

## Специфика образования дефектов в фуллерене $C_{46}$

© А.И. Подливаев, Л.А. Опенов

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
Москва, Россия

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2011 г.)

Посредством атомистического компьютерного моделирования изучен начальный этап образования дефектов в фуллерене  $C_{46}$ . Обнаружено, что сравнительно низкая симметрия этого фуллерена приводит к появлению в нем каналов дефектообразования, которые отсутствуют в фуллеренах  $C_{20}$ ,  $C_{36}$  и  $C_{60}$  и заключаются в разрыве одной-единственной связи C–C (в отличие от синхронного разрыва двух связей при трансформации Стоуна–Уэльса, характерной для высокосимметричных фуллеренов). Для некоторых типичных каналов определены пути перехода фуллерена  $C_{46}$  в соответствующие дефектные изомеры и рассчитаны высоты встречающихся на этих путях потенциальных барьеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00561).

### 1. Введение

Механизм образования фуллеренов — сферообразных кластеров углерода, на „поверхности“ которых ковалентные связи C–C образуют примыкающие друг к другу пяти- и шестиугольники [1,2]<sup>1</sup> — пока окончательно не установлен. Согласно одной из гипотез, фуллерены формируются из исходных сильно разупорядоченных кластеров в результате отжига дефектов [2]. Обратный процесс — накопление дефектов при нагревании фуллеренов — приводит к потере ими устойчивости и распаду [4,5]. В силу отмеченного исследование дефектных фуллеренов и механизмов дефектообразования важно как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Переход фуллерена в близкий по структуре и энергии дефектный изомер обычно стимулирует появление новых дефектов и ведет в конечном итоге к утрате фуллереном сфероидальной формы и/или к его фрагментации [4,5]. По этой причине особое значение приобретает анализ начального этапа дефектообразования. В наиболее хорошо изученном фуллерене  $C_{60}$  [1] (включающем двадцать шестиугольников и двенадцать изолированных друг от друга пятиугольников) первый дефект образуется, как правило, за счет трансформации Стоуна–Уэльса (Stone–Wales — SW) [6], которая представляет собой поворот одной связи  $B_{66}$  на угол  $90^\circ$  (рис. 1). При трансформации SW имеет место синхронный разрыв двух связей C–C, соединяющих атомы поворачивающейся связи  $B_{66}$  с другими атомами кластера (рис. 1, *b*), а затем (после завершения поворота) — формирование двух новых связей уже с другими атомами (рис. 1, *c*). В процессе поворота связи  $B_{66}$  кластер проходит через

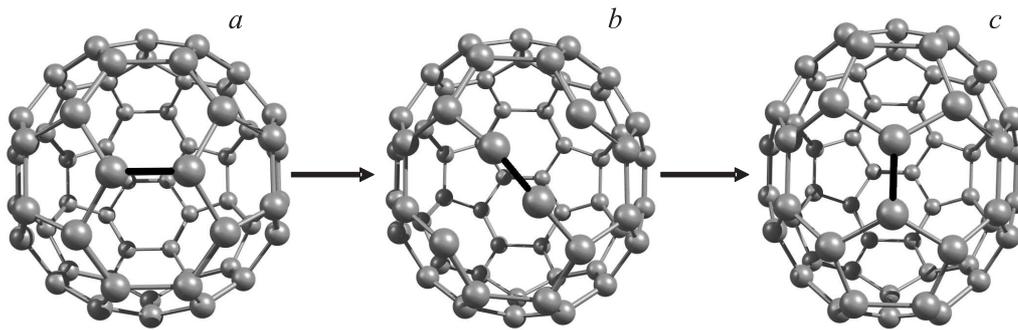
седловую конфигурацию (рис. 1, *b*), в которой его энергия имеет локальный максимум высотой  $U \approx 6.5$  eV [7]. Этот максимум достигается при повороте связи  $B_{66}$  на угол  $\sim 45^\circ$ . В результате трансформации SW число пяти- и шестиугольников в кластере не изменяется, но возникают две пары пятиугольников с общими связями  $B_{55}$  (рис. 1, *c*). При этом потенциальная энергия кластера повышается на  $\Delta E_{\text{pot}} \approx 1.5$  eV [7].

В фуллерене  $C_{20}$  (рис. 2, *a*) наименее энергичный дефектный изомер тоже образуется при повороте одной из связей (теперь  $B_{55}$ ), но на угол не  $90^\circ$ , а  $\sim 45^\circ$  (как и в фуллерене  $C_{60}$ , при этом синхронно разрываются две другие связи C–C). В результате возникает конфигурация с двумя смежными восьмиугольными „окнами“ (рис. 2, *b*), а энергия повышается на  $\Delta E_{\text{pot}} \approx 3$  eV [8]. Принципиальное отличие этой конфигурации от промежуточной седловой конфигурации с двумя девятиугольными „окнами“ при трансформации SW в фуллерене  $C_{60}$  (рис. 1, *b*) заключается в том, что она является метастабильной, т. е. отвечает локальному минимуму потенциальной энергии кластера (а не локальному максимуму, как конфигурация на рис. 1, *b*). Поэтому время жизни данной конфигурации оказывается сравнительно большим по атомным меркам, что мы непосредственно наблюдали при моделировании эволюции нагретого фуллерена  $C_{20}$  методом молекулярной динамики [4,8]. Напротив, седловая конфигурация в фуллерене  $C_{60}$  (рис. 1, *b*) является всего лишь переходной, а потому возникает лишь на чрезвычайно короткое время ( $\sim 1$  fs) [5]. Метастабильную конфигурацию кластера  $C_{20}$  (рис. 2, *b*) можно рассматривать как результат „неполной трансформации SW“ [8]. После завершения трансформации SW образуется неклассический фуллерен  $C_{20}$  с двумя четырехугольниками (рис. 2, *c*).

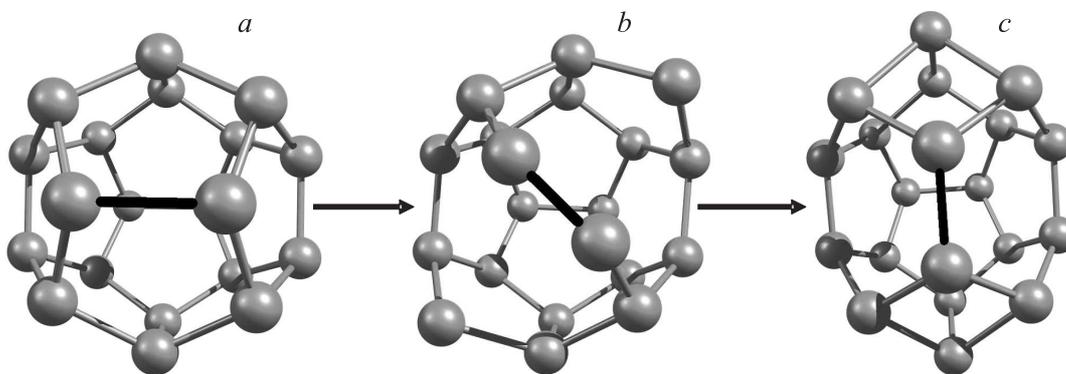
Данные о наличии неполной трансформации SW в фуллерене  $C_{36}$  противоречивы и чувствительны к методу расчета [8]. Это свидетельствует о том, что гиперповерхность потенциальной энергии этого кластера в

<sup>1</sup> В наименьшем возможном фуллерене  $C_{20}$  присутствуют только пятиугольники [3].

<sup>2</sup> Здесь и далее символами  $B_{nm}$  мы обозначаем связи, общие для смежных  $n$ - и  $m$ -угольников.



**Рис. 1.** Трансформация SW в фуллере  $C_{60}$ . *a* — идеальный фуллерен, *b* — атомная конфигурация, отвечающая седловой точке на гиперповерхности потенциальной энергии, *c* — конечная конфигурация. Жирной линией показана связь  $B_{66}$ , которая при трансформации SW поворачивается на угол  $90^\circ$ .



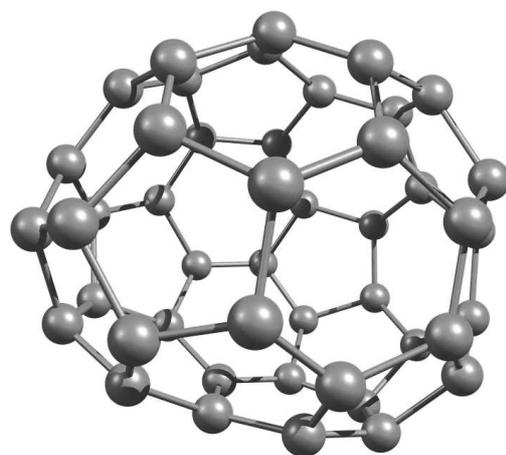
**Рис. 2.** Полная и неполная трансформация SW в фуллере  $C_{20}$ . *a* — идеальный фуллерен, *b* — атомная конфигурация, отвечающая локальному минимуму потенциальной энергии (метастабильное состояние), *c* — конечная конфигурация. Жирной линией показана связь  $B_{55}$ , которая при неполной трансформации SW поворачивается на угол  $\sim 45^\circ$ , а при полной — на угол  $90^\circ$ .

окрестности конфигурации с двумя смежными „окнами“ является почти плоской, так что если на ней и существует локальный минимум, то он очень мелкий, и поэтому дефектный изомер формируется фактически путем обычной трансформации SW [8].

Таким образом, на примере фуллеренов  $C_{20}$ ,  $C_{36}$  и  $C_{60}$  видим, что первый дефект образуется в результате либо полной, либо неполной трансформации SW. Заметим, однако, что все упомянутые фуллерены обладают высокой степенью симметрии. В фуллеренах же с более низкой симметрией можно ожидать появления новых каналов дефектообразования. Этот вопрос представляет интерес с точки зрения устойчивости не только фуллеренов, но и других  $sp^2$ -гибридизованных аллотропов углерода (включая графен [9] и прочие квазидвумерные нанотрубчатые системы [10]), в которых локальное нарушение симметрии может иметь место вблизи границ раздела (например, графен/графан [11,12]) или возникать при деформации.

Целью настоящей работы является детальный анализ начальной стадии процесса образования дефектов в фуллере  $C_{46}$  (рис. 3). Выбор этого фуллера в качестве объекта исследований обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, в нем имеется большое количество

неэквивалентных межатомных связей, что способствует разнообразию каналов дефектообразования. Во-вторых, его потенциальная энергия выше, чем у неклассического фуллера с одним четырехугольником [13], что представляет собой редкое исключение из общего правила об энергетической невыгодности неклассических фулле-



**Рис. 3.** Фуллерен  $C_{46}$ .

ренов. Причина этого заключается, по-видимому, в сильной локальной деформации фуллерена  $C_{46}$  из-за наличия в нем большого количества смежных пятиугольников (рис. 3), что облегчает образование дефектов и благоприятствует появлению новых каналов изомеризации.

Статья организована следующим образом. В разделе 2 описаны методы расчета. В разделе 3 приведены полученные результаты и их обсуждение. Раздел 4 содержит краткое заключение и выводы.

## 2. Методы расчета

Обычно для поиска путей перехода кластера в другие атомные конфигурации и расчета высот  $U$  препятствующих таким переходам потенциальных барьеров используется метод статического моделирования [14,15]. Он заключается в анализе потенциальной энергии кластера  $E_{\text{pot}}$  как функции координат  $\{\mathbf{R}_i\}$  составляющих его атомов, что позволяет определить стационарные точки  $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$  и характер изменения  $E_{\text{pot}}$  вдоль координаты реакции, соединяющей различные изомеры кластера. Стационарные точки отвечают атомным конфигурациям, в которых действующие на атомы силы равны нулю. При этом метастабильные конфигурации соответствуют локальным минимумам  $E_{\text{pot}}$ , а седловые — локальному максимуму  $E_{\text{pot}}$  по одной координате и минимумам по всем остальным.

Поскольку в кластере из  $\sim 100$  атомов гиперповерхность  $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$  имеет достаточно сложный вид и ее детальный анализ требует больших затрат компьютерных ресурсов, при поиске стационарных точек обычно основываются на априорных предположениях о структуре метастабильных конфигураций, в которые может перейти кластер, и соответствующих седловых конфигураций. Это часто приводит к тому, что какие-то пути перехода оказываются „потерянными“. В настоящей работе мы используем другой подход [7,16]. Сначала мы исследуем временную эволюцию нагретого до  $T = 2500\text{--}3000$  К фуллерена  $C_{46}$  методом молекулярной динамики, что позволяет (после визуализации данных в виде „компьютерного фильма“) получить наглядную информацию как о дефектных изомерах, так и о промежуточных атомных конфигурациях, возникающих при переходах в эти изомеры. Другими словами, мы позволяем кластеру самому „путешествовать“ по гиперповерхности  $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ , отслеживая последовательность формирующихся при этом конфигураций. Затем, основываясь на полученных результатах, мы используем метод статического моделирования для определения стационарных конфигураций  $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ , которые, как правило, оказываются близкими к найденным при визуализации „жизни“ кластера.

Для описания межатомного взаимодействия при расчетах методом молекулярной динамики мы используем модель сильной связи [17], которая хотя и уступает по точности *ab initio* подходам, но зато гораздо менее

требовательна к компьютерным ресурсам и поэтому позволяет изучить эволюцию кластера из  $\sim 100$  атомов в течение достаточно длительного (по атомным меркам) времени  $t \sim 10$  ns и набрать таким образом достаточную статистику ( $t \sim 10$  ps для *ab initio* методов). Подробнее о деталях расчетов см. работу [16] и ссылки в ней. Для определения локальных минимумов и седловых конфигураций  $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$  путем статического моделирования были использованы соответственно метод структурной релаксации и метод поиска в нормальных координатах [14,15].

## 3. Результаты и их обсуждение

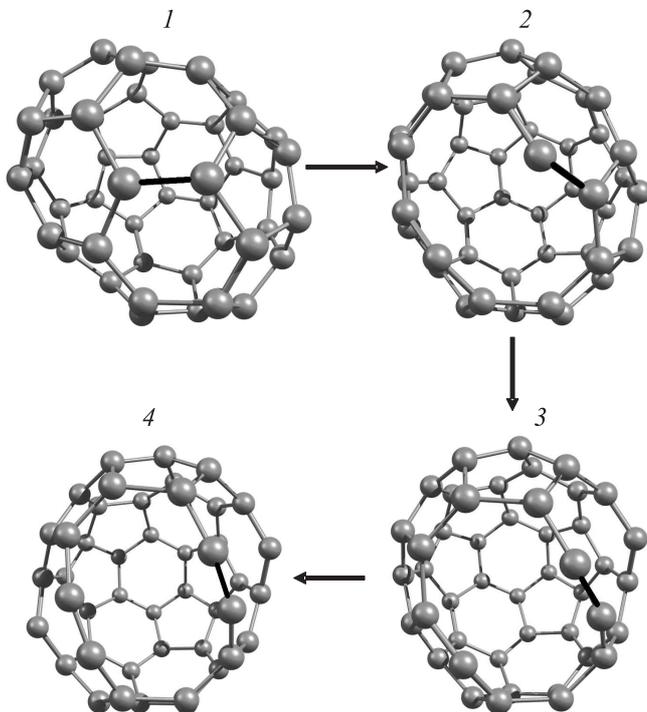
Нами обнаружено, что в фуллерене  $C_{46}$  первый дефект чаще всего (примерно в 80% случаев) образуется за счет полной (как в фуллерене  $C_{60}$ ) или неполной (как в фуллерене  $C_{20}$ ) трансформации SW, в результате чего одна из межатомных связей поворачивается на угол  $90^\circ$  или  $\sim 45^\circ$  соответственно (см. раздел 1). При этом наблюдались повороты только связей  $B_{66}$  и  $B_{56}$  (по-видимому, поворотам связей  $B_{55}$  препятствуют большие энергетические барьеры). Количество различных дефектных фуллеренов, которые формируются на первой стадии дефектообразования, довольно велико, что связано с наличием в исходном фуллерене как неэквивалентных между собой (имеющих разное локальное окружение) связей  $B_{66}$ , так и неэквивалентных связей  $B_{56}$ . Например, при полной трансформации SW могут образовываться и классические фуллерены (отличающиеся от исходного перестановкой нескольких пяти- и шестиугольников), и неклассические (содержащие четырех- и/или семиугольники), а при неполной — изомеры с различным числом атомов в двух смежных „окнах“ (8 и 10, 9 и 9, 9 и 10). Исчерпывающий статистический анализ всего многообразия дефектных конфигураций и путей их образования выходит за рамки настоящей работы. Мы ограничимся обсуждением нового канала дефектообразования, который отсутствует в фуллеренах  $C_{20}$ ,  $C_{36}$  и  $C_{60}$ .

Было обнаружено, что в фуллерене  $C_{46}$  первый дефект может появиться в результате разрыва одной-единственной связи C—C, а не синхронного разрыва пары связей, с которого начинается полная (рис. 1) и неполная (рис. 2) трансформация SW. При этом в зависимости от того, какая именно связь разрывается ( $B_{66}$ ,  $B_{56}$  или  $B_{55}$ ), на „поверхности“ фуллерена формируется одно десяти-, девяти- или восьмиугольное „окно“ соответственно. Анализ гиперповерхности  $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$  в окрестности конфигураций с одним „окном“ показал, что все они являются метастабильными, т.е. отвечают локальным минимумам  $E_{\text{pot}}$ .

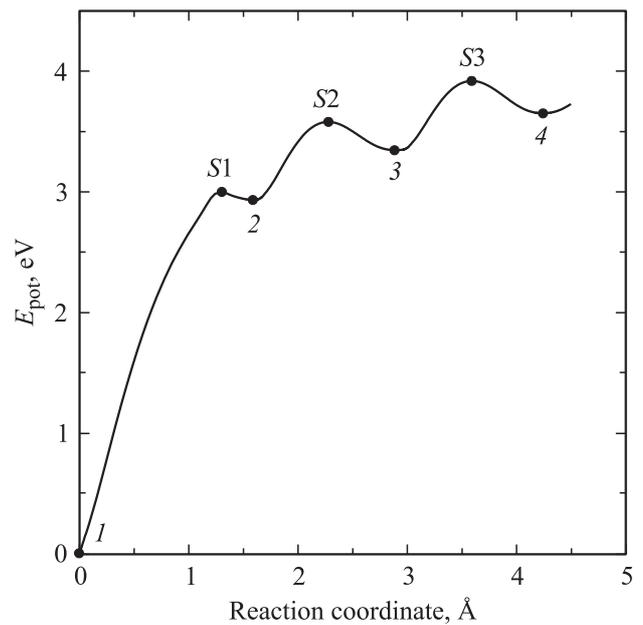
Из-за неэквивалентности межатомных связей одного типа дефектные изомеры с „окнами“ одинакового размера могут незначительно отличаться друг от друга как по энергии  $\Delta E_{\text{pot}}$  (отсчитанной от энергии идеального

фуллерена), так и по высоте  $U$  энергетических барьеров, препятствующих их формированию. Процессы дальнейшего дефектообразования также могут происходить по-разному. Далее это иллюстрируется на примерах „окон“ различных размеров.

3.1. Десятиугольное „окно“ (разрыв связи  $B_{66}$ ). На рис. 4 представлен пример типичной последовательности образования дефектов, начинающейся с формирования десятиугольного „окна“ в результате разрыва связи  $B_{66}$ . Подчеркнем, что конфигурация с десятиугольным „окном“ является метастабильной (рис. 5). Последующая эволюция кластера приводит к разрыву еще одной связи и формированию двух смежных „окон“ (десяти- и девятиугольного). При этом одна из связей  $B_{66}$  поворачивается на угол  $\sim 45^\circ$  (рис. 4), т.е. имеет место неполная трансформация SW, как в фуллерене  $C_{20}$  (рис. 2, *b*). Причина, по которой в фуллерене  $C_{20}$  две связи разрываются синхронно, а в фуллерене  $C_{46}$  — последовательно, заключается в более низкой симметрии последнего и, как следствие, различной прочности разрываемых связей из-за их разного локального окружения. Отметим, что в приведенном на рис. 4 примере трансформация SW не завершается (как в фуллерене  $C_{20}$ , рис. 2), т.е. поворота одной из связей



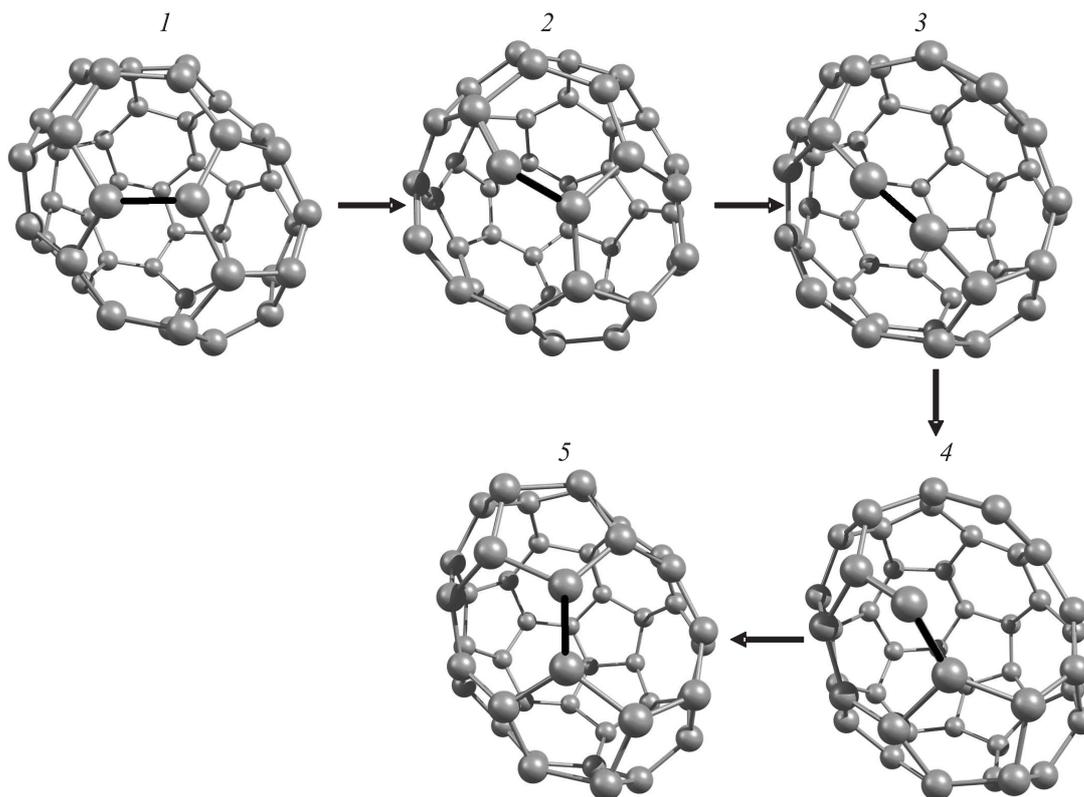
**Рис. 4.** Последовательность образования дефектных изомеров фуллерена  $C_{46}$  при разрыве связи  $B_{66}$ . 1 — идеальный фуллерен, 2 — изомер с десятиугольным „окном“, 3 — изомер с двумя смежными „окнами“ (десяти- и девятиугольными), 4 — изомер с тремя смежными „окнами“ (одним десяти- и двумя девятиугольными). Жирной линией показана связь  $B_{66}$ , которая при неполной трансформации SW поворачивается на угол  $\sim 45^\circ$ .



**Рис. 5.** Изменение потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  фуллерена  $C_{46}$  при разрыве связи  $B_{66}$  и последующих переходах в различные дефектные изомеры. Цифры 1–4 соответствуют номерам метастабильных конфигураций, приведенных на рис. 4. S1, S2, S3 — седловые конфигурации, которые визуально мало отличаются от конфигураций 2–4 соответственно. За начало отсчета принята энергия идеального фуллерена. В качестве координаты реакции выбрана сумма приращений длин всех разрываемых связей.

на угол  $90^\circ$  не происходит. Вместо этого имеет место формирование третьего (девятиугольного) „окна“. Такой сценарий не является, однако, единственно возможным: при моделировании динамики фуллерена  $C_{46}$  мы наблюдали также и завершение трансформации SW после образования двух смежных „окон“. Как бы то ни было, во всех этих случаях дефектообразование начинается с разрыва одной связи и перехода в метастабильный изомер с одним десятиугольным окном.

Как видно из рис. 5, потенциальная энергия изомера с десятиугольным „окном“ составляет  $\Delta E_{\text{pot}} = 2.93$  eV. Высота энергетического барьера для перехода в этот изомер равна  $U_{12} = 3.00$  eV (номера соответствующих конфигураций указаны на рис. 4). Барьер для обратного перехода значительно ниже ( $U_{21} = 0.07$  eV), что приводит, как правило, к быстрому (за время  $\sim 10$  fs) восстановлению исходной бездефектной конфигурации. Барьеры для последующих переходов в изомеры с двумя ( $\Delta E_{\text{pot}} = 3.35$  eV) и тремя ( $\Delta E_{\text{pot}} = 3.65$  eV) смежными „окнами“ составляют  $U_{23} = 0.65$  eV и  $U_{34} = 0.58$  eV (при этом  $U_{32} = 0.24$  eV и  $U_{43} = 0.27$  eV). Несколько раз наблюдался возврат изомера с двумя „окнами“ в исходную конфигурацию. После образования третьего „окна“ этого уже не происходит: кластер быстро теряет свою сфероидальную форму и переходит в различные квазиодномерные или квазидвумерные конфигурации. По этой



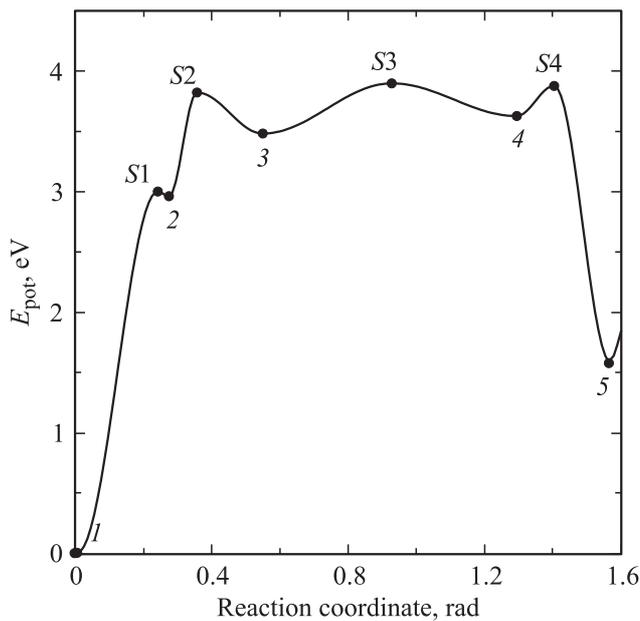
**Рис. 6.** Последовательность образования дефектных изомеров фуллерена  $C_{46}$  при разрыве связи  $B_{56}$ . 1 — идеальный фуллерен, 2 — изомер с девятиугольным „окном“, 3 — изомер с двумя смежными „окнами“ (десяти- и девятиугольным), 4 — изомер с десятиугольным „окном“, 5 — неклассический фуллерен с одним семиугольником. Жирной линией показана связь  $B_{66}$ , которая при неполной трансформации SW поворачивается на угол  $\sim 45^\circ$ , а при полной трансформации SW — на угол  $90^\circ$ .

причине высоту барьера для необратимого распада фуллерена  $C_{46}$  по данному каналу можно считать равной энергии седловой точки для перехода в конфигурацию с тремя „окнами“ ( $S3$  на рис. 5),  $U = 3.92$  eV.

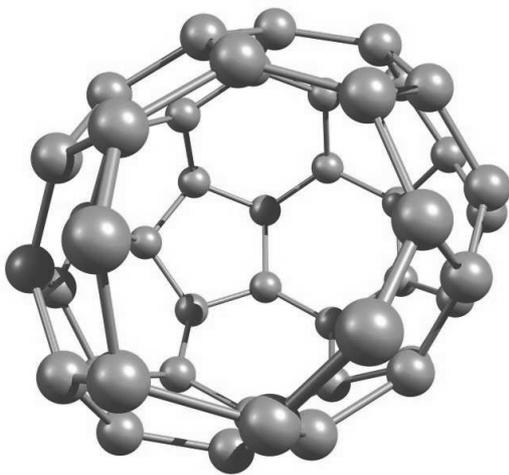
3.2. Девятиугольное „окно“ (разрыв связи  $B_{56}$ ). Разрыв связи  $B_{56}$  приводит к образованию метастабильного изомера с одним девятиугольным „окном“ (рис. 6 и 7). Как и при разрыве связи  $B_{66}$ , на следующем этапе формируются два смежных „окна“ (девяяти- и десятиугольное), т.е. происходит неполная трансформация SW (связь  $B_{66}$  поворачивается на угол  $\sim 45^\circ$ , рис. 6). На этот раз при дальнейшей эволюции кластера третье „окно“ не возникает: сначала формируется изомер с одним десятиугольным „окном“, а затем завершается трансформация SW (связь  $B_{66}$  поворачивается на угол  $90^\circ$ ) и образуется неклассический фуллерен с одним семиугольником. Время жизни этого изомера достаточно велико (во всяком случае, его формирование не влечет за собой быструю утрату сферообразной формы, как в рассмотренном выше случае изомера с тремя „окнами“). Более того, один раз наблюдался его обратный переход в идеальный фуллерен (вероятность такого перехода мала из-за сравнительно большой высоты соответствующего барьера, см. далее).

Характер и масштаб изменения потенциальной энергии при переходах между различными изомерами (рис. 7) такие же, как при разрыве связи  $B_{66}$ : энергии изомеров с одним девятиугольным „окном“, двумя смежными „окнами“ и одним десятиугольным „окном“ составляют  $\Delta E_{\text{pot}} = 2.97, 3.49$  и  $3.64$  eV соответственно. Высоты энергетических барьеров для переходов в эти изомеры равны (номера соответствующих конфигураций указаны на рис. 6)  $U_{12} = 3.01$  eV,  $U_{23} = 0.86$  eV и  $U_{34} = 0.42$  eV соответственно. Барьеры для обратных переходов составляют  $U_{21} = 0.04$  eV,  $U_{32} = 0.35$  eV и  $U_{43} = 0.27$  eV. Обращает на себя внимание малая величина  $U_{21}$ , которая оказывается даже меньше, чем для изомера с десятиугольным „окном“. Энергия неклассического фуллерена  $\Delta E_{\text{pot}} = 1.58$  eV, высота барьера для перехода в этот изомер из конфигурации с десятиугольным окном  $U_{45} = 0.25$  eV, высота барьера для обратного перехода  $U_{54} = 2.31$  eV. Высота барьера для перехода классического фуллерена  $C_{46}$  в неклассический (по данному каналу) равна энергии седловой точки для перехода в конфигурацию с одним десятиугольным „окном“ ( $S4$  на рис. 7),  $U = 3.91$  eV.

3.3. Восмиугольное „окно“ (разрыв связи  $B_{55}$ ). В отличие от рассмотренных выше случаев разрыва связей  $B_{66}$  и  $B_{56}$  разрыв общей для двух



**Рис. 7.** Изменение потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  фуллерена  $C_{46}$  при разрыве связи  $B_{56}$  и последующих переходах в различные дефектные изомеры. Цифры 1–5 соответствуют номерам метастабильных конфигураций на рис. 6.  $S1$ ,  $S2$ ,  $S3$ ,  $S4$  — седловые конфигурации, которые визуально мало отличаются от конфигураций 2, 3, 4, 4 соответственно. За начало отсчета принята энергия идеального фуллерена. В качестве координаты реакции выбран угол поворота выделенной жирным связи  $B_{66}$  при трансформации SW.



**Рис. 8.** Дефектный изомер фуллерена  $C_{46}$ , образующийся при разрыве связи  $B_{55}$  и включающий одно восьмиугольное „окно“.

смежных пятиугольников связи  $B_{55}$  сопровождается изменением их локального окружения, а именно таким „переключением“ одной из внешних по отношению к ним связей C–C, при котором соседние пяти- и шестиугольники меняются местами (здесь под „переключением“ мы понимаем последовательный разрыв одной связи и формирование другой). Образующийся в результате

изомер с восьмиугольным „окном“ изображен на рис. 8. Энергия этого изомера  $\Delta E_{\text{pot}} = 3.13 \text{ eV}$  лишь незначительно превышает энергии изомеров с девяти- и десятиугольными „окнами“, тогда как барьер для перехода в этот изомер оказывается существенно больше ( $3.58 \text{ eV}$ ), что связано, очевидно, с перегруппировкой ближайших к „окну“ связей. Барьер для обратного перехода достаточно велик ( $0.45 \text{ eV}$ ), однако метастабильная конфигурация с восьмиугольным „окном“ не является долгоживущей по той причине, что отделена очень низким ( $\sim 0.01 \text{ eV}$ ) барьером от неклассического изомера с одним четырехугольником ( $\Delta E_{\text{pot}} = 0.92 \text{ eV}$ ), переходы в который мы и наблюдали при моделировании динамики фуллерена  $C_{46}$ .

#### 4. Заключение

Наличие у фуллерена  $C_{46}$  дефектных изомеров с восьми-, девяти- и десятиугольными „окнами“ существенно расширяет диапазон возможных каналов дефектообразования, особенно на начальном этапе. Поскольку для формирования этих дефектных изомеров требуется разрыв только одной связи C–C (а не двух, как при трансформации Стоуна–Уэльса), энергетические барьеры для переходов в соответствующие конфигурации оказываются сравнительно низкими, и поэтому вероятность образования таких изомеров достаточно высока. Хотя эти изомеры являются, как правило, короткоживущими, они играют важную роль в процессе разупорядочения кластера, выполняя функцию „катализаторов“ для переходов в другие дефектные конфигурации и стимулируя тем самым появление новых дефектов, а в конечном итоге — распад кластера как такового. По-видимому, именно большая интенсивность дефектообразования является основной причиной чрезвычайно низкого процентного содержания фуллеренов  $C_{46}$  в газовой фазе.

В заключение отметим, что исследованные в настоящей работе дефекты фуллерена  $C_{46}$  и каналы их образования должны иметь аналоги и в других фуллеренах с низкой симметрией.

Авторы признательны М.М. Маслову за помощь в работе и обсуждение результатов.

#### Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. *УФН* **167**, 751 (1997).
- [3] H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorff. *Nature* **407**, 60 (2000).
- [4] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **47**, 751 (2005).
- [5] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 73 (2006).
- [6] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).

- [7] А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. Письма в ЖЭТФ **81**, 656 (2005).
- [8] А.И. Подливаев, К.П. Катин, Д.А. Лобанов, Л.А. Опенев. ФТТ **53**, 199 (2011).
- [9] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Science, **306**, 666 (2004).
- [10] A. Hirsch. Nature Mater. **9**, 868 (2010).
- [11] Л.А. Опенев, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ, **90** 6, 505 (2009).
- [12] A.L. Rakhmanov, A.V. Rozhkov, A.O. Sboychakov, F. Nori. Phys. Rev. B **85**, 035 408 (2012).
- [13] J. An, L.-H. Gan, X. Fan, F. Pan. Chem. Phys. Lett. **511**, 351 (2011).
- [14] V.F. Elesin, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. Phys. Low-Dim. Struct. *11/12*, 91 (2000).
- [15] А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. ФТТ **48**, 2104 (2006).
- [16] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. ФТТ **53**, 2403 (2011).
- [17] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. Phys. Lett. A **373**, 1653 (2009).