

УДК 538.97:535.34:548.31

**ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ВО ФТОРИРОВАННЫХ  
И ГИДРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ:  
АНАЛИЗ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СПЕКТРОВ NEXAFS****В.А. Шматко, Г.Э. Яловега***Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*  
E-mail: yalovega1968@mail.ru*Статья поступила 21 сентября 2014 г.*

Проведен теоретический анализ спектров NEXAFS за *K*-краем углерода исходных и функционализированных фтором и водородом одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с учетом поляризационной зависимости. Показаны различия в поляризованных теоретических спектрах ОУНТ с хиральностями *zigzag* и *кресло*. В результате сопоставления экспериментальных и теоретических спектров NEXAFS за *K*-краем углерода гидрированных и фторированных ОУНТ определено, что более вероятным является присоединение атомов водорода к внешней поверхности стенки трубки, а фтора к внешней и внутренней поверхности стенки ОУНТ. На основе анализа поляризованных теоретических спектров функционализированных фтором и водородом ОУНТ показаны различия в симметрии конечных состояний связей C—H и C—F.

DOI: 10.15372/JSC20150609

**Ключевые слова:** поляризованные спектры NEXAFS, функционализированные одностенные углеродные трубки, хиральность,  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -симметрия орбиталей.**ВВЕДЕНИЕ**

Химическая функционализация одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), т.е. присоединение отдельных атомов, молекул или комплексов к стенке трубки, значительно расширяет область применения этих наносистем в нанoeлектронике, водородной энергетике, биоинженерии, медицине и т.д. [ 1—4 ]. В последние годы активно развивается использование УНТ в качестве активных центров нанокompозитных матриц газочувствительных материалов. Изменение локальной атомной и электронной структуры функционализированных нанотрубок позволяет определить особенности образования химической связи между молекулами адсорбированных газов и стенкой ОУНТ, дает информацию о механизмах взаимодействия с газами, обладающими различной реакционной способностью [ 5 ]. Известно, что методы функционализации УНТ можно разделить на ковалентные и нековалентные. Ковалентная модификация нанотрубок сопровождается нарушением  $sp^2$ -гибридизации атомов углерода, функциональные группы присоединяются к концам трубки или к ее боковой стенке, приводя к локальному и глобальному изменению электронных свойств соответственно [ 6 ]. Специфической особенностью графитового слоя является гексагональная анизотропия конечных  $2p^*$ -состояний в зоне проводимости, которые разделяются на два типа:  $\pi^*$  (негибридные) и  $\sigma^*$  (гибридные). Кроме того, в случае нанотрубок и фуллеренов взаимная ориентация  $\pi$ - и  $\sigma$ -орбиталей отличается от ориентации в графите. Угол между  $\pi$ - и  $\sigma$ -орбиталями отличен от  $\pi/2$ , и величина отклонения определяется углом

пирамидализации  $\theta_{\pi\sigma} = (b/4R)$ , где  $b = 1,42 \text{ \AA}$  — длина связи С—С в гексагоне;  $R$  — радиус трубки. Такое отклонение химических связей является результатом искривления графитовой плоскости и приводит к регибридизации между  $\sigma$ - и  $p_z$ -атомными орбиталями, вызывая отклонение новых  $h_{\pi}$ -орбиталей от нормали к стенке трубки [ 7, 8 ].

Рентгеновские спектры поглощения NEXAFS за  $K$ -краем углерода графитоподобных материалов чувствительны к анизотропии конечных  $2p$ -состояний. Поляризационная зависимость экспериментальных спектров NEXAFS показана для графита [ 9 ], графена с одним и несколькими слоями [ 10 ], сильно ориентированных УНТ [ 11 ]. Сильный поляризационный эффект (линейный дихроизм) наблюдали в экспериментальных  $C1s$  рентгеновских спектрах поглощения отдельных многостенных УНТ [ 12 ]. Во всех этих случаях наблюдалась корреляция между соотношением интенсивностей  $\pi$ - и  $\sigma$ -резонансов спектра NEXAFS и изменением угла падения СИ относительно графеновой плоскости. При переходе  $C1s$  электронов в  $\pi^*$ -состояния наблюдали практически полное исчезновение этого перехода в случае, когда вектор напряженности электрического поля ( $E$ ) параллелен оси трубки и максимум интенсивности — когда  $E$  перпендикулярен оси трубки. В противоположность этому минимальный поляризационный эффект наблюдали при переходе  $C1s$  электронов в  $\sigma^*$ -состояния [ 10 ]. Однако, в случае неориентированных УНТ, которые чаще всего получают в результате функционализации, проследить за изменением конечных  $2p$ -состояний затруднительно, так как в этом случае спектр NEXAFS дает усредненный сигнал от УНТ всех ориентаций. В то же время такая информация позволяет прояснить природу новых, образующихся в результате функционализации, химических связей между атомами углерода и молекулами функционального газа. Такая информация может быть получена из теоретических спектров поглощения, рассчитанных с учетом различных поляризаций вектора  $E$  относительно поверхности трубки.

В данной работе были рассмотрены особенности формирования химической связи между стенкой ОУНТ и молекулами фтора и водорода на основе поляризационной зависимости теоретических спектров рентгеновского поглощения NEXAFS за  $K$ -краем углерода функционализированных трубок.

## МЕТОДЫ

Для теоретического анализа в работе были использованы экспериментальные спектры NEXAFS за  $K$ -краем углерода фторированных (35 % фтора) ОУНТ из работы [ 13 ] и гидрированных и исходных ОУНТ из работы [ 14 ]. По данным просвечивающей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии, длина исследуемых ОУНТ составляла порядка 100 микрон, а средний диаметр 1,5 нм (диапазон 1,4—1,6 нм) [ 13, 15 ]. Исследуемые образцы не обладали выделенной ориентацией ОУНТ. Как известно, углеродные нанотрубки делятся на хиральные (с индексами  $(m,n)$ , где  $m > n$ ) и нехиральные — *armchair* (кресло  $(m, m)$ ) и *zigzag* (зигзагообразные  $(m, 0)$ ). Индексы хиральности однослойной нанотрубки  $(m, n)$  однозначным образом определяют ее диаметр  $D$ . УНТ вида *кресло* обладают металлической проводимостью, тогда как нанотрубки со структурой вида *zigzag* являются полупроводниковыми [ 16 ]. С другой стороны, к полупроводниковым модификациям углеродных нанотрубок относятся трубки с разностью индексов хиральности не кратной трем [ 17 ]. На первом этапе с помощью программы генерирования нанотрубок nanotube.ru [ 18 ] были созданы модели ОУНТ диаметра 1,6 нм, включающие 8 элементарных ячеек, с хиральностями  $(12,12)$  — *кресло* и  $(20,0)$  — *zigzag*. Так как по данным работы [ 15 ] функционализируемые трубки относились в основном к полупроводниковому типу, то при моделировании взаимодействий молекул фтора и водорода со стенкой трубки были использованы модели ОУНТ типа *zigzag*.

Известно, что угол пирамидализации, характеризующий степень искривления графитовой плоскости, составляет при  $sp^2$ -гибридизации  $\theta_{\pi\sigma} = 0^\circ$  и при  $sp^3$  —  $\theta_{\pi\sigma} = 21^\circ$ . В частности, у фуллеренов он принимает промежуточное значение от 0 до  $21^\circ$  [ 8 ]. Рассчитанный для исследуемых ОУНТ угол пирамидализации составил  $2,71^\circ$ , что говорит о низкой степени кривизны стенки трубки и, следовательно, незначительных отклонениях  $\pi$ - и  $\sigma$ -орбиталей.

Далее, полученные координаты применялись в качестве входных параметров для моделирования взаимодействия молекул фтора и водорода со стенками ОУНТ. Квантово-химические расчеты для моделей гидрирования и фторирования ОУНТ проводились методом на основе теории функционала электронной плотности (DFT) [19] в рамках программного комплекса ADF 2010 [20]. При расчетах использовали трехпараметрический гибридный функционал Беке и обменно-корреляционный функционал Ли, Янга, Пары с описанием корреляций между электронами на основе обобщенного градиентного приближения (GGA). Атомные орбитали описывались базисным набором T2ZP и однокомпонентным регулярным приближением нулевого порядка scalar ZORA. Согласование потенциала проводили с учетом взаимодействия всех электронов системы. Координаты атомов полученных моделей были использованы для расчета теоретических спектров рентгеновского поглощения (NEXAFS). Теоретическая интерпретация рентгеновских спектров поглощения NEXAFS за *K*-краем углерода чистых и функционализированных ОУНТ была проведена методом конечных разностей в полном потенциале, реализуемом в программном комплексе FDMNES [21]. Данный метод позволяет проводить расчеты спектров поглощения в полном потенциале, избегая ограничений *muffin-tin* построения потенциала, которое при наличии ковалентных межатомных химических связей приводит к искажению сферической симметрии за счет локализации электронной плотности между соседними атомами, а также не всегда адекватно воспроизводит потенциал в случае слабоупакованных и "плоских" структур [22]. Эти ограничения играют особенно важную роль в случае ОУНТ, так как они обладают набором гибридных химических связей, для преобладающей части которых характерна ярко выраженная ковалентность. Расчеты теоретических спектров даже высокосимметричных углеродных материалов, проводимые в *muffin-tin* потенциале, часто дают плохое согласие теории с экспериментом и, следовательно, неадекватное воспроизведение структурных параметров в силу специфических особенностей построения *muffin-tin* потенциала, который по схеме своего построения далек от воспроизведения ковалентного типа химической связи [23, 24]. Вследствие этого использование полного потенциала при решении уравнения Шредингера для расчета спектров рентгеновского поглощения систем с полой структурой и ярко выраженной ковалентностью является обоснованным [25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения графитоподобных материалов *C1s* формируется в результате разрешенных дипольными правилами отбора переходов *1s*-электронов в свободные *2p<sub>z</sub>*- и *2p<sub>x,y</sub>*-состояния зоны проводимости, имеющие соответственно  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -симметрию орбиталей ( $\pi 2p_z$  и  $\sigma 2p_{x,y}$ ) и направленных перпендикулярно и вдоль плоскости углеродного слоя (рис. 1, вставка). В связи с этим спектры NEXAFS за *K*-краем углерода этих материалов включают особенности, соответствующие как  $\pi^*$ -, так и  $\sigma^*$ -свободным электронным состояниям. На примере спектра NEXAFS ОУНТ (см. рис. 1): пик *A* (переходы  $1s \rightarrow \pi^*$  при энергии 285,1 эВ) локализованные в пределах гексагона  $\pi^*$  свободные электронные состояния, область *A—B* более делокализованные в пределах графенового слоя  $\pi^*$  свободные

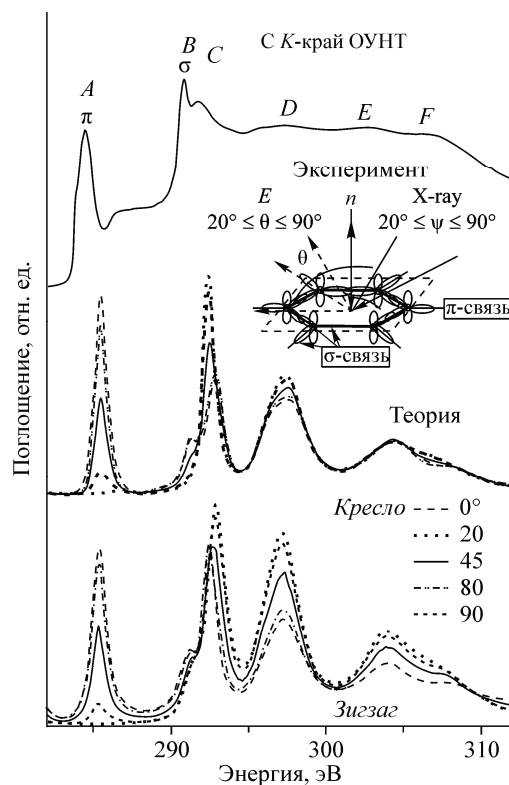


Рис. 1. Поляризованные спектры NEXAFS, рассчитанные для ОУНТ с хиральностями *зигзаг* и *кресло*. Углы падения СИ и углы вектора напряженности *E* относительно  $\pi$ - и  $\sigma$ -орбиталей (вставка)

электронные состояния, пики  $B$  ( $1s \rightarrow \sigma^*$  экситонные переходы при 291,5 эВ) и  $C$  ( $1s \rightarrow \sigma^*$  переходы при 292,8 эВ) соответствуют локализованным в пределах гексагона  $\sigma^*$  свободным электронным состояниям и особенности  $D-F$  (297 и 304 эВ) отражают электронные переходы в свободные состояния со смешанной симметрией, связанные с взаимодействием между собой гексагонов в графеновом слое [26].

Пространственная анизотропия  $\pi 2p_z$ - и  $\sigma 2p_{x,y}$ -состояний атомов углерода выражается в изменении интенсивности  $\pi$ - и  $\sigma$ -резонансов спектров поглощения ВОПГ [9], графена [10], ориентированных УНТ [11] и отдельных многостенных УНТ [12] при изменении угла падения СИ [27]. При увеличении угла падения от 20 до 90° наблюдается практически полное исчезновение особенностей, соответствующих  $\pi$ -резонансу при одновременном усилении  $\sigma$ -резонанса. При сравнении спектров NEXAFS для графита, графена, ОУНТ наблюдается незначительное перераспределение интенсивностей пиков и слабое их уширение, что свидетельствует об определяющей роли графенового слоя в формировании спектра поглощения ОУНТ и подтверждает предположение о слабой зависимости зоны проводимости от кривизны трубок [28].

Однако на анизотропию конечных состояний может влиять ориентация гексагона относительно направления изгиба трубки и ее оси, другими словами хиральность трубки. На рис. 1 приведены теоретические спектры NEXAFS за  $K$ -краем углерода для двух случаев ориентации углеродного гексагона относительно оси трубки, рассчитанные для различных углов падения СИ (вектор  $E$  перпендикулярен направлению вектора распространения СИ) в сопоставлении с экспериментальным спектром чистой ОУНТ. Были рассмотрены два предельных случая: гексагоны ориентированы по направлению оси трубки и перпендикулярно изгибу (случай *zigzag*), гексагоны ориентированы перпендикулярно оси трубки по направлению ее изгиба (случай *кресло*).

Теоретические спектры NEXAFS воспроизводят все основные особенности экспериментального спектра, соответствующие свободным состояниям в зоне проводимости с различной симметрией. Исключение составляет пик  $B$ , соответствующий  $1s \rightarrow \sigma^*$  экситонному переходу. Интенсивность пика недооценена по сравнению с экспериментальным спектром, что связано с недостаточным размером кластера учитываемого в расчетах [29].

Поляризационная зависимость свободных  $2p_z$ -состояний ( $\pi$ -резонанс) явно наблюдается на спектрах для обоих случаев хиральности. Причем характер зависимости остается практически неизменным при сравнении двух видов хиральности. Значительные различия между поляризованными спектрами для двух случаев хиральности появляются в области  $\sigma^*$ -состояний. В случае хиральности *zigzag* наблюдается более выраженная поляризационная зависимость спектров поглощения, чем в случае *кресло*. Это свидетельствует об отличиях в симметрии свободных электронных состояний в зоне проводимости для этого типа хиральности.

На рис. 2 представлены поляризованные спектры поглощения NEXAFS за  $K$ -краем углерода одностенных углеродных нанотрубок функционализированных фтором и водородом. Ранее в результате геометрической оптимизации на основе теории функционала электронной плотности были получены несколько возможных моделей гидрирования [14] и фторирования [30] ОУНТ. Для всех возможных моделей были проведены теоретические расчеты спектров рентгеновского поглощения за  $K$ -краем углерода. Лучшее согласие с экспериментом в случае водорода было получено для модели, в которой атомы водорода присоединялись с внешней стороны стенки трубки к атомам углерода в вершинах соседних гексагонов (см. вставку, рис. 1, *а*). Для случая фтора лучшее согласие эксперимента и теории было получено, когда атомы фтора присоединялись как с внешней, так и с внутренней стороны трубки (см. вставку, рис. 1, *б*). Таким образом, гидрирование и фторирование ОУНТ преимущественно происходит путем присоединения атомов H и F к атомам C на боковой поверхности ОУНТ с образованием химических связей C—H и C—F, обусловленных ковалентным смешиванием  $H1s-C2p_z$  и  $F2p-C2p_z$  валентных электронных состояний соответственно [31]. Мы предположили, что прояснить природу возникающих в результате функционализации связей возможно с помощью расчета поляризованных рентгеновских спектров поглощения.

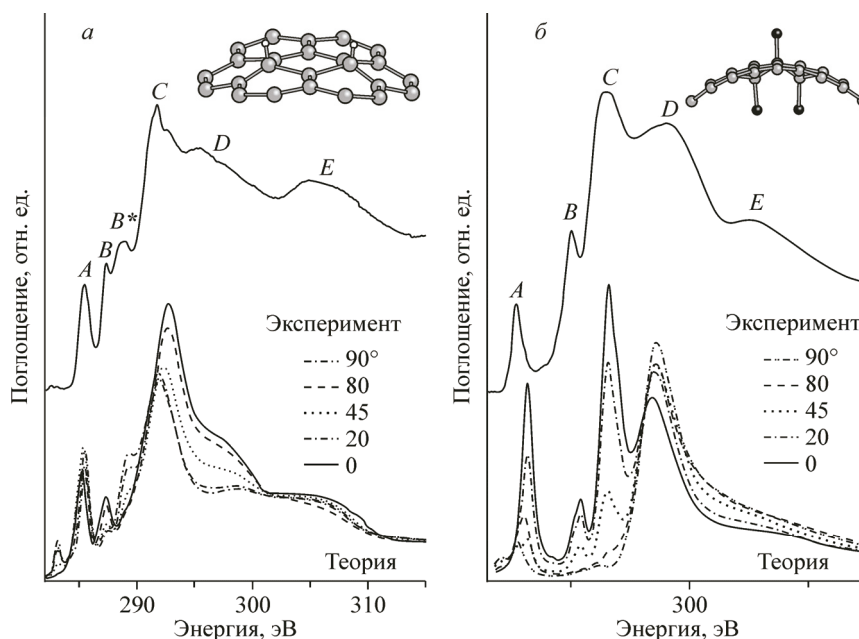


Рис. 2. Теоретические поляризованные спектры NEXAFS: гидрированных (а) и фторированных (б) ОУНТ в сопоставлении с экспериментальными спектрами

В спектре поглощения гидрированной трубки в сравнении с чистой трубкой наряду с пиком  $\pi$ -резонанса (пик *A*), связываемого со свободными  $\pi^*$ -состояниями, появляются хорошо разрешенные энергетически дополнительные особенности *B* (287,3 эВ) и *B\** (288,8 эВ) (см. рис. 2, а). Два новых пика *B* и *B\** в спектре *C*1s ОУНТ могут быть обусловлены двумя различными способами присоединения атомов водорода к поверхности стенки ОУНТ. В пользу этого утверждения могут говорить и различия в температуре гидрирования [16] и дегидрирования ОУНТ [32, 33].

В работе [34] дополнительный пик при энергии 288,7 эВ приписывается авторами к  $1s \rightarrow \sigma^*$  переходам с образованием  $sp^3$ -C—H связей. Два дополнительных пика при энергиях 288,1 и 289,1 эВ наблюдались в спектрах ОУНТ, полученных в результате лазерного испарения с последующей очисткой  $HNO_3/H_2SO_4$  и  $H_2O_2/H_2SO_4$  и интерпретировались как  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -резонансы соответственно [35, 36]. Теоретические поляризованные спектры поглощения гидрированных ОУНТ (см. рис. 2) показывают сильную поляризационную зависимость пиков *B* и *B\**. При изменении угла падения СИ от 0 до 90° наблюдается деградация пика *B* наряду с одновременным ростом пика *B\**, что говорит о наличии различий в симметрии конечных  $2p$ -состояний. Если пик *B* соответствует новым свободным состояниям с  $\pi^*$ -симметрией, то пик *B\** — свободным состояниям с  $\sigma^*$ -симметрией, вызванным образованием химических связей C—H. Энергетическое положение пика *B\** согласуется с полученными ранее значениями для связи  $\sigma^*(C—H)$  [34]. Еще более значительные изменения наблюдаются в спектрах ОУНТ функционализированных фтором по сравнению со спектром чистой трубки (см. рис. 2, б). В работах [13, 37] было показано, что дополнительная особенность в области энергий 286,5 и 291 эВ соответствует химически функционализированным атомам углерода и дефектным состояниям. В случае фторированных ОУНТ поляризационная зависимость спектров поглощения носит еще более ярко выраженный характер, свидетельствуя об анизотропии  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -состояний. В частности, пики *B* и *C* показывают наличие значительной части свободных состояний с  $\pi^*$ -симметрией. Различия в форме основных особенностей теоретических и экспериментальных спектров, в частности более узкие пики *C* и *D*, вызваны исключением из расчета факторов, влияющих на уширение теоретических спектров, так как это привело бы к "замазыванию" тонких деталей спектра, обсуждение которых и является одной из основных целей данной работы.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований была показана поляризационная зависимость теоретических спектров поглощения NEXAFS за *K*-краем углерода для ОУНТ с хиральностью *zigzag* и *кресло*, и, следовательно, чувствительность к анизотропии  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -свободных электронных состояний. Анизотропия свободных  $2p_z$ -состояний ( $\pi$ -резонанс) имеет практически одинаковый характер зависимости для обоих случаев хиральности, в то время как для  $\sigma^*$ -состояний наблюдаются значительные различия, особенно в случае ОУНТ с хиральностью *zigzag*.

На основе сопоставления экспериментальных и теоретических спектров NEXAFS за *K*-краем углерода гидрированных и фторированных ОУНТ диаметра (~1,5 нм) было показано, что в трубках данного диаметра присоединение атомов водорода происходит в основном к внешней стороне стенки трубки, в то время как атомов фтора — как к внешней, так и внутренней стороне стенки трубки.

При определении симметрии новых свободных состояний, возникающих в результате функционализации ОУНТ, поляризованные теоретические спектры NEXAFS могут носить диагностический характер, особенно в случае исследования ОУНТ без выделенной ориентации трубок. В случае гидрированных ОУНТ в результате присоединения атомов водорода к стенке трубки образуются новые свободные состояния в зоне проводимости с различной симметрией молекулярных орбиталей. Дополнительные состояния, образованные в зоне проводимости фторированных ОУНТ, имеют выраженный характер  $\pi^*$ -симметрии.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания № 11.2432.2014/К и двусторонней программы "Российско-Германская лаборатория Bessy II".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. // Top. Appl. Phys. – 2001. – **80**. – P. 391.
2. Burghard M. // Surf. Sci. Rep. – 2005. – **58**. – P. 1 – 109.
3. Запороцкая И.В., Лебедев Н.Г., Чернозатонский Л.А. // Физика твердого тела. – 2004. – **46**, № 6. – С. 1137.
4. Khabashesku V.N., Billups W.E., Margrave J.L. // Acc. Chem. Res. – 2002. – **35**. – P. 1087.
5. Федоров А.С. <http://test.kirensky.ru/master/articles/monogr/Book/index.htm>
6. Хабаешеску В.Н. // Успехи химии. – 2011. – **80**, № 8. – С. 739.
7. Dumitrica T., Landis C.M., Yakobson B.I. // Chem. Phys. Lett. – 2002. – **60**. – P. 182.
8. Глухова О.Е., Дружинин А.А., Жбанов А.И. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 3. – С. 514.
9. Бржезинская М.М., Байтингер Е.М., Беленков Е.А. // Физика твердого тела. – 2013. – **55**, № 4. – С. 779.
10. Papagno M., Rodriguez A., Fraile Girit P. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2009. – **475**. – P. 269.
11. Tran N.H., Wilson M.A., Milev A.S. // Advances Coll., Interface Sci. – 2009. – **145**. – P. 23.
12. Najafi E., Cruz D.H., Obst M. // Small. – 2008 – **4**, N 12. – P. 2279.
13. Крестинин А.В., Харитонов А.П., Шульга Ю.М. и др. // Российские нанотехнологии. – 2009. – **4**, № 1-2. – С. 115.
14. Brzhezinskaya M., Yalovega G., Klyushin A., Bogoslavskaya E., Krestinin A., Bashkin I. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2013 – **430**. – P. 012025.
15. Meletov K.P., Maksimov A.A., Tartakovskii I.I. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2007. – **433**. – P. 335.
16. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. – 1992. – **46**. – P. 1804.
17. Елецкий Ф.В. // Успехи физ. наук. – 1997. – **167**, № 9. – С. 945.
18. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – М.: Бином, 2006.
19. Кон В. // Успехи физ. наук. – 2002. – **178**, № 3. – С. 336.
20. te Velde G., Baerends E.J. // Phys. Rev. B. – 1991. – **44**. – P. 7888.
21. Joly Y. // J. Synchrotron Rad. – 2003. – **10**. – P. 58.
22. Jorissen K., Rehr J.J., Verbeeck J. // Phys. Rev. B. – 2010. – **81**. – P. 155108.
23. Kas J.J., Prange M.P., Sorini A.P. et al. // Comptes Rendus Physique. – 2009. – **10**. – P. 548.
24. Zhongrui Li, Zhang Liang, Resasco Daniel E. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – **90**. – P. 103115.
25. Rueff J.P., Joly Y., Bartolomé F. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – **14**, N 45. – P. 1163.
26. Hemraj-Benny T., Banerjee S., Sambasivan S. // Small. – 2006. – **2**. – 26.
27. Rosenberg P.J., Love V., Rehn J.J. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**. – P. 4034.

28. *Dongsheng Genga, Songlan Yanga, Yong Zhanga et al.* // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – **257**. – P. 193.
29. Яловега Г.Э. Локальная атомная и электронная структура ряда соединений без дальнего порядка по данным синхротронного излучения рентгеновского диапазона. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2011.
30. *Brzhezinskaya M.M., Yalovega G.E., Shmatko V.A.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2009. – **190**. – P. 012135(4).
31. *Brzhezinskaya M.M., Muradyan V.E., Vinogradov N.A.* // *Phys. Rev. B.* – 2009. – **79**. – P. 155439(4).
32. *Brzhezinskaya M., Yalovega G., Shmatko V., Klyushin A., Bogoslavskaya E., Krestinin A., Bashkin I.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2013. – **430**. – P. 012025(4).
33. *Nikitin A., Ogasawara H., Mann D., Denecke R., Zhang Z., Dai H., Cho K., Nilsson A.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – **95**. – P. 225507-1.
34. *Tang Y.H., Zhang P., Kim P.S., Sham T.K., Hu Y.F., Sun X.H. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – **79**. – P. 3773.
35. *Kuznetsova A., Popova I., Yates Jr. J.T., Bronikowski M.J., Huffman C.B., Liu J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – **123**. – P. 10699.
36. *Kuznetsova A., Yates Jr. J.T., Liu J., Smalley R.E.* // *J. Chem. Phys.* – 2000. – **112**. – P. 9590.
37. *Lavskaya Yu.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Yudanov N.F., Vyalikh D.V., Fonseca A.* // *Carbon.* – 2009. – **47**. – P. 1629.