

Для цитирования:

Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. Обратимые изменения краевых π -электронных состояний мультислойных графеновых нанокластеров под влиянием адсорбированных молекул хлора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 4–15.

For citation:

Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. Reversible changes of edge π -electronic states of multilayer graphene nano-clusters under influence of adsorbed chlorine molecules. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 4–15.

УДК 538.69:539.124

А.М. Зиятдинов, Н.С. Саенко, П.Г. Скрыльник

Альберт Муктасимович Зиятдинов (✉), Никита Сергеевич Саенко, Петр Геннадиевич Скрыльник
Лаборатория электронных физических методов исследований, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022
E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru (✉), saenko@ich.dvo.ru, skrylnik@ich.dvo.ru

**ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРАЕВЫХ π -ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ
МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ
АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ХЛОРА**

Обнаружено обратимое уменьшение плотности состояний носителей тока $D(E_F)$ на уровне Ферми E_F нанографитов – структурных блоков активированных углеродных волокон, при их взаимодействии с адсорбированными молекулами хлора. Показано, что указанный эффект можно объяснить спиновым расщеплением краевых π -электронных состояний нанографитов, вызванным усилением электрон-электронных взаимодействий вследствие увеличения $D(E_F)$ при переносе части электронной плотности от адсорбента к адсорбату. Необратимое уменьшение концентрации локализованных спинов при хлорировании нанографитов указывает на происходящее при этом спиривание спинов электронов ненасыщенных (висячих) σ -орбиталей краевых атомов нанографитов и электронов $3p$ -орбиталей хлора, что свидетельствует о формировании краевого ковалентного соединения нанографита с хлором.

Ключевые слова: нанографит, краевые π -электронные состояния, адсорбция, химическая активность, соединения нанографита, хлор

A.M. Ziatdinov, N.S. Saenko, P.G. Skrylnik

Albert M. Ziatdinov (✉), Nikita S. Saenko, Peter G. Skrylnik

Laboratory of Electronic-Physical Methods of Investigations, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, ave. of the 100th anniversary of Vladivostok, 159, Vladivostok, 690022, Russia

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

REVERSIBLE CHANGES OF EDGE π -ELECTRONIC STATES OF MULTILAYER GRAPHENE NANOCCLUSERS UNDER INFLUENCE OF ADSORBED CHLORINE MOLECULES

The reversible decrease in the density of states of current carriers $D(E_F)$ at the Fermi level E_F for nanographites - structural blocks of activated carbon fibers, at their interaction with adsorbed chlorine molecules, has been found. It has been shown that this effect can be explained by the spin-splitting of edge π -electronic states in nanographites induced by the enhancement of electron-electron interactions due to increase in the $D(E_F)$ at partial transfer of the electron density from adsorbent to adsorbate. The revealed irreversible decrease in the concentration of localized spins at nanographite chlorination indicates that the spins of electrons of unsaturated (dangling) σ -orbitals of edge carbon atoms and those of chlorine 3p-orbitals are coupled at this interaction, i.e. the edge covalent compound of nanographite with chlorine forms.

Key words: nanographite, edge π -electronic states, adsorption, chemical activity, nanographite compounds, chlorine

ВВЕДЕНИЕ

На многих объектах показано, что переход от макрообъектов к частицам нанометрического размера приводит к качественным изменениям физико-химических свойств как отдельных соединений, так и их консолидированных систем [1-3]. Причиной этого, наряду с очевидным увеличением при уменьшении размеров объекта аддитивного вклада свойств поверхностных атомов, может быть и рост влияния специфических электронных состояний, которые присутствуют вблизи поверхности и краев твердых тел при определенной геометрии позиций периферийных атомов [3-24]. Так, согласно данным теоретических [8-10, 16] и экспериментальных [3, 11-15, 17-24] исследований вблизи зигзагообразных краев сотовидных углеродных структур (рис. 1, а) стабилизируется краевая π -электронная зона (рис. 1, б), у которой плотность электронных состояний $D(E)$ на уровне Ферми E_F в десятки раз превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите, при том, что энергия ее максимума на ~ 30 мэВ меньше E_F (рис. 1, в) [12, 13, 15]. Указанная зона не только существенно изменяет известные свойства наноразмерных углеродных структур [3, 9, 12, 13, 15, 18], но может также инициировать в них принципиально новые явления, такие как краевой магнетизм [25,

26] и краевая сверхпроводимость [27]. Около седлообразных краев сотовидных углеродных структур такая зона не образуется [3, 8-10, 12, 13, 17, 23, 24].

В последние годы в технологии наноразмерных углеродных структур оформилось направление тонкой настройки их характеристик путем изменения химического состояния периферийных атомов [1-3, 12, 17, 18, 21, 28-30, 31]. Так, в графене и нанографеновых лентах структуру краевой π -электронной зоны удалось существенно изменить путем насыщения свободных (висячих) σ -орбиталей краевых атомов углерода определенными элементами и функциональными группами, что привело к фиксируемым изменениям их свойств [12, 17, 18, 21, 28-31]. Однако при всей значимости результатов этих работ, вне поля зрения их авторов остался вопрос о степени влияния адсорбированных молекул (адсорбата) на краевую π -электронную зону и, через это, на свойства наноразмерных углеродных структур. В то же время очевидно, что такие знания важны при установлении причин и механизмов изменения свойств углеродных наноструктур под влиянием различных реагентов, при ранжировании факторов, определяющих их химическую активность, а также при решении проблем практического использования этих структур.

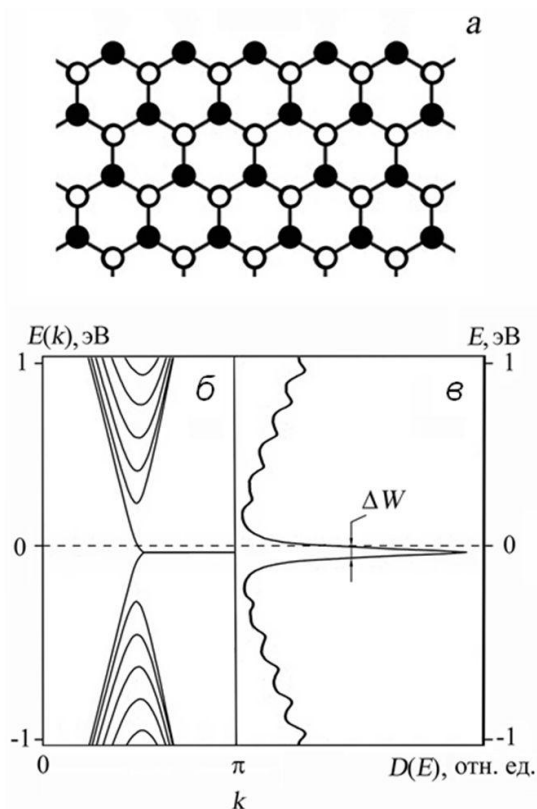


Рис. 1. Зигзагообразные края графена (а), зонная структура энергетического спектра $E(k)$ (б) и плотность состояний $D(E)$ (в) на этих краях [8–10,12,13,15]. В графене темными и светлыми точками обозначены атомы углерода разных подрешеток. Энергия Ферми E_F выбрана в качестве нуля. Смещение максимума $D(E)$ относительно E_F (на $\sim 0,03$ эВ) и ширина на полувысоте этого максимума ΔW ($\sim 0,08$ эВ) выбраны с учетом литературных данных [12,13,15]

Fig. 1. Zigzag edges of graphene (a), band structure of energy spectrum $E(k)$ (б) and density of states $D(E)$ (в) on the edges [8–10,12,13,15]. In the graphene scheme the dark and light dots designate carbon atoms of different sublattices. The Fermi energy E_F has been chosen as origin. Shift of the maximum $D(E)$ position relative to E_F ($\sim 0,03$ eV) and full width at half maximum ΔW ($\sim 0,08$ eV) have been chosen taking into account the literature data [12,13,15]

В данной работе, используя набор физических методов, мы изучили структуру, электронное строение и магнитные характеристики мультислойных графеновых нанокластеров (нанографитов) и их изменения при взаимодействии с молекулами хлора. Полученные данные свидетельствуют о присутствии в нанографитах краевых π -электронных состояний и указывают на чувствительность их характеристик (и определяемых ими свойств нанографитов) к наличию адсорбатов.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве объектов исследований нами были выбраны частицы графита – структурные

блоки коммерческих полиакрилонитрильных активированных углеродных волокон (АУВ) с удельной поверхностью ~ 1400 м²·г⁻¹.

Профили широкоугольного рентгеновского рассеяния АУВ были записаны на дифрактометре «D8» (фирма «Bruker», ФРГ) в установке Брэгга-Брентано с источником излучения CuK_α ($\lambda = 0,15417$ нм) в угловом диапазоне 2θ от 5 до 90° с шагом 0,1°. Профили малоугольного рентгеновского рассеяния АУВ, поры которых были заполнены воздухом, водой и палладием, изучались на приборе «КРМ-1» (ЗАО «Научприбор», Россия) с источником излучения FeK_α ($\lambda = 0,19373$ нм) в диапазоне изменения 2θ от 0,08 до 10,32° с шагом 0,005°.

Спектры КР АУВ были записаны на конфокальном приборе «Alpha 500» (фирма «Witec», ФРГ) с длиной волны лазера $\lambda = 531,8$ нм. Сравнение спектров, записанных при 100- и 1000-кратном сканировании, позволяет пренебречь влиянием облучения на изучаемый объект.

Намагниченности M исходных и обработанных хлором АУВ были измерены в МТЦ СО РАН (г. Новосибирск, Россия) на приборе «MPMS-5S SQUID» (фирма «Quantum Design», США). Зависимость $M(T)$ изучалась при значениях внешнего магнитного поля $B = 0,5$ и 1 Тл. Зависимость $M(B)$ изучалась при $T = 2, 150$ и 300 К.

Спектры ЭПР АУВ были записаны на спектрометрах «EMX-6.1» (фирма «Bruker», ФРГ) и «РЭ108» (ФГУП ЭЗАН, Россия) соответственно в X- и Q-диапазонах рабочих частот. Интегральные интенсивности и значения g -факторов сигналов ЭПР калибровались соответственно по интегральной интенсивности и значению $g = 2,002293 \pm \pm 0,000003$ сигнала спинового резонанса на электронах проводимости наночастиц Li в эталонном образце $\text{LiF}:\text{Li}$, которые от 2 до 400 К не изменяются [32].

В опытах, нацеленных на изучение изменений спектра ЭПР АУВ при их взаимодействии с газообразным хлором, образцы размещались в кварцевом реакторе, вставленном в резонатор спектрометра. Перед напуском газа он откачивался до $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ торр с помощью вакуумной системы «STP-1» (фирма «Edwards», USA). Хлор, предварительно осушенный путем продува через серную кислоту, вводился в реактор примерно равными порциями.

Заполнение пор АУВ палладием было осуществлено по известной в литературе методике [33, 34]. Пропитка невакуумированных АУВ водой производилась путем их окунания в кипящую

дистиллированную воду и последующей выдержки в ней ~5 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Широкоугольная интерференционная функция рентгеновского рассеяния АУВ (профиль их рентгеновского рассеяния после коррекции на поглощение, поляризацию, Лоренц-фактор и атомный форм-фактор) содержит несколько широких максимумов, положения которых не зависят от направления рентгеновского луча относительно нитей волокон (рис. 2). Зависимости логарифма интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния I от s ($s = 2\sin\theta/\lambda$) для АУВ, поры которых заполнены воздухом, водой и палладием, имеют схожий вид и, в частности, вблизи $s \sim 0,38 \text{ nm}^{-1}$ все они проявляют слабый максимум (рис. 3). Массовые функции распределения неоднородностей по размерам $D_m(r)$, рассчитанные для них по стандартной методике [35], в области неоднородностей малых размеров r имеют колоколообразный вид с близкими координатами максимумов (рис. 3, вставка).

В основном спектре КР АУВ присутствуют две интенсивные не полностью разрешенные полосы с максимумами при значениях волнового числа $k \sim 1347$ и $\sim 1607 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4). В области больших k наблюдаются еще несколько частично разрешенных слабоинтенсивных полос (рис. 4, вставка).

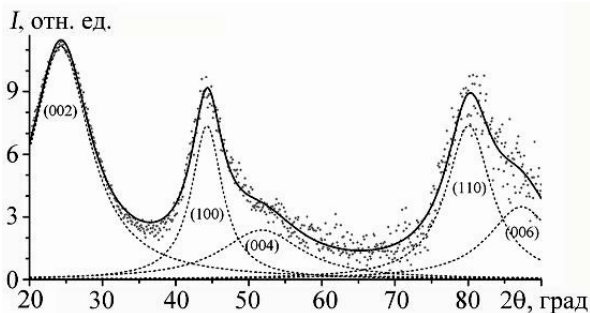


Рис. 2. Широкоугольная интерференционная функция (точки) АУВ и её разложение на пять лоренцианов (штриховые линии), отнесенных к (002), (100), (004), (110) и (006) отражениям. Сплошная линия – сумма всех лоренцианов
 Fig. 2. Wide-angle interference function (dots) for ACF and its decomposition into five Lorentzians (dashed lines) attributed to (002), (100), (004), (110) and (006) reflections. Solid line corresponds to the sum of all these Lorentzians

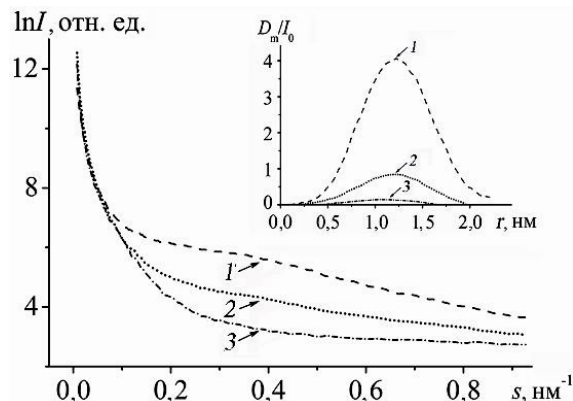


Рис. 3. Зависимости логарифмов интенсивностей малоуглового рассеяния рентгеновских лучей I от s и рассчитанные для них массовые функции распределения неоднородностей по размерам $D_m(r)$ в области малых r (вставка) для АУВ, содержащих в порах палладий (1), воздух (2) и воду (3). I_0 – интенсивность первичного рентгеновского пучка
 Fig. 3. The dependences of logarithmic intensities of small-angle X-ray scattering I vs. s and calculated mass distribution functions of inhomogeneities on sizes $D_m(r)$ in the region of small r (inset) for ACF containing palladium (1), air (2) and water (3) in the pores. I_0 is intensity of the primary X-ray beam

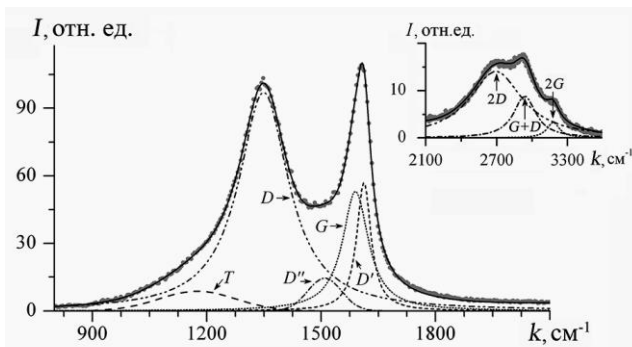


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния АУВ и его разложение на три лоренциана (G , D и D') и два гауссиана (T и D''). На вставке представлен спектр обертонов и его разложение на три лоренциана ($2D$, $D+G$ и $2G$). Сплошные линии – суммы всех компонент спектров
 Fig. 4. The Raman spectrum of ACF and its decomposition into three Lorentzians (G , D and D') and two Gaussians (T and D''). In the inset the overtone spectrum and its decomposition into three Lorentzians ($2D$, $D+G$ and $2G$) are presented. Solid lines correspond to the sum of all spectral components

Линейная зависимость $M(B)$ в малых полях ($|B| < 0,5 \text{ Тл}$) и нулевая намагничённость при $B = 0$ указывают на отсутствие в АУВ ферро- и суперпарамагнитных примесей. При охлаждении образцов их удельная магнитная восприимчивость χ_g до $\sim 240 \text{ К}$ немного уменьшается (рис. 5, вставка, точки I), ниже этой температуры она монотонно растёт и меняет знак при $\sim 21 \text{ К}$ (рис. 5, точки I). Наличие у АУВ слабого минимума $\chi_g(T)$ описанного выше типа указывает на присутствие небольшого вклада в χ_g температурно-зависящего

диамагнетизма, порожденного орбитальным движением электронов в магнитном поле [36].

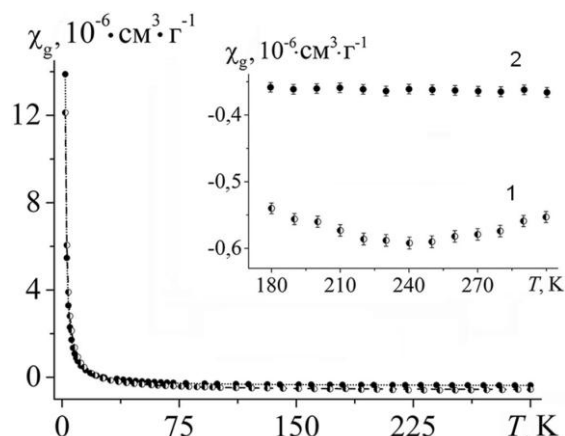


Рис. 5. Зависимость удельной магнитной восприимчивости χ_g от температуры в исходном (точки 1) и хлорсодержащем (точки 2) АУВ при $B=0,5$ Тл. Штриховая и точечная линии – аппроксимирующие кривые, описываемые выражением (1) со значениями параметров для исходного и хлорсодержащего образцов, соответственно. На вставке представлены участки зависимостей $\chi_g(T)$ в увеличенном масштабе

Fig. 5. The dependence of specific magnetic susceptibility χ_g on temperature for the initial (dots 1) and chlorine-containing (dots 2) ACF at $B=0.5$ T. Dashed and dotted lines correspond to approximation curves described with expression (1) with parameter values for initial and chlorine-containing samples, respectively. The inset presents regions of dependences $\chi_g(T)$ in the expanded scale

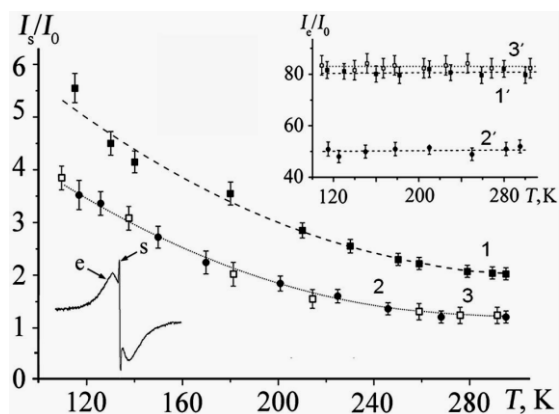


Рис. 6. Температурные зависимости интегральных интенсивностей узкой – I_s (широкой – I_b) компоненты спектра ЭПР в исходных – 1 (1'), хлорированных – 2 (2') и дехлорированных – 3 (3') АУВ. На нижней вставке показан спектр ЭПР исходного образца при 120 К. Стрелки «e» и «s» указывают на сигналы подвижных и локализованных спинов, соответственно. I_0 – интенсивность сигнала ЭПР эталонного образца. Линии проведены только для наглядности

Fig. 6. The temperature dependences of integral intensities of narrow - I_s (broad - I_b) components of EPR spectrum for initial - 1 (1'), chlorinated - 2 (2') and dechlorinated - 3 (3') ACF samples. The bottom inset presents the EPR spectrum of initial sample at 120 K. Arrows "e" and "s" designate the signals from mobile and localized spins, respectively. I_0 is intensity of EPR of reference sample signal. Lines are presented only as guides for the eye

Независимо от степени вакуумирования АУВ их спектр ЭПР содержит два сигнала (рис. 6, нижняя вставка), которые имеют разные ширины, но совпадающие в пределах точности измерений значения g -фактора ($= 2,0027 \pm 0,0001$) и параметра асимметрии A/B ($= 1,15 \pm 0,05$), равного отношению интенсивностей высокополевого и низкополевого крыльев первой производной линии поглощения. При охлаждении АУВ интегральная интенсивность широкой и узкой компонент спектра ЭПР соответственно не изменяется (рис. 6, верхняя вставка, точки 1') и изменяется приблизительно по закону Кюри (рис. 6, точки 1). На этом основании их можно рассматривать соответственно как спиновый резонанс на электронах проводимости (СРЭП) и резонанс на локализованных магнитных моментах [37, 38].

Ширины обеих компонент спектра ЭПР АУВ не зависят от рабочей частоты спектрометра, что указывает на их однородное уширение. При охлаждении невакуумированного (вакуумированного) образца ширина сигнала СРЭП увеличивается (уменьшается) при неизменном значении g -фактора (рис. 7, точки 1(2))* . Ширина сигнала локализованных магнитных моментов (рис. 7, точки 3 и 4), так же, как и его g -фактор, не зависят от температуры и степени вакуумирования образца.

Интегральные интенсивности узкой и широкой компонент спектра ЭПР в хлорированных АУВ соответственно на $\sim 35\%$ (рис. 6, изменение $I \rightarrow 2$ при комнатной температуре) и $\sim 40\%$ (рис. 6, изменение $1' \rightarrow 2'$) меньше, чем в исходных образцах. Однако характеры их температурных зависимостей (рис. 6, точки 2; вставка, точки 2'), а значит и природы компонент спектра ЭПР, при хлорировании АУВ не меняются.

При выдержке АУВ в атмосфере хлора у обоих компонент спектра ЭПР, наряду с их интегральными интенсивностями, изменяются значения и некоторых других параметров. Так, при этом ширина сигнала СРЭП уменьшается на $\sim 40\%$ (рис. 8), а значение его g -фактора увеличивается (рис. 8, вставка). Одновременно сигнал ЭПР лока-

* На рис. 7 и 8 ширины компонент спектра ЭПР даны в единицах скорости релаксации спинов $(T_2)^{-1}$, которая пропорциональна ширине однородно-уширенного сигнала ΔB , но в отличие от нее имеет ясный физический смысл. $(T_2)^{-1} = (g\beta/\hbar) \times (\Delta B/10\Delta x)$ [37, 39], где ΔB – ширина сигнала, измеренная от пика до пика первой производной линии поглощения (в мТл), Δx – поправочный коэффициент [39], учитывающий искажение формы сигнала в проводниках от лоренциана, и для рассматриваемого случая равный 1,17, а остальные обозначения имеют общепринятый смысл.

лизированных магнитных моментов несколько сужается (рис. 7, изменение 4→7), но происходит это при постоянном значении его g -фактора. При охлаждении хлорированных АУВ от 300 до 100 К ширина сигнала СРЭП увеличивается на ~55% (рис. 7, точки 5), а изменение ширины сигнала ЭПР локализованных магнитных моментов не превышает ошибку измерений (рис. 7, точки 7).

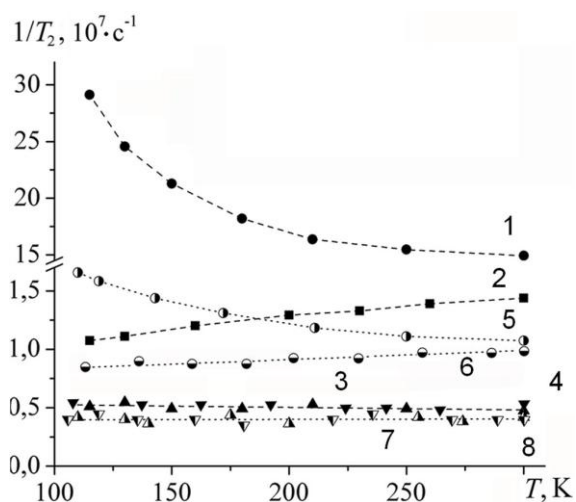


Рис. 7. Зависимость скорости релаксации спинов $1/T_2$ ($\propto \Delta B$) в нехлорированных (1, 2, 3, 4) и хлорированных (5, 6, 7, 8) АУВ от температуры. 1 – и 2 – данные для спинов носителей тока в невакуумированных и вакуумированных АУВ, соответственно; 5 – и 6 – данные для спинов носителей тока в хлорированном и дехлорированном образцах, соответственно; 3, 4, 7 и 8 – данные для локализованных спинов в невакуумированных, вакуумированных, хлорированных и дехлорированных образцах, соответственно. Линии проведены только для наглядности

Fig. 7. The temperature dependences of spin relaxation rate $1/T_2$ ($\propto \Delta B$) for non-chlorinated (1, 2, 3, 4) and chlorinated (5, 6, 7, 8) ACFs. Curves 1 and 2 represent data for current carrier spins in the non-evacuated and evacuated ACF samples, respectively; curves 5 and 6 for current carrier spins in the chlorinated and dechlorinated ACF samples, respectively; curves 3, 4, 7 and 8 for localized spins in the non-evacuated, evacuated, chlorinated and dechlorinated ACF samples, respectively. Lines are presented only as guides for the eye

При дехлорировании АУВ путем их вакуумирования при 300 К интегральная интенсивность сигнала СРЭП увеличивается приблизительно до ее значения в исходном образце (рис. 6, вставка, изменение 2'→3'), а его ширина немного уменьшается (рис. 7, изменение 5→6). При этом интегральная интенсивность (рис. 6, ср. точки 2 и 3) и ширина (рис. 7, точки 7 и 8) сигнала ЭПР локализованных магнитных моментов не изменяются. Температурные изменения ширины сигналов СРЭП в исходном и дехлорированном образцах схожие (рис. 7, ср. точки 2 и 6). Полная реставрация спектра ЭПР при вакуумировании, т.е. вос-

становление значений g -фактора и ширины сигнала СРЭП, а также интенсивности и ширины сигнала ЭПР локализованных магнитных моментов до их значений в исходном образце, наблюдалась только в опытах, выполненных при температуре реактора выше 450 К. Эти данные указывают на присутствие в хлорированных АУВ наряду с легко удаляемыми (по-видимому, физически адсорбированными) молекулами хлора, также атомов галогена, связанных с углеродной сеткой более прочными (возможно, ковалентными) связями.

В хлорсодержащих АУВ зависимость $\chi g(T)$ (рис. 5, точки 2), в основных чертах, схожа с соответствующей зависимостью в исходном образце (рис. 5, точки 1). Качественное отличие между ними заключается лишь в том, что в хлорсодержащих образцах отсутствует слабый минимум $\chi g(T)$ при высоких температурах (рис. 5, вставка, точки 2).

Широкоугольная интерференционная функция АУВ хорошо аппроксимируется суммой пяти лоренцианов, которые можно отнести к (002), (100), (004), (110) и (006) отражениям (рис. 2). Такой набор отражений характерен для т.н. турбостратных графитов, в которых отдельные слои или группы слоев случайным образом разориентированы вокруг нормали к углеродной сетке [40, 41]. В турбостратных графитах вклад в интерференционную функцию вносят только решеточные отражения типа (00 l) и ($hk0$), а вклад отражений общего вида (hkl) отсутствует [40, 41]. Из ширины и положения (002) отражения, используя стандартные методы расчета, можно оценить соответственно средний размер частиц графита в направлении, перпендикулярном к слоям $L_c \sim 0,8$ нм, и среднее расстояние между слоями $d_c \sim 0,366$ нм. Аналогично по ширине (100) отражения можно оценить средний латеральный размер частиц $L_a \sim 3$ нм. Из этих оценок следует, что частицы графита в АУВ имеют нанометрические размеры во всех трех измерениях и представляют собой стопки в среднем из 3-4 турбостратно-упакованных нанографенов, расстояние между которыми заметно больше расстояния между слоями в макроскопическом упорядоченном графите ($d_c = 0,335$ нм).

В ряду АУВ, поры которых заполнены воздухом, водой и палладием, интенсивность максимума $D_m(r)$ при $r \sim 1,2$ нм (рис. 3, вставка) коррелирует с абсолютным значением разности плотностей (с контрастом) нанографита и вещества, заполняющего поры волокон. Следовательно, неоднородности указанного размера связаны с порами образца, а не с частицами графита.

Спектр КР рассматриваемых АУВ качественно схож с соответствующими спектрами дефектных и нанокристаллических графитов [42-49]. В интервале от 800 до 2100 см^{-1} он хорошо аппроксимируется суммой трех лоренцианов (G -, D - и D' -полосы) и двух гауссианов (T - и D'' -полосы) (рис. 4). Спектр обертонов, наблюдаемый в интервале от 2100 до 3600 см^{-1} , можно представить в виде суммы трех лоренцианов $2D$, $D+G$ и $2G$ (рис. 4, вставка).

Полоса G смещена относительно положения одноименной полосы в макроскопическом упорядоченном графите и имеет по сравнению с ней большую ширину. Ее интегральная интенсивность заметно меньше интегральной интенсивности полосы D (рис. 4). Эти факты являются дополнительными аргументами в пользу нанометрических размеров доменов графита в рассматриваемых АУВ [42, 43]. Об этом также свидетельствует наличие в спектре обертонов смешанной полосы $D+G$ [47-49]. Возможность описания обертонов $2D$ и $2G$ отдельными лоренцианами свидетельствует о турбостратной упаковке слоев в нанографитах [47-49]. Наличие в спектре T - и D'' -полос указывает на присутствие в образцах небольшого количества аморфного углерода [43, 46].

Таким образом, данные спектроскопии КР согласуются с результатами анализа профиля широкоугольного рентгеновского рассеяния и вместе с данными малоугольного рентгеновского рассеяния указывают на наличие в АУВ разупорядоченной системы турбостратных нанографитов, которые отделены друг от друга наноразмерными порами и, частично, аморфной фазой углерода.

Экспериментальную зависимость исходных АУВ (рис. 5, точки 1) можно аппроксимировать суммой парамагнитной и диамагнитной составляющих (рис. 5, штриховая линия):

$$\chi_g(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0,$$

где постоянная Кюри C , температура Кюри Θ и диамагнитный вклад в восприимчивость χ_0 равны $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$, $-0,9 \text{ К}$ и $-0,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно. Полагая, что парамагнетизм АУВ обусловлен спинами локализованных электронов, по найденному значению C , используя ее определение [37], легко можно оценить их концентрацию $N_s \sim 2,1 \cdot 10^{19} / \text{спин} \cdot \text{г}^{-1}$ (или 1 спин на ~ 2400 атомов углерода). Ненулевое значение Θ и его отрицательный знак указывают соответственно на наличие, по меньшей мере, между частью локализованных спинов, магнитного обменного взаимодействия и на его антиферромагнитную природу.

Интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна $D(E_F)$ [37, 38, 50]. В случае, когда в образце наряду с подвижными спинами присутствуют и локализованные магнитные моменты, концентрация которых известна, $D(E_F)$ можно оценить путем сравнения интегральных интенсивностей компонент спектра ЭПР. Такого рода вычисления для спектра ЭПР рассматриваемых АУВ (рис. 6, нижняя вставка), используя значение N_s , определенное из измерений $\chi_g(T)$ при низких температурах (рис. 5, точки 1), показывают, что в них $D(E_F)$ превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите \sim в 18 раз. Результат указанной оценки хорошо согласуется с данными расчетов [8-10, 16] и экспериментального изучения [3, 11-24, 15] электронного строения графена и нанографеновых лент вблизи их зигзагообразных краев. Тем не менее, для нанографитов, с присущей их происхождению геометрией краев, он выглядит неожиданно большим. Возможно, это связано с тем, что зигзагообразная форма краев является энергетически более выгодной, чем их седлообразная форма. Такое предположение имеет и экспериментальные обоснования. Например, у графенов [51] и нанографенов [52-54], выращенных на металлических подложках, как оказалось, края имеют преимущественно зигзагообразную форму. Кроме того, при изучении методами микроскопии краев многоатомных вакансий в графене была зафиксирована реконструкция со временем их седлообразных участков к зигзагообразному виду [55]. Следует также отметить, что согласно результатам экспериментальных и теоретических исследований [56], присутствие в зигзагообразных краях графена небольшого числа структурных дефектов определенного типа заметно увеличивает $D(E_F)$. И наконец, недавние расчеты электронного строения вблизи химически модифицированных седлообразных краев графена показали [57], что в определенных ситуациях около них тоже могут стабилизироваться краевые π -электронные состояния с большими значениями $D(E_F)$.

Экспериментальные значения $\chi_g(T)$ хлорсодержащих АУВ хорошо аппроксимируются выражением со значениями C , Θ и χ_0 равными соответственно $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$, $-1,3 \text{ К}$ и $-0,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 5, точечная линия). Найденному значению C отвечает $N_s = 1,6 \cdot 10^{19} / \text{спин} \cdot \text{г}^{-1}$ (1 спин на ~ 3100 атомов углерода), что на $\sim 30\%$ меньше, чем в исходном образце. Отметим, что выявленное уменьшение N_s хорошо согласуется с уменьшением интегральной интенсивности сигнала ЭПР ло-

кализованных спинов при хлорировании АУВ (рис. 6, изменение 1→2). Причиной уменьшения N_s при хлорировании, очевидно, является спаривание спинов электронов ненасыщенных (висячих) σ -орбиталей краевых атомов нанографитов со спинами электронов $3p$ -орбиталей хлора. В пользу присутствия в хлорированных АУВ, наряду с физически адсорбированными молекулами хлора, и ковалентно-связанных атомов галогена, свидетельствует также упомянутое выше отличие результатов их дехлорирования при разных температурах. Анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии хлорированных АУВ подтверждает присутствие в них, предположительно на периферии нанографитов, ковалентно-связанных атомов хлора и углерода [29]. Приведенные факты позволяют считать, что причиной изменения $(T_2)^{-1}$ и g -фактора подвижных электронов при хлорировании АУВ (рис. 8), а также отсутствия слабого минимума $\chi_g(T)$ в частично дехлорированных образцах (рис. 5, вставка, точки 2), является возмущение краевых π -электронных состояний указанными связями. Сохранившиеся после хлорирования АУВ локализованные спины могут находиться во внутренних слоях нанографитов и на некоторых свободных σ -орбиталях краевых атомов углерода, недоступных для хлорирования из-за стерических эффектов. Несколько большее абсолютное значение Θ в хлорированных АУВ можно объяснить увеличением доли кластеров в уменьшившемся множестве локализованных спинов. Эту часть обсуждения будет уместно завершить ссылкой на недавнее сообщение [58] о получении путем хлорирования нанографенов с протонированными краями целого ряда их устойчивых краевых ковалентных соединений с хлором.

Теперь рассмотрим возможный механизм влияния адсорбированных молекул хлора на краевые π -электронные состояния нанографитов. Согласно данным как теоретических [59, 60], так и экспериментальных [61, 62] исследований, в обычных условиях молекулы хлора, адсорбированные на графене и нанографеновых лентах, проявляют слабые акцепторные свойства. Рассчитанные значения отрицательного заряда, переданного к ним от углеродной сетки, зависят от местоположения и ориентации молекулы относительно сетки и находятся в интервале от 0,01 до 0,03 электрона на одну молекулу [59-62]. Для известных из литературы значений E_F , энергии и ширины пика краевых π -электронных состояний [12, 13, 15], ожидаемым результатом такого небольшого переноса заряда является увеличение $D(E_F)$

(рис. 9, изменение $a \rightarrow b$), что противоречит экспериментальным данным (рис. 6, вставка, изменения $1' \rightarrow 2'$). Причем указанное противоречие нельзя объяснить присутствием в реакторе остаточных молекул азота, поскольку по отношению к углеродной сетке они ведут себя инертно (их адсорбция на графен представляет собой эндотермическую реакцию [63]).

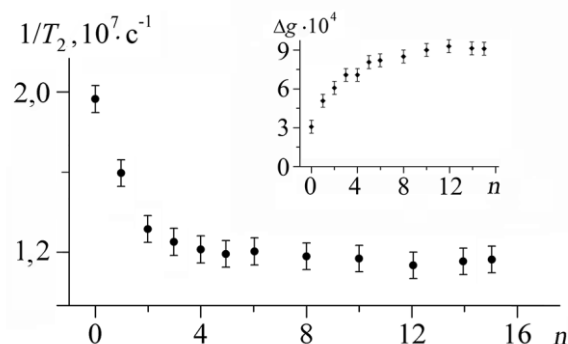


Рис. 8. Зависимости скорости релаксации спинов $1/T_2$ ($\propto \Delta B$) и сдвига g -фактора носителей тока Δg (вставка) в АУВ от количества (порций) хлора n , впущенного в реактор с вакуумированным образцом. $\Delta g = g - g_e$, где $g_e = 2,0023$ – фактор спектроскопического расщепления свободного электрона

Fig. 8. The dependences of spin relaxation rate $1/T_2$ ($\propto \Delta B$) and g -factor shift for current carriers Δg (inset) in ACF on the amount of chlorine (quantity of portions n) intake to the reactor containing evacuated sample. $\Delta g = g - g_e$, where $g_e = 2.0023$ is spectroscopic splitting factor for the free electron

Причиной выявленного несоответствия между ожидаемыми и наблюдаемыми изменениями $D(E_F)$ при взаимодействии нанографитов с адсорбированными молекулами хлора может быть спиновое расщепление краевых π -электронных состояний (рис. 9, изменение $b \rightarrow e$), инициированное усилением электрон-электронных взаимодействий вследствие увеличения $D(E_F)$ при переносе части электронной плотности от нанографитов к адсорбату. Данное объяснение природы рассматриваемых изменений $D(E_F)$ основывается на теоретических предсказаниях [3, 16, 56] и ряде экспериментальных наблюдений [17-19, 56] спинового расщепления краевых π -электронных состояний. Так, при изучении методами зондовой микроскопии и спектроскопии с атомным разрешением химически модифицированных зигзагообразных краев сотовидных углеродных структур были выявлены двухпиковый вид $D(E)$ вблизи E_F и меньшие, чем в исходных структурах значения $D(E_F)$ [17-19]. Эти данные авторы объяснили спиновым расщеплением краевых π -электронных состояний. Аналогичное расщепление наблюдалось и при превышении концентрацией определенного типа

дефектов на краях нанографеновых лент некоторого критического значения [56]. Отметим, что выявленное нами спиновое расщепление краевых π -электронных состояний нанографитов под воздействием адсорбированных молекул хлора, в отличие от соответствующих расщеплений, обнаруженных и изученных в вышеупомянутых работах, легко обратимое.

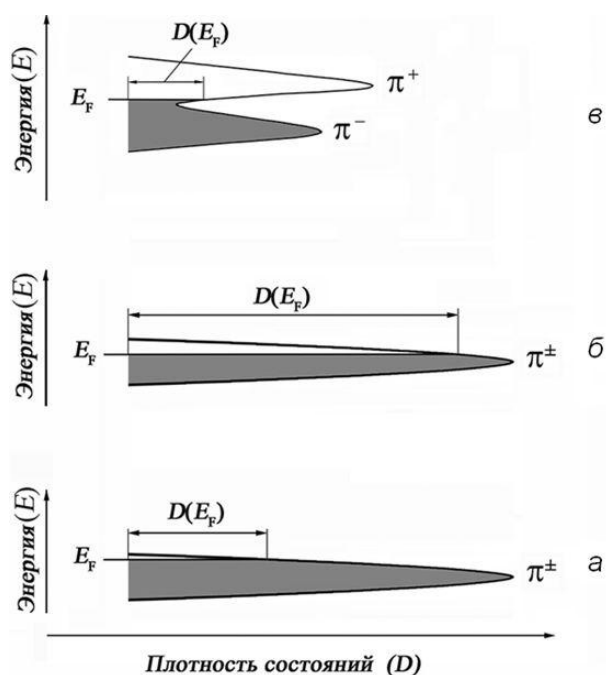


Рис. 9. Схематичные изображения плотности краевых π -электронных состояний $D(E)$ вблизи энергии Ферми E_F до (а) и после (б) адсорбции на нанографит акцепторных молекул, а также после спинового расщепления краевых состояний (в)

Fig. 9. Schematic representations of the density of edge π -electronic states $D(E)$ near Fermi level E_F before (a) and after (b) adsorption of acceptor molecules on the nanographite, as well as after spin splitting of the edge states (v)

ВЫВОДЫ

Полиакрилонитрильные АУВ содержат разупорядоченную систему нанографитов, которые состоят в среднем из 3-4 турбостратно-упакованных нанографенов и отделены друг от друга наноразмерными порами и/или аморфной фазой углерода. В нанографитах существуют специфические краевые π -электронные состояния, которые могут претерпеть обратимое (относительно их вакуумирования) спиновое расщепление, инициированное передачей части электронной плотности от углеродной сетки к адсорбированным молекулам хлора. Насыщение свободных (висячих) σ -орбиталей краевых атомов углерода 3p-электронами хлора не разрушает краевые π -электронные состояния и не инициирует их спиновое расщепление, однако образующиеся ковалентные связи изменяют некоторые характеристики носителей тока. Полученные результаты расширяют представления о возможных механизмах влияния адсорбированных молекул на свойства наноразмерных углеродных структур и могут быть полезны как при разработке теории химической активности таких структур, так и решении проблем их практического использования.

Авторы благодарны к.х.н. В.П. Бербено (КФ ИХТТuMX СО РАН, г. Кемерово) и н.с. В.В. Кайнара (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток) за помощь в приготовлении соответственно палладий- и хлорсодержащих АУВ, к.х.н. А.С. Богомякову (МТЦ СО РАН, г. Новосибирск) за данные по магнитной восприимчивости АУВ. Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России (проект №0265-2014-0001) и Программы фундаментальных исследований ДВО РАН "Дальний Восток" (проект №0265-2015-0002).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Natelson D.** Nanostructures and Nanotechnology. Cambridge (United Kingdom): Cambridge University Press. 2015. 639 p.
2. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH. 2010. 476 p. DOI: 10.1002/9783527629602.
3. **Enoki T., Ando T.** Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd. 2013. 476 p.
4. **Fauster T., Himpfel F.J., Fischer J.E., Plummer E.W.** *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 51. N 5. P. 430–433. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.430.
5. **Posternak M., Baldereschi A., Freeman A.J., Wimmer E.** *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. P. 863–866. DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.863.
6. **Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M.** *Synth. Met.* 1993. V. 59. N 2. P. 253–258. DOI: 10.1016/0379-6779(93)91034-Y.

REFERENCES

1. **Natelson D.** Nanostructures and Nanotechnology. Cambridge (United Kingdom): Cambridge University Press. 2015. 639 p.
2. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH. 2010. 476 p. DOI: 10.1002/9783527629602.
3. **Enoki T., Ando T.** Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd. 2013. 476 p.
4. **Fauster T., Himpfel F.J., Fischer J.E., Plummer E.W.** *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 51. N 5. P. 430–433. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.430.
5. **Posternak M., Baldereschi A., Freeman A.J., Wimmer E.** *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. P. 863–866. DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.863.
6. **Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M.** *Synth. Met.* 1993. V. 59. N 2. P. 253–258. DOI: 10.1016/0379-6779(93)91034-Y.

7. **Зиятдинов А.М., Николенко Ю.М.** *ФТТ*. 1993. Т. 35. № 8. С. 2259-2261. DOI: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/15049>;
8. **Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. V. 65. P. 1920-1923. DOI: 10.1143/JPSJ.65.1920.
9. **Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. N 24. P. 17954-17961. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.17954.
10. **Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M.** *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 12. P. 8271-8282. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8271.
11. **Зиятдинов А.М.** *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 48. № 5. С. 5-11;
12. **Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H.** *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 241. N 1-2. P. 43-48. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.09.091
13. **Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K.** *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. N 193406 (4 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.193406.
14. **Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N.** *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. N 5. P. 1221-1227. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.083.
15. **Takai K., Kumagai H., Sato H., Enoki T.** *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. N 035435 (13 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.035435.
16. **Shimomura Y., Takane Y., Wakabayashi K.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 2011. V. 80. N 054710 (9 p). DOI: 10.1143/JPSJ.80.054710.
17. **Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T.** *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. N 115427 (7 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115427.
18. **Ohtsuka M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T.** *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 8. P. 6868-6874. DOI: 10.1021/nn402047a.
19. **Zhan X., Yazyev O. V., Feng J., Xie L., Tao C., Chen Y.-C., Jiao L., Pedramrazi Z., Zettl A., Louie S.G., Dai H., Crommie M.F.** *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 1. P. 198-202. DOI: 10.1021/nn303730v.
20. **Talirz L., Sode H., Cai J., Ruffieux P., Blankenburg S., Jafaar R., Berger R., Feng X., Mullen K., Passerone D., Fasel R., Pignedoli C.A.** *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. N 6. P. 2060-2063. DOI: 10.1021/ja311099k.
21. **Fujii S., Ziatdinov M., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T.** *Faraday Discuss.* 2014. V. 173. P. 173-199. DOI: 10.1039/c4fd00073k.
22. **Ziatdinov M., Fujii S., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T.** *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. P. 155405 (15 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.155405.
23. **Зиятдинов А.М.** *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. Т. 64. № 1. С. 1-14.
24. **Зиятдинов А.М.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 3-9.
25. **Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G.** *Nature*. 2006. V. 444. P. 347-349. DOI: 10.1038/nature05180.
26. **Yazyev O.V., Katsnelson M.I.** *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. N 047209 (4 p). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.047209.
27. **Sasaki K., Jiang J., Saito R., Onari S., Tanaka Y.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. V. 76. N 033702 (4 p). DOI: 10.1143/JPSJ.76.033702.
28. **Kiguchi M., Takai K., Joly V.L.J., Enoki T., Sumii R., Amemiya K.** *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. N 045421(6 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.045421.
29. **Николенко Ю.М., Зиятдинов А.М.** *Журн. неорганической химии.* 2012. Т. 57. № 11. С. 1528-1534.
7. **Ziatdinov A.M., Nikolenko Yu.M.** *Phys. Sol. State*. 1993. V. 35. N 8. P. 1121-1124.
8. **Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. V. 65. P. 1920-1923. DOI: 10.1143/JPSJ.65.1920.
9. **Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. N 24. P. 17954-17961. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.17954.
10. **Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M.** *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 12. P. 8271-8282. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8271.
11. **Ziatdinov A.M.** *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 48. N 5. P. 5-11 (in Russian).
12. **Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H.** *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 241. N 1-2. P. 43-48. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.09.091.
13. **Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K.** *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. N 193406 (4 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.193406.
14. **Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N.** *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. N 5. P. 1221-1227. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.083.
15. **Takai K., Kumagai H., Sato H., Enoki T.** *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. N 035435 (13 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.035435.
16. **Shimomura Y., Takane Y., Wakabayashi K.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 2011. V. 80. N 054710 (9 p). DOI: 10.1143/JPSJ.80.054710.
17. **Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T.** *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. N 115427 (7 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115427.
18. **Ohtsuka M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T.** *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 8. P. 6868-6874. DOI: 10.1021/nn402047a.
19. **Zhan X., Yazyev O. V., Feng J., Xie L., Tao C., Chen Y.-C., Jiao L., Pedramrazi Z., Zettl A., Louie S.G., Dai H., Crommie M.F.** *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 1. P. 198-202. DOI: 10.1021/nn303730v.
20. **Talirz L., Sode H., Cai J., Ruffieux P., Blankenburg S., Jafaar R., Berger R., Feng X., Mullen K., Passerone D., Fasel R., Pignedoli C.A.** *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. N 6. P. 2060-2063. DOI: 10.1021/ja311099k.
21. **Fujii S., Ziatdinov M., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T.** *Faraday Discuss.* 2014. V. 173. P. 173-199. DOI: 10.1039/c4fd00073k.
22. **Ziatdinov M., Fujii S., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T.** *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. P. 155405 (15 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.155405.
23. **Ziatdinov A.M.** *Izv. AN. Ser. Khim.* 2015. V. 64. N 1. P. 1-14. DOI: 10.1007/s11172-015-0812-y (in Russian).
24. **Ziatdinov A.M.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 5. P. 3-9 (in Russian).
25. **Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G.** *Nature*. 2006. V. 444. P. 347-349. DOI: 10.1038/nature05180.
26. **Yazyev O.V., Katsnelson M.I.** *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. N 047209 (4 p). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.047209.
27. **Sasaki K., Jiang J., Saito R., Onari S., Tanaka Y.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. V. 76. N 033702 (4 p). DOI: 10.1143/JPSJ.76.033702.
28. **Kiguchi M., Takai K., Joly V.L.J., Enoki T., Sumii R., Amemiya K.** *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. N 045421(6 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.045421.
29. **Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M.** *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. N 11. P. 1436-1442. DOI: 10.1134/S0036023612110101.

30. Bellunato A., Tash H.A., Cesa Y., Schneider G.F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 17. N 6. P. 785-801. DOI: 10.1002/cphc.201500926.
31. Знатдинов А.М., Николенко Ю.М. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 9. P. 32-37.
32. Черкасов Ф.Г., Овчинников И.В., Туранов А.Н., Львов С.Г., Гончаров В.А. *Физика низких температур.* 1997. Т. 23. № 2. С. 236.
33. Шанина Б.Д., Данишевский А.М., Вейнгер А.И., Курдюков Д.А., Гордеев С.К. *Физика твердого тела.* 2009. Т. 51. С. 596-603. DOI: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2169>.
34. Совестнов А.Е., Набережнов А.А., Кумзеров Ю.А., Сысоева А.А., Ганжа В.А., Егоров А.И. *Физика твердого тела.* 2013. Т. 55. С. 766-770. DOI: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1007>.
35. Svergun D.I. *J. Appl. Crystallogr.* 1992. V. 25. N 2. P. 495-503. DOI: 10.1107/S0021889892001663.
36. Andersson O.E., Prasad B.L.V., Sato H., Enoki T., Hishiyama Y., Kaburagi Y., Yoshikawa M., Bandow S. *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 16387-16395. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.16387.
37. Weil J., Bolton J.R. *Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications.* New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
38. Знатдинов А.М. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011, Т. 54. Вып. 9. С. 26-32.
39. Kodera H. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1970. V. 28. P. 89-98. DOI: 10.1143/JPSJ.28.89.
40. Warren B.E. *Phys. Rev.* 1941. V. 59. N 9. P. 693-698. DOI: 10.1103/PhysRev.59.693.
41. Fujimoto H. *Carbon.* 2003. V. 41. N 8. P. 1585-1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00116-7.
42. Tuinstra F., Koenig J.L. *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. N 3. P. 1126-1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
43. Ferrari A.C., Robertson J. *Phys. Rev B.* 2000. V. 61. N 20. P. 14095-14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
44. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. N 11. P. 1276-1290. DOI: 10.1039/B613962K.
45. Ferrari A.C. *Solid State Commun.* 2007. V. 143. N 1-2. P. 47-57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
46. Adamopoulos G., Gilkes K.W.R., Robertson J., Conway N.M.J., Kleinsorge B.Y., Buckley A., Batchelder D.N. *Diam. Relat. Mater.* 1999. V. 8. N 2-5. P. 541-544. DOI: 10.1016/S0925-9635(98)00430-0.
47. Cancado L.J., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhaes-Paniago R., Pimenta M.A. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. N 163106 (7 p). DOI: 10.1063/1.2196057.
48. Lenski D.R., Fuhrer M.S. *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. N 013720 (8 p). DOI: 10.1063/1.3605545.
49. Abello L., Rosman N., Genet F., Lucazeau G. *J. Phys.* IV. 1991. V. 1. N 7. P. 497-500. DOI: 10.1051/jp4:19917131.
50. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. *Solid State Commun.* 1996. V. 97. N 12. P. 1085-1089. DOI: 10.1016/0038-1098(95)00702-4.
51. Tian J., Cao H., Wu W., Yu Q., Chen Y.P. *Nano Lett.* 2011. V. 11. N 9. P. 3663-3668. DOI: 10.1021/nl201590f.
52. Yamamoto M., Obata S., Saiki K. *Surf. Interface Anal.* 2010. V. 42. N 10-11. P. 1637-1641. DOI: 10.1002/sia.3583.
53. Sabramanian D., Libisch F., Li Y., Pauly C., Geringer V., Reiter R., Mashoff T., Liebmann M., Burgdorfer J., Busse C., Michely T., Mazzarello R., Pratzner M., Morgen-
30. Bellunato A., Tash H.A., Cesa Y., Schneider G.F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 17. N 6. P. 785-801. DOI: 10.1002/cphc.201500926.
31. Ziatdinov A.M., Nikolenko Yu.M. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 9. P. 32-37 (in Russian).
32. Cherkasov F.G., Ovchinnikov I.V., Turanov A.N., L'vov S.G., Goncharov V.A. *Low Temperature Physics.* 1997. V. 23. N 2. P. 174. DOI: 10.1063/1.593350.
33. Shanina B.D., Danishevski A.M., Veynger A.I., Kurdyukov D.A., Gordееv S.K. *Phys. Sol. State.* 2009. V. 51. N 3. P. 632-640.
34. Sovestnov A.E., Naberezhnov A.A., Kumzerov Yu.A., Sysoeva A.A., Ganzha V.A., Egorov A.I. *Phys. Sol. State.* 2013. V. 55. N 4. P. 837-842.
35. Svergun D.I. *J. Appl. Crystallogr.* 1992. V. 25. N 2. P. 495-503. DOI: 10.1107/S0021889892001663.
36. Andersson O.E., Prasad B.L.V., Sato H., Enoki T., Hishiyama Y., Kaburagi Y., Yoshikawa M., Bandow S. *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 16387-16395. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.16387.
37. Weil J., Bolton J.R. *Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications.* New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
38. Ziatdinov A.M. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 9. P. 26-32 (in Russian).
39. Kodera H. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1970. V. 28. P. 89-98. DOI: 10.1143/JPSJ.28.89.
40. Warren B.E. *Phys. Rev.* 1941. V. 59. N 9. P. 693-698. DOI: 10.1103/PhysRev.59.693.
41. Fujimoto H. *Carbon.* 2003. V. 41. N 8. P. 1585-1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00116-7.
42. Tuinstra F., Koenig J.L. *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. N 3. P. 1126-1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
43. Ferrari A.C., Robertson J. *Phys. Rev B.* 2000. V. 61. N 20. P. 14095-14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
44. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. N 11. P. 1276-1290. DOI: 10.1039/B613962K.
45. Ferrari A.C. *Solid State Commun.* 2007. V. 143. N 1-2. P. 47-57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
46. Adamopoulos G., Gilkes K.W.R., Robertson J., Conway N.M.J., Kleinsorge B.Y., Buckley A., Batchelder D.N. *Diam. Relat. Mater.* 1999. V. 8. N 2-5. P. 541-544. DOI: 10.1016/S0925-9635(98)00430-0.
47. Cancado L.J., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhaes-Paniago R., Pimenta M.A. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. N 163106 (7 p). DOI: 10.1063/1.2196057.
48. Lenski D.R., Fuhrer M.S. *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. N 013720 (8 p). DOI: 10.1063/1.3605545.
49. Abello L., Rosman N., Genet F., Lucazeau G. *J. Phys.* IV. 1991. V. 1. N 7. P. 497-500. DOI: 10.1051/jp4:19917131.
50. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. *Solid State Commun.* 1996. V. 97. N 12. P. 1085-1089. DOI: 10.1016/0038-1098(95)00702-4.
51. Tian J., Cao H., Wu W., Yu Q., Chen Y.P. *Nano Lett.* 2011. V. 11. N 9. P. 3663-3668. DOI: 10.1021/nl201590f.
52. Yamamoto M., Obata S., Saiki K. *Surf. Interface Anal.* 2010. V. 42. N 10-11. P. 1637-1641. DOI: 10.1002/sia.3583.
53. Sabramanian D., Libisch F., Li Y., Pauly C., Geringer V., Reiter R., Mashoff T., Liebmann M., Burgdorfer J., Busse C., Michely T., Mazzarello R., Pratzner M., Morgen-

- Michely T., Mazzarello R., Pratzner M., Morgenstern M. *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. N 046801 (5 p). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.046801.
54. Hamalainen S. K., Sun Z., Boneschanscher M. P., Uppstu A., Ijas M., Harju A., Vanmaekelbergh D., Liljeroth P. *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. N 236803 (5 p). DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.236803.
55. Girit G.O., Meyer J.C., Erni R., Rossell M.D., Kisielovski C., Yang L., Park C-H., Crommie M.F., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. *Science*. 2009. V. 323. N 5922. P. 1705-1708. DOI: 10.1126/science.1166999.
56. Pan M., Girao E.C., Jia X., Bhaviripudi S., Li Q., Kong J., Meunier V., Dresselhaus M.S. *Nano Lett.* 2012. V. 12. N 4. P. 1928-1933. DOI: 10.1021/nl204392s.
57. Maksimov P.A., Rozhkov A.V., Sboychakov A.O. *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. N 245421 (10 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.245421.
58. Tan Y.-Z., Yang B., Parvez K., Narita A., Osella S., Beljonne D., Feng X., Muëllen K. *Nature Commun.* 2013. V. 4. N 2646 (7 p). DOI: 10.1038/ncomms3646.
59. Rudenko A.N., Keil F.J., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. N 035427 (7 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.035427.
60. Liu X.-Y., Zhang J.-M., Xu K.-W. *Physica B*. 2014. V. 436. N 3. P. 54-58. DOI: 10.1016/j.physb.2013.11.042.
61. Vineet Dua Dr., Surwade S.P., Ammu S., Agnihotra S.R., Jain S., Roberts K.E., Park S., Ruoff R.S., Manohar S.K. *Angew. Chem.* 2010. V. 49. N 12. P. 2154-2157. DOI: 10.1002/anie.200905089.
62. Wu J. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 49. P. 19668-19671. DOI: 10.1021/ja2091068.
63. Huang B., Li Z., Liu Z., Zhou G., Hao S., Wu J., Gu B.L., Duan W. *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 13442-13446. DOI: 10.1021/jp8021024.
- stern M. *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. N 046801 (5 p). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.046801.
54. Hamalainen S. K., Sun Z., Boneschanscher M. P., Uppstu A., Ijas M., Harju A., Vanmaekelbergh D., Liljeroth P. *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. N 236803 (5 p). DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.236803.
55. Girit G.O., Meyer J.C., Erni R., Rossell M.D., Kisielovski C., Yang L., Park C-H., Crommie M.F., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. *Science*. 2009. V. 323. N 5922. P. 1705-1708. DOI: 10.1126/science.1166999.
56. Pan M., Girao E.C., Jia X., Bhaviripudi S., Li Q., Kong J., Meunier V., Dresselhaus M.S. *Nano Lett.* 2012. V. 12. N 4. P. 1928-1933. DOI: 10.1021/nl204392s.
57. Maksimov P.A., Rozhkov A.V., Sboychakov A.O. *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. N 245421 (10 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.245421.
58. Tan Y.-Z., Yang B., Parvez K., Narita A., Osella S., Beljonne D., Feng X., Muëllen K. *Nature Commun.* 2013. V. 4. N 2646 (7 p). DOI: 10.1038/ncomms3646.
59. Rudenko A.N., Keil F.J., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. N 035427 (7 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.035427.
60. Liu X.-Y., Zhang J.-M., Xu K.-W. *Physica B*. 2014. V. 436. N 3. P. 54-58. DOI: 10.1016/j.physb.2013.11.042.
61. Vineet Dua Dr., Surwade S.P., Ammu S., Agnihotra S.R., Jain S., Roberts K.E., Park S., Ruoff R.S., Manohar S.K. *Angew. Chem.* 2010. V. 49. N 12. P. 2154-2157. DOI: 10.1002/anie.200905089.
62. Wu J. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 49. P. 19668-19671. DOI: 10.1021/ja2091068.
63. Huang B., Li Z., Liu Z., Zhou G., Hao S., Wu J., Gu B.L., Duan W. *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 13442-13446. DOI: 10.1021/jp8021024.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016
Accepted 01.08.2016