

Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов

© Е.А. Беленков, И.В. Шахова

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@csu.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2011 г.)

Методами молекулярной механики выполнен расчет геометрически оптимизированной структуры карбиноидных слоев, карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов, состоящих из карбиновых цепочек, соединенных атомами в состояниях sp^2 - и/или sp^3 -гибридизации. Полуэмпирическими квантово-механическими методами рассчитаны энергетические характеристики карбиноидных наноструктур. Предложена структурная классификация каркасных карбиноидных наноструктур. Установлено наличие зависимости удельных энергий связей карбиноидных наноструктур от отношения sp^2/sp и от их геометрических размеров.

1. Введение

Нанотрубки и фуллерены — каркасные углеродные наноструктуры, которые могут быть сформированы из графеновых слоев [1–5]. Из модельного анализа следует, что при сворачивании различных углеродных слоев можно получить разные каркасные углеродные наноструктуры [6,7]. Обычные нанотрубки и фуллерены получают путем сворачивания графеновых слоев (рис. 1, *a*). Из графеновых слоев, состоящих из $sp + sp^2$ -гибридизованных атомов, можно получить графиновые каркасные наноструктуры (рис. 1, *b*) [8–10]. Исследованные теоретически графиновые нанотрубки и фуллерены состоят из сопоставимого числа sp - и sp^2 -атомов. Но до сих пор не изученным остается вопрос о возможности формирования каркасных углеродных наноструктур, состоящих преимущественно из sp -гибридизованных атомов.

Кроме того, исследование возможности образования карбиноидных наноструктур также важно с точки зрения описания структуры карбиноидов — экспериментально синтезированных углеродных материалов, состоящих преимущественно из sp -гибридизованных атомов [11]. Карбиноидные материалы не являются карбином в чистом виде из-за присутствия атомов примесей и атомов углерода в состояниях гибридизации, отличных от sp . В 1967 г. Касаточкин предложил первую модель карбиноидов — гексагонально упакованные параллельные линейные углеродные цепочки, расположенные на расстояниях 2.97 Å [12]. В 1969 г. эта модель была усовершенствована Сладковым и Кудрявцевым [11,12]. Позже Хейман предложил так называемую „петлевую“ модель, которая лучше согласовывалась с экспериментальными данными [13]. Бланк с соавторами предположили, что атомы углерода расположены в узлах (001) графитовых плоскостей с удвоенным параметром решетки a и соединены sp^3 -связями, и определили структуру карбина как промежуточную между графитовой и алмазной [14]. Следующая структурная модель основана на предположении, что в карбиноидах линейные sp -участки чередуются с атомами углерода, находящимися в sp^2 -

и sp^3 -состоянии; sp^2 - и sp^3 -атомы изгибают цепочки, а оставшиеся свободными связи могут быть использованы для присоединения атомов примесей или образования межцепочечных сшивок. Но все предложенные модели не могут достаточно точно описать реальную структуру карбиноидов. По-видимому, это связано с наличием в них не только цепочечных, но и каркасных карбиноидных наноструктур. Какова структура карбиноидных углеродных материалов — до сих пор остается неясным. В настоящей работе выполнен модельный анализ и расчет возможной структуры карбиноидных нанотрубок, слоев и карбинофуллеренов.

2. Методика модельного формирования и расчета карбиноидных наноструктур

Для образования каркасных наноструктур необходимы слои, которые могут быть сформированы за счет сшивок карбиновых цепочек углеродными атомами в состояниях sp^2 - и sp^3 -гибридизации. Выполненный ранее теоретический анализ возможной структуры таких слоев показал, что только в карбиновых цепочках полииновой разновидности могут встречаться углеродные атомы в состоянии sp^3 -гибридизации. На основе таких соединений не могут образовываться слоевые структуры [15]. Атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации могут встречаться как в полииновых, так и поликумуленовых цепочках. Формирование слоевых структур, которые могут сворачиваться в карбиноидные нанотрубки (КНТ), возможно на основе сшивки карбиновых цепочек sp^2 -атомами [15].

КНТ могут состоять из карбиновых цепочек полииновой или поликумуленовой разновидности, которые в дальнейшем будем обозначать как P_i (полииновая) или P_k (поликумуленовая). Параметром, который может отличать одну КНТ от другой, является число карбиновых цепочек в сечении нанотрубки. Эта характеристика отображается в обозначениях нанотрубок в виде

соответствующего индекса k (например, Pi_k). Следующей структурной характеристикой различных трубок является то, по какому типу располагаются sp^2 -атомы, сшивающие карбиноидные цепочки: а) без бензольных колец; б) sp^2 -атомы образуют отдельные гексагоны; в) sp^2 -сшивки образуют фрагменты обычных углеродных нанотрубок из нескольких гексагонов. В обозначениях

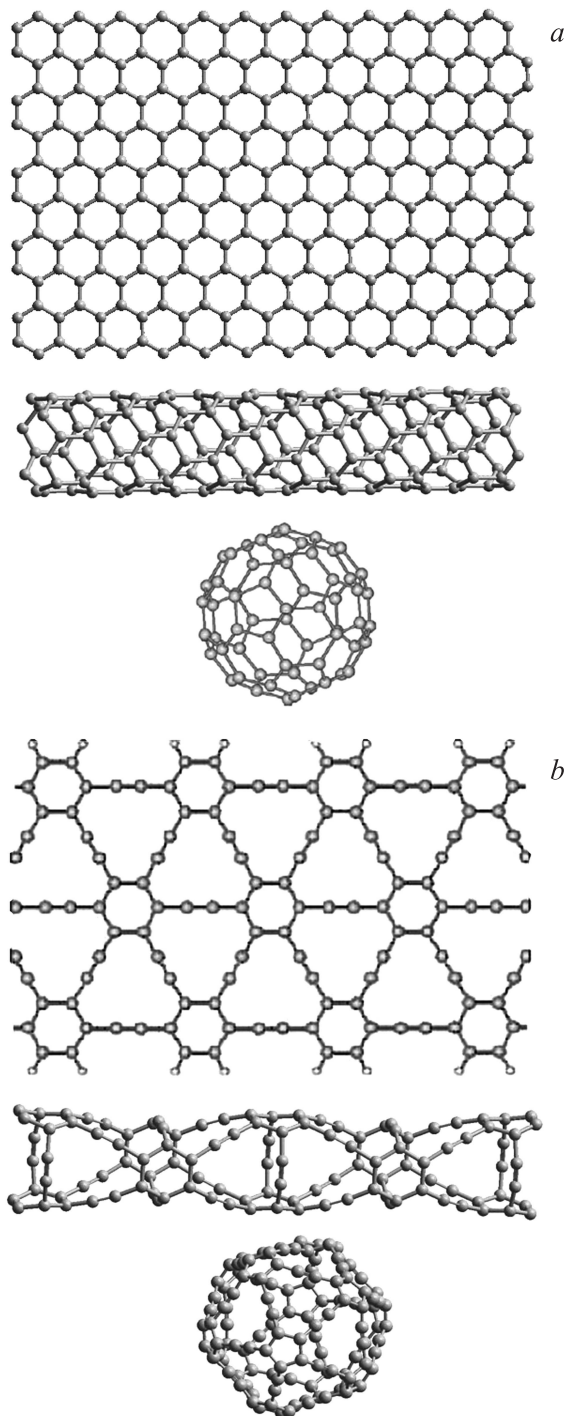


Рис. 1. а) Графеновый слой, углеродная нанотрубка, фуллерен. б) Графиновый слой, графиновая нанотрубка, графинофуллерен.

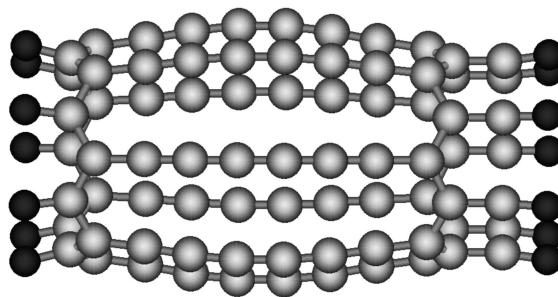


Рис. 2. Фрагмент карбиноидной нанотрубки $Pk_{7,b}$, используемый для расчета энергетических характеристик. Атомы кислорода показаны черным.

нанотрубок через запятую после числа цепочек ставится соответствующий индекс a, b или c . Например, трубка из пяти карбиновых цепочек полиинового типа, соединенных гексагонами, будет обозначаться как $Pi_{5,b}$; трубка из семи поликумуленовых цепочек на основе фрагмента обычной нанотрубки — $Pk_{7,c}$.

Для карбинофуллеренов использовались следующие обозначения: $C_n(i,j,k)$, где n — полное число атомов в фуллерене, i, j, k — количество атомов в состояниях sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации соответственно.

Расчет геометрически оптимизированной структуры карбиноидных слоев, фуллеренов и нанотрубок из них был выполнен методом молекулярной механики ММ+ [16], энергетические характеристики вычисляли полуэмпирическими квантово-механическими методами PM3, AM1 и MNDO [17,18]. Для расчета энергетических характеристик из длинных предварительно геометрически оптимизированных КНТ и карбиноидных слоев в центральной, наименее деформированной части вырезали фрагменты, являвшиеся элементарными ячейками (рис. 2). В выбранных фрагментах оборванные углерод-углеродные связи на концах структуры компенсировались атомами кислорода. При расчете энергий элементарных ячеек карбиноидных структур из полной энергии кластеров вычиталась энергия кислород-углеродных связей.

3. Результаты исследования

На первом этапе была рассчитана геометрически оптимизированная структура карбиноидных слоев, состоящих из карбиновых цепочек, сшитых sp^2 -гибридизованными атомами углерода. Установлено, что карбиноидные слои могут быть двух основных разновидностей: слои, в которых sp^2 -гибридизованные атомы образуют гексагоны (рис. 3, а, с), и слои, где sp^2 -атомы не образуют гексагонов (рис. 3, б, д). При этом каждая из слоевых разновидностей может иметь как периодически упорядоченную (рис. 3, а, б), так и неупорядоченную (рис. 3, с, д) структуру. Возможно также существование карбиноидных слоев со смешанной структурой (рис. 3, д).

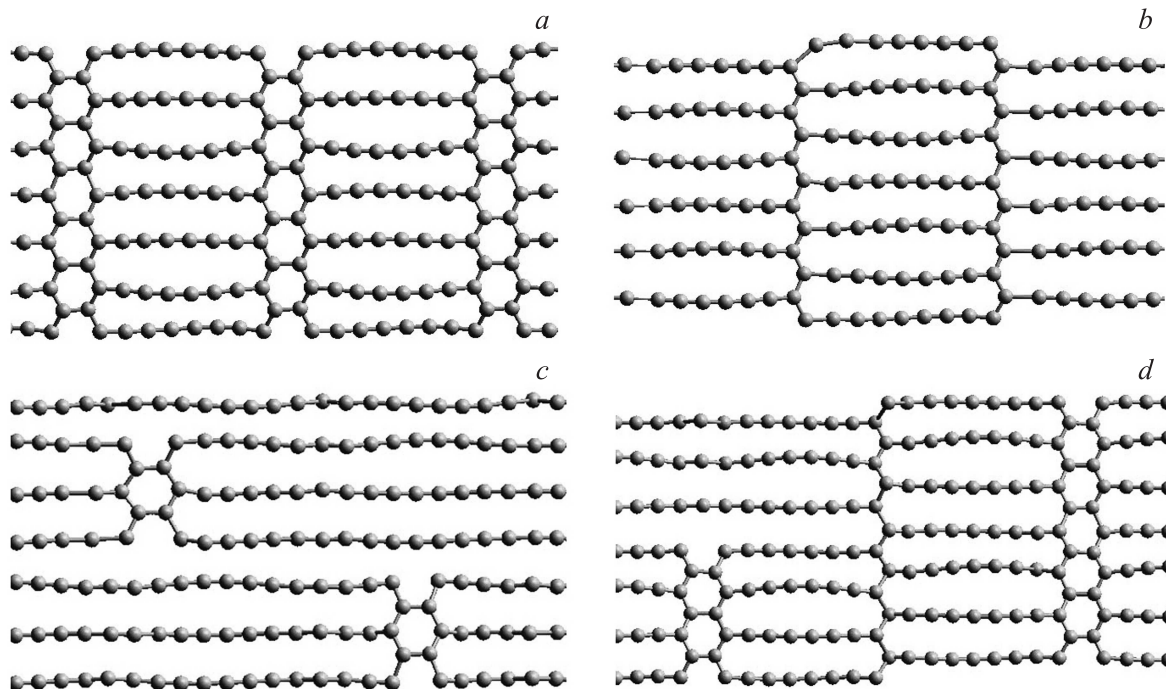


Рис. 3. Карбиноидные слои на основе поликумуленовых цепочек, сшитых гексагонами, образованными sp^2 -атомами (а), зигзагообразными связями (b), неупорядоченными гексагонами (c) и неупорядоченными смешанными связями (d).

На втором этапе получали КНТ путем сворачивания карбиноидных слоев ограниченного поперечного размера и сшивки их в каркасные трубчатые структуры при помощи углеродных атомов в состоянии sp^2 -гибридизации. Особенность структуры таких нанотрубок — переменный диаметр, достигающий минимального значения в месте сшивок и увеличивающийся там, где сшивок нет (рис. 4).

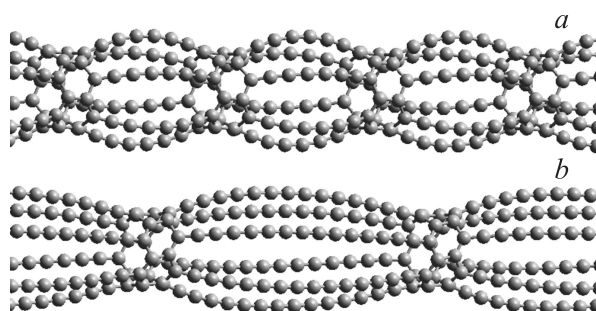


Рис. 4. Карбиноидные нанотрубки, полученные за счет сшивки гексагонами карбиновых цепочек из 5 атомов (а) и из 14 атомов (b).

Длина карбиновых цепочек в КНТ может быть различной. Чем длиннее карбиновые цепочки, тем меньше в трубке углеродных атомов в состоянии sp^2 (если структура сшивок в трубках одинаковая). Кроме того, в трубках с более длинными цепочками наблюдается их

меньший изгиб. КНТ могут быть различного диаметра в зависимости от ширины сворачиваемого карбиноидного слоя или от количества карбиновых цепочек в поперечном сечении нанотрубки.

Анализ возможности формирования КНТ из карбиноидных слоев был выполнен в результате расчета полной энергии связей элементарных ячеек карбиноидных слоев и КНТ, полученных из этих слоев. Установлено, что энергия трубок, в состав которых входит шесть и менее карбиновых цепочек, больше, чем энергия развернутого листа, из которого данные трубки получены (табл. 1). В этом случае развернутый лист энергетически более выгоден, чем КНТ. Начиная с трубок, в поперечном

Таблица 1. Энергетические и структурные характеристики КНТ и карбиноидных слоев, из которых они получались (минимальные значения энергий выделены жирным шрифтом, D_{\min} — минимальный диаметр трубки, E_{CNT} — полная энергия связей фрагмента карбиноидной нанотрубки, E_{CL} — полная энергия связей фрагмента карбиноидного слоя, N_C — число углеродных атомов во фрагментах слоев и нанотрубок, энергии найдены методом РМЗ)

КНТ	$D_{\min}, \text{Å}$	$E_{\text{CNT}}, \text{kcal/mol}$	$E_{\text{CL}}, \text{kcal/mol}$	N_C
PK _{5,b}	4.04	–8548.24	– 8622.20	55
PK _{6,b}	5.03	–10914.77	– 11709.50	66
PK _{7,b}	5.58	– 12147.77	–12097.78	77
PK _{8,b}	6.50	– 14206.58	–13830.17	88
PK _{9,b}	7.68	– 15951.39	–15521.18	99

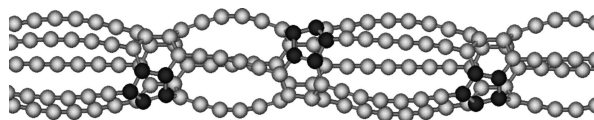


Рис. 5. Переход карбиноидной нанотрубки $P_{k5,b}$ в $P_{k4,b}$ за счет замены гексагона пентагоном (углеродные атомы, образующие пентагоны, выделены темным).

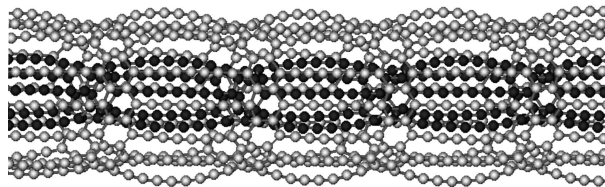


Рис. 6. Многослойная КНТ, состоящая из трубок $P_{k5,b}$ и $P_{k14,b}$.

сечении которых содержится семь и более карбиновых цепочек, более энергетически выгодными становятся свернутые трубки (табл. 1). Аналогичная зависимость наблюдается и в обычных углеродных нанотрубках [19].

КНТ могут быть построены на основе креслообразных, зигзагообразных и хиральных углеродных нанотрубок различного диаметра. Однослойные КНТ различных диаметров, содержащие гексагоны, могут соединяться между собой за счет замены гексагонов пентагонами в месте соединения (рис. 5).

На основе однослойных КНТ могут формироваться жгуты с гексагональной структурой. Помимо однослойных могут существовать и многослойные КНТ (рис. 6). Такие трубки получаются в результате вложения трубок меньшего диаметра в трубки большего, подобно структуре матрешки. Длина фрагментов карбиновых цепочек, образующих вложенные трубки, должна быть одинаковой. Расстояния между стенками вложенных тру-

бок должны быть порядка 3.35–3.44 Å. Такие значения межтрубочных расстояний могут наблюдаться для карбиноидных нанотрубок на основе полииновых цепочек, соединенных гексагонами, если разница в количестве цепочек в поперечном сечении внутренней и внешней нанотрубки будет равна девяти.

В результате сшивки карбиновых цепочек углеродными атомами в состоянии sp^2 - и sp^3 -гибридизации могут также образовываться карбинофуллерены (геометрически оптимизированная структура некоторых из них представлена на рис. 7). Все рассчитанные кластеры имеют каркасную структуру. Карбинофуллерены отличаются друг от друга в первую очередь длиной карбиновых цепочек, в некоторых кластерах, содержащих sp^3 -атомы, длина цепочек может быть различной (например, в кластерах на рис. 7, *h-j*). В карбинофуллеренах, содержащих sp^2 -атомы, могут присутствовать многоугольные структуры только из sp^2 -атомов — четырех-, пяти-, шести- (рис. 7, *e, f, i*), семи- и восьмиугольники (рис. 7, *g*). Различная структура карбинофуллеренов определяется разным соотношением атомов в состояниях sp -, sp^2 - sp^3 -гибридизации. Возможно существование карбинофуллереновых кластеров, состоящих из $sp + sp^2$ (рис. 7, *a-g*), $sp + sp^3$ (рис. 7, *h, i*), $sp + sp^2 + sp^3$ (рис. 7, *j*) атомов.

При расчете энергетических характеристик карбиновых наноструктур сначала были найдены полные энергии связей карбинофуллеренов или фрагментов КНТ, а затем — удельные энергии связей (приходящиеся на один углеродный атом). Результаты расчетов для карбинофуллеренов представлены в табл. 2 и 3. Численные значения удельных энергий связи E_a , найденные разными методами, немного различаются. Так, рассчитанные методом PM3 E_a для карбинофуллеренов, имеющих в своей структуре атомы в состоянии sp^2 -гибридизации, варьируются в диапазоне от –159.84 до –120.89 kcal/mol; методом AM1 — от –157.57 до –119.58 kcal/mol, методом MNDO — от –157.09

Таблица 2. Энергетические и структурные характеристики карбинофуллеренов, содержащих sp^2 -гибридизованные атомы (E_a^* , E_a^{**} , E_a^{***} — энергии связей карбинофуллеренов, приходящиеся на один атом, вычисленные методами PM3, AM1 и MNDO соответственно, N_C^{sp} — число углеродных атомов в состоянии sp -гибридизации, N_C — полное число углеродных атомов в карбинофуллеренах)

Карбинофуллерен	f	N_C^{sp}	N_C	E_a^* , kcal/mol	E_a^{**} , kcal/mol	E_a^{***} , kcal/mol	R , Å
$C_{32}(24, 8, 0)$	0.33	24	32	–158.20	–154.73	–154.09	2.85
$C_{40}(32, 8, 0)$	0.25	32	40	–159.84	–157.57	–157.09	3.2
$C_{48}(40, 8, 0)$	0.20	40	48	–154.57	–153.26	–155.04	3.65
$C_{56}(48, 8, 0)$	0.17	48	56	–150.24	–149.35	–152.92	3.97
$C_{64}(56, 8, 0)$	0.14	56	64	–151.23	–150.59	–151.30	4.32
$C_{23}(21, 2, 0)$	0.1	21	23	–120.89	–119.58	–121.44	2.69
$C_{64}(60, 4, 0)$	0.06	60	64	–143.8	–143.72	–153.02	7.43
$C_{100}(90, 10, 0)$	0.11	90	100	–141.43	–141.22	–143.98	7.68
$C_{124}(104, 20, 0)$	0.19	104	124	–147.63	–147.26	–150.09	8.03
$C_{48}(24, 24, 0)$	1	24	48	–145.58	–143.53	–144.36	3.46
$C_{72}(48, 24, 0)$	0.5	48	72	–147.78	–146.60	–148.40	4.6

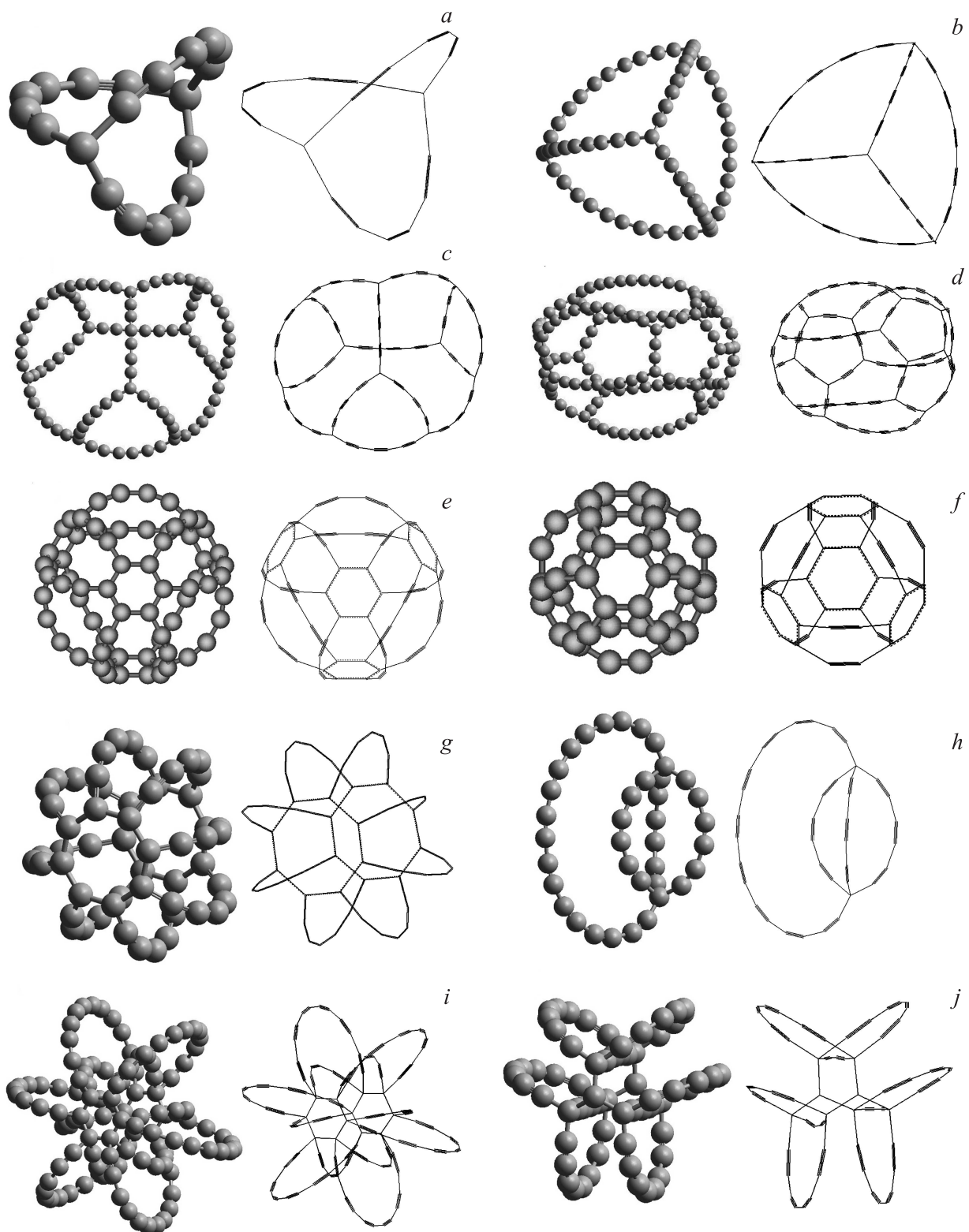


Рис. 7. Карбинофуллерены, состоящие из карбиновых цепочек, сшитых sp^2 -гибридизированными атомами (*a–g*); состоящие из карбиновых цепочек, сшитых sp^3 -гибридизированными атомами (*h, i*), и смешанный карбинофуллерен, состоящий из карбиновых цепочек, сшитых sp^2 - и sp^3 -гибридизированными атомами (*j*).

Таблица 3. Энергетические и структурные характеристики карбинофуллеренов, содержащих sp^3 -гибридизированные атомы ($f^* = N_C^{sp^3}/N_C^{sp}$ — отношение числа атомов в состоянии sp^3 -гибридизации к числу атомов в состоянии sp -гибридизации)

Карбинофуллерен	f^*	N_C^{sp}	N_C	E_a^* , kcal/mol	E_a^{**} , kcal/mol	E_a^{***} , kcal/mol	R , Å
$C_{98(86,0,12)}$	0.14	86	98	-129.36	-127.04	-128.69	5.00
$C_{120(108,0,12)}$	0.11	108	120	-133.47	-132.88	-133.96	5.77
$C_{132(120,0,12)}$	0.10	120	132	-136.25	-135.79	-137.23	5.92
$C_{144(132,0,12)}$	0.09	132	144	-135.72	-135.66	-136.91	6.39
$C_{156(144,0,12)}$	0.08	144	156	-137.33	-137.21	-138.78	6.91

Таблица 4. Энергетические и структурные характеристики КНТ, вычисленные методом РМЗ ($N_{C=O}$ — число углерод-кислородных связей, E_{CNTO} — полная энергия связи фрагмента КНТ, содержащей атомы кислорода, E_{CNT} — полная энергия связи фрагмента КНТ после вычитания энергии атомов кислорода, E_a — удельная энергия связи фрагмента КНТ, приходящаяся на один атом)

КНТ	f	N_C^{sp}	N_C	$N_{C=O}$	E_{CNTO} , kcal/mol	E_{CNT} , kcal/mol	E_a , kcal/mol	R , Å
$Pk_{4,b}$	0.57	28	44	4	-6564.52	-5816.24	-132.19	1.54
$Pk_{4,b}$	1	16	32	4	-4819.88	-4071.6	-127.24	1.32
$Pk_{5,b}$	0.57	35	55	5	-8300.2	-7364.85	-133.89	2.44
$Pk_{9,b}$	0.57	63	399	9	-15967.47	-14283.84	-144.28	4.56
$Pk_{8,b}$	0.8	40	72	8	-11445.29	-9948.73	-138.18	3.46

до -121.44 kcal/mol при значениях параметра f от 0.06 до 1 и радиуса R от 2.69 до 8.03 Å (табл. 2). Для карбинофуллеренов, имеющих в своей структуре углеродные атомы в состоянии sp^3 -гибридизации, значения энергий, рассчитанных методом РМЗ, составляют от -137.33 до -129.36 kcal/mol, по методу AM1 — от -137.21 до -127.04 kcal/mol, методом MNDO — от -128.69 до -138.78 kcal/mol при значениях параметра $f^* = N_C^{sp^3}/N_C^{sp}$ от 0.08 до 0.14 и радиус кривизны R от 5.00 до 6.91 Å (табл. 3). Численные значения энергий, найденные разными методами, различаются, однако относительные разницы в энергиях для карбинофуллеренов близки.

Анализ полученных данных позволили установить зависимость удельной энергии связей, приходящейся на атом углерода (E_a), от отношения числа атомов в состоянии sp^2 к числу атомов в состоянии sp ($f = N_C^{sp^2}/N_C^{sp}$), а также радиусов сфер (R), на поверхности которых располагаются атомы в карбинофуллеренах, состоящих из sp - и sp^2 -атомов. На рис. 8 представлены графики этой зависимости. Зависимость имеет вид изогнутой плоскости, которая хорошо описывается уравнением $E_a(f, R) = A + BR + Cf + DfR$, где значения коэффициентов, найденные методом наименьших квадратов, со-

ставляют $A = -125.3$ kcal/mol, $B = -3.1$ kcal/(mol · Å), $C = -117.2$ kcal/mol, $D = 17.3$ kcal/(mol · Å). Для карбинофуллеренов энергия связей E_a уменьшается при уменьшении радиуса R и увеличении параметра f . Минимальное значение $E_a = -159.84$ kcal/mol наблюдается для карбинофуллерена $C_{40(32,8,0)}$, максимальное $E_a = -120.89$ kcal/mol — для карбинофуллерена $C_{23(21,2,0)}$.

Результаты расчетов удельных энергий связей для фрагментов КНТ и их структурных характеристик представлены в табл. 4. Радиус КНТ (R) вычислялся как среднее арифметическое между максимальным и минимальным радиусами, параметр $f = N_C^{sp^2}/N_C^{sp}$. Установлено, что удельная энергия связей рассчитанных фрагментов КНТ варьируется в диапазоне значений от -144.28 до -127.24 kcal/mol, значения радиусов R — от 1.32 до 4.56 Å, параметра f — от 0.57 до 1 (табл. 4). По полученным данным были построены графики зависимости энергии связи от параметра f и структурных характеристик фрагментов КНТ (рис. 9). Зависимость имеет вид плоскости, которая хорошо описывается

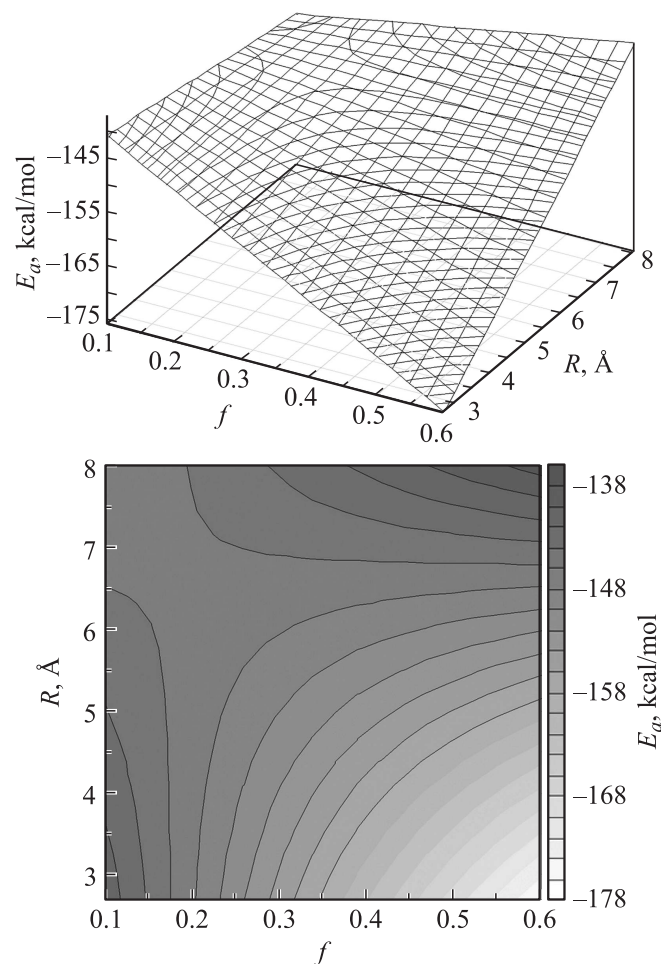


Рис. 8. Зависимости энергии связи (вычисленной методом РМЗ), приходящейся на один атом карбинофуллерена, от параметра $f = N_C^{sp^2}/N_C^{sp}$ и структурных характеристик.

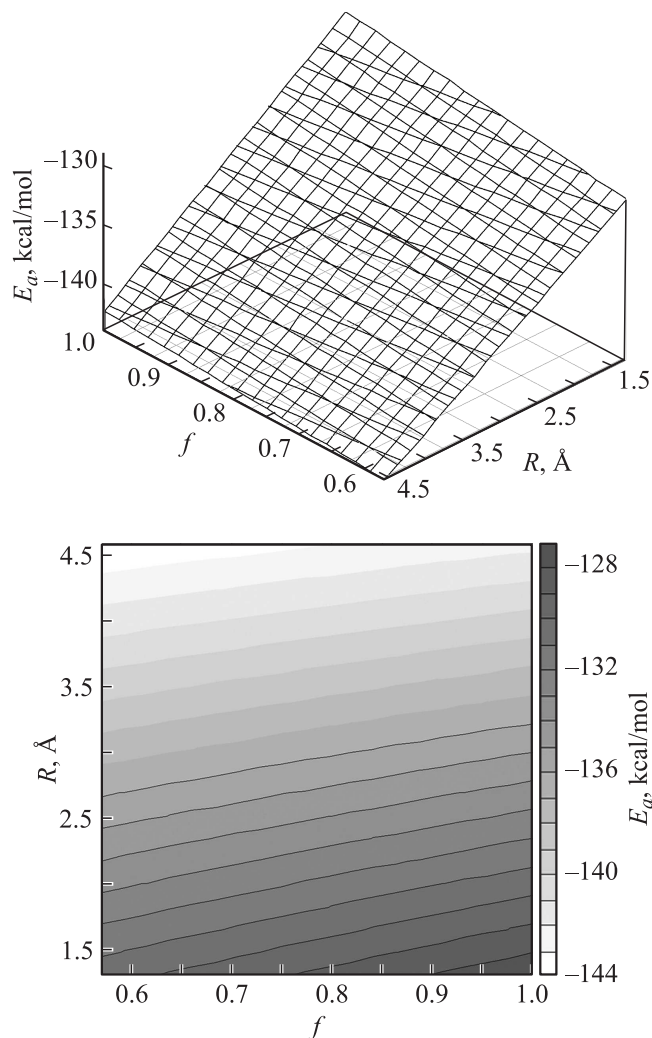


Рис. 9. Зависимости энергии связи (вычисленной методом РМЗ), приходящейся на один атом фрагмента КНТ, от параметра $f = N_C^{sp^2} / N_C^{sp}$ и структурных характеристик.

уравнением $E_a(f, R) = A + BR + Cf + DfR$ с коэффициентами $A = -130.0$ kcal/mol, $B = -3.5$ kcal/(mol · Å), $C = 8.9$ kcal/mol, $D = -1.1$ kcal/(mol · Å). Установлено, что с увеличением радиуса R и уменьшением параметра f происходит уменьшение удельной энергии.

4. Заключение

Таким образом, в результате выполненных исследований установлена возможность существования карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов различных типов. Установлено, что КНТ могут состоять из полииновых и/или поликумуленовых цепочек, соединенных между собой sp^2 -гибридизованными атомами, образующими фрагменты обычных УНТ различной хиральности. КНТ могут быть как однослойными, так и многослойными. Кроме того, возможно существование кар-

бинофуллереновых кластеров, состоящих из $sp + sp^2$ -, $sp + sp^3$ - и $sp + sp^2 + sp^3$ -атомов.

Установлены зависимости удельных энергий карбиноидных наноструктур от структурных параметров, которые имеют различный вид для карбинофуллеренов и КНТ. Для карбинофуллеренов, содержащих в структуре sp^2 -гибридизованные атомы, установлено, что с уменьшением радиуса фуллерена и увеличением доли sp^2 -атомов удельная энергия связи уменьшается. Следовательно, наиболее устойчивыми (с минимальными значениями E_a) карбинофуллеренами будут те, которые содержат максимальное количество sp^2 -гибридизованных атомов, со структурой, наиболее близкой к обычным фуллеренам. Уменьшение E_a при уменьшении радиуса карбинофуллеренов, по-видимому, связано с особенностями взаимодействий между карбиновыми цепочками. При больших радиусах расстояние между цепочками таково, что между ними преобладают силы отталкивания — удельная энергия связи увеличивается по сравнению с карбинофуллеренами малого радиуса. Для КНТ установлено, что с увеличением радиуса и уменьшением доли sp^2 -атомов значения удельной энергии, приходящиеся на один атом, уменьшаются. Найденная зависимость (уменьшение удельной энергии при увеличении радиуса КНТ) аналогична зависимости, наблюдаемой для обычных углеродных нанотрубок, состоящих из sp^2 -атомов [19]. При этом точно так же, как для обычных УНТ [19], для карбиноидных имеется критический диаметр ~ 5.5 Å, при превышении которого нанотрубка становится более энергетически выгодной, чем плоский слой, из которого она может быть модельно получена. Именно такие КНТ должны устойчиво существовать и могут быть экспериментально синтезированы. На возможность экспериментального синтеза КНТ указывает также то, что в отличие от карбинофуллеренов наиболее энергетически выгодными являются КНТ, содержащие малое число sp^2 -гибридизованных атомов. Возможный экспериментальный способ синтеза КНТ — образование их при карбонизации полимерных молекул, имеющих углеродный каркас, близкий по структуре к карбиновым цепочкам.

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature **318**, 162 (1985).
- [2] Г. Крото. УФН **168**, 343 (1998).
- [3] S. Iijima. Nature **354**, 6348, 56 (1991).
- [4] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. Phys. Rev. B **45**, 6234 (1992).
- [5] Е.А. Беленков, Ю.А. Зинатулина. Вестн. ЧелГУ. Физика **3**, 32 (2008).
- [6] R.H. Vaughan, N. Eckhard, M. Kertesz. J. Chem. Phys. **87**, 6687 (1987).
- [7] Е.А. Беленков. Изв. Челяб. науч. центра **1**, 12 (2002).
- [8] Е.А. Беленков. Изв. Челяб. науч. центра **1**, 17 (2002).

- [9] V.R. Coluci, S.F. Braga, S.B. Legoas. *Phys. Rev. B* **68**, 035 430 (2003).
- [10] A.N. Enyashin, A.A. Sofronov, Yu.N. Makurin, A.L. Ivanovskii. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **684**, 29 (2004).
- [11] W. Luo, W. Windl. *Carbon* **47**, 367 (2009).
- [12] V.I. Kasatochkin, V.V. Korshak, Yu.P. Kudryavtsev, A.M. Sladkov, I.E. Sterenberg. *Carbon* **11**, 70 (1973).
- [13] R.B. Heimann, J. Kleiman, N.M. Salansky. *Nature* **306**, 5939, 164 (1983).
- [14] V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy, Y.V. Tatyaniin, O.M. Zhigalina. *Carbon* **37**, 549 (1999).
- [15] И.В. Шахова, Е.А. Беленков. *Вестн. ЧелГУ 12(193)*, 33 (2010).
- [16] U. Berkert, N.L. Allinger. *Am. Chem. Soc. Monograph*. **177**, 1 (1982).
- [17] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989).
- [18] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.* **10**, 221 (1989).
- [19] P.J.F. Harris. *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the 21st century*. N.Y. (1999). 296 p.