

06 Корреляция методов рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии в исследованиях ориентационного беспорядка в многостенных углеродных нанотрубках

© Н.Г. Бобенко, В.Е. Егорушкин, А.Н. Пономарев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634055 Томск, Россия
e-mail: nlitvin86@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 19 декабря 2024 г.

Принято к публикации 19 декабря 2024 г.

Исследовано влияние механической обработки на структуру многостенных углеродных нанотрубок диаметром 7 и 18 нм с использованием методов рентгеноструктурного анализа, рамановской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Результаты показали, что для нанотрубок диаметром 7 нм механическая обработка не вызывает значительных изменений параметров решетки, размеров кристаллитов, что свидетельствует о сохранении исходной структуры. В образцах диаметром 18 нм обнаружены существенные изменения, включая уменьшение межслоевых расстояний и расщепление пиков в рамановских спектрах, что указывает на формирование торсионных деформаций вследствие поворота слоев относительно друг друга. Примененный комплексный подход позволил выявить корреляции между режимами обработки и изменениями структуры, что важно для целенаправленного управления свойствами многостенных углеродных нанотрубок в различных приложениях, таких, как катализ и композиты.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, микроструктура, рамановская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.61011/JTF.2025.05.60281.452-24

Введение

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) — материал, свойства которого — хиральность, диаметр, число слоев, количество и тип дефектов, длина и др. — определяются структурой. Эти параметры определяют применение МУНТ в различных сферах [1–3]. Структура МУНТ формируется как в процессе синтеза, так и при постобработке [4]. Механическая обработка, включая измельчение в планетарной мельнице, приводит к тому, что МУНТ разрезаются на более мелкие части, сужается их распределение по длине, увеличивается их удельная площадь поверхности [5,6]. Эти структурные изменения особенно полезны для применения МУНТ в катализе, создании композитных материалов и биомедицине, где требуется большая активная поверхность и короткие пути диффузии [3,7–9].

Структура МУНТ после помола определяется режимом обработки и методом синтеза. Одним из наиболее эффективных методов исследования структуры МУНТ является рентгеноструктурный анализ (РСА). Этот метод точно определяет параметры решетки, выявляет примеси, рассчитывает области когерентного рассеяния [10]. РСА эффективно используется для оценки качества синтеза, а также для исследования структурных изменений и напряжений в разных направлениях, возникающих в процессе синтеза и постобработки. Например,

в [11] показано, что РСА для одностенных нанотрубок сильно размыты по сравнению с МУНТ. В [12] для МУНТ, полученные методом химического осаждения из газовой фазы, различных диаметров установлено, что напряжения и размеры областей когерентного рассеяния зависят от диаметра нанотрубок.

Рамановская спектроскопия является важным дополнением к РСА. С помощью нее можно определить количество и тип дефектов, степень графитизации и размер кристаллитов МУНТ [13]. Пики D и G , а также их расщепление, дают информацию о нарушении порядка в углеродных слоях. В [14] показано, что рамановская спектроскопия выявляет функциональные группы на поверхности нанотрубок, а также определяет тип хиральности однослойных углеродных нанотрубок.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является незаменимым инструментом для изучения морфологии и межслоевых расстояний в МУНТ. Метод визуализирует структуру нанотрубок и фиксирует возникающие в процессе обработки искажения. Например, для двухслойных нанотрубок ПЭМ выявляет ориентационные изменения, такие, как появление муаровых структур. На основе ПЭМ изображений зафиксированы торсионные деформации в графите после механического помола, что подтверждает важность использования ПЭМ для структурных исследований. Совокупность вышеописанных изменений структуры приводит к форми-

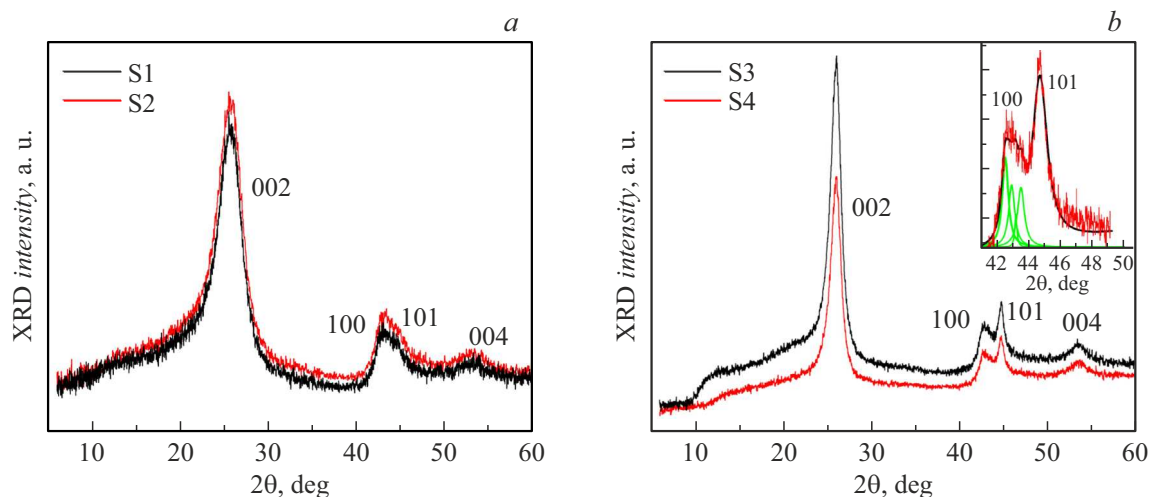


Рис. 1. Рентгенограммы образцов S1 (черная кривая) и S2 (красная кривая) (а), S3 (черная кривая) и S4 (красная кривая) (б). На вставке — разложение лоренцианами пика 100 образца S4.

рованию ориентационного беспорядка в нанотрубках в нанотрубках.

Несмотря на практический интерес к изменению структуры при механической обработке МУНТ, существующие исследования часто ограничены отдельными характеристиками, такими, как параметры решетки или дефектность. Остается неясным, каким образом механическое воздействие влияет на межслоевые расстояния, механизмы образования дефектов, формирование структурного беспорядка, что не дает полной информации о структурных изменениях в МУНТ после обработки.

В настоящей работе с использованием рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и ПЭМ исследованы МУНТ с диаметрами 7 и 18 нм до и после механического измельчения. Определены изменения параметров решетки, размеры кристаллитов, степень графитизации и межслоевые расстояния, а также выявлены искажения структуры, возникающие в результате механической обработки.

1. Материалы и методы

Для исследования структурных изменений, происходящих в МУНТ в результате помола, были выбраны нанотрубки с диаметром 7 нм (образцы S1 и S2) и 18 нм (образцы S3 и S4). Образцы S1 и S3 — исходные нанотрубки, S2 и S4 — нанотрубки после помола.

Все МУНТ синтезированы химическим осаждением из газовой фазы (CVD-метод) с последующим промыванием в 15 % растворе HCl и дистиллированной воде до нейтрального pH и сушкой на воздухе [15].

Для получения образцов S2 и S4 образцы S1 и S3 измельчались в планетарной шаровой мельнице АГО-2 [16] с диаметром шаров 4 мм, массовым соотношением шары/порошок 800:20 при ускорении шаров 200 м/с² и временем помола 2 мин.

Все образцы исследовались методами PCA и рамановской спектроскопии (КР спектры). Для образцов 18 нм дополнительно проведены ПЭМ исследования. PCA проводился на дифрактометре PANalytical Empyrean (XRD, Malvern Instruments, Малверн, Великобритания) с излучателем CuKα₁, λ_p = 1.54056 Å. Расшифровка рентгенограмм проводилась по открытой базе данных кристаллографии (COD). Спектры комбинационного рассеяния измерялись при комнатной температуре NT-MDT-Solar AFM/Raman spectrometer (NT-MDT, Москва, Россия) на длине волны лазерного излучения 633 нм. Разложение КР спектра проводилось с использованием функций Лоренца в программном обеспечении OriginPro 2022 (Academic). Расчет линейных размеров кристаллитов (L_a) проводился по формуле $L_a = (2.4 \cdot 10^{-10}) \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}$, где I_D , I_G — интенсивности пиков D и G соответственно [17].

Морфологию МУНТ изучали на ПЭМ Termo Fisher Scientific Talos L120C (Чехия) в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 20–120 кВ с разрешением 0.37 нм при комнатной температуре. Анализ и компьютерная обработка цифровых электронно-микроскопических изображений выполнялись с помощью программного обеспечения „ImageJ“.

2. PCA

Рентгенограммы для всех образцов приведены на рис. 1. Полученные из анализа рентгенограмм индексы Миллера, углы 2θ, уширение ΔB, рассчитанные параметры решетки приведены в табл. 1.

Постоянные решетки рассчитаны из взаимосвязи межплоскостного расстояния d_{hkl} и a , c — $d_{hkl} = \left(\frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-0.5}$ [18]. Величина d_{hkl} рассчитывалась по формуле Вульфа–Брегга — $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$.

Таблица 1. Характеристики рентгенограмм образцов S1–S4

<i>hkl</i>	Углы 2θ , grad		Уширение ΔB , grad		Постоянная решетки, Å	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2
002	25.531	25.80	2.97	2.32	$c = 3.49$	3.49
100	42.84	42.97	1.29	1.52	$a = 2.45$	2.45
101	44.71	44.83	1.98	2.22		
004	—	52.83	—	3.31	—	3.43
	S3	S4	S3	S4	S3	S4
002	25.95	25.94	1.47	1.43	$c = 3.43$	3.43
100	42.84	42.53 42.92 43.16 43.50	1.09	0.48 0.30 0.16 0.42	$a = 2.45$	2.45 2.43 2.42 2.40
101	44.71	44.61	1.27	1.09	—	—
004	53.42	54.1	2.05	1.64	$c = 3.43$	3.38

Здесь *hkl* — индексы Миллера плоскости, θ — угол рассеяния, n — порядок максимума, λ — длина волны рентгеновского изучения. Параметр a находился по пикам типа (100), а c — по (002) и (004).

Дифракционные пики: (002) при $2\theta \approx 26^\circ$, (100) при $2\theta \approx 42.8^\circ$, (101) при $2\theta \approx 44.7^\circ$ и (110) присутствуют во всех четырех образцах и соответствуют гексагональной структуре графита согласно COD 96-901-2231.

Для МУНТ диаметром 7 nm (образцы S1 и S2) после перемалывания уширение ΔB для пика (002) уменьшается на 0.65° в S2 по сравнению с S1. Положения пиков (002) и (100) остаются практически неизменными. Постоянные решетки $c = 3.49$ Å и $a = 2.45$ Å одинаковы в исходных и молотых нанотрубках. Это все указывает на улучшение кристаллической структуры.

Для МУНТ с диаметром 18 nm положения пиков (002) и межслоевое расстояние, рассчитанное по этому пику ($c \approx 3.43$ Å), совпадают для S3 и S4. Положение пика второго порядка (004) в S4 сдвигается на 0.7° по отношению к аналогичному пику в S3. Межслоевые расстояния, рассчитанные по (004) для S3 и для S4, составили $c \approx 3.43$ Å и ≈ 3.38 Å соответственно.

Пик (100) в S3 может быть представлен одним лоренцианом, тогда рассчитанные параметр решетки $a \approx 2.45$ Å и расстояние $a_0 = \frac{a}{\sqrt{3}} = 1.42$ Å между атомами углерода в слое (длины C–C-связей) для S3 по этому пику совпадают с постоянной решетки графена 1.42 Å [19].

В образце S4 пик (100) разлагается на четыре лоренциана (вставка на рис. 1 *b*) с положениями максимумов 42.53° , 42.92° , 43.16° , 43.50° (табл. 1). Этим максимумам соответствуют четыре различные структуры. Вычисленные по формулам, приведенным выше, параметры

решетки (a) этих структур равны 2.40, 2.42, 2.43 и 2.45 Å, а длины C–C-связей — 1.38, 1.40, 1.41 и 1.42 Å соответственно. Можно считать, что образец разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в выбранном направлении (h00) и (00l) своим значением параметров решетки c и a [20]. Каждый „блок“ рассеивает рентгеновские лучи самостоятельно и дает дифракционный максимум в положении, соответствующем своему значению параметра решетки. В итоге суммарный максимум от всего образца состоит из четырех максимумов, соответствующих структурам с различными межслоевыми расстояниями и длинами связей. Подобная ситуация имеет место в турбостратном графене [21]: разные параметры решетки и длины C–C-связей соответствуют разным углам поворота слоев. При существовании такого подобия разброс параметров c и a в S4 соответствует структуре, в которой области верхнего слоя повернуты на угол $\sim 10^\circ$ [22].

Таким образом, измельчение МУНТ с диаметром 7 nm не приводит к существенным изменениям структурных параметров. Трубки с диаметром 18 nm претерпевают значительные изменения параметров решетки, длин C–C-связей и межслоевых расстояний, что может быть причиной поворота локальных областей углеродного слоя.

3. Рамановская спектроскопия

КР спектры для МУНТ с диаметрами 7 и 18 nm до и после измельчения представлены на рис. 2. Спектры образцов S1, S3, S4 содержат *D*-, *G*- и *2D*-пики. Все пики нормированы на интенсивность *G*-моды. Отноше-

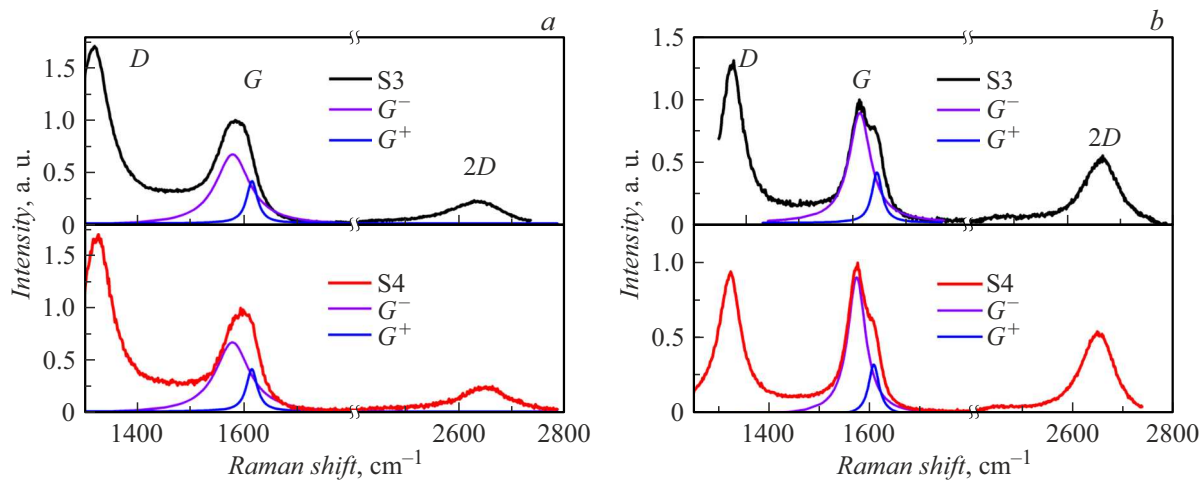


Рис. 2. Рамановские спектры образцов S1 (черная кривая) и S2 (красная кривая) (a), S3 (черная кривая) и S4 (красная кривая) (b). На всех рисунках показано разложение пика G на подпики: G^- (фиолетовая кривая) и G^+ (синяя кривая).

Таблица 2. Отношение интенсивностей I_D/I_G и рассчитанные линейные размеры L_a , полученные из рамановских спектров

Параметр	S1	S2	S3	S4
I_D/I_G	1.7	1.7	0.9	1.3
L_a , nm	23	23	41	29

ние интенсивностей I_D/I_G и рассчитанные линейные размеры L_a приведены в табл. 2.

Пик G соответствует колебаниям sp^2 -углеродных связей и указывает на степень графитизации образцов [23]. Пик D, связанный с межплоскостными колебаниями атомов, отражает наличие различных структурных дефектов [23]. 2D-пик-обертон G-моды отражает нарушение кристалличности материала [24,25].

Перемальвание образцов с диаметром 7 nm приводит к незначительному изменению интенсивности и сдвигу максимумов пиков D, G, 2D в сторону более высоких частот, что может быть связано с сжатием углеродной решетки [25]. Размер кристаллитов $L_a = 23$ nm не меняется после перемала.

Для трубок диаметром 18 nm перемол вызывает более существенные изменения. В исходном образце (S3) G-пик выше D. После перемальвания интенсивность D-пика возрастает на $\sim 40\%$, пик G смещается, размер кристаллита L_a уменьшается с 41 до 29 nm.

Все пики образцов были разложены на лоренцианы для детального анализа структуры. Остановимся детально на разложении G-пигов для определения изменения графитовой составляющей образцов и 2D-пика для дополнительной информации о дефектности структуры (табл. 3). Расщепление G-пика на составляющие G^- и G^+ наблюдается во всех четырех образцах. В МУНТ с диаметром 7 nm это расщепление обусловлено межслоевыми взаимодействиями [26–28]. После перемала

Таблица 3. Положения (cm^{-1}) и относительные интегральные площади (S) лоренцианов G^- , G^+ и 2D

№ образца	G^-		G^+		2D	
	cm^{-1}	S	cm^{-1}	S	cm^{-1}	S
S1	1571	19	1603	9	2634	9
S2	1580	20	1611	11	2646	14
S3	1573	28	1607	7	2646	26
S4	1580	25	1614	9	2655	23

МУНТ интенсивности пиков G^- и G^+ увеличиваются. Это указывает на улучшение структуры в результате помола.

Пик G для всех МУНТ с диаметром 18 nm также расщепляется. Перемальвание приводит к уменьшению G^- и увеличению G^+ составляющих. Изменения G^- и G^+ в S4 указывает на искажения, связанные с поворотом областей верхнего слоя нанотрубки относительно остальных слоев и возникновение АВ-областей наряду с исходными АА, подобно турбоэпитакциальному графену [29]. Угол поворота слоя относительно исходной АА-структуры в образце S3 можно определить, сравнивая сдвиг 2D-пика в S4 относительно S3, величину расщепления G-пика и линейные размеры кристаллита с расщеплением и размером суперъчейки в турбоэпитакциальном графене [30]. Величина расщепления пика G в S4 совпадает с расщеплением G-пика при угле $\sim 10^\circ$ в турбоэпитакциальном графене [30]. Положение 2D-пика в S4 сдвинуто на 9 cm^{-1} относительно S3. Этот сдвиг соответствует углу поворота верхнего слоя в турбоэпитакциальном графене также на угол $\sim 10^\circ$ [29].

Линейный размер суперъчейки $L_{cell} = 29.71$ nm турбоэпитакциального биграфена с углом поворота $\sim 10^\circ$ [22] соответствует размеру кристаллита $L_a = 30$ nm для S4. Таким образом, совпадение всех этих характеристик

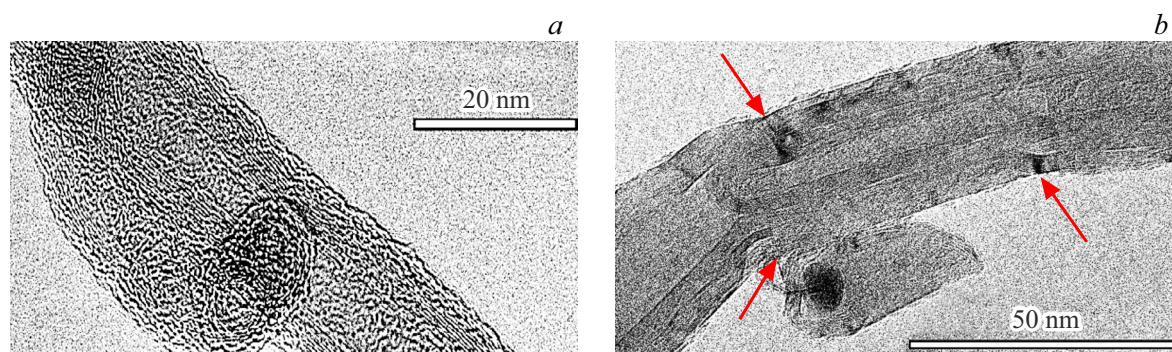


Рис. 3. ПЭМ изображение МУНТ диаметром 18 nm: *a* — образца S3; *b* — образца S4. Области локальной деформации показаны красными стрелками.

указывает на то, что угол поворота областей верхнего слоя в S4 порядка 10° .

4. ПЭМ

Дополнительный сравнительный анализ ПЭМ изображений образцов S3 и S4 проведен для подтверждения полученных с помощью РСА и КР спектров данных о различиях межслоевых расстояниях и появлении локальных поворотов верхнего слоя в S4. На рис. 3 представлены ПЭМ изображения продольных сечений фрагментов МУНТ образцов S3 (рис. 3, *a*) и S4 (рис. 3, *b*). Оба образца имеют структуру типа „матрешка“. Внешний средний диаметр нанотрубок, определенный по крайним полосам на ПЭМ изображении, составляет 18 nm с числом стенок 15.

В S3 внутренние графеновые слои расположены почти параллельно друг другу со средним межслоевым расстоянием $\sim 3.45 \text{ \AA}$. В трех поверхностных непараллельных слоях это расстояние увеличивается до $3.6 \text{ \AA}$. Кристаллическая структура S4 (рис. 3, *b*) существенно отличается от S3. На ПЭМ изображении S4 есть затемненные области (указаны красными стрелками), соответствующие искажениям графеновых слоев. Межслоевые расстояния в областях затемнения уменьшаются до $3.3 \text{ \AA}$. В трех верхних слоях это расстояние варьируется от 3.0 до $3.8 \text{ \AA}$. Анализ углов между слоями показывает увеличение локальных отклонений до 15° – 20° от параллели. Подобные изменения наблюдались в сплюснутых нанотрубках и объяснялись деформациями растяжения, сжатия, сдвига и кручения — стеклингового беспорядка [31,32].

Заключение

Проведены исследования структуры МУНТ диаметром 7 nm (образцы S1, S2) и 18 nm (образцы S3, S4) до и после помола с использованием рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, ПЭМ и структурного моделирования.

Линейные размеры кристаллитов (из отношения I_D/I_G) в образцах S1 и S2 остались неизменными — 23 nm, тогда как в S4 произошло уменьшение L_a с 41 до 29 nm. Расщепление *G*-пика и сдвиг *D*-, *G*-, 2*D*-пиков в S4 и совпадение линейных размеров кристаллитов и суперъячейки турбостратного графена указывает на то, что угол поворота областей верхнего слоя $\sim 10^\circ$.

По результатам ПЭМ структура образцов S3 и S4 имеет форму типа „матрешка“. В образце S4 по сравнению с S3 межслоевые расстояния увеличены с 3.3 до $3.8 \text{ \AA}$, напряжения растяжения–сжатия релаксированы, и верхние слои изогнуты.

Рентгеновская дифракция показала, что параметры решетки в образцах S1 и S2 не изменились после помола. В образце S4 по сравнению с S3 межслоевые расстояния увеличены с 3.3 до $3.8 \text{ \AA}$, напряжения растяжения–сжатия релаксированы, и верхние слои изогнуты. Сдвиг пика (004) в сторону увеличения угла рассеяния указывает на уменьшение параметра решетки *c*, а расщепление пика (100) на четыре подпика — на образование областей с четырьмя разными параметрами решетки *a* от 1.38 до $1.42 \text{ \AA}$. Эти изменения также подтверждаются ПЭМ изображениями, где фиксируются локальные области с отклонениями слоев на угол $\sim 15^\circ$ – 20° от горизонтали. Это дополнительно указывает на появление ориентационного беспорядка в МУНТ большого диаметра после измельчения.

Таким образом, скоррелированное использование экспериментальных методик РСА, рамановской спектроскопии, ПЭМ позволяет провести детальное исследование и обнаружить в механически обработанных МУНТ торсионную деформацию, ориентационный беспорядок и изгиб, определить их влияние на механическое состояние и структуру материалов. Стабильность структуры МУНТ диаметром 7 nm при механических воздействиях делает их перспективными для применения в композитах, где важно сохранение исходной структуры при взаимодействии с компонентами композитов. Напротив, увеличенная площадь поверхности и ориентационный беспорядок в измельченных МУНТ диаметром 18 nm открывают возможности для их использования в катали-

тических процессах и сенсорах, где требуются активные поверхности с изменяемой структурой.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, номер темы FWRW-2022-0002.

Благодарности

ПЭМ исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП „Нанотех“ ИФПМ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.F. Alif, R. Zainul, A. Mulyani, S. Syakirah, A. Zikri, A. Iqbal, M. Abdullah, A.A. Adeyi. *Adv. J. Chem., Section A*, **7**, 319 (2024). DOI: 10.48309/AJCA.2024.426290.1450
- [2] K.K. Gangu, S. Maddila, S.B. Jonnalagadda. *Sci. Total Environ.*, **646**, 1398 (2019). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.375
- [3] S. Kumar, H.K. Sidhu, A.K. Paul, N. Bhardwaj, N.S. Thakur, A. Deep. *Sens. Diagn.*, **2**, 1390 (2023). DOI: 10.1039/d3sd00176h
- [4] N. Anzar, R. Hasan, M. Tyagi, N. Yadav, J. Narang. *Sens. Int.*, **1**, 100003 (2020). DOI: 10.1016/j.sintl.2020.100003
- [5] Á. Kukovec, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi. *Carbon NY.*, **43**, 994 (2005). DOI: 10.1016/j.carbon.2004.11.030
- [6] C. Vishal, S.K. Raju Chinthalapati, R. Krishna Kanala, R. Raman, R. Rao Bojja, R. Kanaparthi. *Chemistry Select*, **5**, 7031 (2020). DOI: 10.1002/slct.201904413
- [7] S. Yang. *Archit. Struct. Constr.*, **3**, 289 (2023). DOI: 10.1007/s44150-023-00090-z
- [8] B. Xiang, R. Cheng, J. Zhu, Y. Zhou, X. Peng, J. Song, J. Wu. *Sci. Rep.*, **13**, 16081 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-43133-7
- [9] K. de Almeida Barcelos, J. Garg, D.C. Ferreira Soares, A.L.B. de Barros, Y. Zhao, L. Alisaraie. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, **87**, 104834 (2023). DOI: 10.1016/j.jddst.2023.104834
- [10] F. Habeb Abdurazzak, A. Fadel Alkiam, F. Hasan Hussein. In: *Carbon Nanotubes*, Intech. Open (2019). DOI: 10.5772/intechopen.85156
- [11] W.H. Tan, S.L. Lee, C.T. Chong. *Key Eng. Mater.*, **723**, 470 (2016). DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.723.470
- [12] N. Bobenko, V. Egorushkin, A. Ponomarev. *Nanomaterials (Basel)*, **12** (2022). DOI: 10.3390/nano12183139
- [13] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. *Phys. Rep.*, **409**, 47 (2005). DOI: 10.1016/j.physrep.2004.10.006
- [14] N.G. Bobenko, V.V. Shunaev, P.M. Korusenko, V.E. Egorushkin, O.E. Glukhova. *Synth. Met.*, **307**, 117677 (2024). DOI: 10.1016/j.synthmet.2024.117677
- [15] V.L. Kuznetsov, D.V. Krasnikov, A.N. Schmakov, K.V. Elumeeva. *Phys. Status Solidi B Basic Res.*, **249**, 2390 (2012). DOI: 10.1002/pssb.201200120
- [16] S.I. Moseenkov, A.V. Zavorin, A.V. Ishchenko, A.N. Serkova, A.G. Selyutin, V.L. Kuznetsov. *J. Struct. Chem.*, **61**, 628 (2020). DOI: 10.1134/s0022476620040174
- [17] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 163106 (2006). DOI: 10.1063/1.2196057
- [18] D. Reznik, C.H. Olk, D.A. Neumann, J.R.D. Copley. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **52**, 116 (1995). DOI: 10.1103/physrevb.52.116
- [19] A.V. Rozhkov, A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, F. Nori. *Phys. Rep.*, **648**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.physrep.2016.07.003
- [20] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson. *Proc. Phys. Soc.*, **56**, 174 (1944). DOI: 10.1088/0959-5309/56/3/303
- [21] N. Bobenko, Y.A. Chumakov, A. Belosludtseva. *Nanosci. Technol. Int. J.*, **13**, 67 (2022). DOI: 10.1615/nanoscitechintj.2022043261
- [22] S. Zheng, Q. Cao, S. Liu, Q. Peng. *J. Compos. Sci.*, **3**, 2 (2018). DOI: 10.3390/jcs3010002
- [23] D. Fujita. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**, 044611 (2011). DOI: 10.1088/1468-6996/12/4/044611
- [24] R. Ishikawa, N.R. Lugg, K. Inoue, H. Sawada, T. Taniguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara. *Sci. Rep.*, **6**, 21273 (2016). DOI: 10.1038/srep21273
- [25] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari. *Nano Lett.*, **11**, 3190 (2011). DOI: 10.1021/nl201432g
- [26] А.В. Буренин. *Симметрия квантовой внутримолекулярной динамики* (ИПФ РАН, Нижний Новгород, 2021), изд. 4-е, перераб. и доп.
- [27] К.А. Букунов, Е.А. Воробьева, Н.Г. Чеченин. *Вестник Московского ун-та. Серия 3. Физика. Астрономия*, **1**, 49 (2022).
- [28] С.И. Сергеевич. Автореф. канд. дисс. (Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, М., 2022)
- [29] U. Mogera, G.U. Kulkarni. *Carbon NY.*, **156**, 470 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.09.053
- [30] K. Kim, S. Coh, L.Z. Tan, W. Regan, J.M. Yuk, E. Chatterjee, M.F. Crommie, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 246103 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.246103
- [31] H.R. Barzegar, A. Yan, S. Coh, E. Gracia-Espino, C. Ojeda-Aristizabal, G. Cano-Márquez, L.F. Magana, M. Terrones, M. Endo, T. Hayashi. *ACS Nano*, **5**, 10591 (2011). DOI: 10.1021/nn204579p
- [32] B. Xiang, J. Zhu, R. Cheng, Y. Zhou, Y. Xie, P. Zhou, J. Wu. *Sci. Rep.*, **12**, 2 (2023). DOI: 10.1038/s41598-022-27005-3