

## Kohlenstoffnanoröhren

## Beobachtung chemischer Reaktionen auf atomarer Ebene: Dynamik von Fullerenverschmelzung und Nanoröhrenbruch durch Vermittlung von Metallionen\*\*

Andrey Chuvilin,\* Andrei N. Khlobystov,\* Dirk Obergfell, Miroslav Haluska, Shihe Yang, Siegmund Roth und Ute Kaiser\*

Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs, single-walled carbon nanotubes) – röhrenförmige Strukturen mit graphitischen Atomschichten als Wände und variierenden Durchmessern – sind effektive Behälter für viele molekulare Spezies.<sup>[1–4]</sup> Sie sind besonders geeignet für Studien mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).<sup>[4]</sup> Chemische Reaktionen zwischen Molekülen im Inneren von Nanoröhren können durch externe Stimuli, beispielsweise durch den Elektronenstrahl eines TEM, ausgelöst werden, wobei die Nanoröhre als winziger Reaktionsbehälter dient<sup>[5]</sup> und die chemische Reaktion möglicherweise entlang eines neuen Reaktionspfads zu neuen Produkten führt.<sup>[6,7]</sup> Nanoröhren werden oft als chemisch inerte Behälter angesehen. Obwohl ihre Oberflächen an einigen chemischen Reaktionen beteiligt sein können,<sup>[8]</sup> wird die Reaktionsfähigkeit ihrer Innenwand als sehr gering erachtet.

TEM ist die einzige Methode zur direkten Visualisierung von einzelnen Molekülen im Inneren einer Nanoröhre. Hier nutzen wir aberrationskorrigierte TEM, mit deren Hilfe sich einzelne Reaktionsschritte innerhalb der Nanoröhre auf atomarer Ebene beobachten lassen, bevor signifikante Strukturänderungen durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl auftreten. Bei den hier verwendeten Abbildungsbedingungen treten solche Strukturänderungen erst nach Sekunden auf, sodass es möglich ist, Zwischenprodukte zu beobachten. Durch Aneinanderreihen der einzelnen Abbildungen in zeitlicher Abfolge können die entsprechenden chemischen Transformationen direkt als Film nachverfolgt werden. Einzelne Atome in der Wand und im Inneren einer SWNT sind in der TEM-Abbildung zu erkennen, sodass Position und Orientierung der eingeschlossenen Moleküle bestimmt werden können (Abbildung 1c). Die beschleunigten Elektronen des Strahls wechselwirken mit der Probe und übertragen ihre Energie und ihren Impuls auf deren Atome. Dadurch können einzelne Atome aus ihrem Atomverband herausgeschlagen („Knock-on“-Prozess), durch Aufheizung oder Ionisation verändert werden. Das Ausmaß der Beschädigung hängt vom Probenmaterial und von der Elektronenstrahlenergie ab. Um unterhalb der „Knock-on“-Schwelle

[\*] Dr. A. Chuvilin, Prof. Dr. U. Kaiser  
Materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie  
Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89069 Ulm (Deutschland)  
E-Mail: andrey.chuvilin@uni-ulm.de  
ute.kaiser@uni-ulm.de

Dr. A. N. Khlobystov  
School of Chemistry, University of Nottingham  
University Park, Nottingham NG7 2RD (Großbritannien)  
E-Mail: andrei.khlobystov@nottingham.ac.uk

Dr. D. Obergfell, Dr. M. Haluska, Dr. S. Roth  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstrasse 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)

Dr. M. Haluska  
Micro- and Nano-Scale Engineering  
Eindhoven University of Technology (Niederlande)

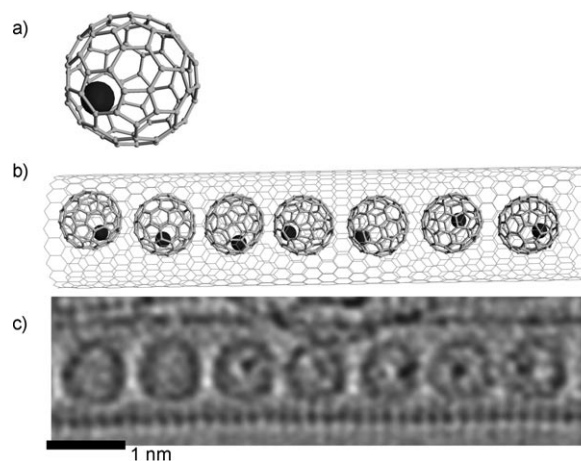
Prof. Dr. S. Yang  
Department of Chemistry  
The Hong Kong University of Science and Technology (China)

Dr. S. Roth  
School of Electrical Engineering, Korea University Seoul (Korea)

[\*\*] A.C. und U.K. danken der DFG und dem Land Baden-Württemberg für finanzielle Unterstützung durch das Forschungsprojekt SALVE. D.O. dankt dem europäischen Projekt CANAPE für finanzielle Unterstützung. S.Y. und A.N.K. werden unterstützt vom Research Grant Council of Hong Kong sowie von der European Science Foundation, von EPSRC und der Royal Society. Wir bedanken uns bei Prof. Martyn Poliakoff und Dr. Matthew S. McFall für die hilfreichen Diskussionen und die Unterstützung bei der Vorbereitung des Manuskripts.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200902243> zu finden.



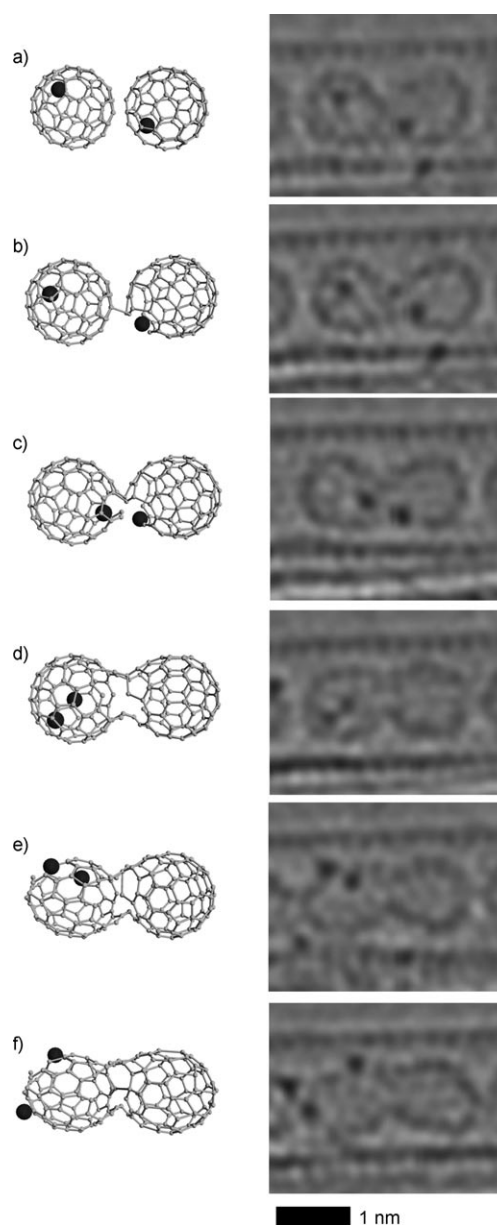
**Abbildung 1.** a) Ein einzelnes Dy-Atom ist in einem C<sub>82</sub>-Fulleren eingeschlossen. Das Dy-Atom ist positiv geladen (Oxidationszustand 3+) und wechselwirkt mit dem negativ geladenen Kohlenstoffkäfig. b) Fullerene ordnen sich in einer Kohlenstoffnanoröhre zu einer Kette an. c) Aberrationskorrigierte HRTEM-Abbildung von Dy@C<sub>82</sub>-Fullerenen in einer Kohlenstoffnanoröhre. Die Dy-Atome sind als dunkle Punkte in den Fullerenkägigen zu erkennen (außer in den beiden Fullerenen auf der linken Seite, die zu schnell rotieren).

für Kohlenstoff in SWNTs (86 kV)<sup>[9]</sup> zu liegen, führten wir unsere TEM-Experimente bei einer Beschleunigungsspannung von lediglich 80 kV aus. Unter diesen Bedingungen treibt der Elektronenstrahl chemische Reaktionen an, jedoch wird die intakte Kohlenstoffnanoröhre (CNT, carbon nanotube) als Ganzes nicht zerstört, sodass die Dynamik und Wechselwirkungen von Molekülen auf atomarer Ebene direkt beobachtet werden können. Obgleich es nicht möglich ist, die Temperatur unserer Nanoröhre bei der Beobachtung im TEM zu messen, liegt die obere Grenze der durch den Elektronenstrahl verursachten Probenerwärmung 11 K über Umgebungstemperatur,<sup>[10]</sup> vorausgesetzt, dass die CNT einen guten Kontakt zum Rest der Probe hat (Abbildung 2S in den Hintergrundinformationen), was gut mit bisherigen Beobachtungen für Nanoröhren übereinstimmt.<sup>[11]</sup> Ionisation ist für graphitischen Kohlenstoff wegen dessen hoher elektrischer Leitfähigkeit weniger bedeutend. Ein Loch, das beim Entfernen eines Valenzelektrons entsteht, wird von einem  $\pi$ -Elektron gefüllt, bevor sich die Kohlenstoffatome merklich von ihren Gleichgewichtspositionen verschieben. Jedoch ist die Ionisation für die Moleküle innerhalb der Nanoröhre von Bedeutung, da diese elektrisch schlechter leitend sind und in ihrer ionisierten Form reaktionsfreudiger werden.

In einem endohedralen Dy@C<sub>82</sub>-Fulleren (Abbildung 1 a) ist ein schweres Dysprosiumatom in einem Fullerenkäfig aus 82 Kohlenstoffatomen eingeschlossen. Das Metallatom ist positiv geladen (stabiler Oxidationszustand +3) und bezüglich des negativ geladenen Käfigs (−3) dezentral angeordnet, sodass das Dy@C<sub>82</sub>-Molekül als Ganzes elektrisch neutral ist.<sup>[12]</sup> Die Fullerenen können spontan in die Kohlenstoffnanoröhren eindringen und molekulare Ketten bilden, wobei sie mit der SWNT-Innenseite durch geringfügig gerichtete, jedoch sehr effektive Van-der-Waals-Kräfte wechselwirken.<sup>[1–4]</sup> Die Fullerenkäfige<sup>[13]</sup> sowie die von ihnen eingeschlossenen Metallatome führen dynamische Rotations- und Translationsbewegungen im Inneren der Nanoröhre aus, sodass kovalente Bindungen zwischen den Molekülen und der Nanoröhre auszuschließen sind.<sup>[14]</sup>

Abbildung 2 zeigt die ersten Stadien der Reaktion von Dy@C<sub>82</sub>-Molekülen in einer SWNT (siehe auch den TEM-Film in den Hintergrundinformationen). Die Strukturänderungen der Dy@C<sub>82</sub>-Moleküle sind dabei deutlich sichtbar: Einer der C<sub>82</sub>-Käfige öffnet sich in der Nähe des eingeschlossenen Dy-Atoms, sodass das Metallatom aus dem Fulleren treten kann (Abbildung 2 b).

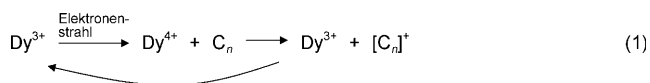
Über die Freisetzung von endohedralen Gd- und Tb-Atomen aus Fullerenen unter Standard-TEM-Bedingungen mit einer weitaus höheren Beschleunigungsspannung (120 kV), die deutlich oberhalb der „Knock-on“-Schwelle liegt, ist bereits berichtet worden. Dieses Herauslösen der Metallatome wurde der direkten „Knock-on“-Schädigung der Fullerenkäfige durch den Elektronenstrahl zugeordnet.<sup>[15,16]</sup> Unsere Beobachtungen bei 80 kV geben klar zu erkennen, dass das Aufbrechen des C<sub>82</sub>-Käfigs spezifisch mit dem Dy-Atom in Verbindung zu bringen ist. Die Energie der Strahlenelektronen könnte zunächst auf das Dy-Atom und von diesem dann auf die Fulleren-Kohlenstoffatome übertragen werden, was ein Aufbrechen der C-C-Bindungen gerade in der Umgebung des Dy-Atoms ermöglicht. Ein weiterer bedeutender



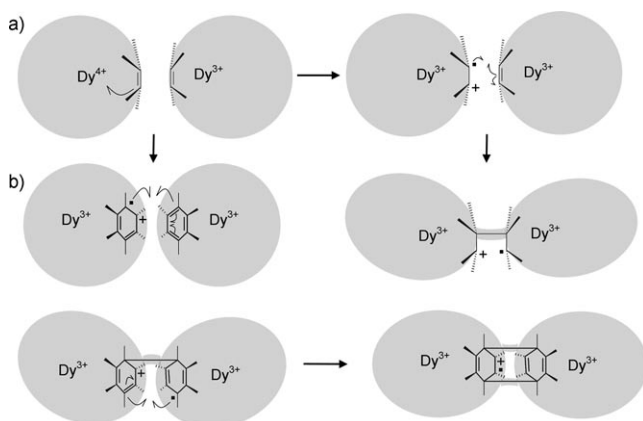
**Abbildung 2.** Aberrationskorrigierte HRTEM zur Untersuchung dynamischer Prozesse in Nanoröhren mit atomarer Auflösung bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV. Eine zeitliche Abfolge von HRTEM-Abbildungen zeigt das Verschmelzen zweier Fullerenmoleküle. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der anfangs intakten Fullerenkäfige (a) brechen in der Umgebung eines Dy-Atoms nacheinander auf (b), bis schließlich ein Dy-Atom seinen C<sub>82</sub>-Käfig verlässt (c) und zusammen mit dem Dy-Atom des benachbarten Moleküls die Bindungen des zweiten Fullerenkäfigs aufbricht (d–f).

Faktor für das Aufbrechen von C-C-Bindungen könnte die Änderung des Oxidationszustands des Dy-Atoms durch die Wechselwirkungen mit dem Elektronenstrahl sein (ähnlich zu dem Effekt, der die Sekundärelektronenemission bei der Rasterelektronenmikroskopie hervorruft). Wie bei den meisten Lanthanoiden ist für Dy auch Dy<sup>3+</sup> der stabilste Oxidationszustand. Im Unterschied zu den meisten Lanthanoiden kann jedoch Dysprosium unter besonderen Bedingungen auch einen extrem reaktionsfähigen, vierfach posi-

ven Zustand erreichen.<sup>[17,18]</sup> Gegenüber den meisten chemischen Verbindungen, einschließlich Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren, kann  $\text{Dy}^{4+}$  gemäß Gleichung (1) als starkes Oxidationsmittel wirken.



Sogar eine kurzzeitige, durch den Elektronenstrahl verursachte Erhöhung des Oxidationszustands von Dy würde ein katalytisch aktives Zentrum erzeugen, das die Moleküle destabilisieren und eine chemische Reaktion auslösen könnte, bei der sich benachbarte  $\text{C}_{82}$ -Käfige verbinden (Abbildung 2c,d) und sich schließlich zu einem einzigen Molekül vereinigen (Abbildung 2f). Wir erwarten, dass dieser Prozess unter TEM-Bedingungen wahrscheinlich über Radikalkationen abläuft, die als Zwischenprodukte auf den Fullerenkäfigen gebildet werden (Abbildung 3). Dieser Mechanismus



**Abbildung 3.** Vorgeschlagener Mechanismus für die anfänglichen Stadien des Fullerenverschmelzens. a) Ein  $\text{Dy}^{4+}$ -Ion entfernt ein Elektron aus einer C-C-Doppelbindung eines Fulleren (als grauer Kreis angedeutet), wobei ein Radikalkation entsteht. b) Das Radikalkation greift einen weiteren Fullerenkäfig an, und durch eine Serie von Umordnungen vereinigen sich zwei aufgebrochene Fullerenkäfige.

kann sehr komplex sein und eine Abfolge vieler schneller Schritte umfassen. Fortschritte in ultraschneller TEM-Bildaufnahme,<sup>[19–23]</sup> Elektronenbeugung<sup>[24]</sup> und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie,<sup>[25]</sup> angewendet für molekulare Strukturen in Nanoröhren, könnten zukünftig zur Klärung des Mechanismus dieser Transformationen führen. Bei höheren Beschleunigungsspannungen und Elektronenstrahlstromdichten könnte das Fulleren-Radikalkation durch die direkte Einwirkung des Elektronenstrahls auf den Fullerenkäfig entstehen, wobei das Verschmelzen der Moleküle auf einer den TEM-Messungen entsprechenden Zeitskala verursacht wird.

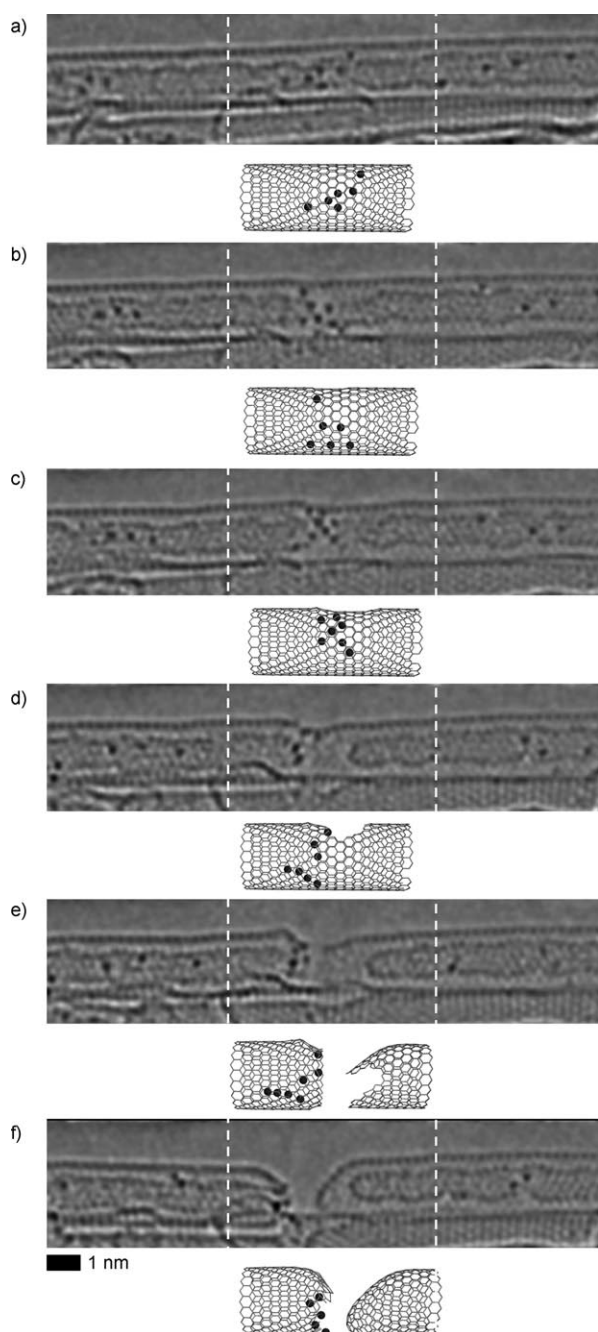
Das Verschmelzen der Fullerene dauert an, bis diese innerhalb der ursprünglichen SWNT eine neue Nanoröhre bilden. Dieser Prozess ist eine thermisch induzierte Vereinigung von Fullerenen in SWNTs und ähnelt dem Prozess, der

bei Temperaturen über  $1000^\circ\text{C}$  stattfindet und zu doppelwandigen Nanoröhren führt.<sup>[26]</sup> Allerdings ergibt die elektronenstrahlinduzierte Vereinigung von Molekülen im Unterschied zum thermisch induzierten Übergang eine unregelmäßige innere Nanoröhre, die selbst nach anhaltender Einwirkung des Elektronenstrahls nicht zu einer gleichmäßigen, geraden Nanoröhre ausheilt, da alle Strukturänderungen aufhören, sobald die Dy-Atome die Fullerenkäfige verlassen haben. Die Tatsache, dass ohne Dy-Atome keine weiteren Umstrukturierungen beobachtet werden, bestätigt die katalytische Rolle des Dysprosiums bei der Umlagerung der Kohlenstoffstrukturen.

Die Dysprosiumatome verlassen die Fullerenkäfige während des Verschmelzens und befinden sich schließlich im Innenraum der SWNT. Es ist überraschend, dass die Dy-Atome nach der Befreiung aus den Fullerenen nicht voneinander separiert bleiben, wie man es für positiv geladene Ionen erwarten würde, sondern zunächst Paare bilden (Abbildung 2e,f) und nachfolgend Cluster von 7 oder 8 Atomen (Abbildung 4). Wie man im Film<sup>[14]</sup> beobachten kann, behält der Cluster innerhalb der SWNT eine große Dynamik bei, wobei die Dy-Atome fortwährend ihre Positionen ändern, jedoch stets Teil des Clusters bleiben (Abbildung 4a–d).

Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von bisherigen Beispielen, in denen Metallatome aus Fullerenkäfigen innerhalb von Kohlenstoffnanoröhren nach Hochtemperaturbehandlung<sup>[27,28]</sup> oder unter Elektronenbestrahlung<sup>[29]</sup> freigesetzt wurden. In diesen Fällen bildeten La- oder Gd-Atome hochgeordnete, stabile Nanokristalle innerhalb einer Kohlenstoffnanoröhre, die sich dabei, wie erwartet, als chemisch inerte Behälter verhielt. Dagegen weisen die Dysprosiumcluster keine definierte Struktur auf, sie wechselwirken jedoch ab einer Größe von 5–8 Atomen mit den Wänden der SWNT (Abbildung 4e,f). Hierbei entsteht anfangs ein kleiner Defekt in der Nanoröhrenwand, und schließlich zerbricht die Nanoröhre vollständig in zwei Teile. Interessanterweise bleibt der Dysprosiumcluster nach dem Bruch der SWNT intakt und weicht in den Innenraum der Nanoröhre zurück, was auf starke Wechselwirkungen zwischen den Dy-Atomen im Cluster hinweist. Diese sind möglicherweise begründet in der Gegenwart von negativ geladenen Paaren von Kohlenstoffatomen  $[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$ , einer typischen Struktureinheit in Metallcarbiden (siehe Abbildung 2S in den Hintergrundinformationen), die positiv geladene Dy-Atome verbrücken können. Die Tatsache, dass die Dy-Atome hochgradig reaktiv sind, ist eventuell auf den elektronenstrahlinduzierten Übergang von  $\text{Dy}^{3+}$  nach  $\text{Dy}^{4+}$  zurückzuführen, der für La und Gd nicht möglich ist, sowie auf die Verhinderung der Bildung eines geordneten Dysprosium-Carbid-Nanokristalls.<sup>[17]</sup>

Das metallkatalysierte Zerbrechen von Nanoröhren<sup>[14]</sup> endet mit einer Umordnung der nicht abgesättigten Bindungen. Zu dem Zeitpunkt, an dem die SWNT bricht, verbleiben alle Dy-Atome in einem Teil der Nanoröhre. Die Bruchstelle im anderen Nanoröhrenteil wird durch eine schnelle Umstrukturierung der C-C-Bindungen verschlossen, um eine thermodynamisch stabile, geschlossene Nanoröhre zu bilden. Dahingegen bewirken die chemisch aktiven Dy-Atome, dass die Bruchstelle im anderen Teil der Nanoröhre offen bleibt (Abbildung 4f).



**Abbildung 4.** Sobald die Fullerene vollständig polymerisiert sind, bewegen sich die Dysprosiumatome frei im Innenraum der Kohlenstoffnanoröhre. Nach einer gewissen Zeit beginnen die einzelnen Dy-Atome zu einem Cluster zu aggregieren (a). Da die Metallatome sich fortwährend bewegen und ihre Positionen ändern, weist der Cluster eine große Dynamik auf (b,c). Sobald der Cluster eine bestimmte Größe (von etwa 7 Dy-Atomen) erreicht hat, beginnt dieser, mit der Innenwand der Nanoröhre wechselzuwirken, wobei zunächst ein kleiner Knick an der SWNT-Oberseite entsteht (c,d). Nach anhaltender Wechselwirkung mit dem Dy-Cluster bricht die Wand der Nanoröhre (e), und der Cluster bewegt sich in den linken Teil der Nanoröhre. Kurz nach dem Durchbruch kommt es zur Umordnung der Kohlenstoffatome an den Bruchstellen, wodurch die Öffnungen verschlossen werden (f).

Wir haben eine vierstufige, durch Metallatome getriebene chemische Umwandlung: 1) die Vereinigung benachbarter Fullerene in SWNTs, verursacht durch Dy-Atome, 2) die Bildung eines Clusters mit ca. 7 Dy-Atomen, 3) die Reaktion des Metallclusters mit den Wänden der SWNT bis sowohl die innere, als auch die äußere SWNT vollständig durchtrennt sind, und schließlich 4) der Abschluss der offenen Bruchstelle der Nanoröhre. Unseres Wissens ist dies das erste Mal, dass ein derart komplexer Prozess so detailliert beobachtet worden ist. Unsere Beobachtung dieser Reaktionen zeigt, dass eine SWNT nicht als einfacher, inerter Behälter für reaktive Substanzen betrachtet werden kann.<sup>[30]</sup> Dies könnte neue Möglichkeiten eröffnen, die Innenflächen von Kohlenstoffnanoröhren durch Einbringen starker Oxidationsmittel zu modifizieren und diese nachfolgend mit externen Stimuli wie einem Elektronenstrahl, UV-Laser oder Wärme zu aktivieren.

Eingegangen am 27. April 2009,  
veränderte Fassung am 24. Juli 2009  
Online veröffentlicht am 26. November 2009

**Stichwörter:** Fullerene · Kohlenstoffnanoröhren · Nanoreaktoren · Transmissionselektronenmikroskopie

- [1] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, G. A. D. Briggs, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 901, zit. Lit.
- [2] A. Olariu, B. Nafradi, L. Ciric, N. M. Nemes, L. Forro, *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 2029.
- [3] M. Yoon, S. Berber, D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 055406.
- [4] *Chemistry of Carbon Nanotubes*, Band 3 (Hrsg.: V. A. Basiuk, E. V. Basiuk), American Scientific Publishers, New York, **2008**, S. 327.
- [5] D. A. Britz, A. N. Khlobystov, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, *Chem. Commun.* **2005**, 37.
- [6] T. Lu, E. M. Goldfield, S. K. Gray, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2654.
- [7] T. Lu, E. M. Goldfield, S. K. Gray, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12989.
- [8] K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R. C. Haddon, *Science* **2003**, *301*, 1501.
- [9] B. W. Smith, D. E. Luzzi, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 3509. Die Schwelle für Graphen ist ein wenig höher (berechnet zu 113 kV): A. Zobelli, A. Gloter, C. P. Ewels, G. Seifert, C. Colliex, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 245402.
- [10] P. Grivet, *Electron Optics*, Pergamon, New York, **1972**, S. 712.
- [11] F. Banhart, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 4505.
- [12] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843.
- [13] A. N. Khlobystov, K. Porfyrakis, M. Kanai, D. A. Britz, A. Ardavan, H. Shinohara, T. J. S. Dennis, G. A. D. Briggs, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1386.
- [14] Der TEM-Film über die dynamischen Umwandlungen in Kohlenstoffnanoröhren kann als Video-Datei (TEM\_video.avi, Hintergrundinformationen) angeschaut werden und ist auch unter folgendem Link erhältlich: <http://www.nottingham.ac.uk/nanocarbon/TEM/>.
- [15] Y. Sato, T. Yumura, K. Suenaga, K. Urita, H. Kataura, T. Kodama, H. Shinohara, S. Iijima, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 233409.
- [16] K. Urita, Y. Sato, K. Suenaga, A. Gloter, A. Hashimoto, M. Ishida, T. Shimada, H. Shinohara, S. Iijima, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2451.

- [17] *Inorganic Chemistry: Lanthanides and Actinides*, Band 7 (Hrsg.: H. J. Emeleus, K. W. Bagnall), Butterworth University Park Press, London, **1975**, S. 321.
- [18] Das Standard-Oxidationspotential für den Prozess  $Dy^{3+} \rightarrow Dy^{4+}$  beträgt 5.2 V, was bedeutet; somit ist  $Dy^{4+}$ , das in Nanoröhren unter Elektronenbestrahlung gebildet wird, ein deutlich stärkeres Oxidationsmittel als Ozon (2.04 V), Salpetersäure (0.96 V) oder Permanganat (1.52 V), die alle leicht mit Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen reagieren.
- [19] V. A. Lobastov, R. Srinivasan, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 7069.
- [20] H. S. Park, J. S. Baskin, O. H. Kwon, A. H. Zewail, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2545.
- [21] D. J. Flannigan, V. A. Lobastov, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9206.
- [22] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5699; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5563, zit. Lit.
- [23] W. E. King, G. H. Campbell, A. Frank, B. Reed, J. F. Schmerge, B. J. Siwick, B. C. Stuart, P. M. Weber, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 111101.
- [24] S. T. Park, A. Gahlmann, Y. G. He, J. S. Feenstra, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9496.
- [25] F. Carbone, B. Barwick, O. H. Kwon, H. S. Park, J. S. Baskin, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 107.
- [26] R. Pfeiffer, H. Peterlik, H. Kuzmany, F. Simon, K. Pressi, P. Knoll, M. H. Rummeli, H. Shiozawa, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, *Phys. Stat. Solidi B* **2008**, *245*, 1943.
- [27] L. L. Guan, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki, S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2162.
- [28] R. Kitaura, N. Imazu, K. Kobayashi, H. Shinohara, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 693.
- [29] J. Warner, G. A. B. Briggs, M. Zaka, *Nano Lett.* **2009**, im Druck.
- [30] L.-J. Li, A. N. Khlobystov, J. G. Wiltshire, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 481.