

# Механизм трансформации углеродной луковичи в алмазоподобную структуру

И. В. Пономарева, Л. А. Чернозатонский<sup>1)</sup>

Институт биохимической физики РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 августа 2002 г.

После переработки 29 августа 2002 г.

В рамках молекулярной динамики проведено моделирование механизма образования алмазоподобной структуры в сердцевине углеродной луковичи. Рассмотренные этапы такой трансформации (образование дыр в фуллереновых оболочках и их залечивание с сокращением межслоевого расстояния в луковиче; накопление “свободных” атомов в области сердцевины и образование из них новых оболочек; трансформация сердцевины под воздействием этих измененных оболочек и температуры) хорошо описывают основные закономерности экспериментальных наблюдений Ф. Банхарта и П. Аджайяна.

PACS: 61.48.+c

Открытие углеродных лукович, представляющих собой сферические углеродные частицы, состоящие из графитообразных оболочек – фуллеренов, связано с именем Угарте (D. Ugarte). В 1992 г., проводя эксперименты по облучению наночастиц, заполненных золотом и оксидами лантанов, Угарте обнаружил удивительные частицы, состоящие из концентрических графитовых оболочек совершенной формы. В своей работе [1] он первым использовал термин “углеродная луковича” для описания открытых им частиц. В последующих работах [2–5] было показано, что углеродные луковичи могут быть получены из разнообразного углеродного материала, включая наноалмаз [6]. Расстояние между оболочками лукович соответствует межслоевому расстоянию в графите и составляет  $\sim 0.34$  нм. Одной из моделей для луковичной структуры является система вложенных друг в друга концентрических фуллеренов симметрии  $I_h$  со строго определенным количеством атомов  $N$ , причем  $N = 60b^2$ , а  $b$  – номер оболочки [7]. Углеродные луковичи нестабильны и разрушаются после облучения [8]. В 1996 г. Ф. Банхарт (F. Banhart) и П. Аджайян (P. Ajayan) обнаружили, что интенсивное облучение электронным лучом углеродных лукович при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение часа приводит к образованию алмазной структуры в сердцевине луковичи [9–11]. Авторы предположили, что вследствие воздействия облучения и температуры внутри углеродной луковичи создаются давления, которые превышают давления фазового перехода графит – алмаз при данных температурах, что и приводит к образованию алмазной структуры. Одна-

ко ими так и не было предложено последовательного механизма, ответственного за такой переход. В работе [12] методом функционала плотности было проведено молекулярно-динамическое моделирование процесса образования  $sp^3$ -атомов в углеродной луковиче, состоящей только из двух фуллереновых оболочек  $C_{60}$  и  $C_{240}$ . Пространство между оболочками этой луковичи, а также внутри оболочки  $C_{60}$  насыщалось атомами углерода. Было установлено, что для образования структуры, содержащей в среднем 70%  $sp^3$ -атомов, требуется создание неравновесных условий: значительного притока атомов из внешних оболочек в эту сердцевинную часть луковичи (130 дополнительных атомов), локального повышения температуры до  $2100$  К. Однако эта величина в 2.5 раза превышает экспериментальное значение температуры.

В данной работе предложен механизм трансформации сердцевины углеродной луковичи в алмазоподобную структуру (АПС), который адекватно описывает основные наблюдаемые экспериментально закономерности такого перехода.

Согласно эксперименту, в процессе трансформации сердцевины углеродных луковичных структур в алмаз можно выделить следующие стадии [9].

1. Под воздействием облучения и температуры ( $650$ – $750^\circ\text{C}$ ) расстояние между оболочками луковичи уменьшается по направлению к сердцевине. Так для луковичи, состоящей из 15 оболочек, межслоевое расстояние изменяется в диапазоне от  $0.33$  до  $0.22$  нм для оболочек с радиусами  $12$ – $1.3$  нм, соответственно.

2. Оболочки луковичи приобретают более совершенную сферическую форму, и одновременно в серд-

<sup>1)</sup>e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

цевине луковичи образуется алмазная структура: монокристаллическая или поликристаллическая.

3. При охлаждении образцов до комнатной температуры после воздействия облучения АПС сердцевины остается стабильной, тогда как окружающая ее графитообразная структура содержит большое количество дефектов.

Ниже представлены результаты молекулярно-динамического моделирования механизма трансформации сердцевины углеродной луковичи в АПС. Классическое молекулярно-динамическое моделирование – это решение уравнений Ньютона, которые в данной работе интегрируются по схеме Верлета–Беемана с шагом интегрирования 0.35 фс. Общее время вычислений составило  $140 \div 530$  фс в зависимости от модели. Силы, действующие на атомы, рассчитывались различным образом в зависимости от расстояния между взаимодействующими атомами.

Короткодействующие химические взаимодействия ( $r_{ij} < 0.2$  нм) вычислялись с помощью эмпирического потенциала для углеводородов, разработанного Бреннером (D. W. Brenner) для изучения роста тонких алмазных пленок [13]. Согласно этому многочастичному потенциалу, энергия связи между соседними атомами дается следующим выражением:

$$E_{ij}^b = V_{ij}^R - \bar{B}_{ij}V_{ij}^A, \quad (1)$$

где  $V_{ij}^R$  и  $V_{ij}^A$  – экспоненциальные отталкивающее и притягивающее слагаемые, соответственно,  $\bar{B}_{ij}$  – коэффициенты, учитывающие многочастичное взаимодействие [13].

Дальнодействующее взаимодействие учитывалось с помощью потенциала Леннарда–Джонса для общих углеводородных систем [14, 15]:

$$V_{vdw} = \begin{cases} 0.0, & r_{ij} \leq 0.2 \text{ нм}; \\ c_{3,k}(r_{ij} - r_k)^3 + c_{2,k}(r_{ij} - r_k)^2, & 0.2 \text{ нм} \leq r_{ij} \leq 32 \text{ нм}; \\ 4\varepsilon \left[ (\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6 \right], & 0.2 \text{ нм} \leq r_{ij} \leq 0.32 \text{ нм}, \end{cases} \quad (2)$$

где  $c_{n,k}$  – сплайн-коэффициенты;  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  – параметры для взаимодействия Ван-дер-Ваальса.

Комбинированное выражение для полной энергии имеет вид:

$$E_b = \sum_i \sum_{j < i} \left[ V_{ij}^R - \bar{B}_{ij}V_{ij}^A + V_{vdw} \right]. \quad (3)$$

Силы рассчитывались аналитически как производные по радиус-вектору от потенциала, а температура вычисляемой структуры задавалась через среднюю скорость ее частиц.

В качестве исходной модели была выбрана луковича  $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}$ . Мы полагаем, что сокращение межслоевого расстояния является следствием образования дырок-вакансий в структуре фуллерена в результате выхода атомов под воздействием облучения и температуры. Данное предположение подтверждается тем фактом, что при замене в эксперименте электронного пучка ионным количество образующегося алмаза существенно возрастает [10]. Поскольку наиболее напряженными регионами в структуре фуллерена, состоящего только из гексагонов и пентагонов, являются области пятиугольников [16], то с энергетической точки зрения эти регионы будут наименее устойчивы при внешних воздействиях. Исходя из этого предположения, в нашей модели мы удалили по 5 атомов каждого из 12 пятиугольников фуллерена  $C_{540}$ , а также по 5 соседних с пятиугольниками атомов, получив в результате структуру  $C_{420}$  с дырками. Полученная структура является более сферической и содержит ненасыщенные связи. Однако ненасыщенные связи с энергетической точки зрения невыгодны, что должно приводить к достаточно быстрому “залечиванию” этих дыр [16]. Для определения наиболее вероятного способа заполнения дыр был учтен тот факт, что в ходе эксперимента оболочки луковичи становятся сферическими, а расстояние между ними уменьшается. Известно, что для большей сферичности фуллерена в его структуре необходимо присутствие пар гептагонов и пентагонов [17, 18]. С помощью преобразований Стоун–Ваальса [16] из структуры  $C_{420}$  с дырами мы получили псевдо-сферический трансформированный фуллерен  $C_{420}$  меньшего диаметра, содержащий 60 гептагонов и 72 пентагона (рис.1а). Энергии атомизации для фуллерена  $C_{540}$ , фуллерена  $C_{420}$  с дырами и трансформированного фуллерена  $C_{420}$  составляют 3.93, 2.82 и 2.99 кэВ, соответственно. Разница между энергиями атомизации для фуллерена с дырами и фуллерена  $C_{540}$  равна  $-1.11$  кэВ, откуда следует, что процесс образования дыр является эндотермическим, а необходимая для него энергия поставляется источником излучения. Разница же в энергиях атомизации для фуллерена с дырами и трансформированного фуллерена  $C_{420}$  равна  $0.17$  кэВ и свидетельствует о том, что с энергетической точки зрения структура с ненасыщенными связями является менее выгодной.

Полагая, что влияние облучения максимально в средних слоях большой луковичи [9], мы анало-

Межслоевые расстояния для моделей и межслоевые расстояния экстраполированной экспериментальной кривой

Модель	Оболочки	Расстояние между оболочками, Å	Расстояние между оболочками, соответствующее экстраполированной кривой [9], Å
I	C <sub>60</sub> -C <sub>240</sub>	2.86	1.97
	C <sub>240</sub> -C <sub>420</sub>	2.49	2.09
	C <sub>420</sub> -C <sub>600</sub>	2.67	2.19
II	C' <sub>60</sub> -C <sub>140</sub>	1.95	1.85
	C <sub>140</sub> -C <sub>240</sub>	2.14	2.0
	C <sub>240</sub> -C <sub>420</sub>	2.31	2.10
	C <sub>420</sub> -C <sub>600</sub>	2.50	2.20
III	C <sub>60</sub> -C <sub>140</sub>	-	1.82
	C <sub>140</sub> -C <sub>180</sub>	-	1.95
	C <sub>180</sub> -C <sub>240</sub>	-	2.04
	C <sub>240</sub> -C <sub>420</sub>	1.98	2.13
	C <sub>420</sub> -C <sub>600</sub>	2.49	2.22

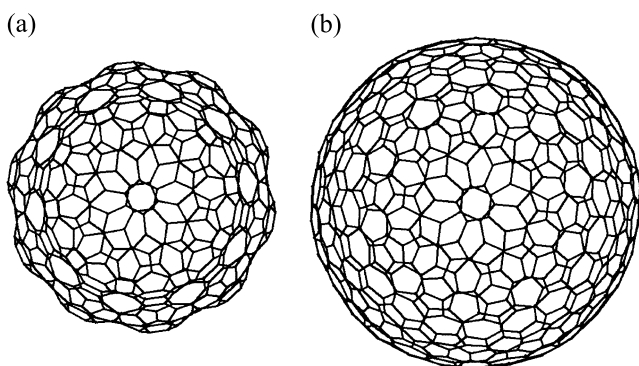


Рис.1. Трансформированные фуллерены: (а) фуллерен C<sub>420</sub> (симметрия  $I_h$ ); (б) фуллерен C<sub>600</sub> (симметрия  $I_h$ )

гичным образом получили из фуллерена C<sub>960</sub> псевдосферический трансформированный фуллерен C<sub>600</sub> (рис.1б), содержащий 60 гептагонов и 72 пентагона. Энергии атомизации для фуллерена C<sub>960</sub>, фуллерена C<sub>600</sub> с дырами и трансформированного фуллерена C<sub>600</sub> составляют 7.02, 3.87 и 4.32 кэВ, соответственно. Как и для случая трансформации фуллерена C<sub>540</sub> в квазисферический фуллерен C<sub>420</sub>, здесь для образования дыр в структуре фуллерена C<sub>960</sub> необходим источник энергии (например, ионный или электронный пучок), а квазисферический фуллерен C<sub>600</sub> энергетически более выгоден, чем фуллерен с дырами. Таким образом, мы получили трансформированную луковицу C<sub>60</sub>@C<sub>240</sub>@C<sub>420</sub>@C<sub>600</sub> (модель I), удалив из исходной C<sub>60</sub>@C<sub>240</sub>@C<sub>540</sub>@C<sub>960</sub> структуры 480 атомов (27% атомов от общего количества атомов в исходной структуре). В табл.1 приведены межсло-

евые расстояния для данной модели и соответствующие экстраполированной экспериментальной кривой [9]. Они хорошо согласуются между собой.

Для сокращения времени вычисления в качестве сердцевины, являющейся прекурсором для образования АПС, мы использовали луковично-подобную структуру C<sub>60</sub>@C<sub>240</sub>@C<sub>420</sub> (прекурсор I'), а воздействие на нее со стороны внешних оболочек моделировалось с помощью гидростатического давления, величина которого рассчитывалась по формуле [19]

$$P_t = \left[ \frac{2}{3} \frac{h}{R} \frac{1}{(S_{11} + S_{12})} \right] \frac{\Delta V}{V}, \quad (4)$$

где  $h = 3.4 \text{ Å}$  – расстояние между слоями в графите,  $R = R(C_{420}) + 3.4$  – радиус внешней по отношению к C<sub>420</sub> оболочки в ненапряженной структуре в Å,  $\Delta V/V$  – изменение объема фуллерена, связанное с изменением радиуса от  $R$  до  $R(C_{600})$  (табл.2),  $S_{11} = 0.00098 \text{ ГПа}^{-1}$  и  $S_{12} = -0.00016 \text{ ГПа}^{-1}$  – элементы матрицы коэффициентов податливости для графита [19].

В ходе исследования были проведены три вычислительных серии.

В первой серии прекурсор I', находясь под воздействием внешнего давления (4) величиной 39 ГПа (см. табл.2) нагревался до температуры, при которой более половины от общего количества его атомов (58%) становились тетраэдрально координированными. Значение этой температуры составило 1450 °С.

Мы полагаем, что структура, содержащая более половины  $sp^3$ -атомов, является хорошей моделью для АПС. Мы обнаружили, что если термализовать такую

Таблица 2

Радиусы фуллереновых оболочек и гидростатическое давление для различных моделей

Модель	I				II					III					
	C <sub>60</sub>	C <sub>240</sub>	C <sub>420</sub>	C <sub>600</sub>	C' <sub>60</sub>	C <sub>140</sub>	C <sub>240</sub>	C <sub>420</sub>	C <sub>600</sub>	C <sub>60</sub>	C <sub>140</sub>	C <sub>180</sub>	C <sub>240</sub>	C <sub>420</sub>	C <sub>600</sub>
Радиус, Å	3.64	6.50	8.99	11.66	3.00	4.95	7.09	9.40	11.90	–			7.99	9.97	12.46
Давление, ГПа	39.4				45.6					42.2					

структуру при той же самой температуре 1450 °С в течение более длительного временного промежутка, то количество  $sp^3$ -атомов будет очень медленно увеличиваться. Так, термализация прекурсора **I'** при температуре 1450 °С в течение 353 пс привела к увеличению количества  $sp^3$ -атомов всего на 0.022%. В то же время, термализация этого же прекурсора при температуре 1100 °С, при которой 40% становятся тетраэдрально координированными, в течение того же самого временного промежутка приводит к уменьшению количества  $sp^3$ -атомов лишь на 0.012%. Экспериментальные исследования показывают, что для образования кристалла алмаза в сердцевине углеродной луковицы требуется облучать углеродные луковицы в течение 1 ч. [9]. Таким образом, время, необходимое для образования кристаллической структуры алмаза, превосходит доступное в наших вычислениях время на 10 порядков, что ставит под сомнение возможность ее получения путем компьютерного моделирования при доступных в настоящее время вычислительных ресурсах.

Основываясь на сделанных нами допущениях относительно АПС, в дальнейшем под температурой перехода  $T_t$  мы будем понимать температуру, при которой более половины  $sp^2$ -атомов прекурсора становятся тетраэдрально координированными. Таким образом, в первой вычислительной серии для  $T_t$  было получено значение 1450 °С (табл.3), что примерно в два раза превышает температуру в эксперименте [9]. Кроме того, в модели **I** расстояние между фуллеренами C<sub>60</sub> и C<sub>240</sub> (табл.1) не соответствует монотонному уменьшению межслоевого расстояния к центру сердцевины [9].

Для того, чтобы улучшить модель, был учтен тот факт, что некоторая часть удаленных из исходной луковицы C<sub>60</sub>@C<sub>240</sub>@C<sub>540</sub>@C<sub>960</sub> атомов (общее количество которых для модели **I** составило 480) остается внутри луковичной структуры. В принципе такие атомы могут находиться как в произвольных позициях [12] без организации упорядоченной структуры, так и образовывать новые фуллереновые оболочки. Оказалось, что с энергетической точки зрения

более выгодным является образование новой фуллереновой молекулы. Так, удельная энергия деформации для луковицы C'<sub>60</sub>@C<sub>140</sub>@C<sub>240</sub>@C<sub>420</sub>@C<sub>600</sub> (модель **II**, рис. 2) составила 0.63 эВ/атом, тогда как для струк-

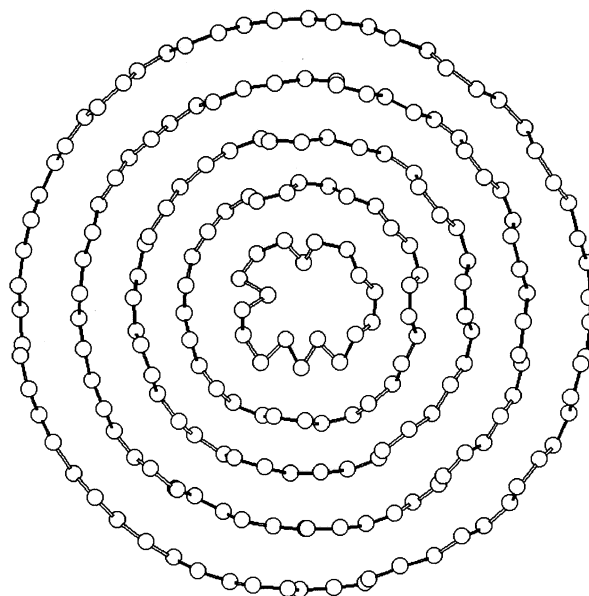


Рис.2. Поперечный срез деформированной луковичной структуры C'<sub>60</sub>@C<sub>140</sub>@C<sub>240</sub>@C<sub>420</sub>@C<sub>600</sub> (модель **II**)

туры, состоящей из луковицы C<sub>60</sub>@C<sub>240</sub>@C<sub>420</sub>@C<sub>600</sub> и 140 атомов, помещенных в произвольные позиции между оболочками и в сердцевину этой луковицы, удельная энергия деформации оказалась равной 0.94 эВ/атом.

Исходя из этого, во второй вычислительной серии мы использовали модель **II**. Эта модель соответствует ситуации, когда 30% от первоначально удаленных из исходной структуры C<sub>60</sub>@C<sub>240</sub>@C<sub>540</sub>@C<sub>960</sub> атомов остается внутри луковицы C<sub>60</sub>@C<sub>240</sub>@C<sub>420</sub>@C<sub>600</sub>. Они, формируя новую фуллереновую оболочку C<sub>140</sub>, оказывают давление на C<sub>60</sub>, так что при оптимизации фуллерен C<sub>60</sub> трансформируется в кластер C'<sub>60</sub> с 50-ю  $sp^3$ -атомами – рис.2. Из табл.1 видно, что данная модель хорошо согласуется с данными по экстраполяции

Характеристики процесса трансформации модельных структур в АПС

Модель	Количество атомов, удаленных из структуры $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}$ , (%)	$T_t$ , (°C)	Количество $sp^3$ – атомов при $T_t$ (%)	Количество $sp^3$ – атомов при $T = 300$ К (%)
$C_{60}@C_{240}@C_{420}$	27	1450	58	46
$C'_{60}@C_{140}@C_{240}@C_{420}$	19	700	62	54
$C_{60}@C_{140}@C_{180}@C_{240}@C_{420}$	9	350	74	64

экспериментальной кривой [9] – видна тенденция к монотонному уменьшению межслоевого расстояния к центру луковицы. Таким образом, в качестве прекурсора образования АПС в данной вычислительной серии была выбрана структура  $C'_{60}@C_{140}@C_{240}@C_{420}$  (прекурсор II'). Значение давления на него со стороны оболочки  $C_{600}$  приведено в табл.2. Мы произвели нагрев прекурсора II'. Значение температуры перехода, при которой 465 атомов из 860 стали  $sp^3$ -координированными, составило 700 °C (табл.3). Это значение температуры находится в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемыми температурами трансформации сердцевин углеродной луковицы в алмаз [9].

Для того чтобы определить, является ли модель II оптимальной, мы провели третью вычислительную серию. В ней еще большее количество атомов, а именно, 67% от удаленных из исходной луковицы  $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}$ , оставили во внутренних оболочках, полагая, что такие атомы сформируют две новые фуллереновые оболочки  $C_{140}$  и  $C_{180}$ . Таким образом, в данной вычислительной серии моделью является крайне напряженная структура  $C_{60}@C_{140}@C_{180}@C_{240}@C_{420}@C_{600}$  (модель III). Ее внутренние оболочки  $C_{60}$ ,  $C_{140}$  и  $C_{180}$  уже при нормальных условиях формируют структуру с некоторым количеством алмазо-подобных связей. Прекурсором в данной серии являлась структура  $C_{60}@C_{140}@C_{180}@C_{240}@C_{420}$  (прекурсор III'). Для температуры моделируемого перехода было получено значение 350 °C. Это значение вдвое меньше наблюдаемого в эксперименте [9].

Анализируя полученные результаты, мы можем сделать вывод о том, что оптимальной моделью для сопоставления с экспериментом является модель II (табл.3). Здесь около 30% от удаленных из первоначальной луковицы  $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}$  атомов остаются в области между слоями трансформированной луковичной структуры  $C_{60}@C_{240}@C_{420}@C_{600}$  и фор-

мируют новую фуллереновую оболочку  $C_{140}$ . А в целом, во внешние оболочки удаляются 320 атомов (около 20% от общего количества атомов в исходной луковице  $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}$ ). Кроме того, модель II хорошо согласуется с данными по экстраполяции экспериментальной кривой межслоевых расстояний.

Все АПС, полученные в ходе трех вычислительных серий, после нагрева до  $T_t$  были охлаждены до комнатной температуры ( $T = 300$  К). Поскольку количество  $sp^3$ -атомов изменилось при этом незначительно (табл.3), то можно полученную по модели II АПС считать стабильной.

Таким образом, мы предлагаем следующий механизм трансформации сердцевин углеродной луковицы в АПС.

I. В ходе воздействия облучения и температуры наиболее напряженные участки в фуллереновых оболочках луковицы разрушаются. В результате в структуре оболочек образуются дыры, которые, “затягиваясь”, приводят к сокращению поверхности фуллера и, как следствие этого, к уменьшению межслоевого расстояния в луковице.

II. Около 70% от “свободных” атомов, возникших в структуре сердцевин при образовании дыр, покидают “материнские” оболочки, удаляясь во внешние и внутренние. Общее же количество мигрирующих за пределы этой “материнской” области атомов составляет около 20% от количества атомов сердцевин. Вероятнее всего, что они, скапливаясь у поверхности трансформированной луковицы, образуют новые оболочки. Этим эффектом можно объяснить тот факт, что, несмотря на повышение плотности сердцевин луковицы, связанное с образованием алмазной  $sp^3$ -структуры, не наблюдается заметного уменьшения размера луковицы в целом [9–11]. Оставшиеся в “материнской” области атомы образуют новые фуллереновые оболочки, что также приводит к уменьшению межслоевого расстояния.

III. Вследствие сокращения межслоевого расстояния оболочки луковичи действуют как “микроскопические камеры давления”, в которых при повышении температуры до 700 °С и происходит образование АПС (рис.3). Контур поверхности АПС на этом рисунке повторяет характерные очертания сильно де-

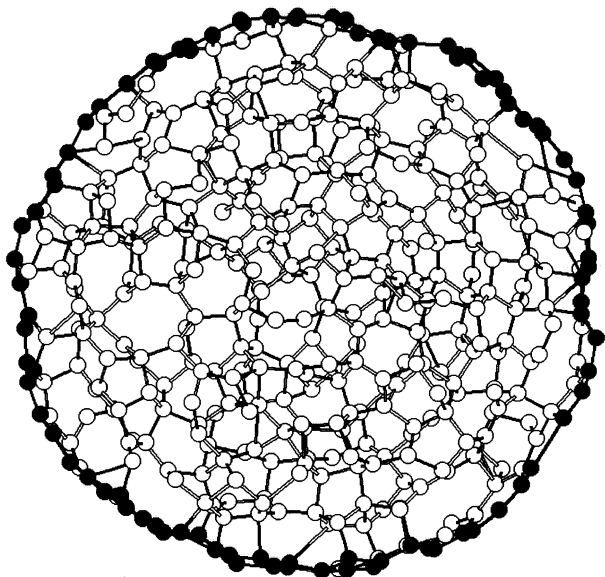


Рис.3. Поперечный срез алмазоподобной структуры после охлаждения до  $T = 300$  К (исходная модель  $C'_{60}@C_{140}@C_{240}@C_{420}@C_{600}$ )

фектной структуры графитовых оболочек на фотографиях лукович с алмазной сердцевиной, охлажденных до комнатной температуры [9].

Сопоставим предложенный нами механизм с экспериментально наблюдаемыми закономерностями перехода сердцевины углеродной луковичи в алмаз. Пункты I–II нашего механизма соответствуют экспериментальной стадии 1 (см. начало работы). Пункт III описывает вторую закономерность эксперимента. А третий экспериментальный этап подтверждает наш вывод о стабильности полученных АПС структур после охлаждения до комнатной температуры (табл.3).

Отметим, что трансформация углеродных лукович в алмаз представляет большой технический интерес [20,21]. Дело в том, что в настоящее время существуют способы получения алмаза из графита, однако они требуют создания огромных давлений и наличия катализаторов. Так, для образования алмаза из фуллеренов  $C_{60}$  необходимо негидростатическое давление порядка 20 ГПа [22]. Трансформация же сердцевины углеродной луковичи в алмаз представляет собой прямой переход графита в алмаз, поэтому,

помимо теоретического интереса в понимании механизма такого перехода, задача его объяснения актуальна и с прикладной стороны. Предложенный нами механизм объясняет основные экспериментально наблюдаемые закономерности перехода сердцевины углеродной луковичи в алмаз.

Авторы благодарны Г. А. Виноградову, И. В. Станкевичу и М. Менону (M. Menon) за обсуждение и ценные замечания. Работа выполнялась в рамках программы INTAS (Grant #00-237) и Государственной научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред”.

1. D. Ugarte, *Nature* **359**, 707 (1992).
2. P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge, and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 1799 (1994).
3. M. S. Zwanger, F. Banhart, and A. Seeger, *J. Cryst. Growth* **163**, 445 (1996).
4. T. Fuller and F. Banhart, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 372 (1996).
5. V. Z. Mordkovich, A. G. Umnov, T. Inoshota, and M. Endo, *Carbon* **37**, 1855 (1999).
6. V. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz et al., *Chem. Phys. Lett.* **222**, 343 (1994).
7. H. W. Kroto, *Nature* **359**, 670 (1992).
8. G. Lulli, A. Parisani, and G. Mattei, *Ultramicroscopy* **60**, 187 (1995).
9. F. Banhart and P. M. Ajayan, *Nature* **382**, 433 (1996).
10. M. Zaiser and F. Banhart, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3680 (1997).
11. P. Wesolowski, Y. Lyutovich, F. Banhart et al., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1948 (1997).
12. R. Astala, M. Kaukonen, and R. M. Nieminer, *Phys. Rev.* **B63**, 081402 (2001).
13. D. W. Brenner, *Phys. Rev.* **B42**, 9458 (1990).
14. S. B. Sinott, O. A. Shenderova, C. T. White, and D. W. Brenner, *Carbon* **36**, 1 (1998).
15. Z. Mao, A. Garg, and S. B. Sinott, *Nanotechnology* **10**, 273 (1999).
16. H. Terrones and M. Terrones, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 1789 (1997).
17. H. Terrones, M. Terrones, and W. K. Hsu, *Chem. Soc. Rev.* **24**, 341 (1995).
18. K. R. Bates and G. E. Scureia, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 29 (1998).
19. R. S. Ruoff, *Nature* **350**, 663 (1991).
20. R. Clarke and C. Uher, *Adv. Phys.* **33**, 469 (1984).
21. J. C. Angus and C. C. Hayman, *Science* **241**, 913 (1988).
22. M. N. Reguerio, P. Monceau, and J. L. Hodeau, *Nature* **355**, 237 (1992).