

УДК 548.737

# Исследование внутренней структуры кластеров $[C_{60}@{H_2O}]_k$ гидратированных комплексов фуллерена $C_{60}@{H_2O}_n$ методами АСМ

Торхов А. Н.

*Севастопольский государственный университет*

*ул. Университетская, д. 33, Севастополь, 299053, Российская Федерация  
trkf@mail.ru; natorkhov@sevsu.ru*

Получено: 23 мая 2023 г.

Отрецензировано: 31 мая 2023 г.

Принято к публикации: 31 мая 2023 г.

**Аннотация:** *С использованием методов АСМ подтверждено наличие у кластеров  $[C_{60}@{H_2O}]_k$ , окруженного рыхлой оболочкой более твердого центрального ядра, и проведены оценки силы сцепления ядра с рыхлой оболочкой.*

**Ключевые слова:** *водные коллоидные растворы фуллерена  $C_{60}$ , структура кластеров  $[C_{60}@{H_2O}]_k$ , методы АСМ, микромеханические свойства.*

**Для цитирования (ГОСТ 7.0.5—2008):** Торхов А. Н. Исследование внутренней структуры кластеров  $[C_{60}@{H_2O}]_k$  гидратированных комплексов фуллерена  $C_{60}@{H_2O}_n$  методами АСМ // *Инфокоммуникационные и радиоэлектронные технологии*. 2023. Т. 6, № 3. С. 285—293.

**Для цитирования (ГОСТ 7.0.100—2018):** Торхов, А. Н. Исследование внутренней структуры кластеров  $[C_{60}@{H_2O}]_k$  гидратированных комплексов фуллерена  $C_{60}@{H_2O}_n$  методами АСМ / А. Н. Торхов // *Инфокоммуникационные и радиоэлектронные технологии*. — 2023. — Т. 6, № 3. — С. 285—293.

## 1. Введение

Большинство применений бакибола фуллерена  $C_{60}$  в электронных [1, 2], органических [3], химических [4] и биологических [5] нанотехнологиях, медицине [6] связано с использованием коллоидных систем. В частности, его водные коллоидные растворы являются промежуточным звеном в использовании их уникальных свойств в различных технологических приложениях.

Как правило молекулы  $C_{60}$  практически не растворимы в воде. Тем не менее, непрямыми способами из них получают достаточно стабильные вод-

ные коллоидные растворы плотностью  $10^{-4}$ — $1,0$  mg/ml [5, 7]. В процессе протекания такой реакции гидратирования происходит структурирование (коагуляция) объемной воды вокруг бакибола  $C_{60}$  с формированием прочной двухмерной  $2D$ -сетки первого слоя диаметром  $1,6$ — $1,8$  nm, состоящего из  $n = 20$  молекул воды и образованием гидратированного супер молекулярного комплекса фуллерена  $C_{60}@ \{H_2O\}_{n=20}$  ( $C_{60}FAS$  — *Fullerene Aqueous Colloid Solution* [7]). Согласно [8] окружающие бакибол молекулы воды формируют додекаэдр — квази-сферическую структуру из 20 молекул  $H_2O$ , каждая из которых располагается прямо над центром каждого из 20 шестиугольных колец фуллерена и образует с этим кольцом водородную  $\pi$ -связь. Согласно [7] водная  $2D$ -сетка остается стабильной до температур  $100$  °C, а ее температура плавления при нормальных условиях  $T_{пл} = 2,80$  °C заметно отличаются от  $T_{пл} = 0$  °C обычной воды. Впоследствии на основе расчетов с использованием первопринципных методов было показано, что наиболее энергетически стабильной является комплекс фуллерена  $C_{60}$  с гидратной оболочкой, состоящей из шестидесяти  $n = 60$  молекул воды  $C_{60}(H_2O)_{60}$  [9].

В зависимости от концентрации гидрофильные комплексы  $C_{60}@ \{H_2O\}_n$  в коллоидных растворах, в свою очередь, могут ассоциировать друг с другом за счет их водных оболочек с образованием целого набора сферических кластеров  $[C_{60}@ \{H_2O\}_n]_k$  ( $k$  — целое число) размерами от единиц (3,4; 7,1; 10,9; 14,5; 18,1; 21,8; 25,4; 28,8; 32,4; 36,0 nm [10]) до сотен (380—800 нанометров [11]).

Важность исследования дисперсного состава данных коллоидных систем определяется еще и тем, что размеры кластеров оказывают значительное влияние на их оптические (цвет, интенсивность люминесценции), химические, механические и электрофизические свойства и, как следствие, на свойства коллоидного раствора.

Практически все из этих свойств напрямую связаны со внутренним строением таких кластеров. В частности, авторы [12] в 2002 году описали модель сферического (икосаэдрического) кластера  $[C_{60}@ \{H_2O\}_n]_{13}$  диаметром 3,4 нм, состоящего из тринадцати  $k = 13$  бакиболов  $C_{60}$ , окруженных общей структурированной водной оболочкой. Позже (2020 г.) авторы [13] показали, что устойчивый кластер из фуллеренов в коллоидном растворе должен иметь плотную упаковку молекул  $C_{60}$  внутри — плотное ядро и рыхлую внешнюю оболочку.

Несмотря на большой объем накопленной информации о самих фуллеренах и их гидратированных комплексах, механизмы формирования супермолекулярных кластеров  $[C_{60}@ \{H_2O\}_n]_k$  в водных коллоидных растворах, которые в конечном итоге и определяют свойства коллоидного

раствора, все еще остаются малоизученными. Причиной этому является недостаток экспериментальных данных о внутреннем строении таких кластеров, связанный с их повышенной чувствительностью к различного рода внешним воздействиям (например, высокой мощности луча электронного микроскопа) и низкой разрешающей способностью на наноуровне некоторых используемых аналитических методов (например, *DLS*).

Исходя из вышеизложенного, задачей данной работы является исследование высокоразрешающими методами АСМ внутреннего строения кластеров  $[C_{60}@{H_2O}]_n$ .

## 2. Методика эксперимента

Для приготовления водного раствора фуллерена  $C_{60}$  использовали его насыщенный раствор в толуоле (чистотой >99,99 % по анализу *HPLC* (*High-performance liquid chromatography*) с концентрацией молекул  $C_{60}$ , соответствующей максимальной растворимости ~2,9 мг/мл (раствор  $C_{60}:C_7H_8$ ). Затем, насыщенный раствор  $C_{60}:C_7H_8$  смешивали в открытой колбе с одинаковым количеством дистиллированной воды и в таком виде обрабатывали в ультразвуковой ванне при комнатной температуре. Процедуру продолжали до полного испарения толуола и окрашивания жидкой фазы в светло-коричневый цвет. В результате такой процедуры из раствора полностью удалялся органический растворитель и образовывался слабо опалесцирующий полупрозрачный водный коллоидный раствор гидратированных кластеров  $[C_{60}@{H_2O}]_n$  и их агрегатов [14, 15] с примесью флоккул — взвешенных в объеме хлопьевидных скоплений. Очистка от флоккул осуществлялась путем центрифугирования при 10000 об/мин в течение 5 минут.

Для приготовления образцов из объема аликвоты прецизионным дозатором отбирали надосадочную жидкость и раскапывали на поверхность эпитаксиального кремния дырочного типа проводимости (*p-Si*{111}). После высыхания капли аликвоты водно-коллоидные кластеры  $[C_{60}@{H_2O}]_n$  размерами от единиц до сотен нанометров оказываются броуновским образом рассосредоточены по поверхности эпитаксиального слоя.

Исследование формы кластеров  $[C_{60}@{H_2O}]_n$ , их фазового состава и внутреннего строения осуществлялось на воздухе при нормальных условиях с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) *NTEGRA-SPECTRA* производства «НТ-МДТ» на базе Центра коллективного пользования «Молекулярная структура вещества» Севастопольского государ-

ственного университета. Высокая точность (по горизонтали  $\sim 0.2 \text{ nm}$ , а по вертикали  $\sim 0.04 \text{ nm}$ ) и чувствительность метода АСМ в широком интервале измерительных масштабов, а также возможность прецизионного управления силой  $F_{\text{ts}}$  воздействия зонда на исследуемый нанообъект на микронном и нано-уровнях делает этот метод предпочтительным в данном случае перед всеми остальными методами.

### 3. Результаты экспериментов

Согласно общим физическим представлениям, взаимодействие зонд-поверхность должно определяться не только молекулярными силами взаимодействия зонда с поверхностью, но и микромеханическими свойствами поверхности и приповерхностной области. Например, из теории нелинейных колебаний хорошо известно, что наличие связи между линейным (балка кантилевера) и нелинейным (кластер) колебательными контурами может приводить не только к изменению амплитуды колебаний, но и к изменению фазы  $\Delta\theta$ . Сложное конструктивное строение гидратированных кластеров, судя по всему, обуславливает наличие у них нелинейных микромеханических свойств, что позволяет рассматривать такие наночастицы в качестве нелинейных механических колебательных систем. На рис. 1 различия в нелинейности микромеханических свойств разных участков кластера (ядра и «шубы») схематично обозначены виде различных пружин с разным шагом и диаметром витков. В результате, на том участке поверхности гидратной оболочки — области  $G$ , под которой расположено ядро, взаимодействие зонд — поверхность будет отличаться от аналогичного взаимодействия вне этой области (рис. 1, области  $Q$ ). В этом случае, даже если фазовый состав поверхности шубы будет однородный, обусловленные ядром локальные неоднородности механических свойств приповерхностной области на участке  $G$  (рис. 1) будут приводить к изменению фазы  $\Delta\theta$  и возникновению фазового контраста  $\Delta\theta = \Delta\theta(x; y)$ , что мы и наблюдаем в экспериментах.

Увеличение или уменьшение силы прижатия кантилевера  $F_{\text{ts}}$  подтвердило наличие у кластеров неоднородных механических свойств и ярко выраженной внутренней структуры. Например, при  $F_{\text{ts}} < 36 \text{ nN}$  кластеры проявляют простую дискообразную форму. Увеличение силы прижатия  $F_{\text{ts}} \geq 36 \text{ nN}$  позволяет выявлять на поверхности кластера участки с неоднородными микромеханическими свойствами, что позволяет «пальпировать» их внутреннее строение и выявить под поверхностью наличие более жесткой центральной области — ядра. Тут стоит отметить, что необходимое для реализации тех или иных целей значение  $F_{\text{ts}}$  может варьироваться в зависимости от размеров кластера и режимов измерения (например, резонансной частоты  $f$ , амплитуды  $A_{\text{max}}$  и упругости балки кантилевера).

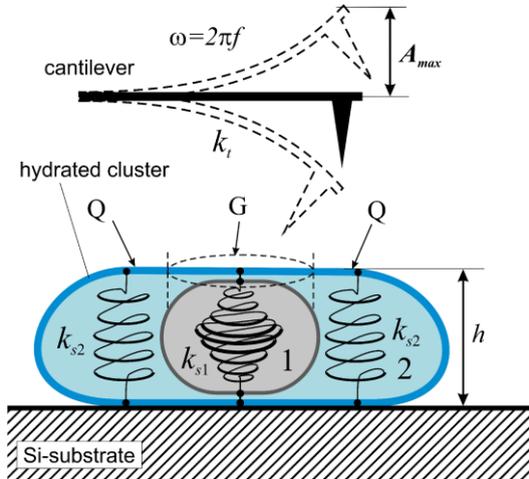


Рис. 1. Схема полуконтактного режима АСМ-сканирования кластера  $[C_{60}@\{H_2O\}_{20}]_k$ : 1 — плотное ядро кластера, 2 — рыхлая оболочка,  $k_t$  — коэффициент упругости балки кантилевера,  $k_{s1}$  — коэффициент упругости ядра,  $k_{s2}$  — коэффициент упругости рыхлой оболочки.

Fig. 1. Scheme of the semi-contact mode of AFM scanning of the  $[C_{60}@\{H_2O\}_{20}]_k$  cluster: 1 is the dense core of the cluster, 2 is the loose shell,  $k_t$  is the elasticity coefficient of the cantilever beam,  $k_{s1}$  is the elasticity coefficient of the core,  $k_{s2}$  is the elasticity coefficient of the loose shell

При более сильном воздействии  $F_{ts} \geq 42$  nN шуба легко «сдвигается» и оголяет более жесткое ядро. Данный эффект продемонстрирован на примере относительно небольшого кластера с поперечными размерами  $d \sim 70$  nm. На растровом АСМ-изображении видно, что выступающее из гидратной оболочки («шубы») ядро размером  $d_c$  окружено ее остатками (рис. 2a). Это хорошо продемонстрировано и на профиле поперечного сечения  $h=h(x;y)$  (рис. 2a, А-А). Растровое изображение фазового контраста указывает на различия в фазовом составе водной шубы и ядра, а профиль поперечного сечения  $\Delta\theta=\Delta\theta(y)$  позволяет точно определить границы их фаз (рис. 2b, В-В).

#### 4. Заключение

Таким образом, возникновение фазового контраста на однородной по составу поверхности при ее АСМ-сканировании в полуконтактном режиме может указывать на различие микромеханических свойств центральной и периферийной областей кластеров  $[C_{60}@\{H_2O\}_n]_k$ . Прямыми АСМ-измерениями подтверждены выводы работы [12] о наличии у кластеров,

окруженных рыхлой оболочкой, более твердого центрального ядра, и проведены оценки силы сцепления ядра с рыхлой оболочкой.

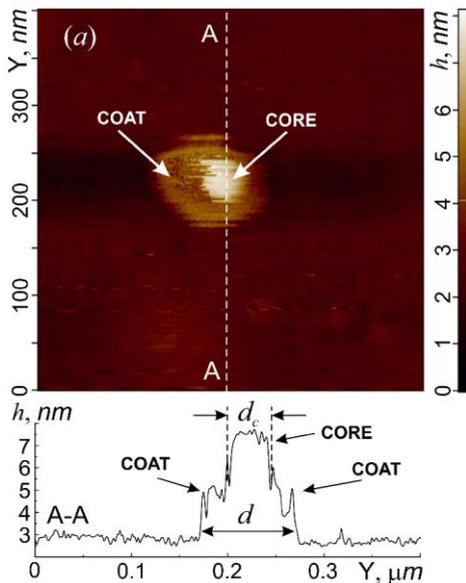


Рис. 2а. Растровое 300×300 точек АСМ изображение рельефа  $h = h(x;y)$  0.4×0.4  $\mu\text{m}$  участка поверхности образца ( $A_{\text{max}}=30 \text{ nm}$  и  $F_{\text{is}} = 4 \text{ nN}$ ) с профилем  $h = h(y)$  сечения А-А.

Fig. 2a. Raster 300×300 points AFM relief image  $h = h(x;y)$  0.4×0.4  $\mu\text{m}$  of sample surface area ( $A_{\text{max}} = 30 \text{ nm}$  and  $F_{\text{is}} = 4 \text{ nN}$ ) with profile  $h = h(y)$  of section A-A

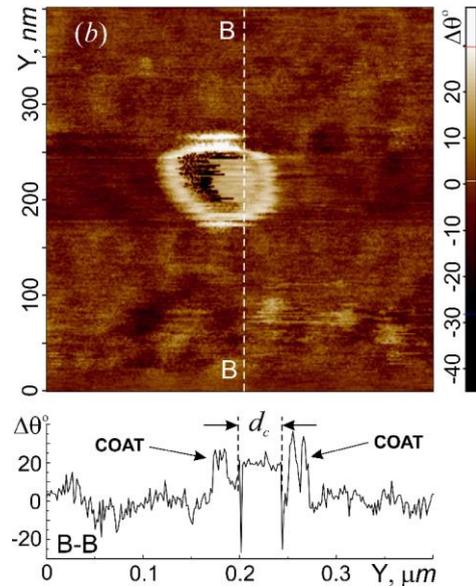


Рис. 2б. Растровое 300×300 точек АСМ изображение фазового контраста  $\Delta\theta = \Delta\theta(x;y)$  0.4×0.4  $\mu\text{m}$  участка поверхности с профилем  $\Delta\theta = \Delta\theta(y)$  сечения В-В.

Fig. 2b. Raster 300×300 points AFM image of the phase contrast  $\Delta\theta = \Delta\theta(x;y)$  0.4×0.4  $\mu\text{m}$  of a surface section with a profile  $\Delta\theta = \Delta\theta(y)$  of section B-B

## Благодарности

Автор выражает благодарность научному сотруднику НИЛ «Молекулярная и клеточная биофизика» Мосунуову Андрею Александровичу за помощь в приготовлении образцов.

## Список литературы

1. Kronholm D. F. et al. Blends of fullerene derivatives, and uses thereof in electronic devices. Patent №: US 8,945,807 B2, date of Patent: Feb. 3, 2015.
2. Bakhranov S. A.; Kokhkharov A. M.; Makhmanov U. K.; Aslonov B. A. Self-Organization of Fullerene C60/70 Molecules in Solutions and in the Volume of Drying Drop // Scientific-technical journal. 2020. Vol. 24, iss. 5. Article 6.
3. Harris P. J. F. Fullerene Polymers : A Brief Review // Journal of Carbon Research. 2020. T. 6, № 4. С. 71.
4. Evstigneev M. P. et al. Complexation of C60 fullerene with aromatic drugs // Chem-PhysChem. 2013. T. 14, № 3. С. 568—578.

5. Prylutska S. et al. Water-Soluble Pristine Fullerenes  $C_{60}$  Increase the Specific Conductivity and Capacity of Lipid Model Membrane and form the Channels in Cellular Plasma Membrane // *J. Biomed. Nanotechnol.* 2012. T. 8, № 3. C. 522—527.
6. Kumar A. Fullerenes for biomedical applications // *Journal of Environmental and Applied Bioresearch.* 2015. T. 3, № 4. C. 175—191.
7. Ritter U. et al. Structural Features of Highly Stable Reproducible  $C_{60}$  Fullerene Aqueous Colloid Solution Probed by Various Techniques // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2015. T. 23, № 6. C. 530—534.
8. Chaplin M. Water structure and behavior. London : South Bank University, 2003. Available: <http://www.lsbu.ac.uk/water/buckmin.html> (accessed June 2000).
9. Scharff P. et al. Structure of  $C_{60}$  fullerene in water: spectroscopic data // *Carbon.* 2004. T. 42, № 5-6. C. 1203—1206.
10. Andrievsky G. V. et al. Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene  $C_{60}$  by electron microscopy // *Chemical Physics Letters.* 1999. T. 300, № 3-4. C. 392—396.
11. Makhmanov U. K. et al. The formation of self-assembled structures of  $C_{60}$  in solution and in the volume of an evaporating drop of a colloidal solution // *Lithuanian Journal of Physics.* 2020. T. 60, № 3. C. 194—204.
12. Andrievsky G. V. et al. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of  $C_{60}$  fullerene with help of FTIR reflectance and UV–Vis spectroscopy // *Chemical Physics Letters.* 2002. T. 364, № 1-2. C. 8—17.
13. Peidys D. A., Santiago A. A. H., Evstigneev M. P. The interplay of enthalpic/entropic factors in nanoparticles' aggregation in solution : The case of fullerene  $C_{60}$  // *Journal of Molecular Liquids.* 2020. T. 318. C. 114043.
14. Ritter U. et al. Structural features of highly stable reproducible  $C_{60}$  fullerene aqueous colloid solution probed by various techniques // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2015. T. 23, № 6. C. 530—534.
15. Prylutsky Y. I. et al.  $C_{60}$  fullerene aggregation in aqueous solution // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2013. T. 15, № 23. C. 9351—9360.

### Информация об авторе

**Торхов Николай Анатольевич**, ведущий научный сотрудник НИЛ «Динамика полета и управление беспилотными авиационными комплексами» Института национальной технологической инициативы Севастопольского государственного университета, Севастополь, Российская Федерация. ORCID: 0000-0001-8902-6319.

# AFM Study of the Internal Structure of $[C_{60}@{H_2O}]_n$ Clusters of Hydrated $C_{60}@{H_2O}_n$ Fullerene Complexes

N. A. Torkhov

*Sevastopol State University*

33, Universitetskaya Str., Sevastopol, 99053, Russian Federation  
trkf@mail.ru, natorkhov@sevsu.ru

Received: May 23, 2023

Peer-reviewed: May 31, 2023

Accepted: May 31, 2023

**Abstract:** AFM methods were used to confirm the presence of a harder central core surrounded by a loose shell in  $[C_{60}@{H_2O}]_n$  clusters and to estimate the adhesion force between the core and the loose shell.

**Keywords:** aqueous colloidal solutions of  $C_{60}$  fullerene,  $[C_{60}@{H_2O}]_n$  cluster structure, AFM methods, micromechanical properties.

**For citation (IEEE):** N. A. Torkhov, "AFM Study of the Internal Structure of  $[C_{60}@{H_2O}]_n$  Clusters of Hydrated  $C_{60}@{H_2O}_n$  Fullerene Complexes," *Infocommunications and Radio Technologies*, vol. 6, no. 3, pp. 285–293, 2023, doi: 10.29039/2587-9936.2023.06.3.22. (In Russ.).

## References

- [1] D. F. Kronholm et al., Blends of fullerene derivatives, and uses thereof in electronic devices. Patent №: US 8,945,807 B2, date of Patent : Feb. 3, 2015.
- [2] S. A. Bakhramov, A. M. Kokhkharov, U. K. Makhmanov, and B. A. Aslonov, "Self-Organization of Fullerene C60/70 Molecules in Solutions and in the Volume of Drying Drop," *Scientific-technical journal*, vol. 24, iss. 5, Article 6, 2020.
- [3] P. J. F. Harris, "Fullerene Polymers : A Brief Review," *Journal of Carbon Research*, vol. 6, no. 4, p. 71, Nov. 2020, doi: 10.3390/c6040071.
- [4] M. P. Evstigneev, A. S. Buchelnikov, D. P. Voronin, Y. V. Rubin, L. F. Belous, Y. I. Prylutskiy, U. Ritter, "Complexation of C60 fullerene with aromatic drugs," *ChemPhysChem*, vol 14, no. 3, pp. 568–578, 2013.
- [5] S. Prylutska et al., "Water-Soluble Pristine Fullerenes C60 Increase the Specific Conductivity and Capacity of Lipid Model Membrane and form the Channels in Cellular Plasma Membrane," *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 3, pp. 522–527, Jun. 2012, doi: 10.1166/jbn.2012.1404.
- [6] A. Kumar, "Fullerenes for biomedical applications," *Journal of Environmental and Applied Bioresearch*, vol. 3, no. 4, pp. 175–191.
- [7] U. Ritter et al., "Structural Features of Highly Stable Reproducible C60Fullerene Aqueous Colloid Solution Probed by Various Techniques," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 23, no. 6, pp. 530–534, Jun. 2015, doi: 10.1080/1536383x.2013.870900.
- [8] M. Chaplin, *Water structure and behavior*, London : South Bank University, June 2000.

- [9] P. Scharff et al., “Structure of C60 fullerene in water: spectroscopic data,” *Carbon*, vol. 42, no. 5–6, pp. 1203–1206, Jan. 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.053>.
- [10] G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, E. L. Karyakina, and N. O. Mchedlov-Petrosyan, “Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene C60 by electron microscopy,” *Chemical Physics Letters*, vol. 300, iss. 3–4, pp. 392–396, 1999, doi: [10.1016/S0009-2614\(98\)01393-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01393-1).
- [11] U. K. Makhmanov, Abdulmutallib Kokhkharov, S. A. Bakhramov, and Donats Ertz, “The formation of self-assembled structures of C60 in solution and in the volume of an evaporating drop of a colloidal solution,” *Lithuanian Journal of Physics*, vol. 60, no. 3, pp. 194–204, Aug. 2020, doi: [10.3952/physics.v60i3.4306](https://doi.org/10.3952/physics.v60i3.4306).
- [12] G. V. Andrievsky et al., “Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C60 fullerene with help of FTIR reflectance and UV–Vis spectroscopy,” *Chemical Physics Letters*, vol. 364, no. 1–2, pp. 8–17, 2002.
- [13] D. A. Peidys, A. A. Hernandez, and M. P. Evstigneev, “The interplay of enthalpic/entropic factors in nanoparticles’ aggregation in solution: The case of fullerene C60,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 318, pp. 114043–114043, Nov. 2020, doi: [10.1016/j.molliq.2020.114043](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114043).
- [14] U. Ritter et al., “Structural Features of Highly Stable Reproducible C60 Fullerene Aqueous Colloid Solution Probed by Various Techniques,” *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 23, no. 6, pp. 530–534, Jun. 2015, doi: [10.1080/1536383x.2013.870900](https://doi.org/10.1080/1536383x.2013.870900).
- [15] Y. I. Prylutskyy et al., “C60 fullerene aggregation in aqueous solution,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 23, pp. 9351–9360, May 2013, doi: [10.1039/C3CP50187F](https://doi.org/10.1039/C3CP50187F).

### Information about the author

**Nikolay A. Torkhov**, Leading Researcher at the Research Laboratory “Flight Dynamics and Control of Unmanned Aerial Systems” of the Institute of the National Technology Initiative, Sevastopol State University, Sevastopol, Russian Federation. ORCID: 0000-0001-8902-6319.