

УДК 546.26+546.21-121+544.142.3+541.49

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ АНИОН-РАДИКАЛОВ КИСЛОРОДА НА КРАЯХ ГРАФЕНОВОГО ЛИСТА С МАЛОЙ ЭНЕРГИЕЙ СВЯЗИ

© 2020 г. В. Ю. Осипов^{1, *}, Д. В. Бухвалов^{2, 3}, К. Такаи⁴

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³Колледж науки, Институт физики и химии материалов Нанкинского лесотехнического университета, Нанкин, Китайская Народная Республика

⁴Кафедра химической науки и технологии, Университет Хосэй, Токио, Япония

*e-mail: osipov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 19.04.2020 г.

После доработки 06.05.2020 г.

Принята к публикации 08.05.2020 г.

Методами электронного парамагнитного резонанса и квантово-химической теории функционала электронной плотности изучены образующиеся при возбуждении микроволновым излучением комплексы анион-радикалов кислорода на зигзагообразных краях искривленных графеновых листов. Энергия связи комплекса уменьшается от 700 до 42 мэВ с увеличением расстояния между атомом кислорода и зигзагообразным краем графенового листа от 1.46 до 1.64 Å. Конфигурации и энергии связи комплексов зависят как от топологии нижележащего слоя графена (одно- или двух-слойный, плоский или изогнутый), так и от типа атомных групп, терминирующих краевые атомы углерода посредством σ -связей. Образование комплексов с низкой энергией диссоциации (<70 мэВ) возможно лишь при криогенных температурах в результате переноса электронного заряда от края к молекуле O₂. Температурное поведение парамагнитной спиновой восприимчивости комплекса свидетельствует об антиферромагнитном взаимодействии спина $S = 1/2$ ион-радикала O₂^{-*} с краевыми спинами, расположенными вне “размагниченной” из-за ухода электронного заряда области. При $T > 50$ К происходит необратимая диссоциация комплекса с отрывом молекулы O₂ от края. Существование комплексов с низкой энергией диссоциации расширяет представления о химической связи ионного типа с большим расстоянием между взаимодействующими агентами.

Ключевые слова: ион-радикал кислорода, графен, краевые состояния, парамагнитная восприимчивость, спектроскопия ЭПР

DOI: 10.31857/S0132344X20110080

Графены и материалы на основе нанографеновых листов являются материалами с развитой π -электронной системой и необычными электронными свойствами [1–3]. К последним можно отнести как орбитальный диамагнетизм [4–6], сильно превосходящий таковой для больших планарных ароматических молекул, так и необычный парамагнетизм, обусловленный краевыми электронными состояниями на границах типа зигзаг [7–10]. Парамагнетизм связан с появлением пика плотности электронных состояний в точке контакта π - и π^* -зон графена, а в терминах секстетов Клара¹ – с периодически расположенными вдоль границы типа зигзаг неспаренными π -электронами, идущими через два зигзага на

третий [2, 11, 12] (рис. 1). При этом подразумевается, что внешние σ -связи графенового листа насыщены функциональными группами – водородом, гидроксильными или карбоксильными группами. Необычные π -электронные состояния краев графена обуславливают их необычные химические свойства, в частности каталитические. Так, края специально перфорированного графена выступают в качестве эффективного катализатора реакции восстановления нитробензола до анилина [13]. Частично это связано с тем, что края выступают в качестве доноров π -электронов третьим молекулярным агентам, оказавшихся в непосредственной близости от них, и тем самым способствуют протеканию специфических химических реакций с участием третьих агентов.

¹ Clar's aromatic sextet rule.

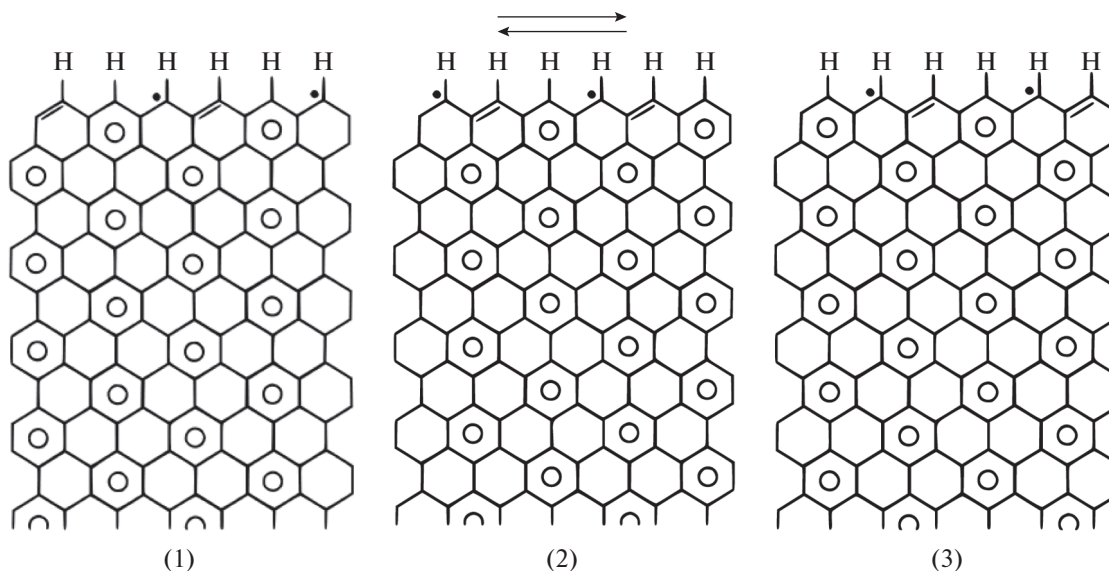


Рис. 1. Схема возникновения делокализованных спиновых состояний на краях идеального графенового листа в рамках представления π -электронной подсистемы в виде секстетов Клара (ароматических π -секстетов). Схемы (1), (2), (3) – резонансные эквивалентные конфигурации, демонстрирующие присутствие краевых делокализованных спинов на границах типа зигзаг в концентрации 1 спин на три ароматических кольца.

Углеродные наноматериалы, включая фуллерены и многостенные нанотрубки, активно исследуются начиная с 1990-х годов. В 1996 году японский исследователь Фуджита предсказал наличие необычных краевых π -электронных состояний для зигзагообразных краев графеновых листов [14, 15]. Среди предсказанных необычных свойств – парамагнетизм, обусловленный неспаренными краевыми спинами. На протяжении 15 последующих лет краевые состояния и парамагнетизм Кюри, связанный с ними, отмечался для целого класса углеродных нанодисперсных материалов с высокой степенью графитизации в индивидуальных листах и фрагментах нанометрового диапазона. Среди них нанографиты, активированные углеродные волокна, турбостратный углерод, углеродные наногорны, графеновые нахлопья и другие углеродные sp^2 -продукты [16, 17]. Существование краевых состояний в планарных графеновых листах было доказано методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [18, 19]. СТМ-изображения демонстрируют хорошо выраженную ароматическую гексагональную структуру в виде секстетов Клара с увеличенной яркостью изображения на зигзагообразных краях. Тем не менее наиболее ярко краевые π -электронные спиновые состояния в комбинации с достаточно развитым орбитальным диамагнетизмом и высокой степенью графитизации sp^2 -гибридизованного материала проявляются лишь в одном из доступных материалов – так называемых нанографитах, полученных отжигом детонационных

алмазов. Как известно, орбитальный диамагнетизм является фундаментальным свойством графитового материала с развитой π -электронной системой, ароматической структурой слоев и положением уровня Ферми в точке контакта между связывающими π - и антисвязывающими π^* -зонами. Последующий материал будет излагаться применительно к нанографитам, полученным из пятинанометровых наноалмазов. Получаемые по такой технологии нанографиты представляют собой морфологически сложный материал, т.е. ансамбль углеродных наночастиц луковичной формы и связанных с ними отщепившихся графеноподобных элементов самых разных топологий и форм, в том числе и субнанометровых. Поэтому в целях краткости обсуждаемые элементы нанографитовых частиц будут в дальнейшем обозначаться как нанографены.

Краевые π -электронные состояния обуславливают появление необычного парамагнетизма и сигнала ЭПР с g -фактором, равным 2.0014–2.0019, и шириной линии, чрезвычайно чувствительной к внешним молекулярным парамагнитным агентам [20]. Так в атмосфере кислорода (или воздуха) линия ЭПР от краевых спинов нанографенов существенно уширяется за счет диполь-дипольного и магнитного взаимодействия со спинами $S = 1$ триплетного кислорода. Уширение зависит от количества сорбированного на наночастицах кислорода [21]. Максимальное количество кислорода, сорбированного из воздуха при комнатной температуре и нормальном давлении, составляет ~55 молекул O_2 на одну наночастицу (5–6 нм), со-

стоящую из ~ 11500 атомов углерода. Уширение линии ЭПР, пропорциональное парциальному давлению кислорода, является критерием наличия в графеноподобной углеродной системе локализованных краевых состояний.

Функционализация зигзагообразных краев графена карбонильными группами приводит к исчезновению краевых π -электронов и пика в плотности электронных состояний в точке контакта π - и π^* -зон, но край, терминированный по такой схеме, легко дополнительно функционализируется ионами Fe^{2+} [22] (схема 1). Для карбонильных групп в определенных конфигурациях связывание ими ионами двухвалентного железа “включает” снова π -электронные краевые состояния, а ионы Fe^{2+} могут дополнительно эффективно связывать молекулярный кислород. Такие системы могут выступать в качестве катализаторов и носителей молекулярного кислорода, выделяемого, например, при микроволновом разогреве.

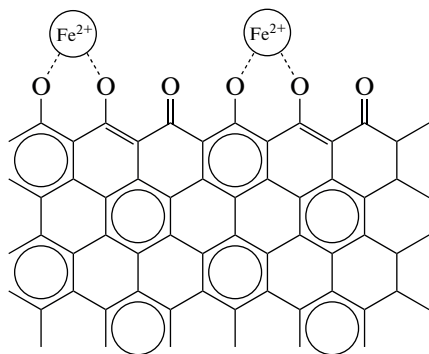


Схема 1.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в работах [13, 20, 23] были получены изображения частиц нанографенов/нанографитов (NG), изготовленных как путем отжига детонационных алмазов, так и расщеплением интеркалированного кислотами графита на одно- и многослойные графеновые листы. На таких изображениях обычно отчетливо видны складки и искривления наноразмерных графеновых листов, участки идеальной гексагональной структуры с хорошей планарностью, а также края частиц.

В настоящей работе изложены результаты исследований, выполненных в последние годы авторами статьи, по наблюдению на краях графеновых листов криогенных комплексов анион-радикала кислорода, связанных с зигзагообразными сегментами краев короткой протяженности (до 7–8 зигзагов) [24]. Возникновение химических связей и комплексов с их низкой энергией (< 70 мэВ) при криогенных температурах недостаточно изучено и поэтому заслуживает отдельного внимания. Графеновый зигзагообразный край можно также рассматривать как элемент гипотетической планарной ароматической молекулы, насыщен-

ной одним типом атомных групп по периферии, например атомарным водородом, с числом гексагональных колец $N > 200$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанографита/нанографена полиэдрической формы с размером частиц не более 5–6 нм использовали коммерчески доступный детонационный наноалмаз (ДНА), очищенный в кипящей соляной кислоте и свободный от ферромагнитных примесей. Последний отжигали в атмосфере аргона при температуре не ниже 1750°C в течении 35 и 110 мин. Структурное качество нанографеновых частиц контролировали с помощью рамановской спектроскопии ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм) путем наблюдения характеристических полос рассеяния G и D при ~ 1590 и ~ 1345 cm^{-1} , связанных с базальными графеновыми листами и краевыми линейными дефектами соответственно и их обертонов типа 2D, D+G. Минимальное содержание пентагонов и гептагонов в ароматических гексагональных листах контролировали по глубине провала между D- и G-полосами, следуя методам, описанным в [23, 25]. Для исследования собственных магнитных свойств нанографита/нанографена использовали порошкообразные образцы в вакуумированных запаянных кварцевых трубках с внутренним диаметром 0.8 мм и длиной не более 45 мм, а для исследования комплексов анион-радикалов кислорода с краями графенов использовали те же капиллярные трубки с исследуемым материалом, но запаянные на воздухе при атмосферном давлении. Вес навесок в капиллярах составлял не более 0.8 мг. Ограничение по весу диктовалось проводимостью порошкообразного образца и падением добротности резонатора в случае, если количество материала превышало критическое (~ 1.4 – 1.6 мг). Двум образцам, исследованным в данной работе, присвоены обозначения ng35 и ng110. Дополнительные индексы в обозначениях образцов “air” или “vac” указывают на тип атмосферы (воздух или вакуум) в капилляре при комнатной температуре. Сигналы ЭПР регистрировали с помощью спектрометра X-band EPR JEOL JES-FA 300 (Япония) на микроволновой частоте ~ 9.03 ГГц. Охлаждение образца осуществляли с помощью криостата проточного типа Oxford Instrument ESR900. Стабилизацию температуры в диапазоне 3–100 К осуществляли с точностью не менее ± 0.03 К, а в диапазоне 120–220 К ± 0.1 К. Для образца ng35-air давление внутри капилляра при $T < 60$ К опускалось ниже 20 Торр вследствие сорбции основных газообразных компонент (N_2 и O_2), сопровождающейся ожижением и отвердеванием молекулярных кластеров на наночастицах и в пространстве между ними. Интенсивности сигналов ЭПР корректировали с учетом небольшого изменения доброт-

ности резонатора при понижении температуры и при необходимом увеличении веса образца для роста амплитуды регистрируемого сигнала и отношения сигнал/шум. Изменение добротности контролировали по изменению интенсивности специфических сигналов ЭПР Mn^{2+} : MgO стандарта. Интенсивности скорректированных сигналов ЭПР были прямо пропорциональны весам образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР для частиц NG-нанографена в вакууме в интервале 5–300 К. Впервые подобные результаты были получены в [21]. Парамагнитная спиновая восприимчивость, соответствующая интегральной интенсивности сигнала ЭПР, состоит из двух частей – температурно-независимой восприимчивости Паули ($\chi_{\text{п}}$) и компоненты Кюри ($\chi_{\text{к}}$), связанной с локализованными на зигзагообразных краях спинами. При этом $\chi_{\text{к}} = C/(T - \Theta)$, где C – константа Кюри, пропорциональная концентрации спинов, Θ – температура Вейса, которая в случае нанографенов ng110 равна примерно –17 К и обусловлена слабым антиферромагнитным взаимодействием краевых спинов между собой. Парамагнетизм Паули связан с π -электронной подсистемой графенов, и его величина пропорциональна локальной плотности электронных состояний на уровне Ферми. В широком диапазоне температур от 17 до 300 К спиновая восприимчивость примерно следует закону Кюри, при этом при $T \approx 300$ К уже слабо зависит от температуры и определяется в основном составляющей Паули: $\chi(300 \text{ К}) \approx 1.27\chi_{\text{п}}$. Ширина линии ЭПР при этом уменьшается с понижением температуры в соответствии с законом Корринга² (рис. 2б): $\Delta H_{\text{пп}}(T) \text{ const} + (4\pi/\hbar) \times J_{\text{край-}\pi}^2 D(E_{\text{Ф}})^2 k_{\text{Б}}T$, здесь \hbar – постоянная Планка, $J_{\text{край-}\pi}$ – интеграл обменного взаимодействия краевых спинов с π -электронами, $D(E_{\text{Ф}})$ – плотность состояний на уровне Ферми, $k_{\text{Б}}$ – постоянная Больцмана, T – температура. Наличие такой зависимости является свидетельством присутствия в системе локализованных неспаренных спинов, связанных обменом с проводящими носителями, т.е. π -электронами графенового листа. Наклон зависимости $\Delta H_{\text{пп}}(T)$ на участке 20–300 К определяется обменным интегралом $J_{\text{край-}\pi}$ и плотностью состояний на уровне Ферми. Стрелочкой выделена точка перегиба на графике

$\Delta H_{\text{пп}}(T)$. Она разделяет его на два участка с разными трендами по оси температур: квазилинейный при $T = 20$ –55 К и сублинейный при $T > 60$ К (рис. 2б). Последний связан возможно с уменьшением $D(E_{\text{Ф}})$ или изменением положения уровня Ферми при температурах выше 60 К. С понижением T краевой неспаренный π -электрон локализуется преимущественно вблизи краев, а именно в пределах полоски шириной 1–2 ароматических кольца. При $T < 17$ К имеет место небольшое падение восприимчивости (рис. 2а). Оно связано с антиферромагнитным взаимодействием части краевых спинов с молекулярным кислородом, остающимся на частицах NG в следовых количествах даже после вакуумирования. Эта особенность устраняется при более глубоком вакуумировании образца с прогревом при температуре ~ 673 К.

Для образца нанографена NG-air (ng35), запаянного в капилляре с воздухом³, при понижении температуры в интервале от 293 до 145 К происходит уширение сигнала ЭПР от краевых π -электронных состояний вследствие прогрессирующей сорбции парамагнитного кислорода на базальных плоскостях и диполь-дипольного механизма уширения линии ЭПР (рис. 3). При $T \approx 125$ К линия уширяется до уровня практической ненаблюдаемости так, что на ее фоне становится виден⁴ синглетный узкий сигнал с g -фактором $g \approx 2.0024$ и шириной $\Delta H_{\text{пп}} \approx 0.48$ мТ от дефектов типа оборванных σ -связей в решетке нанографена или, возможно, их комплексов с кислородом, стабильных при комнатной температуре (рис. 3, спектры при $T = 125$ –135 К). Последний, что удивительно, практически не чувствителен к присутствию триплетного кислорода, физсорбированного на материале. При дальнейшем понижении температуры ниже 100 К широкий сигнал уже не наблюдается, а интенсивность узкого сигнала возрастает по амплитуде, но не совсем по закону Кюри–Вейса (рис. 3, спектры при $T = 73$ –93 К). Ширина узкого сигнала при этом не зависит от температуры и составляет ~ 0.45 мТ. В дальнейшем мы будем анализировать температурное поведение узкого сигнала как при плавном понижении температуры до 3–4 К, так и при последующем плавном прогреве капилляра с образцом NG-air до 70–80 К после формирования при его облучении микроволнами новых парамагнитных комплексов, ответственных за возникновение “нового” сигнала ЭПР с такими же g -фактором и шириной линии.

² Corringa law. В данной экспериментальной ситуации эта зависимость, однако, нелинейная, а имеет более сложный сублинейный характер при $T > 60$ К и “плато” в области $T \leq 20$ К.

³ Электронные и магнитные свойства порошка нанографенов на воздухе (NG-air) сильно отличаются от таковых для нанографена в глубоком вакууме (NG) вследствие адсорбции большого количества (до 1.3 вес. % и даже более) парамагнитного кислорода.

⁴ Узкий сигнал на фоне широкого становится виден уже при $T = 154$ К.

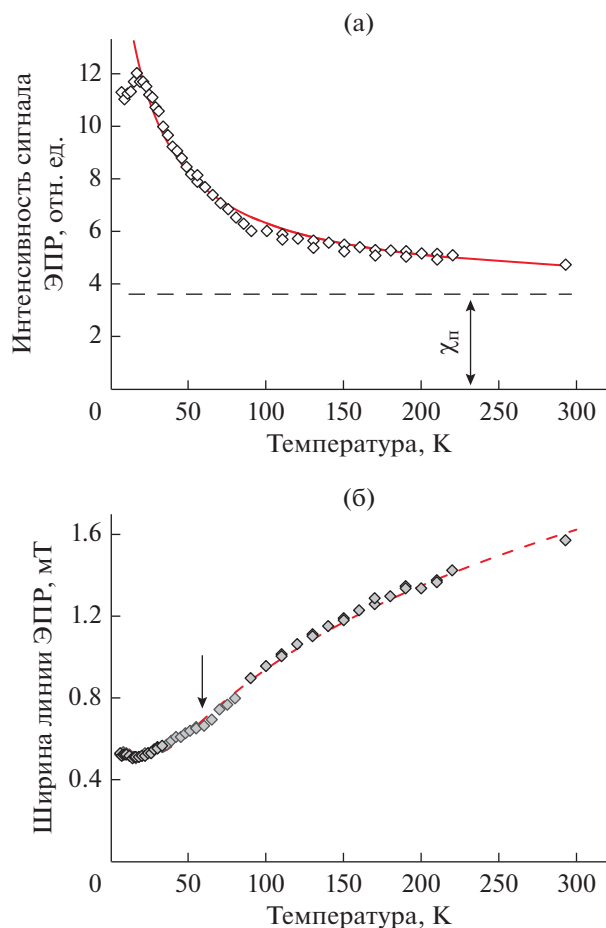


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности (а) и ширины ЭПР сигнала (б) в образце вакуумированного нанографита ng110-vac, связанного с краевыми π -электронными состояниями. Панель (а): штриховая линия – температурно-независимая составляющая Паули ($\chi_{\text{П}}$) в парамагнитной восприимчивости, сплошная линия – сглаживание в рамках закона Кюри ($\chi_{\text{К}} \approx (T - \Theta)^{-1}$) для температурно-зависимой компоненты $\chi_{\text{К}}$. Давление в капилляре $\sim 2 \times 10^{-6}$ Торр. Микроволновая мощность $P_{\text{МВ}} = 0.02$ мВт. Частота $\nu = 9.081$ ГГц.

В ходе тщательных исследований данной системы методом ЭПР мы обнаружили необычные комплексы анион-радикала кислорода с краем графенового листа. Впервые такие комплексы экспериментально наблюдали в [26], а затем в [27] была объяснена природа их возникновения с использованием методов квантовой химии. Комплекс появляется при охлаждении нанографенов, помещенных в запаянный капилляр с воздухом, до гелиевых температур ($T \approx 5$ К) с последующим обязательным возбуждением порошка в капилляре микроволновым излучением мощностью до 200 мВт и резким сбросом мощности до ~ 0.1 мВт. Участие кислорода в образовании “новых” парамагнитных центров критическое. Следуя [26], комплекс возникает только в кислородсодержащей атмо-

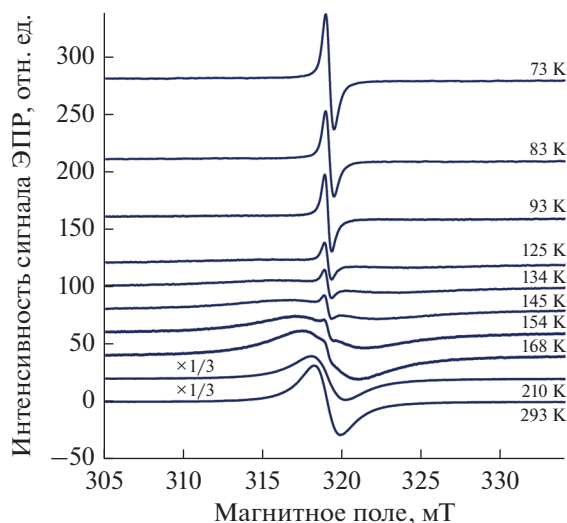


Рис. 3. Температурная зависимость сигнала ЭПР в образце нанографита ng35-air, находящегося в запаянном капилляре в атмосфере воздуха (парциальное давление кислорода ~ 150 Торр), снятая в условиях плавного понижения температуры от комнатной до ~ 70 К (на кривых представлена температура в Кельвинах; микроволновая мощность $P_{\text{МВ}} = 0.1$ мВт; частота $\nu = 8.941$ ГГц).

сфере при электризации наночастиц порошка и его одновременном разогреве за счет вихревых микроволновых токов, в ходе которого ранее физсорбированный молекулярный кислород ($S = 1$) вначале десорбируется с поверхности частиц в результате перегрева системы на 50–70 К, а затем внезапно адсорбируется обратно при резком выключении “разогревающей” мощности. В результате быстрой обратной сорбции часть молекул кислорода оказывается захваченной на краях в форме новых парамагнитных комплексов–димеров ZE-O_2^- ($S_{\text{ZE}} = 1/2 \dots S[\text{O}_2^-] = 1/2$). На рис. 4 показана температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР образца NG-air, снятая в двух режимах: в условиях плавного понижения температуры от 290 до 5 К (кривая 1), с регистрацией спектров при малой мощности $P_{\text{МВ}} = 0.1$ мВт, и в условиях микроволнового облучения образца при $T = 5$ К собственным полем электромагнитной волны резонатора при максимальной мощности ($P_{\text{МВ}} = 200$ мВт) с последующим сбросом мощности до первоначального уровня $P_{\text{МВ}} = 0.1$ мВт и регистрацией спектров при плавном повышении температуры до $T = 90$ К (кривая 2). Разница между интегральными интенсивностями (ДИН) сигналов 1 и 2 в зависимости от температуры описывает температурный ход сигнала ЭПР, связанного с низкотемпературным химическим комплексом с температурой диссоциации (разрушения комплекса) порядка 50 К. При температуре свыше 50 К молекула кислорода

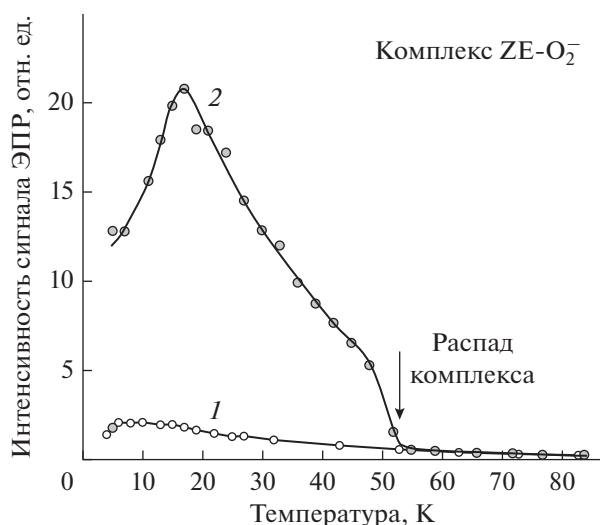


Рис. 4. Температурные зависимости интегральной интенсивности ЭПР-сигнала комплекса ZE-O_2^- в образце нанографита ng35-air, полученные после облучения последнего при $T = 5$ К микроволновым излучением мощностью 200 мВт (кривая 2) и без такового (кривая 1). Кривая 2 демонстрирует необратимый распад комплексов с малой энергией связи (≤ 70 мэВ) при $T = 50\text{--}52$ К, $P_{\text{МВ}} = 0.1$ мВт. Частота $\nu = 8.941$ ГГц.

отрывается от края, а электрон с O_2^- возвращается на зигзагообразный край (ZE). Комплекс образуется за счет ионной связи в результате переноса электрона от края (подложки) к молекуле кислорода, оказавшейся около этого края. Край ZE при этом играет роль донора электронов, а молекула

Таблица 1. Энергии связей комплексов ZE-O_2^- , рассчитанные методом функционала электронной плотности для графеновых слоев с разной топологией и типом границ*

Число слоев	Морфология	Энергия связи, мэВ
1	Плоский	405 ^a
		370 ^b
		718 ^c
	Искривленный	72 ^a
		68 ^b
		478 ^c
2	Плоский	160 ^a
		142 ^b
		208 ^c
	Искривленный	46 ^a
		42 ^b
		398 ^c

* Функциональные группы на краю: ^a –H, ^b –COOH, ^c –OH.

кислорода является акцептором. В табл. 1 и на рис. 5 показаны энергии связи и некоторые типичные схемы фиксации молекулы кислорода около края графена, рассчитанные методом функционала электронной плотности; для краев, терминированных водородом, или гидроксильными и карбоксильными группами для листов с различными искривлениями. Детали расчетов и используемые приближения ранее были изложены в [27]. Для выбранных комплексов с энергией связи до 720 мэВ дополнительно рассчитывали расстояние от нижележащей графеновой плоскости до ближайшего атома кислорода ($d_{\text{C-O}}$) и магнитные моменты молекулы O_2^- . Как видно из табл. 1, наименьшие энергии связей имеют комплексы ZE-O_2^- около искривленной поверхности одно- и/или двухслойного графена, терминированные карбоксильными группами и атомарным водородом. Расстояние между краем и одним из атомов молекулы кислорода при этом больше (1.60–1.64 Å), чем в случае такого же комплекса ZE-O_2^- для плоского листа графена (1.46–1.50 Å), но меньше, чем для молекулы триплетного кислорода, адсорбированной на плоской поверхности графена и связанной с ней ван-дер-ваальсовыми силами (3.7 Å). Отметим, что комплекс ZE-O_2^- образован ион-радикалом кислорода, связанным с краем графена посредством химической связи. Данная связь носит ионный характер для расстояний C–O 1.60–1.64 Å и почти ковалентный – в случае 1.46–1.53 Å. Это подтверждается сравнением расстояний C–O с типичными длинами ковалентных связей C–O (1.43 Å для большинства соединений и увеличенное до 1.54 Å для некоторых молекул [28]). Перенос электрона с подложки на молекулу кислорода приводит, как это было показано в [27], к возникновению размагниченной⁵ области в форме полукруга вокруг углеродного сайта с комплексом. Так, в первом ряду атомов углерода вдоль границы зигзаг магнитные моменты в узлах сильно уменьшены – на 0.25 μ_B для центрального узла, образующего химическую связь, и на 0.21, 0.15 и 0.1 μ_B соответственно для первого, второго и третьего узлов, отстоящих от центрального по радиус-вектору на 2.4, 5.0 и 7.3 Å.

Для рассчитанных комплексов ZE-O_2^- , приведенных в табл. 1, построены зависимости энергии связи от расстояния C–O и магнитного момента иона O_2^- (рис. 6а, 6б). С увеличением расстояния C–O от 1.46 до 1.64 Å и магнитного момента O_2^- от 0.86 до 0.965 μ_B энергия связи плавно уменьшается

⁵ Эта область имеет форму полукруга, в каждом узле которого абсолютная величина магнитного момента электронной системы атома углерода уменьшена на 1–25% от полного исходного значения.

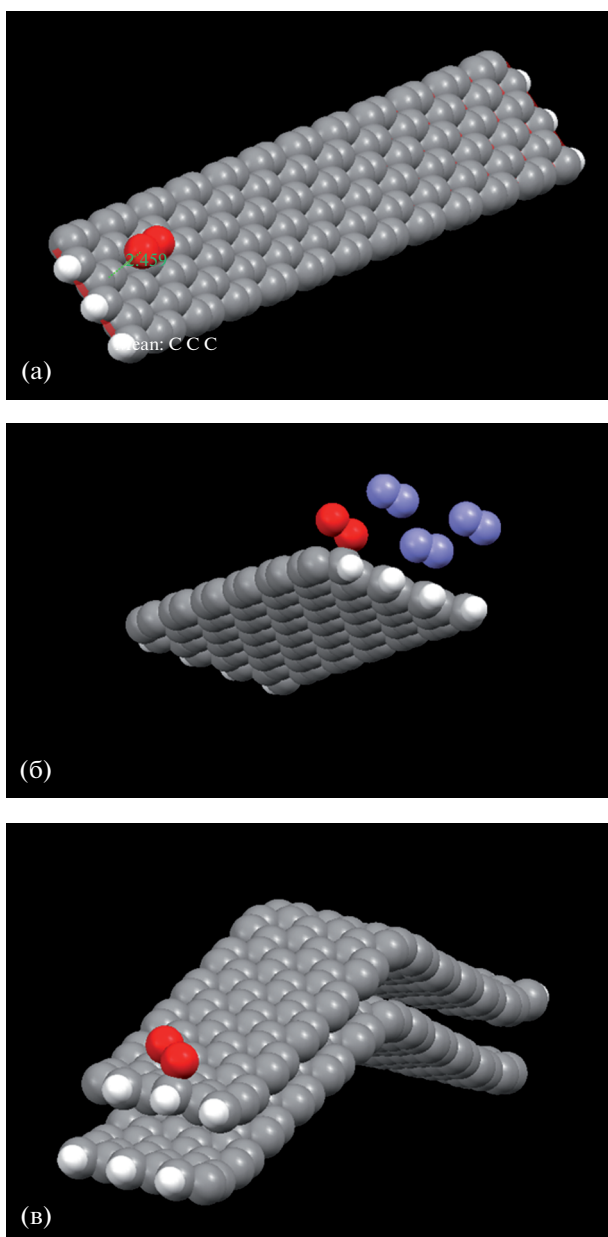


Рис. 5. Стереометрические конфигурации, рассчитанные методом функционала электронной плотности, для физсорбированной молекулы O_2 вблизи края однослойного графена (2.459 \AA над плоскостью) (а), комплекса $ZE-O_2^-$ (энергия связи 1001 мэВ) и трех молекул азота, физсорбированных на краю плоского однослойного графена (б), комплекса $ZE-O_2^-$ с малой энергией диссоциации (46 мэВ) на краю искривленного двухслойного графена (в). Белым цветом показаны атомы водорода, терминирующие край графенового листа. Построения выполнены с помощью программы Мерсигу, депонированной в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC).

ся от ~ 700 вплоть до $\sim 45 \text{ мэВ}$ в соответствии с трендом, обуславливающим появление криогенных комплексов с малой энергией связи и спином

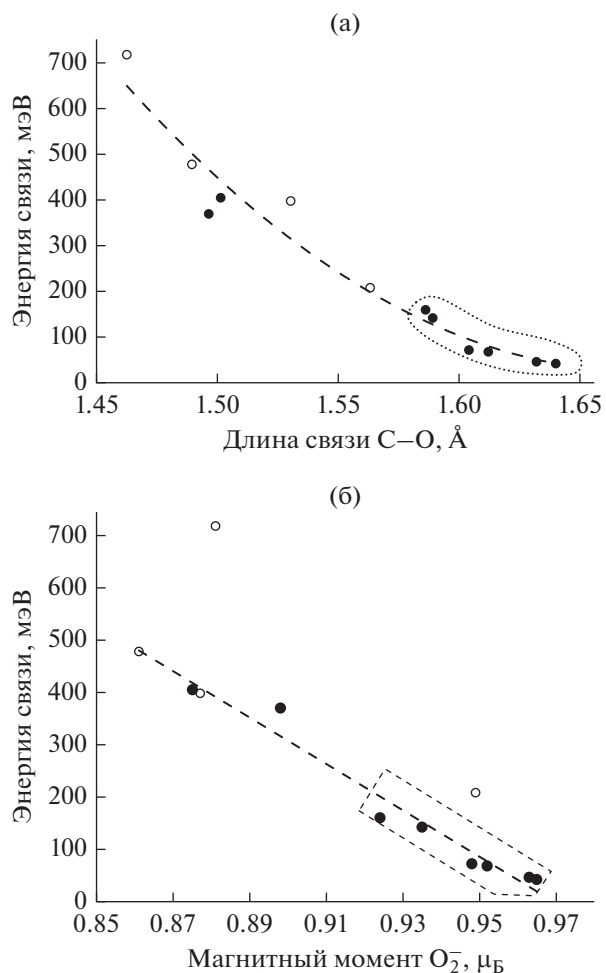


Рис. 6. Рассчитанные методом функционала электронной плотности зависимости энергии связи комплекса $ZE-O_2^-$, образующегося на краю графена, от длины химической связи C–O (а) и магнитного момента ион-радикала O_2^- (б) для конфигураций с разной топологией ZE края и типов функционализирующих атомных групп. Точки, обведенные пунктирной линией, соответствуют конфигурациям нескольких комплексов с энергией связи $\leq 160 \text{ мэВ}$ (на базе двух- и однослойного искривленного графенов с краем, функционализированным группами –Н и –COOH).

$S = 1/2$ у составляющего агента O_2^- . Малая энергия связи у части комплексов ($< 100 \text{ мэВ}$) и увеличенное расстояние C–O обуславливают умеренно слабое взаимодействие между агентами ионного типа, слабее которого оказывается только ван-дер-ваальсовое взаимодействие между молекулой O_2 и плоским графеновым листом. Значения энергии связей, расстояний C–O и магнитных моментов O_2^- , соответствующих “условно криогенным” комплексам, отмечены пунктирными областями на рис. 6а, 6б.

Представленная на рис. 4 (кривая 2) температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР

комплекса может быть достаточно неплохо описана в области $T < 55$ К законом Блинни–Бауэrsa для комплексов, состоящих из соседних спинов $1/2$, связанных антиферромагнитно и находящихся в основном $S = 0$ синглетном состоянии при нулевой T в рамках синглет-триплетной модели [29]. Здесь предполагается, что комплекс состоит из двух составных спинов $1/2$, первый из которых анион-радикал O_2^* , а второй – краевой спин, отстоящий на более удаленное расстояние от первого вдоль края. В связи с тем что количество комплексов при $T > 50$ К резко падает в результате их диссоциации или отрыва анион-радикалов кислорода от края, то для описания $DIN(T)$ следует использовать произведение функции Блинни–Бауэrsa и эмпирического коэффициента заполнения адсорбционных краевых центров молекулами кислорода ($S(T)$). Последний имеет вид сглаженной ступенчатой функции с размытием порядка $\Delta T \approx 7$ К вблизи $T_d \approx 47–50$ К: $S(T) = [\exp[(T - T_d)/\Delta T] + 1]^{-1}$, где T_d – эффективная температура десорбции анион-радикалов O_2^* с адсорбционных краевых центров, при которой молекула становится нейтральной и квази-свободной в двух или трех измерениях. В нашем случае $S(T)$ описывает относительное число химсорбированных агентов на поверхности твердого тела по сравнению с количеством специфических адсорбционных центров, полностью заполняемых в конкретном сорбционном процессе, в зависимости от температуры. Параметр синглет-триплетной энергетической щели, найденный при подгонке теоретической кривой под экспериментальные точки, равен $2J/k_B \approx -22$ К.

Диссоциация и развал комплекса при температурах свыше 50 К означают, что только немногие конфигурации, связанные с искривленным графеновым листом как однослойным, так и двухслойным и краем, терминируемым водородом или карбоксилатами, могут обеспечить такое поведение комплексов. Энергии связи этих четырех конфигураций приведены в табл. 1. Комплексам с энергией связи ~ 70 мэВ соответствует температура диссоциации ~ 45 К, а комплексам с энергией связи 42–46 мэВ – по крайней мере, на 10 К меньшие значения. При оценках использовали привязку к энергии парообразования воды – 0.46 эВ/молекула при $T = 290$ К и давлении ~ 15 Торр. Отметим, что при переходе от многоэлектронной модели комплекса к одноэлектронной в рамках применяемого метода функционала электронной плотности используется ряд приближений, делающих некорректной прямую подстановку рассчитанных значений энергии связи в термодинамические формулы. Однако оценка температур диссоциации возможна косвенными

методами [30]. Один из таких методов – сравнение энергии связи, полученной в расчетах для исследуемого случая, с таковой, рассчитанной для системы с уже известными температурой фазового перехода, теплотой испарения и вычисленными энергиями межмолекулярного взаимодействия. Одной из систем с моделируемым переходом жидкость–пар является вода. В этом случае энергия испарения расходуется на разрушение коллективных водородных связей между структурными элементами – молекулами воды или кластерами на их основе. Усредненная расчетная энергия связи между двумя молекулами воды (~ 0.4 эВ) при этом с точностью $\sim 15\%$ совпадает с экспериментальной теплотой испарения. Некоторые детали такого сравнения изложены в [31, 32].

Молекула кислорода, связанная с краем ZE планарного однослойного графенового листа, имеет наибольшую энергию связи в интервале от 0.37 до 0.72 эВ независимо от типа функциональных групп на поверхности ($-H$, $-COOH$ или $-OH$). Для краев, насыщенных только OH -группами, энергии связей комплексов большие ($\sim 0.40–0.47$ эВ) даже в случае искривленных графенов. Такие комплексы стабильны при комнатной температуре и исчезают только при $T > 373$ К и более высоких температурах (вплоть до 500 К), например в ходе сопутствующего удаления сорбированной воды и других слабо-связанных адсорбатов. Комплексы с малой энергией связи (≤ 72 мэВ) не могут возникать при комнатной температуре, но будучи созданными, например при микроволновом или лазерном облучении образца, существуют лишь при криогенных температурах при $T < 50$ К. Отличие химической сорбции молекул O_2 на краю от физической сорбции на базальных графеновых плоскостях заключается в том, что химсорбция по указанному выше механизму сопровождается перебросом почти полного электронного заряда (0.77–0.88 e) с края на молекулу кислорода. В результате меняются магнитные моменты как молекулы кислорода, так и по меньшей мере трех десятков атомов углерода в области графенового листа под молекулой кислорода.

Таким образом, зигзагообразный край графенового листа может образовывать комплексы с молекулой кислорода за счет переноса π -электрона с края подложки на молекулу кислорода. Образование комплекса и перенос электрона от одного агента к другому происходят при низкой температуре ($T \approx 5$ К) в результате облучения микроволновым излучением и электризации части частиц вихревыми токами. Магнитные моменты индивидуальных компонент комплекса меняются на стадии его образования, и для молекулы кислорода величина спина снижается с 1 до $1/2$ (за счет изменения зарядового состояния). При этом участок графеновой решетки под комплексом “размагничивается”. Энергия диссоциации комплекса зави-

сит от изогнутости графеновой подложки и количества слоев в ней. Наименьшей энергией связи (≤ 72 мэВ) обладают комплексы для искривленного графенового листа с краем, терминированным атомарным водородом или карбоксильными группами. Плоские графеновые листы образуют с кислородом более стабильные комплексы с энергией связи ~ 0.37 – 0.72 эВ. Последние устойчивы при комнатной температуре и могут диссоциировать с высвобождением молекулярного кислорода в интервале от ~ 400 до 500 К.

Указанный эффект может найти применение для накопления и хранения анион-радикалов кислорода в порошках нанографенов при низких температурах в целях последующей управляемой десорбции молекул кислорода.

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

В.Ю. Осипов благодарит Японское общество содействия науке (Japan Society for the Promotion of Science, JSPS) за присуждение стипендии на проведение исследований по данной теме (JSPS Fellowship no. L17526). К. Такаи благодарит за поддержку JSPS KAKENHI (гранты 16K05758, 19K05410, 26107532).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene (Second Edition) / Eds. Enoki T., Ando T. Singapore: Jenny Stanford Publishing, 2019. 642 p.
2. Zhang J., Terrones M., Park C.R. et al. // Carbon. 2016. V. 98. P. 708.
3. Enoki T., Takai K., Osipov V. et al. // Chem. Asian J. 2009. V. 4. № 6. P. 796.
4. McClure J.W. // Phys. Rev. 1956. V. 104. № 3. P. 666.
5. Safran S.A., DiSalvo F.J. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 4889.
6. Panich A.M., Osipov V.Yu., Takai K. // New Carbon Mat. 2014. V. 29. № 5. P. 392.
7. Enoki T., Takai K. // Solid State Comm. 2009. V. 149. P. 1144.
8. Andersson O.E., Prasad B.L.V., Sato H. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 16387.
9. Osipov V.Yu., Shames A.I., Enoki T. et al. // Diam. Relat. Mat. 2009. V. 18. № 2–3. P. 220.
10. Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 8271.
11. Solà M. // Front Chem. 2013. V. 1. P. A22.
12. Wassmann T., Seitsonen A.P., Saitta A.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 10. P. 3440.
13. Savaram K., Li M., Tajima K. et al. // Carbon. 2018. V. 139. P. 861.
14. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. V. 65. P. 1920.
15. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 17954.
16. Bandow S., Kokai F., Takahashi K. et al. // Appl. Phys. A. 2001. V. 73. P. 281.
17. Takai K., Oga M., Sato H. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 214202.
18. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 125415.
19. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 193406.
20. Osipov V.Yu., Enoki T., Takai K. et al. // Carbon. 2006. V. 44. P. 1225.
21. Osipov V.Yu., Shames A.I., Enoki T. et al. // Diam. Relat. Mat. 2010. V. 19. № 5–6. P. 492.
22. Panich A.M., Shames A.I., Tsindlekht M.I. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 3042.
23. Bogdanov K., Fedorov A., Osipov V. et al. // Carbon. 2014. V. 73. P. 78.
24. Enoki T., Kobayashi Y., Katsuyama C. et al. // Diam. Relat. Mat. 2007. V. 16. № 12. P. 2029.
25. Osipov V.Yu., Baranov A.V., Ermakov V.A. et al. // Diam. Relat. Mat. 2011. V. 20. № 2. P. 205.
26. Shames A.I., Osipov V.Yu., Vul' A.Ya. et al. // Carbon. 2013. V. 61. P. 173.
27. Boukhvalov D.W., Osipov V.Yu., Shames A.I. et al. // Carbon. 2016. V. 107. P. 800.
28. Gunbas G., Hafezi N., Sheppard W.L. et al. // Nature Chem. 2012. V. 4. P. 1018.
29. Bleaney B., Bowers K.D. // Proc. R. Soc. London. A. 1952. V. 214. P. 451.
30. Boukhvalov D.W., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Son Y.-W. // ChemCatChem. 2012. V. 4. № 11. P. 1844.
31. Lee C., Chen H., Fitzgerald G. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 1266.
32. Резников В.А. // Фазовые переходы, межфазные границы и нанотехнологии. 2014. № 4. С. 93. <http://pti-nt.ru/ru/issue/publication/61-k-ponyatiyu-vodorodnoiy-svyazi-i-energii-svyazi-v-vode>.