ФИЗИКА

УДК 538.975

ОБ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В НАНОСИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КОРОТКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Д. А. Жукалин, А. В. Тучин, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 29.08.2014 г.

Аннотация: исследовано раннее структурообразование в дисперсных гидратированных системах допированных углеродными нанотрубками (УНТ). Выявлено, что характер взаимодействия обусловлен зарядовыми свойствами УНТ и природой второго компонента. Показано, что УНТ в получаемых композитных и гибридных наносистемах не присутствуют в виде отдельной фазы. Взаимодействие УНТ со вторым компонентом может сопровождаться формированием фрактальных самоорганизованных структур, диссипацией энергии реакции, расширением и появлением новых функциональных свойств. Для интерпретации экспериментальных данных предложена модель заряженного интерфейса шапка/остов УНТ.

Ключевые слова: наносистема, самоорганизация, нанокомпонент, углеродные нанотрубки, электронная структура, теория функционала плотности, заряд, интерфейс, нанокомпозит, фрактал.

ABOUT THE ELECTROSTATIC INTERACTIONS IN NANOSCALE SYSTEMS BASED ON SHORT CARBON NANOTUBES

D. A. Zhukalin, A. V. Tuchin, L. A. Bityutskaya, E. N. Bormontov

Abstract: Early structure formation in dispersed hydrated systems doped with carbon nanotubes (CNT) was Investigated. Revealed that the nature of the interaction are possible due to the charge properties of the CNT and the nature of the second component. It is shown that the CNT at the obtained composite and hybrid nanosystems are not presented as a separate phase. CNT interaction with the second component may be accompanied by the formation of fractal self-organized structures, dissipation of energy of reaction, and a new functional properties. To interpret the experimental data, a model of a charged interface cap/CNT body was proposed.

Keywords: Key words: nanosystem, self-organization, nanocomponent, carbon nanotubes, electronic structure, density functional theory, charge, interface, nanocomposite, fractal.

[©] Жукалин Д. А., Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н., 2014

введение

При формировании функциональных наноматериалов возможны различные виды взаимодействия — Ван-дер-ваальсово, электростатическое, магнитное, ковалентное и другие. Наиболее изученным в настоящее время является электростатическое взаимодействие заряженных наночастиц в растворах. Этот вид взаимодействия позволяет управлять процессами самосборки при получении структур различной размерности: одномерные цепи; двумерные листы; бинарные сверхрешетки и др. [1]. Несмотря на значительные достижения по исследованию электростатических взаимодействий, область наномасштаба все еще довольно не изведана.

К универсальным компонентам при создании функциональных наноматерилов относятся углеродные нанотрубки (УНТ). Чистые УНТ являются полифункциональным самоорганизованным квантоворазмерным материалом, обладающим совокупностью уникальных физических свойств: механических, электрических, капиллярных, оптических и магнитных [2]–[4].

Вместе с тем УНТ являются химически инертным материалом и характеризуются высоким потенциалом ионизации, как для бесконечных трубок, так и для трубок ограниченных по длине и диаметру. Для бесконечных ОУНТ диаметром d<2 нм потенциал ионизации (IP) находится в интервале 4.81-5.92 эВ [5], для ограниченных по длине закрытых ОУНТ (5,5) и (0,9) длиной до 2.6нм IP=4.90-6.34 [12], [15].

Инертность УНТ сдерживает развитие технологии получения наноматериалов, использующих всю палитру их свойств. При жесткой химической функционализации углеродных нанотрубок фтором получен новый класс фторуглеродных наноматериалов с перспективами применения в нанокомпозитах, сенсорах, наноэлектронных устройствах, наносистемах доставки лекарственных препаратов и смазках [6]. Однако, при фторировании меняется электронная структура и морфология и теряются исходные уникальные свойства УНТ [7].

Размерные эффекты в коротких УНТ малого диаметра открывают возможности для новых, более мягких механизмов взаимодействия с материалами различной природы, с сохранением исходных функциональных свойств УНТ [8]–[11]. В работах [12]–[14] установлена осцилляция фундаментальных параметров, таких как потенциал ионизации, сродство к электрону, энергетический зазор между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями кресельных нанотрубок по длине и зигзагообразных по диаметру. Нестабильность фундаментальных параметров по длине и диаметру в кресельных закрытых трубках связывается с особенностями перераспределения электронной плотности граничных орбиталей.

В экспериментальных работах [10], [11], [17] проведено исследование по допированию углеродными нанотрубками малого диаметра кристаллических полимеров. В результате допирования наблюдаются изменения морфологии, ИК-спектров, а также фазовые переходы. В работе [16] показано, что при фрактальной агрегации изотропных и анизотропных фрактальных кластеров УНТ различной длины, определяющим механизмом являются электростатические силы.

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное исследование роли электростатического взаимодействия на формирование композитных и гибридных материалов на этапе раннего структурообразования в наносистемах на основе коротких углеродных нанотрубок.

ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В настоящей работе в качестве модельного объекта выбрана бездефектная закрытая ОУНТ (5,5), шапки которой состоят из шести пентагонов, пяти целых и пяти половин гексагонов и представляют собой фуллерен C₆₀ рассеченный пополам перпендикулярно оси C₅. Свойства УНТ малого диаметра определяются индексами хиральности m и n по которым производится скрутка графенового листка, а также радиусом кривизны поверхности [13], [18] и длиной [12], [14], [18]. Наличие дефектов и шапок у трубок приводит к локальному перераспределению заряда, что также оказывает влияние на их свойства [16]. Стехиометрическая формула трубки C_{60+10j}, где *j* — число кольцевых сегментов (состоящих из 10 атомов углерода) между шапками ОУНТ.

Исследование электронной структуры и зарядовых свойств углеродных нанотрубок длиной от 0.7 до 6.1 нм проводилось полуэмпирическим методом AM1 (Austin Model) [19] с использованием программного комплекса Gaussian09 [20] в Супервычислительном центре Воронежского государственного университета.

Результаты расчета эффективного заряда атомов углерода сегментов ОУНТ (5,5) в зависимости от длины представлены на рис. 1. Наличие пентагонов на шапке трубки приводит к смещению электронной плотности с остова трубки в направлении кольца атомов углерода шапки, которое заряжается отрицательно, кольцо остова имеет положительный заряд. Граничные стороны пентагонов и гексагонов ориентированы перпендикулярно оси трубки, что определяет локализацию заряда в пределах двух колец атомов углерода и высокой локальной напряженности электрического поля между ними ~ 10⁸ В/м. Таким образом, в закрытых кресельных ОУНТ формируется заряженный интерфейс шапка/остов ОУНТ представляющий собой квантоворазмерный переходный слой обусловленный несоразмерностью колец атомов углерода по симметрии и длинам связей порождающих сильное локальное электрическое поле. Для ОУНТ (5,5) ширина интерфейса составляет 3.7Å.



Рис. 1. Модуль эффективного заряда атомов углерода заряженного интерфейса шапка/остов ОУНТ (5,5) в зависимости от числа сегментов ј и длины L нанотрубки. Серым цветом выделены пентагоны шапки и гексагоны остова трубки стороны которых формируют границу шапка/остов ОУНТ.

Эффективный заряд атомов кольца шапки немонотонно зависит от длины трубки, быстро сходясь к значению Qeff= -(0.016-0.017) при j > 12 (j — число кольцевых сегментов атомов углерода). Эффективный заряд атомов кольца остова трубки не зависит от ј и равен Qeff=0.011-0.013 а.u. Исключением является двукратное увеличение эффективного заряда атомов кольца остова для ОУНТ С₇₀ и объясняется наличием только одного кольца атомов углерода между двумя шапками. Начиная с С₉₀ остов трубки за пределами интерфейса нейтрален.

Проведен численный эксперимент по взаимодействию атома водорода с кольцом шапки и остова трубки, соответствующие потенциальные кривые представлены на рис. 2.



Рис. 2. Потенциальные кривые взаимодействия атома водорода с отрицательно заряженным кольцом шапки и положительно заряженным кольцом остова ОУНТ (5,5). За ноль взята полная энергия невзаимодействующих нанотрубки и водорода.

Глубина потенциальной ямы при взаимодействии атома водорода с атомами углерода отрицательно заряженного кольца шапки составляет 1.17 эВ при расстоянии между ними $r_{C-H} = 1.2$ Å, что указывает на формирование ковалентной связи. На аналогичном расстоянии углерод-водород, энергия диссоциации с атомами положительно заряженного кольца остова трубки U почти в 3 раза меньше. Положительные значения U при $r_{C-H} \ge 1.6$ Å указывают на отталкивание водорода. Таким образом, энергетика взаимодействия атомов углерода кольца шапки и остова нанотрубки с окружением в котором они находятся различна, локальное увеличение реакционной способности позволяет рассматривать заряженный интерфейс шапка/остов ОУНТ в качестве активного центра. Одинаковое массовое количество коротких и длинных ОУНТ имеют разную концентрацию активных центров. Коллоидный раствор нанотрубок представляет собой электроактивную среду, содержащую массив трубок разной длины, симметрии, диаметра и степени дефектности.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения раннего структурообразования (коагуляции) в коллоидных системах УНТнанокомпонент использовался капельный метод [21], [22]. В настоящее время капельный метод широко применяется на практике, например, он лежит в основе аналитических методов идентификации неорганических [23] и органических (биологических) веществ [27]. Явление дегидратационной самоорганизации жидкости положено в основу метода медицинской диагностики, запатентованного в 40 странах мира. При кажущейся простоте, метод оказался чрезвычайно сложным физико-химическим процессом [24]–[26].

В последнее время, капля рассматривается, как нанореактор [28], [29]. Под нанореактором часто понимают реактор для осуществления химических реакций в ограниченном объёме, размер которого не превышает 100 нм хотя бы по одному из измерений. Однако, при высыхании капли, процесс взаимодействия частиц оказывается более сложным в сравнении со статичным объемом. Высыхающая капля коллоидных взвесей является динамической системой с постоянно меняющимися параметрами: концентрация, радиус кривизны, поверхностное натяжение. Возрастает давление, что приводит к появлению мощных турбулентных потоков внутри капли, способных сближать частицы на сверхмалые расстояния. При этом, безусловно, важны параметры взаимодействующих частиц: соразмерность; гидратируемость; заряд; возможность моделирования; наличие функциональных свойств. Все выбранные нами материалы для эксперимента обладают необходимыми качествами. Идея опыта заключается в универсальности метода для материалов различной природы.

Углеродные нанотрубки, обладая сильным локализованным электрическим полем, использовались в качестве базового материала. В качестве второго компонента использовались наноформы материалов различной природы. Были выбраны следующие органические (биологические) и неорганические материалы:

- короткие (~ 0,5 мкм) углеродные нанотрубки;
- аморфный SiO $_2$ марки AEROSIL 300;
- квантовые точки CdS;
- энзим глюкоамилаза;
- триглицинсульфат TGS;
- гипс CaSO₄ $n(H_2O)$;
- синтетический клиноптилолит (Na₂K)₆[Al₆Si₃₀O₇₂]*24H₂O.

Все препараты проходили предварительную подготовку. В эксперименте использовались насыщенные растворы, предварительно диспергированные ультразвуком. Получаемые коллоидные взвеси оставались стабильными (не выпадали в осадок) в течении нескольких суток. Исследование механизмов формирования гибридных и композитных материалов допированных углеродными нанотрубками проводилось в гомогенной среде смешением коллоидных растворов капельным методом на кремниевой подложке, с последующим испарением диспергирующей среды — воды. Объем капли составлял 10–20 мкл, диаметр капли на подложке — 5-7 мм, средняя толщина — 1 мм. Затем образец высушивался при температуре 293 К. На высыхающих каплях проводился дифференциально-термический анализ.

Для проведения синтеза учитывались три основных фактора:

- термодинамический;
- электродинамический;
- кинетический.

Термодинамический фактор обусловлен высоким Лапласовским давлением, динамически меняющимся при высыхании, внутри капли малого объема. Высокое давление внутри системы сближает частицы на расстояния, необходимые для взаимодействия частиц между собой. При взаимодействии частиц важно учитывать наличие у них заряда (электродинамический фактор). Кинетический фактор обусловлен нелинейной броуновской коагуляцией и наличием турбулентных и ламинарных потоков в высыхающей капле. Учет кинетического фактора качественно отличает предложенный нами метод синтеза от работ со статической каплей для химического синтеза [28], [29].

Адсорбционную иммобилизацию глюкоамилазы с УНТ проводили в 2 этапа: первый этап - нанесение взвеси УНТ на подложку SiO₂-Si с толщиной оксида порядка 10 нм капельным методом [22]; второй этап — подложки в течение суток выдерживали в 20 мл ацетатного буфера при рН 4.7, затем добавляли глюкоамилазу в концентрации 10⁻⁶ м/л и инкубировали в течение 24 часов при комнатной температуре. После завершения процесса иммобилизации препарат несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления неадсорбировавшегося белка. Пластинки подсушивали при 30⁰С.

В качестве функционального свойства бионаноструктуры изучалась каталитическая активность. Концентрацию белка в иммобилизованном образце определяли модифицированным методом Лоури, инкубацию иммобилизованного фермента с субстратом в растворе осуществляли при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 30 минут.

При диспергировании взвесей УНТ и вторых компонентов использовался ультразвуковой диспергатор УЗД2-0.63/22 (Россия). Поверхностное натяжение контролировалось по мето-



Рис. 3. Электронномикроскопические изображения фрактальных композитных структур $CaSO_4/CNT$, CdS/CNT, TGS/CNT на подложке кремния при взаимодействии УНТ (CNT) с гипсом (CaSO₄), квантовыми точками CdS и триглицинсульфатом TGS при одинаковом масштабе увеличения.

ду висящей капли на приборе OCA 15EC (DataPhysics, Германия). Морфология полученных структур исследовалась на оптическом микроскопе NU-2E и сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL, Япония). Контроль адсорбционной иммобилизации глюкоамилазы осуществляли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 280 нм. Для определения каталитической активности использовался глюкозооксидазный метод с помощью набора реактивов для измерения концентрации глюкозы в биологических жидкостях ("OLVEX DIAGNOSTICUM", Россия). Визуализацию иммобилизованной поверхности контролировали на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 производства компании NT-MDT в контактном режиме, с использованием кремниевых зондов серии CSG11S (NT–MDT) жесткостью порядка 0.03 и 0.1 H/м с радиусом закругления 10 нм.

Исследование порошкообразных образцов аэросила и клиноптилолита допированных УНТ контролировалось на ИК-спектрометре VERTEX-70 (Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области от 600-4000см⁻¹.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

При характеризации УНТ важную роль играет их длина, которая была одним из критериев выбора компонентов. Ранее в нашей работе [14] было показано значительное увеличение

Об электростатическом взаимодействии в наносистемах...



Рис. 4. ACM топограммы иммобилизованной поверхности структур глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si при разрешении 5x5 мкм (a) и 2x2 мкм (b).

реакционной способности коротких нанотрубок по сравнению с длинными, обусловленное зарядовыми свойствами УНТ. Для эксперимента рассматривались углеродные нанотрубки полученные методом CVD: Nanocyl-7000 (NANOCYL S.A., Бельгия) с длиной ~ 3 мкм; МWCNT (Вауег, Германия) с длиной ~2 мкм и короткие УНТ (~ 0.5 мкм) полученные электродуговым методом. Обнаружена чувствительность величины поверхностного натяжения σ для нанотрубок различных длин. Для коротких трубок (~ 0.5 мкм) полученных электродуговым синтезом $\sigma = 71.91$ мH/м, в то время, как для длинных трубок (~ 3 мкм) производства Бельгии $\sigma = 72.36$ мH/м. В дальнейшем в эксперименте использовались короткие углеродные трубки с длиной до 0.5 мкм, которые выступали в качестве базового материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Добавление УНТ при взаимодействии с материалами различной природы оказывает значительное влияние на морфологию получаемых структур. При взаимодействии с гипсом (CaSO₄), квантовыми точками CdS и триглицинсульфатом TGS при комнатной температуре в высыхающей капле обнаружены самоорганизованные фрактальные структуры CaSO₄/CNT, CdS/CNT, TGS/CNT (рис. 3).

Фрактальная агрегация также является базовым процессом формирования гибридных структур. На рисунке 4 представлены ACM топограммы структуры глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si при различных разрешениях.

Наблюдается селективная агрегация глюкоамилазы, как на углеродных нанотрубках, так и в их ареале на расстоянии нескольких нанометров. Исходные нанотрубки характеризуются диаметром 20–40 нм. При иммобилизацией УНТ глюкамилазой диаметр получаемых структур увеличивается до 40–60 нм. Это подтверждает и является доказательством образования гибридных структур. Локализация иммобилизации глюкоамилазы на трубках и в их ареале подтверждает гипотезу об электростатическом взаимодействии глюкоамилазы с УНТ.

Контроль функцианальных свойств полученых гибридных структур – каталитической активности, проводилось в сравнении с нативными структурами. Абсолютные значения каталитической активности: 11.3 ед/мг для свободного фермента и 17.4 ед/мг для иммобилизованного. Изменение и появление новых функциональных свойств можно рассматривать как подтверждение формирования гибридных структур глюкоамилаза-УНТ.

При допировании клиноптилолита и аэросила углеродными нанотрубками (УНТ) из коллоидных растворов выявлено качественное изменение морфологии исходных структур, обусловленное самоорганизацией (рис. 5).



Рис. 5. Электронномикроскопическое изображение клиноптилолита K95, аэросила SiO₂ и самоорганизованных композитных структур K95/CNT, SiO₂/CNT с формированием пластинчатых (а), стержневых (b,c) и сферических (d) структур.

Результаты эксперимента позволяют сделать предположение, что при определенных стехиометрических отношениях минерал-УНТ происходит процесс аналогичный химической реакции с образованием "соединения" — нанокомпозита. В такой структуре УНТ следует рассматривать не армирующим, а фазообразующим компонентом.

Для исследования влияния концентрации УНТ на морфологию и структуру композитных

материалов было приготовлено 4 серии образцов с различным соотношением объёмных долей коллоидных растворов клиноптилолита: УНТ (1:1, 2:1, 3:1, 1:2). Подтверждением гипотезы квазихимического взаимодействия клиноптилолита с УНТ являются ИК-спектры (рис. 6). При добавлении УНТ резко возрастает интенсивность связи Si-O и Al-O. Максимальная интенсивность наблюдается в самоорганизованной структуре клиноптилолит/УНТ (1:2).



Рис. 6. *ИК-спектры композитных структур клиноптилолита К95 допированного углерод*ными нанотрубками при различных концентрациях УНТ.

Учитывая химическую индифферентность УНТ в условиях коллоидного синтеза образование композитов клиноптилолит/УНТ можно трактовать особенностями электронной структуры коротких УНТ, связанных с возникновением локализованных зарядов.

Подобный сильный эффект изменения интенсивности ИК-спектра наблюдается и при допировании аэросила нанотрубками (рис. 7).

При добавлении коротких нанотрубок (~0.5 мкм), происходит перераспределение интенсивностей мод колебаний в области 1079, 978 и 805 см⁻¹. Следует отметить, что интенсивность моды на 1079 см⁻¹ в образцах аэросил/короткие УНТ уменьшается, по сравнению с чистым аэросилом, а интенсивность моды на 978 см⁻¹ увеличивается. Кроме того наблюдается асимметрия самой интенсивной моды колебаний на 1078см⁻¹ в спектре образца с короткими УНТ. Все эти факты указывают на изменение в химических связях аэросила при взаимодействии его с короткими УНТ (~0.5 мкм). В случае добавления длинных УНТ (~3.0 мкм), в спектре образца наблюдается возрастание интенсивностей всех колебательных мод, при этом асимметрии моды на 1078см⁻¹ не наблюдается — данные факты указывают на слабое взаимодействие длинных УНТ с аэросилом.

На высыхающих каплях проводился дифференциально-термический анализ. По полученным данным установлено, что при добавлении углеродных нанотрубок растет экзотермичность кристаллизации и увеличивается количество локальных экстремумов на термограмме (рис. 8).

По термограмме (рис. 8) можно предположить, что формирование композитной структу-



Рис. 7. Сопоставление мод ИК-спектра аэросила с табличными значениями (a) и изменения спектра при добавлении УНТ различных длин (b).



Рис. 8. Термограммы диссипативных процессов в высыхающей капле при формировании структур SiO₂/CNT в сравнении с чистым аэросилом и водой.

ры SiO₂/CNT является флуктуационным экзотермическим процессом, имеющим сходство с автоколебательными механизмами, характерным для самоорганизованных систем.

Подобный эффект наблюдается при взаимодействии триглицинсульфата (TGS) и УНТ с образованием структур TGS/CNT (рис. 9).



Рис. 9. Термограммы диссипативных процессов в высыхающей капле при формировании структур TGS/CNT с различными концентрациями УНТ (CNT) в сравнении с чистым триглицинсульфатом TGS и водой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При комнатной температуре исследовано раннее структурообразование в дисперсных гидратированных системах допированных углеродными нанотрубками. Выявлено, что характер взаимодействия обусловлен зарядовыми свойствами УНТ и природой второго компонента. Важным фактором взаимодействия является соразмерность исходных форм материалов. Показано, что УНТ во всех получаемых композитных и гибридных наносистемах не присутствуют в виде отдельной фазы и приводят к значительному изменению морфологии поверхности. Подтверждением гипотезы квазихимического взаимодействия с УНТ являются ИК-спектры для структур клиноптилолит/УНТ и аэросил/УНТ в которых происходит перераспределение интенсивностей мод колебаний и их смещение в коротковолновую область. Взаимодействие УНТ со вторым компонентом сопровождается формированием фрактальных самоорганизованных структур: TGS/CNT; CaSO₄/CNT; CdS/CNT. Проведенный дифференциальнотермический анализ высыхающих капель при формировании структур аэросил-УНТ и ТГС-УНТ выявил диссипацию энергии реакции. Показано, что формирование подобных композитных структур является флуктуационным экзотермическим процессом, имеющим сходство с автоколебательными механизмами, характерным для самоорганизованных систем. При электростатическом взаимодействии коротких углеродных нанотрубок и агрегированной глюкоамилазы образуется устойчивый бионеорганический гибрид глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si с расширенными функцианальными свойствами. Образование гибридов сопровождается ростом размеров агрегатов, селективной агрегацией глюкоамилазы на УНТ; расширением функциональных свойств. Экспериментальные данные подтверждены теоретическими расчетами и обусловлены зарядовыми свойствами УНТ. Механизм формирования гибридных и композитных структур обусловлен повышением реакционной способности УНТ вблизи заряженного

интерфейса на границе шапка/остов. Высокая степень кривизны поверхности и локальное перераспределение заряда в УНТ позволяют при комнатной температуре синтезировать новые материалы посредством процессов самоорганизации.

Работа выполнена при поддержке акций Марии Кюри седьмой рамочной программы Европейского Союза (проект FP7-IRSES-295260 "ECONANOSORB") и РФФИ (проект №14-02-31315 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Walker D.A. Electrostatics at the Nanoscale / D.A. Walker, B. Kowalczyk, M.O. Cruz, B.A. Grzybowski // Nanoscale. - 2011. - V. 3. - P. 1316-1344.

[2] Dresselhaus M.S. Unusual properties and structure of carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus,
G. Dresselhaus, A. Jorio // Annual Review of Materials Research. - 2004. - V. 34. - P. 247-278.

[3] Shokrieh M.M. A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites / M.M. Shokrieh, R. Rafiee // Mechanics of Composite Materials. — 2010. — Vol. 46, Issue 2. — P. 155–172.

[4] Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П.Н. Дьячков. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. — 488 с.

[5] Bormontov E.N. Ionization energy oscillations in metallic and semiconducting nanotubes of ultra small diameters / E.N. Bormontov, A.A. Ganin, L.A. Bityutskaya // Proceedings of SPIE. - Vol. 8700. - P. 870011(9).

[6] Хабашеску В.Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных / В.Н. Хабашеску // Успехи химии. — 2011. — Т. 80, № 8. — С. 739–760.

[7] Ganin A.A. Atomic Configuration, Band Structure and Stability of Fluorinated Carbon Nanotubes / A.A. Ganin, L.A. Bityutskaya, E.N. Bormontov // International journal of materials. - 2014. - V. 1. - P. 93-98.

[8] Жукалин Д.А. Морфология и ИК-спектроскопия клиноптилолита, допированного углеродными нанотрубками / Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Д.Г. Куликов, А.А. Яценко, Л.А. Битюцкая, А.Н. Лукин // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2014. — Т. 16. — С. 23–26.

[9] Битюцкая Л.А. Фрактальная коагуляция полидисперсных гидратированных минеральных систем допированых УНТ / Л.А. Битюцкая, П.А. Головинский, Д.А. Жукалин, Е.В. Алексеева, С.В. Авилов, А.Н. Лукин // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2013. — Т. 15. — С. 59–64.

[10] McNally T., Pötschke P. Polymer-Carbon Nanotube Composites. Preparation, Properties and Applications. UK, Cambridge: Woodhead Publishing Limited. — 2011. — 820p.

[11] Li L. Patterning Polyethylene Oligomers on Carbon Nanotubes Using Pysical Vapor Deposition / L. Li, Y. Yang, G. Yang, X. Chen, B.S. Hsiao, B. Chu, J.E. Spanier, C.Y. Li // NanoLett. -2006. - V. 6, no. 5. - P. 1007-1012.

[12] Cioslowski J. Electronic Structures and Energetics of [5,5] and [9,0] Single-Walled Carbon Nanotubes / J. Cioslowski, R. Niny, D. Moncrief // J. Am. Chem. Soc. - 2002. - V. 124. - P. 8485–8489.

[13] Tuchin A.V. A theoretical study of an electronic structure of the infinite and finite-length carbon nanotubes / A.V. Tuchin, A.A. Ganin, D.A. Zhukalin, L.A. Bitytskaya, E.N. Bormontov // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. - 2014. - V. 1. - P. 40-46.

[14] Wang B.C., Wang H.W., Lin I.C. Semiempirical Study of Carbon Nanotube with Finite Tubular Length and Various Tubular Diametrs / B.C. Wang, H.W. Wang, I.C. Lin // J. of the Ch. Chem. Soc. -2003. - no. 50. - P. 939–945.

[15] Tuchin A.V. A finite-length capped single-walled carbon nanotube (5, 5) under an applied

electric field / A.V. Tuchin, S.V. Popov, A.M. Bokova // Book of Abstract of 1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (25-27 March, Saint-Peterburg, Russia). — 2014. — P. 41–42.

[16] Zhukalin D.A. Charge Properties And Fractal Aggregation of Carbon Nanotubes / D.A. Zhukalin, A.V. Tuchin, S.V. Avilov, L.A. Bitytskaya, E.N. Bormontov // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. -2014. - V. 1. - P. 79–81.

[17] Li L. Polymer Crystallization Enabled Carbon Nanotube Functionalization: Morphology, Structure and Applications / L. Li // Diss. of Doc. of Philosophy. Drexel University. USA. -2006. -181 p.

[18] Ouyang M. Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes / M. Ouyang, J.-L. Huang, C.M. Lieber // Acc. Chem. Res. - 2002. - V. 35. - P. 1018-1025.

[19] Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. — Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. — 558 с.

[20] www.gaussian.com

[21] Тарасевич Ю.Ю. Качественный анализ закономерностей высыхания капли многокомпонентного раствора на твердой подложке / Ю.Ю. Тарасевич, Д.М. Православнова // Журнал технической физики. — 2007. — Т. 77, В. 2. — С. 17–21.

[22] Гегузин Я.Е. Капля / М.: Наука. — 1977. — 184 с.

[23] Файгль Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. — М.: Мир, 1976, — тт. I, 2. — С. 390, 320.

[24] Алфимов М.В. Имитационное моделирование процессов самоорганизации наночастиц / М.В. Алфимов, Р.М. Кадушников, Н.А. Штуркин, В.М. Алиевский, П.В. Лебедев-Степанов // Российские нанотехнологии. — 2006. — Т. 1, № 1–2. — С. 127–133.

[25] Лебедев-Степанов П.В. Управление самосборкой ансамблей модифицированных коллоидных частиц в микрокаплях раствора / П.В. Лебедев-Степанов, С.П. Громов, С.П. Молчанов, Н.А. Чернышов, И.С. Баталов, С.К. Сазонов, Н.А. Лобова, Н.Н. Шевченко, А.Ю. Меньшикова, М.В. Алфимов // Российские нанотехнологии. — 2011. — Т. 6, № 9–10. — С. 72–78.

[26] Андреева Л.В. Закономерности кристаллизации растворенных веществ из микрокапли / Л.В. Андреева, А.С. Новоселова, П.В. Лебедев-Степанов, Д.А. Иванов, А.В. Кошкин, А.Н. Петров, М.В. Алфимов // Журнал технической физики. — 2007. — Т. 77, В. 2. — С. 22–30.

[27] Яхно Т.А. Капли биологических жидкостей, высыхающие на твердой подложке: динамика морфологии, массы, температуры и механических свойств / Т.А. Яхно, В.В. Казаков, О.А. Санина, А.Г. Санин, В.Г. Яхно // Журнал технической физики. — 2010. — Т. 80, В. 7. — С. 17–23.

[28] Bin Su A miniature droplet reactor built on nanoparticle-derived superhydrophobic pedestals / Bin Su, Shutao Wang, Yanling Song, Lei Jiang // Nano Research. -2011. - V. 4, iss. 3. P. 266–273.

[29] Zhang X. One plus two: Supramolecular coordination in a nano-reactor on surface / X. Zhang, Y. Shen, S. Wang, Y. Guo, K. Deng, C. Wang, Q. Zeng // Scientific Reports. — 2012. — V. 2, № 742.

REFERENCES

[1] Walker D.A., Kowalczyk B., Cruz M.O. and Grzybowski B.A., Electrostatics at the Nanoscale // Nanoscale, 2011, Vol. 3, pp. 1316–1344.

[2] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., and Jorio A., Unusual properties and structure of carbon nanotubes // Annual Review of Materials Research, 2004, Vol. 34, pp. 247–278.

[3] Shokrieh M.M., Rafiee R. A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes

and carbon nanotube composites // Mechanics of Composite Materials, 2010, Vol. 46, iss. 2, pp. 155–172.

[4] D'yachkov P.N. Electronic properties and application of nanotubes. [D'yachkov P.N. E'lektronnye svojstva i primenenie nanotrubok]. Moscow: Binom Lab. Znaniy, 2011, 488p..

[5] Bormontov E.N., Ganin A.A. and Bityutskaya L.A. Ionization energy oscillations in metallic and semiconducting nanotubes of ultra small diameters, Proceedings of SPIE, Vol. 8700, P. 870011(9).

[6] Khabashesku V.N. Covalent functionalization of carbon nanotubes: synthesis, properties and applications of fluorinated derivatives. [Xabashesku V.N. Kovalentnaya funkcionalizaciya uglerodnyx nanotrubok: sintez, svojstva i primenenie ftorirovannyx proizvodnyx]. Uspexi ximii - Russian Chemical Reviews, 2011, Vol. 80, no. 8, pp. 705–725.

[7] Ganin A.A., Bityutskaya L.A., Bormontov E.N. Atomic Configuration, Band Structure and Stability of Fluorinated Carbon Nanotubes. International journal of materials, 2014, Vol. 1, pp. 93– 98.

[8] Zhukalin D.A., Tuchin A.V., Kulikov D.G., Yatsenko A.A., Bityutskaya L.A., Lukin A.N. Morphology and IR spectroscopy of clinoptilolite doped with carbon nanotubes. [Zhukalin D.A., Tuchin A.V., Kulikov D.G., Yacenko A.A., Bityuckaya L.A., Lukin A.N. Morfologiya i IK-spektroskopiya klinoptilolita, dopirovannogo uglerodnymi nanotrubkami]. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy — Condensed matter and interphases, 2014, Vol. 16, no. 1, pp. 23–26.

[9] Bityutskaya L.A., Golovinski P.A., Zhukalin D.A., Alekseeva E.V., Avilov S.V., Lukin A.N. Fractal coagulation of polydispersed hydrated mineral systems, doped with CNT. [Bityuckaya L.A., Golovinskij P.A., Zhukalin D.A., Alekseeva E.V., Avilov S.V., Lukin A.N. Fraktal'naya koagulyaciya polidispersnyx gidratirovannyx mineral'nyx sistem dopirovanyx UNT]. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy — Condensed matter and interphases, 2013, Vol. 15, no. 1, pp. 59–64.

[10] McNally T., Pötschke P. Polymer-Carbon Nanotube Composites. Preparation, Properties and Applications. UK, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011, 820p.

[11] Li L., Yang Y., Yang G., Chen X., Hsiao B.S., Chu B., Spanier J.E., and Li C.Y. Patterning Polyethylene Oligomers on Carbon Nanotubes Using Pysical Vapor Deposition // NanoLett, 2006, Vol. 6, no. 5, pp. 1007–1012.

[12] Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. Electronic Structures and Energetics of [5,5] and [9,0] Single-Walled Carbon Nanotubes // J. Am. Chem. Soc., 2002, Vol. 124, pp. 8485–8489.

[13] Tuchin A. V., Ganin A. A., Zhukalin D. A., Bitytskaya L. A. and Bormontov E. N. A theoretical study of an electronic structure of the infinite and finite-length carbon nanotubes // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc., 2014, Vol. 1, pp. 40–46.

[14] Wang B.C., Wang H.W., Lin I.C. Semiempirical Study of Carbon Nanotube with Finite Tubular Length and Various Tubular Diametrs // J. of the Ch. Chem. Soc., 2003, no. 50, pp. 939–945.

[15] Tuchin A.V., Popov S.V., Bokova A.M. A finite-length capped single-walled carbon nanotube (5, 5) under an applied electric field // Book of Abstract of 1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (25-27 March, Saint-Peterburg, Russia), 2014, pp. 41–42.

[16] Zhukalin D.A., Tuchin A. V., Avilov S. V., Bitytskaya L. A. and Bormontov E. N. Charge Properties And Fractal Aggregation of Carbon Nanotubes // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc., 2014, Vol. 1, pp. 79–81.

[17] Li L. Polymer Crystallization Enabled Carbon Nanotube Functionalization: Morphology, Structure and Applications // Diss. of Doc. of Philosophy. Drexel University. USA, 2006, 181 p.

[18] Ouyang M., Huang J.-L., and Lieber C.M. Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes // Acc. Chem. Res., 2002, Vol. 35, pp. 1018–

1025.

[19] Minkin V.I., Simkin B.Ya., Minyaev R.M. Theory of molecular structure. [Minkin V.I., Simkin B.Ya., Minyaev R.M. Teoriya stroeniya molekul]. Rostov-na-Donu: Feniks, 1997, 558 p.

[20] www.gaussian.com.

[21] Tarasevich Y.Y., Pravoslavnova D.M. Qualitative analysis of patterns of drying drops multicomponent solution on a solid substrate. [Tarasevich Yu.Yu., Pravoslavnova D.M. Kachestvennyj analiz zakonomernostej vysyxaniya kapli mnogokomponentnogo rastvora na tverdoj podlozhke]. Zhurnal texnicheskoj fiziki — Technical physics. The russian journal of applied physics, 2007, Vol. 77, no. 2, pp. 17–21.

[22] Geguzin Y.E. A Drop. [Geguzin Ya.E. Kaplya]. Moscow: Nauka, 1977, 184 p.

[23] Feigl F., Anger V. Drip analysis of inorganic substances. [Fajgl' F., Anger V. Kapel'nyj analiz neorganicheskix veshhestv]. Moscow: Mir, 1976, Vol. 1, 2, Pp. 390, 320.

[24] Alfimov M.V., Kadushnikov R.M., Shturkin N.A., Alievsky V.M., Lebedev-Stepanov P.V. Simulation modeling of self-organization processes of nanoparticles. [Alfimov M.V., Kadushnikov R.M., Shturkin N.A., Alievskij V.M., Lebedev-Stepanov P.V. Imitacionnoe modelirovanie processov samoorganizacii nanochastic]. Rossijskie nanotexnologii — Nanotechnologies in Russia, 2006, Vol. 1, no. 1–2, pp. 127–133.

[25] Lebedev-Stepanov P.V., Gromov S.P., Molchanov S.P., Chernyshev N.A., Batalov I.S., Sazonov S.K., Lobova N.A., Shevchenko N.N., Men'shikova A.Y., Alfimov M.V. Management of self-assembled ensembles modified colloidal particles in microdroplets solution. [Lebedev-Stepanov P.V., Gromov S.P., Molchanov S.P., Chernyshov N.A., Batalov I.S., Sazonov S.K., Lobova N.A., Shevchenko N.N., Men'shikova A.Yu., Alfimov M.V. Upravlenie samosborkoj ansamblej modificirovannyx kolloidnyx chastic v mikrokaplyax rastvora]. *Rossijskie nanotexnologii* – *Nanotechnologies in Russia*, 2011, Vol. 6, no. 9–10, pp. 72–78.

[26] Andreeva L.V., Novoselov A.S., Lebedev-Stepanov P.V., Ivanov D.A., Koshkin A.V., Petrov A.N., Alfimov M.V. Laws of crystallization of dissolved substances from the microdroplets. [Andreeva L.V., Novoselova A.S., Lebedev-Stepanov P.V., Ivanov D.A., Koshkin A.V., Petrov A.N., Alfimov M.V. Zakonomernosti kristallizacii rastvorennyx veshhestv iz mikrokapli]. *Zhurnal texnicheskoj fiziki — Technical physics. The russian journal of applied physics*, 2007, Vol. 77, no. 2, pp. 22–30.

[27] Yahno T.A., Kazakov V.V., Sanin O.A., Sanin A.G., Yahno V.G. Drops of biological fluids, drying on a solid substrate: the dynamics of morphology, mass, temperature and mechanical properties. [Yaxno T.A., Kazakov V.V., Sanina O.A., Sanin A.G., Yaxno V.G. Kapli biologicheskix zhidkostej, vysyxayushhie na tverdoj podlozhke: dinamika morfologii, massy, temperatury i mexanicheskix svojstv]. Zhurnal texnicheskoj fiziki — Technical physics. The russian journal of applied physics, 2010, Vol. 80, no. 7, pp. 17–23.

[28] Bin Su, Shutao Wang, Yanling Song, Lei Jiang A miniature droplet reactor built on nanoparticle-derived superhydrophobic pedestals // Nano Research. 2011, Vol. 4, Issue 3, pp. 266–273.

[29] Zhang X., Shen Y., Wang S., Guo Y., Deng K., Wang C, Zeng Q. One plus two: Supramolecular coordination in a nano-reactor on surface. Scientific Reports, 2012, Vol. 2, no. 742.

Жукалин Дмитрий Алексеевич, аспирант физического факультета Воронежского государственного университета, г. Воронеж, Российская Федерация E-mail: d.zhukalin@mail.ru Zhukalin Dmitry Alekseevich, Graduate student, Faculty of Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation E-mail: d.zhukalin@mail.ru Тучин Андрей Витальевич, аспирант физического факультета Воронежского государственного университета, г. Воронеж, Российская Федерация E-mail: a.tuchin@bk.ru

Битюцкая Лариса Александровна, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета, кандидат химических наук, доцент, г. Воронеж, Российская Федерация

E-mail: me144@phys.vsu.ru

Бормонтов Евгений Николаевич, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета, доктор физикоматематических наук, профессор, г. Воронеж, Российская Федерация E-mail: me144@phys.vsu.ru Tuchin Andrey Vitalievich, graduate student, Faculty of Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation E-mail: a.tuchin@bk.ru

Bityutskaya Larisa Aleksandrovna, Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Faculty of Physics, Voronezh State University, Candidate of chemistry science, docent, Voronezh, Russian Federation E-mail: me144@phys.vsu.ru

Bormontov Evgeniy Nikolaevich, Head of the Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Voronezh, Russian Federation E-mail: me144@phys.vsu.ru