

Изучение проникновения атомов бора и бериллия внутрь фуллерена C₆₀ ab-initio методами

А. В. Бибииков^{a*}, А. В. Николаев^a, П. В. Борисюк^b, Е. В. Ткаля^c

^a МГУ имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, 119991 Москва, Россия

^b Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409, Каширское шоссе 31, Москва, Россия

^c Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН (ФИАН), 119991, Ленинский пр-т 53, Москва, Россия

* e-mail: bibikov@sinp.msu.ru

Zoom: Идентификатор конференции: 772 000 5540 Код доступа: 754644

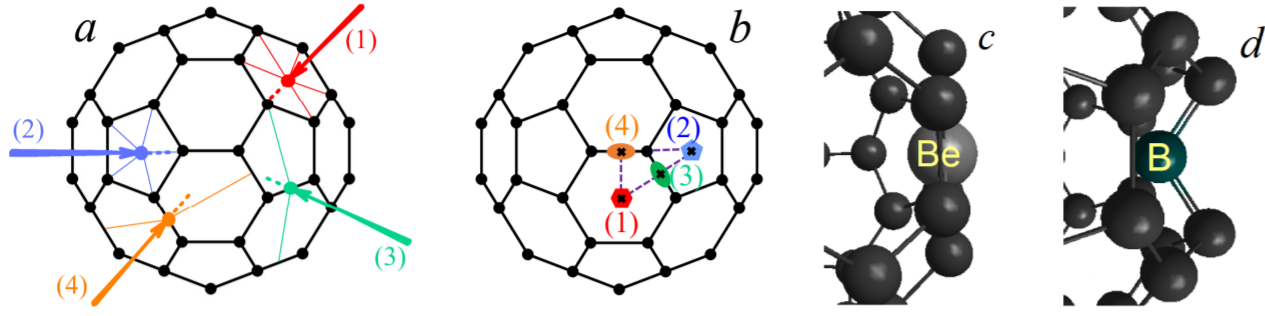


Рис. 1: Четыре траектории проникновения атома Ве (или В) внутрь фуллерена C₆₀, панели a и b: через центр шестиугольного (1, красная) и пятиугольного (2, синяя) колец, центр одинарной (3, зеленая) и двойной (4, оранжевая) С–С связи. b — неприводимая часть C₆₀, c, d — проникновение Ве и В, геометрия в вершине барьера.

Аннотация

Изучены потенциальные барьеры проникновения атомарного бериллия или бора внутрь фуллерена C₆₀ методом теории функционала плотности (ТФП, DFT) с тремя вариантами учета обмена и корреляции: V3LYP (гибридный функционал), PW91 и PBE. Рассмотрены четыре основные траектории проникновения атома во внутреннюю часть C₆₀: через центр шестиугольного и пятиугольного углеродных колец, центры двойной (D) и одинарной (S) связей С–С. Усреднение по трем вариантам DFT дает следующие барьеры для проникновения бериллия/бора внутрь фуллерена: 3.2/4.7 эВ (шестиугольник), 4.8/4.0 эВ (S–связь), 5.3/3.7 эВ (D–связь), 5.9/6.8 эВ (пентагон).

1 Введение

Одним из обсуждаемых применений фуллеренов является использование борсодержащих эндофуллеренов для борнейтрозахватной терапии (ВНЗТ) при лечении онкологических заболеваний. При ВНЗТ борированные агенты доставляют в опухоли бор-10, который после облучения нейтронами дает литий-7 и альфа-частицу в соответствии с ядерной реакцией $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. Альфа-частица, имеющая короткую длину свободного пробега, преимущественно поражает опухолевые ткани и щадит более удаленные нормальные ткани. Использование фуллерена с одним или несколькими атомами бора внутри, может быть интересным вариантом для новых радиофармпрепаратов для ВНЗТ [1] и ссылки в ней).

С другой стороны, взаимодействие ^{10}B с протонами с энергией более 100 эВ приводит к ядерной реакции $^{10}\text{B}(p, \alpha)^7\text{Be}$, приводящей к появлению ^7Be . Ядро ^7Be , как и ^{10}B , имеет очень большое сечение взаимодействия с медленными нейтронами [2], и, следовательно, его также можно использовать для нейтрозахватной терапии рака [3]. Поскольку бериллий является очень токсичным химическим веществом, фуллерен C₆₀ является необходимым элементом молекулярной структуры, создающим естественную защитную оболочку, а также средством доставки атомов к очагам опухоли. Таким образом, внедрение ^7Be во внутреннюю область C₆₀ [4, 5, 6, 7] может быть использовано в медицине, а поэтому эндофуллерены $^7\text{Be}@C_{60}$ и $^{10}\text{B}@C_{60}$ [8] — перспективные наноматериалы.

Мы исследуем проникновение атомов бора и бериллия путем моделирования различных путей внутрь (или наружу) внутренней (или внешней) области фуллерена C₆₀ на уровне *ab initio*. И бор, и бериллий, имеющие валентные электроны, могут образовывать устойчивые молекулярные комплексы с атомами углерода. Исследование проникновения ^7Be в фуллерен C₆₀ путем имплантации ядра отдачи после ядерной реакции в [9] с последующим молекулярно-динамическим моделированием показало, что ион $^7\text{Be}^{2+}$ с кинетической энергией 5 эВ может пройти через центр шестиугольного кольца [9].

2 Метод

Расчеты выполнены методом теории функционала плотности (DFT) [10], реализованного в работе [11], в базе 6–31G**, который используется во многих исследованиях систем с фуллеренами [12] и позволяет выполнять расчеты за разумное время с приемлемой точностью. Мы использовали гибридный функционал V3LYP [13], смешивающий обменный функционал Вексе с корреляционным функционалом Лее–Янг–Парг, включающим обмен Хартри–Фока, а также более простые функционалы PBE и PW91. Дисперсионные силы не описываются в рамках стандартного DFT-подхода, поэтому включены с помощью полуэмпирического метода Grimme DFT-D3 [14].

Энергия отсчитывалась от энергии отдельно взятых атома (В или Ве) и фуллерена C₆₀

$$E_b = E(\text{AC}_{60}) - E(\text{C}_{60}) - E(\text{A}), \quad (1)$$

где А — атом В или Ве с энергией E(A), а E(C₆₀) — энергия неискаженного изолированного C₆₀ фуллерена. Потенциальные барьеры идентифицируются как максимумы энергии E_b, возникающие при проникновении налетающего атома внутрь фуллерена. Будем считать, что положение ближайших к атому двух слоев из 10–14 атомов углерода фуллерена подстраивается оптимальным образом, а остальные атомы заморожены. Задавалась минимальная симметрия (C_s) — плоскостная. Центр фуллерена (R_c) определяется дальней от атома частью фуллерена и можно считать фиксированным. От него отсчитывалось положение проникающего атома А — радиус-вектором $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_c$. DFT-расчеты энергии связи E_b(R) как функции от R, уравнение (1), вычислялись для последовательности радиальных точек R_i. Выходная геометрия предыдущего расчета использовалась как входная для следующего со сдвигом 0.2 Å проникающего атома.

3 Результаты и обсуждение

Будем считать, что пути через шестиугольник и пятиугольник проходят через их центры, а через одинарную и двойную связи — через середины связи. Выбранные четыре траектории проходят через ключевые характеристические точки неприводимой ячейки фуллерена, рис. 1b. Любая траектория, проходящая через точку неприводимой ячейки. Траектории репрезентативны, представляют основные потенциально экстремальные пути внутрь фуллерена. Энергетические барьеры для различных путей проникновения Ве и В внутрь C₆₀ приведены в таблице 1.

Таблица 1: Потенциальные энергетические барьеры проникновения Ве и В внутрь фуллерена C₆₀ (в эВ) по различным путям, рассчитанные с различными функционалами DFT — с дисперсионным (ван-дер-Ваальсовым) взаимодействием (vdW) и без него. R_v — радиус точки с наибольшей энергией на траектории.

траектория	DFT тип:	бериллий (Be)			бор (B)			
		V3LYP	PW91	PBE	V3LYP	PW91	PBE	
через 6-угольник	R _v	vdW	vdW	vdW	R _v	vdW	vdW	vdW
5-угольник		3.46	2.84	2.90	3.60	3.96	4.24	4.25
двойная связь		3.58	5.56	5.65	3.80	5.57	5.60	5.83
одинарная связь		3.26	5.04	5.08	3.00	4.32	4.38	3.44
		3.17	4.65	4.71	3.00	4.55	4.61	3.64

Энергетические барьеры для проникновения бериллия и зависимость энергий связи E_b от радиуса R вдоль четырех путей внутрь фуллерена представлены на рис. 2a для варианта V3LYP. Пики для двойной и одинарной связи имеют касп-подобную структуру (с разрывом первой производной по R), тогда как для пентагона видны два пика с резким скачком энергии, связанные с “открытием” и “закрытием” окна — резкой скачкообразной перестройкой геометрии кольца при прохождении через него атома и, как следствие, существенной перестройкой конфигурации основного состояния электрона. Минимумы, возникшие в районе 2 Å на рис. 2a, обусловлены образованием химических связей между Ве и соседними атомами углерода C₆₀. Такие промежуточные химические связи часто обнаруживаются для различных инкапсулированных атомов вблизи стенки фуллерена, например [8]. При проникновении через шестиугольник (или пятиугольник) максимальная энергия соответствует примерно плоскому расположению бериллия с шестью (пятью) ближайшими атомами углерода. Средние длины связей С–С в шестиугольнике при этом составляют 1.55 Å и 1.64 Å для первой двойной и одинарной связи С–С соответственно, что на 11–13% больше, чем у значения связи С–С в изолированном фуллерене. Минимум энергии достигается при нарушении C₃-симметрии шестиугольника, хотя выигрыш по энергии небольшой, несколько сотых эВ. При прохождении через одинарную или двойную связи два соседних атома углерода отодвигаются в стороны, а локальная структура фуллерена вокруг бериллия сильно деформируется. Оптимальное положение Ве внутри фуллерена — в центре фуллерена C₆₀, когда R = 0 [5]. В отсутствие дисперсионных сил энергия связи этого эндофуллерена ВеC₆₀ положительна E_c = E_b(R = 0) ~ 0.59 эВ > 0, то есть лежит выше по энергии, чем конфигурация с фуллереном и удаленным на бесконечность атомом Ве (E_b = 0). Учет взаимодействия Ван-дер-Ваальса, вклад которого наибольший для положения бериллия R = 0, делает положение Ве в центре C₆₀ более выгодным с отрицательной E_c ~ -0.78 эВ. Поэтому потенциальные барьеры для выхода изнутри (ΔE₀) выше, чем для проникновения во внутреннюю область фуллерена снаружи (ΔE_∞), приведенные в таблице 1. В общем случае ΔE₀ можно вычислить из ΔE_∞ согласно формуле

$$\Delta E_0 = \Delta E_\infty - E_c. \quad (2)$$

Во всех остальных аспектах учет дисперсионных сил оказывает лишь незначительное влияние на барьеры, как следует из расчетных значений, представленных в таблице 1.

Энергетические барьеры для проникновения бора и зависимость энергий связи E_b от радиуса R представлены на рис. 2b. Потенциальные барьеры прохождения через двойную связь (3.44–4.32 эВ) и одинарную связь

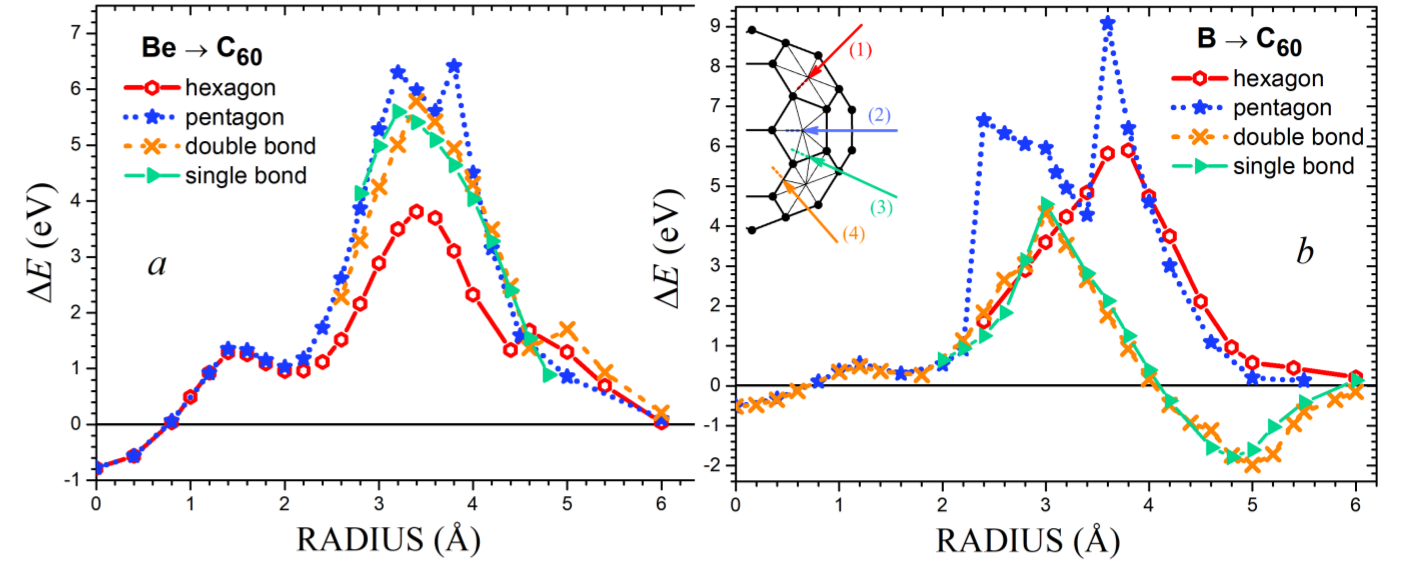


Рис. 2: Энергии связи E_b как функции радиуса R для проникновения Ве и В для четырех различных путей в фуллерен C₆₀ (V3LYP). Максимум каждого E_b(R) дает соответствующий потенциальный барьер.

(3.64–4.55 эВ) становятся самыми низкими по энергии, опускаясь даже ниже энергетического барьера при прохождении через углеродный шестиугольник (3.96–5.82 эВ), Таблица 1. По-видимому, это свойство следует из того, что бор, будучи более активным по отношению к атомам углерода, чем бериллий, эффективнее устанавливает с ними химические связи. Зависимость энергий связи E_b(R) от радиуса R вдоль четырех путей проникновения В в деформируемый фуллерен для функционала V3LYP показана на рис. 2b. При ~ 1.6 Å обнаруживаются слабые вторичные минимумы для В, расположенного внутри C₆₀. Для внешней области, сравнивая рис. 2b с рис. 2a для Ве, мы обнаруживаем, что пути бора через двойные и одинарные связи [оранжевый (x) и зеленые (v) графики на рис. 2b] демонстрируют ярко выраженный минимум в районе 4.9 Å, который отсутствует в случае Ве. Этот минимум — связанное состояние атома бора, находящегося вне фуллерена C₆₀ [8]. Предпочтительное положение, когда В расположен в центре фуллерена [15, 8], энергия связи E_c молекулярного комплекса ~ 0.28 эВ, а при учете vdW вклада ~ -0.79 эВ (отрицательна). Это означает, что барьеры проникновения ΔE₀ для выхода из центра фуллерена на ту же величину |E_c| больше потенциальных барьеров ΔE_∞, приведенных в таблице 1, уравнение (2).

Особенности потенциальных энергетических барьеров видны на рис. 2a для Ве и на рис. 2b для В (вариант DFT V3LYP). Касп-подобные пики для проникновения через двойную и одинарную связи объясняются изменением электронной структуры вследствие пересечения уровней HOMO–LUMO примерно при 2.8 Å. Из-за этого область от 2.78 до 2.85 Å характеризуется практическим отсутствием сходимости, электронная плотность изменяется неплавно, что приводит к появлению каспов и скачкообразному изменению первой производной по R в точке максимума.

Видимая двухпиковая структура профиля потенциала проникновения через пятиугольник для Ве, рис. 2a, и В, рис. 2b, связана со скачкообразным изменением геометрии системы — “открытием” и “закрытием окна”. Причем для бора эффект гораздо сильнее, чем для более инертного бериллия. Наши расчеты показывают, что при изменении положения В с 3.60 Å на 3.40 Å средний радиус пятиугольника резко увеличивается с 1.21 до 1.61 Å. При этом два атома углерода приближаются к В, вызывая заметную деформацию пятиугольника. Этот новый тип связи сохраняется до R = 2.2 Å, где “окно” пятиугольника закрывается, средний радиус пятиугольника уменьшается с 1.59 до 1.25 Å и все связи С–С в пятиугольнике снова становятся равными. Хотя механизм “открытия окна” встречается и в других случаях, у пятиугольника он гораздо более выражен и очень резок. Наш вывод согласуется с результатами работы [16], где авторы не смогли найти переходное состояние для прохождения Li⁺, Na⁺ и K⁺ через пятиугольник, а их барьерные профили также демонстрируют точки разрыва первой производной, рис. 3 и рис. 4 из работы [16]. Мы думаем, что в нашем случае изменение конфигурации основного состояния происходит легче, поскольку мы допускаем понижение высокой 5-кратной вращательной симметрии пятиугольника до плоскостной симметрии.

Сравнение результатов с разными обменно-корреляционными потенциалами DFT (т.е. V3LYP, PW91 и PBE), показывает, что значения, полученные с помощью PW91 и PBE, определенно лежат более близко друг к другу, чем значения V3LYP. Это справедливо, потому что вклад Хартри–Фока, присутствующий в качестве слагаемого в гибридном функционале V3LYP, систематически дает более высокие значения барьеров. Максимальное отклонение значений барьеров между PW91 и PBE составляет 0.1 эВ для Ве и 0.28 эВ для В, тогда как в случае V3LYP и PW91 оно составляет почти 1 эВ для Ве и 1.9 эВ для В (оба для проникновения через шестиугольник).

Хотя данные о барьерах имеют числовой разброс, качественно все значения потенциальных барьеров в V3LYP, PW91 и PBE ведут себя схоже. Поэтому для краткости и репрезентативности мы решили ввести значения барьеров, усредненные по трем вариантам обмена и корреляций (т.е. V3LYP, PW91 и PBE), которые приведены в аннотации.

4 Заключение

Мы исследовали потенциальные барьеры для проникновения бериллия и бора во внутреннюю часть фуллерена C₆₀ путем проведения DFT-расчетов с тремя типами обменно-корреляционного функционала: V3LYP (гибридный потенциал), PW91 и PBE.

Для прохождения бора через двойную связь достигается наиболее низкая энергия (3.4–4.3 эВ). Для бериллия предпочтительнее путь через шестиугольник: барьер достигает 2.8–3.8 эВ. Другие барьеры перечислены в таблице 1. Внутри C₆₀ и Ве, и В имеют наименьшую энергию в центре фуллерена (R = 0). Энергия связи Ве@C₆₀ и В@C₆₀ (с вкладом vdW) в этой геометрии отрицательна (E_c < 0), поэтому потенциальные барьеры для выхода изнутри на |E_c| больше, чем для проникновения в фуллерен C₆₀ снаружи. Разность энергий |E_c| между барьерами составляет 0.5–1.3 эВ для Ве и 0.5–1.1 эВ для В.

О практической значимости нашей работы. Экспериментально было доказано, что Ве можно поместить в фуллерен C₆₀ с помощью метода имплантации ядерной отдачи [9], но это предполагает облучение протонами высокой энергии (12 МэВ). При этом атомы Ве теряют свою кинетическую энергию, разрушая на своем пути множество фуллеренов [9]. Наше исследование показывает, что синтез Ве@C₆₀ и В@C₆₀ может быть достигнут с гораздо меньшей пороговой энергией путем бомбардировки твердого C₆₀ атомами Ве и В.

Потери энергии при проникновении атомов на дополнительную кинетическую энергию атомов углерода, вовлекаемых в движение при “открытии” и “закрытии” окон составляют примерно ~1 эВ. С ее учетом оптимальная начальная энергия падающего атома перед проникновением составляет от 4.2 до 5.2 эВ для Ве и от 4.7 до 5.7 эВ для В. Дальнейшее увеличение энергии приводит к увеличению вероятности вылета атома из внутренней области фуллерена, пролета фуллерена насквозь — атом просто теряет ~2 эВ своей энергии при прохождении через фуллерен (двойное проникновение через стенку C₆₀) и сталкивается со следующим фуллереном.

Работа финансировалась двусторонним российско-итальянским (РФФИ) исследовательским проектом N 20–58–7802(RFBR).

Список литературы

- [1] Bibikov A.V., Nikolaev A.V., Borisjuk P.V., Tkalya E.V., *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, V.32, N7, p.707 и ссылки в ней
- [2] T. Rauscher and G. Raimann, *Phys. Rev. C* **53**, 2496 (1996).
- [3] M. A. Scoriapino, C. Nunes, M. Ceccarelli, E. Tkalya, and I. Bodrenko, *J. of Nanosc. and nanotech.* **21**, 2939 (2021).
- [4] T. Ohtsuki, H. Yuki, M. Muto, J. Kasagi, and K. Ohno, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 112501 (2004).
- [5] E. V. Tkalya, A. V. Bibikov, and I. V. Bodrenko, *Phys. Rev. C* **81**, 024610 (2010).
- [6] A. V. Bibikov, A. V. Avdeyev, I. V. Bodrenko, A. V. Nikolaev, and E. V. Tkalya, *Phys. Rev. C* **88**, 034608 (2013).
- [7] A. V. Bibikov, A. V. Nikolaev, and E. V. Tkalya, *Phys. Rev. C* **100**, 064603 (2019).
- [8] A. V. Bibikov, A. V. Nikolaev, I. V. Bodrenko, P. V. Borisjuk, and E. V. Tkalya, *Phys. Rev. A*, **105**, 022813 (2022).
- [9] T. Ohtsuki, K. Masumoto, K. Ohno, et al. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3522 (1996).
- [10] A. D. Becke, *Perspective: J. Chem. Phys.* **140**, 18A301 (2014).
- [11] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993). DOI:10.1002/jcc.540141112.
- [12] A. A. Popov, S. Yang and L. Dunsch, *Endohedral Fullerenes*. *Chem. Rev.* **113**, 5989 (2013).
- [13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648–5652.
- [14] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [15] Vinit and C. N. Ramachandran, *N. J. Phys. Chem. A* **121**, 1708 (2017).
- [16] H. Malani and D. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **117**, 3521 (2013).