

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЗАКРЫТЫХ УЛЬТРАКОРОТКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (5, 5)

© 2016 А. В. Тучин, В. А. Тяпкина, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: a.tuchin@bk.ru

Поступила в редакцию 05.10.2016 г.

Аннотация. Проведено теоретическое исследование перестройки структуры гомологического ряда закрытых ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок (5, 5) при функционализации группами OH^- , NH_2^- и SiH_3^- . Определены зависимости энергии связи, пирамидального угла, эффективного заряда от номера кольцевых сегментов атомов углерода. Установлена сильная хемосорбция групп, определяющая локальную sp^3 гибридизацию и деформацию нанотрубок. Обнаружена топологическая хемоактивность нанотрубок на границе шапка/остов, определяемая зарядовым состоянием кольцевых сегментов атомов углерода. Для нанотрубки с числом сегментов $i=5$ установлена зависимость положения активного центра взаимодействия от природы второго компонента.

Ключевые слова: ультракороткая одностенная углеродная нанотрубка, функционализация, хемоактивность, квантово-химическое моделирование, заряженный интерфейс, энергия связи.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) активно используются для создания композитных наноматериалов [1—4]. Добавление нанотрубок в металлические сплавы, полимеры, эпоксидные смолы, резину позволяет увеличить механическую прочность, электро- и теплопроводность, поглощение электромагнитного излучения [5, 6]. Одна из проблем на пути к созданию композитных материалов является склонность к агрегации и формированию клубков нанотрубок. Привитие различных функциональных групп позволяет значительно улучшить диспергирование нанотрубок в органических растворителях и воде, достичь равномерного распределения в полимерах [7, 8]. Теоретическое и экспериментальное исследование функционализированных УНТ важно для понимания процесса адсорбции и дальнейшего создания функциональных наноматериалов и устройств на их основе. Основными аспектами исследований являются: стабильность функционализированных структур; изменение геометрии, вызванное функционализацией; критическая плотность молекул, которые могут быть адсорбированы на поверхности УНТ.

Большинство теоретических работ посвящено исследованию адсорбции на боковую поверхность

открытых нанотрубок в приближении бесконечной длины [5, 7, 8]. Особым классом нанотрубок являются ультракороткие одностенные УНТ (ук-ОУНТ), что определяется чувствительностью их электронной структуры к длине [9—12]. В закрытых ук-ОУНТ количество неэквивалентных положений адсорбции значительно больше, чем в длинных нанотрубках [13, 14], что определяется наличием шапок, перераспределением заряда на границе шапка/остов нанотрубки и высокой концентрации атомов углерода с повышенной реакционной способностью [14—17]. Поэтому процессы химического взаимодействия с участием закрытых ук-ОУНТ имеют ряд особенностей, позволяющих создавать энергосберегающие технологии синтеза функциональных наноматериалов [18, 19]. Несмотря на активные исследования свойств чистых ук-ОУНТ, недостаточно изученными остаются их реакционные свойства.

Среди множества функциональных групп наибольший интерес для привития на ук-ОУНТ представляют OH^- , NH_2^- , SiH_3^- . Амины, адсорбированные на поверхности нанотрубок, выступают в роли активного центра взаимодействия с химическими и биологическими веществами [20—22]. Более того они изменяют гидрофобную природу чистых нанотрубок на гидрофильную. Функционализация

ук-ОУНТ гидроксильной группой достигается стандартными химическими методами и часто используется для последующего присоединения сложных молекул, таких как ДНК [23, 24]. Активно исследуются композиты Si/УНТ как перспективные материалы электродов литий-ионных аккумуляторов повышенной емкости [25], что определяет интерес к исследованию адсорбции SiH_3 нанотрубками. Целью работы является теоретическое исследование хемоактивности гомологического ряда закрытых ук-ОУНТ (5, 5) при функционализации группами OH^- , NH_2^- и SiH_3^- .

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Исследование перестройки геометрии нанотрубок до и после хемосорбции групп OH^- , NH_2^- , SiH_3^- проводилось полуэмпирическим методом AM1. Полуэмпирические методы широко применяются для моделирования электронной структуры функ-

ционализированных углеродных наноматериалов [26—28]. Шапки ук-ОУНТ (5, 5) представляют собой две половины фуллерена C_{60} , рассеянного перпендикулярно оси пятого порядка. Функционализировались первые семь кольцевых сегментов атомов углерода. Расстояние между сегментами 1.23 Å. Граница между шапкой и остовом расположена между 4 и 5 сегментами, формирующими заряженный интерфейс (рис. 1). Строение и зарядовые свойства закрытых ук-ОУНТ (5, 5) подробно изложены в работах [14, 29]. Для функционализированных нанотрубок рассчитывались длины образовавшихся химических связей R , эффективные заряды Q_{eff} и энергия связи E_b . Результаты расчетов сравнивались с фуллереном C_{60} , как системы с эквивалентной шапкой кривизной, но без перераспределения заряда, и фрагментом графена размером 9×9 элементарных ячеек, как плоской системы с sp^2 -гибридизацией.

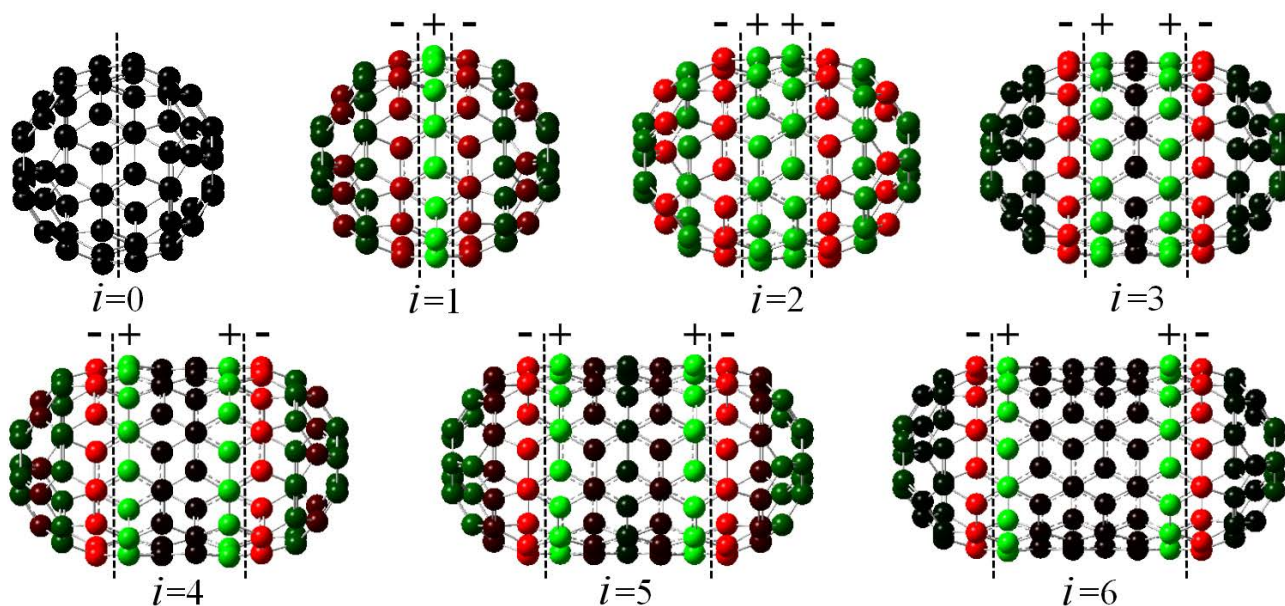


Рис. 1. Структура и перераспределения заряда закрытых ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов $i = 0$ —6. Пунктиром выделены границы между шапками и цилиндрическим остовом

Расчеты проводились в специализированном программном комплексе Gaussian09 с использованием ресурсов Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета [30, 31].

Энергия связи рассчитывалась по формуле:

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

где $\text{A} = \text{OH}^-$, NH_2^- , SiH_3^- , $E_{\text{tot}}(\text{CNT})$, $E_{\text{tot}}(\text{A})$, $E_{\text{tot}}(\text{CNT} + \text{A})$ — полные энергии уединенной ук-ОУНТ (5, 5), группы А и системы (ук-ОУНТ+А).

E_d — энергия деформации, определяемая как разность полной энергии уединенной ук-ОУНТ до и после взаимодействия. Для количественного анализа деформации углеродного скелета ук-ОУНТ измерялись пирамидальные углы θ до и после взаимодействия.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для исследуемых функциональных групп установлена сильная хемосорбция независимо от номера сегмента n и числа сегментов i ук-ОУНТ, что

подтверждается значениями энергий связей 5—8 эВ. На рис. 2—4 представлены зависимости изменения энергии связи $\Delta E_b(n) = E_b(n, i) - E_b(i=0)$ от номера сегмента нанотрубки относительно функционализированного фуллера C_{60} . Анализ изменения энергий связей указывает на повышение реакционной способности шапок нанотрубок относительно фуллера с максимумом ~ 0.8 эВ для отрицательно заряженного четвертого сегмента.

Для положительно заряженного пятого сегмента энергия связи уменьшается на 0.4—2.0 эВ. Таким образом, несмотря на топологическую близость сегментов заряженного интерфейса, атомы углерода имеют разную хемоактивность. Разность энергий связей OH^- , NH_2^- , SiH_3^- с атомами углерода четвертого и пятого сегментов для ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов $i=6$ составляет 0.886, 0.538 и 0.589 эВ (табл. 1—3).

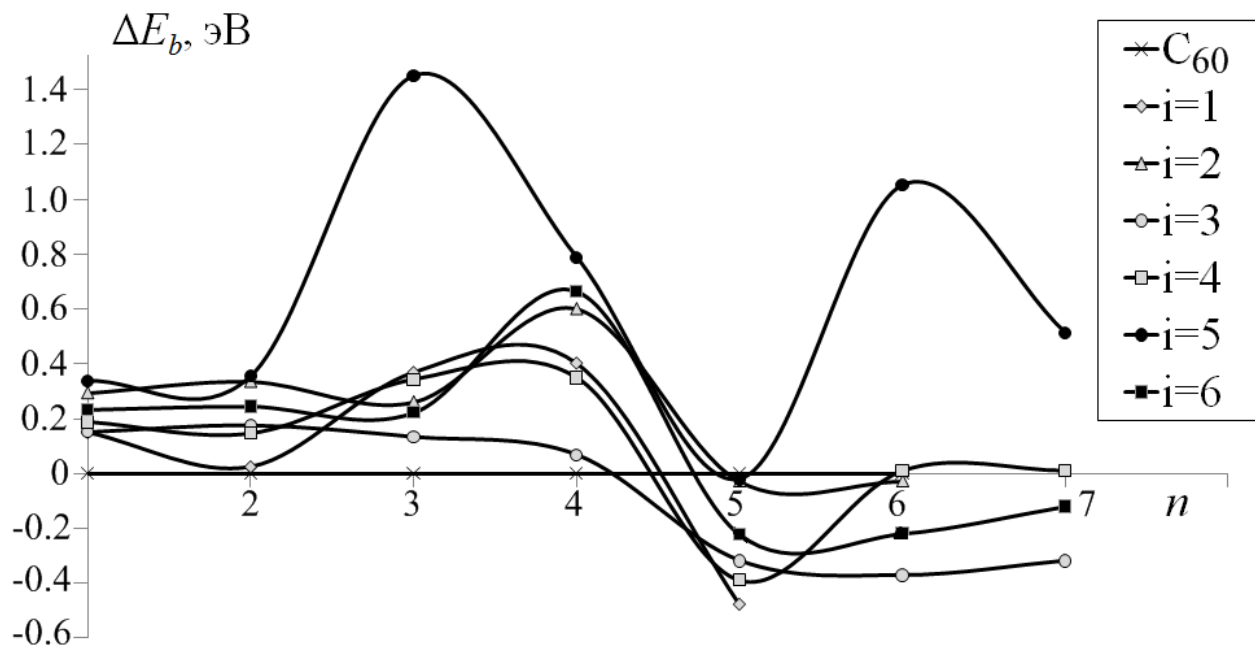


Рис. 2. Приведенная энергия связи С-О функционализированной ук-ОУНТ (5, 5) + OH^- с числом сегментов $i = 0—6$

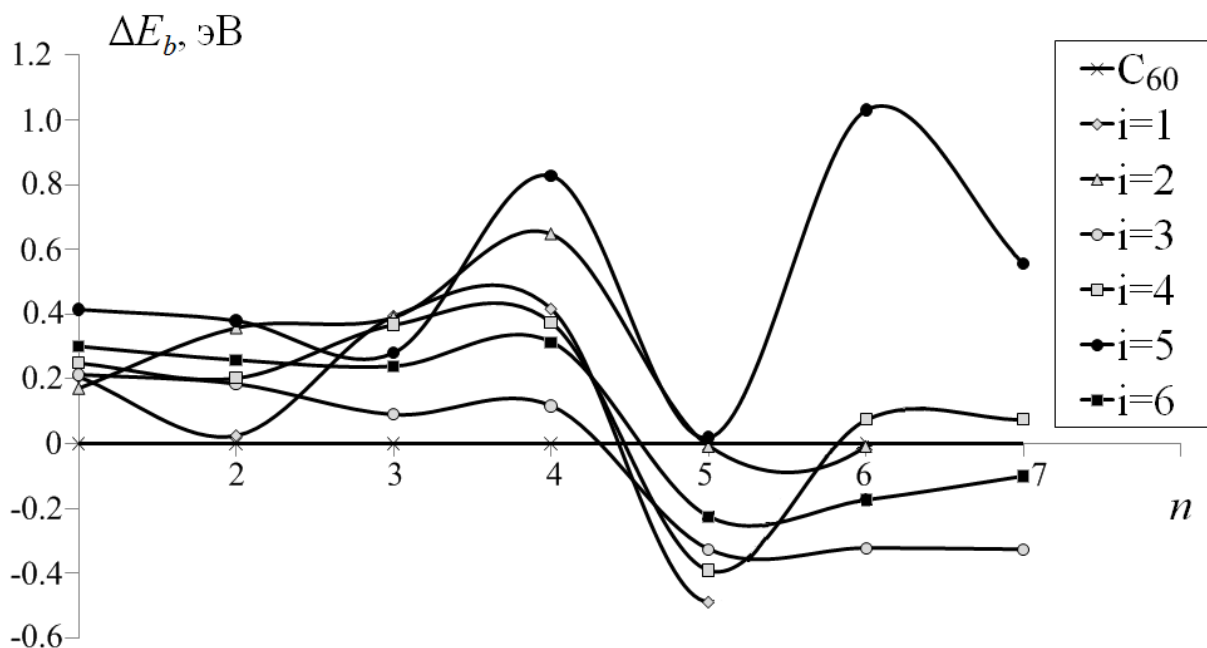


Рис. 3. Приведенная энергия связи С-N функционализированной ук-ОУНТ (5, 5) + NH_2^- с числом сегментов $i = 0—6$

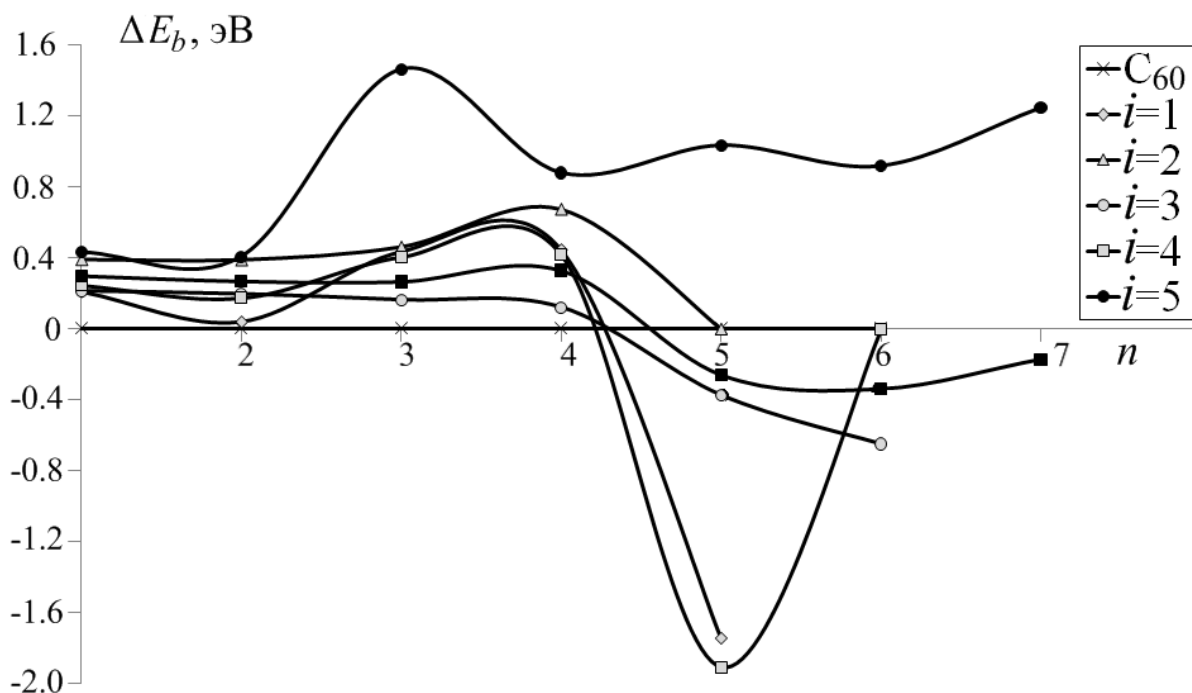


Рис. 4. Приведенная энергия связи C-Si функционализированной ук-ОУНТ (5, 5) + SiH₃⁻ с числом сегментов $i = 0—6$

Таблица 1. Эффективный заряд атома углерода $Q_{eff}(C)$ и кислорода $Q_{eff}(O)$, длина связи между ними R_{CO} , пирамидальный угол θ и энергия связи E_b функционализированной ук-ОУНТ (5, 5) + OH⁻ с числом сегментов $i=6$

n	$Q_{eff}(C)$, а. у.	$Q_{eff}(O)$, а. у.	R_{CO} , Å	θ , °	E_b , эВ
1	0.280	-0.286	1.409	115.10	6.687
2	0.276	-0.307	1.412	114.92	6.699
3	0.274	-0.307	1.412	109.30	6.677
4	0.319	-0.277	1.413	117.42	7.118
5	0.283	-0.321	1.428	120.33	6.232
6	0.261	-0.302	1.430	123.08	6.236
7	0.257	-0.313	1.431	122.71	6.335
C ₆₀	0.275	-0.275	1.447	115.77	6.454

Таблица 2. Эффективный заряд атома углерода $Q_{eff}(C)$ и азота $Q_{eff}(N)$, длина связи между ними R_{CN} , пирамидальный угол θ и энергия связи E_b функционализированной ук-ОУНТ (5, 5) + NH₂⁻ с числом сегментов $i=6$

n	$Q_{eff}(C)$, а. у.	$Q_{eff}(N)$, а. у.	R_{CN} , Å	θ , °	E_b , эВ
1	2	3	4	5	6
1	0.226	-0.327	1.447	112.29	7.929
2	0.209	-0.314	1.453	112.55	7.887

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6
3	0.224	-0.325	1.447	106.52	7.868
4	0.197	-0.321	1.451	115.60	7.942
5	0.218	-0.326	1.468	117.39	7.404
6	0.204	-0.327	1.467	119.77	7.455
7	0.198	-0.326	1.467	119.36	7.529
C ₆₀	0.211	-0.316	1.454	113.01	7.630

Таблица 3. Эффективный заряд атома углерода $Q_{eff}(C)$ и кремния $Q_{eff}(Si)$, длина связи между ними R_{CSi} , пирамидальный угол θ и энергия связи E_b функционализированной ук-ОУНТ (5, 5) + SiH₃ с числом сегментов $i=6$

n	$Q_{eff}(C)$, а. у.	$Q_{eff}(Si)$, а. у.	R_{CSi} , Å	θ , °	E_b , эВ
1	-0.157	0.852	1.819	116.61	5.513
2	-0.157	0.854	1.818	116.43	5.483
3	-0.159	0.848	1.820	110.79	5.481
4	-0.178	0.831	1.834	119.71	5.544
5	-0.132	0.809	1.857	122.72	4.955
6	-0.222	0.851	1.937	131.64	4.876
7	-0.152	0.787	1.875	125.11	5.043
C ₆₀	-0.149	0.852	1.818	116.89	5.218

Karolina et al. в работе [5] для УНТ (0, 9) аналогичного диаметра обнаружили слабую зависимость энергии адсорбции от концентрации групп NH₂⁻ и OH⁻. Авторами установлено, что ограничением концентрации адсорбированных групп является дестабилизация самой нанотрубки. Поэтому представленные в настоящей работе результаты можно обобщить на случай адсорбции нескольких групп. Топологическая хемоактивность определяет предпочтительную функционализацию четвертого сегмента, затем первых трех сегментов шапки, далее нейтрального остова. Исключением является ук-ОУНТ с числом сегментов $i=5$. Все сегменты нанотрубки обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с фуллереном C₆₀. При взаимодействии с NH₂⁻ и OH⁻ активными являются 6 и 4 сегменты, изменение энергии связи $\Delta E_b = 0.8—1.4$ эВ. Обнаружено, что при хемосорбции

SiH₃⁻ все сегменты нанотрубки активны и ярко выраженный локализованный центр отсутствует. Таким образом, проявляется чувствительность к длине ук-ОУНТ при взаимодействии с кремнийсодержащими веществами, что открывает возможность низкотемпературного синтеза композитов Si/ук-ОУНТ с формированием ковалентных связей Si-C. Топологическая хемоактивность, характерная для большинства ук-ОУНТ (5, 5), открывает возможность селективного взаимодействия сегментов нанотрубки с химическими и биологическими веществами.

Для чистых нанотрубок большого диаметра валентный угол близок к 120° и характеризует sp²-гибридизацию. При хемосорбции нанотрубка деформируется, что определяется локальной sp³-гибридизацией и подтверждается уменьшением углов связей. *Doudou et al.* в работе [7] показал, что

для трубок диаметром более 8 Å угол после функционализации близок к 111°, что близко к значению для алмаза 109°28'. Нанотрубки диаметром менее 8 Å изначально имеют промежуточную между sp^2 - и sp^3 -гибридизацию, что определяется высокой степенью кривизны поверхности. На шапках ук-ОУНТ (5, 5) происходит дополнительная регибридизация в сторону sp^3 , что определяет их более высокую реакционную способность и меньшую деформацию при функционализации. Из анализа зависимости пирамидального угла от номера сегмента при хемосорбции гидроксила (рис. 5) уста-

новлено, что его изменение для шапки на ~5—15° меньше, чем для остова. Интервал изменения пирамидального угла $\Delta\theta$ при хемосорбции уменьшается до 22—40°. Данный результат согласуется с литературными данными о призматической модификации функционализированных одностенных нанотрубок [26—28]. Обнаружено, что для сегментов $n = 1—6$ зависимость изменения пирамидального угла $\Delta\theta(n)$ близка к линейной, за исключением провала на 2—4° для отрицательно заряженного сегмента шапки.

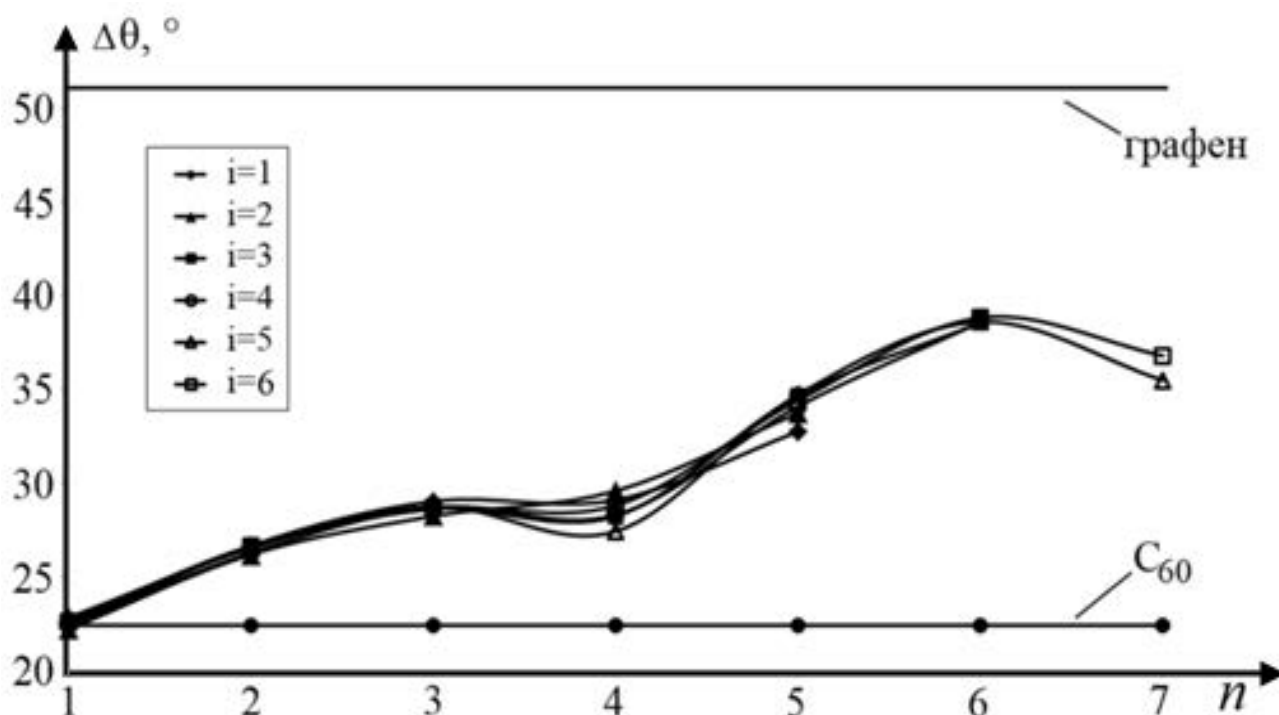


Рис. 5. Изменение пирамидального угла функционализированной ук-ОУНТ (5, 5) + OH⁻ с числом сегментов $i = 0—6$

Аналогично деформируются ук-ОУНТ при функционализации группами NH_2 и SiH_3 . Количественные различия изменения пирамидального угла от номера сегмента нанотрубки определяются значениями энергий связей (рис. 6). Исключением является шестой сегмент нанотрубки с числом сегментов $i=6$ при взаимодействии с SiH_3^- . Длина связи углерод-азот при хемосорбции NH_2^- на нейтральном остове $R_{CN} = 1.467$ Å, что согласуется с данными неэмпирических расчетов $R_{CN} = 1.49$ Å [7, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полуэмпирическим методом АМ1 исследована перестройка структуры закрытых ук-ОУНТ (5, 5) при функционализации группами OH^- , NH_2^- и SiH_3^- .

Установлена сильная хемосорбция групп на атомы углерода шапок и остова нанотрубки, определяющая локальную sp^3 -гибридизацию и уменьшение пирамидального угла. Обнаружена топологическая хемоактивность нанотрубок на границе шапка/остов, определяемая зарядовым состоянием сегментов. Исключением является нанотрубка с числом сегментов $i = 5$, для которой выявлена зависимость положения активного центра от природы второго компонента. При функционализации группой SiH_3^- локализованный активный центр отсутствует, так как все сегменты нанотрубки проявляют повышенную реакционную способность. Топологическая хемоактивность ук-ОУНТ (5, 5) открывает возможность селективного взаимодей-

ствия атомов углерода с химическими и биологическими веществами для создания функциональных наноматериалов. Возможна разработка мето-

дик формирования электрических контактов к закрытым нанотрубкам исключая литографию и травление.

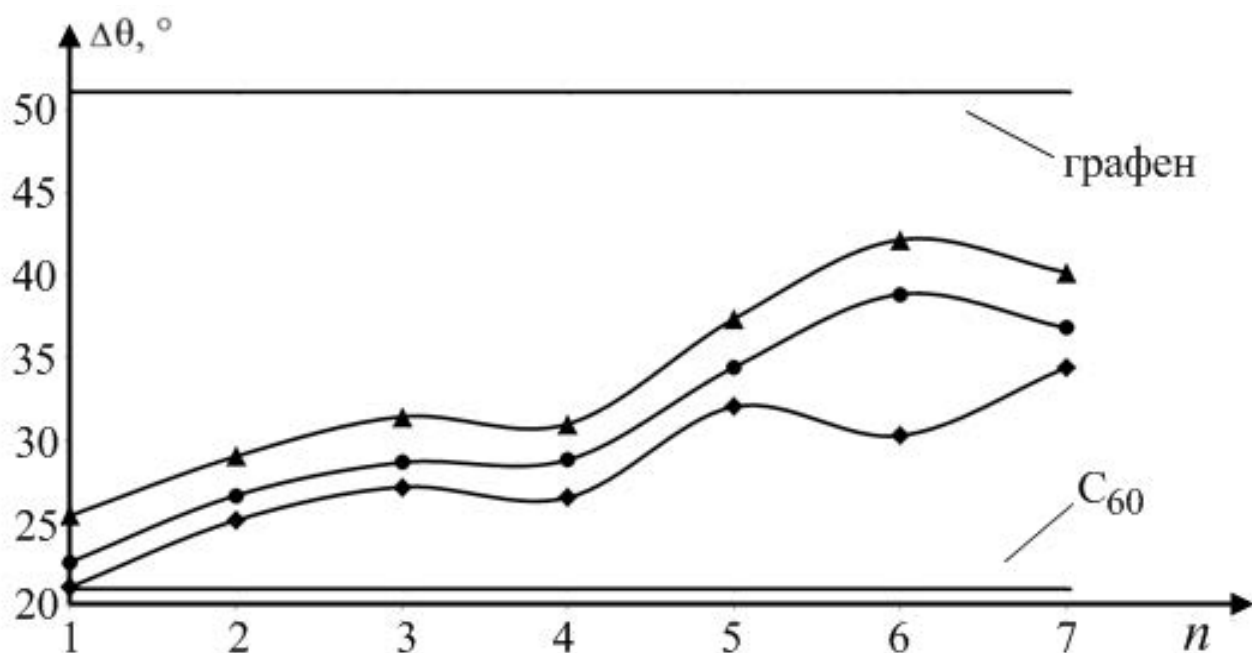


Рис. 6. Изменение пирамидального угла ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов $i=6$ функционализированной группы OH^- (●), NH_2 (▲) и SiH_3 (◆)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-360281 p_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Goddard W. A., Brenner D. W., Lyshevski S. E., and Iafrate G. J. *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology (Electrical Engineering Handbook)*. Boca Raton, CRC Press LLC, 2003, 772 p.
- Gou J., Liang Z., Zhang C., and Wang B. // *Composites: Part B*, 2005, vol. 36, № 6—7, pp. 524—533.
- Дьячков П. Н. *Электронные свойства и применение нанотрубок*. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011, 488 с.
- Харламова М. В. // *УФН*, 2013, т. 183, № 11, с. 1145—1174.
- Milowska K. Z. and Jacek A. M. // *J. Chem. Phys.*, 2013, vol. 138, p. 194704.
- Srivastava D., Wei C., and Cho K. // *Appl. Mech. Rev.* 2003, vol. 56, № 2, pp. 215—230.
- Doudou B. B., Chen J., Vivet A., Poilane C., Ayachi M. // *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, vol. 967, № 2—3, pp. 231—234.
- Dyke C. A., Tour J. M. // *Chem. Eur. J.*, 2004, vol. 10, № 4, pp. 812—817.
- Rocheffort A., Salagub D. R., and Avouris P. // *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, № 4, pp. 641—646.
- Sanchez-Valencia J. R., Dienel T., Gröning O., et al. // *Nat. Lett.*, 2014, vol. 512, pp. 61—64.
- Buonocore F., Trani F., Ninno D., et al. // *Nanotech*, 2008, vol. 19, p. 025711 (6).
- Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, № 28, pp. 8485—8489.
- Wu J., Hagelberg F. // *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, p. 155407(8).
- Тучин А. В., Тяпкина В. А., Битюцкая Л. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 4, с. 552—559.
- Битюцкая Л. А., Жукалин Д. А., Тучин А. В. и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 4, с. 425—430.
- Жукалин Д. А., Тучин А. В., Голощапов Д. Л., Битюцкая Л. А. // *Письма ЖТФ*, 2015, т. 41, вып. 4, с. 1—6.
- Zhukalin D., Tuchin A., Goloshchapov D., Bityutskaya L., Roessner F. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 4, с. 431—438.
- McNally T., Potschke P. *Polymer-Carbon Nanotube Composites. Preparation, Properties and Applications*. UK, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011, 820 p.
- 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.
- Chidawanyika W., and Nyokong T. // *Carbon*, 2010, vol. 48, № 10, pp. 2831—2838.

21. Stevens J. L., Huang A. Y., Peng H., Chiang I. W., Khabashesku V. N., and Margrave J. L. // *Nano Lett.* 2003, vol. 3, № 3, pp. 331—336.
22. Nakamura T., Ohana M. I. T., Hasegawa M., and Koga Y. // *Diamond and Related Materials*, 2008, vol. 17, № 4—5, pp. 559—562.
23. Veloso M. V., A. Filho G. S., Filho J. M., Fagan S. B., and Mota R. // *Chem. Phys. Lett.*, 2006, vol. 430, № 1—3, pp. 71—74.
24. Chelmecka E., Pasterny K., Kupka T., and Stobinski L. // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2010, vol. 948, № 1—3, pp. 93—98.
25. Chou S.-L., Zhao Y., Wang J.-Z., Chen Z.-X., Liu H.-K., and Dou S.-X. // *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, № 37, pp. 15862—15867.
26. Томилин О. Б., Мурюмин Е. Е., Родионова Е. В. // *ФТТ*, 2013, т. 55, вып. 11, с. 2276—2282.
27. Хабашеску В. Н. // *Успехи химии*, 2011, т. 80, № 8, с. 739—760.
28. Богданова Д. А., Булярский С. В. // *ФТТ*, 2013, т. 55, вып. 3, с. 514—518.
29. Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Попов С. В., Бормонтов Е. Н. // *Вестник ВГУ «Физика. Математика»*, 2014, № 3, с. 59—78.
30. 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.
31. Бутырская Е. В. *Компьютерная химия: основы теории и работа с программы Gaussian и GaussView*. М.: «Солон-Пресс», 2011, 224 с.

FUNCTIONALIZATION OF CAPPED ULTRA-SHORT SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE (5, 5)

© 2016 A. V. Tuchin, V. A. Tyapkina, L. A. Bityutskaya, E. N. Bormontov

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394018 Voronezh, Russia

e-mail: a.tuchin@bk.ru

Received 05.10. 2016

Abstract. A theoretical and experimental study of functionalized carbon nanotubes (CNTs) is an important for understanding of chemisorption processes and further development of new functional materials and devices based on them. There are a large number of non-equivalent positions of carbon atoms in capped ultra-short CNTs (us-SWCNTs) which is defined by caps, charge redistribution at the cap / body border and high concentration of reactivity atoms. A reactivity distribution along the length of nanotubes is poorly studied despite intensive studies of properties of pure us-SWCNTs. The aim of this work is the theoretical study of the reactivity of homologous series of capped us-SWCNTs (5, 5) during the functionalization by OH⁻, NH₂⁻ and SiH₃⁻ groups. Lengths of chemical bonds, effective charges and binding energy were investigated using the semiempirical AM1 method. It was revealed, that strong groups chemisorption defines local sp³ hybridization and decreases of pyramidal angles. A topological reactivity of nanotubes on the cap / body border defined by the charge state of ringed segments of carbon atoms was founded. The exception is the us-SWCNT with the number segments $i = 5$ for which the dependence of the active center position on the nature of the second component was detected. The localized active center is absent at the SiH₃⁻ functionalization, since all segments of this nanotube exhibit a high reactivity. The topological reactivity of us-SWCNTs (5, 5) opens up an opportunity to the selective interaction of carbon atoms with chemical and biological substances for the functional nanomaterials creation. It is possible to develop methods of the electrical contacts formation to capped CNTs that excludes lithography and etching.

Keywords: ultra-short single-walled carbon nanotube, functionalization, reactivity, quantum-chemical simulation, charged interface, binding energy.

REFERENCES

1. Goddard W. A., Brenner D. W., Lyshevski S. E., and Iafrate G. J. *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology (Electrical Engineering Handbook)*. Boca Raton, CRC Press LLC, 2003, 772 p.
2. Gou J., Liang Z., Zhang C., and Wang B. *Composites: Part B*, 2005, vol. 36, no. 6—7, pp. 524—533. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4804652>. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135983680500051X>
3. Dyachkov P. N. *Elektronnye svoystva i primeneniye nanotrubok*. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2011, 488 p.
4. Charlamova M. V. *UFN [Physics-Uspekhi]*, 2013, vol. 183, no. 11, pp. 1145—1174. DOI: 10.3367/UFN.Nr.0183.201311a.1145. Available at: <http://ufn.ru/ru/articles/2013/11/a/>
5. Milowska K. Z. and Jacek A. M. *J. Chem. Phys.*, 2013, vol. 138, p. 194704. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4804652>. Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/138/19/10.1063/1.4804652>
6. Srivastava D., Wei C., and Cho K. *Appl. Mech. Rev.* 2003, vol. 56, no. 2, pp. 215—230. DOI: doi:10.1115/1.1538625. Available at: <http://appliedmechanicsreviews.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleID=1397565>
7. Doudou B. B., Chen J., Vivet A., Poilane C., Ayachi M. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, vol. 967, no. 2—3, pp. 231—234. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2011.04.019>. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X11002167>
8. Dyke C. A., Tour J. M. *Chem. Eur. J.*, 2004, vol. 10, no. 4, pp. 812—817. DOI: 10.1002/chem.200305534. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200305534/full>
9. 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>
10. 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>
11. 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>
12. Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, no. 28, pp. 8485—8489. DOI: 10.1021/ja0126879. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0126879>
13. 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
14. Tuchin A. V., Tiapkina V. A., Bityutskaya L. A. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granizy* [Condensed Matter and Interphases], 2015, vol. 17, no. 4, pp. 552—559. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_4_2015_016.pdf
15. Bityutskaya L. A., Zhukalin D. A., Tuchin A. V. et al. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granizy* [Condensed Matter and Interphases], 2014, vol. 16, no. 4, pp. 425—430. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_004.pdf
16. 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. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41547>
17. Zhukalin D., Tuchin A., Goloshchapov D., Bityutskaya L., Roessner F. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granizy* [Condensed Matter and Interphases], 2014, vol. 16, no. 4, pp. 431—438. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_005.pdf
18. McNally T., Potschke P. *Polymer-Carbon Nanotube Composites. Preparation, Properties and Applications*. UK, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011, 820 p. Available at: <http://store.elsevier.com/Polymer-Carbon-Nanotube-Composites/isbn-9780857091390/>
19. Li L., Yang Y., Yang G., et al. Chen X., Hsiao B. S., Chu B., Spanier J. E., Li C. Y. *NanoLett.*, 2006, vol. 6, no. 5, pp. 1007—1012. DOI: 10.1021/. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl060276q>
20. Chidawanyika W., and Nyokong T. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 10, pp. 2831—2838. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.015>. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310002666>
21. Stevens J. L., Huang A. Y., Peng H., Chiang I. W., Khabashesku V. N., and Margrave J. L. *Nano Lett.* 2003, vol. 3, no. 3, pp. 331—336. DOI: 10.1021/nl025944w. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl025944w>
22. Nakamura T., Ohana M. I. T., Hasegawa M., and Koga Y. *Diamond and Reletad Materials*, 2008, vol. 17, no. 4—5, pp. 559—562. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2007.08.029>. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963507003755>
23. Veloso M. V., A. Filho G. S., Filho J. M., Fagan S. B., and Mota R. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, vol. 430, no. 1—3, pp. 71—74. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.082>. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261406012437>
24. Chelmecka E., Pasterny K., Kupka T., and Stobinski L. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2010, vol. 948, no. 1—3, pp. 93—98. DOI: 10.1016/j.theochem.2010.02.026. Available at: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-52076d6d-3c44—3536-bf54—3c847db1425e>
25. Chou S.-L., Zhao Y., Wang J.-Z., Chen Z.-X., Liu H.-K., and Dou S.-X. *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, no. 37, pp. 15862—15867. DOI: 10.1021/jp1063403. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1063403>

26. Tomilin O. B., Muryumin E. E., Rodionova E. V. *FTT* [Physics of the Solid State], 2013, vol. 55, no. 11, pp. 2276—2282. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1238>
27. Habashesku V. N. *Uspehi chimii* [Russ. Chem. Rew.], 2011, vol. 80, no 8, pp. 739—760. Available at: http://www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=4232&year_id=2011
28. Bogdanova D. A., Bulyarskiy S. V. *FTT* [Physics of the Solid State], 2013, vol. 55, no. 3, pp. 514—518. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/965>
29. 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/pdf/physmath/2014/03/2014—03—06.pdf>
30. 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.
31. Butyrskaya E. V. *Computational Chemistry: basic theory and work with programs and Gaussian GaussView*. 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

Бормонтов Евгений Николаевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Tuchin Andrei V. — post-graduate 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.), Associated Professor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Bormontov Eugene N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru