

01;02;06

## О механизме образования углеродных нанотрубок в электрохимических процессах

© Н.И. Алексеев,<sup>1</sup> С.В. Половцев,<sup>2</sup> Н.А. Чарыков<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Российский научный центр „Прикладная химия“,  
Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: aleks@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 25 апреля 2005 г.)

Методами квантовой химии проанализирован возможный механизм образования углеродных нанотрубок в условиях электролитической ванны, т.е. при наличии малых фрагментов графеновых плоскостей в среде атомов и ионов щелочного металла и галогена. Показано, что в оптимальной конфигурации атомы щелочного металла перемещаются на кромку графенового фрагмента, атомы галогена остаются в месте их первоначального присоединения. При взаимодействии между собой таких графеновых фрагментов, „обремененных“ атомами щелочного металла и галогена, естественным образом происходит закручивание объединенной графеновой конфигурации в структуру типа нанотрубки с открытыми кромками.

PACS: 61.46.Fg

### Введение

С момента начала интенсивного исследования углеродных нанотрубок (УНТ) [1,2] описано весьма много способов их производства. Наиболее известными и массовыми из них является дуговой способ [1,3] и различные варианты химического выращивания УНТ на каталитических зародышах, приготовленных на специальной подложке (CVD-методы [4]), или возникающих почти одновременно с ростом УНТ (метод HiPCO [5]). Наряду с этими способами имеется весьма специфический путь, связанный с электролизом расплава солей щелочных металлов [4,6–8].

В частности, в работе [8] проведена оптимизация условий выращивания электролитических нанотрубок в расплаве NaCl. Показано, что при определенных параметрах: токе, глубине погружения катода в расплав, и температуре ванны можно получить углеродный материал, включающий до 50% наночастиц, в том числе одностенных и многостенных углеродных нанотрубок УНТ. Качество индивидуальных УНТ при этом выше, чем в CVD-методах и может соответствовать качеству дуговых нанотрубок. К сожалению, из-за закоксовывания ванны организовать выращивание электролитических УНТ как непрерывный процесс с контролируруемыми параметрами практически невозможно. С другой стороны, количество УНТ, рождающихся как побочный продукт электролитического производства щелочных металлов из расплава солей [9], невелико из-за невозможности обеспечить оптимальные условия производства в крупнотоннажном производстве, ориентированном на совершенно другие цели. Тем не менее понимание механизма образования нанотрубок в условиях электролиза может дать толчок к созданию иных эффективных каталитических и некаталитических методов синтеза нанотрубок.

Более частной причиной интереса к механизму синтеза УНТ при электролизе является сложность объяснения такого синтеза из моделей, приспособленных для описания дуговых условий и условий CVD [10–12].

Так, спецификой электролитического способа получения нанотрубок является то, что: 1) формирующиеся нанотрубки (как одностенные, так и многостенные) заполняют объем электролитической ванны и не связаны с электродами. В этом состоит отличие процесса от дугового метода производства УНТ, когда в отсутствие катализатора образуются лишь многостенные нанотрубки МНТ на катоде в составе твердого катодного депозита [3]; 2) процесс идет с равным успехом в присутствии катализатора (например, металлы группы железа в условиях промышленной солевой ванны [9]) и в случае химически чистых электролита и графитовых электродов ([4,6–8]). Этим процесс отличается от синтеза УНТ (в особенности, одностенных) в CVD-методах, где присутствие катализатора необходимо.

Таким образом, модель образования УНТ в CVD-процессе (рост из наноклапты или наночастицы катализатора, пересыщенной углеродом) в случае электролиза не должна работать (или, во всяком случае, работать не всегда). С другой стороны, процесс образования УНТ при электролизе не связан непосредственно с электродом, как в случае катодного депозита ([3]). Поэтому в условиях электролиза может происходить процесс, частично аналогичный гипотетической сборке нанотрубок из газовой фазы ([13,14]), но в качестве готовых строительных блоков могут выступать фрагменты графеновых плоскостей. В пользу такого предположения говорит анализ приведенных в [4,6–9] электронных фотографий, из которых видно, что электролитические УНТ могут иметь на конце закоапсулированную наноклапту (по-видимому, оксида или хлорида щелочного металла) или быть вмороженными в нее. Однако более

чем для половины УНТ концы являются открытыми, в особенности в [9]. Важно при этом, что материал, наблюдавшийся нами в [9], был получен из исходных шламов путем весьма мягкой обработки соляной кислотой при комнатной температуре, которая не должна была приводить к полному удалению хлоридов и оксидов щелочного металла. Это означает, что либо по крайней мере часть нанотрубок остается в процессе роста открытыми, либо УНТ растут по традиционному вершинному механизму роста в CVD-процессах. В последнем случае на вершинах УНТ, наблюдавшихся в [9], должны находиться незакапсулированные нанокластеры (или нанокластеры) хлорида щелочного металла. Эти нанокластеры и должны быть катализатором роста УНТ, в отличие от традиционных катализаторов в CVD-процессах.

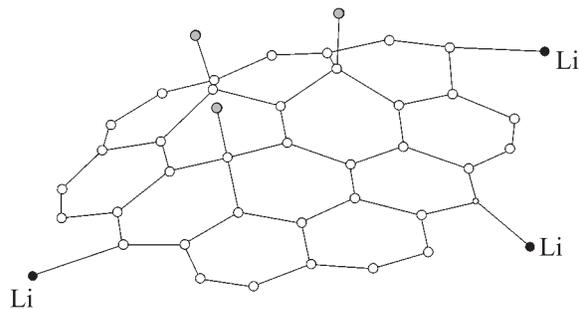
Вторая возможность противоречит анализу, проведенному в [10] и всему экспериментальному опыту исследований по CVD-синтезу нанотрубок: никакой информации о росте УНТ на подложке с нанесенными на нее наноразмерными частицами соли нет. Поэтому остается предположить две возможности: либо нанотрубки остаются открытыми и на этапе зарождения, и на этапе роста, либо механизм первоначального зарождения УНТ отличен от CVD и подразумевает существование открытых УНТ, и лишь затем нанотрубка замыкается наночастицей хлорида и развивается далее по обычному для CVD-процессов механизму вершинного или корневого (в данном случае это неважно) роста. В этом случае от катализатора не требуется обеспечить преодоление барьера нуклеации УНТ; эта работа уже сделана.

В данной работе делается попытка определить возможные механизмы начальной стадии синтеза нанотрубок, связанные со спецификой электролиза. Эта специфика состоит прежде всего в том, что при протекании тока и разрушении электрода в объеме электролитической ячейки (или ванны) выделяются фрагменты графеновых плоскостей разных размеров, причем фрагменты эти тем меньше, чем выше протекающий ток и температура. Эти фрагменты могут представлять собой готовый строительный материал для сборки нанотрубок без предварительного растворения их в наночастицах хлоридов (твердых или жидких), что обязательно при механизме CVD-синтеза.

С другой стороны, в объеме ячейки присутствуют продукты электролиза — положительные ионы щелочного металла (например,  $\text{Li}^+$ ) и отрицательные ионы галогена (например,  $\text{Cl}^-$ ). Таким образом, в объеме ячейки идет постоянное взаимодействие графеновых объектов между собой в среде положительных и отрицательных ионов щелочного металла и галогена.

## 1. Расположение ионов щелочного металла и галогена на фрагментах графеновых плоскостей. Квантовохимический анализ

В качестве средства поиска использовались полуэмпирические методы квантовой химии КХ. Рассмотрение



**Рис. 1.** Конфигурация графенового фрагмента с атомами Li (●) и Hal (серый кружок), присоединяемыми первоначально к внутренним атомам фрагмента.

фрагментов графеновых плоскостей с атомами щелочного металла и галогена, а также ионами (щелочной металл)<sup>+</sup> и (галоген)<sup>-</sup> проводилось методами AM1 и PM3 пакета Hyper Chem 6.0 (в основном AM1). К сожалению, оба метода, выбранные как наиболее адекватные при описании больших ансамблей углеродных атомов, оперируют со щелочными металлами не выше лития и галогенами не выше хлора. В дальнейшем мы будем называть для краткости атом щелочного металла литием, атом галогена обозначать символом Hal, хотя в компьютерном моделировании в качестве галогена фигурировали лишь атомы фтора и хлора.

Оптимизация конфигурации небольшого графенового фрагмента по AM1 показывает (рис. 1), что при произвольном числе атомов Li и Hal и произвольном положении их первоначальной химической связи с углеродными атомами графенового фрагмента, в оптимизированной конфигурации атом Hal остается там, где он был размещен вначале, а атом лития всегда „съезжает“ на кромку графеновой плоскости и занимает место примерно в продолжение этой плоскости. Тот же результат остается в силе и в предположении ненулевого заряда графенового фрагмента вместе с присоединенными к нему атомами — ситуации, типичной для электролиза.

Существенно, что свойство перемещения атома щелочного металла на край вовсе не присуще атомам других элементов. При установке их на те же начальные позиции, что и атомов лития и в той же конфигурации, аналогичной картины на наблюдается.

## 2. Взаимодействие малых фрагментов графеновых плоскостей, содержащих атомы Li и Hal, между собой

Как показывает моделирование методами AM1 и PM3, малые фрагменты графеновых плоскостей, состоящие менее чем из трех гексагональных ячеек, могут быть устойчивы лишь при наличии атомов, стабилизирующих кромку этих фрагментов (атомов водорода или иных), в противном случае фрагмент преобразуется в цепочку

или кольцо углеродных атомов [15]. При взаимодействии стабилизированных малых фрагментов результат взаимодействия зависит от того, если ли среди стабилизирующих атомов иные, помимо атомов водорода. Если непосредственно взаимодействующие между собой атомы углерода на кромках фрагментов (атомы 1 и 2 на рис. 2) соединены, помимо водородов, еще и с атомами лития (большие черные кружки), эти атомы углерода образуют между собой устойчивую химическую связь, и фрагменты соединяются в единое целое.

Напротив, при взаимодействии малых графеновых фрагментов, стабилизированных лишь атомами водорода, например обычных молекул бензола, нафталина или фенантрена, эти фрагменты не образуют между собой устойчивую химическую связь — связь, заданная „руками“, при оптимизации разрушается (рис. 3). Этот результат представляет интерес с точки зрения синтеза фуллеренов и нанотрубок из углеводородов, например, бензола [16,17]. Добавление паров щелочного металла может сделать синтез наноструктур в такой ситуации гораздо более эффективным.

Таким образом, в присутствие атомов щелочного металла малые фрагменты графеновых плоскостей эффективно коагулируют между собой. При этом возникают плоские или почти плоские фрагменты большего размера. При взаимодействии фрагментов большего размера (порядка 6–7 гексагональных ячеек) между собой могут возникать уже разные ситуации в зависимости от локальной топологии области взаимодействия — кромок графеновых плоскостей.

1. Продукт коагуляции может быть почти плоским, а таким образом, топологически ничем не отличаться от исходных продуктов.

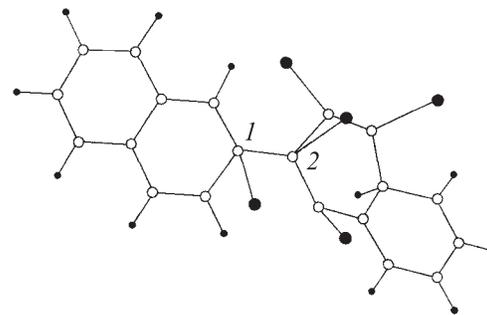
2. Продукт коагуляции может допускать появление пентагональных дефектов, и за счет одного этого обстоятельства иметь искривленную структуру (рис. 4).

3. Возможно возникновение сэндвич-конструкции (рис. 5, А), когда графеновые фрагменты оказываются соединенными между собой ван-дер-ваальсовыми связями.

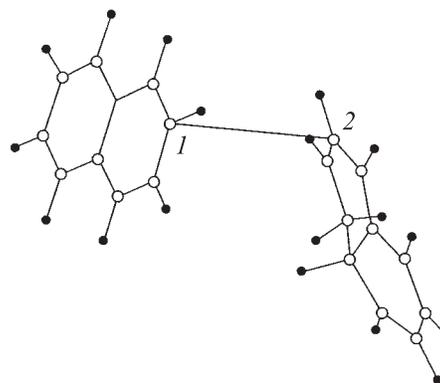
Именно последний случай наиболее интересен с точки зрения возникновения нанотрубок.

Возможный механизм скручивания сэндвич-конструкции в фуллерен анализировался как при наличии щелочных атомов на кромке плоскостей, так и в их отсутствие.

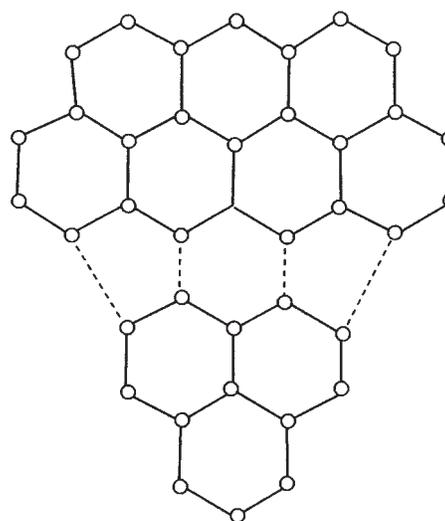
Очевидно, первый этап такого скручивания должен включать соединение соседних кромок фрагментов (рис. 5, В). При этом образуется вначале полукруглый загиб с диаметром, равным межслойному расстоянию в графите  $h = 3.34 \text{ nm}$ . Конфигурация В на рис. 5, очевидно, не соответствует никакому минимуму энергии и в отсутствие атомов лития с течением времени распрямляется (или почти распрямляется, как показано на рис. 5, С). Однако ход оптимизации (т.е. зависимость энергии связи от числа  $n$  шагов оптимизации методом АМ1), примерно соответствующий динамике реального распрямления, имеет, как это видно из рис. 6, вид протяженного „плато“ (на рис. 6 показаны лишь несколько



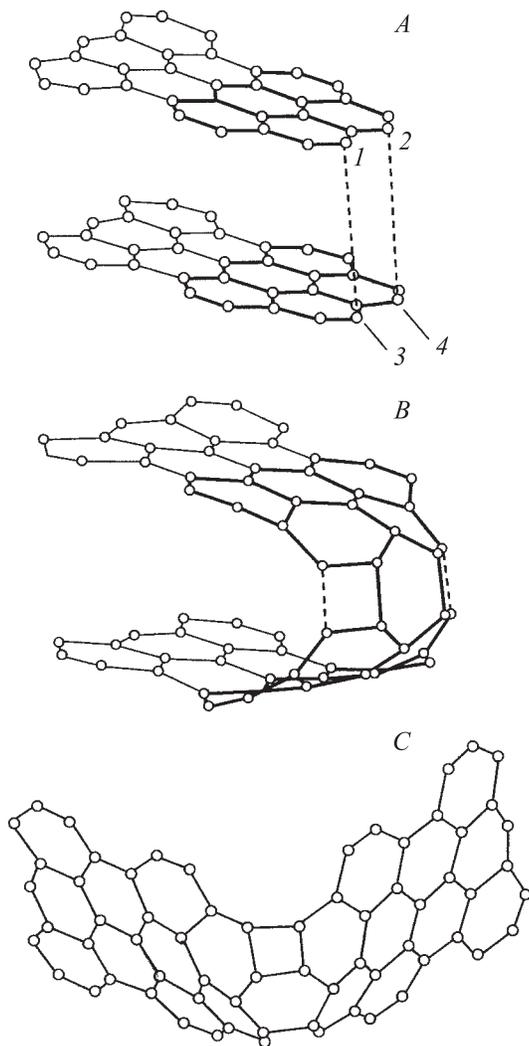
**Рис. 2.** Взаимодействие между собой двух графеновых фрагментов типа нафталина. Непосредственно взаимодействующие атомы (атомы углерода 1 и 2) соединены с атомами лития. ● — атомы лития, • — атомы водорода, ○ — атомы углерода.



**Рис. 3.** Взаимодействие между собой двух графеновых фрагментов типа нафталина, стабилизированных лишь атомами водорода (●). В оптимальной конфигурации связь 1–2, заданная „руками“, разрывается.



**Рис. 4.** Возникновение искривленной структуры с пентагонами при взаимодействии между собой двух малых графеновых фрагментов.

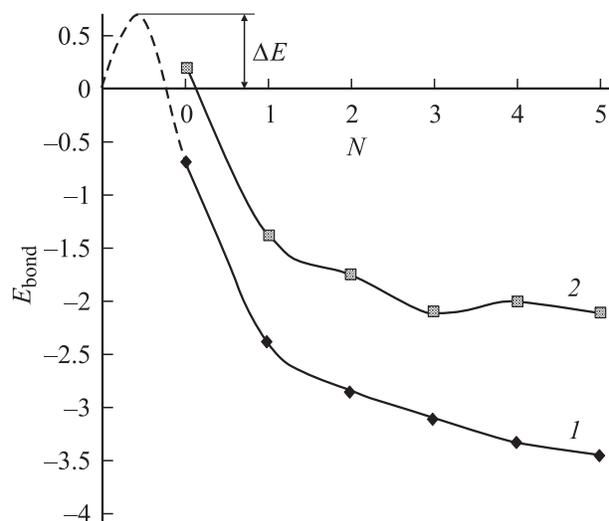


**Рис. 5.** Трансформация сэндвич-конструкции (*A*) в результате соединения кромок фрагментов между собой (при этом возникают химические связи 1–3, 2–4 между атомами углерода). Конструкция не содержит иных атомов, кроме углеродных.

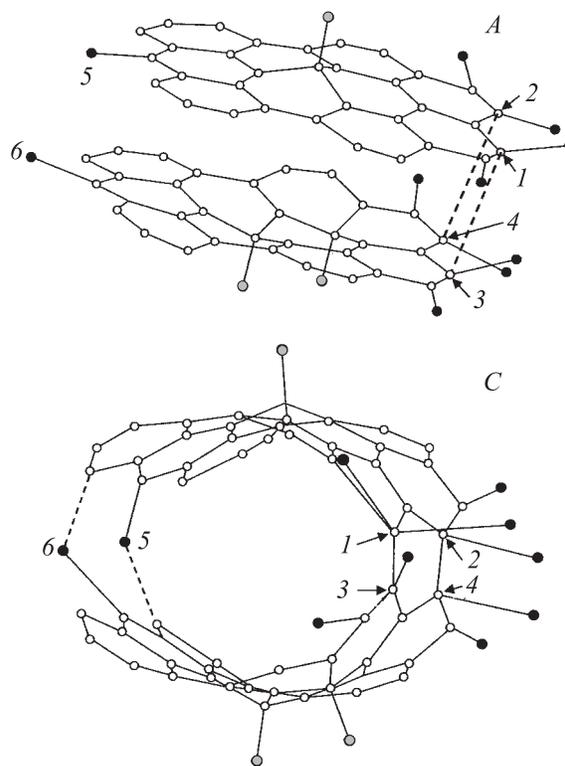
первых шагов оптимизации — фактически она завершается лишь через 150–200 шагов). Поэтому начало этого плато — точка  $n = 0$  на рис. 6 (конфигурация *B* на рис. 5) может рассматриваться как некоторая квазистационарная конфигурация, и ее энергию связи имеет смысл сравнивать в случае отсутствия и при наличии атомов лития на краях графеновых фрагментов.

Очевидно, что конфигурация *B*, отличная от *A* лишь наличием произвольно внесенного полукруглого загиба, дает для фактической конфигурации нижнюю оценку абсолютной величины энергии связи  $|E_{\text{bond}}|$ . Для получения такой конфигурации задавалась „руками“ связь между атомами 1–3, 2–4 (пунктир на рис. 5, *A*) и проводилась частичная оптимизация методом AM1 по атомам и связям области сгиба, выделенным на рис. 5, *A* жирными линиями. В ходе такой оптимизации могут появляться и связи, не задаваемые вначале непосредственно (пунктир на рис. 5, конфигурации *B* и *C*). Как

видно из рис. 6,  $|E_{\text{bond}}|$  для *B* оказывается выше, чем для *A* — уменьшение числа оборванных связей при соединении кромок плоскостей компенсирует фактор появления искривления графенового фрагмента даже с очень большой кривизной  $2/h$ . Этот же результат сохра-



**Рис. 6.** Зависимость энергии связи от числа шагов оптимизации  $n$  для начальных конфигураций, показанных на рис. 5 *B*, (кривая 1), и его аналога с атомами лития и галогена (хлора) (кривая 2) методом AM1. Энергии связи конфигураций *A* на рис. 5 и 7 положены равными нулю.



**Рис. 7.** Трансформация сэндвич-конструкции, (*A*), включающей атомы лития (●) и галогена (серый кружок).

няется и при появлении на кромках обоих графеновых фрагментов атомов лития (рис. 7, А). Однако выигрыш в энергии при сшивании графеновых фрагментов (точка  $n = 0$  — аналог конфигурации В на рис. 5, не показанный для экономии места на рис. 7) оказывается ниже, так как уже в исходной конфигурации связи атомов углерода на кромке не оборваны, а насыщены атомами лития.

Более информативна, однако, оценка не выигрыша в энергии связи, а оценка барьера перехода от конфигурации А к конфигурации В. Этот барьер связан с появлением искривленных графеновых фрагментов, не скомпенсированных еще образованием новых связей. Для получения такой оценки строилась зависимость энергии связи конфигурации, полученной усреднением А и В с разными относительными весами (в сумме равными 1), от веса конфигурации А. При этом барьер энергии связи  $\Delta E$  (т.е. разность между энергией связи промежуточной конфигурации и энергией связи исходной конфигурации) составил  $\Delta E \sim 0.6-0.8$  eV (рис. 6) как в отсутствие, так и при наличии атомов лития, присоединенных к атомам углерода 1-4 (конфигурации А на рис. 4, 6). Характерное время „защепления“ графеновых фрагментов можно оценить тогда по формуле теории переходного состояния величиной  $\tau \sim ((T/\hbar) \cdot (Q^*/Q) \cdot \exp(-\Delta E/T))^{-1}$  ([18]), где  $Q^*/Q$  — отношение статсуммы переходной конфигурации к статсумме исходной. При температурах  $T \sim (0.06-0.1)$  eV, типичных для электролиза и отношении  $Q^*/Q$ , оцениваемом на уровне  $Q^*/Q \sim 10^{-2}$  [19], время  $\tau$  вряд ли превышает  $10^{-4}-10^{-6}$  s.

Интересно, однако, что квазистационарное плато на рис. 5 (т.е. энергии конфигураций, начиная с 3-4-го шагов оптимизации) располагается при наличии атомов лития ниже по отношению к исходной конфигурации  $n = 0$ , т.е. выигрыш в энергии теперь получается больше. Это связано с тем, что атомы углерода в точках 1, 2, 3, 4, соединенные с атомами лития, формируют между собой более выгодные тетрагональные  $sp^3$ -гибридизованные связи, нежели деформированные  $sp^2$ -гибридизованные связи в искривленных графеновых плоскостях.

Еще более важным результатом является то, что, если угловые атомы углерода 1-4 на рис. 4, А, 6, А связаны с атомами лития до момента соединения кромок, конечного распрямления конфигурации, аналогичного переходу В к С на рис. 5, вообще не происходит. Атомы лития 5 и 6 на противоположных концах фрагментов захватывают атомы углерода противоположных фрагментов и формируют почти замкнутую цилиндрическую структуру (рис. 7, С). Она легко преобразуется затем в зародыш нанотрубки — короткую нанотрубку с двумя открытыми концами. Барьер энергии связи, преодолеваемый при таком преобразовании — вытеснения атомов лития и „настоящем“ сшивании краев, оценивался таким же путем, как и ранее, для первой сшивки кромок графеновых фрагментов. Он также не превышает 1 eV, а общее время формирования зародыша оценивается на том же уровне, что и выше ( $10^{-4}-10^{-6}$ ) s.

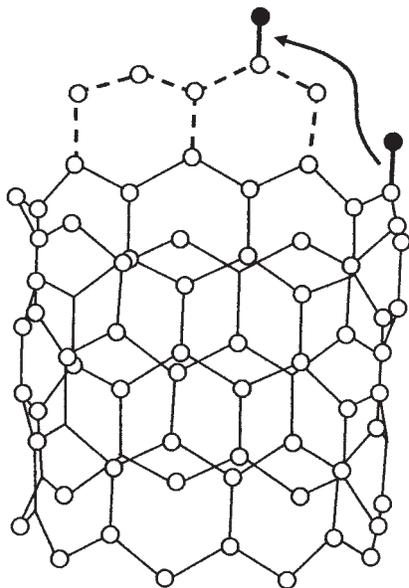
Эффект второй „сшивки“ слоев, инициируемый их первой сшивкой, достаточно понятен. После появления конфигурации со значительным искажением валентных углов в области сшивки дальнейшее поведение конфигурации определяется двумя конкурирующими геометрическими тенденциями: распрямление полуцилиндра большой кривизны  $2/h$  в цилиндрическую поверхность возможно большего радиуса и удаление противоположных кромок графеновых фрагментов друг от друга. Вторая тенденция развивается с опозданием по отношению к первой: даже в отсутствие атомов лития существует некоторый интервал числа шагов оптимизации, когда радиус растет, а противоположные кромки сближаются. Если в этот момент между кромками графеновых фрагментов появляется „склеивающий“ их атом, цилиндрическая поверхность замкнется.

Интересно, что описанное моделирование методами КХ дает результат, невозможный, очевидно, с точки зрения формального определения валентности — атомы одновалентного лития 5 и 6 в конфигурации С на рис. 7 оказываются фактически соединены с двумя атомами углерода каждый (пунктиры на рис. 7, С).

Дальнейшее подробное моделирование взаимодействия между собой графеновых фрагментов разных размеров, показало также: обнаруженный эффект сшивки сэндвич-конструкции в зародыш нанотрубки, инициированный атомами щелочного металла, наблюдается лишь при достаточно большом размере исходных фрагментов. Пороговый размер фрагментов отвечает зародышу одностенной УНТ с диаметром порядка  $10-12$  Å, т.е. стандартному размеру описанных в литературе одностенных нанотрубок; геометрия сэндвич-конструкции не является обязательным условием возникновения зародыша нанотрубки. Тот же результат получается и непосредственно при таком столкновении двух графеновых фрагментов, что в момент сближения их кромок на расстояние порядка длины связи эти фрагменты образуют между собой достаточно острый угол (конструкция типа „раскрытой книги“); полученные результаты остаются в силе и при ненулевом заряде суммарном заряде взаимодействующих фрагментов. Сдвиг в кривой изменения энергии связи относительно исходной конфигурации, показанной на рис. 7, А, весьма мал по сравнению с общим ходом кривых оптимизации, приведенных на рис. 6.

### 3. Возможные механизмы роста сформированного зародыша нанотрубки

Очевидно, что дальнейший рост зародыша нанотрубки может обеспечиваться за счет присоединения малых графеновых фрагментов к кромкам образовавшейся цилиндрической конфигурации. При этом атомы лития не мешают, а, напротив, способствуют сборке: при появлении на кромке открытой нанотрубки выступающих фрагментов (пунктир на рис. 7) они легко перемещаются на эти фрагменты (стрелка на рис. 8) и освобождают



**Рис. 8.** Перемещение атома щелочного металла (черный кружок) на выступающий фрагмент кромки растущей открытой нанотрубки (стрелка).

образовавшиеся лагуны для присоединения атомов углерода и малых углеродных фрагментов.

Сложнее обстоит дело с атомами галогена, энергии связи которых с углеродом значительно выше [10] и которые остаются на тех же позициях, где они первоначально присоединились к зародышу УНТ. Однако вероятность самого акта присоединения атома галогена к кромке растущей УНТ должна быть очень мала в силу того, что атомы лития непрерывно перемещаются на кромку со стороны всей поверхности. Такое перемещение приводит к тому, что атомы галогена, движущиеся из газовой фазы к кромке, химически соединяются с атомами лития, и эта реакция может давать два возможных результата, описанных во введении:

1) молекула  $\text{Li}(\text{Hal})$  отрывается от зародыша открытой УНТ и освобождает кромку для малых углеродных фрагментов, обеспечивая тем самым возможность для ее дальнейшего роста;

2) на конце УНТ, первоначально открытом, формируются нанокластер (или нанокля) галогенида лития, не связанного с нанотрубкой химически, а лишь ван-дер-ваальсовыми силами. Дальнейший рост УНТ идет через пересыщение образовавшейся нанокля углеродом, как в обычном CVD-процессе.

Переход от одностенной нанотрубки к многостенной, реально наблюдавшейся в эксперименте [9], происходит в рамках описанного механизма, вероятнее всего, через присоединение малых графеновых фрагментов к уже сформированным стенкам. Отдельное моделирование показывает при этом, что атомы лития, оказавшиеся между стенкой нанотрубки и фрагментом, „сбегают“ на кромку (как описано выше), а атомы галогена по-прежнему остаются на своих местах, почти не влияя на геометрию формирующейся новой стенки.

Разумеется, описанный процесс требует ряда важных факторов: наличие большого числа атомов лития, т.е. высокого уровня диссоциации; наличие достаточно высокой температуры, которая обеспечивает преодоление, показанного на рис. 6, максимума энергии связи (и соответственно свободной энергии Гиббса) и одновременно достаточное количество малых углеродных фрагментов вплоть до шестичленных колец бензольного типа, стабилизированных атомами лития.

Естественно думать, что резкое снижение наноуглеродной фракции и появление большого количества графитовых обломков в результате снижения температуры в [6–8] связано именно с этим обстоятельством. Наш опыт исследования углеродной компоненты шламов производства щелочных металлов также показывает, что при характерной температуре электролитической ванны около  $500^\circ\text{C}$  наноуглеродная составляющая весьма незначительна — не более 3–5% углеродной составляющей шламов.

## Выводы

1. Методами квантовой химии проанализирована специфика углеродного материала, естественного для условий электролитической ванны — фрагменты графеновых плоскостей в среде атомов щелочного металла и галогена. Показано, что в оптимальной конфигурации атомы щелочного металла перемещаются на кромку графенового фрагмента, атомы галогена остаются в месте их первоначального присоединения.

2. Показана возможность механизма образования зародыша одностенной углеродной нанотрубки, специфическая для условий электролитической ванны: при взаимодействии между собой графеновых фрагментов, „обремененных“ атомами щелочного металла и галогена, естественным образом происходит закручивание объединенной графеновой конфигурации в структуру типа нанотрубки с открытыми кромками.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой научно-технической программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 гг.“ (Государственный контракт № 02.467.11.7005 от 23 мая 2005).

## Список литературы

- [1] Iijima S. // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56–59.
- [2] Iijima S., Ichihashi T., Ando Y. // Nature. 1992. Vol. 356. P. 776–780.
- [3] Ebbesen T.W., Ajayan P.M. // Nature. 1992. Vol. 358. P. 220–224.
- [4] Harris P.J. Carbon Nanotubes and Related Structures. Cambridge Univ. Press., 1999. 316 p; пер.: П. Харрис. Углеродные наноматериалы и родственные структуры. М.: Технофера. 2003. 336 с.

- [5] *Dai H., Rinzler A.G., Nicolaev P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 262. P. 161–166.
- [6] *Hsu W.K., Terrones M., Hare J.P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 262. P. 161–166.
- [7] *Chen G.Z., Fan X., Luget A. et al.* // J. Electroanalytical Chemistry. 1998. Vol. 446. P. 1–6.
- [8] *Bai J.B., Hamon A.L., Marraud A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 365. P. 184–188.
- [9] *Алексеев Н.И., Осипов Ю.Г., Семенов К.Н. и др.* // ЖТФ. Т. 76. Вып. 2. С. 132–134.
- [10] *Алексеев Н.И.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 9. С. 63–71.
- [11] *Jourdain V., Kanzow H., Castignolles M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 364. P. 27–33.
- [12] *Kovalevsky V.V., Safronov A.N.* // Carbon. 1998. Vol. 36. N 7. P. 963–968.
- [13] *Kiang C.H.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. N 11. P. 4763–4766.
- [14] *Lee Y.H., Kim S.G., Tomanek D.* // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. N 12. P. 2393–2396.
- [15] *Алексеев Н.И., Дюзев Г.А.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 67–71.
- [16] *Vander Wal R.L.* // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 324. P. 217.
- [17] *Saveliev A.V., Kennedy L.A., Merchan-Merchan W.* // Combustion & Flame. 2002. Vol. 135. P. 27–33.
- [18] *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 527 с.
- [19] *Alekseyev N.I., Dyuzhev G.A.* // Technical Physics. 2001. Vol. 46. N 5. P. 577–583.