

УДК 546.26-162:546.16:546.162

СЛОИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПЕРФОРИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВ

© 2011 Н.Ф. Юданов¹, А.В. Окотруб^{1,2*}, Л.Г. Булушева^{1,2}, И.П. Асанов^{1,2}, Ю.В. Шубин¹,
Л.И. Юданова¹, Н.И. Алферова¹, В.В. Соколов¹, Н.Н. Гаврилов¹, В.А. Тур¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 11 февраля 2011 г.

Разработан метод получения не известной ранее слоистой структуры, состоящей из стопок перфорированных графеновых листов. Метод заключается в термическом разложении окиси графита в среде концентрированных H_2SO_4 и H_3PO_4 . Для подтверждения наличия отверстий в графеновых слоях использован широкий спектр химических и физико-химических исследований. На основе новой матрицы путем ее термической и химической обработки получены слоистые соединения: оксид, фторид и фтороксид двух типов. Полученные соединения исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), инфракрасной спектроскопии поглощения (ИК), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), термогравиметрии (ТГ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Ключевые слова: графит, слоистые соединения, перфторированый графен, фторид углерода.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые структуры представляют большой интерес как в плане их физических свойств, так и в качестве матрицы для получения разнообразных химических соединений. Так, на основе структуры графита синтезировано значительное число разнообразных соединений. Синтезу этих соединений посвящено множество работ. Их можно разделить на два основных направления: 1) синтез интеркалированных соединений графита и 2) модифицирование графита путем ковалентного присоединения атомов фтора, кислорода и хлора к углеродным сеткам. Модифицированный графит, в свою очередь, может использоваться для получения интеркалаторов. В наиболее концентрированном виде информация о графите и его соединениях изложена в монографии [1]. Оба направления имеют общее — сохранение цельности графитовых углеродных сеток (графенов).

В настоящей работе предлагается метод получения новой слоистой углеродной структуры путем создания в углеродных сетках графита большого числа дефектов в виде отверстий при сохранении характера упаковки сеток. Наличие отверстий приводит к значительному увеличению количества углеродных атомов, связанных только с двумя соседями и имеющих в силу этого химические свойства, отличные от sp^2 -гибридизованных атомов. Свойства такой структуры существенно отличаются от графита как по физическим параметрам (плотность, электропроводность), так и по реакционной способности. Кроме возникающей возможности получения на основе новой структуры разнообразных слоистых соединений с новыми свойствами, такая структура может представлять интерес в качестве источника перфорированных графеновых листов. В настоящее время наблюдается всплеск интереса к изолированным слоям графита —

* E-mail: spectrum@niic.nsc.ru

графенам, особенно к графенам, содержащим различные дефекты, в частности, исследуются свойства перфорированных графенов [2, 3]. Интерес к этим объектам связан с возможностью целенаправленно изменять их свойства путем присоединения к размещенным по периметру отверстий углеродным атомам функциональных групп. Это расширяет возможности применения графенов в самых различных областях. Химические соединения, реализованные на основе новой структуры, могут стать источником получения функционализированных монослоев перфорированных графенов.

В качестве метода решения поставленной задачи использовано разложение окиси графита в "мягких условиях". Как известно, нагревание окиси графита до температуры ~200 °C приводит к ее энергичному разложению со вспышкой и образованием мелкодисперсного углерода, одновременно часть углеродных атомов удаляется в виде CO и CO₂ [1]. Удаление части атомов из графитовых сеток неизбежно должно приводить к появлению в них отверстий, однако энергичное выделение газообразных продуктов приводит к разрыву слоев. Для сохранения целостности слоев необходимо обеспечить свободный выход газов из межслоевых пространств. Это возможно только если процесс разложения будет протекать достаточно медленно. В таких условиях молекулы газов будут успевать покинуть межслоевые пространства за счет диффузии. Так как процесс разложения окиси графита является экзотермическим, для замедления его скорости необходимо непрерывно и эффективно отводить выделяющуюся тепловую энергию. В данной работе в качестве теплоотвода были использованы молекулы H₂SO₄ или H₃PO₄, которые легко ввести в межслоевые пространства окиси графита ввиду ее способности давать интеркалированные соединения с концентрированными кислотами. Кроме участия в роли теплоотвода, молекулы кислот приводят к увеличению межслоевого расстояния в окиси графита, что также благоприятствует спокойному протеканию процесса, облегчая выход газообразных продуктов из межслоевых пространств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением по решетке 1,4 Å. Рентгеноэлектронные спектры (РЭС) получены на спектрометре PHOIBOS 150 фирмы Specs. Спектры возбуждались монохроматизированным излучением AlK_α и измерялись при энергии пропускания анализатора электронов 20 эВ. ИК спектры получены на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000, образцы для съемки готовили прессованием таблеток с KBr. Термические свойства изучали на С дериватографе (МОМ, Венгрия). Нагревание проводили в потоке He марки ОСЧ со скоростью 2 град./мин. Рентгеновскую дифракцию изучали на дифрактометре Дрон 3М. Спектры комбинационного рассеяния света получены на спектрометре Triplemate (модель SPEX) с многоканальным детектором при возбуждении фотонами с длиной волны λ = 488 нм.

В данной работе использовали образцы окиси графита, полученные окислением графита раствором CrO₃ в безводном HF [4]. ИК спектр представлен на рис. 2, а, дифрактограмма — на рис. 3, а.

Разложение окиси графита проводили следующим образом. Навеску вещества (~1 г) высипали в стеклянный стакан со 100 мл концентрированной H₂SO₄. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 10 мин. Окраска окиси графита изменялась при этом от желтой до зеленой. Далее смесь нагревали до выделения паров H₂SO₄. Продолжительность нагревания от данного момента составляла 10, 20 и 60 мин в трех сериях экспериментов. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры ее выливали в стакан с 500 мл дистиллированной воды. Полученные продукты черного цвета (I) отделяли фильтрованием на стеклянном фильтре и промывали до нейтральной реакции промывных вод. Без высушивания продукты промывали на фильтре небольшим количеством концентрированного раствора NH₃, а затем снова водой для удаления низкомолекулярных продуктов окисления, придающих фильтрату коричневую окраску. Окончательно продукты высушивали на воздухе при комнатной температуре.

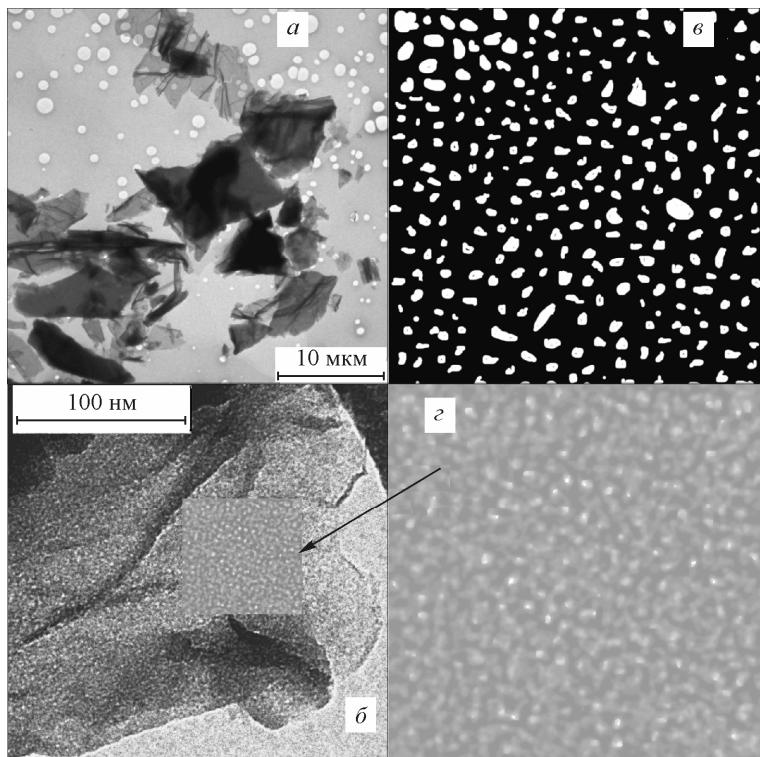


Рис. 1. ПЭМ изображения окиси перфорированного графита (а и б), стадии моделирования ПЭМ изображения с помощью графического редактора (в и г)

ПЭМ изображения I (рис. 1, а и б) показывают, что полученные продукты сохранили пластинчатое строение частиц, а их поверхность выглядит шероховатой. Так как не удалось получить удовлетворительного изображения монослоя, было проведено компьютерное моделирование изображения рис. 1, б: с помощью графического редактора были созданы 6 различных изображений типа приведенного на рис. 1, в с хаотичным расположением белых пятен, имитирующих отверстия в углеродной сетке. После придания этим изображе-

ниям 90 % прозрачности они были наложены друг на друга. Результирующее изображение после подбора подходящих яркости и контрастности приведено на рис. 1, г, а его уменьшенное изображение помещено на рис. 1, б. Наблюдается сходство модельного изображения с экспериментальным.

В РЭС I зафиксированы вклады от атомов углерода и кислорода. Поверхностная концентрация атомов кислорода составляет 17 ат.%. В спектрах C1s можно выделить основной пик асимметричной формы при 284,6 эВ, соответствующий атомам углерода в графитовой матрице, и компоненты меньшей интенсивности при 286,2 и 288,5 эВ соответственно. В спектре O1s имеются две интенсивные компоненты при 531,4 и 533,2 эВ примерно равной интенсивности, соответствующие атомам кислорода от карбоксильной и гидроксильной группировок [5, 6] соответственно, а также слабая линия при 535,9 эВ, соответствующая молекулам воды.

ИК спектры I, полученные в трех сериях экспериментов (время нагревания в кислоте 10, 20 и 60 мин), приведены на рис. 2, в—д соответственно. Прежде всего следует отметить присутствие полос поглощения при 2854 и 2925 cm^{-1} , однозначно свидетельствующих о наличии связей C—H (в *n*-гептане — 2854 и 2924 cm^{-1}). Можно предполагать, что образование связей C—H обусловлено возникновением радикальных центров на углеродных атомах в процессе деструкции окиси графита. Далее происходит присоединение атомов водорода к этим центрам. Кроме указанных полос, можно достаточно уверенно отнести полосу поглощения при 1725 cm^{-1} к связям C=O. Широкая полоса с максимумом при 3450 cm^{-1} относится к валентным колебаниям групп O—H как молекул воды, так и связанных с углеродной решеткой. Полосу поглощения при 1569 cm^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям групп O—H, связанных с углеродом. Обращает на себя внимание уменьшение интенсивности поглощения в диапазоне 900—380 cm^{-1} по мере увеличения продолжительности нагревания окиси графита в H_2SO_4 . Было предположено, что данный эффект связан с частичным травлением I горячей H_2SO_4 , так как она обладает окислительными свойствами. Для проверки предположения реакция разложения окиси графита была проведена в среде концентрированной H_3PO_4 , не обладающей окислительными свойствами. Как видно из ИК спектра полученного продукта (см. рис. 2, б), вместо провала в низкочастотной части спектра наблюдается увеличение интенсивности поглощения. В интервале 900—4000 cm^{-1} наблюдается полное совпадение полос поглощения I и продукта, получен-

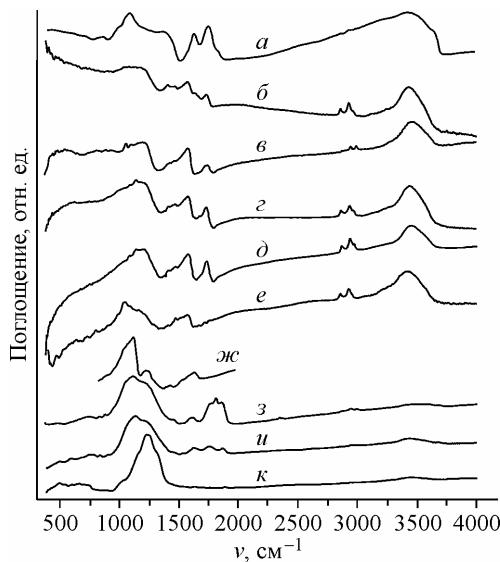


Рис. 2. ИК спектры: исходная окись графита (а), продукт разложения окиси графита в H_3PO_4 (б), продукты разложения окиси графита в H_2SO_4 (продолжительность нагревания в H_2SO_4 10, 20 и 60 мин) (в, г и д), продукт прокаливания окиси перфорированного графита (е), фрагмент спектра C_2F (жс), продукт фторирования окиси перфорированного графита BrF_3 (з), продукт фторирования окиси перфорированного графита BrF_3 (и), продукт фторирования окиси перфорированного графита BrF_3 (у), продукт фторирования окиси перфорированного графита F_2 (к)

ного в среде H_3PO_4 , что говорит об их одинаковой природе. Данный эксперимент свидетельствует в пользу высказанного предположения. Кроме того, после промывки полученного продукта раствором NH_3 не наблюдается окрашивания фильтрата, как отмечено при описании синтеза I. Это может наблюдаться в том случае, если окрашенные низкомолекулярные вещества образуются при частичном окислении I горячей H_2SO_4 . Природа низкочастотного провала в ИК спектрах I остается неясной, тем более, что в ИК спектрах фторпроизводных I, как будет показано далее, подобного провала нет.

Дифрактограммы I, резко отличающиеся от дифрактограммы окиси графита (см. рис. 3, а), приведены на рис. 3, б—г. Наблюдаются широкие нецелочисленные максимумы типа $00l$, что может свидетельствовать о нарушениях в параллельной упаковке углеродных слоев, вызванных наличием выступающих над углеродной сеткой кислородсодержащих групп. Положения наиболее интенсивных максимумов на дифрактограммах б—г отвечают значениям d/n 3,6, 3,7 и 3,6 Å соответственно. Отражения 100 для всех образцов сильно уширены и имеют крайне малую интенсивность. Причиной этого, как можно полагать, являются достаточно совершенная текстура образцов и малый размер ОКР углеродной сетки. Последнее не противоречит предположению о перфорации графеновых слоев. Следует отметить, что однозначной зависимости характера дифрактограмм от времени нагревания образцов в H_2SO_4 не установлено, в то время как в ИК спектрах такая зависимость четко прослеживается. Незначительные различия дифрактограмм, как можно было предположить, вызваны гидрофильностью кислородсодержащих групп, связанных с углеродной сеткой, и проникновением молекул воды из воздуха, влажность которого в процессе съемки не контролировали. Для установления влияния молекул H_2O , проникших в межслоевые пространства I, была проведена съемка влажного образца I после выдерживания его в воде в течение 3 суток. Дифрактограмма приведена на рис. 3, д. Наблюдается резкое отличие этой дифрактограммы (положения сильно уширенных максимумов соответст-

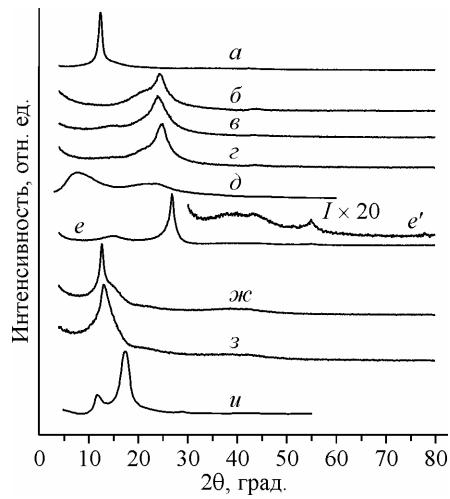


Рис. 3. Дифрактограммы: исходная окись графита (а), продукт разложения окиси графита в H_2SO_4 (продолжительность нагревания в H_2SO_4 10, 20 и 60 мин) (б, в и г), влажная окись перфорированного графита (д), прокаленная окись перфорированного графита (е и е'), продукт фторирования окиси перфорированного графита BrF_3 (жс), продукт фторирования окиси перфорированного графита BrF_3 (з), продукт фторирования прокаленной окиси перфорированного графита BrF_3 (и), продукт фторирования графита (и)

вуют значениям d/n 11,0, 4,11 и 3,8 Å) от дифрактограмм воздушно-сухих образцов I. Полученный результат не противоречит сделанному предположению и, кроме того, говорит о способности I поглощать H₂O, что приводит к еще более сильным искажениям углеродных слоев, чем в I.

КР спектры I, снятые в диапазоне 1000—2300 см⁻¹, содержат два максимума при 1360 и 1596 см⁻¹, соответствующих модам D и G графитовой сетки. Расчет, произведенный по формуле $L_a = (2,4 \cdot 10^{-10}) \cdot \lambda_{\text{laser}}^4 \cdot (D/G)^{-1}$ [7, 8], где L_a — протяженность бездефектной области графитовой решетки (нм); λ — длина волны лазерного излучения (нм); D и G — площади соответствующих максимумов, дает значение 8,5 нм для всех трех образцов I. То есть среднее расстояние между отверстиями в углеродной сетке в пределах точности определения данным методом не зависит от времени нагревания I в H₂SO₄.

На кривой ДТА, полученной при разложении I в потоке He при скорости нагревания 2 град./мин, наблюдаются три эндоэффекта с положением максимумов при 123, 280 и 458 °C. Следует отметить, что исходная окись графита разлагается с экзоэффектом. Кривая потери массы (ТГ) не имеет выраженных максимумов, но при 620 °C происходит перелом, после которого наблюдается линейная зависимость потери массы от температуры вплоть до максимальной температуры съемки 900 °C. Суммарная потеря массы для образца I, нагреваемого в H₂SO₄ 20 мин, составляет 21,3 мас.%. Обращает на себя внимание тот факт, что кривая ТГ при 900 °C еще не выходит на плато. Для объяснения данного факта требуются дополнительные исследования.

ИК спектр образца I, нагретого до 700 °C и затем охлажденного до комнатной температуры в токе N₂, приведен на рис. 2, e. Отмечается практически полное отсутствие полосы поглощения при 1725 см⁻¹, характерной для колебаний связи C=O, что свидетельствует об отщеплении при термообработке как карбонильных, так и карбоксильных групп. В то же время полосы поглощения, соответствующие связям C—H, сохраняются. Причиной этого может быть как сохранение связей C—H в процессе термообработки, так и присоединение молекул H₂O к активным центрам углеродной сетки с образованием связей C—H и C—OH при хранении образца на воздухе. Последнее предположение представляется более вероятным, так как по данным РЭС в этом соединении содержится 6 ат.% кислорода, тем более что сохранение связей C—O при 700 °C вызывает сомнение.

Для измерения электропроводности из очищенного природного графита и I в одинаковых условиях были спрессованы таблетки плотностью 2,11 и 1,67 г/см³ соответственно. Определенные для них значения ρ составляют 109 и 66 1/Ом·м. Следовательно, электропроводность I менее чем в 2 раза уступает электропроводности графита, в то время как окись графита является диэлектриком.

Совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что соединение I является производным от структуры, состоящей из стопок перфорированных графенов. Поскольку для такого соединения нет устоявшегося номенклатурного названия, предлагаем для удобства называть его "окисью перфорированного графита" (ОПГ). Такое название подчеркивает его родство с графитом, а наличие нескольких типов присоединения кислородных атомов к атомам углеродной решетки не противоречит употреблению термина "окись", учитывая, что в "окиси графита" также присутствуют различные типы связей кислород—углерод. Следует добавить, что попытка "доокислить" ОПГ раствором KMnO₄ в концентрированной H₂SO₄ приводит к практически полному растворению продукта с образованием красно-коричневого раствора. Графит реагирует в подобных условиях с образованием окиси графита.

Для лучшего понимания свойств ОПГ и продукта его прокаливания в атмосфере N₂ была проведена их обработка фторирующими реагентами. В качестве реагентов были использованы BrF₃ и F₂. Фторирование BrF₃ проводили следующим образом. Навеску ОПГ или продукта его прокаливания (~0,5 г) в перфорированном фторопластовом боксе помещали на 1 сутки в насыщенные пары Br₂. Далее бокс перемещали во фторопластовый реактор над раствором BrF₃ и Br₂ в весовом соотношении 1/1. После выдерживания в реакторе в течение 5—30 суток бокс извлекали и выдерживали в токе сухого N₂ до постоянной массы полученного продукта. При

фторировании ОПГ F_2 навеску ОПГ в никелевой лодочке помещали в никелевый трубчатый реактор с нагревателем. После нагревания реактора до 200—220 °C в него пропускали ток F_2 из электролизера (электролит — $KF \cdot 2HF$, температура электролита 100 °C) без очистки газа от HF.

Фторпроизводное ОПГ (II), полученное фторированием BrF_3 , представляет собой прозрачные светло-желтые пластиинки, похожие на окись графита и также имеющие свойства диэлектрика. На рис. 2, *ж* приведен фрагмент ИК спектра интеркалата, полученного путем фторирования графита в парах над растворами BrF_3 в Br_2 , содержащий только полосы поглощения матрицы C_2F_x . Сравнение этого фрагмента с ИК спектром II показывает их существенное различие. Если в ИК спектре C_2F_x присутствует хорошо разрешенный дублет с положениями максимумов 1114 и 1225 см^{-1} , то в спектре II дублет не разрешается, причиной чего может быть как увеличение интенсивности полосы 1225 см^{-1} , так и появление новой полосы в промежутке между полосами дублета. Кроме того, в спектре II присутствует широкая полоса 1680—1928 см^{-1} , которой нет в спектре C_2F_x . В данный момент отнесение этой полосы к каким-либо связям вызывает затруднение, можно лишь предположить, что она обусловлена присутствием кислорода в составе фторпроизводного. По данным РЭС в составе II содержится 13 ат.% кислорода. Дифрактограмма II (см. рис. 3, *ж*) также резко отличается от продукта фторирования графита в тех же условиях (см. рис. 3, *и*). На основании сказанного можно сделать вывод, что II является фтороксидом перфорированного графита.

Фторпроизводное продукта прокаливания ОПГ (III), также полученного фторированием BrF_3 , имеет вид прозрачных желто-коричневых пластиинок. Такая окраска может быть связана с недоступностью небольших областей углеродной сетки для молекул BrF_3 , причиной чего может быть образование некоторого числа межслоевых связей C—C в процессе термолиза ОПГ. Такое связывание слоев должно также приводить к затруднению их взаимного проскальзывания при сдвиговом усилии. Данное предположение согласуется с тем фактом, что прокаленный ОПГ, в отличие от графита и ОПГ, плохо прессуется в таблетки. В ИК спектре III (см. рис. 2, *и*) поглощение в диапазоне 800—1500 см^{-1} аналогично поглощению в спектре II. Различие проявляется в том, что в спектре III нет широкой полосы 1680—1928 см^{-1} , обусловленной, как было предположено при обсуждении спектра II, присутствием связей углеродной решетки с атомами кислорода. По данным РЭС, концентрация атомов кислорода на поверхности образца уменьшилась до менее 5 ат.%, что согласуется с данными ИК. Дифрактограммы III и II сходны, но положения максимумов (2θ , град.) несколько отличаются: 12,7 ($d/n = 6,97 \text{ \AA}$) и 13,1 ($d/n = 6,75 \text{ \AA}$) соответственно.

Продукт фторирования ОПГ F_2 (IV) имеет вид прозрачных бесцветных пластиинок. На рис. 4, *а* и *б* приведены фотографии окиси графита, использованной для получения ОПГ и IV соответственно. В ИК спектре IV присутствует полоса поглощения с максимумом при 1224 см^{-1} .

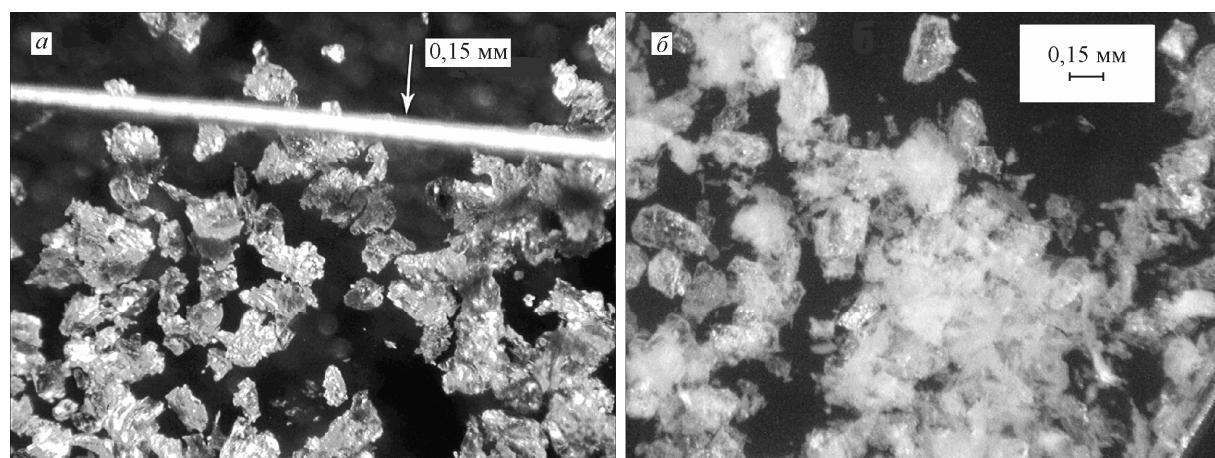


Рис. 4. Фотографии исходной окиси графита (*а*) и продукта фторирования окиси перфорированного графита F_2 (*б*)

Наличие этой полосы обусловлено связями C—F и характерно для продуктов высокотемпературного фторирования углеродных материалов и графита [9]. На контуре наблюдаемой полосы присутствуют два "плеча" как со стороны меньших значений ν , относительно положения максимума, так и больших значений. Это свидетельствует о наличии в IV трех различных типов связи C—F. Действительно, по данным РЭС спектр C1s имеет три основные компоненты, связанные с группировками CF, C—F₂ и C—F₃. Определенный из соотношения компонент C1s состав IV соответствует формуле CF_{1,32}, что практически точно совпадает с составом наиболее богатых фтором фторидов графитоподобных материалов — CF_{1,33} [9]. Необходимо отметить, что фторирование графита F₂ при 600 °C приводит к соединению состава (CF)_{*n*}.

Полученные результаты позволяют утверждать, что ОПГ, равно как и соединения, полученные из него путем термической и химической обработки, являются производными структуры, сложенной из перфорированных графеновых слоев. Есть основания полагать, что указанная структура может быть использована для синтеза слоистых соединений с самыми разнообразными свойствами.

В заключение для объяснения причины "провала" в низкочастотной области ИК спектров поглощения ОПГ можно высказать следующее предположение. Проведенные в последнее время исследования свойств металлических пленок с изготовленными в них (методом сфокусированного ионного пучка) решетками наноотверстий выявили несколько интересных физических эффектов. В частности, показано, что при облучении перфорированных металлических пленок электромагнитными волнами в диапазоне длин волн 200—2000 нм при некоторых значениях λ наблюдается резкое увеличение пропускания падающего излучения [10]. Авторы объясняют данный эффект взаимодействием поверхностных плазмонов, возбуждаемых падающим электромагнитным излучением, с металлической перфорированной пленкой. Так как в случае ОПГ мы имеем дело с перфорированными электропроводящими пленками (перфорированными графенами), можно предположить, что наблюдаемый нами "провал" связан с аналогичным механизмом. Возможно, что наличие полярных связей C=O у размещенных по периметру отверстий углеродных атомов играет существенную роль в данном механизме.

ВЫВОДЫ

Термическое разложение окиси графита в среде концентрированных H₂SO₄ и H₃PO₄ приводит к образованию кислород- и водородсодержащего производного новой углеродной структуры. Данная структура состоит из параллельно уложенных перфорированных графеновых слоев. Среднее расстояние между краями отверстий вдоль углеродных плоскостей составляет 8,5 нм. На основе новой углеродной структуры получены слоистые соединения со свойствами, резко отличающимися от свойств близких по составу слоистых соединений графита. Результаты работы демонстрируют возможность получения нового класса слоистых соединений на основе структуры из перфорированных графеновых слоев.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, грант 2.1.2./9444.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. — М.: Мир, 1965.
2. Jiang De-en, Cooper V.R., Dai Sh. // Nano Lett. — 2009. — **9**, N 12. — P. 4019 – 4024.
3. Blankenburg S., Bieri M., Fasel R. et al. // Small. — 2010. — **6**, N 20. — P. 2266 – 2271.
4. Юданов Н.Ф., Назаров А.С., Лисица В.В. // Журн. неорган. химии. — 1976. — **21**. — С. 2273 – 2276.
5. Zielke U., Hüttinger K.J., Hoffman W.P. // Carbon. — 1996. — **34**. — P. 993 – 998.
6. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G. et al. // Carbon. — 2009. — **47**. — P. 145 – 152.
7. Dresselhaus M.S., Jorio A., Sousa Filho A.G., Saito R. // Phil. Trans. R. Soc. A. — 2010. — **368**. — P. 5355 – 5377.
8. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2007. — **9**. — P. 1276 – 1291.
9. Митъкин В.Н. // Журн. структур. химии. — 2003. — **44**, № 1. — С. 99 – 138.
10. Ebbesen T.W., Lezec H.J., Ghaemi H.F. et al. // Nature. — 1998. — N 391. — P. 667 – 669.