

Исследование возможности получения новых нанообъектов при облучении электронами металл-углеродных наноструктур

А.С. Синица^{1,2}, И.В. Лебедева², А.А. Книжник²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²НИЦ Курчатовский Институт

Углеродные наноструктуры (фуллерены, углеродные нанотрубки и графен) рассматриваются в качестве основы для будущей наноэлектроники. Но такие структуры могут проявлять различные свойства в зависимости от их атомной структуры. Для получения наноструктур подходящими для конкретного типа применения должны быть разработаны методы контроля структуры. Прогресс в этой области невозможен без понимания механизмов и кинетики структурных превращений углеродных наноструктур. Хотя углеродные наноструктуры успешно синтезированы экспериментально, механизм их формирования до сих пор неясен. Новые методы получения фуллеренов, позволяющие контролировать их структуру в процессе синтеза, были недавно реализованы [1,2]. Циклодегидрогенация полиароматических прекурсоров на поверхности платины была использована для получения фуллерена C₆₀ и триазафуллерена C₅₇N₃ [1]. Было обнаружено преобразование небольшой чешуйки графена в фуллерен под действием электронного пучка в электронном микроскопе [2]. Был предложен следующий механизм преобразования: сначала электронный пучок приводит к образованию выемки в чешуйке, затем чешуйка графена релаксирует в изогнутую чашеобразную конструкцию, сжимаясь вокруг этой выемки. Последующая релаксация полусвернутой в фуллерен структуры приводит к сворачиванию чешуйки графена в фуллерен. Следует подчеркнуть, что травление графена пучком электронов имеет решающее значение для перехода к фуллерены при низких температурах. Следует также отметить, что фуллерены, полученные таким образом, могут содержать структурные дефекты, такие как многоугольники кроме шестиугольников и пятиугольников. Ниже термин " фуллерен " используется не только в узком смысле для идеального фуллерена, т.е. замкнутой углеродной клетки из шестиугольников и пятиугольников, составленных из трехкоординированных атомов углерода, но и для фуллеренов с подобными структурными дефектами.

Термически активированное преобразование чешуйки графена в фуллерен ранее были изучены с помощью молекулярной динамики (МД) [3,4]. Результаты МД-моделирования показали, что при температуре 3000 - 3500 К сворачивание чешуйки графена, состоящей из 100 - 700 атомов, происходит в течение нескольких наносекунд. На начальной стадии преобразования на краях на краях чешуйки образовывались многоугольники, отличающихся от шестиугольников. В настоящей работе показано, что металлические кластеры могут быть использованы в качестве катализаторов, обеспечивая существенное снижение температуры при трансформации графен-фуллерен. Также показано, что подобные преобразования с участием металлических кластеров могут привести к образованию гетерофуллеренов, которые представляют интерес для применения в наноэлектронных устройствах и магнитного хранения данных [5].

Широкий набор экспериментов показывают, что переходные металлы имеют чрезвычайно высокую каталитическую активность в реорганизации углеродных связей и формирования различных углеродных наноструктур. Среди таких экспериментов имеются многочисленные исследования по синтезу углеродных нанотрубок [6,7,8,9] и графена [10], инкапсуляции однослойных нанотрубок в комплексы фуллеренов с Os и Re, в которых кластер металла расположен снаружи [11,12]. Никель является одним из наиболее активных катализаторов роста и управляемой резки углеродных наноструктур [13]. Расстояние между ближайшими атомами в Ni (2,49 Å) близко к постоянной решетки графена (2,46 Å), в результате чего рост графена и связанных с ним структур на поверхности Ni наиболее простой. Поэтому мы рассматриваем каталитический эффект металлических кластеров на преобразование графен-фуллерен на примере кластеров Ni. Были проведены молекулярно-динамические исследования этого преобразования и изучены возможные Ni-C наноструктуры, которые могут быть получены в результате этого процесса.

Атомистическое моделирование процесса основано на использовании межатомных потенциалов. В то время как EAM-потенциалы [14,15,16] являются оптимальными для моделирования металлов, в то время как реакционные потенциалы «порядка связи» (bond order) [17,18,19,20] широко используются для моделирования ковалентно связанных систем. К сожалению, единого описания для системы «смешанный углерод – металл» с одинаковой для металла и углерода простой эмпирической функцией нет. Последняя модификация EAM-потенциала (MEAM) для Ni-C систем была предложена с параметрами взаимодействия «металл-углерод», подобранными для воспроизведения свойств карбида никеля. Потенциалы «порядка связи» для системы «металл-углерод» были разработаны [21,22,23] на основе расчетов из первых принципов для небольших кластеров металла. На основании экспериментальных данных для Pt и результатов расчетов из первых принципов для различных карбидов Pt, потенциал Бреннера [17] была расширен на Pt-C систему. Аналогичный потенциал для Fe-C системы был подобран с помощью экспериментальных данных и первопринципных данных для карбидов Fe. Однако все эти потенциалы были плохо испытаны на относительные энергии атомов углерода на поверхности и в объеме металла, которые имеют решающее значение для адекватного описания катализируемого роста и структурных преобразований углеродных наноструктур. В дополнение к указанным выше полуэмпирическим потенциалам, специфических для конкретной системы, для описания металл-углеродных взаимодействий были разработаны универсальные силовые поля (например, ReaxFF [24,25]). Потенциалы сильной связи для углерода, взаимодействующего с переходными металлами, также были разработаны. Тем не менее, такие силовые поля или потенциалы сильной связи являются сложными и требуют значительных вычислительных ресурсов. Использование более эффективных полуэмпирических потенциалов является предпочтительным для крупномасштабного и / или длительного моделирования.

В настоящей работе использован расширенный для описания Ni-C систем потенциал Бреннера [19]. Параметры потенциала для Ni-Ni взаимодействия установлены с помощью экспериментальных данных, энергия связи и упругих свойств ГЦК Ni и характеристик димеров Ni получены с помощью теории функционала плотности (DFT). Параметры для Ni-C взаимодействия установлены для воспроизведения относительных энергий атомов углерода в различных местах поверхности Ni (111), атомов в кольцах C₆ и в графене на Ni (111) и углерода, внедренного в приповерхностный слой и в объем

металла, полученных из первопринципных расчетов. Также в соответствии с первопринципными расчетами были подобраны параметры, отвечающие за энергию края графена и упругую энергию фуллера. Таким образом, потенциал специально разработан для моделирования каталитического действия поверхности Ni и кластеров на формирование и преобразования углеродных наноструктур. Облучение электронами моделировалось с помощью алгоритма CompuTEM[26].

В CompuTEM две основные вычислительные части, молекулярная динамика и моделирование облучения электронным пучком, связаны через экспериментальное значение потока электронов, что позволяет пересчитать время МД-моделирования в экспериментальное время процесса в HRTEM. Общее время эволюции структуры в экспериментальных условиях может быть выражено как сумма периодов времени между последующими событиями вызванными облучением. Период времени между событиями, t_{ev} , определяется как величина, обратная общему сечению процесса σ , соответствующему всеми индуцированными облучением событиями, и плотности электронного тока j

$$t_{ev} = 1 / j\sigma \quad (1)$$

В случае, если суммарное сечение назначается каждому типу u атомов как $\sigma = \sum N_u \sigma_u$, где σ_u - поперечное сечение, соответствующее всем событиям, а N_u это количество атомов u -го типа в наноструктуре. Уравнение (1) дает время эволюции структуры под воздействием электронного пучка и обеспечивает непосредственное сравнение моделирования с экспериментом. Все электронные удары, включая неудачные, которые не изменяют локальной атомной структуры, включены в оценку скорости эволюции структуры с использованием уравнения (1). Энергия и поток электронов в пучке взяты из условий проведения физического эксперимента и составляют: энергия электронов в пучке $E = 80$ кЭв, поток электронов - 10^{21} част/(с*см²). Пороговые энергии реакций, индуцированных излучением, взяты из [26].

Целью первой серии расчетов являлось определение температурной зависимости преобразования «графен-фуллерен». В таблице 1 приведены результаты расчетов по исследованию поведения шестиугольной чешуйки графена (117 атомов – углеродная чешуйка (без кластера металла) и чешуйка из 96 атомов углерода с кластером никеля из 13 атомов). Цель первой серии расчетов – определение пороговой температуры, при достижении которой начинается быстрое сворачивание чешуйки, исследование температурного режима процесса и сравнение полученных результатов с предыдущими[27]. Проводились расчеты по исследованию сворачивания углеродной чешуйки, исследованию сворачивания углеродной чешуйки при её дополнительном облучении электронным пучком, исследованию сворачивания углеродной чешуйки при наличии кластера металла(никеля), исследованию сворачивания углеродной чешуйки при наличии кластера металла(никеля) и облучении электронным пучком такой системы «углерод+никель». В молекулярно-динамических расчетах использовался новый потенциал для системы «углерод+никель»[27]. Времена сворачивания чешуйки в фуллерен приведены в таблице 1. Каждое значение времени сворачивания в таблице – результат усреднения времен сворачивания по нескольким расчетам. В скобках указано общее число расчетов и число расчетов, которые завершились образованием фуллеренов.

Для выявления формирования замкнутой углеродной структуры количество двукоординированных атомов углерода, N_2 , анализируется в течение моделирования. В случае идеальной плоской чешуйки углерода в ходе трансформации это число должно

измениться по сравнению с общим числом атомов как $N_2^0(N) \propto \sqrt{N}$. Мы предполагаем, что образование фуллеренов происходит, когда число двукоординированных атомов углерода N_2 , достигает половины от числа двукоординированных атомов в идеальной плоской чешуйке, рассчитанной на общее число атомов в данный момент времени. Соответственно, это время рассматривается как время трансформации графен-фуллерен. Число эффективных двукоординированных атомов углерода N_{CNi} , связанных с кластером Ni, рассчитывается в предположении, что углерод и никель атомы связаны, если расстояние между ними не превышает 2,2 Å. Это число характеризует длину зоны контакта между углеродной чешуйкой и кластером металла. Значительное увеличение этого числа по отношению к начальному значению соответствует упаковке чешуйки вокруг кластера. Зависимости количества пятиугольников и шестиугольников семиугольников и число двукоординированных атомов углерода N_2 используются для исследования механизма и кинетики трансформации графен-фуллерен.

ТАБЛИЦА 1. Время сворачивания чешуйки в фуллерен (пс)				
	С	С + Ni	С + электроны	С + Ni + электроны
Т, К	t, нс	t, пс	t, пс	t, пс
1800		>25000 (0/8)		16000 (7/7)
2000		>10000(0/3)([27] 25000)		>10000 (0/4)
2100		8900 (18/18)	8100 (3/11)	7300 (9/18)
2200		7700 (8/8)	9000(2/3)	7500 (4/5)
2300		3500 (3/3) ([27] 6300)	3500 (3/4)	4100(4/5)
2400		2600 (3/3)	3000 (3/3)	
2500		1500(3/3) ([27] 4200)	4300 (6/8)	1900(8/9)
2600	>10000 (0/2)			
2700	>10000(0/2)([27]25000)	([27] 2500)		
2800	3100 (2/3) ([27]16000)			
3000	2000 (2/2) ([27] 4600)			
3200	1600 (2/2)			
3300	1900 (2/2)			
3500	1700 (1/1)			

Механизм трансформации графена в присутствии Ni кластеров описан в [27]. На начальном этапе происходит формирование многоугольников, отличающихся от шестиугольников (например, пар из семиугольника и пятиугольника) по краям связи сети чешуйки графена. На следующем этапе происходит отделения пары или цепи из двукоординированных атомов углерода с последующим их диссоциацией и диффузией в кластере Ni или на поверхности кластера. Наконец, растворенные или адсорбированные атомы углерода присоединяются обратно в чешуйку графена, приводящее к образованию шестиугольников. Это приводит к складыванию графеновой чешуйки в фуллерен.

Исходя из результатов можно сделать вывод, что облучение электронным пучком или наличие кластера металла уменьшают «пороговую» температуру, при достижении которой начинается быстрое сворачивание чешуйки. Выигрыш составляет около 500К. При

этом два этих фактора оказывают примерно одинаковый эффект – в обоих случаях быстрое сворачивание начинается при достижении температуры 2100-2200К.

Таким образом, установлено, что кластер металла или электронный пучок действует в данном процессе как катализатор. При этом не наблюдается разницы во времени сворачивания в случае «углерод+никель» и «углерод+никель+облучение», что говорит о том, что при данных температурах доминирует термический механизм сворачивания, а не сворачивание под действием облучения. Далее показано, что на режим, в котором доминирует излучение, удалось выйти, понизив температуру в расчете.

В расчетах с присутствием кластера металла образование эндофуллеренов не наблюдалось – конечные структуры молекулярно-динамического моделирования представляют собой систему «фуллерен + кластер металла». Более подробно образование различных гетерофуллереновых структур рассмотрено ниже. Исходя из полученных данных, построены зависимости $\ln(t_{\text{folding}}/t_0) = f(1/T)$ для определения соответствующих показателей в аррениусовой экспоненте. Время t_0 принято равным 1 нс.

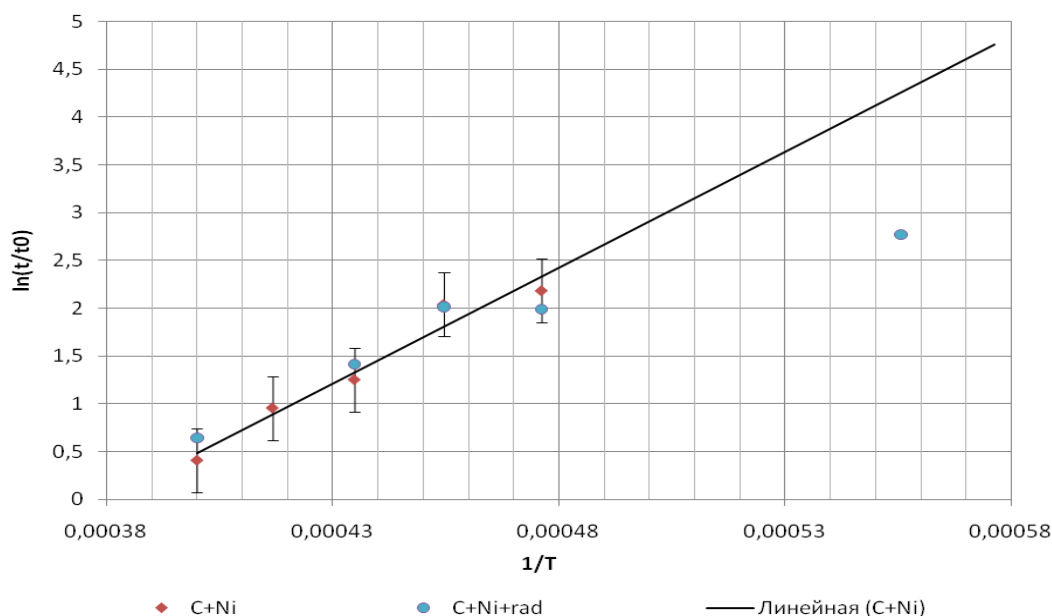


График 1. Зависимость $\ln(t_{\text{folding}}/t_0) = f(1/T)$ для системы «углеродная чешуйка + кластер металла» с облучением и без. Барьер сворачивания для случая без облучения $E_{\text{CNI}}=2,0 \pm 0,5$ эВ. В работе [27] $E_{\text{CNI}}=1,7 \pm 0,5$ эВ. В пределах погрешности результаты совпадают.

Во второй серии расчетов – исследована система «углеродная чешуйка + кластер Ni + электронный пучок» при температуре 2100 К. Целью расчетов является набор статистики для определения механизмов сворачивания, исследования возможности образования эндофуллеренных и «patched fullerene» структур. Для системы «углеродная чешуйка + кластер Ni + электронный пучок» при температуре 2100К и углеродная чешуйка + кластер Ni» при той же температуре было проведено 18 расчетов. Для всех расчетов проведен 1) анализ на двухкоординированный углерод, число атомов, связанных с никелем 2) анализ геометрии полученных структур – число 5,6,7 угольников. 3) анализ на вероятность получения структур типа «patched fullerene»

Ниже представлен анализ одного из расчетов – иллюстрации структур, анализ 2-координированных атомов и геометрии системы (шести- и пятиугольники). Можно сказать, что анализ числа 2-координированных атомов и уменьшение их количества в 2 раза

характеризует момент конца сворачивания, а выход на характерное плато в графиках по анализу геометрии – момент начала сворачивания. Одинаковый начальный наклон характеризует скорость образования дефектов. Согласно анализу иллюстраций, эффективно сворачивание начинается, когда дефект проникает в центр структуры. Также согласно анализу общее число семиугольников невелико и доля не превышает 0,2, что говорит об образовании других типов дефектов помимо дефекта Стоуна-Уэлса.

Из полученных графиков можно сказать, что начальная стадия процесса – накопление дефектов – довольно быстрая и не является лимитирующей для процесса (характерный начальный «подъем» в графиках по анализу геометрии). Более важной частью является перестройка уже дефектной структуры – характерное «плато». Эффективно сворачивание происходит, когда дефект образуется в центре чешуйки. При этом облучение может только «мешать» на этой стадии – если сравнивать времена сворачивания с облучением и без (и для других температур тоже – см. таблицу 1), то в расчетах без облучения момент сворачивания обычно наступает раньше. Поэтому в расчетах увеличение интенсивности электронного пучка, скорее всего, никакого ускорения процесса не даст – дефекты и так накапливаются довольно быстро, а вот перестройка, которая определяется в большей степени температурой и лимитирует процесс, быстрее не пойдет.

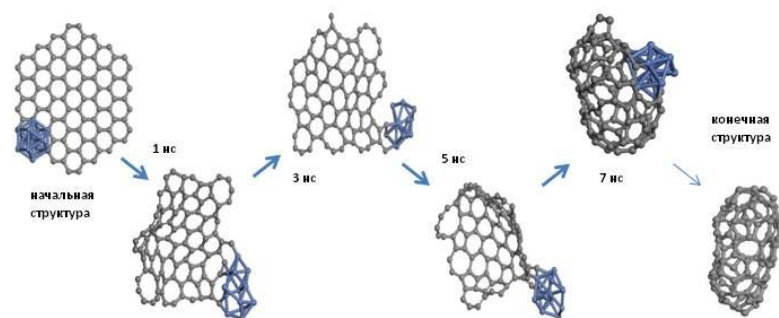
Следует заметить, что время сворачивания с облучением и без облучения при температурах 2100-2500 К совпадает в пределах погрешности. Это говорит о том, что при данных температурах наблюдается доминирование температурного эффекта. Реакции, приводящие к сворачиванию, активируются высокой температурой – время сворачивания быстро растет с понижением температуры (высокая энергия активации), но за счет катализатора-кластера металла энергия активации температурного сворачивания снизилась.

Третья серия расчетов – исследование сворачивания системы «углеродная чешуйка + кластер Ni + электронный пучок» - проводилась при более низкой температуре равной 1800К. Так как предыдущие расчеты показали, что при температурах 2100-2500 К доминирует температурный эффект, для наблюдения сворачивания под действием облучения была понижена температура, при которой проводится расчет, до 1800 К. Всего было проведено 8 расчетов при данных условиях. Из 7 завершившихся – в 4 образовался фуллерен, не связанный с кластером металла, в 3 – структура типа patched fullerene. Среднее время сворачивания для структуры «фуллерен + кластер металла» - около 16 нс (около 600 с «экспериментального времени»). Это время значительно меньше времени для расчета без облучения, оцененного с помощью ранее полученного барьера – сворачивание без облучения должно наблюдаться на временах порядка 35-40 нс. Поэтому можно сказать, что при данных условиях моделирование проводится при режиме доминирования реакций, индуцированных излучением. Сейчас продолжается набор статистики и анализ расчетов для этого случая.

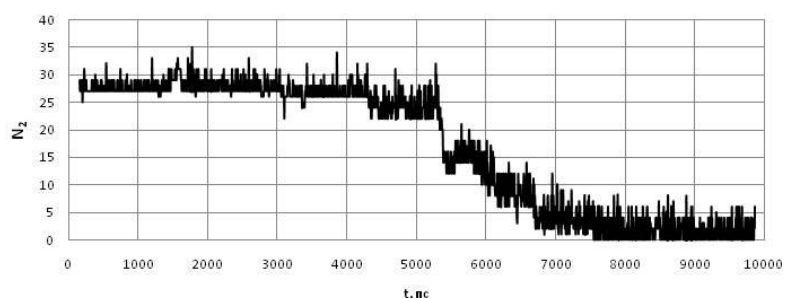
На графике 1 виден характерный «излом» зависимости для облучения – этот излом на этом графике доказывает что расчеты проводятся в области температур, где преобладают реакции, индуцированные излучением, а не сворачивание под действием высокой температуры (термические реакции).

На рисунке 2 представлены результаты 7 завершившихся расчетов (все иллюстрации соответствуют времени расчета 40 нс). Как видно, в некоторых расчетах образуются структуры patched fullerene, причем время жизни таких структур в данных условиях >10 нс и сравнимо с самим временем сворачивания. Также наблюдается удаление атомов – в

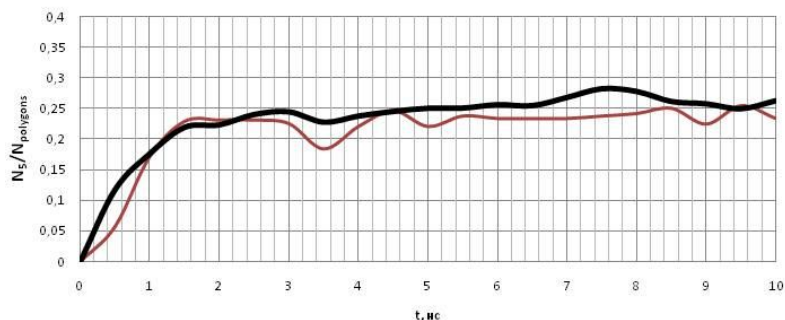
среднем по расчетам из системы удаляется 14 атомов за время 40 нс. На рисунке 3 представлен анализ одного из расчетов (№4) – иллюстрации структур, анализ 2-координированных атомов и геометрии системы (шести- и пятиугольники).



1. Число двукоординированных атомов углерода



2. Доля пятиугольников в углеродной структуре (черная линия - средняя по всем расчетам)



3. Доля шестиугольников в углеродной структуре (черная линия - средняя по расчетам)

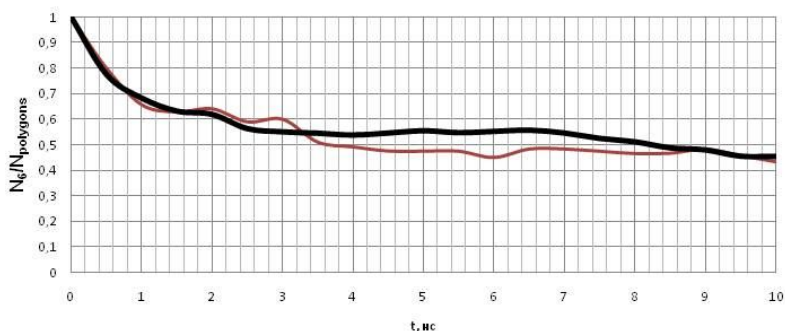


Рисунок 1. Иллюстрации структур, анализ 2-координированных атомов и геометрии системы (шести- и пятиугольники) одного из расчетов при 2100 К с облучением. На начальном этапе за короткое время образуются дефекты (2) и уменьшается число шестиугольников (3). Момент выхода этих величин на стационар можно назвать временем начала сворачивания. Видно падение числа 2-координированных атомов в момент сворачивания (1).

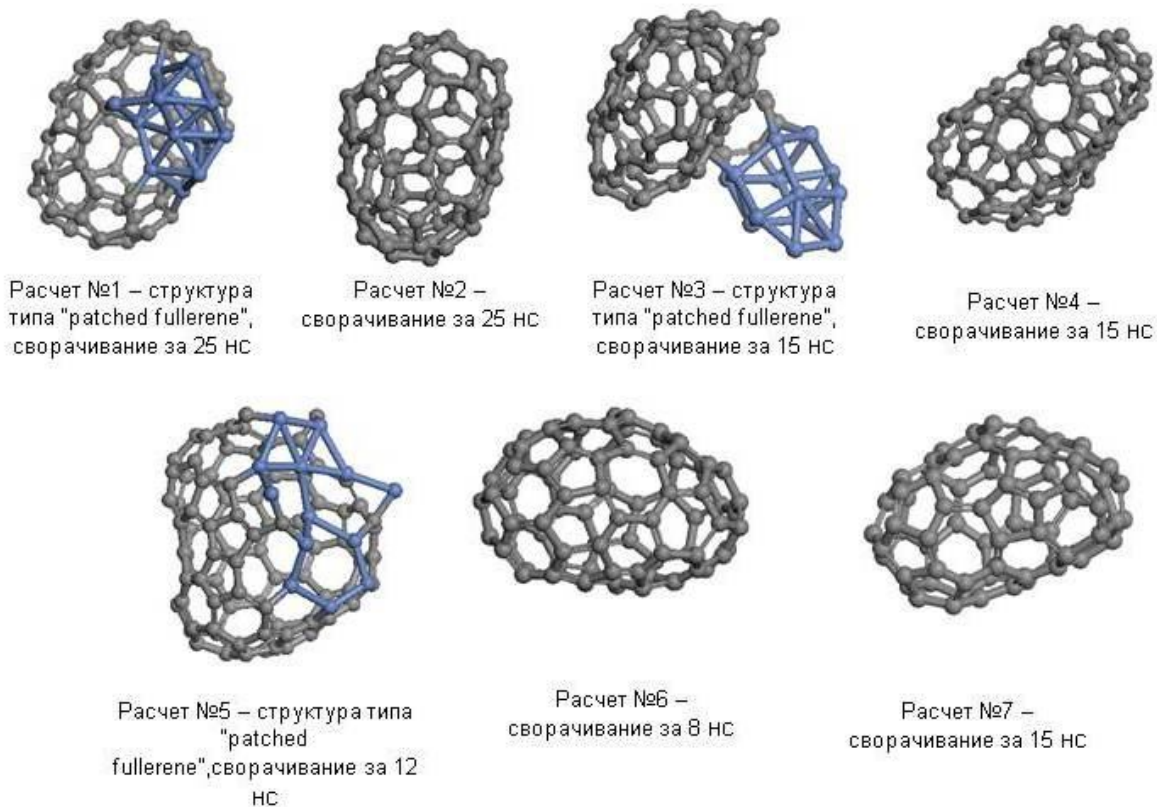
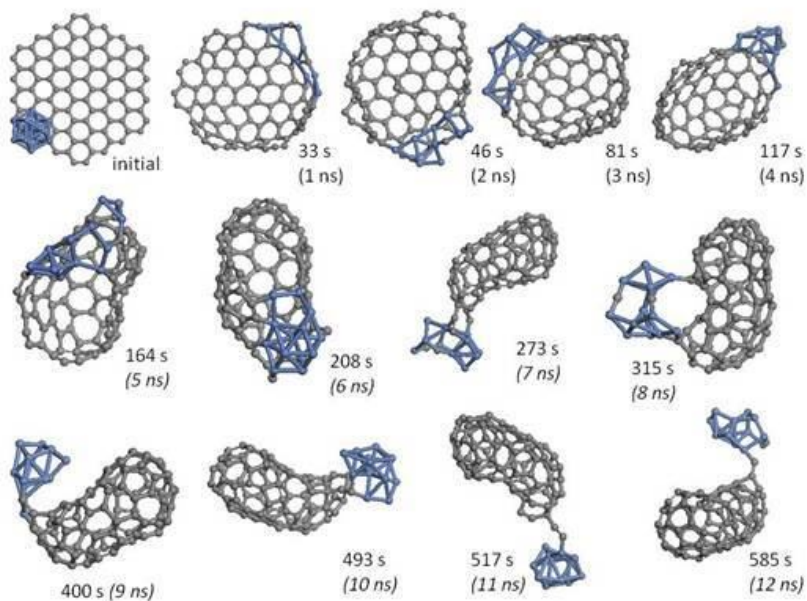


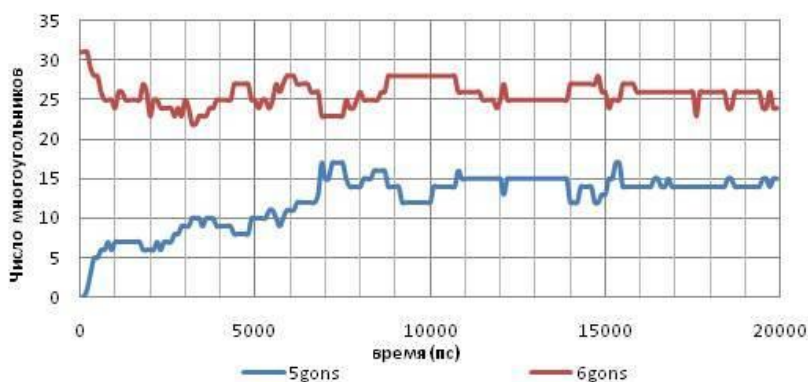
Рисунок 2. Иллюстрации структур, полученных в 3й серии расчетов («углеродная чешуйка + кластер Ni + электронный пучок», 1800 К). В четырех случаях образовался фуллерен, не связанный с кластером металла, в 3 (расчеты №№ 1,3,5) – структура типа patched fullerene.

Расчеты показали возможность образования новых структур – гетерофуллеренов типа «patched fullerene» («фуллерен с заплаткой»). Данные объекты представляют собой единую структуру, состоящую из кластера металла и углеродного фуллера. Можно говорить о различных типах (состояниях) такой системы «фуллерен + кластер металла»: например, 1) кластер встроен в оболочку, затыкая дыру в углеродном фуллере; 2) кластер внутри присоединен к дыре в углеродном фуллере (эндофуллерен); 3) кластер снаружи присоединен к дыре в углеродном фуллере. Были исследованы вероятность образования и время жизни подобных структур.

Расчеты по сворачиванию при 2100 К проанализированы дополнительно, так как именно при данной температуре проведено наибольшее число расчетов для каждого случая (с облучением и без). При более высоких температурах структуры типа «фуллерен с заплаткой» не наблюдались, так как кластер металла довольно быстро отлетает от чешуйки. Итак, анализировались 18 расчетов с излучением и 18 расчетов без излучения, при 2100 К. Критерий, по которому определялось образование структуры типа «patched fullerene» - число связанных с углеродом атома никеля + анализ эволюции самой структуры. Обычно с чешуйкой связано 5-6 атомов, падение числа таких атомов до 0 – это отлет кластера металла от чешуйки, разрушение структуры. Такое наблюдается во всех расчетах, но там, где структура типа «patched fullerene» не образуется, отлет происходит довольно быстро, за время порядка 1 нс. В расчетах с образованием «patched fullerene» это время кратно больше.



Эволюция числа 5,6- угольников в структуре



Эволюция двукоординированных атомов C

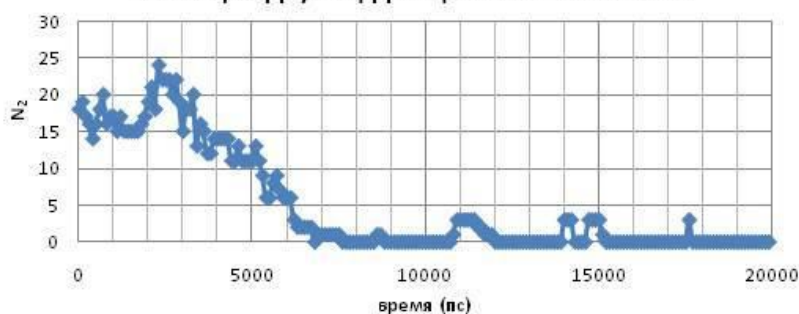


Рисунок 3. Анализ одного из расчетов при 1800 K и облучении электронным пучком (3я серия расчетов) – иллюстрации структур, анализ 2- координированных атомов и геометрии системы (шести- и пятиугольники). Экспериментальное время в секундах пересчитано по формуле (1), в скобках указано соответствующее время МД-моделирования.

В результате такого анализа можно сказать, что в 5 из 18 расчетов без облучения и в 7 из 18 с облучением образуются структуры интересующего типа. При этом такие структуры наблюдается как в расчетах «успешных», где сворачивание менее чем за 10 нс, так и в расчетах «почти успешных». Все структуры представляют собой «кластер металла встроен в оболочку фуллерена, затыкая дыру». Среднее время жизни такой структуры при данных условиях – 5 ± 1 нс, как с облучением, так и без излучения. При этом среднее время полного сворачивания (см. таблицу 1) – 6-7 нс.

Из 7 расчетов при 1800К в 3х образовались структуры типа “patched fullerene”, на рисунке 4 представлены иллюстрации таких структур. В одном случае кластер встроен в углеродный фуллерен, в остальных случаях начальная сферическая структура кластера сохранена. Следует отметить, что во всех расчетах при температуре 1800 К подобная структура образовывалась на определенном этапе трансформации. Время жизни таких структур при данных условиях может быть довольно большим – так, в расчете № 5 при времени образования подобной структуры в 12 нс время жизни составляет более 30 нс.

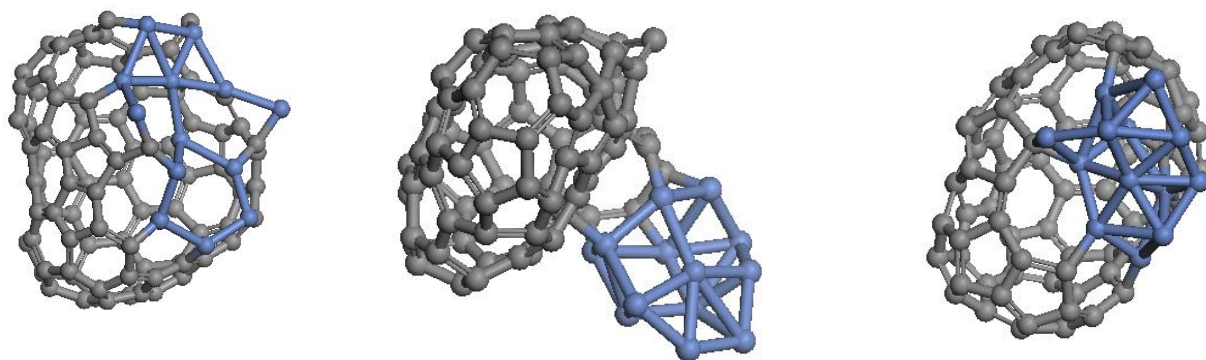


Рисунок 4. Структуры типа “patched fullerene”, образовавшиеся в 3й серии расчетов. Кластер снаружи присоединен к дыре в углеродном фуллерене. При этом в одном из расчетов начальная структура кластера потеряна – кластер встроился в углеродный каркас фуллерена.

В работе проведено теоретическое исследование трансформации «графен-фуллерен» с помощью методов молекулярной динамики. Использовался модифицированный потенциал для системы «углерод-никель»[27]. Установлены режимы, при которых доминирует сворачивание под действием высокой температуры и облучения. Облучение электронным пучком или наличие кластера металла уменьшают «пороговую» температуру, при достижении которой начинается быстрое сворачивание чешуйки, то есть являются катализаторами процесса трансформации. Вычислен барьер для трансформации для модернизированного потенциала $E_{CNi}=2,0 \pm 0,5$ эВ. Проведен анализ числа 2-координированных атомов углерода, позволяющий определить момент образования замкнутой углеродной структуры, и геометрии системы (шести- и пятиугольники), с помощью которого можно определить момент начала трансформации. На основании данного анализа предложен механизм трансформации. Начальная стадия процесса – накопление дефектов – довольно быстрая и не является лимитирующей для процесса (характерный начальный «подъем» в графиках по анализу геометрии). Более важной частью является перестройка уже дефектной структуры – характерное «плато». Эффективно сворачивание происходит, когда дефект образуется в центре чешуйки. Расчеты показали возможность образования новых структур – гетерофуллеренов типа «patched fullerene» («фуллерен с заплаткой»). Данные объекты представляют собой единую структуру, состоящую из кластера металла и углеродного фуллерена. Были исследованы вероятность образования и время жизни подобных структур. Подобные гетероструктуры образуются в 1/3 расчетов, среднее время жизни при температуре 2100 К (отсчет от начала расчета) – 5 ± 1 нс, как с облучением, так и без излучения. В расчетах при более низкой температуре (1800 К) подобная структура образовывалась на определенном этапе трансформации во всех случаях, при этом в некоторых случаях время жизни структуры в несколько раз превышает время её образования.

-
- (1) Otero, G.; Biddau, G.; Sánchez-Sánchez, C.; Caillard, R.; López, M. F.; Rogero, C.; Palomares, F. J.; Cabello, N.; Basanta, M. A.; Ortega, J.; Méndez, J.; Echavarren, A. M.; Pérez, R.; Gómez-Lor, B.; Martín-Gago, J. A. *Nature* **2008**, *454*, 865–868.
 - (2) Chuvilin, A.; Kaiser, U.; Bichoutskaia, E.; Besley, N. A.; Khlobystov, A. N. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 450–453.
 - (3) Lebedeva, I. V.; Knizhnik, A. A.; Bagatur'yants, A. A.; Potapkin, B. V. *Physica E* **2008**, *40*, 2589–2595.
 - (4) Lebedeva, I. V.; Knizhnik, A. A.; Potapkin, B. V. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *26*, 675–684.
 - (5) Poklonski, N. A.; Kislyakov, E. F.; Vyrko, S. A.; Hieu, N. N.; Bubel', O. N.; Siahlo, A. I.; Lebedeva, I. V.; Knizhnik, A. A.; Popov, A. M.; Lozovik, Yu. E. *Journal of Nanophotonics* **2010**, *4*, 041675.
 - (6) Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Avouris, P. (Eds.) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*; Springer –Verlag: Berlin Heidelberg, Germany, 2001.
 - (7) Rakov, E. G. *Russian Chemical Reviews* **2007**, *76*, 1–22.
 - (8) Moisala, A.; Nasibulin, A. G.; Kauppinen, E. I. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, S3011–S3035.
 - (9) Dupuis, A.-C. *Progress in Materials Science* **2005**, *50*, 929–961.
 - (10) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906–3924.
 - (11) Chamberlain, T. W.; Champness, N. R.; Schröder, M.; Khlobystov, A.N. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 668–674.
 - (12) Chamberlain, T. W.; Meyer, J. C.; Biskupek, J.; Leschner, J.; Santana, A.; Besley, N. A.; Bichoutskaia, E.; Kaiser, U.; Khlobystov, A. N. *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 732–737.
 - (13) Ci, L.; Xu, Z.; Wang, L.; Gao, W.; Ding, F.; Kelly, K. F.; Yakobson, B. I.; Ajayan, P. M. *Nano Res.* **2008**, *1*, 116–122.
 - (14) Daw, M. S.; Baskes, M. I. *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 6443–6453.
 - (15) Baskes, M. I. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 2727–2742.
 - (16) Sutton, A. P.; Chen, J. *Philos. Mag. Lett.* **1990**, *61*, 139–146.
 - (17) Brenner, D. W. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9458–9471.
 - (18) Brenner, D. W.; Shenderova, O. A.; Harrison, J. A.; Stuart, S. J.; Ni, B.; Sinnott, S. B. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 783–802.
 - (19) Tersoff, J. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 632–635.

-
- (20) Tersoff, J. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 6991–7000.
- (21) Yamaguchi, Y.; Maruyama, S. *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 385–388.
- (22) Shibuta, Y.; Maruyama, S. *Comp. Mater. Sci.* **2007**, *39*, 842–848.
- (23) Martinez-Limia, A.; Zhao, J.; Balbuena, P. B. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 595–600.
- (24) Mueller, J. E.; van Duin, A. C. T.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4939–4949.
- (25) Nielson, K. D.; van Duin, A. C. T.; Oxgaard, J.; Deng, W.-Q.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 493–499.
- (26) Skowron S.T., Lebedeva I.V., Popov A.M., Bichoutskaia E. «Approaches to modelling irradiation-induced processes in transmission electron microscopy» (in print).
- (27) I. V. Lebedeva, A. A. Knizhnik, A. M. Popov and B. V. Potapkin, *J. Phys. Chem. C*, 2012, *116*, 6572.