B.Preobrajenski, W.Gudat, A.S.Vinogradov. *Phys. Rev. B*, **79**, 155439 (2009)
57. S.Kawasaki, Y.Kanamori, Y.Iwai, F.Okino, H.Touhara, H.Muramatsu, T.Hayashi, Y.A.Kim, M.Endo. *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1203 (2008)

58. A.Y.Klyushin, M.M.Brzhzinskaya, A.V.Generalov, R.Puttnr, A.S.Vinogradov. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.*, **18**, 600 (2010)
59. Yu.V.Fedoseeva, L.G.Bulusheva, A.V.Okotrub, D.V.Vyalikh, A.Fonseca. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.*, **18**, 595 (2010)
60. M.M.Brzhzinskaya, A.S.Vinogradov, A.V.Krestinin, G.I.Zvereva, A.P.Kharitonov. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.*, **18**, 590 (2010)
61. F.Chamssedine, D.Claves. *Chem. Phys. Lett.*, **443**, 102 (2007)
62. D.Claves, H.Li, M.Dubois, Y.Ksari. *Carbon*, **47**, 2557 (2009)
63. D.Claves, J.Rossignol. *Chem. Phys. Lett.*, **468**, 231 (2009)
64. H.F.Bettinger. *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 1283 (2003)
65. C.Bittencourt, G.Van Lier, X.Ke, I.Suarez-Martinez, A.Felten, J.Ghijsen, G.Van Tendeloo, C.P.Ewels. *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 920 (2009)
66. S.Osuna, M.Torrent-Sucarrat, C.P.Ewels, M.Solà, P.Geerlings, G.Van Lier. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 6078 (2009)
67. L.G.Bulusheva, Yu.V.Fedoseeva, A.V.Okotrub, E.Flahaut, I.P.Asanov, V.O.Koroteev, A.Yaya, C.P.Ewels, A.L.Chuvilin, X.A.Felten, G.Van Lier, V.Vyalikh. *Chem. Mater.*, **22**, 4197 (2010)
68. J.M.Moon, Y.S.Park, K.H.An, G.S.Park, Y.H.Lee. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5677 (2001)
69. I.W.Chiang, B.E.Brinson, R.E.Smalley, J.L.Margrave, R.H.Hauge. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1157 (2001)
70. P.G.Collins, K.Bradley, M.Ishigami, A.Zettl. *Science*, **287**, 1801 (2000)
71. J.Kong, N.R.Franklin, C.W.Zhou, M.G.Chapline, S.Peng, K.J.Cho, H.J.Dai. *Science*, **287**, 622 (2000)
72. X.P.Tang, A.Kleinhammes, H.Shimoda, L.Fleming, K.Y.Bennoune, S.Sinha, C.Bower, O.Zhou, Y.Wu. *Science*, **288**, 492 (2000)
73. K.Bradley, S.H.Jhi, P.G.Collins, J.Hone, M.L.Cohen, S.G.Louie, A.Zettl. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4361 (2000)
74. A.Dean, B.R.Chalamala. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 375 (2000)
75. M.Muris, N.Dufau, M.Bienfait, N.Dupont-Pavlovsky, Y.Grillet, J.P.Palmari. *Langmuir*, **16**, 7019 (2000).
76. A.Kuznetsova, J.T.Yates, J.Liu, R.E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **112**, 9590 (2000)
77. A.Kuznetsova, J.T.Yates, V.V.Simonyan, J.K.Johnson, C.B.Huffman, R.E.Smalley. *J. Chem. Phys.*, **115**, 6691 (2001)
78. H.Ulbricht, J.Kriebel, G.Moos, T.Hertel. *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 252 (2002)
79. D.H.Yoo, G.H.Rue, J.Y.Seo, Y.H.Hwang, M.H.W.Chan, H.K.Kim. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9000 (2000)
80. M.M.Calbi, M.W.Cole. *Phys. Rev. B*, **66**, 115413 (2002)
81. M.M.Calbi, S.M.Gatica, M.J.Bojan, M.W.Cole. *J. Chem. Phys.*, **115**, 9975 (2001)
82. E.Rangel, J.M.Ramirez-de-Arellano, L.F.Magana. *Phys. Status Solidi B*, **248**, 1420 (2011)
83. Z.Zhou, X.Gao, J.Yan, D.Song, M.Morinaga. *Carbon*, **42**, 2677 (2004)
84. H.Lee, J.Ihm, M.L.Cohen, S.Louie. *Phys. Rev. B*, **80**, 115412 (2009)
85. T.Yildirim, S.Ciraci. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 175501 (2005)
86. S.Dag, E.Durgun, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **69**, 121407R (2004)
87. S.Dag, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **71**, 165414 (2005)
88. A.Felten, I.Suarez-Martinez, X.Ke, G.Van Tendeloo, J.Ghijsen, J.J.Pireaux, W.Drube, C.Bittencourt, C.P.Ewels. *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 1799 (2009)
89. M.B.Nardelli, C.Brabec, A.Maiti, C.Roland, J.Bernholc. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 313 (1998)
90. Y.W.Liu, L.Wang, H.Zhang. *Chem. Phys. Lett.*, **427**, 142 (2006)
91. T.Yildirim, O.Gülseren, C.Kilic, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **62**, 12648 (2000)
92. H.S.Domingos. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 9083 (2004)
93. S.Dag, R.T.Senger, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **70**, 205407 (2004)
94. S.F.Braga, D.S.Galvao. *J. Comput. Chem.*, **28**, 1724 (2007)
95. S.F.Braga, D.S.Galvao. *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 394 (2006)
96. J.Klett, A.D.McMillan, N.C.Gallego, C.Walls. *J. Mater. Sci.*, **39**, 3659 (2004)
97. A.Kuc, G.Seifert. *Phys. Rev. B*, **74**, 214104 (2006)
98. A.G.Nasibulin, P.V.Pikhitsa, H.Jiang, D.V.Brown, A.V.Krashenninnikov, A.S.Anisimov, P.Queipo, A.Moisala, D.Gonzalez, G.Lientschnig, A.Hassanien, S.D.Shandakov, G.Lolli, D.E.Resasco, M.Choi, D.Tomanek, E.I.Kauppinen. *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 156 (2007)
99. C.C.Chen, C.F.Chen, I.H.Lee, C.L.Lin. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1897 (2005)
100. A.N.Enyashin, A.L.Ivanovskii. *Mendeleev Commun.*, **17**, 199 (2007)
101. Е.А.Беленков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Нано-алмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2008*
102. A.C.Dillon, M.J.Heben. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.*, **72**, 133 (2001)
103. F.L.Darkrim, P.Malbrunot, G.P.Tartaglia. *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 193 (2002)
104. Р.А.Андриевский. *Успехи физ. наук*, **177**, 721 (2007)
105. Б.П.Тарасов, Н.Ф.Гольдшлегер, Ф.П.Моравский. *Успехи химии*, **70**, 149 (2001) [*Russ. Chem. Rev.*, **70**, 131 (2001)]
106. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **174**, 1191 (2004)
107. S.M.Lee, K.H.Ahn, Y.H.Lee, G.Seifert, Th.Frauenheim. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5059 (2001)
108. V.V.Simonyan, J.K.Johnson. *J. Alloys Compd.*, **330**, 659 (2002)
109. A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl, C.H.Kiang, D.S.Bethune, M.J.Heben. *Nature (London)*, **386**, 377 (1997)
110. Y.Ye, C.C.Ahn, C.Witham, B.Fultz, J.Liu, A.G.Rinzler, D.Colbert, K.A.Smith, R.E.Smalley. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2307 (1999)
111. Y.Chen, D.Shaw, X.Bai, E.Wang, C.Lund, W.Lu, D.Chung. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2128 (2001)
112. B.Kuchta, L.Firlej, R.Cepel, P.Pfeifer, C.Wexler. *Colloids Surf., A*, **357**, 61 (2010)
113. F.Darkrim, J.Vermeesse, P.Malbrunot, D.Levesque. *J. Chem. Phys.*, **110**, 4020 (1999)
114. K.A.Williams, P.C.Eklund. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 352 (2000)
115. C.Gu, G.H.Gao, Y.X.Yu, Z.Q.Mao. *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 691 (2001)
116. H.Dodziuk, G.Dolgonos. *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 79 (2002)
117. D.Levesque, A.Gicquel, F.L.Darkrim, S.B.Kayiran. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 9285 (2002)
118. M.Volpe, F.Clieri. *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 476 (2003)
119. M.R.Smith, E.W.Bittner, W.Shi, J.K.Johnson, B.C.Bockrath. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3752 (2003)
120. X.R.Zhang, D.P.Cao, J.F.Chen. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4942 (2003)
121. P.Guay, B.L.Stansfield, A.Rochefort. *Carbon*, **42**, 2187 (2004)
122. H.S.Cheng, A.C.Cooper, G.P.Pez, M.K.Kostov, P.Piotrowski, S.J.Stuart. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3780 (2005)
123. N.Hu, X.Sun, A.Hsu. *J. Chem. Phys.*, **123**, 044708 (2005)
124. G.Mpourmpakis, G.E.Froudakis, G.P.Lithoxoos, J.Samios. *J. Chem. Phys.*, **126**, 144704 (2007)
125. D.Minami, T.Ohkubo, Y.Kuroda, K.Sakai, H.Sakai, M.Abe. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 12398 (2010)
126. T.Y.Ng, Y.X.Ren, K.M.Liew. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 4543 (2010)
127. V.Kovalev, A.Yakunchikov, F.Li. *Acta Astron.*, **68**, 681 (2011)
128. C.Gu, G.H.Gao, Y.X.Yu. *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 465 (2004)
129. K.Tada, S.Furuya, K.Watanabe. *Phys. Rev. B*, **63**, 155405 (2001)
130. S.S.Han, H.M.Lee. *Carbon*, **42**, 2169 (2004)
131. E.C.Lee, Y.S.Kim, Y.G.Jin, K.J.Chang. *Phys. Rev. B*, **66**, 073415 (2002)
132. O.Gulseren, T.Yildirim, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **68**, 115419 (2003)

133. G.Seifert. *Solid State Ionics*, **168**, 265 (2004)
134. B.Zhou, W.L.Guo, Y.T.Dai. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18516 (2008)
135. A.Kaczmarek, T.C.Dinadayalane, J.Lukaszewicz, J.Leszczynski. *Int. J. Quantum Chem.*, **107**, 2211 (2007)
136. V.Gayathri, R.Geetha. *Adsorption*, **13**, 53 (2007)
137. T.C.Dinadayalane, A.Kaczmarek, J.Lukaszewicz, J.Leszczynski. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7376 (2007)
138. I.Cabria, M.J.Lopez, M.J.Alonso. *Comput. Mater. Sci.*, **35**, 238 (2006)
139. P.Yaghoobi, M.K.Alam, K.Walus, A.Noje. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 262102 (2009)
140. S.A.Shevlin, Z.X.Guo. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 211 (2009)
141. S.F.Braga, V.R.Coluci, R.H.Baughman, D.S.Galvao. *Chem. Phys. Lett.*, **441**, 78 (2007)
142. G.K.Dimitrakakis, E.Tylianakis, G.E. Froudakis. *Nano Lett.*, **8**, 3166 (2008)
143. А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **87**, 372 (2008)
144. E.Tylianakis, G.K.Dimitrakakis, S.Melchor, J.A.Dobado, G.E.Froudakis. *Chem. Commun.*, 2303 (2011)
145. А.А.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, **53**, 1368 (2008)
146. R.K.Paul, M.Ghazinejad, M.Penchev, J.Lin, M.Ozkan, C.S.Ozkan. *Small*, **6**, 2309 (2010).
147. S.M.Lee, Y.H.Lee, Y.G.Hwang, J.R.Hahn, H.Kang. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 217 (1999)
148. D.C.Sorescu, K.D.Jordan, P.Avouris. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11227 (2001)
149. X.Y.Zhu, S.M.Lee, Y.H.Lee, T.Frauenheim. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2757 (2000)
150. C.Y.Moon, Y.S.Kim, E.C.Lee, Y.G.Jin, K.J.Chang. *Phys. Rev. B*, **65**, 155401 (2002)
151. N.Park, S.Han, J.Ihm. *Phys. Rev. B*, **64**, 125401 (1999)
152. D.J.Mann, M.D.Halls. *J. Chem. Phys.*, **116**, 9014 (2002)
153. A.Ricca, J.A.Drosario. *Chem. Phys. Lett.*, **362**, 217 (2002)
154. S.Dag, O.Gulseren, T.Yildirim, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **67**, 165424 (2003)
155. H.J.Liu, C.T.Chan, Z.Y.Liu, J.Shi. *Phys. Rev. B*, **72**, 075437 (2005)
156. H.J.Liu, C.T.Chan. *Phys. Rev. B*, **73**, 113405 (2006)
157. V.A.Margulis, E.E.Muryumin. *Phys. Rev. B*, **75**, 035429 (2007)
158. M.K.Ashraf, N.A.Bruque, R.R.Pandey, P.G.Collins, R.K.Lake. *Phys. Rev. B*, **79**, 115428 (2009)
159. H.J.Liu, J.P.Zhai, C.T.Chan, Z.K.Tang. *Nanotechnology*, **18**, 065704 (2007)
160. A.A.Rafati, S.M.Hashemianzadeh, Z.B.Noijini. *J. Colloid Interface Sci.*, **336**, 1 (2009).
161. G.Van Lier, C.P.Ewels, M.Cases-Amat, I.Suarez-Martinez, P.Geerlings. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 6113 (2009)
162. A.Maiti, J.Andzelm, N.Tanpipat, P.von Allmen. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 155502 (2001)
163. J.Jiang, S.Sandler. *Langmuir*, **19**, 5936 (2003)
164. X.L.Xu, F.F.Wang, Z.R.Li, B.Q.Wang, D.Wu, W.Chen, G.T.Yu, F.L.Gu, Y.Aoki. *J. Comput. Chem.*, **30**, 1128 (2009)
165. J.Jiang, S.Sandler. *Langmuir*, **20**, 10910 (2004)
166. D.D.Do, H.D.Do. *Adsorption*, **11**, 35 (2005)
167. S.Furmaniak, A.P.Terzyk, P.A.Gauden, K.Lota, E.Frackowiak, F.Beguín, P.J.Kowalczyk. *J. Colloid Interface Sci.*, **317**, 442 (2008)
168. A.A.Rafati, S.M.Hashemianzadeh, Z.B.Noijini, N.Naghshunen. *J. Comput. Chem.*, **31**, 1443 (2010)
169. N.A.Kashkedar, J.Maier. *Adv. Mater.*, **21**, 2664 (2009)
170. A.M.Seayad, D.M.Antonelli. *Adv. Mater.*, **16**, 765 (2004)
171. E.David. *J. Mater. Proc. Technol.*, **162–163**, 169 (2005)
172. C.Liu, H.M.Cheng. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, R231 (2005)
173. Ю.С.Нечаев, О.К.Алексеева. *Успехи химии*, **73**, 1308 (2004) [*Russ. Chem. Rev.*, **73**, 1211 (2004)]
174. Ю.С.Нечаев. *Успехи физ. наук*, **176**, 581 (2006)
175. M.U.Niemann, S.S.Srinivasan, A.R.Phani, A.Kumar, D.Y.Goswami, E.K.Stefanakos. *J. Nanomater.*, 950967 (2008)
176. В.М.Ажажа, М.А.Тихоновский, А.Г.Шепелев, Ю.П.Курило, Т.А.Пономаренко, Д.В.Виноградов. *Вопросы атомной науки и техники*, **1**, 146 (2006)
177. W.Liu, Y.H.Zhao, Y.Li, Q.Jiang, E.J.Lavernia. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 2028 (2009)
178. R.T.Yang. *Carbon*, **38**, 623 (2000)
179. F.E.Pinkerton, B.G.Wicke, C.H.Olk, G.G.Tibbets, G.P.Meisner, M.S.Meyer, J.F.Herbst. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9460 (2000)
180. S.Challet, P.Azaïs, R.J.Pellenq, O.Isnard, J.L.Soubeyroux, L.Duclaux. *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 541 (2004)
181. J.H.Cho, C.R.Park. *Catal. Today*, **120**, 407 (2007)
182. P.Chen, X.Wu, J.Lin, K.L.Tan. *Science*, **285**, 91 (1999)
183. I.Cabria, M.J.Lopez, J.A.Alonso. *J. Chem. Phys.*, **123**, 204721 (2005)
184. A.K.Sabir, W.Lu, C.Roland, J.Bernholc. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 086226 (2007)
185. W.Q.Deng, X.Xu, W.A.Goddard. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 166103 (2004)
186. Z.H.Zhu, G.Q.Lu, S.C.Smith. *Carbon*, **42**, 2509 (2004)
187. I.Cabria, M.J.Lopez, J.A.Alonso. *J. Chem. Phys.*, **128**, 144704 (2008)
188. X.Yuan, J.Cheng, X.Fang, Z.Wang, X.Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 8122 (2009)
189. X.Yang, J.Ni. *Phys. Rev. B*, **69**, 125419 (2004)
190. V.I.Tokar, H.Dreyssé. *Phys. Rev. B*, **82**, 115446 (2010)
191. T.Y.Cai, A.Zhang, Y.P.Feng, C.Zhang, H.F.Teoh, G.W.Ho. *J. Chem. Phys.*, **131**, 224701 (2009)
192. А.Л.Мусатов, К.Р.Израэльянц, Е.Г.Чиркова, А.В.Крестинин. *Физика тв. тела*, **53**, 1428 (2011)
193. M.Yoon, S.Yang, C.Hicke, E.Wang, D.Geohegan, Z.Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 206806 (2008)
194. X.Yang, R.Q.Zhang, J.Ni. *Phys. Rev. B*, **79**, 075431 (2009)
195. C.Ataca, E.Aktürk, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **79**, 041406R (2009)
196. M.C.Nguyen, M.H.Cha, J.Bae, Y.Kim, J.Ihm. *Chem. Phys. Chem.*, **12**, 777 (2011)
197. C.Cazorla, S.A.Shevlin, Z.X.Guo. *Phys. Rev. B*, **82**, 155454 (2010)
198. H.S.Kang. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9839 (2005)
199. C.Cazorla. *Thin Solid Films*, **518**, 6951 (2010)
200. A.J.Stone, D.J.Wales. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 501 (1986)
201. K.Wang, C.Shi, N.Zhao, X.Du, J.Li. *Chem. Phys. Lett.*, **469**, 145 (2009)
202. B.Kuchta, L.Firlej, S.Rozsak, P.Pfeifer. *Adsorption*, **16**, 413 (2010)
203. Y.Morisada, H.Fujii, T.Nagaoka, M.Fukusumi. *Mater. Sci. Eng., A*, **419**, 344 (2006)
204. E.Carreño-Morelli, J.Yang, E.Couteau, K.Hernadi, J.W.Seo, C.Bonjour, L.Forro, R.Schaller. *Phys. Status Solidi A*, **201**, R53 (2004).
205. M.Endo, T.Hayashi, I.Itoh, Y.A.Kim, D.Shimamoto, H.Muramatsu, Y.Shimizu, S.Morimoto, M.Terrones, S.Iinou, S.Koide. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 063105 (2008)
206. S.R.Bakshi, D.Lahiri, A.Agarwal. *Int. Mater. Rev.*, **55**, 41 (2010)
207. S.Mubeen, T.Zhang, B.Yoo, M.A.Deshusses, N.V.Myung. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6321 (2007)
208. R.Mota, S.B.Fagan, A.Fazzio. *Surf. Sci.*, **601**, 4102 (2007)
209. K.M.Brieno-Enriquez, J.Ledesma-García, J.J.Perez-Bueno, L.A.Godinez, H.Terrones, C.Angel-Chavez. *Mater. Chem. Phys.*, **115**, 521 (2009)
210. Y.Suttisawat, P.Rangsunvigat, B.Kitiyanan, M.Williams, P.Ndungu, M.V.Lototskyy, A.Nechaev, V.Linkov, S.Kulprathipanja. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 6669 (2009)
211. S.J.Park, S.Y.Lee. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 13048 (2010)
212. H.Q.Wu, P.S.Yuan, H.Y.Xu, D.M.Xu, B.Y.Geng, X.W.Wei. *J. Mater. Sci.*, **41**, 6889 (2006)
213. Q.F.Liu, W.C.Ren, Z.G.Chen, B.L.Liu, B.Yu, F.Li, H.T.Cong, H.M.Cheng. *Carbon*, **46**, 1417 (2008)

214. E.Tamburri, F.Toschi, V.Guglielmotti, E.Scatenà, S.Orlanducci, M.L.Terranova. *J. Nanopart. Res.*, **11**, 1311 (2009)
215. T.Wang, M.Kaempgen, P.Nopphawan, G.We, S.Mhaisalkar, M.Srinivasan. *J. Power Sources*, **195**, 4350 (2010)
216. J.C.Charlier, L.Arnaud, I.V.Avilov, M.Delgado, F.Demoisson, E.H.Espinosa, C.P.Ewels, A.Felten, J.Guillot, R.Ionescu, R.Leghrib, E.Llobet, A.Mansour, H.N.Migeon, J.J.Pireaux, F.Reniers, I.Suarez-Martinez, G.E.Watson, Z.Zanolli. *Nanotechnology*, **20**, 375501 (2009)
217. X.M.Wu, Y.Y.Guo, J.M.Zhou, G.D.Lin, X.Dong, H.B.Zhang. *Appl. Catal., A*, **340**, 87 (2008)
218. X.H.Peng, J.Y.Chen, J.A.Misewich, S.S.Wong. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1076 (2009)
219. Y.Zhang, N.W.Franklin, R.J.Chen, H.Dai. *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 35 (2000)
220. J.Y.Guo, C.X.Xu. *Appl. Phys. A*, **102**, 333 (2011)
221. P.Krüger, A.Rakotomahevitra, J.C.Parlebas, C.Demangeat. *Phys. Rev. B*, **57**, 5276 (1998)
222. L.Chen, R.Wu, N.Kioussis, J.R.Blanco. *J. Appl. Phys.*, **81**, 4161 (1997)
223. D.M.Duffy, J.A.Blackman. *Phys. Rev. B*, **58**, 7443 (1998)
224. M.Menon, A.N.Andriotis, G.E.Froudakis. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 425 (2000)
225. S.B.Fagan, R.Mota, A.J.R.da Silva, A.Fazzio. *Phys. Rev. B*, **67**, 205414 (2003)
226. E.Durgun, S.Dag, V.M.K.Bagci, O.Gülseren, T.Yildirim, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **67**, 201401R (2003)
227. Y.Yagi, T.M.Briere, M.H.F.Sluiter, V.Kumar, A.A.Farajian, Y.Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **69**, 075414 (2004)
228. E.Durgun, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **74**, 125404 (2006)
229. Q.Sun, Q.Wang, P.Jena, Y.Kawazoe. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14582 (2005)
230. S.Li, P.Jena. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 209601 (2006)
231. M.Schmidt, N.Kébaïli, A.Lando, S.Benrezzak, L.Baron, Ph.Cahuzac, A.Masson, C.Bréchnignac. *Phys. Rev. B*, **77**, 205420 (2008)
232. A.F.Kemper, H.P.Cheng, N.Kébaïli, S.Benrezzak, M.Schmidt, A.Masson, C.Bréchnignac. *Phys. Rev. B*, **79**, 193403 (2009)
233. E.Durgun, S.Ciraci, T.Yildirim. *Phys. Rev. B*, **77**, 085405 (2008)
234. L.Wang, Y.F.Zhang. *Physica E*, **43**, 889 (2011)
235. P.O.Krasnov, F.Ding, A.K.Singh, B.I.Yakobson. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17977 (2007)
236. S.W.Hwang, S.Rather, M.Naïk, C.S.Soo, K.Nahm. *J. Alloys Compd.*, **480**, L20 (2009)
237. S.Dag, Y.Ozturk, S.Ciraci, T.Yildirim. *Phys. Rev. B*, **72**, 155404 (2005)
238. W.Zhu, E.Kaxiras. *Phys. Status Solidi B*, **243**, 2164 (2006)
239. H.Xiao, S.H.Li, J.X.Cao. *Chem. Phys. Lett.*, **483**, 111 (2009)
240. I.Lopez-Corral, E.German, M.A.Volpe, G.P.Brizuela, A.Juan. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 2377 (2010)
241. P.Pannopard, P.Khongpracha, M.Probst, J.Limtrakul. *J. Mol. Graphics Model.*, **28**, 62 (2009)
242. R.Zacharia, S.Rather, S.W.Hwang, K.S.Nahm. *Chem. Phys. Lett.*, **434**, 286 (2007)
243. A.Bund, B.G.Cho, K.T.Lim, Y.T.Jeong. *Nanotechnology*, **20**, 225608 (2009)
244. K.H.Khool, J.R.Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, **79**, 205422 (2009)
245. D.R.Kauffman, D.C.Sorescu, D.P.Schofield, B.L.Allen, K.D.Jordan, A.Star. *Nano Lett.*, **10**, 958 (2010)
246. J.Deepak, T.Pradeep, U.V.Waghmare. *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 125301 (2010)
247. Y.A.Lv, Y.H.Cui, X.N.Li, X.Z.Song, J.G.Wang, M.Dong. *Physica E*, **42**, 1746 (2010)
248. Y.A.Lv, Y.H.Cui, Y.Z.Xiang, J.G.Wang, X.N.Li. *Comput. Mater. Sci.*, **48**, 621 (2010)
249. I.Suarez-Martinez, C.Bittencourt, X.Ke, A.Felten, J.J.Pireaux, J.Ghijsen, W.Drube, G.Van Tendeloo, C.P.Ewels. *Carbon*, **47**, 1549 (2009)
250. R.Leghrib, E.Llobet, A.Felten, J.J.Pireaux, Z.Zanolli, J.C.Charlier, I.Suárez, C.Ewels. *Procedia Chemistry*, **1**, 931 (2009)
251. I.Suarez-Martinez, A.Felten, J.J.Pireaux, C.Bittencourt, C.Ewels. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 6171 (2009)
252. K.F.Kelly, I.W.Chiang, E.T.Mickelson, R.H.Hauge, J.L.Margrave, X.Wang, G.E.Scuseria, C.Radloff, N.J.Halas. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 445 (1999)
253. K.N.Kudin, H.F.Bettinger, G.E.Scuseria. *Phys. Rev. B*, **63**, 045413 (2001)
254. H.F.Bettinger, K.N.Kudin, G.E.Scuseria. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12849 (2001)
255. G.Seifert, T.Köhler, T.Frauenheim. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1313 (2000)
256. V.A. Margulis, E.E. Muryumin. *Physica B*, **390**, 134 (2007)
257. Н.Н.Бреславская, П.Н.Дьячков. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1830 (2000)
258. G.Van Lier, C.P.Ewels, F.Zuliani, A.De Vita, J.C.Charlier. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6153 (2005)
259. О.Б.Томилин, И.В.Станкевич, Е.Е.Мурюмин, С.А.Лесин, Н.П.Сыркина. *Физика тв. тела*, **53**, 187 (2011)
260. L.M.Yu, J.J.Zhao, J.S.Qiu, C.Hao, H.Wang. *Front. Phys. China*, **4**, 393 (2009)
261. S.Osuna, M.Torrent-Sucarrat, M.Sola, P.Geerlings, C.P.Ewels, G.Van Lier. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3340 (2010)
262. M.R.Babba, I.Stepanek, K.Masenelli-Varlot, N.Dupont-Pavlovsky, E.McRae, P.Benier. *Surf. Sci.*, **531**, 86 (2003)
263. T.Wilson, O.E.Vilches. *Physica B*, **329–333**, 278 (2003)
264. L.Firlej, B.Kuchta. *Colloids Surf., A*, **241**, 149 (2004)
265. S.Jalili, R.Majidi. *Physica E*, **39**, 166 (2007)
266. S.Jalili, A.Vaez. *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 233 (2007)
267. A.Zolfaghari, F.Hashemi, P.Pourhossein, H.Z.Jooya. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 4889 (2007)
268. S. Ramachandran, O.E.Vilches. *Phys. Rev. B*, **76**, 075404 (2007)
269. R.Majidi, K.G.Tabrizi. *Physica B*, **405**, 2144 (2010)
270. M.Foroutan A.T.Nasrabadi. *Physica E*, **43**, 261 (2010)
271. Z.B.Noijini, A.A.Rafati, S.M.Hashemianzadeh, S.Samiee. *J. Mol. Model.*, **17**, 1163 (2011)
272. M.Foroutan, A.T.Nasrabadi. *Physica E*, **43**, 851 (2011)
273. M.Foroutan A.T.Nasrabadi. *Chem. Phys. Lett.*, **497**, 213 (2010)
274. D.Golberg, Y.Bando, C.Tang, C.Zhi. *Adv. Mater.*, **19**, 2413 (2007)
275. P.Ayala, R.Arenal, A.Loiseau, A.Rubio. T.Pichler. *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 1843 (2010)
276. J.S.Wang, C.Y.Lee, Y.K.Yap. *Nanoscale*, **2**, 2028 (2010)
277. D.Golberg, Y.Bando, Y.Huang, T.Terao, M.Mitome, C.Tang, C.Y.Zhi. *ACS Nano*, **4**, 2979 (2010)
278. M.Remskar. *Adv. Mater.*, **17**, 1497 (2004)
279. R.Tenne, G.Seifert. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **39**, 387 (2009)
280. R.Tenne, M.Redlich. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1423 (2010)
281. N.Swami, Z.W.Cui, L.S.Nair, S.Lakshmi. *J. Heat Transfer-Trans. ASME, C*, **133**, 034002 (2011)
282. C.Zhi, Y.Bando, C.Tang, D.Golberg. *Mater. Sci. Eng., R*, **70**, 92 (2010)
283. S.Hu, E.J.Kan, J.Yang. *J. Chem. Phys.*, **127**, 164718 (2007)
284. X.Wu, J.Yang, J.G.Hou, Q.Zhu. *J. Chem. Phys.*, **121**, 8481 (2004)
285. F.Li, Z.Zhu, M.Zhao, Y.Xia. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16231 (2008)
286. F.Li, Y.Xia, M.Zhao, X.Liu, B.Huang, Y.Ji, C.Song. *Phys. Lett. A*, **357**, 369 (2006)
287. J.Cheng, R.Ding, Y.Liu, Z.Ding, L.Zhang. *Comput. Mater. Sci.*, **40**, 341 (2007)
288. J.Cheng, L.Zhang, R.Ding, Z.Ding, X.Wang, Z.Wang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 3402 (2007)
289. X.Y.Liu, C.Y.Wang, Y.J.Tang, W.G.Sun, W.D.Wu, J.J.Xu. *Physica B*, **404**, 1892 (2009)

290. X.Wu, Y.Gao, X.C.Zeng. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8458 (2008)
291. S.Bhattacharya, C.Majumder, G.P.Das. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17487 (2008)
292. S.Bhattacharya, C.Majumder, G.P.Das. *Bull. Mater. Sci.*, **32**, 353 (2009)
293. J.Li, G.Zhou, Y.Chen, B.L.Gu, W.Duan. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1796 (2009)
294. J.Zhang, K.P.Loh, J.Zheng, M.B.Sullivan, P.Wu. *Phys. Rev. B*, **75**, 245301 (2007)
295. M.Mirzaei, M.Mirzaei. *Solid State Commun.*, **150**, 1238 (2010)
296. M.Mirzaei, M.Mirzaei. *Solid State Sci.*, **12**, 1337 (2010)
297. J.W.Zheng, L.P.Zhang, P.Wu. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5792 (2010)
298. L.Lai, W.Song, J.Lu, Z.Gao, S.Nagase, M.Ni, W.N.Mei, J.Liu, D.Yu, H.Ye. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14092 (2006)
299. Z.Zhou, J.Zhao, Z.Chen, P.von R.Schleyer. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25678 (2006)
300. F.Li, Z.Zhu, X.Yao, G.Lu, M.Zhao, Y.Xia, Y.Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 102515 (2008)
301. J.M.Zhang, S.F.Wang, L.Y.Chen, K.W.Xu, V.Ji. *Eur. Phys. J. B*, **76**, 289 (2010)
302. I.Zutic, J.Fabian, S.Das Sarma. *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 323 (2004)
303. T.Jungwirth, J.Sinova, J.Masek, J. Kucera, A.H.MacDonald. *Rev. Mod. Phys.*, **78**, 809 (2006)
304. S.A.Chambers, T.C.Droubay, C.M.Wanga, K.M.Rosso, S.M.Heald, D.Schwartz, K.R.Kittilstved, D.Gamelin. *Mater. Today*, **9**, 28 (2006)
305. M.I.Katsnelson, V.Yu.Irkhin, L.Chioncel, A.I.Lichtenstein, R.A.de Groot. *Rev. Mod. Phys.*, **80**, 315 (2008)
306. H.Katayama-Yoshida, K.Sato, T.Fukushima, M.Toyoda, H.Kizaki, V.A.Dinh, P.H.Dederichs. *Phys. Status Solidi A*, **204**, 15 (2007)
307. A.Bonanni, T.Dietl. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 528 (2010)
308. I.R.Shein, A.N.Enyashin, A.L.Ivanovskii. *Phys. Rev. B*, **75**, 245404 (2007)
309. А.Л.Ивановский. *Рос. нанотехнол.*, **2**, 83 (2007)
310. А.Л.Ивановский. *Успехи физ. наук*, **177**, 1083 (2007)
311. M.A.Gorbunova, I.R.Shein, Yu.N.Makurin, V.V.Ivanovskaya, V.S.Kijko, A.L.Ivanovskii. *Physica E*, **41**, 164 (2008)
312. I.R.Shein, M.A.Gorbunova, V.S.Kiiko, A.L.Ivanovskii. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **26**, 14 (2010).
313. S.Hao, G.Zhou, W.Duan, J.Wu, B.L.Gu. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8453 (2006)
314. W.Q.Han, A.Zettl. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2062 (2003)
315. C.Y.Zhi, Y.Bando, C.Tang, D.Golberg. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1525 (2006)
316. T.Sainsbury, T.Ikuno, D.Okawa, D.Pacile, J.M.J.Frechet, A.Zettl. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12992 (2007)
317. W.H.Shin, S.H.Yang, W.A.Goddard, J.K.Kang. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 053111 (2008)
318. J.X.Zhao, Y.H.Ding. *J. Phys. Chem. Solids*, **70**, 1030 (2009)
319. X.Wu, X.C.Zeng. *J. Chem. Phys.*, **125**, 044711 (2006)
320. X.J.Wu, J.L.Yang, X.C.Zeng. *J. Chem. Phys.*, **125**, 044704 (2006)
321. J.X.Zhao, Y.H.Ding. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5778 (2008)
322. L.P.Zhang, P.Wu, M.M.Sullivan. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 4289 (2011)
323. G.P.Lithoxoos, A.Labropoulos, L.D.Peristeras, N.Kanellopoulos, J.Samios, I.G.Economou. *J. Supercrit. Fluids*, **55**, 510 (2010)
324. S.H.Yang, Z.X.Wei. *Physica B*, **393**, 217 (2007)
325. E.Durgun, S.Dag, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **70**, 155305 (2004)
326. J.X.Zhao, Y.H.Ding. *Mater. Chem. Phys.*, **110**, 411 (2008)
327. I.Suarez-Martinez, C.P.Ewels, X.Ke, G.Van Tendeloo, S.Thiess, W.Drube, A.Felten, J.J.Pireaux, J.Ghijsen, C.Bittencourt. *ACS Nano*, **4**, 1680 (2010)
328. S.Shrestha, W.C.Choi, W.Song, Y.T.Kwon, S.P.Shrestha, C.Y.Park. *Carbon*, **48**, 54 (2010)
329. Y.G.Sun, J.Q.Hu, Z.G.Chen, Y.Bando, D.Golberg. *J. Mater. Chem.*, **19**, 7592 (2009)
330. Y.Jiao, A.J.Du, Z.H.Zhu, V.Rudolph, S.C.Smith. *J. Mater. Chem.*, **20**, 10426 (2010)
331. G.X.Chen, Y.Zhang, D.D.Wang, J.M.Zhang. *Physica E*, **43**, 22 (2010)
332. B.Xiao, J.X.Zhao, Y.H.Ding, C.C.Sun. *Surf. Sci.*, **604**, 1882 (2010)

ATOMIC-DECORATED NANOTUBES

V.V.Ivanovskaya, A.L.Ivanovskii

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomaiskaya, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax + 7(343)374-4495
Institute des Materiaux J.Rouxel, Université de Nantes (UMR66502 CNRS-IMN)
2, Rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes, France, Fax + 33(0)56)97-2496*

Quantum chemical and molecular dynamics studies of nanotubes decorated by atoms of various elements are surveyed. The effect of adsorption of hydrogen, oxygen, alkali metal, alkaline earth metal, d-metal, halogen, and inert gas atoms on external walls of carbon nanotubes on the structure and electronic or other physicochemical characteristics of the nanotubes is considered. The results of modelling of properties of some atom-decorated non-carbon nanotubes (BN, BC_x, B_xC_yN_z) are briefly discussed.

Bibliography — 332 references.

Received 4th May 2011