

О.В. Михайленко

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ МІЖ ДВОШАРОВИМИ КАРБОНОВИМИ НАНОТРУБКАМИ ТА БІС(ЦИКЛОПЕНТАДІЄНІЛ)НІКЕЛЕМ ЗА ТИПОМ «ГІСТЬ-ХАЗЯЇН»

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна, E-mail: alexm-@ukr.net

З використанням методів молекулярної механіки ММ+, напівемпіричного квантово-хімічного РМЗ та Monte-Carlo досліджено характер розташування молекул біс(циклопентадієніл)нікелю у двошаровій (5,5)@(10,10) карбоновій нанотрубі (ДКНТ) залежно від концентрації інтеркаляту і температури інтеркалювання. Зі зростанням температури (понад ~455 К) відбувається поступове руйнування утворених зв'язків з екструзією міжтрубного інтеркаляту. Подальше підвищення температури до 620 К характеризується зовнішньоповерхневою десорбцією інтеркаляту та вресіт-решт стабілізує досліджувану наносистему загалом, зберігаючи лише внутрішньотрубний інтеркалят. Розраховано УФ-спектри (5,5)@(10,10) ДКНТ залежно від концентрації інтеркаляту та визначено константу асоціації системи, яка становить $36.2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Ключові слова: інтеркалювання, біс(циклопентадієніл)нікель, двошарова карбонова нанотрубка, комплекс типу «гість-хазяїн»

ВСТУП

Унікальність фізичних властивостей багатошарових наносистем (зокрема, нанотрубок) є предметом інтенсивного дослідження останніми роками. Їхня специфічність зонної структури з нульовою забороненою зоною та лінійною залежністю енергетичного спектру електронів і дірок від хвильового вектора приводить до того, що електричні заряди в них поведуть себе як релятивістські частинки з нульовою ефективною масою [1–3]. Аномальні транспортні та польові ефекти відкривають широкі перспективи їх практичного застосування у наноелектроніці [4–7]. Припускають, що подібні наноструктури є багатообіцяючими матеріалами спінтроніки сьогодення завдяки значній довжині вільного пробігу електронів, малій величині спін-орбітальної взаємодії, а також великому часу спінового розсіювання [8–9]. При цьому хімічна чи фізична модифікація багатошарових наносистем дає можливість виявити їх нові екстраординарні властивості. Так, інтеркалювання атомами, а особливо, молекулами дозволяє змінити положення рівня Фермі, відносно концентрацію електронів і дірок,

суттєво не змінюючи зонну структуру вихідних наноматеріалів [10–12].

З іншого боку, унікальні оптичні, електричні та магнітні властивості циклопентадієнільних комплексів перехідних металів [13, 17–20] стимулюють створення на їх основі інтеркалятів з багатошаровими карбоновими нанотрубками (БКНТ), оскільки їхня здатність координуватися з *d*-металами, а останніх – з БКНТ [6, 10, 19, 20] відкриває можливість одержання нових матеріалів як ефективних елементів для фото- та магнітоточливих пристроїв.

Метою цієї роботи було вивчити зміни в структурі інтеркальованої біс(циклопентадієніл)нікелем ДКНТ при нагріванні методами ММ+, РМЗ та Monte-Carlo, розрахувати теоретичні УФ-спектри ДКНТ залежно від концентрації інтеркаляту та визначити константу асоціації системи.

МОДЕЛЬ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

За вихідну структуру взято (5,5)@(10,10) ДКНТ, яка містить 270 карбонових атомів. Інтеркалювання цієї нанотрубки (НТ) передбачає введення інтеркаляту всередину (5,5) НТ, у міжтрубчастий простір та його

різноорієнтаційну сорбцію на зовнішній поверхні (10,10) НТ.

Як інтеркалят взято молекули біс(циклопентадієніл)нікелю (рис. 1). Саме їх відносне розташування, орієнтація відносно стінок ДКНТ, поведінка у міжтрубчастому просторі та системі загалом, а також кількісна характеристика зв'язування з ДКНТ за зміни температури є предметом проведених розрахунків.

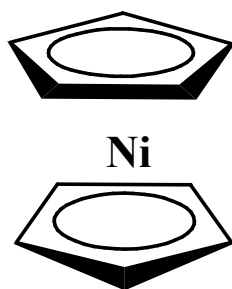


Рис. 1. Молекула інтеркаляту біс(циклопентадієніл)нікелю (нікелоцен)

У моделі, що розглядається, потенціал взаємодії (потенціал Леннарда-Джонса) між іонами нікелю Ni^{2+} (див. рівняння (1)) та циклопентадієніл аніоном безпосередньо стикувався з парним потенціалом високої енергії збурень атомів [14] і описувався рівнянням Борна-Майєра в межах 0–0.68 нм ефективного радіуса взаємодії (див. рівняння (2)):

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

де r – відстань між центрами частинок, ε – глибина потенціальної ями, σ – відстань, на якій енергія взаємодії дорівнює нулю (параметри ε та σ є характеристиками атомів відповідних речовин);

$$U(r) = A \exp(-r/b), \quad (2)$$

де A , b – сталі для кожної з пар частинок, що зіштовхуються, r – відстань між взаємодіючими частинками.

Для опису взаємодії атомів на відстані менше 0.2 нм використовували потенціал міжатомної взаємодії Терсоффа-Бренера [15], де загальна потенціальна енергія системи U виражається як сума енергій зв'язків усіх пар атомів, що утворюють цю систему:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_R(r_{ij})], \quad (3)$$

де r_{ij} – відстань між i -м та j -м атомами; $V_A(r)$ і $V_R(r)$ – експоненціальні функції, що входять до потенціалу Морзе і описують притягання та відштовхування атомів; B_{ij}^* – функція, яка виражає залежність енергії зв'язку атомів i та j від кутів θ_{ijk} між зв'язком i - j і сусідніми зв'язками i - k та j - k .

Для опису взаємодії атомів на відстані більше 0.215 нм використовували потенціал міжатомної взаємодії Терсоффа-Бренера [15] разом з парним потенціалом Зіглера-Бірзака-Літмарка [14]. Довжини С–С зв'язків у ДКНТ становили 0.139 нм, взаємодію Ni–C описували парним потенціалом Леннарда-Джонса [16] з потенціальною енергією взаємодії 0.12 eV. Моделюваний період проведення одного каскаду збурень становив 2 пс, а закон збереження енергії у кожному розрахунковому циклі корелювався в межах 0.17 %. Початкові координати інтеркаляту було вибрано відповідно до закону випадкових чисел.

Для вирішення вищевказаного завдання використали таку схему чисельного моделювання [10–11]: на першому етапі розрахунків використано метод молекулярної механіки ММ+; на другому – напівемпіричний РМЗ метод; і решті-решт – Monte-Carlo метод. Для розрахунку константи асоціації утвореного комплексу інтеркаляту з ДКНТ використовували модифікований метод Бенеші-Гільденбрандта [17], що враховує дані щодо максимумів поглинання в УФ-спектрах ДКНТ за різних концентрацій інтеркаляту.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У результаті проведеного моделювання системи «ДКНТ–інтеркалят» були встановлені такі факти: по-перше, до значення температур ~ 455 К повноінтеркальована система є досить стійкою, а у випадку поступового нагрівання дві молекули інтеркаляту з міжтрубного простору та дві із зовнішньої бічної поверхні ДКНТ зазнають швидкої екструзії. По-друге, дві з чотирьох молекул нікелоцену, розташованих біля зовнішньої бічної поверхні (10,10) ДКНТ, десорбуються при досягненні температури ~ 620 К. Інші дві молекули інтеркаляту перебувають у зоні ефективного радіусу взаємодії і залишаються сорбованими до значення температур ~ 730 К, а у випадку

вищих її значень – залишається лише одна молекула нікелоцену. По-третє, дві молекули нікелоцену, що перебували у внутрішній (5,5) НТ, поводять себе стійко незалежно від температурного фактора. І нарешті, молекули біс(циклопентадієніл)нікелю, що не зазнала десорбції з міжтубулярного та внутрішньотубулярного простору ДКНТ, були максимально можливо орієнтованими до стінок останньої циклопентадієнільного кільця, а не екваторіальними гідрогеновими атомами.

Вихідна досліджувана система, зображена на рис. 2, виявилася загалом досить стійкою до нагрівання у широкому діапазоні температур (до ~900 К). При цьому зміни параметрів кристалічної ґратки ДКНТ не перевищують 0.015 нм, а молекул інтеркаляту – 0.025 нм, що забезпечує конфігураційну і конформаційну стабільність цієї системи.

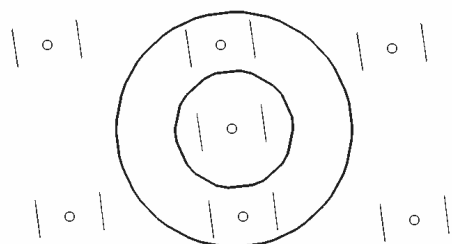


Рис. 2. Геометрична модель вихідної досліджуваної системи «гість-хазяїн» між (5,5)@(10,10) ДКНТ та нікелоценом (аксіальна проекція)

Залежність енергії модельної системи від температури показана на рис. 3. Як видно, при початковому нагріванні від 273 до ~455 К енергія системи поступово зростає, стрімко

піднімається в проміжках 455–470 К та 580–600 К, а потім зі зростанням температури виходить на плато, що свідчить про високу стабільність системи до ~900 К.

У результаті проведеного моделювання важливо відзначити таку динаміку структури інтеркальованої ДКНТ під час нагрівання: при початковому нагріванні до ~455 К система залишається доволі стійкою, а явища екструзії молекул інтеркаляту не проявляються. Мають місце коливальні і обертальні (вздовж вісі п'ятого порядку нікелоцену) можливості зв'язків і кутів ДКНТ та молекул біс(циклопентадієніл)нікелю; при збільшенні температури системи до ~600 К відбувається швидка екструзія половини інтеркаляту з міжтубного простору системи та десорбція половини інтеркаляту із зовнішньої поверхні ДКНТ. За температури понад ~740 К спостерігається повна зовнішня десорбція, у той час як внутрішня (5,5) карбонова НТ залишається повністю заповненою (див. рис. 4).

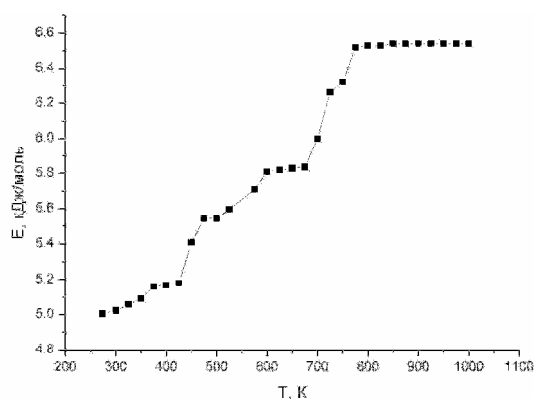


Рис. 3. Залежність енергії модельної системи «ДКНТ – інтеркалят» від температури

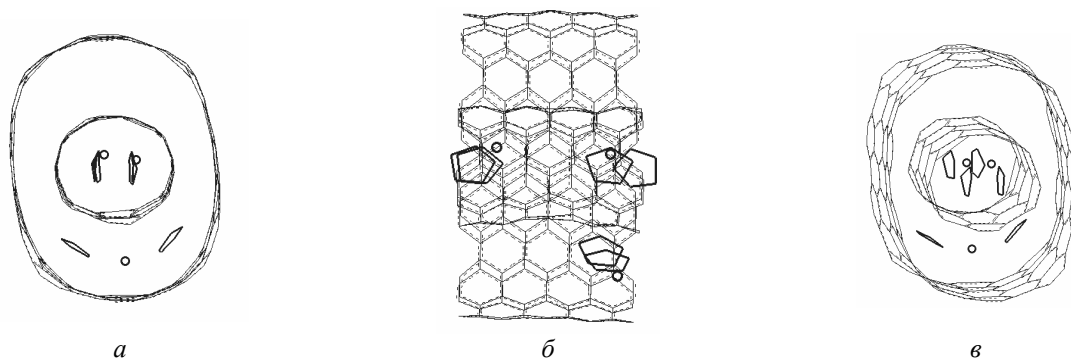


Рис. 4. Скріншот фінальної структури системи «ДКНТ – інтеркалят» при нагріванні (а, б – ортогональні проекції; в – вигляд з боку)

Варто зазначити, що у такому варіанті запропонованої моделі прослідковується термодинамічна селективність фізико-хімічної сорбції-десорбції. У діапазоні температур 273–490 К має місце фізична сорбція, природою якої, швидше за все, є перекривання негібризованої орбіталі $3d_{xy}$ іона Ni^{2+} з π -системою бічної поверхні ДКНТ, тоді як хемосорбція проявляє себе за вищих температурних показників (~ 600 К), що є характерним для π - π взаємодій ароматичних і квазіароматичної циклічних та гетероциклічних систем.

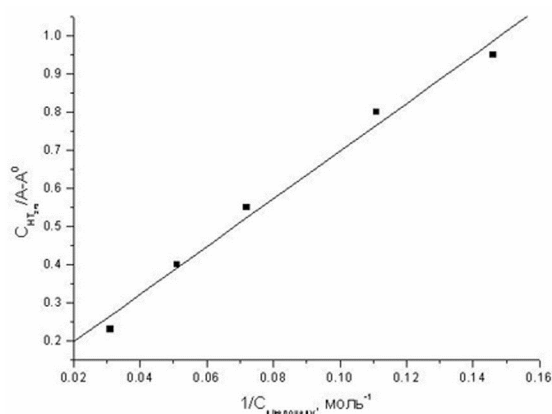


Рис. 5. Залежність поглинання ДКНТ при додаванні інтеркаляту в координатах Бенеші-Гільденбрандта

Крім того, одночасна наявність донорно-акцепторної характеристики міжтрубного простору ДКНТ, як наслідок присутності

позитивної та негативної Гаусової кривини, надає можливість регулювати орієнтацію інтеркаляту у міжтрубному просторі, що дозволяє розглядати його як потенційний молекулярний перемикач.

Врешті-решт, теоретичний розрахунок УФ-спектрів поглинання (5,5)@(10,10) ДКНТ залежно від концентрації інтеркаляту в рамках модифікованого методу Бенеша-Гільденбранта (рис. 5) показує, що константа асоціації досліджуваної системи становить $36.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

ВИСНОВКИ

Встановлено характер розташування молекул бис(циклопентадієніл)нікелю на зовнішній бічній поверхні, на внутрішній поверхні, а також у міжтрубному просторі (5,5)@(10,10) двошарової карбонової НТ. У результаті проведених розрахунків знайдено, що система «ДКНТ–інтеркалят» є доволі стійкою за підвищеної температури (до ~ 455 К), що забезпечує надійність перебігу процесу синтезу інтеркаляту за звичайних для цієї процедури умов. Однак, при подальшому нагріванні спостерігається поступова екструзія половини молекул інтеркаляту з міжтрубного простору та зовнішньоповерхнева десорбція і, нарешті, відбувається термодинамічна стабілізація системи. Теоретично розраховано константу асоціації системи «ДКНТ–інтеркалят», що становить $36.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Комплексообразование между двухслойными углеродными нанотрубками и бис(циклопентадиенил)никелем по типу «гость-хозяин»

А.В. Михайленко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 60, Киев, 01033, Украина, alexm-@ukr.net

Используя методы молекулярной механики ММ+, полуэмпирического квантово-химического РМЗ и Monte-Carlo, исследован характер размещения молекул бис(циклопентадиенил)никеля в двухслойной (5,5)@(10,10) углеродной нанотрубке (ДУНТ) в зависимости от концентрации интеркалята и температуры интеркалирования. С увеличением температуры (выше ~ 455 К) происходит последовательное разрушение образованных связей с экструзией межтрубного интеркалята. Последующее увеличение температуры до 620 К характеризуется внешнеповерхностной десорбцией интеркалята и стабилизирует исследованную систему в целом, сохраняя при этом только внутритрубный интеркалят. Рассчитаны УФ-спектры (5,5)@(10,10) ДУНТ в зависимости от концентрации интеркалята и найдена константа ассоциации системы ($36.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Ключевые слова: интеркалирование, бис(циклопентадиенил)никель, двухслойная углеродная нанотрубка, комплекс типа «гость-хозяин»

Peculiarities of «host–guest» complexation between double-walled carbon nanotubes and bis(cyclopentadienyl)nickel

O.V. Mykhailenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv
60 Volodymyrska Str., Kyiv, 01033, Ukraine, alexm-@ukr.net

Unique physical properties of multi-walled nanosystems have been the subject of keen interest lately. Their specific energy-band structures with a zero band gap and linear dependence of electron and hole energy spectrum on the wave-vector cause the electric charges to behave like relativist particles with zero effective mass. Anomalous transportation and field effects open a wide prospect of their applying in nanoelectronics. Such nanostructures are assumed to be promising spintronics materials due to the long electron free path, weak spin-orbital interaction and the long spin scattering. What is more, the chemical or physical modification of multi-walled nanosystems enables to reveal their new extraordinary features. Thus, intercalation with molecules allows to change the Fermi level position, relative electron and hole concentration without considerable changes in energy-band structure of source nanomaterials.

On the other hand, unique optical, electrical and magnetic, and also biological behaviour of cyclopentadienyl complexes stimulates creation on their base of intercalates with multi-walled CNT, since the capability of these complexes to coordinate with MWCNT allows to obtain new materials as effective elements for photo- and magnetosensitive devices, drug delivery, imaging and therapy, as well to use these materials as an antidetonant in motor and aviation fuels.

By employing the methods of MM+, PM3 and Monte-Carlo, there has been studied the positioning of molecules of bis(cyclopentadienyl)nickel in a double-walled (5,5)@(10,10) carbon nanotube depending on intercalate concentration and intercalation temperature. The temperature increase (over ~455 K) causes gradual bond ruining followed by extrusion of interwall intercalate. Further temperature increase up to 620 K is characterised with intercalate external surface desorption, stabilising the whole system and keeping the interwall intercalate only. There have been calculated the UV-spectra for (5,5)@(10,10) DWCNT depending on the intercalate concentration as well as an association constant of the system which makes 36,2 l·mol⁻¹.

Keywords: intercalation, bis(cyclopentadienyl)nickel, double-walled carbon nanotube, “host-guest” complex

ЛІТЕРАТУРА

1. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al. Two-dimensional atomic crystals // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2005. – V. 102, N 30. – P. 10451–10453.
2. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. Half-metallic graphene nanoribbons // Nature. – 2006. – V. 444. – P. 347–349.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The structure of suspended graphene sheets // Nature. – 2007. – V. 446. – P. 60–63.
4. Matsui D.V., Prylutsky Yu.I., Matsuy L.Yu. et al. Transverse and longitudinal magnetoresistance in graphite intercalated by Co // Physica E. – 2008. – V. 40. – N 7. – P. 2630–2634.
5. Matsui D., Ovsiyenko I., Lazarenko O. et al. Abnormal electron transport in graphite intercalation compounds with iron // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – V. 535, N 1. – P. 64–73.
6. Ritter U., Scharff P., Grechnev G. E. et al. Structure and magnetic properties of multi-walled carbon nanotubes modified with cobalt // Carbon. – 2011. – V. 49, N 13. – P. 4443–4448.
7. Ritter U., Tzierkezos N.G., Prylutsky Yu.I. et al. Structure-electrical resistivity relationship of N-doped multi-walled carbon nanotubes // J. Mater. Sci. – 2012. – V. 47, N 5. – P. 2390–2395.
8. Durkop T., Kim B.M., Fuhrer M.S. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – P. 553–580.
9. Kane C.L., Mele E.J. Quantum Spin Hall Effect in Graphene // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 95. – P. 226801–226805.
10. Mykhailenko O., Matsui D., Prylutsky Yu. et al. Monte Carlo simulation of intercalated carbon nanotubes // J. Mol. Model. – 2007. – V. 13, N 1. – P. 283–287.
11. Mykhailenko O.V., Prylutsky Yu.I., Matsuy D.V. et al. Structure and thermal stability of Co- and Fe-intercalated double graphene layers // J. Comput. Theor. Nanosci. – 2010. – V. 7, N 6. – P. 996–999.
12. Grechnev G.E., Lyogenkaya A.A., Kolesnichenko Y.A. et al. Electronic structure and magnetic properties of graphite intercalated with 3d-metals // Low Temp. Phys. – 2014. – V. 40, N 5. – P. 580–584.

13. Mykhailenko O.V., Prylutsky Yu.I., Komarov I.V. et al. "Host-Guest" Intercalate of Carbon Nanotube with Bis(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt // II Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and Sorption processes and technologies» (December 2–4, 2015, Kyiv). – P. 148–149.
14. Rapaport D.C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. – Cambridge University Press, Cambridge, UK. – 1995. – 237 p.
15. Tersoff J. Modelling Solid–State Chemistry: Interatomic Potentials for Multicomponent Systems // Phys. Rev. – 1989. – V. 39. – P. 5566–5568.
16. Dorfman S., Mundim K.C., Fuks D. et al. Snapshot of an Electron orbital // Mater. Sci. Eng. – 2001. – V. 15. – P. 191–196.
17. Mykhailenko O.V., Prylutsky Yu.I., Komarov I.V. «Guest-Host» Intercalate of Carbon Nanotube with Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan // 3rd International research and practice conference «NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS (NANO-2015)» (August 26–29, 2015, Lviv). – P. 540.
18. Ionescu M.I., Zhang Y., Li R. et al. Hydrogen-free spray pyrolysis chemical vapor deposition method for the carbon nanotube growth: Parametric studies // Appl. Surf. Sci. – 2011. – V. 257, N 15. – P. 6843–6849.
19. Mykhailenko O.V., Prylutsky Y.I., Komarov I.V. et al. "Guest-host" intercalate of double-walled carbon nanotube with tricarbonyl(cyclopentadienyl)manganese // Materialwiss. Werkstofftech. – 2016. – V. 47, N 2–3. – P. 203–207.
20. Mykhailenko O.V., Prylutsky Y.I., Komarov I.V. et al. Thermodynamic Complexing of Monocyclopentadienylferrum (II) Intercalates with Double-Walled Carbon Nanotubes // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – V. 11, N 1. – P. 128–131.

REFERENCES

1. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2005. **102**(30): 10451.
2. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*. 2006. **444**: 347.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*. 2007. **446**: 60.
4. Matsui D.V., Prylutsky Yu.I., Matzuy L.Yu. Le Normand F., Ritter U., Scharff P. Transverse and longitudinal magnetoresistance in graphite intercalated by Co. *Physica E*. 2008. **40**(7): 2630.
5. Matsui D., Ovsiyenko I., Lazarenko O., Prylutsky Yu., Matsui V. Abnormal electron transport in graphite intercalation compounds with iron. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011. **535**(1): 64.
6. Ritter U., Scharff P., Grechnev G.E., Desnenko V.A., Fedorchenko A.V., Panfilov A.S., Prylutsky Yu.I., Kolesnichenko Yu.A. Structure and magnetic properties of multi-walled carbon nanotubes modified with cobalt. *Carbon*. 2011. **49**(13): 4443.
7. Ritter U., Tsierkezos N.G., Prylutsky Yu.I., Matzui L.Yu., Gubanov V.O., Bilyi M.M., Davydenko M.O. Structure-electrical resistivity relationship of N-doped multi-walled carbon nanotubes. *J. Mater. Sci.* 2012. **47**(5): 2390.
8. Durkop T., Kim B.M., Fuhrer M.S. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. **16**: 553.
9. Kane C.L., Mele E.J. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* 2005. **95**: 226801.
10. Mykhailenko O., Matsui D., Prylutsky Yu., Normand F., Eklund P., Scharff P. Monte Carlo simulation of intercalated carbon nanotubes. *J. Mol. Model.* 2007. **13**(1): 283.
11. Mykhailenko O.V., Prylutsky Yu.I., Matsuy D.V., Strzhemechny Y.M., Le Normand F., Ritter U., Scharff P. Structure and thermal stability of Co- and Fe-intercalated double graphene layers. *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2010. **7**(6): 996.
12. Grechnev G.E., Lyogenkaya A.A., Kolesnichenko Y.A., Prylutsky Y.I., Hayn R. Electronic structure and magnetic properties of graphite intercalated with 3d-metals. *Low Temp. Phys.* 2014. **40**(5): 580.
13. Mykhailenko O.V., Prylutsky Yu.I., Komarov I.V., Strungar A.V. "Host-Guest" Intercalate of Carbon Nanotube with Bis(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt. In: *II Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and Sorption processes and technologies»* (December 2–4, 2015, Kyiv, Ukraine). P. 148.
14. Rapaport D.C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. (Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1995).
15. Tersoff J. Modelling Solid–State Chemistry: Interatomic Potentials for Multicomponent Systems. *Phys. Rev.* 1989. **39**: 5566.
16. Dorfman S., Mundim K.C., Fuks D., Berner A., Ellis D.E. Snapshot of an Electron orbital. *Mater. Sci. Eng.* 2001. **15**: 191.

17. Mykhailenko O.V., Prylutskyi Yu.I., Komarov I.V., Strungar A.V., Ritter U. «Guest-Host» Intercalate of Carbon Nanotube with Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan. In: *3rd International research and practice conference «NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS (NANO-2015)»*, (August 26–29, 2015, Lviv, Ukraine). P. 540.
18. Ionescu M.I., Zhang Y., Li R., Sun X., Abou-Rachid H., Lussier L-S. Hydrogen-free spray pyrolysis chemical vapor deposition method for the carbon nanotube growth: Parametric studies. *Appl. Surf. Sci.* 2011. **257**(15): 6843.
19. Mykhailenko O.V., Prylutskyi Y.I., Komarov I.V., Strungar A.V., Tsierkezos N.G. “Guest-host” intercalate of double-walled carbon nanotube with tricarbonyl(cyclopentadienyl)manganese. *Materialwiss. Werkstofftech.* 2016. **7**(2–3): 203.
20. Mykhailenko O.V., Prylutskyi Y.I., Komarov I.V., Strungar A.V. Thermodynamic Complexing of Monocyclopentadienylferrum (II) Intercalates with Double-Walled Carbon Nanotubes. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. **11**(1): 128.

Надійшла 28.03.2016, прийнята 16.06.2016