

**Для цитирования:**

Саенко Н.С., Зиятдинов А.М. Рентгенодифракционный метод определения размеров и структурных характеристик нанографитов в активированных углеродных материалах. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 62–67.

**For citation:**

Saenko N.S., Ziatdinov A.M. X-Ray Diffraction method for determination of sizes and structural characteristics of nanographites in activated carbon materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 62–67.

УДК 546.26

**Н.С. Саенко, А.М. Зиятдинов**

Никита Сергеевич Саенко (✉), Альберт Муктасимович Зиятдинов

Лаборатория электронных физических методов исследования, Институт химии ДВО РАН, просп. 100-лет Владивостоку, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: saenko@ich.dvo.ru (✉), ziatdinov@ich.dvo.ru

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОГРАФИТОВ В АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

*В работе развита методика определения размеров и структурных характеристик нанографитов в активированных углеродных волокнах (АУВ) из анализа их экспериментальных профилей рентгеновской дифракции. В ней используются кривые рентгеновского рассеяния, рассчитанные для набора нанографитов, состоящих из бензолонподобных и феналеноподобных нанографенов различных размеров, межатомные и межплоскостные расстояния в которых зависят от числа атомов в слое. Разработанная методика может быть использована для анализа профилей рентгеновской дифракции и других нанокристаллических графитовых структур. Данные, полученные предложенной методикой, согласуются с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния по мотивам строения АУВ.*

**Ключевые слова:** активированные углеродные волокна, нанографит, нанографен, рентгеновская дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния, малоугловое рентгеновское рассеяние

UDC 546.26

**N.S. Saenko, A.M. Ziatdinov**

Nikita S. Saenko (✉), Albert M. Ziatdinov

Laboratory of Electronic Physical Methods, Institute of Chemistry FEB of RAS, Prospekt 100-letiya, 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: saenko@ich.dvo.ru (✉), ziatdinov@ich.dvo.ru

**X-RAY DIFFRACTION METHOD FOR DETERMINATION OF SIZES AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF NANOGRAFITES IN ACTIVATED CARBON MATERIALS**

*The method for determination of sizes and structural characteristics of nanographites in activated carbon fibers (ACFs) by analyzing their experimental X-ray diffraction profiles has been developed in the paper. It uses the curves of X-ray scattering calculated for the set of nanographites consisting of benzene- and phenalene-based nanographenes of various sizes,*

*which interatomic and interlayer distances depend on the number of atoms in layer. The developed method can be also applied to analysis of the X-ray diffraction profiles of other nanocrystalline graphite structures. The data acquired by the method agree with results of Raman spectroscopy and small-angle X-ray scattering on ACFs structure motives.*

**Key words:** activated carbon fibers, nanographite, nanographene, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, small-angle X-ray scattering

## ВВЕДЕНИЕ

Степень проявления ряда важных свойств производных графена (например, нанографитов) определяется их латеральными размерами, числом и типом упаковки слоев, а также геометрией их краев [1-5]. Поэтому данные о размерах и структуре таких систем являются базовыми при анализе и интерпретации их свойств. В частности, они необходимы для корректного определения истинных значений зависящих от размеров спектроскопических характеристик производных графена, правильной интерпретации их происхождения, а также причин их изменений под влиянием различных внешних факторов.

Для определения размеров и структуры наноразмерных объектов широко используются различные физические методы, в том числе метод рентгеновской дифракции. Однако при использовании этого метода для изучения наноразмерных объектов многие исследователи игнорируют тот факт, что из-за малой длины когерентности в наночастицах и обусловленного этим уширения и смещения рентгеновских отражений общепринятые методики рентгеноструктурного анализа порошков непосредственно к ним не применимы. Например, из теоретических расчетов следует [6], что для нанографитов значение коэффициента пропорциональности в известной формуле Шеррера зависит от размеров частиц. В традиционных методиках анализа спектра рентгеновской дифракции порошков пренебрегают и зависимостью межатомных расстояний в наночастице от ее размеров. В то же время известно, что межплоскостное и межатомные расстояния, например, в нанографитах, зависят от их латеральных размеров [7, 8]. Кроме того, в работах, посвященных анализу экспериментальных профилей рентгеновской дифракции порошков и агломератов наноразмерных систем, не всегда учитывается возможный вклад в нее рентгеноаморфных фаз. Из всего сказанного очевидно, что разработка и развитие методик определения размеров и структурных характеристик наночастиц из профилей рентгеновской ди-

фракции их порошков и агломератов и по сей день остаются актуальными задачами. В нашей предыдущей работе [9] была рассмотрена методика определения размеров нанографитов путём компьютерного моделирования экспериментального профиля рентгеновской дифракции активированных углеродных волокон (АУВ) с помощью кривых рентгеновского рассеяния модельных нанографитов, состоящих из нанографенов с бензолподобной и пиреноподобной формой. При этом межплоскостные расстояния во всем наборе модельных нанографитов, используемых в аппроксимации, считались фиксированными, а межатомные расстояния в слое – зависящими от его размера [8]. Учитывался также возможный вклад в рассеяние рентгеноаморфных фаз. В настоящей работе представлено дальнейшее развитие вышеописанной методики определения размеров нанографитов в АУВ. В частности, расчеты кривых рентгеновского рассеяния этих объектов выполнены с модельными нанографитами, состоящими из бензолподобных и феналеноподобных слоев, что обеспечивает более равномерное распределение латеральных размеров частиц. Кроме того, в представленных расчетах учитывается зависимость межплоскостного расстояния в нанографите от числа атомов в слое. Предложенная методика позволяет оценить не только средние размеры нанографитов в АУВ, но и средние значения их структурных характеристик. Полученные данные о мотивах строения изученных АУВ согласуются с результатами их исследований методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и малоуглового рентгеновского рассеяния.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях были использованы коммерческие полиакрилонитрильные АУВ с удельной поверхностью  $\approx 1400 \text{ м}^2/\text{г}$ . Профили рентгеновской дифракции АУВ были записаны на приборе марки «D8 Advance» (фирма «Bruker», Германия) в геометрии Брэгг-Брентано с источником излучения  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ нм}$ ) и графитовым монохроматором. Измерения проводились в угло-

вом диапазоне  $2\theta$  от 5 до  $90^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  и временем счета 40 с на шаг. Исследования малоуглового рентгеновского рассеяния исходного АУВ, а также волокон, поры которых были заполнены палладием и водой, проводились на установке «КРМ-1» (ЗАО «Научприбор», Россия) с источником излучения Fe  $K_\alpha$  ( $\lambda = 0,19373$  нм). Поры АУВ заполнялись палладием с помощью известной в литературе методики: образец вымачивался в растворе хлористого палладия, затем после его просушки проводилось восстановление палладия в потоке водорода; процедура повторялась несколько раз [10]. КР-спектры АУВ записывались на конфокальном спектрометре «alpha 500» (фирма «WiTec», Германия) с длиной волны лазера  $\lambda_{\text{exc}} = 531,8$  нм. Экспериментальный спектр был получен усреднением по 1800 спектрам со временем накопления 2 с при температуре детектора 214 К. Сравнение спектров, записанных при 100- и 1000-кратном сканировании, позволяет пренебречь влиянием облучения на изучаемый объект.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основе предложенной в работе методики анализа профиля рентгеновской дифракции АУВ лежит модель, в которой образец рассматривается как аналог порошка, состоящий из  $q$  разновидностей модельных нанографитов, отличающихся друг от друга формой нанографенов, числом атомов углерода в слое  $N$  (латеральными размерами нанографена  $L_a$ ) и числом таких слоев  $M$  (толщиной нанографита  $L_c$ ). При этом значения межатомных расстояний  $r_{c-c}$  в модельных нанографенах задаются линейной интерполяцией значений в бензоле ( $r_{c-c} = 0,139$  нм,  $\eta = 1,5$ ) и в графите ( $r_{c-c} = 0,142$  нм,  $\eta = 1,33$ ):

$$r_{c-c} = A + B\eta, \quad (1)$$

где  $\eta$  – средний порядок ковалентной связи, который определяется соотношением числа атомов углерода в нанографене и максимальным числом атомов водорода на его краях, а  $A = 0,1653$  нм и  $B = -0,0174$  нм – параметры интерполяции. В дополнение к этому, используя результаты квантово-химических расчетов структур нанографитов с различным числом атомов в нанографене  $N$  [11], было предложено аналитическое выражение для определения межслоевого расстояния  $d$ :

$$d = d_0 + C \exp(-DN), \quad (2)$$

где  $C = 0,101$  нм и  $D = 0,0213$  – параметры аппроксимации, а  $d_0 = 0,3426$  нм – значение межслоевого расстояния в графите с турбостратной упаковкой. Определение латерального размера  $L_a$  в данной работе основано на предположении, что площадь

«дискообразного» нанографена с диаметром  $L_a$  прямо пропорциональна площади его элементарной ячейки ( $3\sqrt{3}r_{c-c}^2/2$ ) и количеству элементарных ячеек в нем ( $N/2$ ) [12]:

$$L_a = r_{c-c} \sqrt{3\sqrt{3}N/p} \quad (3)$$

Расчеты показали, что, используя бензолподобные и феналеноподобные нанографены, можно получить наиболее равномерное распределение значений  $L_a$  в наборе модельных нанографитов. Толщину  $M$ -слоистого нанографита  $L_c$  при  $M > 1$  можно определить как [13]:

$$L_c = (M - 1)d \quad (4)$$

Интенсивность дифракции такого порошка определяется суммой удельных интенсивностей дифракции  $J_i(s)$  отдельных порошков нанографитов  $i$ -й разновидности с бензолподобной или феналеноподобной формой слоя с учетом их относительных вкладов  $w_i$ , где  $i$  принимает значения от 1 до  $q$ ,  $s = 2\sin\theta/\lambda$  ( $\lambda$  – длина волны рентгеновского источника,  $\theta$  – угол скольжения падающего луча). Аппроксимация экспериментального профиля рентгеновской дифракции порошка нанографитов  $I(s)$  производится кривой

$$I(s) = G(s) \sum_{i=1}^q w_i J_i(s) \quad (5)$$

путем вариации значений  $w_i$ . В выражении (5) функция  $G(s)$  учитывает изменения интенсивности дифракции, обусловленные поглощением и поляризацией рентгеновского излучения, а также геометрией эксперимента. Удельная интенсивность дифракции определяется суммой когерентной и некогерентной компонент. Расчет когерентной компоненты в модельных нанографитах проводится в приближении турбостратной упаковки их слоев [6, 9, 12]. Некогерентная компонента интенсивности рентгеновской дифракции рассчитывается с помощью известных в литературе выражений [6].

С учетом качественной схожести профилей рентгеновской дифракции рентгеноаморфных и нанокристаллических веществ, до применения предложенной в статье методики анализа профиля рентгеновской дифракции АУВ, некоторые мотивы их строения были предварительно изучены методами спектроскопии КР и малоуглового рентгеновского рассеяния.

КР-спектр первого порядка в АУВ содержит две интенсивные не полностью разрешенные полосы с максимумами при значениях волнового числа  $k \sim 1347$  и  $\sim 1607$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 1). В области больших  $k$  наблюдаются еще несколько частично разрешенных слабоинтенсивных полос (рис. 1,

врезка). В интервале от 800 до 2100  $\text{см}^{-1}$  спектр хорошо аппроксимируется суммой трех лоренцианов ( $G$ -,  $D$ - и  $D'$ - полосы) и двух гауссианов ( $T$ - и  $D''$ - полосы) (рис. 1). Спектр обертонов, наблюдаемый в интервале от 2100 до 3600  $\text{см}^{-1}$ , можно представить в виде суммы трех лоренцианов  $2D$ ,  $D+G$  и  $2G$  (рис. 1, врезка). Меньшая, чем у линии  $D$ , интегральная интенсивность линии  $G$  и большие, чем в графите, ширина и значение  $k$  у этой линии указывают на то, что изученные АУВ состоят из наноразмерных частиц графита [14]. Согласно литературным данным [14], линии  $T$  и  $D''$  отвечают  $sp^2$ - и/или  $sp^3$ -фрагментам аморфного углерода. Возможность описать  $G'$ -полосу с помощью только одного лоренциана указывает на турбостратную упаковку слоев в наногрфитах [15].

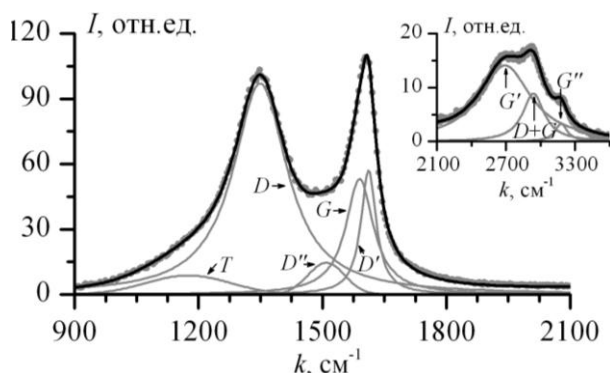


Рис. 1. КР-спектр АУВ после учета фонового рассеяния (серые точки) и его разложение на пять составляющих (серые линии). Во врезке представлен КР-спектр обертонов после учета фонового рассеяния и его разложение на три лоренциана. Чёрная линия – сумма компонент.  $\lambda_{\text{exc}} = 531,8 \text{ нм}$

Fig. 1. The Raman spectrum of ACFs after background correction (gray dots) and its decomposition into five components (gray lines). In the inset the overtone spectrum after background correction (gray dots) and its decomposition into three Lorentzians are presented. The black line corresponds to the sum of components.  $\lambda_{\text{exc}} = 531.8 \text{ nm}$

На основе данных малоуглового рентгеновского рассеяния АУВ, находящихся в атмосфере, а также АУВ, поры которых заполнены водой и палладием, были рассчитаны массовые функции распределения неоднородностей  $D(r)$  по их размерам  $r$ . В ряду изученных АУВ интенсивность характерного максимума зависимости  $D(r)$  при  $r \approx 1,2 \text{ нм}$  коррелирует со значением контраста между наногрфитами и веществом пор. Этот результат позволяет соотнести неоднородности указанного размера с микропорами АУВ.

Структура АУВ была изучена с помощью традиционного анализа экспериментального профиля рентгеновской дифракции [16]. Для этого получена функция интерференции (рис. 2) путем

коррекции интенсивности рентгеновской дифракции АУВ на поглощение и поляризацию излучения, геометрию эксперимента, а также угловую зависимость рассеяния на атомах углерода (последнее с помощью атомного форм-фактора углерода). Далее, используя ширину и положение лоренцианов, соответствующих рентгеновским отражениям (рис. 2), были вычислены значения структурных параметров частиц графита в АУВ. Усредненное по отражениям расстояние между атомами в слое ( $r_{\text{C-C}} = 0,137 \text{ нм}$ ) несколько меньше, а межплоскостное расстояние ( $d = 0,351 \text{ нм}$ ) в них заметно больше, чем в графите ( $r_{\text{C-C}} = 0,142 \text{ нм}$ ,  $d = 0,335 \text{ нм}$ ). Частицы графита в изученных волокнах имеют нанометрические размеры как вдоль ( $L_a = 2,29 \text{ нм}$ ), так и перпендикулярно углеродным слоям ( $L_c = 0,74 \text{ нм}$ ) и состоят в среднем из 3 наногрфенов.

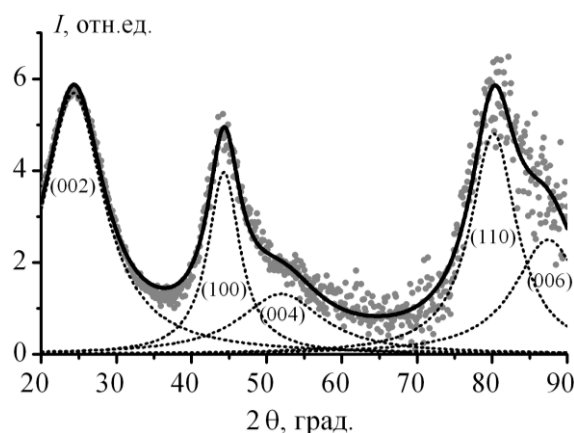


Рис. 2. Функция интерференции АУВ (серые точки) и ее разложение на пять лоренцианов (пунктирные линии), соответствующих отражениям (002), (100), (004), (110), (006).

Сплошная линия – сумма компонент  
Fig. 2. The interference function for ACFs (gray dots) and its decomposition into five Lorentzians (dotted lines) corresponding to (002), (100), (004), (110) and (006) reflections. The solid line corresponds to the sum of components

Таким образом, данные спектроскопии комбинационного рассеяния изученных АУВ коррелируют с результатами традиционного анализа профилей их рентгеновской дифракции и вместе с данными малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствуют о наличии в них разупорядоченной системы наноразмерных частиц турбостратно упакованного графита, которые отделены друг от друга микропорами и, возможно, фрагментами аморфного углерода.

Принимая во внимание средние размеры наногрфитов, полученные из данных традиционного анализа профиля рентгеновской дифракции АУВ, а также формулы (3) и (4), в модель порош-

ка были включены бензолородные и феналеноподобные нанографиты с параметрами  $N$  и  $M$  из интервалов:  $6 \leq N \leq 541$  и  $1 \leq M \leq 4$ . Затем, по значениям  $w_i$ , найденным из аппроксимации экспериментального профиля рентгеновской дифракции по предложенной в работе методике (рис. 3), были определены наборы средних арифметических взвешенных значений структурных параметров и размеров нанографитов в изученных объектах. Они оказались равны  $r_{C-C} = 0,141$  нм,  $d = 0,362$  нм,  $L_a = 2,11$  нм и  $L_c = 0,721$  нм.

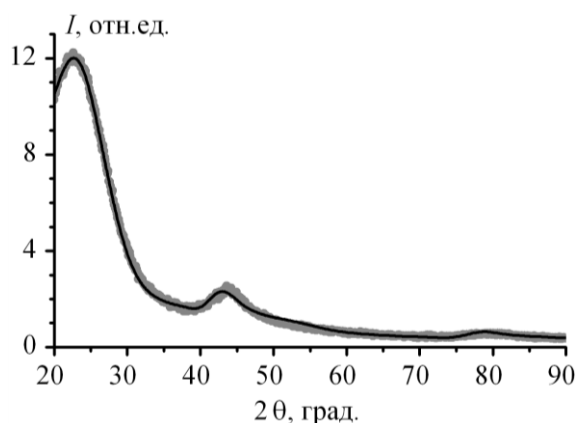


Рис. 3. Экспериментальный профиль рентгеновской дифракции АУВ (серые точки) и его аппроксимация набором теоретических профилей (сплошная линия)

Fig. 3. The experimental X-ray diffraction profile of ACFs (gray dots) and its approximation by the set of theoretical profiles (solid line)

Отметим, что предложенная методика позволяет оценить как относительные вклады в интенсивность профиля рентгеновской дифракции разных наборов порошков нанографитов (в том числе имеющих определенное число слоев), так и значения вышеупомянутых параметров в каждом наборе. Хорошие аппроксимации профилей рентгеновской дифракции изученных АУВ оказались

возможны с нулевым вкладом в рентгеновское рассеяние аморфной фракции углерода. По-видимому, это связано с тем, что профили рентгеновской дифракции от нанографенов и нанографитов малых размеров и от  $sp^2$ -фрагментов (кластеров) аморфного углерода схожие, а вклад от  $sp^3$ -фрагментов аморфного углерода в рентгеновскую дифракцию незначителен.

#### ВЫВОДЫ

Представлена процедура определения размеров и структурных параметров нанографитов – структурных блоков АУВ путем аппроксимации их профиля рентгеновской дифракции как целого. Разработанная процедура лишена ряда недостатков, присущих традиционному методу анализа экспериментального профиля рентгеновской дифракции. В частности, в ней учитываются зависимость коэффициентов Шеррера от размеров нанографитов, разброс размеров нанографитов, турбостратная упаковка нанографенов в нанографитах, зависимость межатомных и межслоевых расстояний от размеров нанографенов, возможный вклад в отражения аморфной фазы углерода, а также вклад некогерентного рентгеновского рассеяния. Предложенная методика может быть использована для анализа других углеродных материалов, состоящих из нанографитов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО (проект 0265-2014-0001) и частичной финансовой поддержке программы «Дальний Восток» (проекты 0265-2015-0002 и 0265-2015-0032). Авторы благодарны Звереву Г.А. за запись спектров комбинационного рассеяния, Бервено В.П. за данные по малоугловому рентгеновскому рассеянию.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2010. 476 p. DOI: 10.1002/9783527629602.
2. Physics and Chemistry of Graphene – Graphene to Nanographene / eds. Enoki T., Ando T. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2013. 476 p.
3. **Зиятдинов А.М.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 3-8.
4. **Зиятдинов А.М.** Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 1. С. 1-14.
5. **Зиятдинов А.М.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 3-9.
6. **Fujimoto H.** Carbon. 2003. V. 41. N 8. P. 1585–1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00116-7.
7. **Iwashita N., Inagaki M.** Carbon. 1993. V. 31. P. 1107–1113. DOI: 10.1016/0008-6223(93)90063-G.
8. **Беленков Е.А.** Изв. ЦНЦ РАН. 1999. Вып. 2. С. 27–32;

#### REFERENCES

1. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2010. 476 p. DOI: 10.1002/9783527629602.
2. Physics and Chemistry of Graphene – Graphene to Nanographene / eds. Enoki T., Ando T. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2013. 476 p.
3. **Ziatdinov A.M.** Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. T. 56. N 7. P. 3-8. (in Russian).
4. **Ziatdinov A.M.** Izv. AN. Ser. Khim. 2015. V. 64. N 1. P. 1-14. DOI: 10.1007/s11172-015-0812-y. (in Russian).
5. **Ziatdinov A.M.** Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 5. P. 3-9 (in Russian).
6. **Fujimoto H.** Carbon. 2003. V. 41. N 8. P. 1585–1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00116-7.
7. **Iwashita N., Inagaki M.** Carbon. 1993. V. 31. P. 1107–1113. DOI: 10.1016/0008-6223(93)90063-G.

9. **Саенко Н.С., Зиятдинов А.М.** *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 46–49.;
10. **Шанина Б.Д., Данишевский А.М., Вейнгер А.И., Курдюков Д.А., Гордеев С.К.** *ФТТ.* 2009. Т. 51. N 3. С. 596–603.
11. **Yanovsky O., Ananina O., Butrimov P.** *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 58. P. 214–217. DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.01.039.
12. **Warren B.E., Bodenstein P.** *Acta Crystallogr.* 1965. V. 18. P. 282–286. DOI: 10.1107/S0365110X65000609.
13. **Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T., Akuzawa N.** *Carbon.* 1994. V. 32. P. 193–198. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90182-1.
14. **Ferrari A., Robertson J.** *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2000. V. 61. P. 14095–14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
15. **Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 1276–1290. DOI: 10.1039/B613962K.
16. **Langford J.L., Wilson A.J.C.** *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. N 2. P. 102–113. DOI: 10.1107/S0021889878012844.
8. **Belenkov E.A.** *Izv. ChNTs RAN.* 1999. N 2. P. 27–32 (in Russian).
9. **Saenko N.S., Ziatdinov A.M.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 46–49 (in Russian).
10. **Shanina B.D., Danishevskii A.M., Veynger A.I., Kurdyukov D.A., Gordeev S.K.** *Phys. Solid State.* 2009. V. 51. P. 632–639. DOI: 10.1134/S1063783409030329.
11. **Yanovsky O., Ananina O., Butrimov P.** *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 58. P. 214–217. DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.01.039.
12. **Warren B.E., Bodenstein P.** *Acta Crystallogr.* 1965. V. 18. P. 282–286. DOI: 10.1107/S0365110X65000609.
13. **Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T., Akuzawa N.** *Carbon.* 1994. V. 32. P. 193–198. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90182-1.
14. **Ferrari A., Robertson J.** *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2000. V. 61. P. 14095–14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
15. **Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 1276–1290. DOI: 10.1039/B613962K.
16. **Langford J.L., Wilson A.J.C.** *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. N 2. P. 102–113. DOI: 10.1107/S0021889878012844.

Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016  
Accepted 01.08.2016