

УДК 539.2:669.24

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. В. В. Титаренко^а, *, Э. Ф. Штапенко^а, Е. О. Воронков^а,
В. А. Заблудовский^а, В. Колоджейчик^б, **, К. С. Капуста^б, В. Н. Кузнецов^а

^аДнепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта
им. академика В. Лазаряна, Днепро, 49010 Украина

^бДжесонский государственный университет, Джесон, Миссисипи, 39272 США

*e-mail: tytarenko.valentina@gmail.com

**e-mail: dziencial@icnanotox.org

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 17.01.2021 г.

Принята к публикации 22.01.2021 г.

Предложены квантово-механические модели формирования металлоуглеродных комплексов ионов Co, Ni, Cu, Zn с молекулами фуллерена C₆₀ и одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) C₄₈. Результаты расчетов показали, что в водных растворах электролитов возможна адсорбция ионов Co, Ni, Cu, Zn на поверхности фуллерена C₆₀ и ОУНТ C₄₈ с образованием стабильных комплексов углеродный наноматериал–металл (УНМ–М), причем минимальная энергия комплекса C₆₀–М для ионов кобальта и меди соответствуют положению над центром ячейки C₆, для иона никеля – над одинарной связью C–C в ячейке C₆, а для иона цинка – над атомом углерода C. Оптимизированные состояния комплексов C₄₈–М соответствуют положению ионов металлов над центром ячейки C₆.

Ключевые слова: металлоуглеродный комплекс, фуллерен, одностенная углеродная нанотрубка, квантово-механические модели, энергия связи.

DOI: 10.31857/S1028096021080173

ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении широкое применение получили углеродные наноматериалы, особенно в роле наполнителя композиционных материалов [1, 2]. В первую очередь это связано с уникальными свойствами полученных материалов, поскольку добавление углеродного наноматериала (УНМ) в металлическую матрицу приводит к увеличению ее твердости, износостойкости, повышению коррозионной стойкости [3–8]. Однако, учитывая высокую себестоимость УНМ, большой интерес вызывает поверхностное упрочнение, при котором на поверхность деталей наносится металлическая композиционная пленка с углеродными наночастицами в качестве наполнителя. Среди множества существующих способов получения металлических композиционных пленок наиболее широкое распространение получил метод конденсации вещества на подложке из пара или растворов, который дает возможность управлять образованием и ростом металлической пленки в широких пределах. С целью интенсификации и стабилизации процессов соосаждения металлов и УНМ этот процесс может

протекать при наложении импульсного тока, ультразвука, магнитного поля и внешнего лазерного излучения.

Уникальные физико-химические свойства электроосаждаемых металлических пленок в значительной степени зависят от концентрации частиц УНМ в металлической матрице. Поэтому особое внимание в последнее время вызывает контроль и управление содержанием частиц УНМ в композиционных металлических пленках. Решение подобной задачи невозможно без изучения механизма формирования структуры углеродсодержащих композиционных металлических пленок. Однако процесс совместного соосаждения на подложке ионов металла и частиц УНМ остается до конца не изученным. Прежде всего, не выяснен механизм транспортировки частиц УНМ из объема раствора на подложку. В ряде работ отмечено, что перемещение частиц УНМ происходит исключительно конвекционным потоком, который создают ионы металла в растворе электролита [9, 10], либо высказывается предположение о том, что частицы УНМ, приобретая заряд в растворе электролита, движутся к катоду под дей-

ствием электрического поля, созданного разностью потенциалов между анодом и катодом [11, 12]. Механизм образования металлоуглеродных комплексов может быть весьма разнообразным и приобретать заряд частицы УНМ могут различными способами.

В работах [13, 14] была теоретически рассмотрена возможность адсорбции атомов металлов на частицах УНМ. Методом теории функционала плотности (ТФП) рассчитаны энергии связи нейтральных атомов переходных металлов с частицами УНМ — фуллереном C_{60} и ОУНТ C_{48} . Показано, что значения энергий связи атомов, адсорбированных на поверхностях C_{60} и C_{48} изменяются в диапазоне 0.05–2 эВ (в зависимости от металла). Однако данные расчеты проведены для адсорбции нейтральных атомов в вакууме, а не положительно заряженных ионов металла в растворе электролита, и не могут быть использованы для моделирования механизмов приобретения заряда частицами УНМ и образования металлоуглеродных комплексов.

Для установления механизма совместного осаждения частиц УНМ и ионов металла предложены модели образования металлоуглеродных комплексов и проведены расчеты энергий связи ионов Co, Ni, Cu, Zn с фуллереном C_{60} и ОУНТ C_{48} .

МЕТОДЫ И МОДЕЛИ

Для расчета энергии связи ионов металлов с частицами УНМ необходимо учитывать следующие модельные приближения.

Во-первых, адсорбция происходит в растворах электролитов, в частности, в водных растворах.

Во-вторых, обеспечивая выполнение закона сохранения заряда, в расчетах необходимо учитывать, что адсорбироваться на поверхности частиц УНМ должны ионы металлов, и (как следствие) полученный комплекс УНМ–М должен иметь заряд исходного иона металла.

В-третьих, присоединение комплекса ионов металла к частице УНМ происходит поочередно, т.е. каждый последующий ион металла адсорбируется на частице УНМ, уже имеющей заряд, полученный при предыдущей адсорбции.

Расчеты энергии связи ионов металлов с частицами УНМ проводились в рамках теории функционала плотности (ТФП), которая за последнее время прочно заняла место одного из самых популярных методов расчета электронной структуры атомов, молекул, кластеров, твердых тел и т.п. [15, 16]. Растущая популярность ТФП обусловлена, прежде всего, сочетанием достаточно высокой точности получаемых результатов, конкурирующей в ряде случаев с точностью *ab initio* методов учета электронной корреляции, и с весьма умеренными требованиями к вычислитель-

ным ресурсам, позволяющими проводить расчеты систем, состоящих из сотен атомов и представляющих интерес для современной нанотехнологии. Кроме того, метод ТФП используется для исследования адсорбционных характеристик переходных металлов [17, 18], кинетика электрокристаллизации которых исследуется в данной работе.

Многочисленные исследования характеристик молекул и кластеров методом ТФП показали хорошие результаты при правильном выборе обменно-корреляционного функционала. Как отмечено в [19, 20], наиболее подходящим для расчетов структурных и термодинамических характеристик комплексов металлов является трехпараметрический гибридный функционал B3LYP. В работе [21] методом ТФП были изучены структура и энергетика образования макроциклических комплексов. Показано, что метод ТФП с использованием гибридного функционала B3LYP дает точную информацию о структурных, энергетических и кинетических характеристиках. Известно также, что теория функционала плотности с использованием гибридных обменно-корреляционных функционалов позволяет успешно рассчитывать структурные и электронные характеристики комплексов переходных и тяжелых металлов с приемлемыми затратами машинного времени [22]. Показано, что при использовании функционала B3LYP для расчета характеристик структуры переходных металлов, точность обеспечивается на уровне *ab initio* методов. При оптимизации геометрии комплексов в водном растворе нами были учтены также и дисперсионные поправки [23, 24]. Влияние водной среды учитывалось методом самосогласованного реакционного поля в рамках модели поляризованного континуума Томаса и др. [25].

Выбор используемого для расчетов базисного набора атомных орбиталей основывался на том, что расчет энергетических и термодинамических величин производился для тех металлов, для которых наибольшую роль играет взаимодействие валентных электронов. Для описания таких взаимодействий используются валентно-расщепленные наборы базисных орбиталей, в частности базис 6-31g или расширенный 6-31-g(d), содержащий атомные орбитали *d*-типа для учета поляризации электронной плотности металлов.

Для проведения расчетов энергий молекул, их структур и частот колебаний в конденсированном состоянии, был использован пакет программ GAUSSIAN 09 [26]. Температура при расчетах выбиралась 295 К, давление 10^5 Па.

Таблица 1. Результаты оптимизации расстояния от ионов Co, Ni, Cu, Zn до поверхности фуллерена C₆₀ и ОУНТ C₄₈

		$d, \text{\AA}$			
		Co	Ni	Cu	Zn
Фуллерен C ₆₀	Вода	1.991	1.349	1.865	2.123
	Вакуум			1.910 [14]	
ОУНТ C ₄₈	Вода	1.631	1.427	1.564	2.062
	Вакуум	2.028 [13]	2.020 [13]	2.238 [13]	

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ

Для расчета энергии связи ионов металлов с частицами УНМ использовался метод функционала плотности, в котором энергия определяется выражением:

$$W = U + T_S \{ \phi_i(r) \}_{i=1}^{N_{\text{заполн}}} + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1)$$

где U — потенциальная энергия взаимодействия ядер, T_S — электронная кинетическая энергия, V_{ne} — энергия притяжения электронов к ядрам, J — классический вклад в энергию межэлектронного отталкивания, E_{xc} — обменно-корреляционный функционал, включающий статическую электронную корреляцию.

Энергию связи (ΔW) адсорбированного иона металла с частицей УНМ определяли как разность между полной энергией комплекса УНМ с адсорбированным ионом металла (W_{C+M}) и суммой энергий его составных частей (W_C, W_M):

$$\Delta W = |W_{C+M} - (W_C + W_M)|, \quad (2)$$

где W_C — энергия частицы УНМ, W_M — энергия иона металла.

В случае поочередной адсорбции ионов металла на поверхность УНМ энергия связи рассчитывалась как разность между полной энергией, которой обладает комплекс УНМ, соответственно, с одним (W_{C+M}), двумя (W_{C+2M}) и тремя (W_{C+3M}) адсорбированными ионами металла и энергией составных частей: энергией частицы УНМ (W_C) и энергией одного иона металла (W_M)

$$\Delta W_1 = |W_{C+M} - (W_C + W_M)|, \quad (3)$$

энергией частицы УНМ с одним адсорбированным ионом металла (W_{C+M}) и энергией одного иона металла (W_M)

$$\Delta W_2 = |W_{C+2M} - (W_{C+M} + W_M)|, \quad (4)$$

энергией частицы УНМ с двумя адсорбированными ионами металла (W_{C+2M}) и энергией одного иона металла (W_M)

$$\Delta W_3 = |W_{C+3M} - (W_{C+2M} + W_M)|. \quad (5)$$

Геометрия заряженного комплекса УНМ—адсорбированный ион металла была оптимизирована. Равновесная геометрия комплексов C₆₀—М и C₄₈—М представлены на рис. 1. Для снижения влияния граничных эффектов оборванные связи ОУНТ C₄₈ были замкнуты атомами водорода Н (рис. 1б).

В табл. 1 приведены полученные нами результаты оптимизации расстояния от адсорбированных ионов металла до поверхности частицы УНМ (d) для водной среды и результаты расчетов работ [13, 14] для вакуума. В наших расчетах величина d определяет длину перпендикуляра, опущенного из иона на плоскость структурного кольца C₆ или C₅, в случае адсорбции иона на поверхности фуллерена C₆₀, или длину перпендикуляра, опущенного из иона на плоскость нижних четырех атомов углерода в ячейке C₆, в случае адсорбции иона на поверхности ОУНТ C₄₈.

Показано, что комплексы C₆₀—М с минимальной энергией в случае ионов меди и кобальта соответствуют структуре, в которой ион находится над центром ячейки C₆. Положение иона никеля над серединой связи C—C оказалось минимальным для комплекса C₆₀—Ni, в то время как для комплекса C₆₀—Zn наиболее стабильной является структура, в которой ион находится над атомом углерода C. Аналогично, оптимизированные состояния комплексов C₄₈—М соответствуют положению ионов металлов над центром ячейки C₆. Тенденция увеличения оптимизированного расстояния в ряду Ni < Cu < Co < Zn наблюдалась как для C₆₀, так и для C₄₈.

Поскольку теоретически является возможной адсорбция более одного иона металла на поверхности частицы УНМ, нами были учтены модели, в которых одна наночастица связывает до трех ионов металла. Учитывая то, что с добавлением каждого нового иона металла заряд системы должен увеличиваться на $2e$ (e — элементарный электрический заряд), были предложены и оптимизированы модели комплексов с одним, двумя или тремя связанными ионами металлов, которые имеют соответственно заряды $+2e$, $+4e$ и $+6e$.

В табл. 2 приведены результаты оптимизации расстояния между адсорбированным ионом ни-

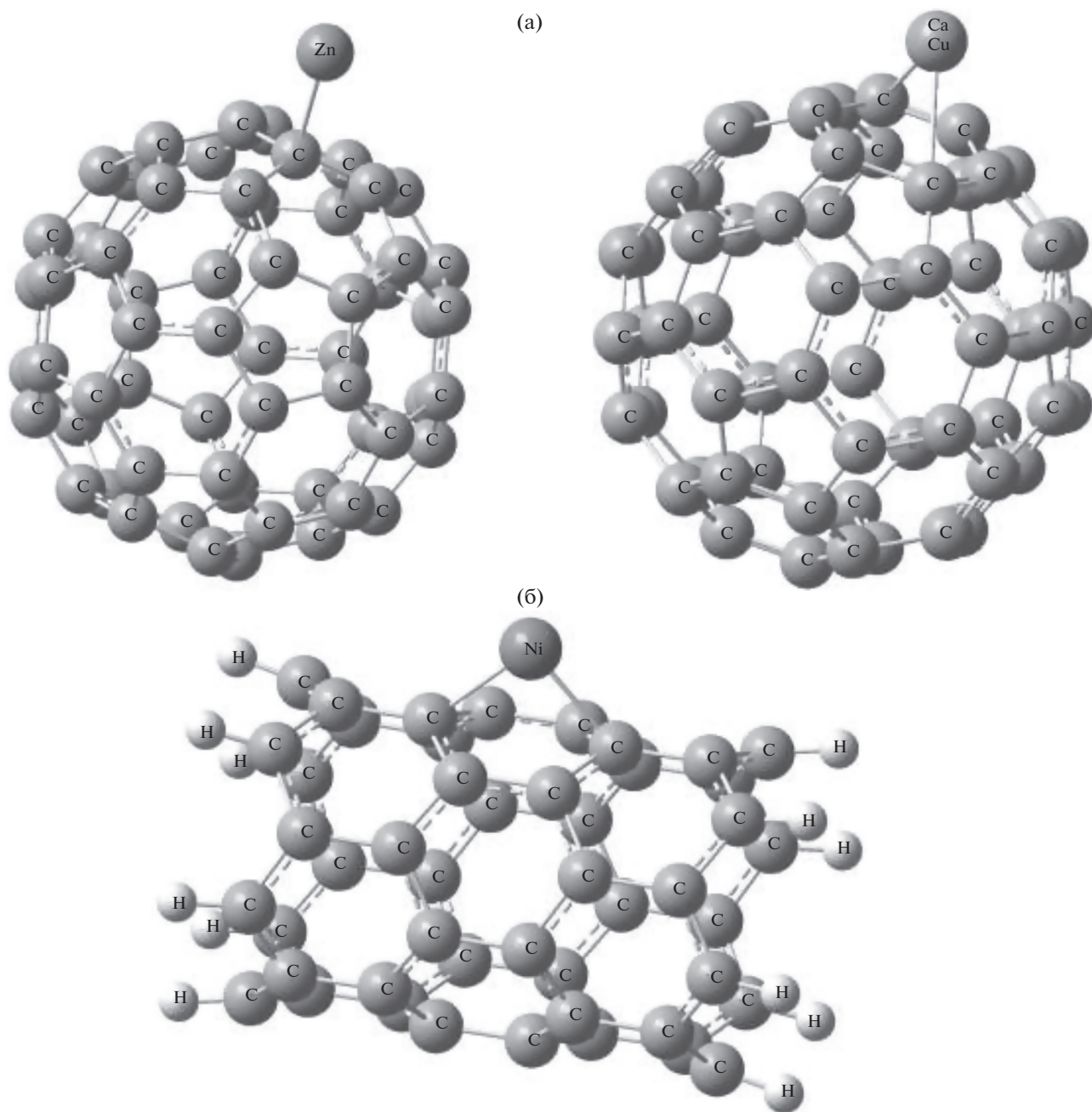


Рис. 1. Расположение адсорбированного иона металла на поверхности фуллерена C_{60} (а) и ОУНТ C_{48} (б).

кея и поверхностью фуллерена C_{60} для разных зарядов комплекса, рассчитанные при взаимодействии в вакууме и воде. Как показали расчеты (табл. 2), с увеличением заряда расстояние между адсорбированным ионом металла и поверхностью частицы УНМ увеличивается.

В табл. 3 приведены результаты расчета энергии связи (ΔW) адсорбированного иона металла с частицей УНМ. Из табл. 3 видно, что все рассматриваемые ионы металлов прочно связываются с

частицами C_{48} , в отличие от соединений с C_{60} , так как их энергия связи значительно превышает энергию теплового движения 0.025 эВ.

При последовательном присоединении нескольких ионов металла к одной частице УНМ энергия их связи уменьшается, как видно из приведенных в табл. 4 результатов расчетов для фуллерена C_{60} и иона никеля. Оптимизация геометрии комплексов C_{60} с несколькими ионами никеля привела к следующим результатам: четыре иона

Таблица 2. Расстояние между адсорбированным ионом никеля и поверхностью фуллерена C₆₀ для разных зарядов комплекса

q		+2e	+4e	+6e
$d, \text{\AA}$	Вакуум	1.869	1.881	1.999
	Вода	0.987	1.392	1.410

Таблица 3. Энергия связи ионов Co, Ni, Cu, Zn с частицами УНМ

	$\Delta W, \text{эВ}$			
	Co	Ni	Cu	Zn
Фуллерена C ₆₀	1.406	1.907	2.933	0.026
ОУНТ C ₄₈	2.005	2.234	3.158	0.533

Таблица 4. Энергия связи комплекса C₆₀–Ni в зависимости от количества адсорбированных ионов никеля

	Количество адсорбированных ионов		
	1	2	3
$\Delta W, \text{эВ}$	1.907	1.582	0.240

располагаются в виде квадрата с фуллереном в центре, три иона принимают форму прямоугольного равнобедренного треугольника, два иона расположены по диаметру фуллерена. Во всех случаях ионы располагаются над одинарной связью C–C. Взаимодействие частиц УНМ с двумя и более ионами металлов не приводит к образованию стабильных комплексов (табл. 4), и все дальнейшие расчеты проводились для заряда +2e, что соответствует валентности одного иона металла.

Сравнения полученных значений энергии связи комплекса УНМ–М с энергией теплового движения показывают, что в водных растворах электролитов возможна адсорбция ионов Co, Ni, Cu, Zn на поверхности фуллерена C₆₀ и ОУНТ C₄₈ с образованием стабильных комплексов УНМ–М. Следовательно, перенос частиц УНМ из объема водного раствора электролита к поверхности катода возможен в следствии приобретения комплексом УНМ–М положительного заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в работе механизм адсорбции ионов металлов на поверхности частиц УНМ с дальнейшим продвижением заряженного комплекса в направлении катода был проверен вычислительным методом. Сравнение результатов расчета энергий связи комплексов УНМ–М с энергиями теплового движения показало, что в водных растворах электролитов возможна ад-

сорбция ионов Co, Ni, Cu, Zn на поверхности фуллеренов C₆₀ и ОУНТ C₄₈ с образованием стабильных комплексов УНМ–М. Для комплексов C₆₀–М и C₄₈–М энергии связи увеличиваются в последовательности Zn < Co < Ni < Cu. Показано, что комплексы, адсорбированные более чем одним ионом металла, не являются стабильными.

Таким образом, перенос частиц УНМ из объема раствора к катоду может протекать через стадию адсорбции на их поверхности катионов осаждаемого металла. Получив заряд, металлоуглеродный комплекс переносится к катоду и там заражается разряжающимися ионами металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gheorghies C., Rusu D.E., Bund A., Condurache-Bota S., Georgescu L.P. // Appl. Nanosci. 2014. № 4. P. 1021. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0285-y>
2. Burkat G.K., Fujimura T., Dolmatov V.Yu., Orlova E.A., Veretennikova M.V. // Diamond & Related Materials. 2005. № 14. P. 1761. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.08.004>
3. Isakov V.P., Lyamkin A.I., Nikitin D.N., Shalimova A.S., Solntsev A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. № 46. P. 578. <https://doi.org/10.1134/S2070205110050138>
4. Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue, Huiwen Liu, Tao Xu // Materials Science and Engineering, A. 2005. V. 390. P. 313. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.033>
5. Заблудовский В.О., Дудкина В.В., Штапенко Е.П. // Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету імені академіка В. Лазаряна. 2013. Т. 47. № 5. С. 70. <https://doi.org/10.15802/stp2013/17968>
6. Дудкина В.В., Заблудовский В.А., Штапенко Э.Ф. // Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37. № 5. С. 713. <https://doi.org/10.15407/mfint.37.05.0713>
7. Титаренко В.В., Заблудовский В.А. // Металлофизика и новейшие технологии. 2016. Т. 38. № 4. С. 519. <https://doi.org/10.15407/mfint.38.04.0519>
8. Tytarenko V.V., Zabudovsky V.A., Shtapenko E.Ph., Tytarenko I.V. // Galvanotechnik. 2019. № 4. P. 648.
9. Chiganova G.A., Mordvinova L.E. // Inorganic Materials. 2011. V. 47. № 7. P. 717. <https://doi.org/10.1134/S0020168511070089>
10. Hiroshi Matsubara, Yoshihiro Abe, Yoshiyuki Chiba, Hiroshi Nishiyama, Nobuo Saito, Kazunori Hodouchi, Yasunobu Inoue // Electrochimica Acta. 2007. V. 52. P. 3047. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.043>
11. Sam Zhang, Deen Sun, Yongqing Fu, Hejun Du // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 167. P. 113. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00903-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00903-9)
12. Hou J.G., Xiang Li, Haiqian Wang, BingWang // J. Physics and Chemistry of Solids. 2000. V. 61. P. 995. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00349-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00349-2)
13. Hubert Valencia, Adrià Gil, Gilles Frapper // J. Physical Chemistry C. 2010. V. 114. P. 14141.

14. J. Andreas Larsson, Simon D. Elliott, James C. Greer, Jascha Repp, Gerhard Meyer, Rolf Allenspach // *Physical Review B* 77. 2008. P. 115434-1.
<https://doi.org/10.1103/Phys>
15. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А., Воронков Е.О. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2010. № 12. С. 95.
16. Koch W., Holthausen M.C. *Chemists Guide to Density Functional Theory*, 2nd Edition. N.Y.: Wiley – VCH, 2001. 293 p.
17. Lopez N., Almora-Barrios N., Carchini G. // *Catalysis Science & Technology*. 2012. № 2. P. 2405.
<https://doi.org/10.1039/C2CY20384G>
18. Allison T.C., J Tong Y.Y. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. V. 13. P. 12858.
<https://doi.org/10.1039/C1CP20376B>
19. Schreckenbach G., Hay P.J., Martin R.L. // *Inorganic Chemistry*. 1998. V. 37. P. 4442.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990115\)20:1<70::AID-JCC9>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<70::AID-JCC9>3.0.CO;2-F)
20. Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. // *Chemical Physics Letters*. 1989. V. 157. P. 200.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87234-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87234-3)
21. Keire David A., Hee Jans Yun, Lin Li at al. // *Inorganic Chemistry*. 2001. V. 40, JNM7. P. 4310.
<https://doi.org/10.1021/ic0010297>
22. Andzelm J., Labanowski J. *Density Functional Methods in Chemistry*. Heidelberg: Springer Verlag, 1991. 443 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3136-3>
23. Grimme S. Grimme, Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Physical Chemistry*. 2010. M. 132. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
24. Grimme S. Grimme, Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Computational Chemistry*. 2011. V. 32. P. 1456.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
25. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 2999.
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
26. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr., J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Caimni R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

Quantum Mechanical Modeling of the Interaction of Carbon Nanostructures with Metal Ions

V. V. Tytarenko^{1, *}, E. Ph. Shtapenko¹, E. O. Voronkov¹, V. A. Zabłudovsky¹, W. Kolodziejczyk^{2, **}, K. S. Kapusta², V. N. Kuznetsov¹

¹Dnipro National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, Dnipro, 49010 Ukraine

²Jackson State University, Jackson, MS, 39272 USA

*e-mail: tytarenko.valentina@gmail.com

**e-mail: dzieczal@icnanotox.org

In order to investigate a deposition mechanism, authors have proposed a set of quantum chemical models for formation of fullerene C₆₀ and single-wall carbon nanotubes (SWNTs) C₄₈ metal complexes with Co, Ni, Cu, and Zn. Obtained results proving that adsorption of Co, Ni, Cu, Zn ions on a surface of fullerene C₆₀ and SWNT C₄₈ from the aqueous solution of electrolytes is possible with formation of stable metal-doped carbon nanoparticle complexes. Minimum energy complexes of C₆₀–Co and C₆₀–Cu have corresponded to the structure where ion is located above the center of C₆ cell. Meanwhile, C₆₀–Ni complex reach a minimum energy when ion is above the middle of a C–C bond, and for C₆₀–Zn complex the most stable conformation is the one when ion is upon the carbon atom. All the optimized structure for metal complexes with C₄₈ has shown ions been located above the C₆ cell's center.

Keywords: metal-doped carbon nanoparticle complexes, fullerene, single-wall carbon nanotube, quantum mechanical models, binding energy.