



UDK: 539.6 544.188 004.942

*Danila ALYABEV,*

*Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti katta ilmiy xodimi, PhD*

*E-mail: ishmuminyadgarov@gmail.com*

*Ishmumin YADGAROV,*

*Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti professori, DSc*

*O'zbekiston Milliy universiteti professori, f-m.f.d. G'.Raxmonov taqrizi asosida*

#### STUDY OF DEPOSITION PROCESSES OF EXOHEDRAL FULLERENES $C_{60}+Fe$ ON THE IRON SURFACE BY MOLECULAR DYNAMICS METHODS

Annotation

This article considers the processes of deposition of exohedral molecules of fullerene  $C_{60}+Fe$  on the iron surface using molecular dynamics methods. It is shown that under certain conditions, "purification" of fullerene from the exohedral atom or transformation of exohedral fullerene into endohedral can be observed.

**Key words:** fullerene, exohedral atom, molecular dynamics, gran, minimization, iron atoms, deposition, crystal, endohedral, model, angle, adsorption.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ $C_{60}+Fe$ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЖЕЛЕЗА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Аннотация

В данной статье рассматриваются процессы осаждения экзоэдральных молекул фуллерена  $C_{60}+Fe$  на поверхность железа с использованием методов молекулярной динамики. Показано, что при определенных условиях может наблюдаться «очищение» фуллерена от экзоэдрального атома или превращение экзоэдрального фуллерена в эндоэдральный.

**Ключевые слова:** фуллерен, экзоэдральный атом, молекулярная динамика, гран, минимизация, атомы железа, осаждения, кристалл, эндоэдрал, модель, угол, адсорбция.

#### EKZOEDRAL FULLERENLAR $C_{60}+Fe$ NING TEMIR SIRTIDA CHUKISHI JARAYONLARINI MOLEKULAR DINAMIKA USULLAR ASOSIDA O'RGANISH

Annotatsiya

Mazkur maqolada molekulyar dinamika usullari yordamida fulleren  $C_{60}+Fe$  ning ekzoedral molekularini temir yuzasiga cho'ktirish jarayonlari ko'rib chiqiladi. Ma'lum sharoitlarda ekzoedral atomdan fullerenning "tozalanishi" yoki ekzoedral fullerenning endohedralga aylanishi kuzatilishi mumkinligi ko'rsatilgan.

**Kalit so'zlar:** fullerene, ekzoedral atom, molekulyar dinamika, gran, minimizatsiya, temir atomlari, chukish, kristal, endo'lhfk, model, ugol, adsorbsiya.

**Введение.** С момента открытия молекулы  $C_{60}$ , детальное изучение чистых углеродных кластеров привлекло большой интерес в последние два десятилетия [1–3]. Открытие фуллеренов в 1985 году привело к быстрому росту исследований углерода и подготовило почву для поиска других углеродных наноматериалов, включая нанотрубки, графен и другие наноструктуры на основе углерода. Фуллерены, как нуль мерные нанообъекты, не только интересны теоретически, но и предлагают множество потенциальных применений. Некоторыми из областей потенциального применения фуллеренов отмечают адресную доставку лекарств и хранение водорода [4].

Одним из интересных аспектов химии  $C_{60}$  является наличие трех различных типов участков для возможного химического связывания. Можно образовать соединения, в которых атомные или молекулярные заместители прикреплены к поверхности клетки, или структуры, где атомы углерода в клетке  $C_{60}$  замещены или вытеснены гетероатомами. Наконец, эндоэдральная полость в  $C_{60}$  достаточно велика (~5,5Å в диаметре), чтобы захватить атом или небольшую молекулу [5], которые могут быть или не быть связаны с внутренней поверхностью.

В работе [6] показано, что эндометаллофуллерены железа, как отдельный тип наночастиц с инкапсулированными атомами металла, перспективны для создания новых томографических контрастных материалов. В работе исследованы водные растворы четырёх комплексов  $Fe@C_{60}$  с биосовместимыми полимерами декстрином и поливинилпирролидоном различного состава, сформированными в диметилформамиде. Методом динамического рассеяния света изучены распределения частиц в растворе и определены их характерные гидродинамические размеры при изменении концентрации комплексных соединений. Установлено, что на стабильность и размер частиц комплексов влияют содержание  $Fe@C_{60}$  и молекулярная масса полимероносителя.

Существование комплексов  $FeC_{60}$  в газовой фазе было обнаружено методом масс-спектропии [7], тем самым экспериментально было показано, что энергия связывания  $Fe$  с  $C_{60}$  достаточно велика. Длины связей  $Fe-C$  были определены как в случае эндоэдрального  $Fe@C_{60}$ , так и в случае внешнего комплекса  $FeC_{60}$  с использованием метода EXAFS [8]. В других экспериментах железо вводилось в матрицу фуллерена либо путем имплантации ионов  $Fe$  [9],

осаждения паров металла [10] или путем диффузии ионов  $\text{FeCl}_4^-$  [11]. В настоящей работе методами математического моделирования изучено осаждение экзодрального фуллерена на поверхность кристалла.

**Методы и исследуемые материалы.** В настоящей работе методами молекулярной динамики рассмотрены процессы осаждения экзодральных молекул фуллерена  $\text{C}_{60}+\text{Fe}$  на поверхность железа (рис. 1). Были исследованы области энергий и ориентации фуллерена, обеспечивающие процессы рассеяния, адсорбции экзодрального фуллерена поверхностью кристалла железа, процесс перехода экзодрального фуллерена в экзодральный. В настоящей работе был использован программный пакет LAMMPS с параметризацией потенциала Терсоффа [12].

Модельный эксперимент состоял из нескольких этапов. На начальном этапе была создана геометрическая модель, состоящая из 125 молекул экзодральных фуллеренов  $\text{C}_{60}+\text{Fe}$ . Затем энергия этих экзодральных фуллеренов была минимизирована. После они были разогреты до температуры  $T=800\text{K}$  (NVT термостат). Из полученных разогретых таким образом фуллеренов были выбраны несколько с характерной геометрией.

Отдельно, был создана геометрическая модель кристалла железа ( $32\text{\AA} \times 32\text{\AA} \times 16\text{\AA}$ ), которая была термализована до температуры  $T=300\text{K}$  (NVE термостат). Затем, был проведен модельный эксперимент по осаждению экзодральных фуллеренов на поверхность кристалла железа (с периодическими граничными условиями), с различными энергиями и ориентацией (NVE термостат). Для фуллеренов, где экзодом переходит вовнутрь фуллерена, была прослежена временная динамика кинетической энергии атома железа, попадающего вовнутрь фуллерена.

**Результаты и их обсуждение.** Минимизация энергии экзодральных фуллеренов дает две локализации атома железа на их поверхности – атом железа может располагаться как по центру грани фуллерена, так и со смещением его к ребру грани (рис. 1).

Из соображений симметрии, для энергетически минимизированного экзодрального фуллерена можно предположить, что расположение атома железа по центру грани предпочтительнее.

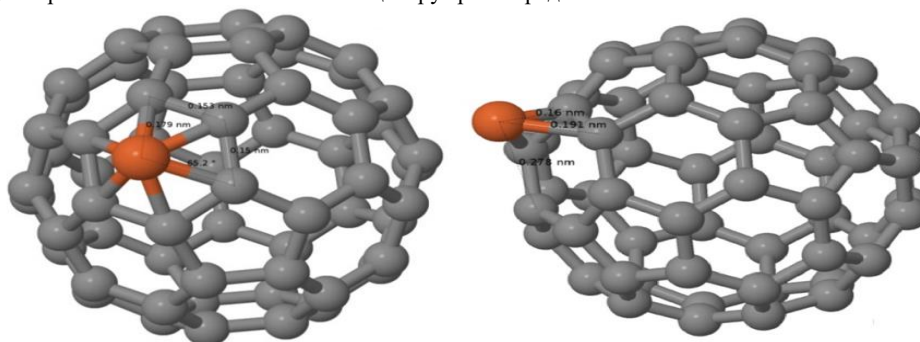


Рис. 1. Локализация атома железа на фуллере после процедуры минимизации

Экзодральный фуллерен с атомом железа по центру грани был рассеян на поверхность кристалла железа под различными углами (рис. 2). На начальном этапе, экзодральный фуллерен был осажден нормально к поверхности кристалла, для установления диапазона энергий, когда происходит его адсорбция на поверхности кристалла железа.

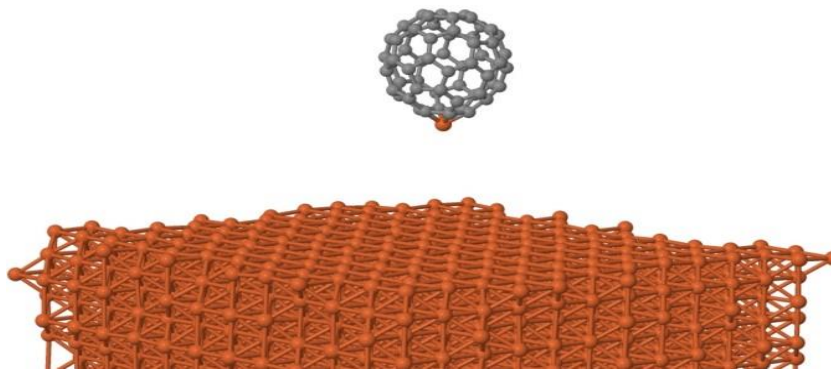


Рис 2. Осаждаемый на поверхность кристалла экзодральный фуллерен

Установлено, что в диапазоне энергии осаждения 9-36эВ, наблюдается отскок фуллерена от поверхности кристалла железа, с сохранением атома железа на поверхности фуллерена. Далее, до энергии в 58эВ, наблюдается адсорбция экзодрального фуллерена, с возможной его десорбцией по прошествии 100пс модельного времени. При энергиях 58-59эВ, происходит локализация экзодрального атома в области плоскости грани фуллерена. В диапазоне энергий 65-70эВ наблюдается адсорбция фуллерена с инкапсулированием атома железа внутри него. Оценочный расчет для энергии 145эВ дает внедрение атомов углерода в кристалл железа с сохранением верхней полусферы фуллерена.

Осаждение фуллерена под малыми углами (от нормали) дает внедрение грани фуллерена в поверхность кристалла железа (59эВ). При рассеянии фуллерена при углах, больших  $30^\circ$  и энергиях, сравнимых с упомянутыми выше, наблюдается отрыв экзодрального атома с последующей его адсорбцией поверхностью кристалла.

**Заключение.** Модельные эксперименты по осаждению экзодрального фуллерена на поверхность кристалла железа иллюстрируют разнообразие процессов и выходов, которые могут происходить при соударении экзодрального фуллерена с поверхностью кристалла. Показано, что при определенных условиях может наблюдаться «очистка» фуллерена

от экзодрального атома, или преобразование экзодрального фуллерена в эндодральный – анализ этих процессов может представлять практический интерес.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Domene M C, Fowler P W, Mitchell D, Seifert G, Zerbetto F. Energetics of C<sub>20</sub> and C<sub>22</sub> fullerene and near-fullerene carbon cages. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 8339–8344 DOI: 10.1021/jp971324l
2. R.R. Zope, T. Baruah, M.R. Pederson, B.I. Dunlap Electronic structure, vibrational stability, infra-red, and Raman spectra of B<sub>24</sub>N<sub>24</sub> cages, *Chem. Phys. Lett.* v. 393 (2004) pp. 300-304. DOI:10.1016/j.cplett.2004.06.047
3. M. Machado, P. Piquini, R. Mota, Charge distributions in BN nanocones: electric field and tip termination effects *Chem. Phys. Lett.* 392 (2004) 428-432. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.05.088>
4. H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, and R. Smalley, C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene *Nature (London)* **318**, 162 (1985). <https://doi.org/10.1038/318162a0>
5. J.M. Hawkins, A.Meyer, T.A. Lewis, S.Loren and F.J. Hollander, Crystal Structure of Osmylated C<sub>60</sub>: Confirmation of the Soccer Ball Framework *Sciens*, 252 (1991) p.312-318. <https://doi.org/10.1126/science.252.5003.312>
6. Н.П. Евлампиева и др., Полимерные комплексы эндофуллерена Fe@C<sub>60</sub> биомедицинского назначения. *Вестник СПбГУ. Физика и химия* 2018, т.5 (63), Вып.3 стр.86-96.
7. Rubén E. Estrada-Salas, Ariel A. Valladares. DFT calculations of the structure and electronic properties of late 3d transition metal atoms endohedrally doping C<sub>60</sub> 2008, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, V.869, Issues 1-3, pp.1-5, <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.08.017>
8. M. Popławska, P. Byszewski, E. Kowalska, R Diduszko, J Radomska.
9. Preparation and structure of ferrocene derivative C<sub>60</sub> adduct. *Synthetic Metals*, 2000, 109(1-3) pp. 239-244, [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00226-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00226-X)
10. Exploring the surface reactivity of 3d metal endofullerenes: A density-functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry A* 2009, A 113(38) pp. 299-305, <https://doi.org/10.1021/jp9029979>
11. G. A. Domrachev, A. I. Lazarev et.al, The role of carbon and metal in self-assembly of the iron-carbon system at various component ratios. *Physics of the Solid State*, 2004, v.46, pp. 1969-1983. DOI:10.1134/1.1809440
12. P. Byszewski, K. Antonova, E. Kowalska, J. Radomska, J. Baran Molecular modeling of C<sub>60</sub>:cobaltocene and nickelocene complexes, comparison with IR absorption, *Chemistry, Physics Letters*, v.323, 2000, Pages 522-528, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00545-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00545-5)
13. K. O.E. Henriksson, C. Björkas, and K. Nordlund (2013), "Atomistic simulations of stainless steels: a many-body potential for the Fe-Cr-C system", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **25(44)**, 445401. DOI: 10.1088/0953-8984/25/44/445401