

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИЛА С ЗАКРЫТОЙ УЛЬТРАКОРОТКОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ (5, 5)

©2015 А. В. Тучин, В. А. Тяпкина, Л. А. Битюцкая

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: a.tuchin@bk.ru

Поступила в редакцию 05.07.2015 г.

Аннотация. Полуэмпирическим методом АМ1 исследованы особенности взаимодействия гидроксильной группы с атомами кольцевых сегментов шапки и остова ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5). Определены зависимости длины и энергии связи О-С от номера сегмента нанотрубки. Показана определяющая роль заряда в интерфейсе на границе шапка/остов на величину энергии связи О-С.

Ключевые слова: ультракороткая одностенная углеродная нанотрубка, гидроксил, заряженный интерфейс, энергия связи, реакционная способность.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки перспективны для создания активных и пассивных компонентов наноэлектроники, органической и автоэмиссионной электроники, синтеза композитных и гибридных функциональных наноматериалов [1—9]. Особым классом нанотрубок являются ультракороткие одностенные углеродные нанотрубки (ук-ОУНТ), длиной менее 10 нм [10—12]. Квантово-размерное ограничение электронов вдоль оси нанотрубки определяет зависимость электронно-энергетического спектра ук-ОУНТ от длины [10, 13, 14]. Нанотрубка одной хиральности в области ультрамалых длин образует семейство полупроводниковых наноматериалов, каждый из которых обладает своим уникальным набором функциональных свойств [16, 17].

Интерес экспериментаторов и теоретиков к ук-ОУНТ определяется достигнутыми в последние годы успехами в области их синтеза с узким распределением по хиральности [11, 17]. Sanchez-Valencia с соавторами показали возможность синтеза методом CVD из прекурсоров $C_{96}H_{54}$ на подложке Pt(111) массива закрытых ук-ОУНТ одной хиральности (6, 6) с контролем длины вплоть до единиц ангстрем [11]. Kato с соавторами методом плазмохимического газофазного осаждения синтезировали ук-ОУНТ с узким распределением по

хиральности, преимущественно (7, 6) и (8, 4) [17]. Успехи в технологии получения ук-ОУНТ с контролируемыми параметрами позволяют перейти к новому этапу их практического применения — получению композитных и гибридных наноматериалов с заданными свойствами [8, 11, 18].

В ук-ОУНТ количество неэквивалентных положений адсорбции значительно больше, чем в бесконечных нанотрубках [19], что определяется не только наличием шапок, но и формированием заряженного интерфейса шириной 3.4 Å на границе шапка/остов ук-ОУНТ [20, 21]. Поэтому возможна реализация новых механизмов локального взаимодействия с материалами различной природы, а также синтез высокотемпературных соединений при комнатной температуре [18, 20—22].

При создании композитов большой интерес вызывает локальное взаимодействие нанотрубок с окислителями и кислородсодержащими фазами [7, 20, 23]. При окислении нанотрубок на поверхности формируются карбоксильные, гидроксильные, карбонильные и лактонные группы. Большое практическое значение имеет взаимодействие ук-ОУНТ с гидроксидом, реализуемое при допировании нанотрубками лаков, красок, полимеров. Целью работы является теоретическое исследование особенностей взаимодействия группы ОН⁻ с гомологическим рядом закрытых ук-ОУНТ (5, 5).

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Строение закрытой ук-ОУНТ (5, 5) подробно изложено в работах [15, 16]. Базовыми элементами закрытой ук-ОУНТ являются шапки и остов с переменным числом сегментов. Под сегментом понимается кольцевой слой атомов углерода. Шапки ук-ОУНТ представляют собой две половины фуллерена C_{60} , рассеянного перпендикулярно оси пятого порядка. Число сегментов определяет два типа симметрии: D_{5h} при нечетном и D_{5d} при четном. Таким образом, число сегментов i однозначно определяет симметрию и длину ук-ОУНТ и является ее базовой характеристикой. Нумерация сегментов начинается с торца шапки. Граница между шапкой и остовом расположена между 4 и 5 сегментами. В предельном случае при нулевом числе

сегментов ук-ОУНТ (5, 5) представляет собой фуллерен C_{60} , хорошо изученный теоретически и экспериментально.

Исследование взаимодействия ук-ОУНТ (5, 5) с гидроксильной группой проводилось в интервале числа сегментов $i=0-6$ (рис. 1, табл. 1). Оптимизация геометрии функционализированной ук-ОУНТ проводилась при поочередной адсорбции гидроксила на первые семь сегментов. Рассчитывались длины связей углерод-кислород R_{O-C} , пирамидальные углы, эффективные заряды и энергия связи. Результаты расчетов сравнивались с фуллереном C_{60} , как системы с эквивалентной шапкой кривизной, но с отсутствием заряженного интерфейса, и фрагментом графена размером 9×9 элементарных ячеек, как плоской системы с sp^2 -гибридизацией.

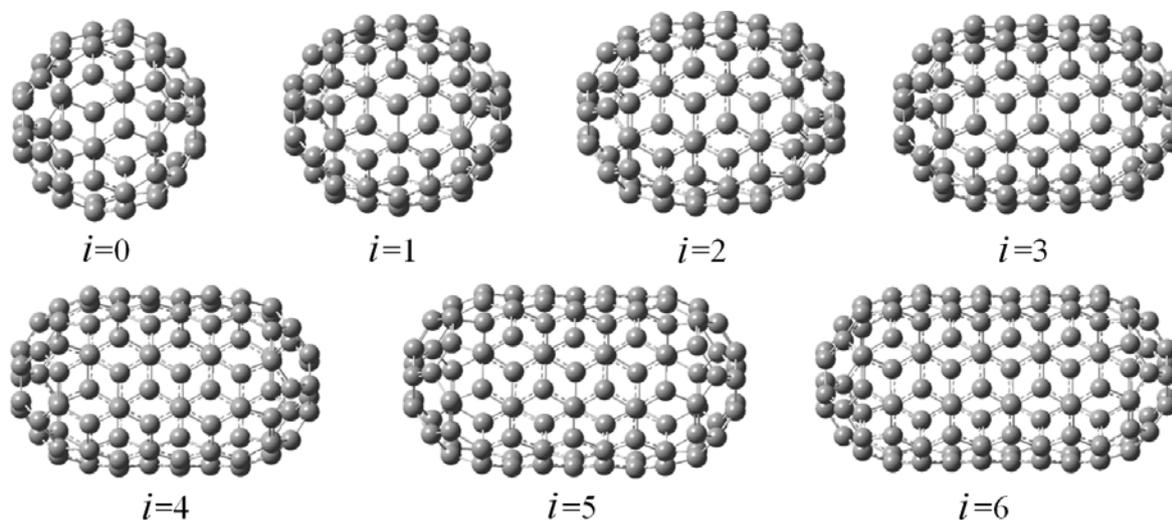


Рис. 1. Структура закрытых ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов $i=0-6$

Таблица 1. Основные параметры уединенных ук-ОУНТ (5, 5) (N_C — число атомов углерода, L — длина, R_{C-C} , $R_{C=C}$ — длина одинарной и двойной связи)

	$i=0$	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	графен 9×9 эл. яч.
N_C	60	70	80	90	100	110	120	178
симметрия	I_h	D_{5h}	D_{5d}	D_{5h}	D_{5d}	D_{5h}	D_{5d}	D_{2h}
L , нм	0.67	0.80	0.93	1.04	1.17	1.29	1.41	2.21
R_{C-C} , Å	1.464	1.460	1.460	1.462	1.462	1.464	1.455	1.421
$R_{C=C}$, Å	1.385	1.375	1.371	1.380	1.377	1.384	1.380	1.421
Число неэквивалентных сегментов	4	5	6	7	8	9	10	—

Энергия связи рассчитывалась из предположения, что при взаимодействии гидроксильной группы с ук-ОУНТ вся энергия тратится на деформацию углеродного скелета и формирование химической связи:

$$E_{tot}(CNT) + E_{tot}(OH^-) - E_{tot}(CNT + OH^-) = E_d + E_b, \quad (1)$$

где $E_{tot}(CNT)$, $E_{tot}(OH^-)$, $E_{tot}(CNT+OH^-)$ — полные энергии уединенной ук-ОУНТ, группы OH^- и системы (ук-ОУНТ+ OH^-) соответственно, E_d — энергия деформации, определяемая как разность полной энергии уединенной нефункционализованной ук-ОУНТ до и после взаимодействия.

Отсутствие трансляционной симметрии в ук-ОУНТ определяет использование молекулярного приближения и численных расчетов при исследовании их электронной структуры [10, 16]. Наибольшее распространение для моделирования ук-ОУНТ получила теория функционала электронной плотности и полуэмпирические методы [10, 13, 19, 24—26]. В настоящей работе исследование электронной структуры и взаимодействия ук-ОУНТ с гидроксильной группой проводилось полуэмпирическим методом AM1. Расчеты выполнены с использованием специализированного программ-

ного комплекса Gaussian09 в Суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета [27, 28].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Рассмотрим формирование заряженного интерфейса на границе шапка/остов ук-ОУНТ. Сегмент шапки номер $n=4$ образован сторонами пентагонов, оттягивающих электронную плотность с сегмента остова $n=5$, приобретая эффективный отрицательный заряд. Зависимости модуля эффективного заряда атомов сегментов заряженного интерфейса от длины ук-ОУНТ быстро сходятся к величине $\sim 0.016 e$. Остальные сегменты имеют близкий к нулю эффективный заряд. В кресельных закрытых ОУНТ заряженный интерфейс локализован между сегментами 3 и 6, его ширина составляет 3.4 Å.

Заряд определяет реакционные свойства ук-ОУНТ, отражающиеся в длине и энергии химической связи при взаимодействии с гидроксидом. На рис. 2 представлена зависимость приведенной длины связи O-C ук-ОУНТ ($R_{O-C}^{CNT} / R_{O-C}^{graph}$) от номера сегмента относительно длины связи $R_{O-C}^{graph} = 1.447 \text{ \AA}$ в графене.

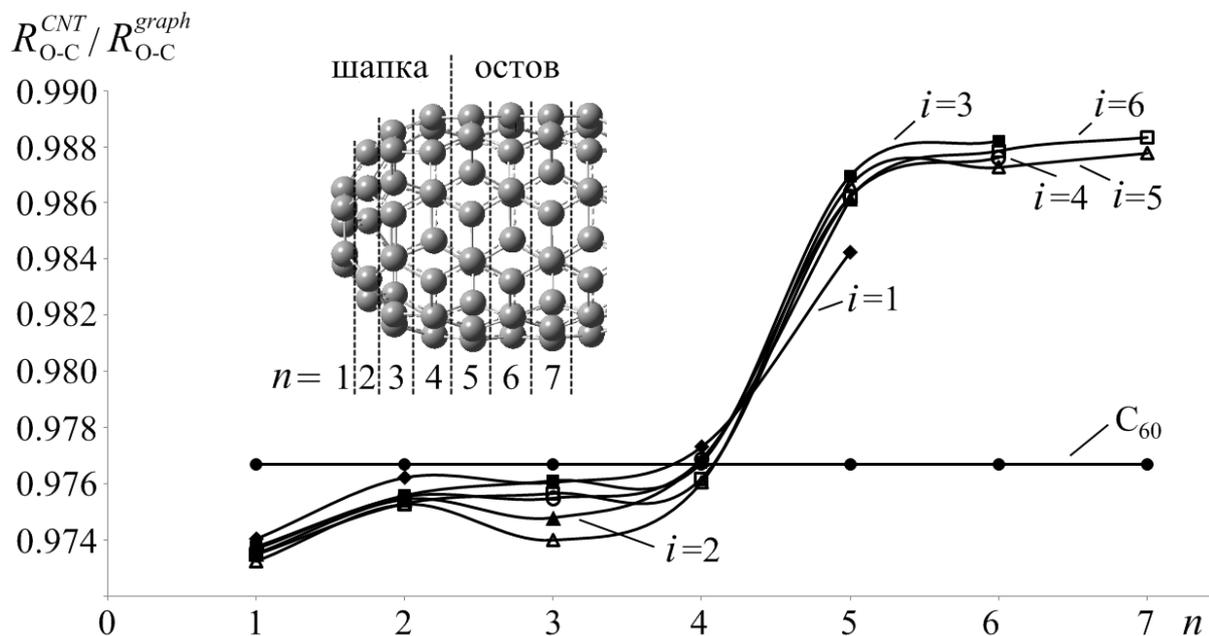


Рис. 2. Приведенная длина связи O-C ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов $i=0-6$

Высокая степень кривизны поверхности нанотрубки определяет регибридизацию орбиталей, определяющую промежуточное состояние между sp^2 - (графен) и sp^3 - (алмаз) гибридизациями и более высокую реакционную способность по срав-

нению с графеном. Кривизна остова ук-ОУНТ определяется его диаметром, приведенная длина связи принимает промежуточное значение между графеном и фуллереном C_{60} и составляет 0.984—0.988. Кривизна шапки соответствует кривизне

фуллерена C_{60} , однако приведенная длина связи О-С для шапки ук-ОУНТ находится в интервале 0.973—0.977, что меньше, чем для фуллерена C_{60} и указывает на повышенную реакционную способность шапок.

Длина связи в значительной степени определяется ее энергией. Из рис. 2 следует, что энергия связи О-С при взаимодействии OH^- с сегментом номер 1 и 3 максимальна. Однако при расчете энергии связи обнаружено, что для всех ук-ОУНТ, за исключением нанотрубки с числом сегментов $i=5$, наибольшей реакционной способностью об-

ладает отрицательно заряженный сегмент номер 4 (рис. 3). Энергия связи при этом на ~ 0.5 эВ больше, чем при взаимодействии с фуллереном C_{60} . Энергия связи минимальна для пятого сегмента, имеющего избыточный положительный заряд. Несмотря на топологическую близость сегментов заряженного интерфейса, атомы углерода имеют разную хемоактивность. Высокая реакционная способность шапок и пониженная для сегмента остова открывает технологическую возможность селективного взаимодействия ук-ОУНТ при химических взаимодействиях с радикалами, атомами и молекулами.

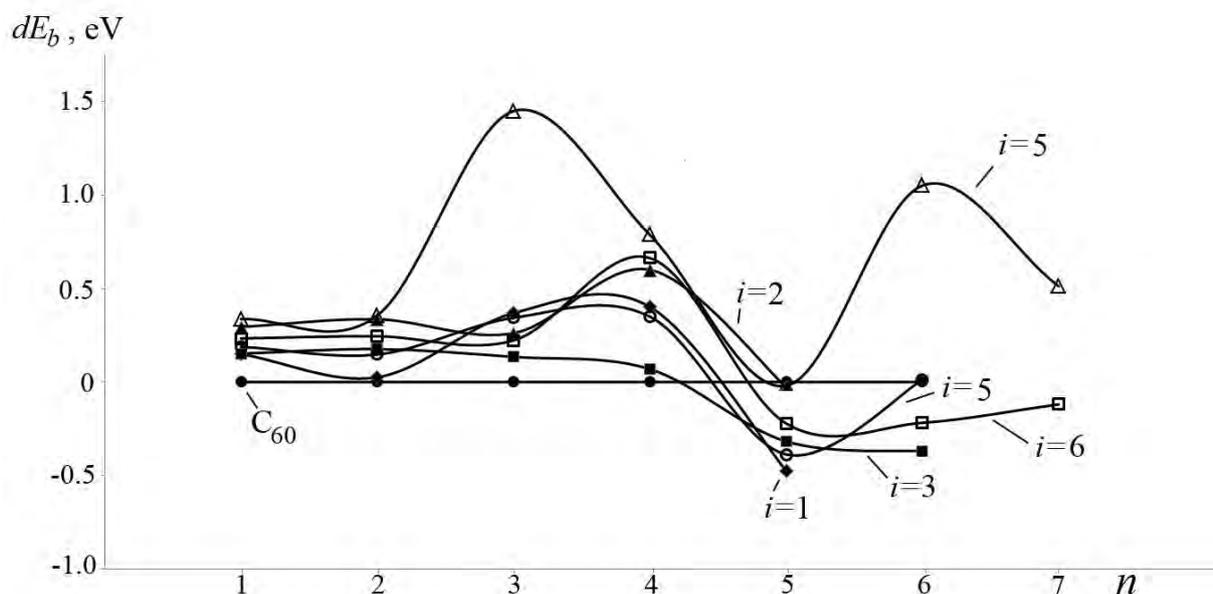


Рис. 3. Приведенная энергия связи О-С ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов $i=0-6$

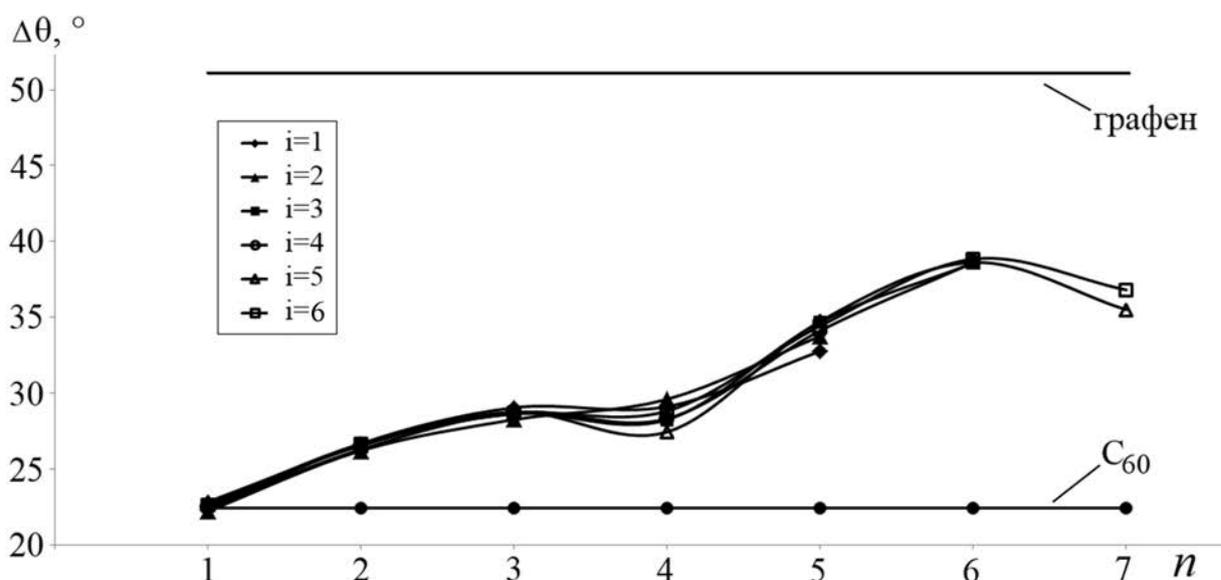


Рис. 4. Изменение пирамидального угла ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов $i=0-6$ при адсорбции OH^-

Для количественного анализа деформации углеродного скелета ук-ОУНТ измерялись пирамидальные углы до и после взаимодействия. Установлено, что изменение пирамидального угла $\Delta\theta$ составляет 22—40° (рис. 4). Для остова нанотрубки его величина на 5—15° больше, чем для шапки, что указывает на выраженную деформацию остова нанотрубки. Данный результат согласуется с литературными данными о призматической модификации одностенных нанотрубок при фторировании [24—26]. Обнаружено, что для сегментов $n=1-6$ зависимость изменения пирамидального угла $\Delta\theta(n)$ почти линейна, за исключением провала на 2—4° для отрицательно заряженного сегмента шапки. Высокая реакционная способность атомов шапки ук-ОУНТ при взаимодействии с гидроксидом приводит к формированию химической связи О-С при малой деформации нанотрубки. При взаимодействии гидроксила с атомами остова часть потенциальной энергии тратится на деформацию остова нанотрубки, что определяет формирование менее прочной связи. Повышенная реакционная способность шапок позволяет рассматривать их в качестве активного центра ук-ОУНТ при взаимодействии со вторым наноконпонентом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При теоретическом исследовании особенностей взаимодействия гидроксильной группы с гомологическим рядом закрытых ук-ОУНТ (5, 5) обнаружена топологическая реакционная способность, определяемая зарядовым состоянием интерфейса на границе шапка/остов. Селективность взаимодействия гидроксила с атомами углерода заряженного интерфейса отражается в изменении энергии ковалентных связей до ± 0.5 эВ. Топологическая реакционная способность ук-ОУНТ открывает новые возможности на пути к технологической реализации приборов на их основе, синтеза композитных и гибридных наноматериалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-31315 мол_а), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» (госконтракт 14.574.21.0112) и 7-й рамочной программы ЕС Marie Curie Action (FP7-PEOPLE-2011-ISRES-ECONANOSORB-295260).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячков П. Н. *Электронные свойства и применение нанотрубок*. Москва, Бином. Лаборатория знаний, 2011, 488 с.
2. Харламова М. В. // *УФН*, 2013, т. 183, № 11, с. 1145—1174.
3. Gautier L.-A., Borgne V. L., Moussalami S. A., and Khakani M. A. E. // *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, vol. 9, p. 55 (6).
4. Chou S.-L., Zhao Y., Wang J.-Z., et al. // *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, p. 15862—15867.
5. Timmermans M. Y., Estrada D., Nasibulin A. G., et al. // *Nano Res.*, 2012, vol. 5, № 5, pp. 307—319.
6. Song J., Jensen D. S., Hutchison D. N., et al. // *Adv. Funct. Mater.*, 2011, vol. 21, pp. 1132—1139.
7. Novikov L. S., Voronina E. N., and Chirskaya N. P. // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2014, vol. 5, № 2, pp. 107—115.
8. Liu L., Yang C., Zhao K., et al. // *Nature Comm.*, 2013, vol. 4, p. 3989 (8).
9. Pascale-Hamri A., Perisanu S., Derouet A., et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 2014, vol. 112, p. 126805 (5).
10. Rochefort A., Salagub D. R., and Avouris P. // *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, № 4, pp. 641—646.
11. Sanchez-Valencia J. R., Dienel T., Gröning O., et al. // *Nat. Lett.*, 2014, vol. 512, pp. 61—64.
12. Liu L., Jayanthi C. S., Guo H., and Wu S. U. // *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, p. 033414 (4).
13. Buonocore F., Trani F., Ninno D., et al. // *Nanotech.*, 2008, vol. 19, p. 025711 (6).
14. Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 8485—8489.
15. Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Попов С. В., Бормонтов Е. Н. // *Вестник ВГУ «Физика. Математика»*, 2014, № 3, с. 59—78.
16. Тучин А. В. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Воронеж, 2014, 167с.
17. Kato T., Hatakeyama R. // *ACS Nano*, 2010, vol. 4, № 12, pp. 7395—7400.
18. Битюцкая Л. А., Жукалин Д. А., Тучин А. В. и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 4, с. 425—430.
19. Wu J., Hagelberg F. // *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, p. 155407(8).
20. Жукалин Д. А., Тучин А. В., Голощупов Д. Л., Битюцкая Л. А. // *Письма ЖТФ*, 2015, т. 41, вып. 4, с. 1—6.
21. Zhukalin D., Tuchin A., Goloshchapov D., Bityutskaya L., Roessner F. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 4, с. 431—438.
22. Li L., Yang Y., Yang G., Chen X., Hsiao B. S., Chu B., Spanier J. E., Li C. Y. // *NanoLett.*, 2006, vol. 6, № 5, pp. 1007—1012.
23. Болотов В. В., Несов С. Н., Корусенко П. М., Поворожнюк С. Н. // *ФТТ*, 2014, т. 56, вып. 9, с. 1834—1838.

24. Томилин О. Б., Мурюмин Е. Е., Родионова Е. В. // *ФТТ*, 2013, т. 55, вып. 11, с. 2276—2282.
25. Хабашеску В. Н. // *Успехи химии*, 2011, т. 80, № 8, с. 739—760.
26. Богданова Д. А., Булярский С. В. // *ФТТ*, 2013, т. 55, вып. 3, с. 514—518.
27. Gaussian 09 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
28. Бутырская Е. В. Москва, «Солон—Пресс», 2011, 224 с.

FEATURES OF INTERACTION BETWEEN HYDROXYL AND CAPPED ULTRA-SHORT SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE (5, 5)

©2015 A. V. Tuchin, V. A. Tyapkina, L. A. Bityutskaya

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: a.tuchin@bk.ru

Received 05.07.2015

Abstract. The chemistry of ultrashort single-walled carbon nanotubes (us-SWNT) is of interest because of a large number of non-equivalent positions of the atoms defined by curvature and a redistribution of charge at the «cap / body» border as well as the successes achieved in the direction of their precision synthesis with a narrow distribution of chirality and length control up to angstroms. The oxidation of carbon nanotubes is an important step in the creation of composite and hybrid materials. Hydroxyl groups are often formed on the surface as the result. Despite extensive research, surface functionalization of the us-SWCNT is poorly studied area. The aim is a theoretical study of the interaction between OH-group with homologous series of closed us-SWCNTs (5, 5).

Geometry of the us-SWCNTs (5, 5) before and after the reaction with hydroxyl was optimized by semi-empirical method AM1. The dependence of lengths and energies of C-H bond versus segment number of caps and body of us-SWCNTs was found. A significant change in an reactivity of carbon atoms of the charged interface determines change in energy of covalent bonds up to ± 0.5 eV. The local reactivity of the negatively charged ring segment and caps of us-SWCNTs opens up new possibilities of technological implementation of devices based on them and synthesis of composite and hybrid nanomaterials.

Keywords: ultra-short single-walled carbon nanotube, hydroxyl, charged interface, binding energy, reactivity.

REFERENCES

1. Dyachkov P. N. *Elektronnye svoistva i primeneniye nanotrubok*. Moscow, Binom, Laboratoriya znaniy Publ., 2011, 488 p.
2. Charlamova M. V. *UFN* [Physics-Uspekhi], 2013, vol. 183, no. 11, pp. 1145—1174. DOI: 10.3367/UFN-0183.201311a.1145. Available at: <http://ufn.ru/ru/articles/2013/11/a/>
3. Gautier L.-A., Borgne V. L., Moussalami S. A., and Khakani M. A. E. *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, vol. 9, p. 55 (6). DOI:10.1186/1556—276X-9—55. Available at: <http://www.nanoscalereslett.com/content/9/1/55>
4. Chou S.-L., Zhao Y., Wang J.-Z., et al. *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, pp. 15862—15867. DOI: 10.1021/jp1063403. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1063403>

5. Timmermans M. Y., Estrada D., Nasibulin A. G., et al. *Nano Res*, 2012, vol. 5, no. 5, pp. 307—319. DOI: 10.1007/s12274—012—0211—8. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs12274-012-0211-8>
6. Song J., Jensen D. S., Hutchison D. N., et al. *Adv. Funct. Mater*, 2011, vol. 21, pp. 1132—1139. DOI: 10.1002/adfm.201001851. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201001851/abstract>
7. Novikov L. S., Voronina E. N., and Chirskaya N. P. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 107—115. DOI: 10.1134/S2075113314020130. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS2075113314020130>
8. Liu L., Yang C., Zhao K., et al. *Nature Comm.*, 2013, vol. 4, p. 3989 (8). DOI: 10.1038/ncomms3989. Available at: <http://www.nature.com/ncomms/2013/131219/ncomms3989/full/ncomms3989.html>
9. Pascale-Hamri A., Perisanu S., Derouet A., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, vol. 112, p. 126805 (5). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.126805>. Available at: <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.112.126805>
10. Rochefort A., Salagub D. R., and Avouris P. *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, no. 4, pp. 641—646. DOI: 10.1021/jp983725m. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp983725m>
11. Sanchez-Valencia J. R., Dienel T., Gröning O., et al. *Nat. Lett.*, 2014, vol. 512, pp. 61—64. DOI: 10.1038/nature13607. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25100481>
12. Liu L., Jayanthi C. S., Guo H., and Wu S. U. *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, p. 033414 (4). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.033414>. Available at: <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.64.033414>
13. Buonocore F., Trani F., Ninno D., et al. *Nanotech.*, 2008, vol. 19, p. 025711 (6). DOI: 10.1088/0957—4484/19/02/025711. Available at: <http://iopscience.iop.org/0957—4484/19/2/025711>
14. Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 8485—8489.
15. Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Popov S. V., Bormontov E. N. *Vestnik VGU «Fizika. Matematika»*, 2014, no. 3, pp. 59—78. Available at: http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=physmath&year=2014&num=03&f_name=2014—03—06
16. Tuchin A. V. Diss. cand. phys.-mat. nauk. Voronezh, 2014, 167 p.
17. Kato T., Hatakeyama R. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 12, pp. 7395—7400. DOI: 10.1021/nn102379p. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21082841>
18. Bityutskaya L. A., Zhukalin D. A., Tuchin A. V., et al. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granizy*, 2014, vol. 16, no. 4, pp. 425—430. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_004.pdf
19. Wu J., Hagelberg F. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, p. 155407(8). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.155407. Available at: http://www.researchgate.net/publication/235556641_Adsorption_of_small_hydrocarbon_radicals_on_single_walled_carbon_nanotubes_of_finite_length
20. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Goloshapov D. L., Bityutskaya L. A. *Pisma JTF* [Technical Physics Letters], 2015, vol. 41, no. 4, pp. 1—6.
21. Zhukalin D., Tuchin A., Goloshchapov D., Bityutskaya L., Roessner F. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, vol. 16, no. 4, pp. 431—438. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_005.pdf
22. Li L., Yang Y., Yang G., Chen X., Hsiao B. S., Chu B., Spanier J. E., Li C. Y. *NanoLett.*, 2006, vol. 6, № 5, pp. 1007—1012. DOI: 10.1021/. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl060276q>
23. Bolotov V.V., Nesov S. N., Korusenko P. M., Povorozhnik S. N. *FTT* [Physics of the Solid State], 2014, vol. 56, no. 9, pp. 1834—1838.
24. Tomilin O. B., Muryumin E. E., Rodionova E. V. *FTT* [Physics of the Solid State], 2013, vol. 55, no. 11, pp. 2276—2282.
25. Habashesku V. N. *Uspehi khimii*, 2011, vol. 80, no 8, pp. 739—760.
26. Bogdanova D. A., Bulyarskiy S. V. *FTT* [Physics of the Solid State], 2013, vol. 55, no. 3, pp. 514—518.
27. Gaussian 09 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
28. Butyrskaya E. V. Moscow, Solon-Press Publ., 2011, 224 p.

Тучин Андрей Витальевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский Государственный Университет; тел.: +7(908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Тяпкина Вероника Александровна — студентка кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский Государственный Университет; тел.: +7(919) 1882052, e-mail: Laugitariel11@gmail.com

Битюцкая Лариса Александровна — к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский Государственный Университет; тел.: +7(473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Tuchin Andrei V. — postgraduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7(908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Tyapkina Veronika A. — bachelor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7(919) 1882052, e-mail: Laugitariel11@gmail.com

Bityutskaya Larisa A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru