

## ДЕКОРИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ФУЛЛЕРЕНАМИ C<sub>60</sub>

*В. А. Демин*<sup>a\*</sup>, *В. Д. Бланк*<sup>b,c,d</sup>, *А. Р. Караева*<sup>b</sup>, *Б. А. Кульницкий*<sup>b,d</sup>,  
*В. З. Мордкович*<sup>b,d</sup>, *Ю. Н. Пархоменко*<sup>c</sup>, *И. А. Пережогин*<sup>b,e,d</sup>, *М. Ю. Попов*<sup>b,c,d</sup>,  
*Е. А. Скрылева*<sup>c</sup>, *С. А. Урванов*<sup>b</sup>, *Л. А. Чернозатонский*<sup>a,f</sup>

<sup>a</sup> *Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук  
119334, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов  
142190, Троицк, Москва, Россия*

<sup>c</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
119049, Москва, Россия*

<sup>d</sup> *Московский физико-технический институт (государственный университет)  
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

<sup>e</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия*

<sup>f</sup> *Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова  
117997, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 февраля 2016 г.

Новый полностью углеродный нанокompозит был получен путем погружения углеродных нанотрубок в раствор фуллерена в сероуглероде. Исследования ТЕМ и РФЭС показывают наличие плотного слоя молекул фуллерена на внешней поверхности нанотрубки. После длительного воздействия электронным пучком фуллерены перераспределяются на поверхности нанотрубок, что указывает на молекулярную связь нанотрубки и фуллеренов. Теоретические расчеты показывают, что образование фуллереновой оболочки начинается с присоединения одной молекулы C<sub>60</sub> к дефекту на поверхности нанотрубки.

DOI: 10.7868/S0044451016120099

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ) — первые полученные углеродные наноструктуры [1, 2] — представляют собой аллотропные модификации углерода с уникальными свойствами. Существует большое разнообразие гибридов на основе нанотрубок и фуллеренов, такие как эндоэдральные «пиподы» [3], экзоэдральные ковалентные нанопочки [4], нековалентные соединения фуллерен–графит [5], функционализированные нанотрубки–фуллерен [6, 7]. Гибриды УНТ–фуллерен интересны для применения в качестве органических солнечных

элементов [8], поскольку, с одной стороны, фуллерены являются акцепторами электронов и хорошо возбуждаются светом, а с другой, нанотрубки — одномерная структура, представляющая собой идеальный электронный или дырочный проводник в активном слое солнечного элемента. Таким образом, комбинация УНТ и фуллеренов является привлекательной для создания устройств фотовольтаики на их основе.

Одно из свойств фуллеренов — способность образовывать молекулярные структуры: ГЦК-кристалл фуллерит, гексагональный слой толщиной один фуллерен на подложках Cu(110) и Ni(110) [9], фуллереновые кластеры на графене [10]. Ранее были предложены и теоретически рассмотрены модели УНТ внутри фуллереновой шубы — плотноупакованного слоя из C<sub>60</sub> [11].

\* E-mail: victordemin88@gmail.com

В данной работе приводятся результаты синтеза и теоретического обоснования наблюдаемых фактов «посадки» слоя фуллеренов на многослойных УНТ.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1. Синтез структуры «фуллереновый слой» на углеродной нанотрубке

Многослойные УНТ с диаметром в пределах от 4 до 30 нм были синтезированы из смеси углеродсодержащих прекурсоров (этилен, этанол) в присутствии железоорганического катализатора при температуре 1150 °С по методике, описанной в работах [12, 13]. Проводилась предварительная химическая обработка этих нанотрубок концентрированной азотной кислотой (65 %  $\text{HNO}_3$ ). При этом происходит окисление дефектной поверхности и концевых участков УНТ до кислородсодержащих групп (в основном карбоксильных, гидроксильных, карбонильных и лактонных групп) [14–16]. Также в результате окисления закрытые концы нанотрубок разрушаются — они оказываются открытыми, что приводит к удалению железных частиц, содержащихся в них [17].

Нанесение фуллеренов на УНТ осуществлялось следующим образом. Нанотрубки помещались в насыщенный раствор фуллеренов  $\text{C}_{60}$  (чистота исходного порошка 99.5 %) в сероуглероде [18] с последующей выдержкой в течение суток при температуре 25 °С. Далее проводилась сушка полученной смеси. Остатки растворителя были удалены в потоке аргона при температуре 100 °С. Все операции (включая приготовление насыщенного раствора фуллерена) проводились в защитной атмосфере аргона.

Продукты синтеза были нанесены на покрытую углеродом подложку для исследований просвечивающим микроскопом JEM-2010.

### 2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Исследования проводились на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовалось монохроматизированное  $K_{\alpha}$ -излучение Al ( $h\nu = 1486.6$  эВ).

Исследованы порошкообразные образцы УНТ после обработки в азотной кислоте (исходные УНТ) и образцы, полученные пропиткой исходных УНТ в растворе  $\text{C}_{60}$  в сероуглероде (УНТ после пропитки

$\text{C}_{60}$ ). Порошки нанотрубок вдавливались в индиевую фольгу, получались сплошные слои площадью около 30 мм<sup>2</sup>. Измерения проводились при давлении остаточных газов в спектрометре не более  $7 \times 10^{-8}$  Торр, диаметр области анализа составлял 600 мкм.

Элементный состав поверхности образцов определялся по обзорным спектрам, снятым при энергии пропускания анализатора 93.9 эВ и размере шага 0.8 эВ. Спектры высокого разрешения снимались при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и размере шага 0.1 эВ. Энергетическое разрешение, определенное как полная ширина по полувысоте пика (ПШПВ)  $\text{C}1s$  для исходных УНТ, составило 0.65 эВ. Аппроксимация спектров ВР выполнялась нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса – Лоренца с добавлением асимметрии.

Энергия связи,  $E_b$ , спектра  $\text{C}1s$  при калибровке шкалы  $E_b$  по спектрам  $\text{Au}4f7$  (83.96 эВ) и  $\text{Cu}2p3$  (932.62 эВ) составила 284.5 эВ.

### 2.3. Теоретическое моделирование

Программный пакет LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [19] был использован для расчетов методом молекулярной механики в периодических граничных условиях. Был выбран потенциал AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) [20], включающий внутримолекулярный, межмолекулярный, а также торсионный потенциалы. Этот метод успешно применяется для расчета структур с большой расчетной ячейкой (в данной статье до 5000 атомов). Оптимизация геометрии проводилась до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее  $10^{-4}$  эВ/Å.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. ТЕМ-исследование

Характерное ТЕМ-изображение с фокусировкой электронного пучка на поверхности многостенной УНТ, покрытой фуллеренами, приведено на рис. 1. На вставке 1а виден фрагмент нанотрубки со сферическими молекулами диаметром 1 нм, которые плотно располагаются на ее поверхности. Там же изображена идеальная модель трех фуллереновых колец (слоя из плотно упакованных молекул  $\text{C}_{60}$ ), расположенных на двустенной нанотрубке диамет-

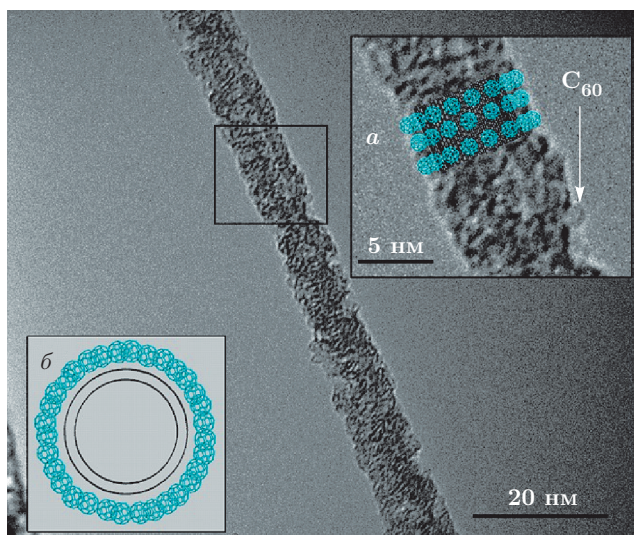


Рис. 1. ТЕМ-изображение нанотрубки диаметром около 4 нм, покрытой слоем фуллеренов, и модель такой структуры на вставках *a, б*

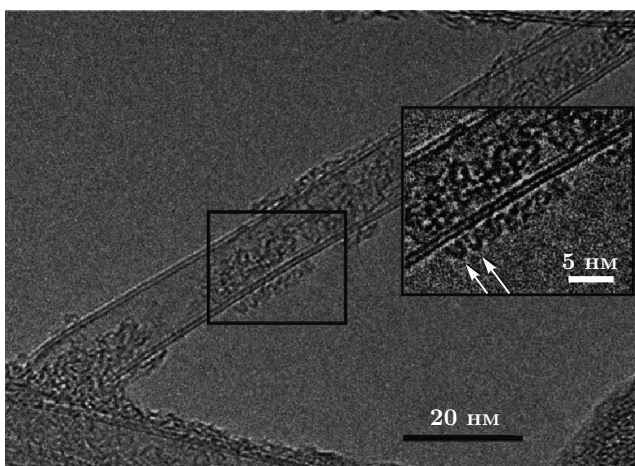


Рис. 2. ТЕМ-изображение двустенной УНТ, частично покрытой фуллеренами. На вставке показана увеличенная часть нанотрубки, черными стрелками указаны молекулы диаметром около 1 нм

ром  $D \approx 4$  нм. На вставке 1б показан вид сбоку модельной структуры.

ТЕМ-изображение (рис. 2) показывает другой образец — двустенная нанотрубка, частично покрытая молекулами C<sub>60</sub>. Ряд из упорядоченных молекул диаметром около 1 нм виден на вставке рис. 2. Черными стрелками показаны отдельные фуллерены из этого ряда.

На ТЕМ-микрографии рис. 3в фокусировкой электронного пучка на поверхности показано, что возможно образование структур с нанотруб-

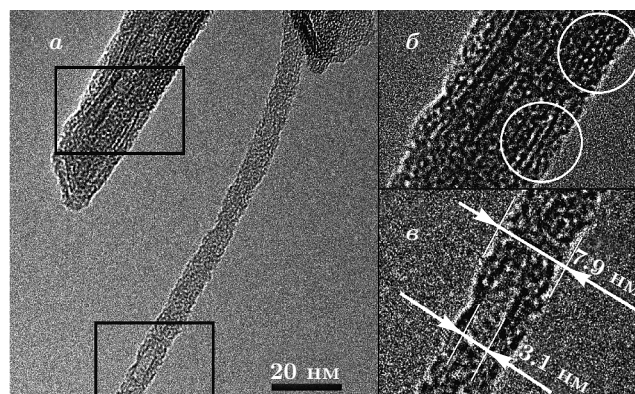


Рис. 3. *a)* ТЕМ-изображение двух УНТ, покрытых несколькими слоями фуллеренов; *б, в* — увеличенные фрагменты, выделенные на рис. *a*; на рис. *б* показан внешний слой покрытия, здесь верхняя окружность выделяет группу отдельных фуллеренов, нижняя — ряды фуллеренов шириной около 1 нм; на рис. *в* показана непокрытая часть нанотрубки

кой, покрытой несколькими слоями фуллеренов. По-видимому, на левом крае фрагмента трубки (рис. 3б) располагаются три слоя фуллеренов, верхний из которых неполон. Рисунок 3б показывает ряды молекул толщиной около 1 нм (верхняя окружность демонстрирует отдельные фуллереновые ряды, которые показаны внутри окружности). На рис. 3в изображена нанотрубка с неравномерным фуллереновым покрытием, состоящим из одного или двух слоев молекул. Диаметр структуры равен 7.9 нм, диаметр участка нанотрубки без покрытия составляет 3.1 нм, следовательно, толщина покрытия в среднем равна 1.4 нм, что говорит о том, что оно состоит из двух-трех слоев молекул.

Таким образом, ТЕМ-исследование показало наличие структур, состоящих из многостенных УНТ, покрытых одним или несколькими слоями фуллеренов.

### 3.2. РФЭС-исследование

В обзорных РФЭС-спектрах образцов УНТ обнаружены линии кислорода, рис. 4а. Концентрации кислорода, рассчитанные методом факторов относительной элементной чувствительности, составили 4.5 ат. % и 5.5 ат. % соответственно в исходных УНТ и после пропитки C<sub>60</sub>. Обычно на поверхности многослойных УНТ содержание кислорода не превышает 1.5 ат. %. Довольно высокое содержание кислорода, очевидно, связано с обработкой в кислоте HNO<sub>3</sub>. Аппроксимация спектров O1s выявила два пика с

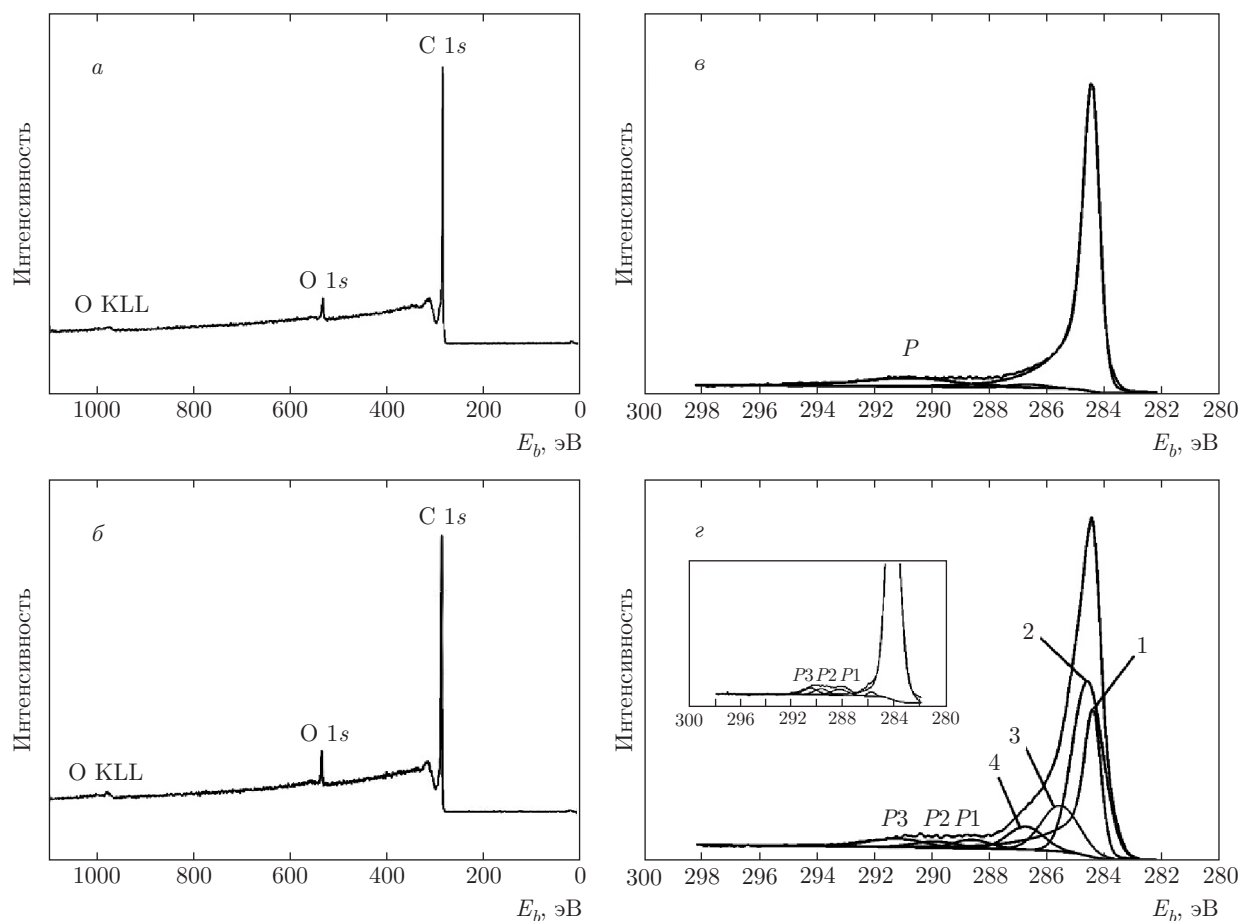


Рис. 4. Обзорные спектры (*а, б*),  $C1s$ -спектры (*в, г*) УНТ-образцов до (*а, в*) и после (*б, г*) насыщения молекулами  $C_{60}$ ; на вставке —  $C1s$ -спектр конденсированных  $C_{60}$ -фуллеренов

энергиями связи 531.8 эВ и 533.2 эВ соответственно от двойных и одинарных связей кислорода с углеродом. Концентрация серы в образце УНТ после пропитки  $C_{60}$  не превышает 0.1 ат. %, что соответствует уровню обнаружения серы методом РФЭС.

Спектр углерода  $C1s$  образца исходного УНТ представлен одним асимметричным пиком при 284.5 эВ с ПШПВ равным 0.65 эВ и его  $\pi$ -сателлитом при 290.5 эВ, рис. 4в. Связи с кислородом можно видеть как слабые пики при 286.7 эВ (одинарные) и 288.5 эВ (двойные). Спектр углерода  $C1s$  образца УНТ после пропитки  $C_{60}$  стал заметно шире, рис. 4г. Основная часть спектра состоит уже из двух пиков примерно равной интенсивности: из узкого асимметричного пика 1 ( $E_b = 284.5$  эВ, ПШПВ = 0.65 эВ) и широкого симметричного пика 2 ( $E_b = 284.65$  эВ, ПШПВ = 1.35 эВ). Дополняют спектр  $C1s$  еще два пика меньшей интенсивности: пик 3 ( $E_b = 285.4$  эВ) и пик 4 ( $E_b = 286.7$  эВ) с

относительными интенсивностями соответственно 14% и 8%. Часть спектра, связанная с потерями на возбуждение  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов и  $\pi$ -плазмона, в данном образце лучше описывается не одним пиком, как в случае первого образца, а тремя пиками  $P1$ ,  $P2$ ,  $P3$ .

Симметричная форма и ширина пика 2, как и мультиплетность  $\pi$ -сателлита, являются характерными признаками конденсированного фуллерена  $C_{60}$ , спектр которого представлен на вставке рис. 4г. Наличие нескольких пиков в  $\pi$ -сателлите  $C_{60}$ , обусловлено угловым квантованием орбиталей вокруг центра сферической молекулы [21].

Пик 3 (285.4 эВ) также может быть обусловлен слоем  $C_{60}$ , который не имеет прямого контакта с проводящей поверхностью нанотрубки, например, второй молекулярный слой. В этом слое при сборе фотоэмиссионных спектров без нейтрализации заряда возникает дифференциальная зарядка, приводя-

щая к положительному сдвигу данного пика относительно пика 2. Подобным образом можно объяснить и пик 4 (286.7 эВ) — наличием третьего молекулярного слоя  $C_{60}$ , одинарные связи с кислородом также дают вклад в этот пик.

Таким образом, методом РФЭС показано, что пропитка  $C_{60}$  приводит к появлению на поверхности УНТ фуллеренового покрытия, которое может быть как однослойным, так и многослойным.

### 3.3. Продолжительное воздействие электронным пучком

Нас интересовал вопрос, как изменится структура при длительном (примерно 10–15 мин) воздействии сфокусированного электронного пучка. Выше (на основе ТЕМ-микрографий на рис. 1–3) мы полагаем, что фуллерены  $C_{60}$  молекулярно связываются с поверхностью УНТ. С целью более тщательного подтверждения было проведено наблюдение одного и того же фрагмента структуры до и после воздействия электронного пучка. На микрофотографиях рис. 5а,б, полученных на начальном этапе эксперимента, видно, что на УНТ располагаются отдельные кластеры фуллеренов (отметки 1 и 2 на рис. 5б), а на другой части УНТ — фрагмент слоя из молекул  $C_{60}$  (отметка 3, рис. 5б). После длительного воздействия пучка структура претерпела изменения (рис. 5в,г). Как и следовало ожидать [22], сильное воздействие электронного пучка привело к разрушению стенок УНТ (рис. 5г). Оно же привело к изменению и фуллеренового покрытия, показанного на рис. 5б. Так, на месте 1 (рис. 5б) был кластер — остался один фуллерен, возможно в виде «нанопочки» [4] (1', рис. 5г). На обрыве верхнего слоя УНТ, где наблюдалось аморфное образование 2, образовался кластер из  $C_{60}$  (2', рис. 5г). Скорее всего, фуллерены мигрировали на место 2', а аморфная составляющая испарилась. На нижней части УНТ (3, рис. 5б) тоже произошло преобразование. Слой фуллеренов вместе с внешней поверхностью УНТ деформировался в разрушенный слой с отдельными фуллеренами (3', рис. 5г).

Данный эксперимент показал, что слои состоят из молекул  $C_{60}$ , которые двигаются по поверхности трубы под воздействием электронного пучка. Это говорит об их молекулярной связи с нанотрубкой.

### 3.4. Теоретическое моделирование

Проведенные эксперименты показывают, что молекулярно присоединенные к поверхности фулле-

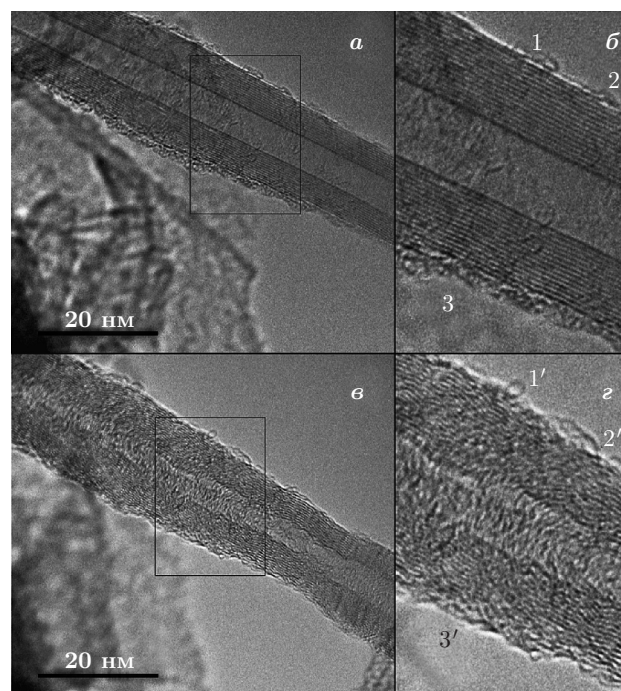
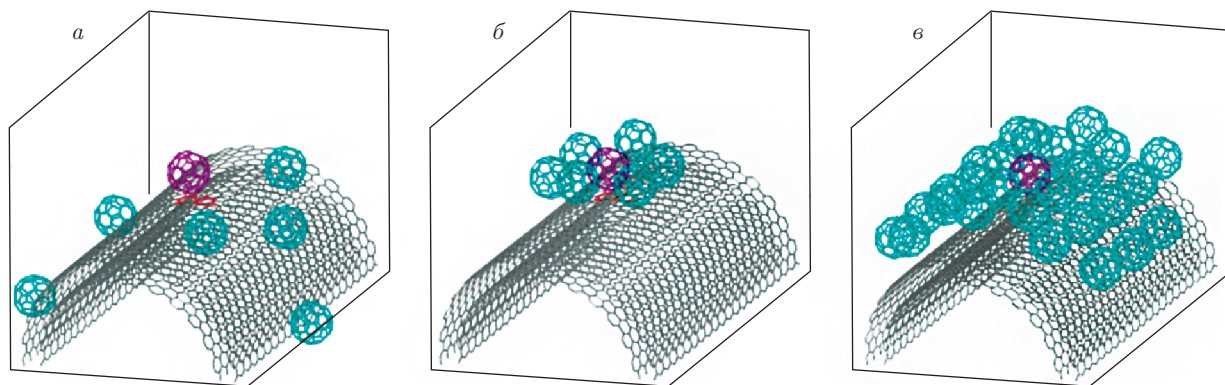


Рис. 5. ТЕМ-микрографии покрытой фуллеренами нанотрубки до (а,б) и после (в,г) продолжительного воздействия электронным пучком; б и г являются выделенными прямоугольниками фрагментами соответственно а и б

рены могут двигаться вдоль трубы, а также формировать кластеры и плотноупакованные слои на ней. Известно, что наиболее распространенным дефектом нанотрубок является дефект Стоун – Валеса [23]. Мы считаем, что фуллереновый слой начинает свой рост от прикрепленного к такому дефекту фуллерена (рис. 6а). Выгодность подобного молекулярного прикрепления была показана ранее в работе [11]. Затем мигрирующие по поверхности УНТ фуллерены последовательно присоединяются к первому, образуя кластер (рис. 6б), а потом уже и плотноупакованный слой (рис. 6в).

Наименьшая по диаметру из всех полученных структура состояла из нанотрубки диаметром  $D \approx 4$  нм и покрывающих ее 1–2 слоя фуллеренов (рис. 1), поэтому в данном разделе рассматривается двустенная нанотрубка (25,25)@(30,30), внешняя из которых имеет диаметр  $D_o = 4.0$  нм, а внутренняя —  $D_i = 3.4$  нм (нижний индекс от слов «outer» и «inner»), покрытая одним слоем фуллеренов.

Рассмотрим последовательное присоединение фуллеренов к поверхности углеродной нанотрубки. Полученные в эксперименте углеродные нанотрубки имеют малую плотность дефектов, поэтому моделируем УНТ-фуллереновую структуру с одним



**Рис. 6.** (В цвете онлайн) Фрагмент нанотрубки (25,25)@(30,30), а) с фуллереном (фиолетовый), прикрепленным к дефекту Стоун–Валеса (пара гексагонов и пара пентагонов, отмеченные красным цветом) и шесть фуллеренов, случайно расположенных на поверхности нанотрубки, б) с кластером из семи фуллеренов (с центральным, присоединенным к дефекту), в) с полностью покрытой слоем фуллеренов поверхностью

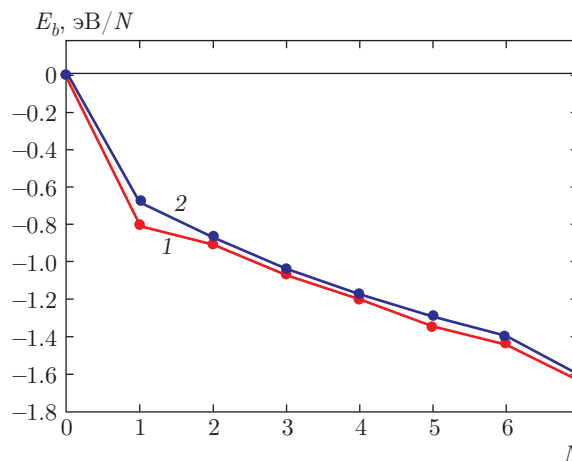
дефектом Стоун–Валеса на 20 элементарных ячеек нанотрубки (48.5 Å) УНТ (25,25)@(30,30). Рассмотрим поворот одной из С–С-связей в гексагонном цикле на угол  $\pi/2$ , так что связь становится параллельной оси нанотрубки и образуется (5775)-дефект Стоун–Валеса. Для сравнения смоделируем две ситуации роста кластера из молекул  $C_{60}$ : 1) когда он начинает расти от дефекта и 2) когда он образуется на ровной поверхности трубки. Покажем, что в рассматриваемом случае 1) присоединение к дефекту УНТ энергетически выгоднее, чем к бездефектной части.

Введение дефекта Стоун–Валеса в УНТ приводит к появлению вогнутого участка и к увеличению полной энергии суперячейки, состоящей из 4400 атомов, на 5.2 эВ. Оценим энергию присоединения фуллеренов  $E_b$  по следующей формуле:

$$E_b = (E_{tot} - NE_{C_{60}} - E_{CNT})/N,$$

где  $E_{tot}$  — полная энергия суперячейки,  $N$  — число фуллеренов на участке нанотрубной суперячейки,  $E_{C_{60}}$  — полная энергия изолированного фуллерена,  $E_{CNT}$  — полная энергия УНТ с дефектом.

Если фуллерен будет помещен на «чистую» сторону УНТ, то  $E_b = -0.68$  эВ/атом. Перемещение фуллерена с гладкой поверхности на дефект уменьшает энергию до  $E_b = -0.8$  эВ/атом. Уменьшение связано с тем, что область контакта фуллерен–УНТ увеличивается из-за вогнутости дефекта. Дальнейшее присоединение шести фуллеренов еще уменьшает энергию, но разница энергии связи между случаями присоединения к дефекту и «чистой» стороны УНТ остается в пределах 0.03–0.05 эВ



**Рис. 7.** Зависимость энергии связи  $E_b$  от числа фуллеренов  $N$ , находящихся на суперячейке нанотрубки. Линия 1 — фуллереновый кластер прикрепляется к дефекту, линия 2 — кластер расположен на бездефектной поверхности нанотрубки. Энергия суперячейки нанотрубки (25,25)@(30,30) с одним дефектом  $E_{tot}$  взята за нуль

(рис. 7). Данные значения соответствуют температурам 80–300 °С, следовательно, при температуре 25 °С, при которой проводилось покрытие нанотрубок молекулами  $C_{60}$ , энергетически более выгодно образование фуллереновых кластеров на дефекте Стоун–Валеса, а не на бездефектных участках УНТ.

Таким образом, расчет энергетических характеристик подтверждает возможность формирования фуллеренового слоя на поверхности нанотрубки, обнаруженного в эксперименте (рис. 1–3).

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были получены новые полностью углеродные наноструктуры из многостенных углеродных нанотрубок, декорированных фуллеренами. ТЕМ- и РФЭС-исследования показывают, что фуллерены образуют оболочку и покрывают УНТ одним или несколькими плотноупакованными слоями. Моделирование показало, что образование оболочки из C<sub>60</sub> энергетически выгодно и происходит последовательно — сначала один фуллерен прикрепляется к дефекту на нанотрубке (рассмотрен дефект Стоун–Валеса), а далее мигрирующим по поверхности УНТ фуллеренам выгодно собраться в кластеры вокруг первой молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.577.21.0094) (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0094). Работа выполнена на оборудовании Объединенного исследовательского центра «Материаловедение и металлургия». Работа двух соавторов (В. А. Д. и Л. А. Ч.) выполнена в рамках Европейской программы F7 (проект 318617-FAEMCAR).

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al., *Nature* **318**, 162 (1985).
2. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications Topics*, ed. by M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris, in *Applied Physics* 80, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2001).
3. B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, *Nature* **396**, 323 (1998).
4. A. G. Nasibulin, P. V. Pikhitsa, H. Jiang et al., *Nature Nanotechnology* **2**, 156 (2007).
5. Ch. Girard, Ph. Lambin, A. Dereux et al., *Phys. Rev. B* **49**, 11425 (1994).
6. T. Umeyama, N. Tezuka, M. Fujita et al., *Chem. Eur. J.* **14**, 4875 (2008).
7. N. Tezuka, T. Umeyama, S. Seki et al., *J. Phys. Chem. C* **114**, 3235 (2010).
8. C. Li, Y. Chen, Y. Wang et al., *J. Mater. Chem.* **17**, 2406 (2007).
9. P. W. Murray, M. Ø. Pedersen, E. Lægsgaard et al., *Phys. Rev. B* **55**, 9360 (1997).
10. A. Hashimoto, H. Terasaki, A. Yamamoto et al., *Diamond & Related Materials* **18**, 388 (2009).
11. Л. А. Чернозатонский, А. А. Артюх, В. А. Демин, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 119 (2013).
12. A. R. Karaeva, M. A. Khaskov, E. B. Mitberg et al., *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **20**, 411 (2012).
13. В. З. Мордкович, А. Р. Караева, М. А. Хасков и др., *Способ получения длинных углеродных нанотрубок*, Патент РФ № 2497752 от 10.11.2013, опубл. Бюл. № 31.
14. V. Esumi, A. Ishigami, A. Nakajima et al., *Carbon* **34**, 279 (1996).
15. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng et al., *J. Phys.* **29**, 4925 (1996).
16. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis et al., *Carbon* **46**, 833 (2008).
17. А. В. Елецкий, *УФН* **167**, 9945 (1997).
18. K. N. Semenov, N. A. Charykov, V. A. Keskinov et al., *J. Chem. Eng. Data* **55**, 13 (2010).
19. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
20. S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, *J. Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
21. D. M. Poirier, J. H. Weaver, K. Kikuchi et al., *Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Clusters* **26**, 79 (1993).
22. P. M. Ajayan, C. Colliex, P. Bernier et al., *Microsc. Microanal. Microstruct.* **4**, 501 (1993).
23. F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krashennnikov, *ACS Nano* **5**, 26 (2011).