

О возможности роста углеродных нанотрубок из кольцевых углеродных кластеров

© Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Nlalekseyev@ilip.itc.etu.ru, aleks@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 3 августа 2004 г.)

Обсуждается возможность роста одностенных углеродных нанотрубок из кольцевых углеродных кластеров, которые возникают на некотором этапе охлаждения углеродного пара. Такая возможность позволила бы выращивать одностенные нанотрубки без введения макроскопического количества катализатора и одновременно сохранять нанотрубки открытыми в процессе роста. Анализ с помощью полуэмпирических методов квантовой химии показывает, что при взаимодействии каталитических атомов с кромкой уже сформированной поверхности нанотрубки связи этих атомов с углеродом стремятся занять положения, нормальные к образующей нанотрубки. Эта ситуация наиболее естественна именно для атомов переходных металлов. При этом атомы переходных металлов способствуют разрушению пентагональных циклов на кромке поверхности нанотрубки. Механизм разрушения состоит в том, что пентагоны включают в себя атомы углерода извне и становятся гексагонами. Рассмотрена зависимость такой тенденции от типа атома катализатора.

Существующие на сегодняшний день технологии производства углеродных нанотрубок (НТ) так или иначе связаны с механизмом выделения углерода из пересыщенной углеродом жидкой фазы расплава (механизм пар–жидкость–капля (ПЖК)). В методах химического разложения углеродосодержащих веществ (CVD) такой механизм реализуется целенаправленно, в дуговых и лазерных методах — спонтанно. Неустранимым недостатком метода является наличие в конечном продукте макроколичеств металла, по крайней мере на одном из концов трубки. В некоторых случаях такие металлические частицы могут быть нужны для практических целей (например, для магнитного хранения данных [1]), в большинстве других случаев их приходится удалять с потерей или повреждением огромной массы трубок.

Поэтому методы выращивания НТ, не основанные на механизме ПЖК, весьма привлекательны. Одной из таких альтернатив является осаждение малых углеродных фрагментов из газовой фазы на большие углеродные кластеры, не связанные с подложкой, например кольца [2,3]. В [2,3] такой рост описан качественно, а в [4] сделана попытка количественного описания, правда, применительно к уже достаточно большому сформированному каркасу нанотрубки.

Идея [2,3] состоит в следующем: газофазные молекулы карбида Me_nC_m металла Me (например, CoC_2) присоединяются к двухсвязным углеродным атомам на кромке уже сформированной части поверхности нанотрубки и образуют очередной ярус гексагонов (рис. 1, *a*). Однако при этом легко возникают и пентагоны. Работа [4] посвящена возможному механизму их разрушения или блокирования (Scooter-механизм Ли–Томанека). В механизме Томанека атом катализатора временно замещает недостающий углеродный атом и „ждет“ прихода

очередного углеродного атома, который вытеснит его. При моделировании такого процесса в [4] считается, что значительная часть НТ уже собрана, потому описание не зависит от того, что было зародышем роста нанотрубки — макрочастица на подложке или кольцо. Важно, что, если механизм работает, НТ должна быть открыта по крайней мере с одного конца. Тогда, если НТ растут из

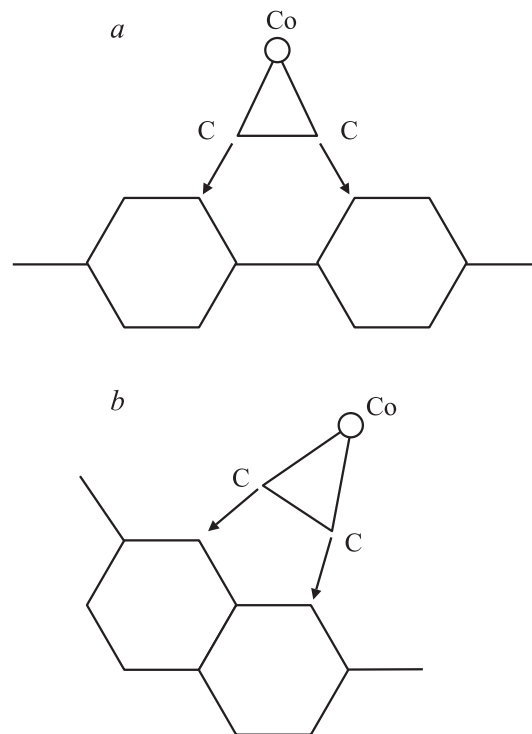


Рис. 1. Рождение пентагона (*a*) и гексагона (*b*) при захвате молекулы MeC_2 кромкой поверхности НТ (атом металла — кобальта Co показан кружком).

колец по данному механизму и весь катализатор доведен до атомарной фазы, НТ должны быть открыты с обеих сторон. Это важно для практического выращивания НТ, так как потребность в отделении комков аморфного углерода и затвердевших капель каталитического металла отпадает.

Начальный этап роста НТ — фиксация первых гексагонов на кольце в [2,3] лишь декларируется, а в [4] не рассматривается. Не обсуждается и чувствительность механизма к выбору катализатора, столь ярко проявляющаяся в экспериментах, а также условия, при которых механизм роста НТ из колец может быть действительно реализован.

Из моделирования механизмов образования фуллеренов [5] известно, что без участия посторонних неуглеродных атомов кольцевые углеродные кластеры не могут быть зародышами фуллеренов. С появлением катализатора ситуация меняется, причем влияние катализатора может быть двояким: 1) на начальной стадии сборки каталитические атомы „фиксируют“ гексагоны на кольце, в дальнейшем, когда гексагонов становится много, эти атомы фиксируют также и пентагоны, давая при этом рост молекуле фуллерена; 2) каталитические атомы фиксируют гексагоны на всем протяжении сборки и блокируют возникновение пентагонов, как в Scooter-механизме [4].

В первом случае возможно стимулирование роста фуллеренов, во втором — одностенных НТ. Ни из каких общих соображений нельзя исключить также и возможность обеспечить экспериментальные условия, когда реализуются оба варианта.

В данной работе поставлена задача исследования зависимости реакций, необходимых для сборки нанотрубок, от типа каталитических атомов и оценки диапазона внешних условий, необходимых для роста нанотрубки.

Здесь и в дальнейшем катализатором для краткости назван и обозначен символом Me (металл) любой неуглеродный атом, хотя бы он и не обладал по отношению к росту НТ настоящими каталитическими свойствами подобно атомам металлов группы железа или платиноидам.

Методом исследования были квантово-химические методы AM1, PM1 для углеродных кластеров, включающих в себя отдельные атомы элементов третьего периода Ca, As, Si и атомы элементов первого законченного периода Zn, Ga, Ge, As, Se. Эти методы дают достаточно надежные конфигурации и характеристики кластеров, содержащих углеродные атомы; их результаты используются без всяких модификаций.

Конфигурации соединений углерода с элементами Mg, Sc...Zn первого большого периода исследовались полуколичественно методом ZINDO-I пакета HYPERCHEM 6.3. Метод ZINDO-I дает разумные длины и энергии связей металлических элементов с углеродом. Но для чисто углеродных молекул и больших углеродных фрагментов в углеродно-металлических кластерах метод дает чрезвычайно искаженные конфигурации и

совершенно неверные значения энергии связи. Поэтому для конфигураций с большим числом атомов углерода и несколькими атомами металла конфигурации и энергии оценивались следующим образом. Конфигурация углеродного остова рассчитывалась по методу PM3 с элементами Zn...As на месте атома металла Me, затем эти атомы Zn...As заменялись на атомы Me и оптимизация велась уже методом ZINDO только по положению атомов Me при фиксированном углеродном остове. Энергия связи полученной конфигурации E оценивалась в духе метода молекулярной механики из соотношения

$$E - E_0^{\text{AM1}} = E^{\text{ZINDO}} - E_0^{\text{ZINDO}},$$

откуда

$$E = E^{\text{ZINDO}} + (E_0^{\text{AM1}} - E_0^{\text{ZINDO}}). \quad (1)$$

В (1) E^{ZINDO} — энергия связи, рассчитанная по методу ZINDO; E_0^{AM1} , E_0^{ZINDO} — энергии связи углеродного остова кластера, рассчитываемые методами PM3 и ZINDO, причем при вычислении E_0^{ZINDO} оптимизация не проводилась, а бралась уже готовая конфигурация. Разность $(E_0^{\text{AM1}} - E_0^{\text{ZINDO}})$ может быть названа дефектом метода ZINDO. Использование формулы (1) неявно предполагает, что атомы металла не слишком сильно деформируют структуру углеродного остова, рассчитанную по PM3, а положение атомов металла по отношению к углеродному остову достаточно хорошо определяется методом ZINDO.

Разница в энергии связи между двумя конфигурациями с одними и теми же атомами может быть вычислена по методу ZINDO и без описанной выше манипуляции. Существенно, что результаты в обоих случаях хорошо соответствуют друг другу.

Критерием адекватности наблюдаемых закономерностей было хотя бы приблизительное их сохранение при переходе от атомов металлов к элементам, рассчитываемым по методу PM3, т.е. Zn, Ga, Ge и т.д. (к сожалению, единственным элементом, на котором „работают“ оба метода, AM1 и PM3, является цинк).

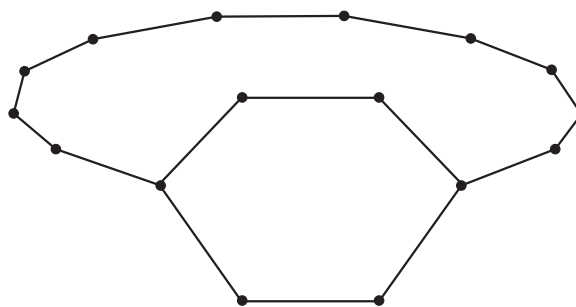


Рис. 2. Кольцевой углеродный кластер с гексагоном — зародыш нанотрубки в предлагаемом механизме.

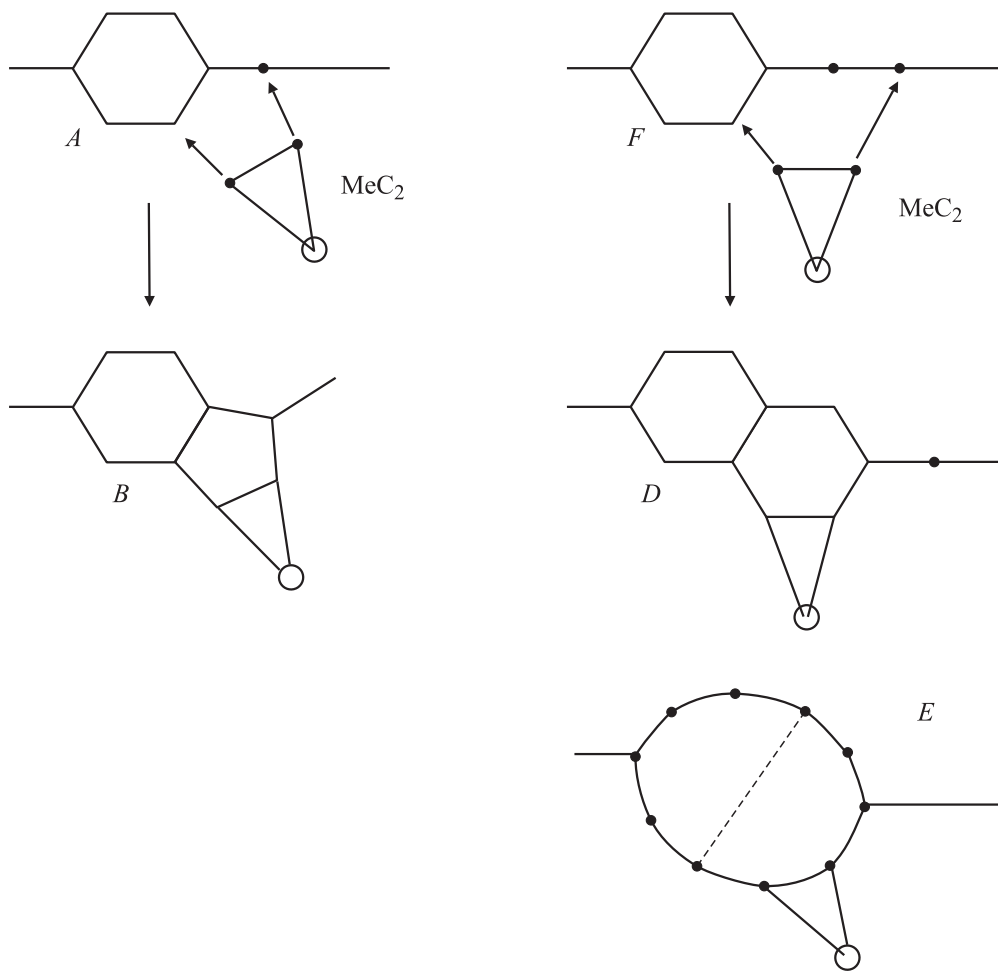


Рис. 3. Варианты присоединения молекулы C₂ к стыку гексагон–кольцевой участок.

Начальная стадия роста нанотрубок — фиксация гексагона на кольце

Квантово-химическое моделирование показывает, что в отсутствие катализатора встраивание молекулы C₂ в кольцо и образование гексагона (рис. 2) возможно и энергетически выгодно. Однако гораздо более выгодным (примерно на 1.5–2 eV) является просто растворение молекулы C₂ в кольце с увеличением его размера на два атома (или 3 в случае молекулы C₃).

При наличии катализатора типа Zn–Ga и т.д. ситуация меняется. Например, молекула ZnC₂ при формировании гексагона дает выигрыш в энергии на 1.5 eV больше, чем при растворении в кольце. Тот же результат сохраняется качественно и при рассмотрении „настоящих“ катализаторов Fe, Co, Ni.

Когда на кольце сформировано достаточно много гексагонов, в дальнейших реакциях захвата углеродных фрагментов извне принимают участие атомы как гексагонов, так и сохранившихся кольцевых участков (рис. 3). При этом могут формироваться как пентагоны (A → B), так и гексагоны (F → D). Моделирование показывает, что в обоих случаях возникающая конфигурация с двумя

многоугольниками устойчива, если в „фиксации“ пентагона и гексагона принимают участие, как минимум, два атома катализатора. В противном случае общая связь двух многоугольников разрушается и процесс сборки нанотрубки срывается (D → E).

Дальнейшее моделирование показало, что кластеры с двумя многоугольниками и несколькими атомами катализатора могут иметь несколько изомеров в зависимости от типа атомов катализатора. Наряду с изомерами, где атомы катализатора расположены примерно в продолжение образующей поверхности нанотрубки (далее они для краткости называются „плоскими“; рис. 4), возникают изомеры, в которых атомы катализатора удалены от поверхности образующей почти на максимальное возможное расстояние. При этом в процессе оптимизации атомы катализатора, имеющие по крайней мере одну свободную валентность, сами „находят“ дополнительные связи с атомами углерода, не учтенные в исходной конфигурации. Далее такие изомеры называются „вывернутыми“ (рис. 5). Ориентация рис. 5 выбрана так, что оба гексагона практически не видны и положение атомов катализатора (кружки) выражено наиболее контрастно. Из четырех каталитических атомов цинка Zn

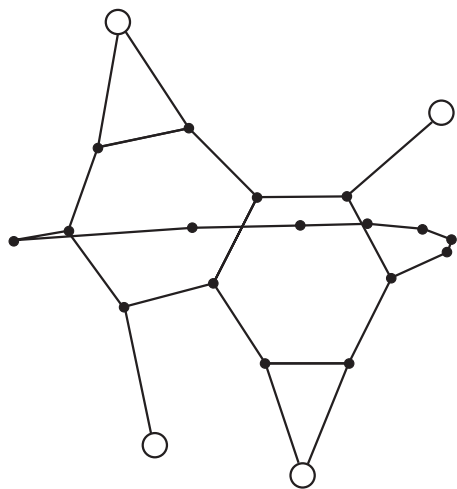


Рис. 4. Изомер с двумя гексагонами и четырьмя атомами цинка (кружочки), расположенными приблизительно в поверхности образующей нанотрубки („плоский“ изомер).

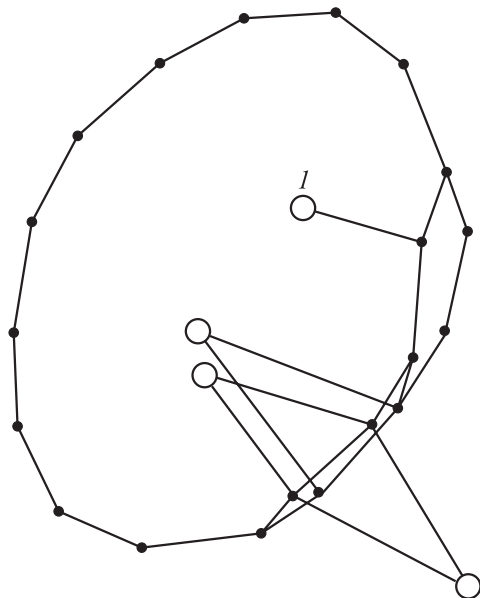


Рис. 5. Изомер с двумя гексагонами и четырьмя атомами цинка (кружочки), связи которых почти ортогональны поверхности образующей нанотрубки („вывернутый“ изомер).

лишь связь атома *1* с ближайшим угловым углеродным атомом расположена по отношению к оси нанотрубки под достаточно острым углом.

Очевидно, именно такой „вывернутый“ изомер способствует росту НТ. С одной стороны, за счет связей с атомами металла угловые углеродные атомы (имеющие лишь два соседних атома углерода) достаточно стабильны. С другой стороны, связи атомов катализатора насыщены и не перехватывают углеродные атомы, поступающие на кромку растущей нанотрубки извне. Напротив, „плоские“ изомеры не могут преобразоваться в

НТ, так как ненасыщенные связи каталитических атомов перехватывают поток углеродных фрагментов извне и формируют уже совершенно хаотические структуры.

Сравнительная энергетика „вывернутых“ и „плоских“ изомеров была рассмотрена в рамках метода РМЗ на элементах Zn, Ga, Ge, As, Se.

В случае As есть только „вывернутая“, но специфическая конфигурация: все атомы As расположены вне поверхности образующей, однако каждый атом As связан лишь с одним угловым атомом углерода. При движении по периоду влево (As → Ga → Zn и т.д.) наблюдаются разные изомеры, в которых часть атомов катализатора занимает, скорее, „плоские“, другие — скорее, „вывернутые“ положения. Разность ΔE абсолютных величин энергии связи „вывернутого“ и „плоского“ изомеров в зависимости от положения атома каталитического элемента в периодической таблице (первый полный период) показана на рис. 6. Видно, что „правее цинка“ (кривая 3) несколько более выгодными являются „плоские“ изомеры. Но для галлия Ga „плоский“ изомер не существует, и „вывернутый“ изомер является единственным, а для цинка преимущество „плоского“ изомера — почти нулевое.

При переходе к настоящим каталитическим атомам, когда возникающая конфигурация не может быть полноценно оптимизирована методами квантовой химии, мы поступали так, как описано выше: атомы катализатора устанавливались во всех рассмотренных ранее конфигурациях на место атомов элементов Zn... As, а конфигурация углеродного остова считалась неизменной. Далее для каждой такой конфигурации углеродного остова проводилась оптимизация методом ZINDO только по положению каталитических атомов. В результате определялась „условно оптимальная“ конфигурация и затем наиболее „условно оптимальная“ конфигурация среди всех конфигураций углеродных остовов, причем энергия связи во всех случаях определялась обоими способами, описанными выше. Разность энергий связи между

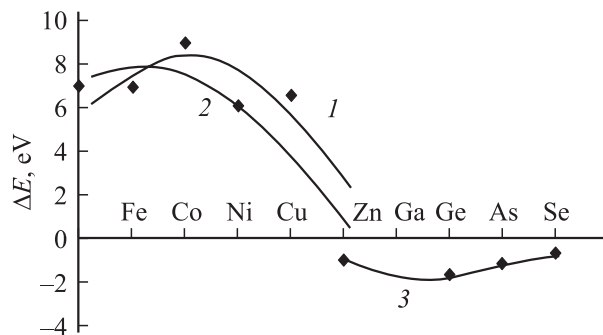


Рис. 6. Разность ΔE абсолютной величины энергии связи „вывернутого“ и „плоского“ изомеров в зависимости от положения атома каталитического элемента в периодической таблице (первый полный период). Конфигурации с двумя гексагонами и четырьмя атомами катализатора. *1* — метод ZINDO с пересчетом (сглаженная кривая по точкам), *2* — метод ZINDO без пересчета (расчетные точки не показаны), *3* — метод РМЗ.

оптимальной „плоской“ и оптимальной „вывернутой“ конфигурациями показана на рис. 6 кривой 1, кривая 2 соответствует разности энергий, рассчитанных методом ZINDO без дополнительного пересчета. Преимущество „вывернутой“ конфигурации очевидно.

Это ситуация вполне естественна для атомов переходной триады, когда валентность может быть самой разной (меняться на 1), связи валентных p - и s -электронов ослаблены, поправка к валентности, определяемая d -электронами, весьма неопределенна и большое количество связей атомов легко компенсирует их „торчащее“ положение. При этом разные конфигурации атомов катализатора пространственно ближе, чем в „плоской“ конфигурации, и перемещение между ними должно происходить легче. Естественно, однако, что в рамках данной закономерности конкуренция между числом связей атома катализатора и искаженными валентными углами при перемещении по периоду может быть очень нетривиальной.

Может ли присутствие катализатора дать толчок росту фуллеренов?

Описанный выше характер влияния катализатора на запуск механизма роста НТ успешно реализуется, если на этапе слияния островков, возникших вдоль радиуса исходного кольца, образование гексагонов более выгодно, чем образование пентагонов. На рис. 7 построена разность δE_{ph} в энергии между конфигурациями с пентагоном и гексагоном, присоединенным к первому гексагону (конфигурации B и D на рис. 3). Считалось (как и выше), что других гексагонов вдоль радиуса кольца нет. Сравнивались между собой оптимальные конфигурации при разном количестве каталитических атомов.

Из рис. 7 видно, что энергии связи конфигураций с пентагоном или гексагоном практически равны в случае As и Ge, пентагоны предпочтительнее в случае Ga и Zn, причем в случае Zn — менее, чем Ga. Однако для Zn более выгодный изомер является все же плоским, что означает запрет на рост как фуллеренов, так и нанотрубок: следующему атому углерода просто некуда встать. Виден шанс на существование каталитических свойств у галлия, у которого вывернутая конфигурация как с пентагоном, так и гексагоном является единственной. Нельзя утверждать, однако, что это не является чисто расчетным эффектом.

По мере перехода к „настоящим“ катализаторам пентагоны становятся менее предпочтительны по сравнению с гексагонами. Это означает, что катализатор продвигает кольцевой углеродный кластер в сторону нанотрубок, а не фуллеренов. Интересно, что такая тенденция слабо зависит от числа каталитических атомов (три или четыре).

Этот результат практически перечеркивает надежды на использование известных катализаторов для стимулирования роста фуллеренов при использовании не только

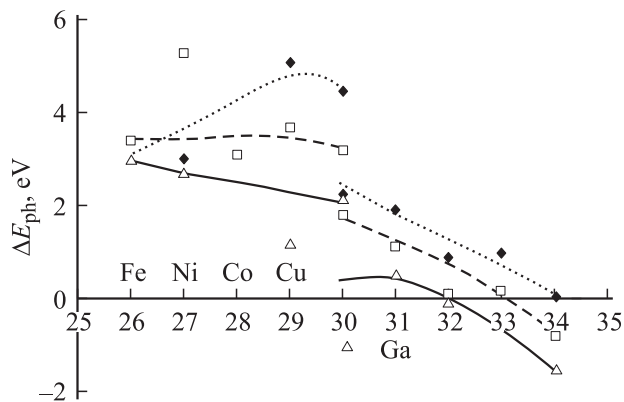


Рис. 7. Разность δE_{ph} в абсолютной величине энергии между конфигурациями с двумя гексагонами и пентагоном на месте гексагона (конфигурации типа B и D на рис. 3) в зависимости от положения атома каталитического элемента в периодической таблице. Сплошная кривая (Δ), штриховая (\square) и пунктир (\blacklozenge) — число каталитических атомов (2, 3 и 4 соответственно).

атомов группы железа, но и платиноидов, которые уже не поддаются моделированию методами квантовой химии.

Механизмы замены пентагона на гексагон в случае достаточно большого собранного фрагмента нанотруки

На рис. 8 показан фрагмент кромки растущей углеродной НТ достаточно большого размера (кромка расположена вверху каждого рисунка, а уже сформированное „тело“ нанотрубки — внизу). Если в ходе реакции присоединения углеродной молекулы к кромке возник пентагон (рис. 8, A), то при захвате следующей молекулы C_2 возможны два основных направления дальнейших реакций.

А) Крайний атом углерода (атом 1) присоединившейся к пентагону молекулы C_2 (рис. 8, B) связывает ближайший угловой атом углерода на кромке поверхности (рис. 8, D) и формирует гексагон. Возникший ранее пентагон в этом случае фиксируется.

В) Ближайший к фрагменту атом углерода (атом 2) занимает место в перемычке пентагона, дополняя его до гексагона (рис. 8, C). Пентагон разрушается.

В отсутствие катализатора энергетически более выгодным является вариант А, при наличии металлического катализатора — вариант В. Этот результат получается как при использовании методов молекулярной механики, так и метода ZINDO. Он объясняется тем, что энергетическая невыгодность существования „торчащего“ атома углерода (атом 1 на рис. 8, D') частично компенсируется за счет насыщения связей этого атома атомами катализатора. С другой стороны, проигрыш

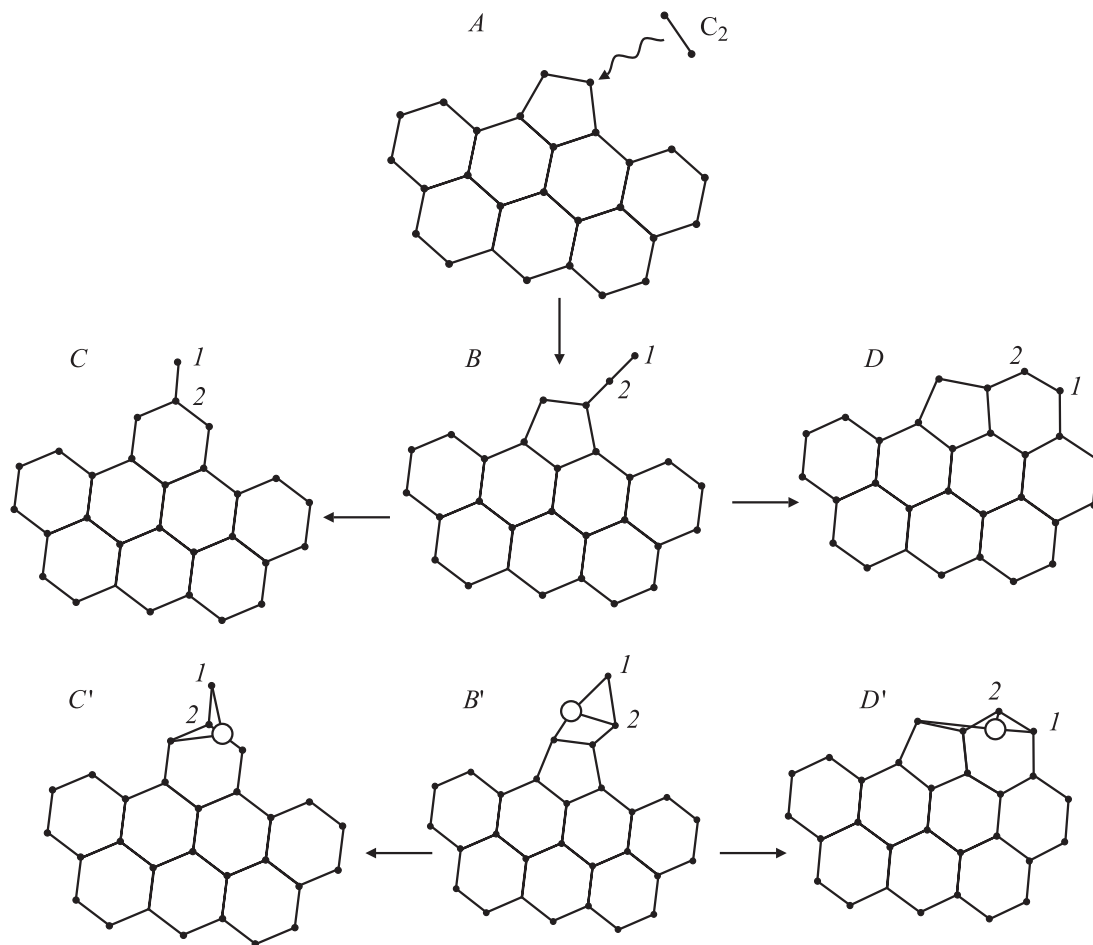


Рис. 8. Возможные пути преобразования пентагонального цикла на кромке поверхности растущей нанотрубки при захвате молекулы C_2 . Путь $B \rightarrow C$, $B \rightarrow D$ — эволюция кромки поверхности без атомов катализатора; путь $B' \rightarrow C'$, $B' \rightarrow D'$ — с участием атомов катализатора, показанных кружком.

в энергии, связанный с пентагональными циклами и вносимый ими кривизной поверхности, отсутствует.

Поведение общего проигрыша в энергии связи в зависимости от порядкового номера элемента при такой реакции примерно соответствует рис. 7. Видна, таким образом, предпочтительность известных каталитических атомов. Еще один аргумент в пользу существующих катализаторов состоит в следующем. Замена пентагона на гексагон должна сопровождаться разрушением связи атома углерода с атомом катализатора. Именно у известных металлических катализаторов энергии такой связи существенно меньше (рис. 9).

Описанный механизм разрушения пентагонов вполне аналогичен механизму [4] и реализуется при выполнении следующих дополнительных условий: 1) каталитические атомы, фиксирующие кромку НТ, занимают только „вывернутые“ позиции; 2) суммарные концентрации углерода (в виде атомов, молекул C_2 , C_3 и карбида Me_nC_m) и катализатора (в виде атомов и молекул того же карбида) весьма жестко соотносятся между собой.

Первое условие достигается за счет выбора катализатора. Кроме того, оно устанавливает верхнюю границу

для потока атомов углерода. Действительно, атомы катализатора, занимающие положение в продолжении образующей нанотрубки (как это имеет место в „плоской“ конфигурации) и срывающие дальнейшую сборку нанотрубки, появляются в том случае, когда на кромке НТ сформировался новый ярус гексагонов, а связанные с

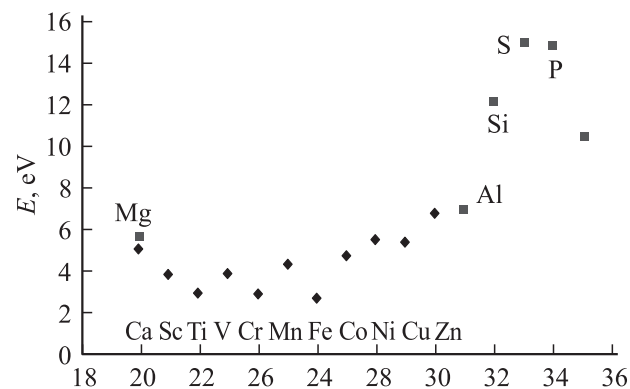


Рис. 9. Величина энергии связи атома углерода с атомами первого полного периода (а также атомами Mg, Al, Si, S, P).

предыдущим ярусом атомы катализатора еще не успели переместиться на кромку. Если в течение времени, необходимого для такого перемещения, угловые атомы углерода на кромке взаимодействуют с окружающими углеродными атомами из пара, пентагоны не успевают связываться каталитическими атомами и оказываются встроенными в формируемую поверхность. Возникает фуллереновая шапочка, и рост нанотрубки завершается. Поэтому необходимым условием сборки нанотрубки является достаточная степень разреженности углеродного пара.

С другой стороны, должен быть разреженным и каталитический пар, иначе рост нанотрубки будет заблокирован атомами катализатора.

Максимальные разрешенные концентрации атомов углерода N_2 и катализатора N_{Me} можно оценить соотношениями

$$(\sigma N_2 V_T)^{-1} > \tau_j, \quad (\sigma N_{Me} V_T)^{-1} > \tau_j, \quad (2)$$

где τ_j — время перескока „вывернутых“ атомов катализатора на вновь возникающие угловые атомы углерода на кромке поверхности нанотрубки; σ — среднее сечение захвата малых фрагментов кромкой поверхности (атомы углерода и металла, входящие в состав углеродных кластеров и кластеров $Me_n C_m$, также включены в величины N_2, N_{Me}).

Как может быть поставлен эксперимент, в котором нанотрубки растут из кольцевых углеродных кластеров?

Если результаты, предсказываемые квантовой химией, соответствуют действительности, рост нанотрубок из колец может быть реализован в рамках дугового способа, но организация разряда должна быть иной, нежели при выращивании нанотрубок из пересыщенных капель.

1. Прежде всего необходимо, чтобы зародыши роста — кольца действительно возникали. Для этого надо свести до минимума количество атомов металла на самых ранних этапах нуклеации (атомы → цепочки → кольца), чтобы вместо колец не возникали зародыши углеродно-металлических капель. Разрешенный уровень концентрации атомов металла в области генерации углеродных колец из цепочек определяется условием, что отношение концентрации цепочек, „нагруженных“ атомами металла N'_C , к концентрации „чистых“ цепочек, малó. По порядку величины равновесное отношение N'_C/N_C составляет

$$\frac{N'_C}{N_C} \sim N_K \left(\frac{h^2}{2\pi m_K T} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{h\langle v \rangle} \right)^3 \exp \left(\frac{\delta E}{T} \right), \quad (4)$$

где $\delta E \sim 1.3-1.7$ eV — выигрыш в суммарной энергии связи при соединении углеродного кластера с атомом катализатора; N_K — концентрация атомов металла;

$(T/h\langle v \rangle)^3$ — отношение колебательных статсумм нагруженной и чистой цепочек; $\langle v \rangle$ — средняя частота колебаний в цепочке, рассматриваемой как система гармонических осцилляторов.

При $T = 0.2$ eV верхняя граница концентрации атомов металла оценивается на уровне 10^{18} cm^{-3} . При снижении температуры это требование ужесточается, но в любом случае не выглядит чрезмерным.

2. Образовавшиеся кольцевые углеродные кластеры не должны затем разрушаться при попадании в область плотного металлического пара и роста НТ, т.е. температура там должна быть мала.

Оптимальным с этой точки зрения можно считать стационарный тлеющий низкотемпературный разряд или дальнюю окрестность испаряемой лазером металлической мишени. Первый вариант предпочтительнее, так как дает возможность контролируемого осаждения нанотрубок на подложку в сильном электрическом поле приэлектродного слоя.

3. Таким образом, условия выращивания НТ из газовой фазы в некотором смысле противоположны условиям выращивания НТ из пересыщенной углеродом углеродно-металлической капли. В последнем случае капли надо сначала сформировать и осадить на поверхность подложки. В случае роста из колец нанотрубки растут до оседания на поверхность. Высаживать их на подложку надо сразу в готовом виде, и этот процесс представляет собой дополнительные трудности.

4. Из проведенного рассмотрения следует, что рост одностенных нанотрубок из колец происходит лишь в присутствии катализатора. Попытки моделирования процесса с участием только углеродных атомов или малых углеродных молекул предпринимались еще на начальном этапе исследования нанотрубок [6] и позже (например, [7]), но никаких экспериментальных подтверждений такого процесса получено не было.

Выводы

Основными результатами данной работы можно считать следующее.

1. На начальном этапе роста углеродных НТ и кольцевых кластеров роль каталитических атомов состоит в том, что они блокируют „растворение“ малых углеродных фрагментов в кольце.

2. При взаимодействии кромки уже сформированной поверхности нанотрубки с каталитическими атомами Me связи этих атомов $Me-C$ стремятся занять положения, нормальные к образующей нанотрубки. Эта ситуация наиболее естественна именно для атомов переходных металлов. При этом атомы переходных металлов способствуют разрушению пентагональных циклов на кромке поверхности тем, что включают в себя атомы углерода извне и становятся гексагонами.

3. При нормальном росте нанотрубки „вывернутые“ атомы катализатора успевают перемещаться к кромке

поверхности вслед за вновь присоединяемыми углеродными атомами (радикалами). При слишком большом притоке атомов катализатора рост НТ срывается так как отжиг кромки не успевает происходить: связи поступающих на кромку нанотрубки углеродных атомов сразу же „забиваются“ атомами катализатора, причем эти атомы занимают как „вывернутые“ конфигурации, так и конфигурации на поверхности образующей. С другой стороны, уже связанные с трубкой „вывернутые“ атомы катализатора не успевают перемещаться на кромку нанотрубки вслед за атомами углерода и забивают внутренность трубки.

4. При слишком большом притоке атомов углерода роль катализатора не успевает проявиться и нанотрубка замыкается пентагональной шапочкой.

Таким образом, формирование НТ с открытыми концами требует чрезвычайно точного сочетания внешних условий: концентрации атомов углерода, катализатора и температуры.

Список литературы

- [1] *Li De-Chang, Dai Liming, Huang Shaoming et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 316. P. 349–355.
- [2] *Ching-Hwa-Kiang, Goddard William* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. N 14. P. 2515–2520.
- [3] *Ching-Hwa-Kiang* // J. Chem. Physics. 2000. Vol. 113. N 11. P. 4763–4766.
- [4] *Lee Young Hee, Kim Seong Go, Tomaned David* // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. N 12. P. 2393–2396.
- [5] *Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 67–70.
- [6] *Brabec C.J., Maiti A., Roland C., Bernhols J.* // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 236. P. 150–155.
- [7] *Wen Zhao Ming, Yuan Xia Yue, Chen Ma Yu, Yan Li Su* // Chin. Phys. Lett. 2001. Vol. 18. N 1. P. 82–85.