



www.volsu.ru

## **ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

---

---

DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2020.1.6>

УДК 678.86

ББК 35.718.1

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ C<sub>20</sub> НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОМЕХАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ<sup>1</sup>**

**Ирина Владимировна Запороцкова**

Доктор физико-математических наук, профессор,  
директор Института приоритетных технологий,  
Волгоградский государственный университет  
sefm@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Олеся Александровна Какорина**

Кандидат физико-математических наук, доцент,  
Волгоградский государственный университет  
sefm@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Павел Александрович Запороцков**

Кандидат физико-математических наук, доцент,  
Волгоградский государственный университет  
paulzaporotskov@gmail.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Татьяна Викторовна Кислова**

Старший преподаватель кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,  
Волгоградский государственный университет  
sefm@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

© Запороцкова И.В., Какорина О.А., Запороцков П.А., Кислова Т.В., 2020

**Аннотация.** Показано, что объединяя углеродные нанотрубки с фуллеренами, можно получать различные системы, которые можно применять в качестве элементов механических наноустройств. Рассмотрены механизмы процессов, приводящих к созданию таких систем.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, фуллерены, наномеханические комплексы, адсорбционные комплексы, множественная адсорбция.

### Введение

Во всевозможных областях науки и техники на протяжении последних лет главными являются объекты нанометрового масштаба. Это фуллерены, углеродные нанотрубки, нанокompозиты, тонкопленочные многослойные структуры и т. д. [7–12]. Формирующиеся из этих частиц или кластеров наноструктурированные твердые тела привлекают внимание исследователей ввиду возможности их применения в самых разнообразных областях: от науки и до промышленности. Предрасположенность углерода образовывать поверхностные структуры проявляется в новых его формах – фуллеренах и нанотрубках. Это структуры, которые обладают уникальными как физическими, так и химическими свойствами. Простейшая углеродная нанотрубка состоит из одиночного листа атомов углерода, названная графеном, который свернут в трубчатую форму. Диаметр нанотрубок находится в диапазоне нескольких нанометров, а их длины обычно составляют несколько микрометров. Уникальные свойства углеродных нанотрубок позволяют их использование в качестве электронных эмиттеров с высокой плотностью тока, высокопроводящих электрических проводов, зондов сканирующих микроскопов, молекулярных сит, газовых адсорбентов, элементов сенсорных устройств и т. д. Эти возможные применения играют важную роль в нанотехнологии и в настоящее время исследуются во всем мире.

Фуллерены представляют собой по существу закрытые полые клетки, состоящие из атомов углерода [10]. Наиболее распространенным фуллереном является Buckminsterfullerene  $C_{60}$ , состоящий из 60 атомов углерода, который принимает форму футбольного мяча. Но в настоящее время открыты, исследованы и получают фуллерены, состоящие из различ-

ного числа атомов углерода, например,  $C_{70}$ ,  $C_{28}$  и т. п. В числе таких фуллеренов находится и фуллерен, состоящий из 20 атомов С [1]. Фуллерен  $C_{20}$  – это по сути молекула с додекаэдрической структурой клетки, которая является самой маленькой из семейства фуллеренов. Фуллерен  $C_{20}$  должен быть сильно нестабильным и его упоминают в научных трудах как «нетрадиционный фуллерен». Неудивительно, что синтез наименьшего фуллерена намного сложнее, чем у  $C_{60}$ . Изогнутый фуллерен  $C_{20}$  настолько реактивен, что его нельзя получить в процессе конденсации углерода или кластерного отжига. Две исследовательские группы (Ван и др. 2001, Икбал и др. 2003) сообщили о синтезе твердых фаз  $C_{20}$ . Они применяли облучение ионным пучком с получением плотноупакованной гексагональной решетки и получали кристалл, состоящий из молекул  $C_{20}H_{20}$  с шагом решетки 4,6 Å. Применяя ультрафиолетовую лазерную абляцию на никелевой подложке на выходе получили гранцентрированный кубик с ГЦК решеткой с 22 атомами углерода на элементарную ячейку, в котором  $C_{20}$  были связаны мостиковыми атомами углерода в тетраэдрических местах. Также сообщалось об устойчивости цепочек из фуллеренов  $C_{20}$  [2; 3].

Объединяя УНТ с фуллеренами можно получать различные системы, которые можно применять в качестве элементов механических наноустройств [4; 5]. Но необходимо выяснить механизмы процессов, приводящих к созданию таких систем. Поэтому в данной работе представлены результаты теоретического исследования взаимодействия углеродной нанотрубки с фуллереном  $C_{20}$ . До настоящего времени подобные теоретические исследования проведены не для всех возможных комбинаций «УНТ + фуллерен  $C_n$ », в том числе, не рассмотрен вариант молекулы фуллерена, включающей 20 атомов углерода. Именно это определяет **новизну** данной работы.

Были определены основные закономерности строения, механизмов образования, энергетических характеристик и электронных свойств комплексов взаимодействующих углеродных нанотрубок и молекул фуллерена  $C_{20}$ . Теоретические исследования выполнены с использованием модели молекулярного кластера и расчетной полуэмпирической квантовохимической схемы MNDO [6].

### 1. Адсорбция фуллерена $C_{20}$ на внешней поверхности углеродной нанотрубки

В качестве объекта исследования была выбрана углеродная нанотрубка типа «armchair» (8,8). Кластер состоял из шести слоев углеродных гексагонов вдоль оси нанотрубки, а оборванные связи на границе кластера замыкались псевдоатомами водорода. Рассмотрены два варианта ориентации адсорбирующейся молекулы фуллерена на поверхности углеродного тубулена: 1) над атомом углерода, 2) над центром вакансионного дефекта поверхности нанотрубки ( $V$ -дефекта).

В первом случае фуллерен присоединялся к поверхностному атому углерода, находящемуся примерно в середине кластера трубки, что позволило исключить влияние краевых эффектов. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением фуллерена к атому углерода вдоль перпендикуляра к поверхности, проведенного через выбранный

атом  $C$  и центр фуллерена (рис. 1). Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выполненные расчеты позволили построить профиль поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции (рис. 2, а). Анализ энергетической кривой установил, что молекула фуллерена адсорбируется на поверхности углеродного тубулена, что подтверждается наличием минимума на кривой, иллюстрирующего факт образования химической связи между фуллереном и атомом углерода поверхности. Реализуется так называемая химическая адсорбция. Анализ результатов оптимизации геометрии системы обнаружил, что в процессе приближения фуллерена к поверхности трубки атакуемые поверхностные центры сначала углубляются примерно на  $0,15 \text{ \AA}$  внутрь УНТ, при этом соседние атомы тоже незначительно опускаются. Затем в окрестности точки  $R_a$  (расстояние адсорбции) атомы трубки приподнимаются над поверхностью тубулена и на расстоянии около  $1,5 \text{ \AA}$  образуется химическая связь между атомами молекулы фуллерена и атомами трубки, после чего атомы углерода поверхности трубки возвращаются в свое исходное положение. Таким образом, в конечном варианте процесса адсорбции фуллерена к деформации поверхности углеродного нанотрубуленана происходит. Однако для реализации процесса адсорбции молекулы  $C_{20}$  на углеродном тубулена фуллерену необходимо преодолеть энергетический барьер высотой  $E_a = 0,47 \text{ эВ}$ , отождествляе-

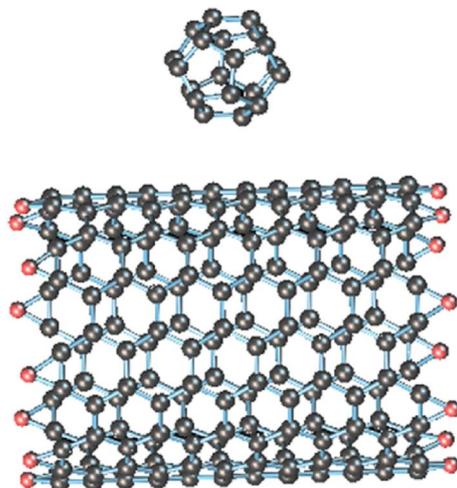


Рис. 1. Модель ориентации молекулы фуллерена  $C_{20}$  над молекулярным кластером однослойной углеродной нанотрубки типа (8,8)

мый с энергией активации. Энергия активации вычислялась как разность между полной энергией  $E(R)$  системы «УНТ +  $C_{20}$ » на соответствующем расстоянии  $R_a$  и суммой полных энергий невзаимодействующих молекулы фуллерена и углеродного нанотрубулена (то есть на расстоянии  $R = \infty$ ):

$$E_a = E_{\text{tub}+C_{20}} - (E_{\text{tub}} + E_{C_{20}}).$$

Реализация процесса адсорбции фуллерена над центром вакансионного дефекта поверхности нанотрубки моделировалась пошаговым приближением  $C_{20}$  к центру вакансии, образованной удалением атома углерода с поверхности УНТ. Выполненные расчеты позволили построить профили потенциальной энергии процесса. На энергетической кривой, описывающей взаимодействие молекулы фуллерена с нанотрубкой, содержащей  $V$ -дефект, отсутствует энергетический минимум, что свидетельствует о невозможности адсорбции фуллерена над центром вакансии на поверхности нанотрубки. Анализ геометрии адсорбционного комплекса второго варианта расположения  $C_{20}$  относительно поверхности УНТ обнаружил, что при уменьшении расстояния между трубкой и фуллереном происходит разрушение молекулы  $C_{20}$  (рис. 2, б), в отличие от варианта 1 распо-

ложения фуллерена над атомом углерода поверхности нанотрубки (рис. 2, а).

## 2. Множественная адсорбция фуллеренов $C_{20}$ на внешней поверхности углеродной нанотрубки

Далее был рассмотрен процесс множественной адсорбции молекул  $C_{20}$  на внешней поверхности углеродного тубулена. Данный процесс осуществлялся последовательным присоединением второго и последующих фуллеренов к адсорбционному комплексу «УНТ +  $C_{20}$ » (рис. 3). Таким способом удалось присоединить на выбранный молекулярный кластер нанотрубки 4 молекулы  $C_{20}$  (рис. 4). Дальнейшее увеличение числа присоединяющихся фуллеренов приводило к разрушению трубки. Построенные профили потенциальной энергии процессов последовательного насыщения поверхности нанотрубки фуллеренами качественно подобны. Для образования связи фуллерену необходимо преодолеть небольшой потенциальный барьер, а затем он образует химическую связь с атомами углерода трубки. Средняя длина связи С-С составляет 1,44 Å. Основные энергетические характеристики данного процесса представлены в таблице.

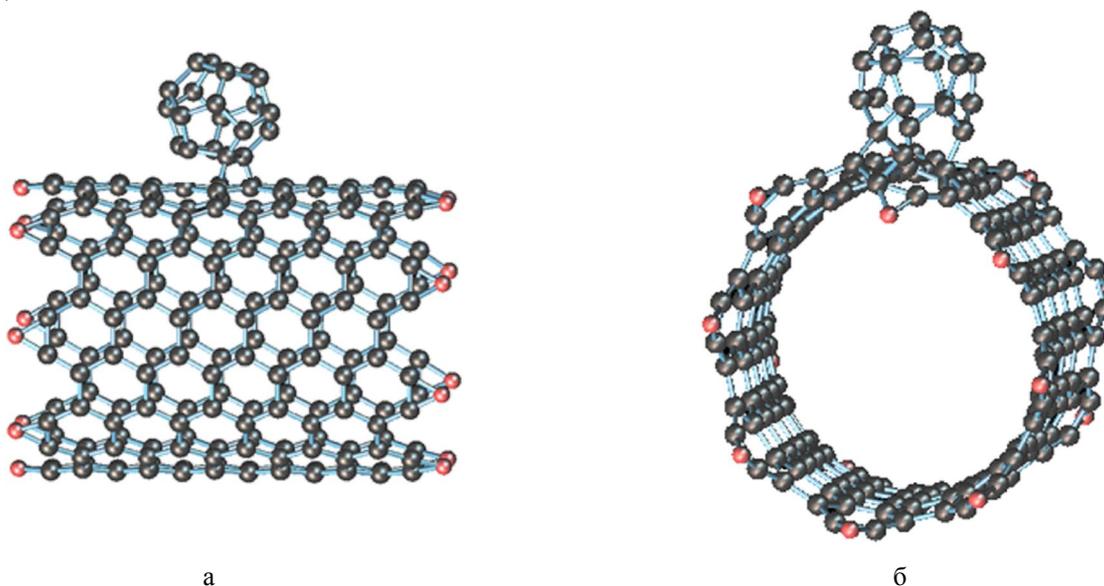


Рис. 2. Адсорбционные комплексы при взаимодействии молекулы фуллерена  $C_{20}$  с однослойной углеродной нанотрубкой:

а – фуллерен расположен над атомом углерода; б – фуллерен расположен над центром вакансии

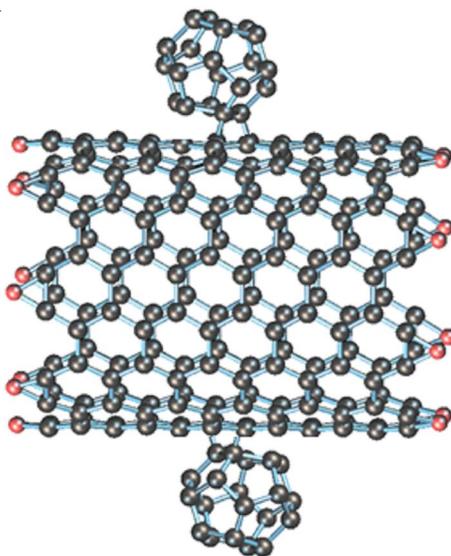


Рис. 3. Модель присоединения второй молекулы фуллерена  $C_{20}$  к адсорбционному комплексу «УНТ +  $C_{20}$ »

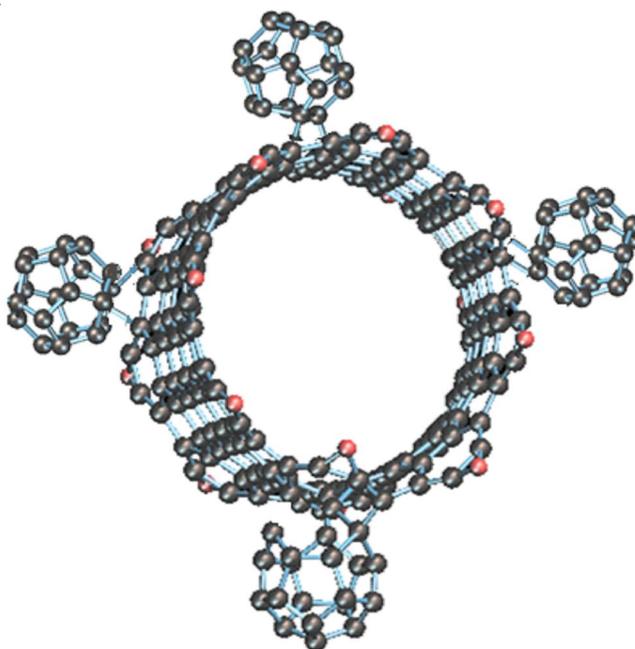


Рис. 4. Модель присоединения четырёх молекул  $C_{20}$  к внешней поверхности углеродного тубулена

**Основные энергетические характеристики процесса адсорбции  
и адсорбционного комплекса «УНТ +  $nC_{20}$ »**

( $E_a$  – энергия активации;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $E_{св}$  – энергия связи)

Адсорбционный комплекс	$E_a$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ	$E_{св}$ , эВ
УНТ + $C_{20}$	0,43	5,5	7,38
УНТ + $2C_{20}$	0,48	5,69	7,03
УНТ + $3C_{20}$	1,07	6,03	6,98
УНТ + $4C_{20}$	1,10	6,47	6,64

### Заклучение

В результате выполненных теоретических исследований была доказана возможность адсорбции молекулы фуллерена на поверхности однослойной углеродной нанотрубки в случае расположения  $C_{20}$  над атомом углерода УНТ. Адсорбция фуллерена на поверхность с вакансионным дефектом приводит к разрушению молекулы. Увеличение количества молекул фуллерена, адсорбирующихся на внешней поверхности УНТ типа «arm-char» (8,8), приводит к уменьшению энергии связи системы и к увеличению ширины запрещенной зоны. Построенные системы с несколькими адсорбированными молекулами фуллеренов могут служить элементами механических нанороботов – аналогами шестеренок для червячной передачи в наномеханизмах.

### ПРИМЕЧАНИЕ

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340005 p\_a.

This work was funded by RFBR and the Administration of Volgograd region in the framework of research project no. 19-43-340005 p\_a.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автомобильный транспорт : научная монография / Р. В. Абаймов [и др.] ; под ред. Р. М. Ахмеднабиева. – Новосибирск : Изд-во «СибАК», 2013. – 168 с.
2. Глухова, О. Е. Атомная и электронная структуры свободного и инкапсулированного в замкнутую углеродную нанотрубку фуллерена  $C_{28}$  / О. Е. Глухова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2007. – Т. 10, № 2. – С. 65–70.
3. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М., 2005. – 196 с.
4. Елецкий, А. В. Фуллерены и структуры углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977–1009.
5. Опенев, Л. А. Устойчивость цепочек из фуллеренов  $C_{20}$  / Л. А. Опенев, И. В. Давыдов, А. И. Подливаев // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 85. – С. 418.
6. Подливаев, А. И. Изомеризация и каналы потери устойчивости в цепочках из фуллеренов  $C_{20}$  / А. И. Подливаев, Л. А. Опенев // ФТТ. – 2008. – Т. 50, вып. 5. – С. 954.

7. Харрис, П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. – М. : Техносфера, 2003. – 336 с.

8. A new carbon solid made of the world's smallest caged fullerene  $C_{20}$  / Z. Wang, X. Kea, Z. Zhua, F. Zhua, M. Ruanb, H. Chenc, R. Huangc, L. Zheng // Phys. Lett. A. – 2001. – 280. – 351.

9. Dewar, M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. A. Thiel // Theoret. Chem. Acta. – 1977. – Vol. 46. – P. 89–104.

10. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. A. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4899–4906.

11. Dresselhaus, M. S. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. – Springer-Verlag, 2000. – 464 p.

12. Dresselhaus, M. S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund. – Academic Press, Inc., 1996. – 965 p.

### REFERENCES

1. Abaimov R.V. et al. *Avtomobilnyy transport: nauchnaya monografiya* [Road Transport. Research Monograph]. Novosibirsk, Izd-vo "SibAK", 2013. 168 p.
2. Gluhova O.E. Atomnaya i elektronnaya struktury svobodnogo i inkapsulirovannogo v zamknutuyu uglerodnyuyu nanotrubku fullerena  $S_{28}$  [Atomic and Electronic Structures of Free and Encapsulated  $C_{28}$  Fullerene in a Closed Carbon Nanotube]. *Fizika volnovykh protsessov i radiotekhnicheskie sistemy*, 2007, vol. 10, no. 2, pp. 65-70.
3. D'yachkov P.N. *Uglerodnye nanotrubki: stroenie, svojstva, primeneniya* [Carbon Nanotubes: Structure, Properties, Applications]. Moscow, 2005. 196 p.
4. Eleckij A.V. Smirnov B.M. Fullereny i struktury ugleroda [Fullerenes and Carbon Structures]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1995, vol. 165, no. 9, pp. 977-1009.
5. Openov L.A., Davydov I.V., Podlivaev A.I. Ustoychivost tsepohek iz fullerenov  $S_{20}$  [Stability of  $C_{20}$  Fullerene Chains]. *Pisma v ZhETF*, 2007, vol. 85, p. 418.
6. Podlivaev A.I., Openov L.A. Izomerizatsiya i kanaly poteri ustojchivosti v tsepochkakh iz fullerenov  $S_{20}$  [Isomerization and Channels of Stability Loss in Chains of  $C_{20}$  Fullerenes]. *FTT*, 2008, vol. 50, iss. 5, p. 954.
7. Harris P. *Uglerodnye nanotrubki i rodstvennye struktury. Novye materialy XXI veka* [Carbon Nanotubes and Related Structures. New

Materials of the 21<sup>st</sup> Century]. Moscow, Tehnosfera Publ., 2003. 336 p.

8. Wang Z., Kea X., Zhua Z., Zhua F., Ruanb M., Chenc H., Huangc R., Zheng L. A New Carbon Solid Made of the World's Smallest Caged Fullerene C<sub>20</sub>. *Phys. Lett. A*, 2001, 280, 351.

9. Dewar M.J.S., Thiel W. A Semiempirical Model for the Two-Center Repulsion Integrals in the NDDO Approximation. *Theoret. Chem. Acta*, 1977, vol. 46, pp. 89-104.

10. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, pp. 4899-4906.

11. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Application*. Springer-Verlag, 2000. 464 p.

12. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, Inc., 1996. 965 p.

## INVESTIGATION OF THE PROCESS OF ADSORPTION OF C<sub>20</sub> FULLERENES ON THE SURFACE OF CARBON NANOTUBES TO CREATE NANOMECHANICAL COMPLEXES

**Irina V. Zaporotskova**

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,  
Director, Institute of Priority Technologies,  
Volgograd State University  
sefm@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Olesia A. Kakorina**

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,  
Volgograd State University  
sefm@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Pavel A. Zaporotskov**

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,  
Volgograd State University  
paulzaporotskov@gmail.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Tatyana V. Kislova**

Senior Lecturer, Department of Forensic Science and Physical Materials Science,  
Volgograd State University  
sefm@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Abstract.** In various fields of science and technology in recent years, the main objects are nanometer-scale objects. These are fullerenes, carbon nanotubes, nanocomposites, thin-film multi-layer structures, etc. Nanostructured solids formed from these particles or clusters attract the attention of researchers because they can be used in a wide variety of fields: from science to industry.

The predisposition of carbon to form surface structures is manifested in its new forms – fullerenes and nanotubes. These are structures that have unique physical and chemical properties. The simplest carbon nanotube consists of a single sheet of carbon atoms called graphene, which is rolled into a tubular shape. The diameter of nanotubes is in the range of several nanometers, and their lengths are usually several micrometers.

By combining carbon nanotubes with fullerenes, various systems can be obtained that can be used as elements of mechanical nanodevices. However, it is necessary to find out the mechanisms of the processes that lead to the creation of such systems. Therefore, this paper presents the results of the theoretical study of the interaction of carbon nanotubes with  $C_{20}$  fullerene. The main regularities of the structure, formation mechanisms, energy characteristics and electronic properties of the complexes of interacting carbon nanotubes and fullerene  $C_{20}$  molecules have been determined. Theoretical studies were performed using the molecular cluster model and the calculated semi-empirical quantum chemical scheme MNDO.

**Key words:** carbon nanotubes, fullerenes, nanomechanical complexes, adsorption complexes, multiple adsorption.