



УДК: 544.188

Хайитмурод И. ЖАББОРОВ,

Докторант, PhD в области физических и математических наук, Ташкентский государственный технический университета, Ташкент, Узбекистан

E-mail: hayitmurodjabborov@gmail.com ORCID: 0000-0002-8262-7055

Болтаходжа Е. УМИРЗАКОВ,

Д.-ф.-м.н., профессор Ташкентский государственный технический университета, Ташкент, Узбекистан

E-mail: be.umirzakov@gmail.com

Ишмумин Д. ЯДГАРОВ,

Д.-ф.-м.н., профессор, Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, Ташкент, Узбекистан

E-mail: ishmuminyadgarov@gmail.com

На основании рецензии профессора ИИП и ЛТ АН РУз, д.ф.-м.н. У.К.Махманова

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ЭКЗОАТОМОВ НИКЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛЫ ФУЛЛЕРЕНА C₇₀

Аннотация

В данном исследовании с помощью моделирования методом молекулярной динамики изучается температурно-индуцированная миграция экзотома никеля на поверхности фуллерепа C₇₀. Результаты показывают, что повышение температуры способствует поверхностной подвижности атома Ni, сохраняя при этом его взаимодействие с углеродной клеткой. Обнаружено, что процесс миграции активируется легче в полярной области, чем в экваториальной области C₇₀, что может быть связано с анизотропной геометрией, различной локальной кривизной и неэквивалентными адсорбционными участками поверхности фуллерепа. Среднее ближайшее расстояние Ni–C, равное 2,246 Å, указывает на стабильное взаимодействие Ni–C на протяжении всего моделирования.

Ключевые слова: никель, фуллерен, миграция, атом, температура, поверхность, адсорбция, миграция

FEATURES OF MIGRATION OF NICKEL EXOATOMS ON THE SURFACE OF THE C₇₀ FULLERENE MOLECULE

Annotation

This study investigates the temperature-induced migration of a nickel exoatom on the surface of a C₇₀ fullerene using molecular dynamics simulations. The results show that increasing temperature promotes the surface mobility of the Ni atom while preserving its interaction with the carbon cage. The migration process is found to be more readily activated in the polar region than in the equatorial region of C₇₀, which can be associated with the anisotropic geometry, different local curvature, and nonequivalent adsorption sites of the fullerene surface. The average nearest Ni–C distance of 2.246 Å indicates a stable Ni–C interaction throughout the simulation.

Key words: nickel, fullerene, migration, atom, temperature, surface, adsorption, migration

C₇₀ FULLEREN MOLEKULASI YUZASIDA NIKEL EKZOATOMLARINING MIGRATSIYASI XUSUSIYATLARI

Annotatsiya

Ushbu ishda molekulayar dinamika usuli yordamida C₇₀ fullereni sirtida nikel ekzoatomining harorat ta'sirida migratsiyalanish jarayoni o'rganildi. Natijalar shuni ko'rsatadiki, harorat oshishi bilan Ni atomining sirt bo'ylab harakatchanligi kuchayadi, biroq u uglerod karkasi bilan o'zaro bog'langan holatini saqlab qoladi. Migratsiya jarayoni C₇₀ fullerenining ekvatorial sohasiga nisbatan qutbiy sohasida osonroq faollashishi aniqlandi. Bu holat C₇₀ strukturasiining anizotrop geometriyasi, turli lokal egriliklari va ekvivalent bo'lmagan adsorbsiya markazlari bilan izohlanadi. Eng yaqin Ni–C masofasining o'rtacha qiymati 2.246 Å bo'lib, bu butun modellashirish davomida barqaror Ni–C o'zaro ta'siri mavjudligini tasdiqlaydi.

Kalit so'zlar: nikel, fullerene, migratsiya, atom, harorat, sirt, adsorbsiya, migratsiya

Введение. Взаимодействие атомов переходных металлов с молекулами фуллеренов и свойства металлофуллеренов привлекают значительное внимание благодаря их потенциальному применению в катализе, молекулярной электронике и в качестве электронных, оптических и магнитных материалов [1–3]. Среди наиболее изученных в настоящее время семейств фуллереновых молекул – молекула C₇₀, структура которой соответствует клеточной кольцевой структуре, напоминающей мяч для регби. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам фуллерен C₇₀ имеет широкий спектр применения в качестве основного строительного блока в нанотехнологиях, электромагнитных устройствах, солнечных батареях, датчиках, фармацевтике, трибологических материалах, покрытиях и т. д. [4–8]. Молекула фуллерепа C₇₀ представляет собой полностью органическую нульмерную эллипсоидальную макромолекулу с диаметрами d1 ≈ 0,78 ± 0,001 нм и d2 ≈ 0,694 ± 0,005 нм. Регулируемая архитектура фуллерепа C₇₀ (нульмерная) на молекулярном уровне легко приводит к самосборке с образованием наноматериалов с одномерной, двумерной и трехмерной морфологией [9–11].

Особый интерес представляют фуллерены, функционализированные никелем, поскольку присутствие экзатома никеля может изменять электронные и магнитные свойства углеродного каркаса, влияя на его химическую активность и стабильность [12-13].

Понимание механизмов миграции атомов металла на поверхности фуллерена имеет решающее значение для контроля этих свойств в наномасштабе [14,15]. При повышенных температурах экзотом никеля может преодолевать локальные энергетические барьеры, что приводит к смещению между энергетически выгодными положениями, перестройкам на углеродном каркасе или временному отсоединению [16,17]. Такие процессы важны для прогнозирования стабильности комплексов металл-фуллерен в термических условиях [18–20].

Недавно с помощью молекулярно-динамических моделирований была исследована температурно-зависимая миграция экзатома Ni на поверхности фуллерена C₆₀, показавшая, что подвижность Ni сильно зависит от температуры и что атом Ni остается прикрепленным к фуллереновой клетке во время миграции [21]. Однако, несмотря на эти достижения, миграционное поведение отдельного экзатома Ni на поверхности фуллерена C₇₀ остается недостаточно изученным. Поскольку C₇₀ имеет анизотропную клеточную структуру и несколько неэквивалентных областей адсорбции, путь миграции Ni на C₇₀ может отличаться от пути миграции на C₆₀.

В данном исследовании для выяснения взаимосвязанных динамических и энергетических особенностей, определяющих миграцию экзатома Ni на поверхности фуллерена C₇₀, были использованы методы моделирования молекулярной динамики.

Описание методологии исследования и объектов исследования. Для взаимодействия C–C можно использовать известные потенциалы, например, адаптированный эмпирический потенциал межмолекулярного взаимодействия AIREBO [22]. Он хорошо проверен и активно используется для изучения углеродных структур [23]. Потенциал состоит из трех частей:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} E_{kijl}^{TORSION}, \quad (1)$$

где E_{ij}^{REBO} - энергия ковалентного взаимодействия, E_{ij}^{LJ} - энергия Ван дер Ваальса, $E_{kijl}^{TORSION}$ - энергия вращения плоскости.

Межатомные взаимодействия были описаны с использованием гибридной потенциальной схемы, реализованной в LAMMPS. Углеродный каркас был смоделирован с использованием потенциала AIREBO (отсечка 3,0 Å, с включенными членами Леннарда-Джонса и торсионными членами). Равновесная длина связи C–C в оптимизированной структуре C₇₀ составила 1,42 Å. Взаимодействия C–C в фуллереновой клетке были описаны с использованием адаптивного межмолекулярного реактивного эмпирического порядка связи (AIREBO), который широко применяется для моделирования углеродных наноструктур, включая графен, нанотрубки и фуллерены. Этот потенциал обеспечивает надежное описание структурной стабильности и колебательных свойств sp²-углеродных систем в широком диапазоне температур. В ходе моделирования структурная целостность клетки C₇₀ сохранялась во всем рассматриваемом диапазоне температур (до 2100 K), что указывает на то, что потенциал использовался в пределах его применимости.

Потенциал Морзе используется для моделирования как взаимодействий Ni–Ni [24], так и связей Ni–C [25,26]. Параметры были откалиброваны по имеющимся экспериментальным измерениям и расчетам ab initio для систем никеля, описанным в предыдущих исследованиях.

Результаты и обсуждение. На первом этапе моделирования была построена атомная структура фуллерена C₇₀, после чего была проведена минимизация энергии, в результате чего была получена его оптимизированная структуры чистого фуллерена C₇₀ и фуллерена C₇₀, декорированного никелем, демонстрирующие типичные места адсорбции экзатома никеля в полярной и экваториальной областях углеродной клетки, показанная на рисунке 1.

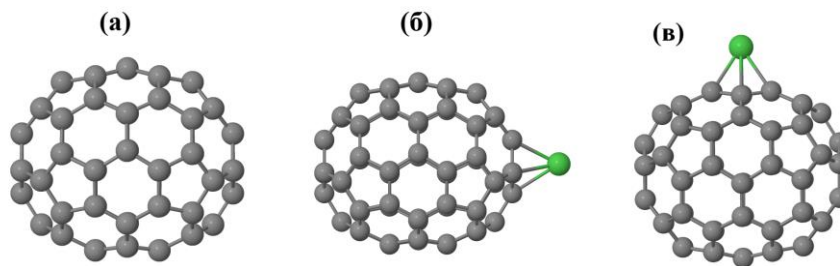


Рисунок 1. Оптимизированные структуры чистого фуллерена C₇₀ и фуллерена C₇₀, декорированного никелем, демонстрирующие типичные места адсорбции экзатома никеля в полярной и экваториальной областях углеродной клетки.

В данном исследовании рассмотрены исходная и модифицированная никелем структуры фуллерена C₇₀. Исходная клетка C₇₀ показана на панели (а), тогда как на панелях (б) и (с) представлены две типичные экзодрические адсорбционные геометрии атома Ni на поверхности фуллерена. Атом Ni взаимодействует с несколькими соседними атомами углерода, образуя локальную координационную среду Ni–C. Сравнение этих конфигураций показывает, что экзотом Ni может занимать различные адсорбционные области на поверхности C₇₀, что обеспечивает возможные места для термически активированной поверхностной миграции. Таким образом, эти модели служат структурными ориентирами для анализа пути миграции и стабильности Ni на клетке фуллерена C₇₀.

Результаты моделирования показывают, что с повышением температуры миграция экзатома Ni активируется легче в полярной области фуллерена C₇₀, чем в экваториальной. Такое поведение можно объяснить анизотропной геометрией C₇₀, где полярная и экваториальная зоны обладают различной локальной кривизной, расположением связей

C–C и условиями адсорбции. В результате диффузионные барьеры и прочность координации Ni–C могут варьироваться в зависимости от области поверхности. Более легкая миграция в полярной зоне предполагает, что эта область обеспечивает более благоприятные пути переноса для атома Ni, тогда как экваториальная область, как правило, сохраняет более сильную локальную координацию и сравнительно меньшую подвижность. На рисунке 2 представлены последовательные снимки пути миграции экзатома Ni на поверхности фуллерена C₇₀ при 1800 К. Серые сферы представляют атомы углерода каркаса C₇₀, а зеленая сфера обозначает атом Ni. Выделенные желтым цветом атомы углерода указывают на локальную координационную область, участвующую во взаимодействии Ni–C во время миграции на поверхности. Характерное расстояние C–Ni, равное 2,28 Å, показывает, что атом Ni остается прикрепленным к поверхности фуллерена во время моделирования молекулярной динамики. При этой повышенной температуре экзатом Ni подвергается термически активированной миграции между соседними адсорбционными участками без отрыва от углеродного каркаса. Эти последовательные конфигурации визуально подтверждают поверхностную подвижность Ni и поддерживают интерпретацию того, что миграция происходит за счет изменений в локальной координационной среде Ni–C.

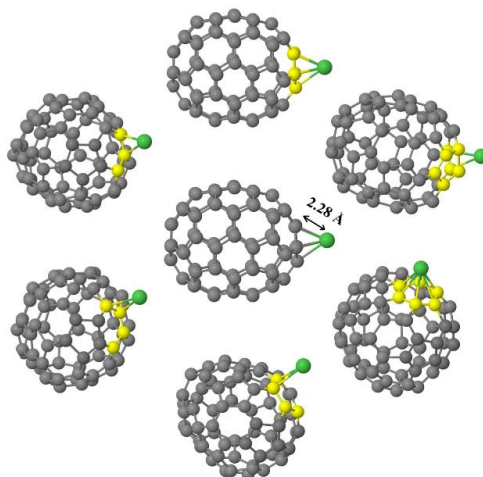


Рисунок 2. Последовательные снимки, иллюстрирующие путь миграции экзатома Ni на поверхности фуллерена C₇₀ при 1800 К, с характерным расстоянием C–Ni 2,28 Å.

На рисунке 3 показана временная эволюция ближайшего расстояния Ni–C во время миграции экзатома Ni на поверхности фуллерена C₇₀ при 1800 К. Рассчитанное среднее ближайшее расстояние Ni–C составляет 2,246 Å, что указывает на то, что атом Ni остается связанным с углеродным каркасом на протяжении всего моделирования молекулярной динамики. Наблюдаемые флуктуации расстояния Ni–C отражают тепловые колебания и изменения локального координационного окружения атома Ni. В частности, локальные резкие изменения кривой могут быть связаны с событиями поверхностной миграции, когда атом Ni перемещается с одного места адсорбции на другое на поверхности фуллерена. Таким образом, этот график предоставляет количественное подтверждение термически активированной подвижности экзатома Ni при сохранении его взаимодействия с каркасом C₇₀.

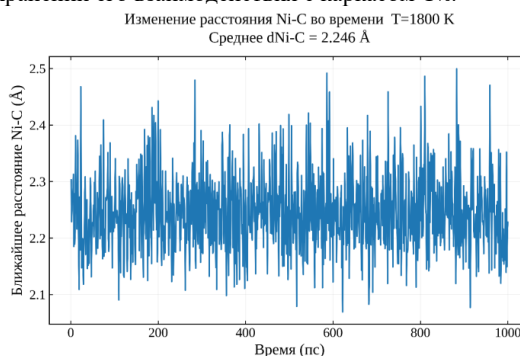


Рисунок 3. Изменение ближайшего расстояния Ni–C во времени при 1800 К для атома Ni, мигрирующего по поверхности фуллерена C₇₀. График отражает устойчивость связанного состояния Ni с углеродным каркасом и флуктуации расстояния в процессе поверхностной миграции.

При температурах ниже 1500 К заметной миграции экзатома Ni не наблюдается, что указывает на то, что атом остается захваченным вблизи своего первоначального места адсорбции из-за недостаточной термической активации. В температурном интервале 1500–1700 К становится возможной поверхностная миграция, хотя диффузия остается слабой и характеризуется низким коэффициентом диффузии. При температурах 1800 К и выше процесс миграции становится значительно более активным, с частыми изменениями локального координационного окружения Ni–C и переходами между соседними местами адсорбции. Эти результаты показывают, что миграция Ni на поверхности фуллерена C₇₀ является термически активированным процессом, который становится доминирующим только после достижения достаточно высокого температурного режима.

