

УДК: 53.01,53.06

К ВОПРОСУ ОБ ОПТИМАЛЬНОМ ПОЛОЖЕНИИ АТОМОВ БОРА В ЭКЗОЭДРАЛЬНОМ И ЭНДОЭДРАЛЬНОМ ФУЛЛЕРЕНЕ C_{60}

© 2024 г. А. В. Бибиков^{a, *}, А. В. Николаев^a, П. В. Борисюк^b, Е. В. Ткаля^c^aНаучно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия^cФизический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

*E-mail: PVBorisjuk@mephi.ru

Поступила в редакцию 10.08.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Наша недавняя работа о множественном расположении атомов бора в экзоэдральном и эндоэдральном фуллене C_{60} [1], выполненная в рамках метода Хартри–Фока с вторым порядком теории возмущений Моллера–Плессета MP2 (HF-MP2), вызвала комментарий со стороны [2], которые привели результаты своих расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционных функционалов различной сложности. В трех из пяти случаев, рассмотренных в нашей работе, расчеты DFT дают такие же основные состояния, как и в нашей работе, тогда как в двух других случаях оптимальные конфигурации оказались другими. Однако, в зависимости от выбора обменно-корреляционного функционала, оптимизация геометрии в рамках DFT также приводит к различным основным состояниям. Разница энергий между ближайшими конформациями в этих молекулярных комплексах довольно маленькая, и различные методы могут давать разные структуры в качестве основного состояния. В данной работе мы приводим аргументы в пользу того, что выполненные DFT расчеты не являются эталонными, и их результаты следует сравнивать с нашими (HF-MP2), а не противопоставлять. Мы также приводим данные по дополнительной HF-оптимизации геометрии с базисным набором 6-31G*, которые подтверждают основные состояния, полученные ранее на уровне HF/6-31G.

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, химическая связь, фуллерены, наноматериалы, бор-нейтронозахватная терапия

DOI: 10.56304/S2079562923030077

1. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] мы предложили использовать одиночный атом бора или двухатомную молекулу B_2 внутри фуллеренового каркаса C_{60} для бор-нейтронозахватной терапии. Кроме того, фуллерен C_{60} с одним или несколькими атомами бора внутри можно применить для разработки новых радиофармпрепаратов. Соответственно, мы выполнили серию *ab initio* расчетов этих молекулярных комплексов в рамках метода Хартри–Фока (ХФ) с теорией возмущений Моллера–Плессета второго порядка, HF-MP2, используя базисный набор 6-31G. Мы также рассмотрели оптимальные конфигурации с одним или двумя атомами бора, расположенными вне фуллерена C_{60} . Нашей основной целью в [1] было получение энергии связи различных конфигураций атомов бора внутри и вне фуллерена C_{60} и расчет соответствующих сдвигов энергии E_{1s} орбитали 1s бора, которые затем мож-

но использовать в экспериментах ударной фотонной или электронной спектроскопии для идентификации найденных конфигураций.

В работе [2], Ксю и Хоу утверждают, что мы используем метод, который не является “достаточно надежным”, и выдвигают свои расчеты на основе теории функционала плотности (DFT). В настоящей статье мы детально сопоставляем результаты, полученные в работах [1, 2]. В частности, оказалось, что для некоторых конфигураций этих молекулярных комплексов разные методы (то есть, HF-MP2 и DFT) дают разные варианты основного состояния. Мы далее подробно анализируем найденные равновесные геометрии, и исследуем роль более полного базисного набора 6-31G*. Для этого с помощью пакета GAMESS [3] были проведены дополнительные ХФ расчеты для $B_2@C_{60}$ и $B@C_{60}B$ в различных равновесных геометриях, полученных в [1] (HF-MP2) и в [2] (DFT), табл. 1 и 2.

Таблица 1. Сравнение HF-энергий основного состояния $B_2@C_{60}$ для двух различных равновесных геометрий, найденных в работе [1] (E_1 , в а.е. с $S = 2$) и [2] (E_2 , в а.е. при $S = 0$), $\Delta E = E_1(S = 2) - E_2(S = 0)$, в эВ

метод / базис	$E_1(S = 2)$, а.е.	$E_2(S = 0)$, а.е.	ΔE , эВ
HF/6-31G	−2320.06230	−2319.95969	−2.792
HF/6-31G*	−2320.92059	−2320.87520	−1.235
RIMP2/6-31G	−2325.51493	−2325.49605	−0.514

Таблица 2. Сравнение HF-энергий основного состояния $B@C_{60}B$ для двух различных равновесных геометрий, найденных в работе [1] (E_1 , в а.е.) и [2] (E_2 , в а.е.), $\Delta E = E_1 - E_2$, в эВ. Спиновое квантовое число $S = 0$

метод / базис	E_1 , а.е.	E_2 , а.е.	ΔE , эВ
HF/6-31G	−2320.01492	−2319.97483	−1.091
HF/6-31G*	−2320.88715	−2320.86574	−0.583
RIMP2/6-31G	−2325.49143	−2325.51117	+0.537

II. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего отметим, что хотя подход DFT является мощным инструментом современной квантовой химии и может давать очень хорошие результаты, идеальное сравнение с экспериментальными данными и другими методами *ab initio* не гарантируется априори. Теоретический основание для DFT в виде метода Кона–Шэма (КШ) хорошо известно, и “метод в принципе способен давать точные результаты, но поскольку уравнения метода Кона–Шэма содержат неизвестный функционал, который должен быть аппроксимирован, то использование DFT дает приблизительные результаты” (стр. 555 в [4]). “В молекулярных расчетах методом DFT используются различные приближенные функционалы $E_{xc}[\rho]$. Чтобы оценить точность выбранного приближенного варианта $E_{xc}[\rho]$, с его помощью проводят DFT расчеты и сравнивают рассчитанные молекулярные свойства с экспериментальными. Отсутствие систематической процедуры улучшения $E_{xc}[\rho]$ и, следовательно, улучшения рассчитанных молекулярных свойств, является основным недостатком метода DFT” (стр. 559 в [4]).

ХФ с поправкой MP2, который мы использовали в нашем исследовании, является методом, основанном на первых принципах (*ab initio*), учитывающим эффекты динамической корреляции. Он не идеален, но в отличие от DFT не требует тщательной проверки. Поскольку оптимизация геометрии низкосимметричного молекулярного комплекса C_{60} с атомами бора в рамках HF-MP2 подхода требует очень больших вычислительных ресурсов и на практике неосуществима, для получения равновесной геометрии мы использовали простой метод Хартри–Фока, и уже в полученных оптимальных конфигурациях вычисляли полную энергию, используя HF-MP2. Хотя в некоторых случаях HF-MP2 имеет тенденцию переоценивать эффекты корреляции, он по-прежнему остается одним из

основных инструментов, используемых в современной квантовой химии. К примеру, в недавних работах [5, 6] он используется в эталонных расчетах молекулы димера бензола для сравнения с методом связанных кластеров высокого уровня.

В работе [2] для двух конфигураций с двумя атомами бора авторы нашли геометрию основного состояния, отличную от нашей [1]. Позже мы подробно обсудим эту ситуацию. Во-первых, мы хотели бы обратить внимание на то, что авторы работы. [2] вместо сравнения их результатов с нашими заявляют, что наши результаты “могут быть неверными”. Между тем, как видно из табл. 1 работы [2], ситуация неоднозначна даже в рамках метода DFT, где различные варианты выбранного обменно-корреляционного функционала DFT для C_{60} с одним атомом бора приводят к разным геометриям основного состояния. В то время как некоторые так называемые точечные расчеты полной энергии в [2] были выполнены с базисными наборами 3- ζ и 4- ζ , высший уровень оптимизации геометрии реализован с гораздо более бедным базисным набором 6-31G* (2- ζ): $\omega B97XD/6-31G^*$ (далее обозначен как DFT-I) и $BPW91/6-31G^*$ (обозначается как DFT-II). Для одиночного атома бора с C_{60} в табл. 1 работы [2], мы сразу же фиксируем противоречивые результаты в определении основного состояния. Для эндоэдрального случая, то есть в $B@C_{60}$, конфигурация Iso1 (в классификации работы [2]) лежит на 0.25 эВ ниже, чем конфигурация Iso2 в DFT-I, тогда как та же конфигурация лежит на 0.84 эВ выше, чем Iso2 в DFT-II. Та же неоднозначность относится и к экзоэдральному комплексу BC_{60} : в DFT-I конфигурация Iso1 ($\eta^{2(6-6)}$) лежит на 0.22 эВ ниже, чем Iso2 ($\eta^{2(5-6)}$), а при DFT-II Iso1 ($\eta^{2(6-6)}$) лежит на 0.02 эВ выше, чем Iso2 ($\eta^{2(5-6)}$). Эта неоднозначность в результатах DFT в [2] не обсуждалась должным образом. Скорее всего, она связана с тем, что вариант DFT-I включает поправку на дисперсию, а DFT-II — нет. Процедура,

когда поверх этих оптимизированных геометрий вычисляются полные энергии с использованием более качественного базиса и более совершенного DFT-функционала, не может считаться в полной мере эталонной. Ясно, что оптимальная для этого случая геометрия несколько сдвинута в сторону, что означает, что расчет высокого уровня не выполняется точно в точке минимума энергии. Если две конформации достаточно разнесены по энергии, то это не имеет значения. Но в нашем случае, когда две энергии почти равны, данная процедура может внести неконтролируемую ошибку. Следовательно, хотя высокоуровневые одноточечные DFT вычисления, полученные для этих геометрий и перечисленные в последних двух строках табл. 1 работы [2] имеют важное значение, их не следует рассматривать в качестве эталонных. По нашему мнению, получение разных основных состояний для разных обменно-корреляционных DFT-функционалов, указывает на то, что энергетический баланс между двумя ближайшими конформациями является хрупким и может быть легко изменен различными методами. В литературе есть и другие примеры такой ситуации. Например, оптимальная геометрия димера бензола, рассчитанная в разных методах, оказывается различной [6]. Эта проблема требует тщательного изучения методами высокого уровня, априори нельзя сказать, что некоторые методы “ненадежны” и от них следует отказаться. Поэтому мы считаем, что результаты DFT следует сравнивать с нашими на равных условиях.

Обсудим теперь другие результаты работы [2]. Важно, что окончательные выводы там во многом подтверждают наши расчеты. Для одного атома бора внутри C_{60} и вне C_{60} низшие конформации, рис. 1 в работе [2] (верхняя левая и средняя панели), качественно согласуются с нашими выводами (конфигурации (1, 0) на рис. 1 и (0, 1) на рис. 5(a, b, c) работы [1]). То же самое верно для молекулы B_2 снаружи фуллерена, B_2C_{60} , конфигурации 0.2(mol) на рис. 7(a, b) в [1] и Iso1 на верхней правой панели рис. 1 в [2]. Таким образом, в трех из пяти случаев, описанных в аннотации и выводах [1], молекулярные структуры основного состояния, обнаруженные в HF-MP2 и DFT, совпадают. (Случай замещения двух атомов углерода в C_{60} двумя атомами бора (правая нижняя панель на рис. 1 в [2]) в работе [1] подробно не изучался, проведено лишь несколько сравнительных расчетов.) Рассмотрим два других случая, когда результаты оказываются различными. Это два эндоэдральных атома бора в C_{60} , т.е. $B_2@C_{60}$, и структура с одним атомом бора внутри C_{60} и другим атомом бора снаружи, т.е. $B@C_{60}B$. Для $B_2@C_{60}$ основным состоянием является структура 2,0(mol), показанная на рис. 4 (e, f) в [1], и конфигурация Iso1 на нижней левой панели рис. 1 в [2]. В табл. 1 приведены результаты дополнительных расчетов HF/6-31G, HF/6-31G* и

HF-RIMP2/6-31G для двух разных геометрий: первая [2.0(mol)] взята из нашей работы [1], а вторая (Iso1) — из дополнительного файла координат (supplement coordinate data-file) работы [2]. (Здесь RIMP2 обозначает версию MP2 с разложением оператора идентичности (RI).) Мы видим, что на уровне HF/6-31G и HF/6-31G* найденные нами структурные минимумы имеют более низкие энергии, что еще раз подтверждает корректность наших результатов оптимизации геометрии в рамках метода HF. То же самое относится и к случаю $B@C_{60}B$, табл. 2. В нашем подходе основным состоянием является конфигурация (1,1) на рис. 6 из [1], тогда как в работе [2] — Iso1 на нижней средней панели рис. 1 в [2]. Для $B_2@C_{60}$ наш минимум остается самым низким в RIMP2, в то время как метод RIMP2 для комплекса $B@C_{60}B$ указывает, что самым низким состоянием для него является Iso1.

В работе [1] использовался базисный набор 6-31G, в котором по сравнению с 6-31G*, который использовался для оптимизации геометрии в [2], отсутствуют поляризационные d -функции. Здесь стоит отметить, что мы выбрали этот относительно плохой базис только для того, чтобы иметь возможность выполнить вычисления методом MP2. Как известно, для открытых электронных оболочек метод HF-MP2, требующий много памяти и процессорного времени, является трудоемким и длительным. В работе [2] указывалось, что этот базисный набор может привести к качественным ошибкам. Хотя в принципе это возможно, этот аргумент в равной степени может отнести и к работе [2] с методом DFT. А именно, результаты с базисным набором 2- ζ для поиска оптимальной геометрии могут быть неверными по отношению к оптимизации геометрии, полученной с более репрезентативным базисным набором 3- ζ и т.д. Так, при изучении Т-образной и параллельно смещенной (PD) конфигурации димера бензола методом CCSD (T), табл. 3 в работе [6], при переходе от 2- ζ базисных наборов к 3- ζ базису, основное состояние димера меняется с Т-конфигурации на PD. Однако, в данном случае мы не ожидаем подобного эффекта. Дело в том, что бор, являясь левым соседом углерода в том же ряду таблицы Менделеева, испытывает с ним сильную ковалентную связь в основном через валентные атомные $2s$ - и $2p$ -функции, уже включенные в базис 6-31G. Поляризационные d -функции в этой связи играют лишь второстепенную роль. Эта точка зрения подтверждается нашими расчетами, представленными в табл. 1 и 2. Оптимальные геометрии, найденные для HF/6-31G в [1], остаются самыми низкими и для HF/6-31G*. Дополнительная структурная оптимизация на уровне HF/6-31G* дает совсем небольшие изменения в геометрии и полной энергии основного состояния: -2320.92123 а.е. для B_2C_{60} и 2320.88924 а.е. для

$BC_{60}B$ — сравните с полными энергиями E_1 , приведенными в табл. 1 и 2.

Следует отметить, что численные данные, приведенные в [2], затрудняют детальное сравнение с нашими результатами [1]. Известно, что эффективные атомные заряды для атомов С и В можно определить по-разному, и в нашей работе мы использовали однозначно определенные эффективные заряды Бадера [7]. Вызывает сожаление, что в работе [2] не обсуждаются ненулевые спиновые конфигурации с двумя атомами бора. Между тем, как указано в работе [1], молекула B_2 имеет спин-квинтетное ($S = 2$) основное состояние [8, 9], что часто приводит к ненулевым спиновым основным состояниям для комплексов с B_2 [1].

III. ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты вычислений DFT в работе [2] следует сравнивать с нашими на равных основаниях, как это делается, например, в случае димера бензола [5, 6]. Ввиду того, что разные варианты DFT функционала приводят к разным геометриям основного состояния, без должного обсуждения и объяснения этого факта мы не можем принять результаты работы [2] в качестве эталонных. Отвечая на вопрос о роли поляризационных d -функций, поставленный в работе [2], мы провели соответствующие расчеты, результаты которых представлены в табл. 1 для $B@C_{60}$, и в табл. 2 для $B@C_{60}B$. (Это два случая, когда оптимизация геометрии в рамках DFT и HF приводит к разным основным конфигурациям.) Из табл. 1 и 2 следует, что в рамках HF-метода DFT-конформации имеют более высокие энергии основного со-

стояния. Поэтому в работе [1] структуры с наименьшими энергиями в рамках выбранного метода (HF) определены правильно. Вывод справедлив как для базисного набора 6-31G, так и для 6-31G*, что показывает, что поляризационные функции не меняют порядок минимумов энергии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке двустороннего российско-итальянского (CNR) исследовательского проекта № 20-58-7802 (RFBR).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Bibikov A. V. et al. // Phys. Rev. A. 2022. V. 105 (2). P. 022813.
2. Xu J., Hou G.-L. // Phys. Rev. A. 2022. V. 106 (5). P. 056801.
3. Schmidt M. W. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14 (11). P. 1347.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
4. Levine I. N. Quantum Chemistry. 7th Ed. 2013. New York: Pearson.
5. Miliordos E., Aprà E., Xantheas S. S. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118 (35). P. 7568.
6. Sherrill C. D., Takatani T., Hohenstein E. G. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113 (38). P. 10146.
7. Bader R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. 1994. New York: Oxford University Press.
8. Bender C. F., Davidson E. R. J. // Chem. Phys. 1967. V. 46 (9). P. 3313.
9. Rashid Z., van Lenthe J. H., Havenith R. W. A. // Comp. Theor. Chem. 2017. V. 1116. P. 92.

More on Optimal Locations of Boron Atoms in the Exohedral and Endohedral C_{60} Fullerene

A. V. Bibikov^{1, *}, A. V. Nikolaev¹, P. V. Borisyuk², and E. V. Tkalya³

¹Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

³Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: PVBorisyuk@mephi.ru

Received August 10, 2023; revised August 14, 2023; accepted August 15, 2023

Abstract—Our recent work on multiple locations of boron atoms in the exohedral and endohedral C_{60} fullerene [1], carried out within the Hartree-Fock method with the second order Møller-Plesset perturbation theory MP2 (HF-MP2), prompted recently a comment from Xu and Hou [2], who have performed several density functional theory (DFT) calculations using DFT functionals of different complexity. In three out of five cases considered in our work, DFT calculations give the same ground state confirmations whereas in two cases optimal configurations have turned out to be different. However, depending on the choice of the exchange-correlation functional, the geometry optimization within DFT can also result in different ground state confirmations. The energy balance between nearest confirmations in these molecular complexes is subtle, and various methods can give different ground state structures. We therefore argue that the presented DFT calculations are not benchmark, and their results should be compared with ours (HF-MP2) on equal ground. We also present additional HF geometry optimizations with the 6-31G* basis set, which confirm the ground state confirmations obtained at the HF/6-31G level.

Keywords: quantum chemistry calculations, chemical bond, fullerenes, nanomaterials, boron neutron capture therapy