

Фуллерены как зародыши сажевых частиц

© В.И. Березкин

Научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук,
197110 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: VIB@VF4493.spb.edu

(Поступила в Редакцию 3 июня 1999 г.
В окончательной редакции 28 июня 1999 г.)

На основе анализа существующих моделей строения и процессов возникновения сажевых частиц, а также экспериментальных данных по кластерообразованию предлагается новая модель формирования сажевых частиц. Сделан вывод, что однослойные фуллерены, являясь минимально возможными замкнутыми сажевыми частицами, выполняют роль зародышей сажевых частиц большего размера. Последние вырастают путем осаждения углеродных слоев на поверхность фуллеренов с дефектами. Дефекты выступают в роли затравок для возникновения фронта роста слоев. Бездефектные фуллерены в процессе сажеобразования не участвуют из-за термодинамической стабильности вследствие совершенства структуры. Первичные сажевые частицы — глобулы — представляют собой многослойные образования с полостью в центре, размер и конфигурация которой соответствует размеру и конфигурации исходного фуллерена-зародыша. Слои в виде концентрических сфероидов, вложенных один в другой, составлены искаженными и дефектными углеродными сетками. Области когерентного рассеяния рентгеновских лучей являются наиболее плоские участки нескольких внешних слоев сажевых частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 98-03-32684).

Дисперсный твердый углерод в виде сажи обычно является продуктом неполного сгорания углеводородных веществ. При этом свечение пламени, как известно, придают раскаленные сажевые частицы, которые в итоге либо сгорают, либо, покидая высокотемпературную область и охлаждаясь, осаждаются в виде копоти.

Являясь важным технологическим сырьем, сажа производится в промышленных масштабах различными способами [1]. В основном используется метод термического разложения при сжигании с недостатком кислорода жидких и газообразных углеводородов при температурах $\sim 1500^\circ\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением продуктов разложения. Такой сажевый материал состоит из отдельных замкнутых частиц, где первичными являются шаровые глобулы диаметром в десятки и сотни Å , которые способны химически связываться друг с другом и образовывать вторичную структуру, объединяясь в агрегаты типа линейных ветвящихся цепочек, спиралей, гроздей и т. д.

Фуллерены вполне можно рассматривать в качестве одной из разновидностей сажевых частиц [2]. Для их синтеза, как известно, обычно используют испарение графита в электрической дуге или под действием мощного лазерного импульса при очень резком охлаждении углеродного пара. Как результат спонтанной конденсации производных термического разложения углеводородов, фуллерены присутствуют в любом коптящем пламени. Считается [3], что для получения заметных их количеств можно использовать пламя обычной парафиновой или стеариновой свечи.

Знание механизмов сажеобразования и структуры сажевых частиц имеет важное значение. Природа сажи остается предметом интенсивных исследований как в рамках физики и химии различных форм твердого

углерода, так и для объяснения ряда фундаментальных явлений, имеющих место в конденсированных средах с различным масштабом структурного упорядочения.

Несмотря на имеющийся к настоящему времени ряд гипотез и предположений, общепринятой концепции сажеобразования и структуры сажевых частиц пока не существует.

Цель настоящей работы — построение новой модели процессов зарождения и роста сажевых глобул.

1. Существующие модели строения сажевых частиц

Различные сажи дают типичное для аморфных и поликристаллических веществ непрерывное по углу рассеяния рентгеновских лучей с немногочисленными диффузными максимумами, соответствующими положению дифракционных линий решетки графита, причем рефлексы типа (hkl) отсутствуют.

Сажевые глобулы, как считается, состоят из графитоподобных микрокристаллитов с характерными размерами по толщине $L_c = 12\text{--}17 \text{ Å}$ и протяженности $L_a = 15\text{--}30 \text{ Å}$ [4]. Микрокристаллиты как области когерентного рассеяния рентгеновских лучей представляют собой пачки параллельно уложенных гексагональных сеток, произвольно ориентированных относительно общей нормали. Межплоскостные расстояния ($\sim 3.4 \text{ Å}$) соответствуют d_{002} решетки графита, т. е. микрокристаллиты образованы 3–5 параллельно ориентированными слоями. Сажевый углерод не является членом графитового ряда, т. е. не описывается турбостратной моделью, и его нельзя представить в качестве плохо закристаллизованного или ультрадисперсного графита.

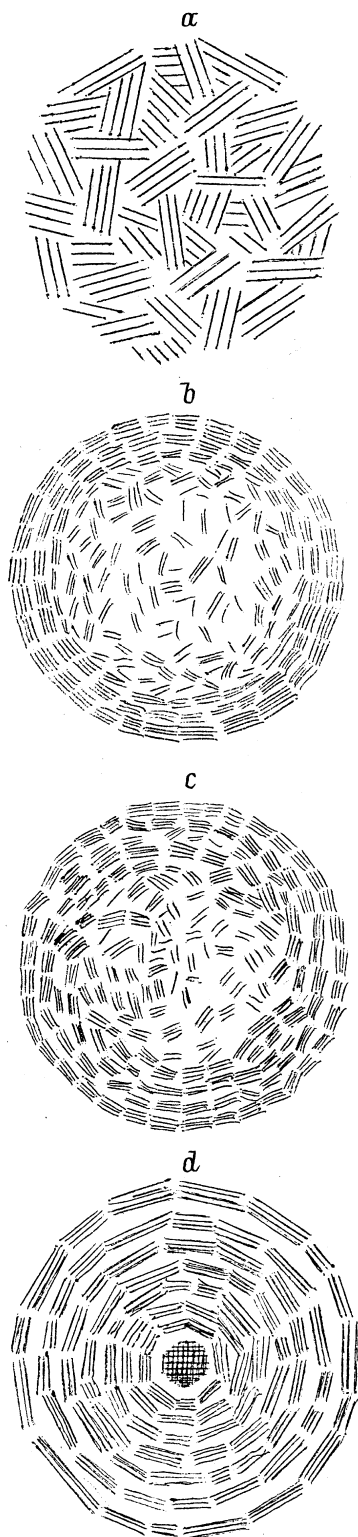


Рис. 1. Некоторые модели строения сажевых глобул [5]: *a* — сажевая частица как набор хаотически расположенных микрокристаллитов; *b* — сажевая частица с уплотненной оболочкой, состоящей из ориентированных по поверхности микрокристаллитов и менее плотной сердцевины; *c* — оболочечные микрокристаллиты закручены в спираль; *d* — микрокристаллиты образуют сферические слои, расположенные концентрически вокруг центрального ядра, зародыша сажевой глобулы.

Различные модели строения сажевых частиц представлены на рис. 1 [5]. Одна из наиболее ранних моделей, рис. 1, *a*, представляет сажевую глобулу как набор микрокристаллитов, лишенный какого-либо упорядочения. Модель, соответствующая рис. 1, *b*, предполагает наличие у сажевой частицы оболочки, более организованной, чем внутренние области. Отличие структуры глобулы, изображенной на рис. 1, *c*, от предыдущей состоит в том, что оболочечные микрокристаллиты закручены в спираль. Перечисленные модели не в состоянии объяснить, что заставляет сажевые частицы принимать сферическую форму в отличие от модели, представленной на рис. 1, *d*. Здесь микрокристаллиты располагаются вокруг центрального сферического ядра, строение которого остается неясным.

В одной из последних моделей, предложенной в [6], предполагается, что частицы сажи состоят из икосаэдрических слоев углерода, свернутых в спиралевидную фуллереновую оболочку. Некоторые исследователи поддержали такую точку зрения, считая, что образование фуллеренов и рост сажевых частиц находятся в прямой связи [7]. Однако многие специалисты, занимающиеся сажей, полагают, что эти процессы совершенно независимы друг от друга [8]. В частности, в [9] утверждается, что нет необходимости привлечения пятичленных колец углерода C_5 , ответственных за формирование квазисферических поверхностей, для описания рентгеновских дифракционных картин сажи, и простая традиционная двумерная модель микрокристаллитов частиц в виде больших полиароматических молекул, уложенных в пачки, может объяснить структуру и химические свойства сажи [10]. Кроме того отметим, что весомым аргументом против любой спиральной структуры сажевых частиц служат экспериментальные факты невозможности интеркалирования последних [10] и их газонепроницаемость [11].

2. Современные взгляды на процессы формирования сажевых частиц

Считается, что формирование сажевых частиц происходит в несколько этапов. Химические процессы превращения углеродных веществ в твердый углерод сопровождаются физическими процессами возникновения новой дисперсной фазы. Если иметь в виду углеводороды, то на первом этапе происходит их термическое разложение в результате крекинга и дегидрогенизации. Для ароматических углеводородов продуктами разложения являются скелеты ароматики, потерявшие стабильность при отрыве водородных и других атомов. Эти радикалы трансформируются затем в полиядерные ароматические макромолекулы. При разложении более простых веществ (например, метана, графита) суммарная кинетика процесса лимитируется скоростью образования первого ароматического кольца [12] через циклизацию линейных цепочек атомов углерода [4].

На втором этапе происходит коалесценция полиароматических макромолекул в углеродные кластеры, которые являются зародышами (ядрами) сажевых частиц. Считается, что на этом этапе образуется не более 10% общей массы сажи [12].

Третий этап характеризуется ростом сажевых зародышей при их столкновениях с реакционноспособными промежуточными продуктами разложения углеродных веществ. Если произошло объединение зародышей, то последующее нарастание углеродных слоев на поверхность образовавшихся агрегатов происходит как на единое целое, т.е. сажевые глобулы и агрегаты растут одновременно, что подтверждается фактом одинаковости времени формирования (порядка нескольких ms) тех и других [12]. Поскольку возникновение ядра является ключевым моментом, в целом процесс формирования сажевых частиц и их структура остаются неясными главным образом из-за отсутствия понимания того, что представляет собой сажевый зародыш и что заставляет отдельную частицу принимать сферическую форму.

Одной из наиболее распространенных точек зрения является предположение о том, что зародышами являются жидкие микрокапли ароматических углеводородов, возникающие и растущие в результате процессов конденсации. Микрокапли преобразуются в твердые сажевые частицы в результате дегидрогенизации [13]. Этим объясняется сферическая форма сажевых частиц, а также образование агрегатов путем слияния жидких капель в моменты их затвердевания. Иными словами, формирование сажевых частиц происходит в результате фазовых переходов газ–жидкость–твердое тело.

Такая точка зрения, по нашему мнению, не совсем соответствует действительности хотя бы вследствие такого факта. Сажа, получаемая в результате испарения при $\sim 2500^\circ\text{C}$ спектрально чистого графита в условиях высокого вакуума или атмосферы инертного газа высокой чистоты (т.е. при практически полном отсутствии водорода), по своей структуре не отличается от сажи, получаемой из углеводородов [11]. Кроме того, жидкокапельная модель несовместима с газонепроницаемостью сажевых частиц. В противном случае обратной гидрогенизацией можно было бы превращать сажевый материал в ароматические углеводороды. Подобные превращения пока не наблюдались, а сажевые глобулы сохраняют свою морфологию вплоть до температур сублимации углерода [14].

3. Методы описания процесса сажеобразования

Теория процесса обычно сводится к описанию качественных кинетических моделей, ограниченных возможными взаимодействиями промежуточных продуктов и углерода [13]. Поскольку необходимость этапа зародышеобразования для перехода из газовой фазы в твердую очевидна, нередко используют классическую теорию зародышеобразования, т.е. возникновения центров

кристаллизации или конденсации. Если используется модель жидкого ядра, то используют механизм образования частиц аэрозоля при конденсации пересыщенного пара. Общей чертой существующих методов аналитического описания процесса сажеобразования является их абстрактный характер, так как нет привязки к конкретной структуре сажевого зародыша и самой частицы.

Приведем в качестве примера один из таких методов. Процесс сажеобразования может быть описан с привлечением концепции разветвленного цепного взрыва с квадратичными обрывами цепей, приводящими к быстрому его затуханию. Такому процессу отвечает уравнение Семенова [15]

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n - g_0n^2, \quad (1)$$

где n — концентрация макромолекул-радикалов, n_0 — скорость их самопроизвольного зарождения, f и g — коэффициенты линейного разветвления и обрыва, g_0 — коэффициент квадратичного обрыва цепей. Цепная природа процесса экспериментально подтверждается существованием периода индукции (1–2 ms от начала процесса, когда сажевых частиц еще нет) и концентрационных порогов [16]. Уравнение (1) применимо лишь формально, так как оно относится к активным частицам, т.е. к радикалам, а не к сажевым частицам как конечному продукту процесса. Поэтому в [16] уравнение Семенова было заменено на

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n - g_0nN \quad (2)$$

и дополнено аналогичным уравнением для скорости образования сажевых частиц

$$\frac{dN}{dt} = (a - bN)n. \quad (3)$$

Здесь g_0 является коэффициентом захвата радикалов сажевыми частицами, имеющими концентрацию N , a и b — коэффициенты, причем $1/a$ имеет смысл периода индукции. Зависимость $N = N(t)$ можно получить, решая совместно уравнения (2) и (3). Поскольку неизвестных коэффициентов слишком много, использовалась подгонка под фактические данные. Кроме того, было принято, что минимальная сажевая частица, т.е. сажевый зародыш, имеет размеры $\sim 10 \text{ \AA}$ и содержит ~ 50 атомов углерода. О возможной конфигурации такой частицы никаких предположений не высказывалось. В результате были получены значения соответствующих коэффициентов, а экспериментальные точки удовлетворительно легли на рассчитанные кинетические кривые. Отметим, что автор [16] наблюдал окрашивание бензолных сажевых суспензий в красный цвет, так что он, вероятно, одним из первых располагал растворами фуллеренов C_{60} .

4. Формирование углеродных и других частиц из фуллереновых кластеров

Если вернуться к трем этапам формирования сажевых частиц, то, по нашему мнению, на первом из продуктов разложения углеродных веществ образуются кластеры в

виде радикальных сеток с оборванными связями, т.е. в конфигурации химически нестабильных изогнутых поверхностей, замыкание которых на втором этапе приводит к возникновению кластеров фуллеренов. Однослойные фуллерены являются минимально возможными сажевыми частями и одновременно зародышами более крупных сажевых частиц. Сформировавшись, они приобретают свойства физической поверхности, на которую на третьем этапе идет наращивание слоев углерода. Рост сажевых частиц, объединение их в агрегаты прекращается после охлаждения как самих частиц, так и промежуточных продуктов.

Фуллерены с регулярной укладкой углеродных пентагонов C_5 и гексагонов C_6 в сажеобразовании не участвуют, так как такие кластеры характеризуются повышенной термодинамической стабильностью, что позволяет получать их в макроколичествах. Наиболее стабильным, как известно [17], является C_{60} . Если в фуллереновых кластерах имеются дефекты, то они выступают в качестве затравок для образования фронта роста углеродных слоев. При этом, как показано в [18], рост последующего слоя происходит не обязательно после завершения предыдущего. Связь между первыми двумя слоями осуществляется, вероятно, за счет частичной реализации двойных $C=C$ связей фуллерена-зародыша. В качестве дефектов могут выступать незавершенность оболочек, примыкающие друг к другу пентагоны C_5 , семичленные кольца C_7 , гетероатомы (обычно H, O, N, S и др.), а также дефекты, характерные для графитов: поворот участков слоев вокруг нормали, дефекты упаковки типа вакансий и т.д. Дефектными фуллеренами в силу их нестабильности можно считать кластеры с нечетным количеством атомов углерода.

На рис. 2 представлены модели строения сажевой глобулы (а) и произвольного гроздевидного агрегата (b). Сажевые глобулы имеют центральную полость, размер и конфигурация которой соответствует размеру и конфигурации ядра, т.е. фуллерена-зародыша. Ядро окружено слоями сферических углеродных сеток. Области когерентного рассеяния рентгеновских лучей, с которыми обычно связывают сажевые микрокристаллиты, представляют собой наиболее плоские участки нескольких внешних слоев. Эти области тем меньше, чем меньше сажевые частицы, т.е. чем больше кривизна углеродных слоев.

Сажевой глобуле на рис. 2, а отвечает так называемая луковичная форма углерода, ранее отмечавшаяся на малых шаровых частицах бензинового кокса, которые не графитировались и обладали повышенной стойкостью к окислению [19], что характерно для сажевых глобул. Электронно-микроскопические изображения, позволившие напрямую выявить структуру таких объектов, впервые получены в [20]. В частности, многослойные частицы диаметром 30–70 Å имели центральные дефектные (незавершенные) сфероиды диаметром 8–10 Å, окруженные дефектными концентрическими оболочками [21].

Если фуллерен рассматривать как трехмерный аналог двумерных полиядерных ароматических соединений, то

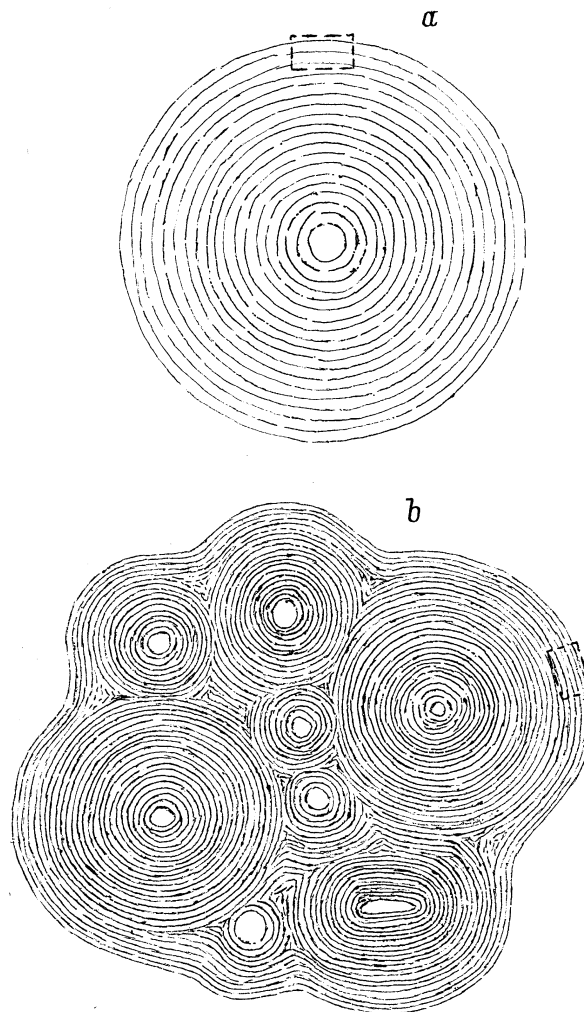


Рис. 2. Предлагаемая модель структуры сажевых частиц: а — отдельная глобула, состоящая из концентрических углеродных слоев, расположенных вокруг центрального ядра — дефектного фуллерена-зародыша; б — пример произвольного сажевого агрегата (масштаб уменьшен вдвое). Пунктирными прямоугольниками обозначены области когерентного рассеяния рентгеновских лучей.

сажевую глобулу можно представить как аналог кристаллического графита, слой которого замкнуты во вложенные друг в друга сфероиды с повышенной дефектностью. Последняя подтверждается высокой концентрацией ($\sim 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [10]) нескомпенсированных спинов в сажевом материале. Дефектность косвенно подтверждается также и тем фактом, что удельный вес сажи $\rho = 1.8\text{--}2.0 \text{ g/cm}^3$ [22], не достигая $\rho = 2.265 \text{ g/cm}^3$ монокристалла графита [23], находится на уровне удельного веса промышленных кристаллических графитов, имеющих сопоставимые концентрации парамагнитных центров [24].

Замкнутые сажевые глобулы со структурой, как на рис. 2, а, образуются также и при термообработке в бескислородной среде полностью аморфизованного дисперсного твердого углерода, состоящего из отдельных

хаотически ориентированных микрокристаллитов в виде чешуек (хлопьев) размером $\sim 10 \text{ \AA}$. При общем нагреве образца [25] глобулы возникают во всем его объеме, причем чем выше температура и время отжига, тем больше образуется глобулярных слоев и тем ближе форма частиц к шаровой. По мере углубления отжига наблюдается разрушение возникающих нанотрубок и трансформация их в сферические частицы. Если отжиг локален, то глобулы образуются только в областях нагрева, как наблюдалось в [26] при воздействии на образец интенсивным электронным пучком микроскопа высокого разрешения. В частности, частицы диаметром $\sim 470 \text{ \AA}$ имели 70 сферических слоев, расстояние между которыми соответствовало d_{002} планарного графита. Диаметры первой сферы частиц такого "сферического графита" находились в пределах 6–10 \AA .

Существование фуллереноподобных кластеров в виде замкнутых сфероидов, составленных из пяти- и шестичленных колец атомов или молекул, не является исключительной особенностью углерода. В [27,28] собран обширный материал (в общей сложности 2370 ссылок) о наиболее важных полученных до 1983 года результатах по изучению кластеров и малых частиц металлов, их окислов и сплавов, газов (при низких температурах), полупроводниковых элементов, химических соединений.

Наиболее интересные данные, на наш взгляд, получены начиная с 60-х годов, когда стал применяться аэрозольный способ быстрого охлаждения расширяющихся сверхзвуковых потоков вещества (откачка высокопроизводительным вакуумным насосом), смешанных с инертными газами (He, Ar, CO₂ и др.) и анализируемых по массе времяпролетной методикой. В упомянутых книгах, понятно, нет данных по углеродным кластерам, однако с открытием фуллеренов в середине 80-х годов этот пробел был восполнен, и с библиографией по углероду можно ознакомиться, например, в [29–32] и многих других обзорных работах.

Что касается неуглеродных веществ, то их масс-спектры выглядят аналогично спектрам углерода, т.е. имеет место картина резких пиков, соответствующих кластерам с количеством атомов (молекул) от нескольких единиц до многих сотен. Например, обычное испарение Pb демонстрируют только димеры Pb₂, но в потоке с He регистрируются кластеры до Pb₄₀₀. Собственный пар In — мономер, но в свободно расширяющейся струе с инертным газом-носителем наблюдаются In_{*n*} с *n* от 2 до 500 и т.д.

Существование стабильных замкнутых полиэдрических частиц, в том числе многослойных, подтверждено множеством экспериментов. Многослойные частицы размером до 500 \AA имеют сферическую форму и характеризуются расстоянием между слоями полиэдрических сфероидов $d \approx 3.4 \text{ \AA}$, как и в сажевых частицах. Наблюдаются агрегаты в виде цепочек сферических частиц. Многослойные глобулы, которые представляют собой плотную упаковку вложенных друг в друга сфер на основе икосаэдров, характерны, в частности, для кластеров Ag и Xe.

В качестве примера химического соединения можно привести кластеры молекул воды. Наиболее интенсивные пики в ее масс-спектрах отвечают кластерам с $n = 21, 26, 28, 30$ с клатратной структурой (которой соответствуют эндоэдрические комплексы фуллеренов). Иными словами, замкнутому кластеру с $n = 21$ отвечает пентагональный додекаэдр, который составлен 20 молекулами воды с атомами кислорода в вершинах, водородные связи которых направлены вдоль ребер многогранника, и одной молекулой, захваченной в центр; $n = 28$ соответствует 26 молекулам на поверхности сфероида и двум молекулам внутри него и т.д. Все кластеры с $n = 21–30$ составлены одинаковым количеством пентагонов, равным 12, и различным числом гексагонов. Например, кластер с $n = 28$ имеет три кольца (H₂O)₆. Теоретическое рассмотрение предсказывает, что идеально упорядоченные структуры кластеров воды не могут беспредельно увеличивать свои размеры. Уже при $N > 80$ построить замкнутые сфериды без большого нарушения углов и длин связей не удастся. Отметим, что данное обстоятельство соответствует ситуации и с углеродными кластерами: количество образующихся стабильных высших фуллеренов ($n > 70$) много меньше количества C₆₀ и даже C₇₀. Синтез гигантских однослойных фуллеренов с $n > 100$, вероятно, энергетически не выгоден. Однако такие кластеры с дефектами структуры вполне могут играть роль зародышей сажевых частиц. Данное предположение подтверждается, в частности, относительно большими размерами ($\sim 30 \text{ \AA}$) центральных сфероидов, наблюдавшихся на глобулах диаметром $\sim 200 \text{ \AA}$ в [33]. В связи с этим глобулы агрегата на рис. 2, *b* изображены с ядрами различных размеров.

Все многообразие дисперсного твердого углерода условно можно свести, на наш взгляд, к узкому кругу форм, включающему сажевые частицы в виде фуллеренов и фуллереноподобных наночастиц, многослойные глобулы и агрегаты, а также рыхлый аморфный углерод. Последний является термодинамически нестабильной системой, которая при отжигах преобразуется в замкнутые сажевые частицы.

Спонтанное образование замкнутых сажевых частиц из газовой фазы является результатом быстрого охлаждения углеродных кластеров. При таких условиях образования твердого углерода, а также при реализации условий сажеобразования из твердой фазы, сажа — наиболее стабильная его аллотропная форма. Существование кластеров и частиц, подобных сажевым, является общим фундаментальным свойством множества веществ, как элементарных, так и в виде соединений.

Принципиальной разницы между получением фуллеренов и более крупных сажевых частиц не существует. Как те, так и другие образуются в результате одного и того же процесса разложения любых веществ на основе углерода — тяжелых и легких углеводородов, графита, полимеров [34], высших оксидов углерода [35]. Нет сомнений, что такие же частицы можно получить и при распылении алмаза. Вопрос состоит лишь в том, насколько

ко эффективен тот или иной метод для получения конкретных структур. При этом отчетливо прослеживается такая тенденция: чем меньше фрагменты разложения и чем быстрее и глубже они охлаждаются, тем меньше в среднем размеры сажевых частиц. Например, при дуговом или лазерном распылении графита может быть достигнут выход $C_{60} \sim 50\%$ от общего количества сажи. При использовании данных методов развиваются очень высокие температуры $\sim 10\,000^\circ\text{C}$ [3,36] и образуются наименьшие углеродные фрагменты, которые в потоке не быстро охлаждаются до температуры в несколько К. С другой стороны, в процессах неполного сгорания углеводородов, для которых характерны относительно невысокие температуры и низкие скорости охлаждения продуктов термического разложения, вырастают в основном более крупные сажевые частицы.

Список литературы

- [1] В.П. Зуев, В.В. Михайлов. Производство сажи. Химия, М. (1970). 318 с.
- [2] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН **161**, 7, 173 (1991).
- [3] R.F. Curl, R.E. Smalley. Scientific American *10*, 54 (1991).
- [4] В.Б. Фенелонов. Пористый углерод. Изд-во Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск (1995). 518 с.
- [5] J.B. Donnet. Carbon **20**, 4, 267 (1982).
- [6] Q.L. Zhang, S.C. O'Brien, J.R. Heath, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, R.E. Smalley. J. Phys. Chem. **90**, 4, 525 (1986).
- [7] Ph. Gerhardt, S. Löffler, K.H. Homann. Chem. Phys. Lett. **137**, 4, 306 (1987).
- [8] C.J. Pope, J.A. Marr, J.B. Howard. J. Chem. Phys. **97**, 42, 11 001 (1993).
- [9] M. Frenclach, L.B. Ebert. J. Phys. Chem. **92**, 2, 561 (1988).
- [10] L.B. Ebert. Science **247**, 1468 (1990).
- [11] P. Kappler, P. Ehrburger, J. Lahaye, J.-B. Donnet. J. Appl. Phys. **50**, 1, 308 (1979).
- [12] J. Lahaye. Carbon **30**, 3, 309 (1992).
- [13] J. Lahaye, G. Prado, J.B. Donnet. Carbon **12**, 1, 27 (1974).
- [14] А.С. Фиалков. Углеродные материалы. Энергия, М. (1979). 320 с.
- [15] Н.Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М. (1958). 686 с.
- [16] П.А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. Химия, М. (1972). 136 с.
- [17] R.F. Curl. Carbon **30**, 8, 1149 (1992).
- [18] N. Kaprinarov, M. Marinov, G. Pchelarov, M. Konstantinova, R. Stefanov. J. Phys. Chem. **99**, 7, 2042 (1995).
- [19] P.L. Walker. Carbon **10**, 4, 369 (1972).
- [20] S. Iijima. J. Cryst. Growth **50**, 3, 675 (1980).
- [21] S. Iijima. J. Phys. Chem. **91**, 13, 3466 (1987).
- [22] CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by R.C. Weast, M.J. Astle. CRC, Boca Raton, FL (1980). P. B-6.
- [23] Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 5. Сов. энциклопедия, М. (1967). 1184 с.
- [24] Производство и свойства углеродных саж / Под ред. В.Ф. Сурувикина. Зап.-Сиб. кн. изд-во, Омск (1972). 407 с.
- [25] W.A. Heer, D. Ugarte. Chem. Phys. Lett. **207**, 4, 6, 7, 480 (1993).
- [26] D. Ugarte. Nature **359**, 707 (1992).
- [27] Ю.И. Петров. Физика малых частиц. Наука, М. (1982). 359 с.
- [28] Ю.И. Петров. Кластеры и малые частицы. Наука, М. (1986). 368 с.
- [29] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. УФН **167**, 7, 751 (1997).
- [30] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН **165**, 9, 977 (1995).
- [31] А.В. Елецкий. УФН **167**, 9 945 (1997).
- [32] В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь. УФН **168**, 11, 1195 (1998).
- [33] V.P. Dravid, X. Lin, Y. Wang, X.K. Wang, A. Yee, J.B. Ketterson, R.P.H. Chang. Science **259**, 1601 (1993).
- [34] G. Brinkmalm, D. Barofsky, P. Demirev, D. Fenyö, P. Håkansson, R.E. Johnson, C.T. Reinmann, Bo U.R. Sundquist. Chem Phys. Lett. **191**, 3, 4, 345 (1992).
- [35] S.W. McElvang, M.M. Ross, N.S. Goroff, F. Diederich. Science **259**, 1594 (1993).
- [36] L.P.F. Chibante, A. Thess, J.M. Alford, M.D. Diener, R.E. Smalley. J. Phys. Chem. **97**, 34, 8 696 (1993).