

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.059

Цифровые двойники в технологии графена

Шека Е.Ф.Российский университет дружбы народов, <http://www.rudn.ru/>

Москва 117198, Российская Федерация

E-mail: sheka@icp.ac.ru

Поступила 02.12.2022, рецензирована 09.12.2022, принята 16.12.2022

Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиньм

Аннотация: Концепция цифровых двойников в науке имеет долгую историю, восходящую к истокам широко распространенного в настоящее время моделирования. Постоянно расширяющийся объем цифровых данных, сопровождающий моделирование, не мог не вызвать качественный переход от моделирования, подчиненного цели воспроизведения реального объекта, к равноправной концепции Цифровых Двойников, предлагающей независимый взгляд на реальный объект. Представлен первый пример такого концептуального переосмысления на примере материаловедения высокотехнологичных графеновых материалов.

Ключевые слова: гибридное моделирование, дериватизация графеновых доменов, виртуальный спектрометр, приближения Хартри-Фока, ИК и КР спектры, атомная химическая восприимчивость, спиновая плотность домена

УДК 004.942, 547.022.1

Для цитирования: Шека Е.Ф. Цифровые двойники в технологии графена. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(1):59-80. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.059.

Digital Twins in Graphene' Technology

Elena F. ShekaPeoples' Friendship University of Russia, <http://www.rudn.ru/>

Moscow 117198, Russian Federation

E-mail: sheka@icp.ac.ru

Received December 02, 2022, peer-reviewed December 09, 2022, accepted December 16, 2022

Abstract: The Digital Twins concept in science has a long history that goes back to the beginnings of now widely accepted modelling. The ever-expanding amount of digital data accompanying modelling could not but cause a qualitative transition from modelling, subordinated to the goal of reproducing a real object, to an equal-right Digital Twins concept that offers an independent view of the real object. This chapter presents the first example of such a conceptual rethinking, using the example of material science of high-tech graphene materials.

Keywords: hybrid simulation, graphene domain derivatization, virtual spectrometer, Hartree-Fock approximations, IR and Raman spectra, atomic chemical susceptibility, domain spin density

UDC 004.942, 547.022.1

For citation: Elena F. Sheka. Digital Twins in Graphene' Technology. RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies, 2023, 15(1):59-80e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.059.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (60)**2. ГРАФЕН КАК ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЙ ПРОДУКТ (61)****2.1. ПРАКТИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА С ГРАФЕНОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ (63)****3. ОБЩИЕ ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ (64)****3.1. АЛГОРИТМ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ ДИЗАЙНА ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ (65)****4. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ rGO И GO В КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ (66)**

4.1. rGO в СВЕТЕ КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ БЛИЗНЕЦОВ (67)

4.2. GO в СВЕТЕ КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ БЛИЗНЕЦОВ (69)

5. ОБСУЖДЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ И ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ (74)

ЛИТЕРАТУРА (76)

1. ВВЕДЕНИЕ

Цифровые близнецы ворвались в нашу жизнь в 2002 году с трибуны конференции Общества инженеров-технологов голосом Майкла Гривза [1]. Хотя сам термин был предложен гораздо раньше [2], именно Гривз наполнил его новым содержанием, которое сегодня представляет цифровых двойников (ЦД). Гривз предложил ЦД в качестве концептуальной модели, лежащей в основе управления жизненным циклом продукта. Восемь лет спустя Джон Викерс предложил концепцию ЦД [3], которая с тех пор получила значительное развитие. С этого момента началось широкое распространение этой концепции в промышленности, здравоохранении, строительстве, бизнесе, образовании, общественной жизни и т.д. Ограничусь ссылками на наиболее репрезентативные публикации [4-13].

Отличаясь нюансами, общее представление концепции ЦД касается триединства физического объекта, виртуального/цифрового объекта и связи между ними. Связь обеспечивается данными, которые передаются от физического объекта к цифровому/виртуальному, и информацией, передаваемой от цифрового/виртуального объекта к физической среде. Эта концепция, будучи новой для больших массовых областей человеческой деятельности, в действительности широко использовалась в академических исследованиях с момента появления первого компьютера. Реализация концепции, известная как симуляции или моделирование, обеспечила резкое развитие академических исследований, связанных, в частности, с естествознанием.

Сегодня невозможно представить современную физику, химию (как и эти же науки, но с приставками био- и гео-) и материаловедение без моделирования. Огромный скачок в развитии вычислительных программ и вычислительных средств, произошедший за последние полвека,

привел к тому, что многие ранее эмпирические науки стали виртуально-эмпирическими, а некоторые из них преимущественно виртуальными. Несмотря на столь бурное развитие, отношения между реальным объектом и его моделью, установленной как подчиненное по отношению к реальному объекту, до последнего времени не менялось. Как оказалось, это обстоятельство существенно ограничивает дальнейшее развитие науки в случае ее преимущественно виртуального характера. И тут на сцену выходит концепция ЦД в приведенной выше редакции. Действительно, физические и виртуальные объекты составляют основу как моделирования, так и концепции ЦД. Разница между этими двумя подходами заключается в изменении смысла, заложенного в понимании связи между этими двумя объектами. Используя грамматический термин, это изменение можно представить как переход от сложно-подчиненного предложения (главный и подчиненный) в первом случае к сложно-сочиненному (равный-равный) во втором. В каждом языке замена одного предложения другим изменяет смысл устной речи. То же верно и в случае с наукой. В этой статье обсуждается изменение смысловой речи, которое вводит в науку концепция ЦД, на примере виртуальной химической физики графена [14].

Несмотря на широкое использование моделирования в науке, после тщательного изучения доступной литературы [12,15,16] я нашла только одну ссылку, касающуюся концепции ЦД [17], которая предшествует нашим работам. Однако и в этом случае речь идет не о науке о полимерах, а об инженерии полимерных реакций. В то же время, пионер концепции ЦД Гривз в одном из своих интервью, данном в 2018 году, сказал [1]: «Это не обязательно должен быть проект «все или ничего». Существует широкий спектр информации, которую я могу собрать и обработать с помощью двойника. Цифровые двойники также могут использоваться в очень специфических, очень ограниченных сценариях». Графеника оказалась одним из таких сценариев. Graphene – выдающийся академический проект, ориентированный на высокие технологии [18]. Объявленный в 2012 году списком перспективных приложений на 850 страницах и получивший эксклюзивную для материаловедения финансовую поддержку, Graphene Flagship столкнулся с большими трудностями при

выполнении своих обязательств. В результате проект, сначала разделившийся на две части, относящиеся к плохому и хорошему графену [19], а затем практически полностью отказавшийся от хорошего, ссылаясь на недобросовестность производителей графенового материала [20], к концу оказался практически нереализованным. И одной из причин такого бедственного положения является виртуальный характер графеники, перенасыщенной результатами моделирования, что способствовало развитию этой области в неправильном направлении. Истинные причины отказа хорошо видны при выведении моделей из подчиненного состояния и придании им значения ЦД, равного реальным объектам. В этой статье описывается результат такого преобразования, которое стало первым применением концепции ЦД в академическом материаловедении.

2. ГРАФЕН КАК ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЙ ПРОДУКТ

Термин "графен" имеет широкое значение, охватывающее большой набор различных объектов, относящихся к современной графенике [21]. В первую очередь, под ним подразумевается упаковка атомов углерода в виде медовых сот, которые представляют собой оголенные молекулярные графеновые домены разной формы и размера. Один из таких доменов показан на Рис. 1а. Кристалл графена, или следующий член

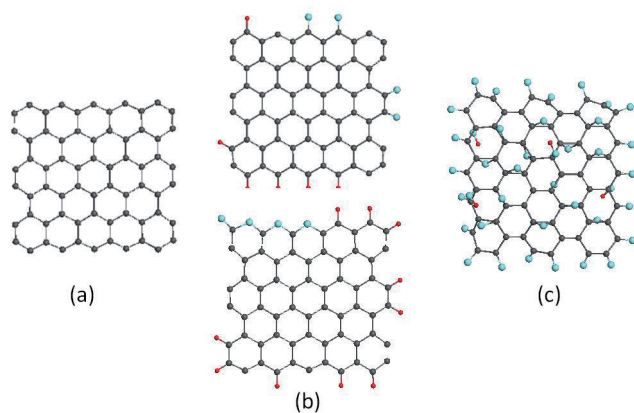


Рис. 1. Молекулярный графен: (а) – оголенный домен графена (5,5) NGr (C_{60}); (b) – восстановленный оксид графена на примере основных структурных единиц шунгитного углерода ($C_{66}O_4H_6$ – вверху) и антраксолита ($C_{66}O_4H_{10}$ – внизу); (с) – основная структурная единица оксида графена ($C_{66}O_{36}H_4$). В скобках указан формульный состав молекул. Серые, синие и красные шарики обозначают атомы углерода, кислорода и водорода.

семейства, представляет собой домен, линейные размеры которого превышают все существенные размерные критические параметры, начиная с которых такой домен может быть описан строго на языке физики твердого тела [22]. На практике эмпирический кристалл графена, полученный, скажем, при отклеивании одного слоя графита липкой лентой, представляет собой лист толщиной в один атом, линейный размер которого обычно превышает 1 мкм. Краевые атомы домена валентно ненасыщены вследствие оборванных ковалентных связей. На практике эти связи обычно закрываются гетероатомами или химическими группами, имеющимися в окружающей среде. Напротив, теоретический кристалл графена представляет собой оголенный плоский графеновый домен, образованный путем размножения элементарной ячейки, состоящей из двух атомов углерода, в условиях трансляционно-периодической инвариантности [23].

Следующий член семейства графеновых материалов представлен молекулами графена. Как и прежде, в основе молекул лежат домены графена. Однако линейный размер доменов меньше указанных выше размерно-характеристических параметров, что отличает молекулярные и кристаллические сообщества. Молекулярная часть чрезвычайно разнообразна и включает все возможные химические производные графеновых доменов. Поскольку последние являются топохимическими полимишениями [24], количество полипроизводных практически бесконечно. Тем не менее, их можно разделить на два структурно различающихся подкласса, а именно, подкласс sp^2 ожерельевых молекул графена, только краевые атомы доменов которых участвуют в химических реакциях [25] (Рис. 1б), и подкласс sp^3 молекул графена, в химической модификации которых участвуют не только краевые атомы графеновых доменов, но и атомы в их базисных плоскостях [26,27] (Рис. 1в). Помимо упомянутых выше наиболее важных членов семейства графенов, существуют еще графеновые пленки [21,23]. Однако эти пленки являются объектами ограниченных лабораторных исследований и в дальнейшем рассматриваться не будут.

Высокая привлекательность использования графена в современной высокой технологии основана на исключительных свойствах его

кристалла [23] и молекул [14,28]. Читатели, интересующиеся данным вопросом, могут обратиться к вышеуказанным монографиям. Однако практическая реализация этого замысла с первых шагов столкнулась с трудностями. Так, возникло понимание того, что молекула графена и кристалл графена – совершенно разные объекты, что вынудило разделить отношение к графеновому материалу на две части, обеспечивающие низкопроизводительные (low performance) (НП) и высокопроизводительные (ВП) технологии, расширив сроки внедрения соответствующих технологий, которые исчисляются десятилетиями [19]. Основная проблема состоит в производстве графенового материала. Очевидно, что скотч-отслаивание слоев графита нельзя всерьез рассматривать как источник массового производства графена для ВП технологии. С другой стороны, производство молекулярного графена для НП технологий, потребность в котором реализовывалась в основном в химических лабораториях, было связано с наличием исходного продукта в виде природного графита, нуждающегося в расщеплении на наноразмерные листы. Лучшим способом достижения поставленной задачи, предложенным химиками, является окисление графита [29], и сотни химических лабораторий по всему миру занимаются разработкой наиболее эффективных и малозатратных методов массового производства оксида графена (GO) (см. обзоры [30-38]). Оксид графена является разновидностью sp^3 графена, в то время как при анализе применения этого материала, которое все это время бурно развивалось, было обнаружено, что не sp^3 GO, а восстановленный оксид графена (rGO) во многих случаях был намного эффективнее и интереснее. Это открытие открыло путь для восстановления ранее синтезированного GO, переводя его в желаемый rGO. И снова сотни химических лабораторий были поглощены разработкой эффективного и недорогого графенового продукта rGO [39]. Полная технологическая цепочка выглядит обычно следующим образом:

наноструктурированный графит ↔ *оксид графена*
 ↔ *восстановленный оксид графена*

Схема 1

Здесь знак ↔ означает, что представленные преобразования попарно обратимы. В то же время стало очевидным, что стимулированные бурным

развитием графеники, старые аморфные sp^2 углероды переживают пересмотр своей истории. Так, оказалось, что Схема 1 реализована в Природе при формировании пунгитовых месторождений углерода миллионы лет назад [40]. То же касается углей и антраксолитов [41], углеродных оболочек кремнезема [42] и других полезных ископаемых и т.д. Помимо этого, за последнее столетие промышленность разработала технологии многотоннажного производства синтетических аморфных sp^2 углеродов, таких как сажа, активированный уголь, углеродные наполнители резины и др. [43]. Было обнаружено, что в основе всего этого углеродного природного богатства лежат rGO, различающиеся по химическому составу, форме и размеру графеновых доменов [44]. Более того, человечество, само того не осознавая, знакомо с этим телом с первого костра, с первой лопаты угля, брошенной в топку, с первого наполнителя колесных покрышек, с первого... и это перечисление можно продолжить, долго не останавливаясь. Пепел сгоревшего костра, залежи природного угля, синтетический черный углерод и, наконец, лабораторный продукт химического восстановления окисленного наноразмерного графита – вот краткий перечень уникального материала, который известен как sp^2 аморфный углерод, базовой структурной единицей (БСЕ) которого является многоатомная молекула, которая подобна базовым единицам rGO. Таким образом, возвращаясь к началу истории, в руках материаловедов возрождается простейший способ получения огромного количества rGO путем сжигания пищевых отходов [45]. В отличие от rGO, GO не существует в природе. Причина этого будет прокомментирована в конце этой статьи. А пока лишь напомним, что химический синтез является единственным источником этого продукта.

В заключение этого раздела на Рис. 1 с помощью модельных графеновых структур представлена визуализация реализации процессов, отвечающих Схеме 1. Прямоугольный фрагмент медовых сот на Рис. 1а, образованный пятью бензоидными, расположенными вдоль кресельного и зигзажного краев фрагмента, состоящий из 66 атомов (C_{66}) – ниже графеновый домен (5,5) NGr– открывает представленную коллекцию. Уплотненные молекулы $C_{66}O_4H_6$ и $C_{66}O_4H_{10}$ на Рис. 1б представляют собой этот домен в кольце гетероатомных ожерелий, возникших в процессе

его дериватизации, затрагивающей только краевые атомы углерода домена [25]. Эти модели, типичные для многочисленных rGO, хорошо согласуются с БСЕ шунгитового углерода и антраксолита [41, 46], соответственно. В отличие от них, вспухшая молекула $C_{66}O_{36}H_4$ на Рис. 1с представляет собой результат дериватизации не только краевых, но и базисных атомов графенового домена и является собой одной из возможных моделей разнообразных GO [27].

Молекулы графена обоих типов в свободном состоянии в природе не существуют и, будь то природного или синтетического происхождения, проявляют себя только в составе углеродных аморфных твердых тел. Эти тела имеют сложную многоуровневую структуру [40,41], которая схематично представлена на панели **A** Рис. 2.

Общая картина в левой части панели типична для аморфных sp^2 rGO. Как видно, отдельные БСЕ сначала укладываются друг на друга, образуя стопки. Эти стопки агломерируются, образуя твердое тело с сильно варьируемой пористостью, выделяя при этом ограниченные области с более низкой пористостью (глобулы). Тримя основными структурными параметрами этих твердых тел являются линейный размер их БСЕ, L_a , толщина стопок, L_s и расстояние между слоями БСЕ в стопках, d . Общий мотив rGO сохраняется и в случае GO. Как и в прежнем случае, БСЕ GO укладываются в стопки, которые, в свою очередь, агломерируя далее, обеспечивают формирование твердого материала различной пористости. Однако, будучи вспученными графеновыми молекулами sp^3 конфигурации, БСЕ GO отстоят друг от друга в стопке на более чем в два раза большее расстояние d [31,47]. Представленные на Рис. 2 четырехслойные стопочные структуры rGO и GO основаны на молекулах $C_{66}O_4H_6$ и $C_{66}O_{36}H_4$ (см. Рис. 1b и 1d), рассматриваемых в качестве БСЕ моделей соответствующих твердых тел. Межслоевое расстояние d минимально в обоих случаях, составляя 0.34 нм и 0.72 нм, соответственно, отвечая соприкосновению вандер-ваальсовых диаметров атомов углерода, расположенных в соседних слоях. Представленные стопочные структуры хорошо согласуются с экспериментальными данными для шунгитового углерода [41] и твердого GO [48]. Обращает на себя внимание разница в изображениях, соответствующих видам сверху стопок rGO и GO, свидетельствующая о совершенно разной сетевой конфигурации соответствующих ковалентных C-C связей, являющихся sp^2 связями в rGO и sp^3 в GO.

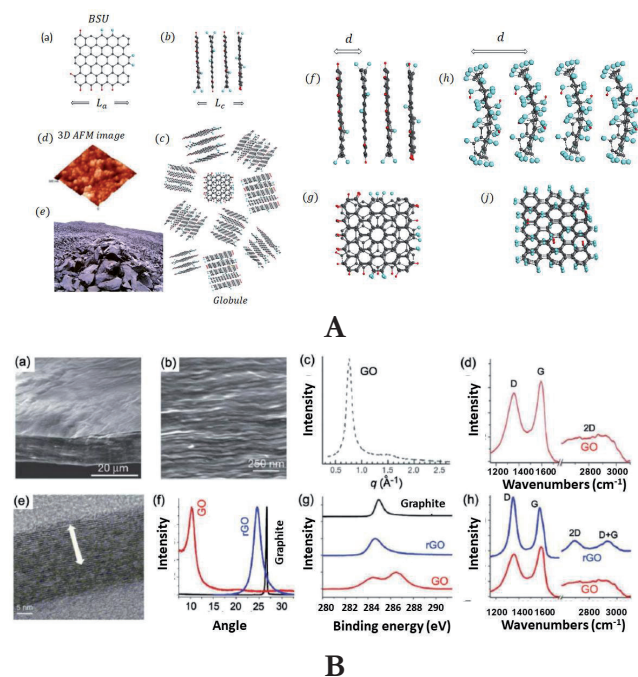


Рис. 2. А. (а,б) - Индивидуальная БСЕ и четырехслойная стопка БСЕ, относящиеся к rGO. (с) - Стопочная глобула rGO. (d) - Общий вид AFM изображения шунгитового углерода. (е) - Шунгитовое месторождение в Карелии. (f, g) - Вид сбоку и сверху на стопку rGO соответственно. (h, j) - То же для GO стопки, соответственно.

В. SEM изображения сбоку бумаги GO толщиной 10 мм с низким (а) и высоким (b) разрешением. (с) - Рентгенограмма образца бумаги GO. (d) - Спектр комбинационного рассеяния типичной бумаги GO. (е) - TEM изображения поперечного сечения стопок в пластинках rGO. (f) - Рентгенограммы порошков графита, GO и rGO. (g) - XPS тестирование пластинок rGO. (h) - Спектры комбинационного рассеяния rGO (синий) и GO (красный).

2.1. ПРАКТИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА С ГРАФЕНОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Надежное технологическое применение любого материала требует наличие обязательного сертификата индивидуальных характеристик последнего. В частности, в случае обсуждаемых аморфных материалов оба вещества представляют собой черные похожие порошки. Многочисленные тщательные лабораторные анализы GO позволили наполнить сертификат этого материала реальным содержанием, которое представлено первой строкой панелей на Рис. 2В. [31,35]. Данные, относящиеся к rGO,

приведены на панелях второй строки рисунка. Как видно, данные панелей В(а), В(б) и В(в) ясно демонстрируют слоистую структуру обоих твердых тел, ожидаемо более волнистую в случае GO. Данные порошковой рентгенографии на панели В(г) подтверждают примерно двукратную разницу в межслоевом расстоянии твердых веществ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия на панели В(д) убедительно показывает изменение химического состава твердых веществ, вызванное вкладом кислорода вклад, сравнимым в случае GO с углеродным. Эти данные, вместе взятые, убедительно свидетельствуют о том, что rGO и GO представляют разные материалы. Однако, когда мы смотрим на Рис. 2В(б), наступает момент истины, поскольку наблюдаемая идентичность спектров комбинационного рассеяния (КР) рассматриваемых двух твердых тел вступает в резкое противоречие с сделанным выше выводом. Как известно, спектроскопия комбинационного рассеяния высоко чувствительна к структуре и химическому составу исследуемого объекта [49]. Соответственно, наблюдаемое сходство следует рассматривать как выдающееся спектральное явление, требующее тщательного рассмотрения.

Ситуация существенно осложняется тем, что характерный дублет D-G-полос КР широко используется в графенике в качестве экспресс-анализа, устанавливающего принадлежность исследуемого материала к семейству графеновых материалов [50]. Не оспаривая принадлежность GO к графеновым материалам, не следует тем не менее считать наблюдаемое сходство спектров КР простым совпадением. Более того, это обстоятельство приводит к ряду нежелательных результатов, касающихся практического применения материалов. Технолог, не умеющий различать rGO и GO методом экспресс-анализа спектров КР, не может гарантировать выполнение как минимум двух обязательных требований: 1. Отсутствие обратимого превращения rGO и GO в процессе производства и хранения конечного продукта и 2. Отсутствие токсичности конечного продукта. Это жизненно важно при использовании rGO или GO в производстве различных медицинских препаратов [51-53] и вакцин [54]. Достаточно напомнить, что БСТ rGO – стабильные, или спящие, радикалы [55], которые могут возобновить свою активность в любой момент под действием окружения, в

то время как GO полностью дезактивирован. Это также имеет большое значение, например, в случае использования гидрогелей на основе углерода в производстве литиевых аккумуляторов [56]. Понятно, что процессы $rGO \leftrightarrow GO$ сильно влияют на эффективность устройств и срок их годности.

Чтобы иметь возможность предотвращать и прогнозировать возможные негативные последствия практического применения rGO и GO, мы должны ответить на следующий вопрос: "Чего мы еще не знаем о rGO и GO, что объясняло бы причины идентичности спектров КР двух веществ, совершенно различных как по строению, так и по химическому составу?" Как оказалось, концепция DT позволяет получить ответ на этот вопрос [25,57,58].

3. ОБЩИЕ ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ

Впервые использованное недавно [59], противопоставление концепции DT стандартному молекулярному моделированию показало высокую эффективность первой для решения сложных задач. Естественно было обратиться к нему в поиске причины идентичности спектров КР rGO и GO и нахождения способа раскрытия этой тайны. Рассмотрим концепцию DT, следуя **Схеме 2.**

Цифровые двойники → Виртуальное устройство → ИТ-продукт.

Схема 2

Здесь цифровые двойники представляют набор молекулярных моделей, виртуальное устройство – носитель выбранного программного обеспечения (ПО), ИТ-продукт – результаты вычислений, относящихся к ЦД в свете исследуемого ПО. Качество ИТ-продукта во многом зависит от того, насколько широко и глубоко спроектированные ЦД охватывают знания об изучаемом объекте и насколько виртуальное устройство адекватно его особенностям. Очевидно, большой набор соответствующих ЦД, в данном случае до нескольких сотен, каждая из которых состоит из N атомов (до 264), может позволить удовлетворить первое требование. Что касается виртуального устройства, то оно не должно противоречить природе объекта

и выполнять квантово-химические расчеты, обеспечивающие установление равновесной структуры проектируемых ЦД и получение их спектров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, обусловленных $3N$ колебательными модами. Только полуэмпирические программы, основанные на приближениях Хартри-Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT), могут справиться с таким объемом громоздких квантово-химических расчетов. Однако радикальная природа большинства rGO и GO, превращающая их ЦД в электронные системы с открытой оболочкой, заставила полностью отказаться от программ на основе DFT и обратить внимание только на программы, основанные на неограниченном приближении Хартри-Фока (UHF). В проведенных исследованиях [25,57,58] использовалось виртуальное устройство HF SpectroDyn [60].

3.1. АЛГОРИТМ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ ДИЗАЙНА ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ

Как было сказано ранее, как rGO, так и GO являются полипроизводными обнаженных графеновых доменов. Если предположить, что все атомы домена эквивалентны (например, 66 атомов домена (5,5) NGr), то число производных с участием n атомов углерода составляет число комбинаций по n из общего числа атомов N . Так, при $n = 18$ и $N = 66$ это число превышает миллион. И эта ситуация повторяется на каждом последующем шаге реакции по n . Выделить необходимую структуру из этого огромного количества изомеров невозможно. Положение спасает то, что, в действительности, атомы домена не эквивалентны, что является проявлением его радикальной природы, проявляющейся в наличие у домена N_D эффективно не спаренных атомов, отражающих меру суммарной спиновой плотности домена [61]. UHF расчеты позволяют определить как значение N_D , так и его фракции, относящиеся к каждому атому углерода, $N_{D,A}$ что дополняет атом очень важным количественным параметром. Этот параметр, называемый атомной химической восприимчивостью (АХВ), практически совпадает со свободной валентностью атома и определяет его химическую активность. Значение параметра зависит от длины соответствующей ковалентной связи С-С [62]. Что касается связей $\text{sp}^2\text{C-C}$, АХВ равна нулю, пока длина связи не превысит критическое значение $R_{\text{crit}} = 1.395 \text{ \AA}$.

Как оказалось, обычно UHF рассчитанные длины связей графенового домена заполняют интервал 1.322-1.462 \AA . Относительное число связей, длина которых превышает R_{crit} , составляет 62% от общего числа связей. Отвечающая этому числу удлиненных связей радикализация графенового домена описывается полным числом эффективно неспаренных электронов N_D .

Очевидно, атомы с максимальным значением $N_{D,A}$ будут первыми атомными мишенями, вступающими в любую химическую реакцию. Так возник АХВ алгоритм спиновой плотности [63], позволяющий устанавливать главную мишень последовательных стадий реакции по анализу значений АХВ высокого ранга в выходном файле. Схематически действие алгоритма показано на **Рис. 3** на примере гидрирования домена (5,5) NGr. На Рис. 3a представлена типичная АХВ карта-изображение, представляющая собой распределение $N_{D,A}$ по 66 атомам домена

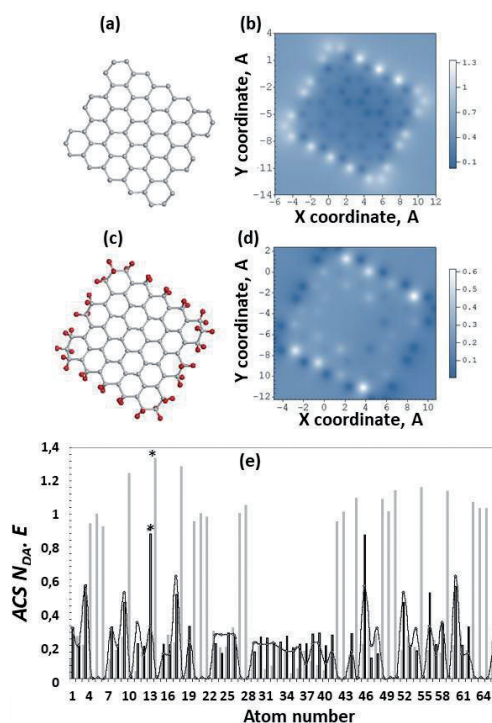


Рис. 3. Равновесные структуры обнаженного домена (5,5) NGr (C_{66}) (a), домена (5,5) NGr в окрестности водородных пар на каждом крайнем атоме углерода ($C_{66}H_{44}$) (c), и АХВ карты-изображения $N_{D,A}$ по атомам в реальном пространстве (b, d), а также по номеру атома в выходных файлах (e). Светло-серая и черная гистограммы отображают АХВ данные для молекул C_{66} и $C_{66}H_{44}$ соответственно. Масштабные линейки представляют значения $N_{D,A}$ UHF AM1 расчеты.

(5,5) NGr. Оборванные валентные связи краевых атомов домена не закрыты, и эта карта представляет собой типичный химический портрет любого обнаженного графенового домена и демонстрирует исключительную роль его краевой области. В то же время значения АХВ в базисной плоскости составляет в среднем $\sim 0.3 e$, так что базисную плоскость не следует сбрасывать со счетов, когда речь идет о химической модификации домена. Абсолютные значения N_{DA} для (5,5) NGr, показанные светло-серой диаграммой на Рис. 3e, четко демонстрируют 22 краевых атома, включающих 2×5 zg и 2×6 ach с самыми высокими значениями N_{DA} , обозначая, таким образом, периметр как наиболее активное химическое пространство домена, атомы которого вступают в химическую реакцию последовательно один за другим в первую очередь. Первый акт реакции происходит на атоме 14 (см. отмеченный звездочкой светло-серый график на Рис. 3e) в соответствии с N_{DA} самого высокого ранга в выходном файле. На следующем шаге реакции также участвует краевой атом, и это продолжается до тех пор, пока либо все краевые атомы не будут вовлечены, либо некоторые из базовых атомов не вступят в игру. В случае гидрирования домена (5,5)NGr все первые 44 шага, сопровождающиеся присоединением пары водородных атомов ко всем 22 краевым атомам, определялись высокоранговым списком N_{DA} , в котором краевые атомы занимали первое место [26]. Полученная таким образом молекула $C_{66}H_{44}$ с водородным ожерельем показана на Рис. 3e вместе с соответствующей АХВ картой на Рис. 3d, которая показывает превращение ярко светящихся краевых атомов на Рис. 3b в темные пятна. Добавление двух атомов водорода к каждому из краевых полностью насыщает валентность последнего, что приводит к обнулению значений N_{DA} , что хорошо видно на Рис. 3d. Таким образом, химическая активность смещается на соседние атомы базисной плоскости. Кривая на Рис. 3e показывает распределение свободной валентности по атомам молекулы в базисной плоскости (подробности см. в [61]). Как видно на рисунке, гидрирование базисной плоскости начинается на атоме 13, отмеченный звездочкой на черной диаграмме на Рис. 3e. Очевидно, что порядок, в котором атомы углерода вступают в пошаговую игру, зависит от химического реагента, условий фиксации графенового домена, а также

от доступности атомов базисной плоскости сверху и/или снизу. Эти вопросы подробно обсуждаются применительно к гидрированию и окислению домена (5,5) NGr в работах [27,28].

После завершения полной реакции присоединения, как краевые, так и базисные атомы углерода sp^2 исходных доменов, прежде валентно не насыщенные, становятся полностью валентно насыщенными, или sp^3 гибридованными. Это приводит к серьезной трансформации ранее плоской бензоидной структуры rGO, превращая ее в рифленую циклогексаноидную структуру GO, что хорошо видно на видах сверху на Рис. 2A(g) и A(j).

Имея общее представление о механизме химической модификации графеновых доменов и оставаясь при допущении, что эта модификация представляет собой последовательность шагов, выбор мишеней в каждом из которых подчинен АХВ алгоритму спиновой плотности, мы получаем уникальную возможность для проектирования ЦД, направленных на получение ответов на вполне определенные вопросы. Именно такой подход, недавно примененный к rGO и GO, позволил раскрыть секрет идентичности спектров КР этих твердых тел [57,58]. Рассмотрим пошаговое решение этой задачи с точки зрения концепции ЦД.

4. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ rGO И GO В КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ

Эксклюзивность ситуации со спектрами КР rGO и GO заставляет ответить на несколько вопросов, а именно:

- Является ли идентичность спектров следствием химического состава?
- Является ли идентичность спектров структурным эффектом?
- Есть ли другая причина такого эффекта?

Понятно, что ответы на эти вопросы затрагивают глубинную сущность обоих оксидов, каждый из которых представляет собой широкий класс веществ. Ответы на эти вопросы нельзя получить эмпирически. Напротив, очевидно, что широкая химическая и структурная модификация ЦД позволяет найти ответы на первые два вопроса, после чего можно будет либо отменить третий, либо искать новые пути

ответа на него. Рассмотрим, как это было сделано в рассматриваемом случае. Для упрощения дальнейших рассуждений мы классифицируем rGO и GO либо как полихромные, либо как монохромные объекты. Полихромность связана с разнообразием содержания гетероатомов помимо углеродного, что характерно для реальных продуктов. Монохромность будет использоваться для ограничения гетероатомного содержания продуктов до одноатомного или до специальных химических групп. Итак, в соответствии со Схемой 2 ЦД представляют собой широкий спектр моделей как отдельных BCE rGO и GO, так и их стопок разного состава и разных размеров. Цифровое устройство представляет собой квантово-химическое программное обеспечение, реализующее приближение Хартри-Фока в обеих версиях неограниченного (UHF) и ограниченного (RHF) приближения. ИТ-продукт представляет собой полностью оптимизированную структуру ЦД, с одной стороны, и виртуальные однофононные спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, с другой.

4.1. rGO В СВЕТЕ КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ БЛИЗНЕЦОВ

Были рассмотрены два набора спроектированных ЦД. Первый включает rGO ЦД, базирующиеся на одном и том же графеновом домене (5,5) NGr, но отличающиеся содержанием гетероатомного ожерелья. Ожерелья бывают монохромными, состоящими из атомов водорода или кислорода, а также только из гидроксильных или карбоксильных групп, и полихромными, когда химический состав ожерелий смешан. На **Рис. 4** представлен набор ИК-спектров и КР спектров нескольких rGO ЦД. На протяжении всей статьи виртуальные спектры представляют собой вертикальные отрезки, свернутые по Гауссу с полушириной 10 см⁻¹. Высота (интенсивность) отрезков нормирована по максимальному значению в каждом спектре. Поскольку количество колебательных мод, составляющих рассматриваемые спектры, слишком велико, избыточная тонкая структура, статистически подавляемая на практике, перекрывается линиями тренда, усредненными по 50 шагам фильтрации по 0.003±0.010 см⁻¹ каждый. Рисунок расположен на фоне, образованном изображениями равновесных ЦД структур, подробное изучение

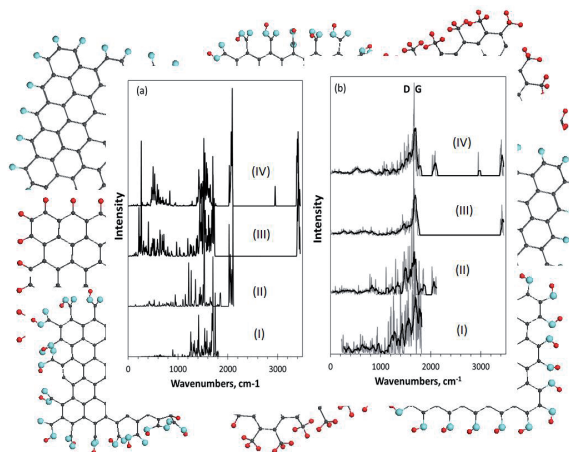


Рис. 4. Виртуальные колебательные спектры однофононного ИК-поглощения (a) и комбинационного рассеяния (b) (серые кривые) ожерельевых молекул графена на основе домена (5,5) NGr, представляющих собой гидрид графена C₆₆H₂₂ (I) и три восстановленных оксида графена C₆₆O₂₂ (II), C₆₆(OH)₂₂ (III) и C₆₆(COOH)₁₈ (IV). Оригинальные спектры сопровождаются линиями тренда (черные кривые), соответствующими 50-точечной линейной фильтрации. Виртуальный спектрометр HF Spectrodyn. UHF AM1 расчеты.

которых обсуждается в других работах [25,57]. Вычислительный цикл завершает сравнительный анализ полученных расчетных данных, который приводит к следующим выводам, имеющим важное значение для виртуальной аналитики rGO.

- Атомы углерода графеновых доменов rGO и гетероатомы их ожерелий вносят совершенно разный вклад в оптические колебательные спектры: колебания первых, в основном, отвечают за спектры комбинационного рассеяния, а ИК-спектры отнесены к колебаниям гетероатомов ожерелий.
- Виртуальные ИК-спектры на Рис. 4a представляют хорошо различимые спектральные признаки монохромных rGO, обусловленные присутствием атомарного водорода и кислорода, а также гидроксильных и карбоксильных в соответствующих ожерельях rGO.
- Виртуальные ИК-спектры полихромных rGO в целом, сохраняют суперпозиционный характер спектральных характеристик, хотя и не позволяют количественный анализ химического состава ожерелий, что связано с доменно-стимулированным влиянием

гетероатомов друг на друга.

- Виртуальные результаты, примененные к эмпирическим ИК-спектрам аморфных sp^2 углеродов, показали, что состав ожерелий их БСЕ включает, в основном, атомы водорода и кислорода. Разнообразие возможных составов водород- и кислородсодержащих групп, в основном, последних, определяет широкую вариабельность эмпирических ИК-спектров этих твердых тел [46].
- ЦД состоят почти из сотни атомов, благодаря чему собственные векторы гармонических колебаний молекул включают многие сотни составляющих. Это делает характерное для молекулярной спектроскопии отнесение рассматриваемых колебательных мод к отдельным химическим связям неадекватным. Однако, как виртуальные, так и эмпирические ИК-спектры аморфных sp^2 углеродов сохраняют определенное сходство со спектрами малых молекул, что позволяет говорить о подборе тех или иных атомных составов при построении спектров поглощения. Эта особенность позволила предложить наборы групповых частот (НГЧ) наноразмерного rGO вместо групповых частот малых молекул [64], подразумевая возбуждение соответствующего набора валентных связей. Табличные НГЧ лежат в основе возможного экспресс анализа ИК-спектров rGO.
- Спектры КР рассматриваемых ЦД, часть которых представлена на Рис. 4*b*, в отличие от спектров ИК поглощения, больше похожи, чем различаются. Сходство, по-видимому, обеспечивается одним и тем же графеновым доменом (5,5) NGr исследуемых ЦД, а различие объясняется различным нарушением доменной структуры, вызванным соответствующими ожерельями [25,57]. Важнейшим характерной чертой этих спектров является отсутствие D-G-дублета, которая, в действительности, типична для rGO, как показано на Рис. 2*B(b)*. Таким образом, спектры КР монослойных rGO не имеют стандартного дублетного вида, а представлены широкой многопиковой полосой.

Ответом на эту неожиданность стало расширение набора рассматриваемых ЦД.

Естественно было обратиться к следующему элементу структуры аморфных rGO, касающемуся его стопочного уровня. К предыдущему набору ЦД, описанному выше, добавились двухслойные и трехслойные стопки ожерельевых графеновых молекул на основе прежнего домена (5,5) NGr, а также отдельные молекулы на основе расширенных доменов (9,9) NGr и (11,11) NGr. Основные результаты, полученные для этой группы ЦД, представлены на Рис. 5. Как и ранее, рисунок размещается над набором соответствующих используемых ЦД.

Спектр КР на Рис. 5*a* принадлежит ЦД, представляющему БСЕ синтетического rGO, полученного в процессе теплового взрыва (TE-rGO) [46,65]. Последний отличается от референтного спектра (5,5) NGr (см. спектр на Рис. 5*b*) не только наличием сложного ожерелья, но и вдове большим размером домена. Как видно из рисунка, спектр комбинационного рассеяния этого ЦД резко меняется, отражая трансформацию

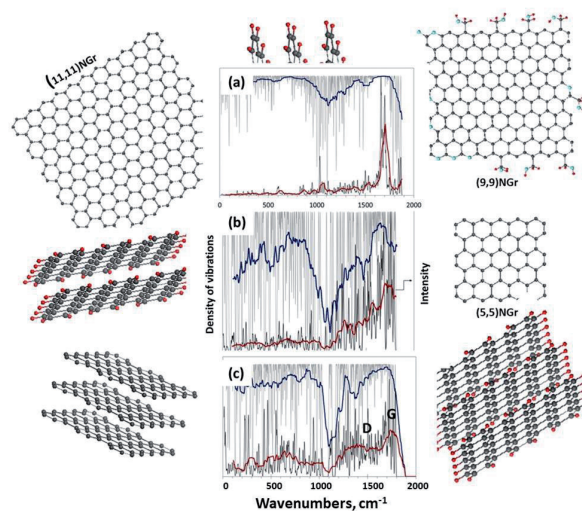


Рис. 5. Виртуальные колебательные спектры (светло-серые), а также спектры однофононного комбинационного рассеяния (серые) цифровых двойников с разным размером графеновых доменов и разной упаковкой доменов. (а, б) - Однослойный TE-rGO с БСЕ на основе домена (9,9) NGr ($C_{192}O_{19}H_{44}$) и обнаженный домен (5,5) NGr (C_{66}), соответственно; (с) - Два слоя гидрированного домена (5,5) NGr ($C_{132}H_{44}$). Оригинальные кривые плотностей колебаний и спектры КР сопровождаются линиями тренда, соответствующими 50-точечной линейной фильтрации, темно-синего и красного цвета, соответственно. Виртуальный спектрометр HF Spectrodyn. UHF AM1 расчеты.

широкой многопиковой полосы референтного ЦД в однополосную. Такая трансформация спектров КР повторяется и для ЦД с участием обнаженных и гидрированных доменов (9,9) NGr и становится более выраженной в случае обнаженных доменов (11,11) NGr [25]. Дело связано с типичным размерным эффектом в спектрах КР ковалентных веществ при изменении его статуса от молекулярно-аморфного на кристаллический [66,67]. Действительно, когда линейный размер доменов достигает и/или превышает $L_{ph} \sim 15$ нм, что составляет длину свободного пробега высокочастотного оптического фонона G кристалла графена [68], динамика доменов приобретает характерные черты кристаллического поведения и спектры комбинационного рассеяния имеют тенденцию принимать однополосный вид в пользу полосы G, соответствующей асимметричным sp^2 -C-валентным колебаниям, предельный случай которых представлен узкой полосой G-фонона в кристалле графена.

Как видно из Рис. 5с, в КР спектре двухслойного гидрированного домена (5,5) NGr отчетливо проявляется дублет D-G-полос. Это изменение формы спектра становится более заметным при замене двухслойного ЦД трехслойным. Таким образом, проведенный ЦД-анализ показал, что характерная стандартная структура D-G-дублета спектров КР rGO является следствием его стопочной структуры. Тщательный анализ показал [25,57], что эта особенность является следствием еще одной уникальной характеристики углерода. Это связано с тем, что расстояние между соседними слоями в графитоподобных структурах равно ван-дер-ваальсову диаметру атома углерода и составляет ≈ 0.335 нм. Расстояние намного больше стандартного размера одиночной ковалентной sp^2 -C-связи, равного 0.153 нм, так что неспаренные электроны атомов углерода в базисных плоскостях графеновых доменов соседних слоев не могут быть связаны, в то время как сами атомы контактируют друг с другом. В то же время колебания атомов углерода не ограничены в пространстве, благодаря чему происходят внеплоскостные смещения навстречу друг другу, которые поддерживаются возникновением особых внеплоскостных фононов в многослойном кристалле графена [69-

72], что стимулируют появление динамически стимулированных sp^3 -C-связей между слоями графеновых доменов [25]. Соответствующие внеплоскостные колебания приводят к появлению широкой полосы в спектре стопки наноразмерных графеновых доменов, которая находится на месте достаточно узкой D-полосы многослойного кристалла графена [69]. Таким образом, дублет полос D-G аморфных sp^2 углеродов является признаком, маркирующим стопочную структуру вещества. Очевидно, что интенсивность полосы D будет возрастать с увеличением количества слоев в стопке, что было подтверждено эмпирически в случае антраколитов [73].

Таким образом, отвечая на поставленные в начале раздела вопросы, можно констатировать следующее. Стандартная форма спектров комбинационного рассеяния rGOs имеет структурное происхождение и является следствием стопочной структуры твердого тела. Полосы D и G обусловлены валентными колебаниями sp^3 -C- и sp^2 -C-связей, соответственно. При этом sp^2 -C-связи составляют основной структурный массив графеновых доменов rGO, а sp^3 -C-связи стимулируются внеплоскостными смещениями атомов соседних слоев навстречу друг другу и имеют динамический характер.

4.2. GO в свете концепции цифровых близнецов

Цифровые двойники первого подхода. Цифровые двойники GO1 и GO2 были спроектированы с попыткой реализовать в своей структуре всю доступную к тому времени информацию о химическом составе реального GO [27]. За основу синтеза был взят домен (5,5) NGr, первая стадия которого с привлечением краевых атомов домена сопровождалась последовательным учетом присоединения одиночных атомов кислорода, гидроксильных и карбоксильных на каждом шаге. После оценки энергии связи (ЭС) каждого присоединения в отдельности выбор полученных производных графеновых доменов был сделан в пользу конфигурации с наибольшей ЭС. АХВ наибольшей величины для этой производной устанавливала номер атома-мишени следующего шага окисления. Этот процесс продолжался в 22 шагов, в результате которых образовалась ожерельевая графеновая молекула $C_{66}O_{22}$, а окисление

переместилось затем в базисную плоскость. Каждый следующий шаг этого процесса рассматривался как выбор между вовлечением sp^2C-C связи графенового домена в образование либо эпоксидной группы C_2O , либо раскрытием связи с добавлением двух гидроксильных групп с образованием композиции $C_2(OH)_2$. Кроме того, контролировалось посадка гетероатомов сверху или снизу в случае GO1 и только сверху в случае GO2.

Виртуальные колебательные спектры этих ЦД представлены на Рис. 6. Последующее описание этих виртуальных спектров проводится в терминах наборов групповых частот (НГЧ) [58]. Глядя на спектры КР ЦД GO1 и GO2 на Рис. 6b, сразу замечаешь триплет интенсивных полос при $\sim 1760\text{ см}^{-1}$ (I), $\sim 1900\text{ см}^{-1}$ (II) и $\sim 2100\text{ см}^{-1}$ (III). Согласно табличным НГЧ, эти полосы следует отнести к валентным колебаниям sp^3C-C , sp^2C-C и $sp^2C=O$ связей, соответственно. Последние два отнесения безальтернативны, в то время как первое неоднозначно. Происхождение $sp^2C=O$ полосы III позволяет оценить неизбежный сдвиг виртуальных частот в этой области по отношению к экспериментальным [74], который составляет $200\text{-}300\text{ см}^{-1}$. Как видно из Рис. 6c, применение этого сдвига к

экспериментальным спектрам реального образца (подробное описание продукта и его спектров см. в [75]) приводит к очевидному совпадению расчетных и экспериментальных спектров как ИК поглощения, так и комбинационного рассеяния. В последнем случае характерный эмпирический дублет полос D-G удобно перекрывает виртуальные полосы I и II, позволяя рассматривать виртуальные полосы I-II как потенциальные ЦД эмпирических полос D-G. Естественно, речь идет не о точных репликах, а о совпадении основных элементов структуры.

Несмотря на кажущийся успех в получении дублета полос I-II в виртуальных спектрах КР GO1 и GO2, остается главный вопрос об идентичности дублетов I-II и D-G. Как оказалось, вариация наборов ЦД позволяет получить ответ. По химическому составу и линейным размерам ЦД GO1 и GO2 хорошо согласуются с экспериментальными данными, так что их можно рассматривать как БСЕ реальных образцов GO. Их виртуальные КР спектры, представленные на Рис. 6b, еще в большей степени подтвердили правильность этого соответствия. Факт оказался неожиданным, но причины столь эксклюзивного поведения КР спектра остаются пока в тени. Кислородный состав ЦД GO1 и GO2 достаточно сложен, слишком полихромнен, и не позволяет делать какие-либо выводы о причинах структурных особенностей спектров, кроме предположений. Очевидно, что монохромизация состава оксида может быть логичным шагом к преодолению этой полихромной трудности при решении спектральной загадки. Первая попытка была предпринята при замене сложного по составу ЦД GO1 и GO2 на более простой GO3. Виртуальный синтез последнего был осуществлен на основе того же домена (5, 5) NGr с участием только гидроксидов [27]. Как видно из Рис. 6b, монохромизация резко влияет как на ИК, так и на КР спектры. Что касается последнего, то в спектре КР этого оксида отчетливо наблюдается только полоса II, положение которой совпадает с положением такой же полосы в спектрах GO1 и GO2, в то время как полоса I резко размыта. Понимание того, что наличие полного дублета I-II в КР спектрах GO1 и GO2 обеспечивается содержанием в них кислородной полихромности, приводит к необходимости

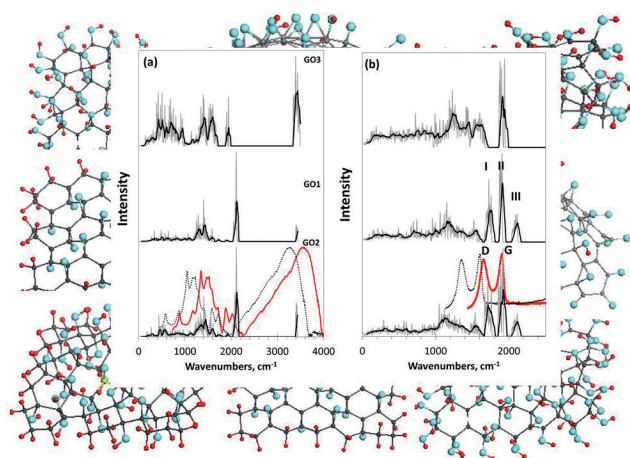


Рис. 6. Спектры виртуального однофононного ИК-поглощения (a) и комбинационного рассеяния (b) цифровых двойников GO1, GO2 и GO3. Графики спектров сопровождаются линиями тренда, соответствующими 50-точечной линейной фильтрации. Виртуальный спектрометр HF Spectrodyn. Расчеты RHF AM1. Красные и синие кривые представляют исходный и сдвинутый на 300 см^{-1} экспериментальный спектр GO, полученный компанией АкКо Лаб [75].

особого "разложения" последней для выделения той ее составляющей, которая определяет наличие обеих полос **I** и **II**. Реализовать такое разложение оказалось возможным с помощью специально сконфигурированного набора ЦД.

Цифровые двойники второго подхода. В основе ЦД этой группы по-прежнему лежит графеновый домен (5,5) NGr, но спроектированные ЦД отличаются при этом либо монохромным содержанием ожерелья вокруг краевых атомов домена (карбонильных и метиленовых), либо различным заполнением базисной плоскости (эпоксидными, либо гидроксильными группами) [58]. ИК и КР спектры этих ЦД по-разному реагируют на это воздействие. Что касается ИК поглощения, то замена карбонильного ожерелья на метиленовое приводит к резкому изменению спектров. В то же время спектры ЦД с одними и теми же ожерельями, в целом, сохраняли общий характер, хотя и находятся под довольно заметным влиянием событий, происходящих в базисной плоскости домена. Что касается спектров КР, то ни одно из монохромных ожерелий не отвечает за дублет полос **I-II**. То же самое относится и к гидроксильному покрытию базисной плоскости домена, в то время как эпоксидное покрытие непосредственно влияет на структуру этой области, хотя и воспроизводит только полосу **I**. Поскольку углеродный каркас ГО образован только sp^2 C-C ковалентными связями, естественно связать полосу **I** с валентными колебаниями именно этих связей. Что касается этих полос, то их своеобразное поведение в органических молекулах, обусловленное наличием атомов кислорода в структуре молекулы, было замечено еще 40 лет назад [76,77] и с тех пор постоянно обсуждается в литературе (см. [78-81] и ссылки в них). Эти полосы легко меняют свое положение и интенсивность в зависимости от места атомов кислорода в молекуле, от их числа, от присутствия тех или иных гетероатомов и т.д. Однако до сих пор дело не идет дальше констатации факта, как и попыток связать последние с наличием особых валентных связей. В случае обсуждаемых ЦД, являющихся кислородо-полимишневными объектами, сама природа дает нам уникальный способ связать этот спектральный эффект со структурой валентных связей. Осуществляя виртуальный синтез полипроизводных графенового домена пошагово с использованием

алгоритма АХВ спиновой плотности, можно зафиксировать структурный состав ковалентных C-C связей, характерный для каждой стадии реакции.

Таким образом, ЦД GO4, полностью покрытый атомами кислорода, присоединенными к краевым атомам домена в виде карбониллов C=O и сопряженными с атомами базисной плоскости образованием эпоксидных групп C₂O, лучше всего объясняет появление полосы **I** и удовлетворяет большому содержанию кислорода в эмпирических ГО. Однако воспроизведение эмпирического спектра D-G-дублета виртуальным дублетом **I-II** еще не завершено и требует объяснения. Как было сказано ранее, положение полосы **G** безальтернативно указывает на ее отнесение к sp^2 C-C валентным колебаниям, что, в свою очередь, свидетельствует о наличии неокисленных атомов углерода и, следовательно, не затронутых присутствием кислорода ковалентных sp^2 C-C связей в реальных образцах ГО. Это означает, что sp^2 -в- sp^3 превращение, сопровождающее окисление оголенных графеновых доменов, является неполным. Как уже говорилось, алгоритм АХВ спиновой плотности позволяет отслеживать постепенное sp^2 -в- sp^3 преобразование структуры ковалентных связей углеродных каркасов ГО. Таким образом, для осуществления такого мониторинга потребовались ЦД третьего подхода. Они представляют собой производные пошагового окисления графенового домена (5,5) NGr от начального состояния, отвечающего sp^2 rGO (GO4₀₀, C₆₆O₂₂), которое касается окисления только краевых атомов базового домена (5,5) NGr, до полностью окисленного sp^3 GO4 (GO4₂₂, C₆₆O₄₄). Для полного покрытия 44-атомной базисной плоскости исходного домена эпоксидными группами потребовалось 22 шага [58].

Монохромные цифровые двойники ГО третьего подхода. Как было показано, расположение первой эпоксидной группы на базисной плоскости указанного выше sp^2 rGO (ЦД GO4₀₁) приводит к существенной перестройке не менее 20 связей исходного пула sp^2 C-C связей, что обусловлено ожидаемым удлинением связей при их преобразовании в sp^3 C-C связи. Подтверждая, что КР представляет собой спектральную характеристику

конфигурации С-С связей [25], КР спектр этого ЦД демонстрирует резкую реакцию на изменение структуры связей по сравнению с референтным ЦД GO4₀₀. Естественно, что подобное изменение КР спектра сопровождается появлением каждой следующей эпоксидной группы в составе GO4₀₀. Таким образом, при добавлении второй эпоксидной группы sp^2 -в- sp^3 преобразование связей в ЦД GO4₀₂ более выражено, и этот эффект усиливается с каждым следующим шагом. Поскольку наблюдаемое превращение структуры медовых сот из sp^2 -в- sp^3 сопровождается неизбежным механическим напряжением, компенсация последнего вызывает не только ожидаемое удлинение исходных sp^2 -С-С связей, но и значительное ее укорочение для предотвращения разрушения углеродного каркаса.

На Рис. 7 представлена заключительная стадия мониторинга реакции пошагового окисления ЦД GO4₀₀. Последние шаги реакции сопровождаются резким снижением значений АХВ, которые на 17-м шаге обнуляются. Одновременно резко уменьшается дисперсия длин связей Δl_{C-C} , что обуславливает заметное структурное упорядочение пула связей в ЦД GO4₁₇ по отношению к предыдущим. Распределение связей выявляет два типа связей, первый из которых относится к основному массиву одиночных sp^3 -С-С связей длиной 0.150 ± 0.001 нм, а второй состоит из пяти сильно укороченных двойных sp^2 -С-С связей длиной 0.135 ± 0.0001 нм. Очевидно, что появление этих аномальных двойных связей связано с необходимостью компенсировать накопленное механическое напряжение,

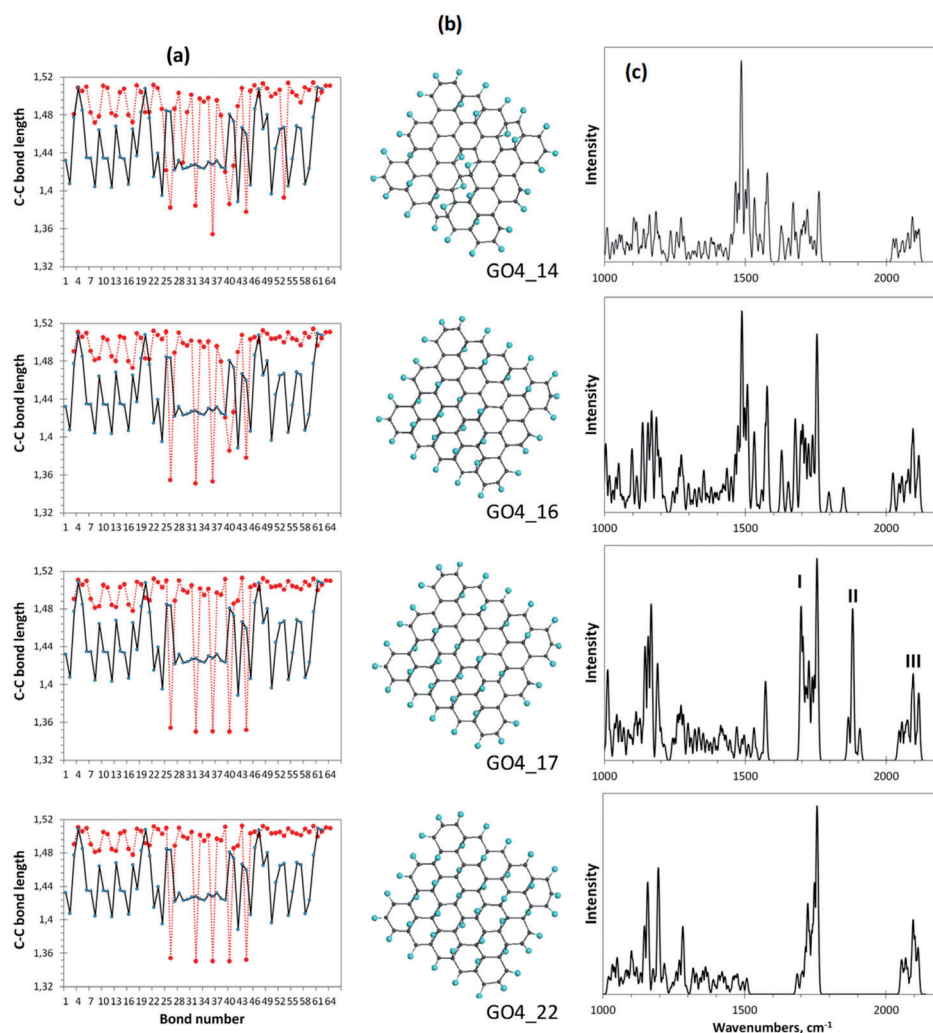


Рис. 7. Мониторинг sp^2 -в- sp^3 преобразования ковалентных С-С связей графенового домена на заключительных стадиях пошагового окисления атомов углерода в базальной плоскости GO4. *a* - Длины С-С связей соответствующего ЦД (референтная и текущая представлены черным и красным точечными кривыми, соответственно). *b* - Равновесная структура ЦД, *c* - Виртуальный КР спектр ЦД, Виртуальный спектрометр HF Spectrodup. Расчеты UHF AM1.

вызванное длинными одинарными связями. Однако укорочение sp^2C-C связей ниже $R_{crit} = 0.1395$ нм приводит к обнулению АХВ из-за резкой зависимости последней от длины соответствующей связи [66]. Поэтому появление укороченных sp^2C-C связей означает прекращение дальнейшей химической реакции, так как соответствующие атомы углерода не являются более химически активными мишенями, в результате чего окисление атомов базисной плоскости графенового домена остается незавершенным.

Как видно на Рис. 7с, на 17-м шаге присоединения эпоксидной группы к базисной плоскости одновременно с описанными выше структурными переходами происходит резкое изменение КР спектров. Спектр становится значительно более структурным, и в нем отчетливо фиксируется появление обеих полос I и II. Дальнейшее окисление можно провести вручную размещением эпоксидных групп на пяти оставшихся двойных sp^2C-C связях. Как видно из панелей Рис. 7, относящихся к ЦД GO4₂₂, распределение длин его C-C, все, включающие полный набор присоединенных эпоксидных групп, только sp^3 типа, практически не меняется по сравнению с предшествующим. Однако, прежние укороченные двойные sp^2C-C связи становятся одинарными sp^3 типа, вследствие чего полоса II из КР спектра ЦД GO4₂₂ исчезает. Таким образом, одновременный мониторинг пошагового синтеза оксида по пулу C-C связей и КР спектрам позволил сделать вывод, что дублет I-II полос в КР спектре оксида обусловлен установлением сбалансированной структуры упорядоченных sp^3 и sp^2C-C связей, которые сохраняют углеродный скелет наиболее устойчивым и неразрушаемым. Выполнение обоих требований сопровождается явной структурной упорядоченностью скелета по длинам связей, что проявляется в малой и практически исчезающей дисперсии длин sp^3 и sp^2C-C , соответственно.

Отнесение полос I и II в спектре КР GO4₁₇ к соответствующим особенностям их колебательных спектров заставляет нас вернуться к Рис. 5b и проверить, соответствуют ли представленным выше выводам виртуально синтезированные оксиды GO1 и GO3. Как

оказалось, оба ЦД соответствуют неполному окислению, которое из-за обнуления АХВ обрывается на 18-м и 38-м шагах размещения реагента на базисной плоскости исходного графенового домена, соответственно [27]. В обоих случаях этот шаг реакции сопровождается образованием нескольких укороченных sp^2C-C связей длиной 0.135 ± 0.0003 нм. Именно эти связи обуславливают появление полосы II в виртуальных спектрах GO1 и GO3, или полосы G в экспериментальных КР спектрах GO.

Таким образом, отвечая на вопросы, поставленные в начале раздела, можем констатировать следующее. Стандартная форма КР спектров GO имеет химическое происхождение. Полосы D и G обусловлены валентными колебаниями sp^3 и sp^2C-C связей, соответственно. При этом sp^3C-C связи составляют основной структурный массив графенового каркаса GO, а sp^2C-C связи являются результатом остановки окисления атомов углерода базисной плоскости. Соответственно, основной вывод об идентичности КР спектров rGO и GO состоит в следующем. Идентичность действительно имеет место и обусловлена одновременным присутствием sp^3 и sp^2C-C ковалентных связей в структуре rGO и GO. Именно это обстоятельство вызывает наличие дублета полос D и G в КР спектрах этих твердых тел, соответствующего возбуждению валентных колебаний этих двух типов связей. Однако, sp^2 (G) и sp^3 (D) компоненты этих дублетов в спектрах rGO и GO имеют разное происхождение. Так, в первом случае основной компонентной его КР спектра является G полоса, отвечающая основному массиву ковалентных sp^2C-C связей углеродного каркаса. Полоса D является проявлением стопочной структуры вещества и вызывается возбуждением динамически стимулированных sp^3C-C связей между углеродными атомами в соседних слоях стопки ВСЕ. В противоположность этому наличие D-G дублета полос в КР спектре GO является следствием характерной особенности его ВСЕ. Полоса D является главной компонентой спектра, отвечающей возбуждению основного структурного массива GO в виде его sp^3C-C связей. G полоса является следствием

невозможности 100%-го окисления атомов углерода базальной плоскости графенового домена ВСЕ вследствие особенностей химической физики графена. Более 400 ЦД, взятых вместе и подвергнутых исследованию на виртуальном спектрометре HF Spectrodyn, позволили прояснить природу этого исключительного случая совпадения КР спектров.

5. ОБСУЖДЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ И ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Заканчивая эту статью, попробуем ответить еще на два важных вопроса: почему рассмотренное нами исключительное спектральное явление не получило объяснения до сих пор, при условии, что теоретические подходы и моделирование в графенике приобрели такой масштаб, что превратили эту область материаловедения в почти виртуальную? И почему многочисленные симуляции не привели к столь успешной ЦД концепции?

С точки зрения автора, есть две причины, объясняющие сложившуюся ситуацию. Объясняя их, будем иметь в виду **Схему 2**, описывающую суть концепции ЦД. Итак, первая причина касается неправильного видения объекта или ЦД. Теоретики рассматривают rGO или GO с позиций кристалла графена, вне зависимости от наноразмерности их основных структурных единиц и, таким образом, не принимая во внимание какие-либо размерные эффекты. Результаты, полученные в рамках теории твердого тела, навязчиво предлагались для применения к реальным объектам. Достаточно упомянуть отношение интенсивностей D и G полос КР дублета I_D/I_G , широко используемого в условиях неослабевающего давления для определения дефектности и размера графеновых доменов [50,82,83], тем самым приписывая полосе D дефектное происхождение. Однако, как и ожидалось, при независимом определении этих структурных параметров связи между ними и отношением интенсивностей обнаружено не было [65]. Второй пример касается понимания идентичности КР спектров rGO и GO. Согласно теории [84], эта идентичность обусловлена практической идентичностью

графеновых доменов rGO и GO. Наличие более 50 ат% кислорода в последнем случае приводит к сдвигу широкой G полосы в спектре ОГ в коротковолновую область только на $\sim 14 \text{ см}^{-1}$. sp^2 -в- sp^3 преобразование ковалентных связей этих твердых тел не рассматривалось вообще. Вопрос о связи существования G-полосы с неполным окислением графенового домена в базисной плоскости GO и сохранением его неразрывной структуры также не рассматривался, как и роль стопочной структуры в происхождении полосы D в КР спектре rGO.

Квантовые химики пытались сохранить представление о наноразмерном объекте. Однако используемые расчетные программы в подавляющем большинстве случаев предусматривали использование твердотельных алгоритмов расчета кристаллов с периодическими граничными условиями, в связи с чем предлагаемые модели сводились к развернутым сверхячейкам. И физики, и квантовые химики в подавляющем большинстве не учитывали радикальную природу графенового домена и связанные с ним особенности. Это привело ко второй причине, касающейся виртуального устройства на Схеме 2.

Многоатомная природа моделей и/или соответствующих сверхячеек требовала использования быстрых и эффективных методов расчета. Были рассмотрены только два наиболее мощных полуэмпирических метода, основанные на приближении Хартри-Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT). Так получилось, что развитие этих методов сопровождалось острой конкуренцией, в результате которой победили сторонники метода DFT (подробное обсуждение проблемы см. в [85] и ссылки там), а виртуальная графеника — это преимущественно DFT графеника. Однако приближение DFT, весьма эффективное в случае молекул с закрытой оболочкой, оказывается беспомощным при рассмотрении радикалов с открытыми оболочками. Что касается этой проблемы, то DFT мейнстрим согласился забыть о радикальных свойствах графена, тем самым открыв широкую дорогу для DFT-изации виртуальной графеники. Но использование неадекватного виртуального

устройства на Схеме 2 либо неизбежно приводит к некорректным результатам, либо не позволяет увидеть суть рассматриваемого процесса. Таким образом, DFT Spectrodyn, если он используется, не позволяет осуществлять управляемый виртуальный синтез ЦД требуемого качества и должен ограничиваться только ручной росписью. Это существенно искажает учет внеплоскостных смещений атомов углерода доменов соседних слоев и не позволяет детально отслеживать sp^2 -в- sp^3 преобразование ковалентных С-С связей. В результате загадка идентичности КР спектров rGO и GO для DFT прибора остается закрытой навсегда.

Эта беда касается не только рассматриваемого случая, но и всех результатов DFT, вслед за которыми затемнение физического и химического смысла изучаемых объектов привело к печальным результатам расширенной программы Graphene Flagship. Напротив, осознанное и контролируемое проектирование ЦД, адекватное виртуальное устройство и широкий сравнительный анализ полученных ИТ результатов, действительно, позволяют разобраться в запутанных проблемах, выявить такие скрытые особенности, как запрет на 100%-го окисления исходного графенового домена, заранее предусмотренное природой.

Предлагаемый анализ колебательных спектров rGO и GO основан на важном представлении о радикальной природе обнаженных графеновых доменов и rGO. Многие копия были сломаны в дискуссиях, которые ставят под сомнение радикальную природу графеновых материалов. Автору хотелось бы надеяться, что вышеописанное исследование позволит отбросить последние оставшиеся сомнения и заставит исследователей по-новому работать с привычными для них материалами. Этот вывод напрямую касается различия природных форм углерода и кремния.

Оба элемента соседствуют в столбце таблицы Менделеева, не существуют в жидкой фазе, проявляют ряд сходных свойств в газообразном и твердом состоянии, но в то же время имеют ряд существенных отличий. Ограничиваясь твердым телом, отметим

такие важные моменты, как отсутствие у кремния графитоподобной структуры, в отличие от широко распространенного графита, относительно легкая доступность кубической формы твердого кремния, в отличие от чрезвычайно затрудненной в случае алмаза и широкое распространение кремнезема в природе в отличие от полного отсутствия окиси углерода. Эти и другие особенности пары кремний-углерод являются предметом дискуссий с древних времен. Однако объяснение возможных причин начало формироваться сравнительно недавно, что совпало с появлением графеники, что и послужило стимулом для широкого обсуждения этой проблемы. Все началось с фантома силицена и закончилось пониманием того, что причиной обсуждаемых отличий является запрет реализации sp^2 -гибридизации для атомов кремния, в отличие от углерода [14]. Кремний является только sp^3 элементом, а твердый углерод может существовать во всех трех формах гибридизации: sp^1 (см. о твердом ацетилене [86]), sp^2 и sp^3 . Установлено, что значительное увеличение размера атомов кремния и, соответственно, межатомных ковалентных расстояний Si-Si препятствует реализации sp^1 и sp^2 конфигураций атомов за счет исключительно высокой радикализации соответствующих атомных составов, оставляя возможность стабильного существование только для sp^3 формы

Основной структурной единицей кремнезема является кремнекислородный тетраэдр SiO_4 , структура которого идеально воспроизводит sp^3 гибридизацию атомов кремния. Напротив, углеродно-кислородный тетраэдр CO_4 крайне нестабилен, и даже в тех случаях, когда его образование предполагается, атом углерода находится в состоянии sp^2 гибридизации [87]. Это обстоятельство, а также заведомо очень жесткие условия образования алмаза (40 ГПа и 960-2000°C) [89] являются естественными и исключают возможность образования углеродного "кремнезема" или оксида алмаза. В отличие от sp^3 алмаза sp^2 графит широко распространен; однако оксида графита в природе не существует. Причина этого недавно была рассмотрена применительно к другому природному

углеродному материалу – шунгитовому углероду [40]. Было высказано предположение, что образование протяженного sp^2 материала определяется скоростью роста первичных углеродных ламелей. Домен графена растёт до тех пор, пока его краевые атомы не полностью терминируются окружающими гетероатомами, наиболее активными из которых являются атомы кислорода. Затормаживание роста и дальнейшее нахождение такой ламели в кислородсодержащей атмосфере, естественно, сопровождается окислением атомов, лежащих в базисной плоскости, сопровождающимся sp^2 -в- sp^3 преобразованием. Однако присутствие воды в качестве восстановителя [89], обычно сопровождающее графитовые отложения, приводит к восстановлению прежней sp^2 конфигурации, обусловленной удалением атомов кислорода из базисной плоскости. В течение длительного времени образования графита процессы окисления и восстановления стабилизируются, и последний выигрывает как более термодинамически выгодный. Оксид графита, отсутствующий в природе, получают только синтетически путем жесткого окисления измельченного графита в строго регламентированном технологическом цикле [30-38].

Такой длинный вывод был нужен для того, чтобы обратить внимание читателя, во-первых, на то, насколько важна допустимость sp^2 -в- sp^3 преобразования в жизни твердого углерода, и, во-вторых, на то, что оксид графена и восстановленный оксид графена тесная пара, тесно связанная этим преобразованием друг с другом. В этой статье мы показали, что именно это уникальное свойство структурной перестройки атомов углерода позволяет ответить на вопрос о причинах идентичности спектров КР исходного и восстановленного оксидов графена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Waffenschmidt S. Digital twin in the Industry 4.0: interview with a pioneer. t-systems.com/de/en/newsroom/best-practice/issue 03, 2018.
2. Gelernter DH. *Mirror Worlds: or the Day Software Puts the Universe in a Shoebox—How It Will Happen and What It Will Mean*. New York, Oxford University Press, 1991, 256 p. ISBN: 0195068122, ISBN13: 9780195068122.
3. Piascik B, Vickers J, Lowry D, Scotti S, Stewart J, Calomino A. *Technology Area 12: Materials, Structures, Mechanical Systems, and Manufacturing Road Map*. Washington DC 20546, NASA Headquarters, 2010, 31 p.
4. Escorsa E. *Digital Twins: A Glimpse at the Main Patented Developments Barcelona Spain*. IALE Technologia, 2018, 12 p.
5. *Prepare for the Impact of Digital Twins by Gartner* <https://www.gartner.com/smarterwithgartner/prepare-for-the-impact-of-digital-twins/>.
6. Fei Tao. Digital Twin and Big Data Towards Smart Manufacturing and Industry 4.0: 360 Degree Comparison. *IEEE Access*, 2018, 6:3585-3593. DOI: 10.1109/ACCESS.2018.2793265.
7. *What is digital twin technology and why is it so important*. Forbes <https://www.forbes.com/consent/?toURL=https://www.forbes.com/sites/bernardmarr/2017/03/06/what-is-digital-twin-technology-and-why-is-it-so-important/>.
8. Bruynseels K, Santoni de Sio F and van den Hoven J. Digital Twins in Health Care: Ethical Implications of an Emerging Engineering Paradigm. *Front. Genet.*, 9:31. DOI: 10.3389/fgene.2018.00031.
9. Zborowski M. Finding Meaning, Application for the Much-Discussed "Digital Twin". *Journal of Petroleum Technology*, 2018, 70(6):26-32, doi: 10.2118/0618-0026-jpt.
10. Parrott A, Warshaw L. Industry 4.0 and the digital twin. Manufacturing meets its match. *Deloitte Insights*, 2017, <https://www2.deloitte.com/insights/us/en/focus/industry-4-0/digital-twin-technology-smart-factory.html>.
11. *Digital twins with potential by Siemens* <https://www.siemens.com/customer-magazine/en/home/industry/digitalization-in-machine-building/the-digital-twin.html>.
12. Rasheed A, San O, Kvamsdal T. Digital twins: Values, challenges and enablers from a modeling perspective. *IEEE Access*, 2020, 8:21980-22012, doi: 10.1109/ACCESS.2020.2970143.
13. Hartmann D, Van der Auweraer H. Digital Twins. In: Cruz, M., Parés, C., Quintela, P. (eds) *Progress in Industrial Mathematics: Success Stories*. SEMA SIMAI Springer Series, 2021, 5(1):3-17, doi: 10.1007/978-3-030-61844.

14. Sheka EF. *Spin Chemical Physics of Graphene*. Singapore, Pan Stanford, 2018, 457 p. DOI: 10.1201/9781315229270.
15. Chaur N. Digital twin. Research Papers - academia.edu. Documents/in/Digital_twins. Accessed on 14.07.2022.
16. Dilmegani C. Digital twins in 2022: What it is, Why it matters & Top Use Cases, research. aimultiple.com updated on June 14, 2022.
17. Lazzari S, Lischewski A, Orlov Y, Deglmann P, Daiss A, Schreiner E, Vale H. Toward a digital polymer reaction engineering. *Adv. Chem. Eng.*, 2020, 56:187-230.
18. Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, Bøggild P et al. (64 authors). Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 2015, 7(11):4598-4810.
19. Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, and Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, 490:192-200.
20. Kauling AP, Seefeldt AT, Pisoni DP, Pradeep RC, Bentini R, Oliveira RVB, Novoselov KS, Castro Neto AH. The worldwide graphene flake production. *Adv. Mater.*, 2018, 30:1803784.
21. Berger M. Graphene – All you need to know. Accessed on July 24, 2022. https://www.nanowerk.com/what_is_graphene.php.
22. Andrievski RA. Size-dependent effects in properties of nanostructured materials. *Rev. Adv. Mat. Sci.*, 2006, 21:107-133.
23. Shafraniuk SE. *Graphene: Fundamentals, Devices, Applications*. Singapore, Pan Stanford, 2015, 634 p., doi: 10.1201/b18258.
24. Sheka EF, Popova VA, Popova NA. Topological mechanochemistry of graphene. Hotokka M et al. (eds.) *Advances in Quantum Methods and Applications in Chemistry, Physics, and Biology*. Progress in Theoretical Chemistry and Physics 2013, 27:285-302.
25. Sheka EF. Virtual vibrational spectrometry of stable radicals-necklaced graphene molecules. *Nanomater.*, 2022, 12:597.
26. Sheka EF, Popova NA. Odd-electron molecular theory of the graphene hydrogenation. *J. Mol. Model.*, 2012, 18:3751-3768.
27. Sheka E, Popova N. Molecular theory of graphene oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15:13304-13332.
28. Sheka EF. *Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics*. Boca Raton, CRC Press, 2011, 328 p., doi: 10.1201/b10608.
29. Brodie BC. On the atomic weight of graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1859, 149:249-259.
30. Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD, Stankovich S, Jung I, Field DA, Ventrice C, Ruoff R. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 2009, 47:145-152. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.045.
31. Moon IK, Lee J, Ruoff RS, Lee H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature communications*, 2010, 1:73. DOI: 10.1038/ncomms.1067.
32. Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39:228-240. DOI: 10.1039/B917103G.
33. Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem. Rev.*, 2012, 112:6027-6053.
34. Zhou S, Bongiorno A. Origin of the Chemical and kinetic stability of graphene oxide. *Sci. Rep.*, 2013, 3:2484.
35. Wu J-B, Lin M-L, Cong X, Liua H-N, Tan P-H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47:1822-1873.
36. Raidongia K, Tan ATL, Huang J. Graphene oxide: Some new insights into an old material. In: *Carbon Nanotubes and Graphene*, 2014, 341-375. DOI: 10.1016/B978-0-08-098232-8.00014-0.
37. Backes C, Abdelkader AM, Alonso C, Andrieux-Ledier A, Arenal R and 131 authors more. Production and processing of graphene and related materials. *2D Materials*, 2020, 7(2):022001. DOI: 10.1088/2053-1583/ab1e0a.
38. Dideikin AT, Vul AY. Graphene Oxide and derivatives: The place in graphene family. *Frontiers in Physics*, 2019, 6:149, doi: 10.3389/fphy.2018.00149.
39. Chua CK, Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43:291-312.
40. Sheka EF, Rozhkova NN. Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide. *Int. J. Smart Nano Mat.*, 2014, 5:1-16.

41. Golubev YeA, Rozhkova NN, Kabachkov EN, Shul'ga YM, Natkaniec-Holdera K, Natkaniec I, Antonets IV, Makeev BA, Popova NA, Popova VA, Sheka EF. *sp² Amorphous carbons in view of multianalytical consideration: normal, expected and new.* *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, 524:119608. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119608.
42. Sadovnichii RM, Rozhkov SS, Rozhkova NN. The use of shungite processing products in nanotechnology: geological and mineralogical justification. *Smart Nanocomp.*, 2016, 7:111-119.
43. Harris PJF. New Perspectives on the structure of Graphitic Carbons. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2005, 30:235-253.
44. Sheka EF, Golubev YeA, Popova NA. Amorphous state of sp^2 solid carbons. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, 29:107-113. DOI: 10.1080/1536383X.2020.1815713.
45. Luong DX, Bets KV, Algozeeb WALi, Stanford MiG, Kittrell C, Chen W, Salvatierra RV, Ren M, McHugh EA, Advincula PA, Wang Z, Bhatt M, Guo H, Mancevski VR, Shahsavari R, Yakobson BI, Tour JM. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. *Nature*, 2020, 577:647-651.
46. Sheka EF, Natkaniec I, Ipatova EU, Golubev YeA, Kabachkov EN, Popova VA. Heteroatom necklaces of sp^2 amorphous carbons. XPS supported INS and DRIFT spectroscopy. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, 28:1010-1029.
47. Buchsteiner A, Lerf A, Pieper J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110:22328-22338.
48. Lerf A, Buchsteiner A, Pieper J, Schoettl S, Dekany I, Szabo T, Boehm HP. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. *J. Phys. Chem. Sol.*, 2006, 67:1106-1110.
49. Everall NJ. *Raman Spectroscopy of the Condensed Phase. Handbook of Vibrational Spectroscopy, Vol. 1.* Chichester, Wiley, 2002.
50. Ferrari AC, Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, 2004, 362:2477-2512.
51. Savicheva A, Tapilskaya N, Spasibova E, Gzgzyan A, Kogan I, Shalepo K, Vorobiev S, Kirichek R, Pirmagomedov R, Rybin M, Glushakov R. Secure application of graphene in medicine. *Gynecol. Endocrin.*, 2020, 36(1):48-52. DOI:10.1080/09513590.2020.1816717.
52. Redzepi S, Mulic D, Dedic M. Synthesis of graphene-based biosensors and its application in medicine and pharmacy - A review. *Medicon Medical Sciences*, 2022, 2(1):35-45.
53. Rhazouani A, Gamrani H, Achaby ME, Aziz K, Gebrati L, Uddin MS, Aziz F. Synthesis and toxicity of graphene oxide nanoparticles: A literature review of in vitro and in vivo studies. *BioMed Res. Int.*, 2021:1-19, doi: 10.1155/2021.5518999.
54. Campra P. Detection of graphene in COVID19 vaccines by micro-Raman spectroscopy. Technical Report, 2021, Spain, Almeria, 1-75 pp. <https://www.researchgate.net/publication/355979001>, 2021.
55. Sheka EF. sp^2 Carbon stable radicals. *C-Journ. Carb. Res.*, 2021, 7(2):31. DOI: 10.3390/c7020031.
56. Babaeva AA, Zoboova ME, Kornilov DYU, Tkachev SV, Terukov EI, Levitskii VS. Temperature dependence of electrical resistance of graphene oxide. *High Temp.*, 2019, 57:198-202.
57. Sheka EF, Popova NA. Virtual vibrational analytics of reduced graphene oxide. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23:6978.
58. Sheka EF. Digital Twins solve the mystery of Raman spectra of parental and reduced graphene oxides. *Nanomaterials*, 2022, 12(23):4209; doi: 10.3390/nano12234209.
59. Sheka EF, Popova NA. Virtual vibrational spectrometer for sp^2 carbon clusters and dimers of fullerene C_{60} . *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2022, 30:777-786.
60. Sheka EF, Popova NA, Popova VA. Virtual spectrometer for sp^2 carbon clusters. 1. Polycyclic benzenoid-fused hydrocarbons. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, 29:703-715.
61. Sheka EF. Molecular theory of graphene chemical modification. In: *Graphene Science Handbook: Mechanical and Chemical Properties*, (Aliofkhazraei M, Ali N, Miln WI, Ozkan CS, Mitura S, and Gervasoni J, eds). Boca Raton, CRC Press, 2016, 312-338 pp.
62. Sheka EF. Stretching and breaking of chemical bonds, correlation of electrons, and radical

- properties of covalent species. *Adv. Quant. Chem.*, 2015, 70:111-161.
63. Sheka EF. Step-wise computational synthesis of fullerene C₆₀ derivatives. 1. Fluorinated fullerenes C₆₀F_{2k}. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2010, 111(3):397-414. DOI: 10.1134/S1063776110090098.
64. Colthup NB, Daly LH, Wiberley S E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed.* Boston, San Diego, New York, Academic Press, 1990, 547 p.
65. Sheka EF, Golubev YeA, Popova NA. Graphene domain signature of Raman spectra of sp² amorphous carbons. *Nanomaterials*, 2020, 10(10):2021-2043. DOI: 10.3390/nano10102021.
66. Dolganov VK, Kroo N, Rosta L, Sheka EF, Szabort J. Multimode polymorphism of solid MBBA. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 127:187-194.
67. Sheka EF. Spectroscopy of amorphous substances with molecular structure. *Soviet Physics Uspekhi*, 1990, 33(2):147-166. DOI: 10.1070/PU1990v033n02ABEH002546.
68. Peelaers H, Hernández-Nieves AD, Leenaerts O, Partoens B, and Peeters FM. Vibrational properties of graphene fluoride and graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(5):051914-3. DOI: 10.1063/1.3551712.
69. Park JS, Reina A, Saito R, Kongc J, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. G' band Raman spectra of single, double and triple layer graphene. *Carbon*, 2009, 47(5):1303-1310. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.01.009.
70. Cong CX, Yu T, Saito R, Dresselhaus GF, Dresselhaus MS. Second-Order Overtone and Combination Raman Modes of Graphene Layers in the Range of 1690-2150 cm⁻¹. *ACS Nano*, 2011, 5(3):1600-1605. DOI: 10.1021/nn200010m.
71. Sato K, Park JS, Saito R, Cong C, Yu T, Lui CH, Heinz TF, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Raman spectra of out-of-plane phonons in bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 2011, 84:035419, doi: 10.1103/PhysRevB.84.035419.
72. Rao R, Podila R, Tsuchikawa R, Katoch J, Tishler D, Rao AM, Ishigami M. Effects of layer stacking on the combination Raman modes in graphene. *ACS Nano*, 2011, 5(3):1594-9. DOI: 10.1021/nn1031017.
73. Golubev YeA, Sheka EF. Peculiarities of the molecular character of the vibrational spectra of amorphous sp² carbon: IR absorption and Raman scattering. *Proc. 14th Intern. Conf. Carbon: Fundamental Problems of Material Science and Technology.* Moscow, Troitzk, 2022, pp. 59-60 (in Russ.).
74. Dewar MJS, Ford GP, McKee M-L, Rzepa HS, Thiel W, Yamaguchi Y. Semiempirical calculations of molecular vibrational frequencies: The MNDO method. *J. Mol. Struct.*, 1978, 43:135-138. DOI: 10.1016/0022-2860(78)85037-6.
75. Kornilov GYu, Sheka EF. Interpretation of IR and Raman spectra of graphene oxide. *Private communication*, 2022.
76. Zavadsky J. IR spectroscopy study of oxygen surface compounds in carbon. *Carbon*, 1978, 16:491-497. DOI:10.1016/0008-6223(78)90098-2.
77. Zavadsky J. IR spectroscopy investigations of acidic character of carbonaceous films oxidized with HNO₃ solution. *Carbon*, 1981, 19:19-25.
78. Fuente E, Menendez JA, Diez MA, Montes-Moran MA. Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107:6350-6359.
79. Acik M, Lee G, Mattevi C, Chhowalla M, Cho K, Chabal YJ. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.*, 2011, 9:840-845.
80. Acik M, Lee G, Mattevi C, Pirkle A, Wallace RM, Chhowalla M, Cho K, Chabal YJ. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115:19761-19781.
81. Yamada Y, Yasuda H, Murota K, Nakamura M, Sodesawa T, Sato S. Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy. *J Mater Sci*, 2013; 48:8171-8198.
82. Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53:1126.
83. Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Cançado LG, Jorio A, Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9:1276-1290.
84. Kudin KN, Ozbas B, Schniepp HC, Prud'homme RK, Aksay IA, Car R. Raman spectra of graphite

- oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.*, 2008, 8(1):36-41. DOI: 10.1021/nl071822y.
85. Sheka EF, Popova NA, Popova VA. Physics and chemistry of graphene. Emergentness, magnetism, mechanophysics and mechanochemistry. *Phys.-Usp.*, 2018, 61:645-691, doi: 10.3367/UFNe.2017.11.038233.
86. Werner G, Rodygin KS, Kostin AA, Gordeev EG, Kashin AS, Ananikov VP. A solid acetylene reagent with enhanced reactivity: fluoride-mediated functionalization of alcohols and phenols. *Green Chem.*, 2017, 19(3):3032-3041. DOI: 10.1039/C7GC00724H.
87. Yeung LY, Okumura M, Paci JT, Schatz GC, Zhang J, Minton TK. Hyperthermal O-atom exchange reaction $O_2 + CO_2$ through a O_4 intermediate. *J Am Chem Soc.*, 2009, 131(39):13940-13942, doi: 10.1021/ja903944k.
88. Seal M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond. *Physica Status Solidi (b)*, 1963, 3(4):658-664. DOI: 10.1002/pssb.19630030408.
89. Liao K-H, Mittal A, Bose S, Leighton C, Mkhoyan KA, Macosko CW. Aqueous only route toward graphene from graphite oxide. *ACS Nano*, 2011, 5(2):1253-1258, doi: 10.1021/nn1028967.

Шека Елена Федоровна

д.ф.-м.н., проф.

Российский университет дружбы народов

6, ул. Миклухо-Маклая, Москва 117198, Россия

E-mail: sheka@icrp.ac.ru.