



Сборник тезисов

Школы-конференции
Современные проблемы химической физики
и теоретической химии

25 июля – 29 июля 2022 г.
Большие Коты

Организаторы:

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Иркутский государственный университет»



**ИРКУТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова Национального исследовательского
центра «Курчатовский институт»



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Петербургский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова



Место проведения:

Байкальская биологическая станция Научно-исследовательского
института биологии при Иркутском государственном
университете в поселке Большие Коты

Организационный комитет конференции

Председатель оргкомитета:

А.Ф. Шмидт д-р хим. наук, проф., ректор ИГУ

Члены программного комитета:

Н.М. Витковская д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией квантовой химии ИГУ

А.В. Титов д-р физ.-мат. наук, рук. отделения перспективных разработок НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ

В.Б. Орел канд. хим. наук, зав. лабораторией квантохимического моделирования молекулярных систем ИГУ

Н.С. Мосягин канд. физ.-мат. наук, зам. зав. лабораторией квантовой химии ОПР НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ

Члены организационного комитета:

А.С. Бобков канд. хим. наук, ст.н.с. лаборатории квантовой химии ИГУ

В.Б. Орел канд. хим. наук, зав. лабораторией квантохимического моделирования молекулярных систем ИГУ

В.М. Шахова м.н.с. лаборатории квантовой химии ОПР НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ

Д.З. Абсалямов м.н.с. лаборатории квантохимического моделирования молекулярных систем ИГУ

А.А. Зубарев м.н.с. лаборатории квантохимического моделирования молекулярных систем ИГУ

А.А. Манжуева м.н.с. лаборатории квантохимического моделирования молекулярных систем ИГУ

Н.В. Тепляшин лаб.-иссл. лаборатории квантохимического моделирования молекулярных систем ИГУ

А.Г. Прадедова лаб.-иссл. лаборатории квантохимического моделирования молекулярных систем ИГУ

Г.Р. Гнатовский лаб.-иссл. лаборатории квантохимического моделирования молекулярных систем ИГУ

Ю.А. Орлюк лаб.-иссл. лаборатории квантохимического моделирования молекулярных систем ИГУ

Устные доклады

Механизм образования 3,5-бис(галoанилин)-3-метилпентан-2-она из гало-ариламинов и ацетилена в суперосновной среде KOH/DMSO: квантовохимическое исследование

Абсалямов Д.З., Витковская Н.М.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Экспериментально показано, [1] что под действием супероснования KOH/DMSO (90°C, 2 часа) из 2-хлоранилина **A1** и ацетилена **B** осуществляется каскадная однореакторная сборка 3,5-бис(2-хлоранилин)-3-метилпентан-2-она **C1**. Однако, в случае 2,6-дихлоранилина **A2** и незамещённого анилина **A3** образования продуктов каскадной сборки **C2** и **C3** не наблюдается (рис.1)

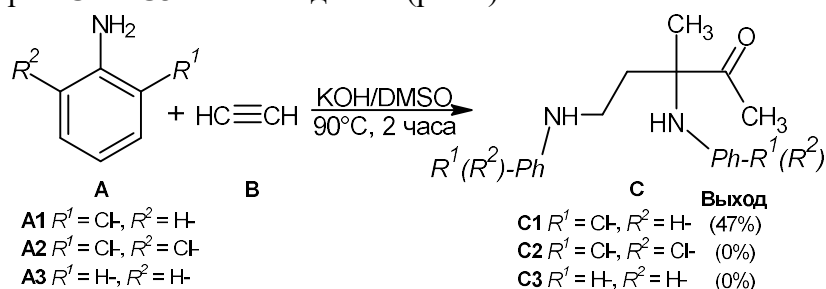


Рис. 1. Каскадная сборка **C** из **A** и **B** в суперосновной среде KOH/DMSO

В рамках подхода B2PLYP-D3/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*+PCM с включением в расчет комплекса KOH·5DMSO в явном виде исследована инициирующая сборку стадия нуклеофильного присоединения анионов **A** по C≡C связи **B**. Показано, что барьер активации в случае **A1** и **A3** составляет $\Delta G^\ddagger = 22,5$ ккал/моль и $\Delta G^\ddagger = 21,2$ ккал/моль. Реакция **A2** с **B** осложняется более высоким барьером активации $\Delta G^\ddagger = 25,6$ ккал/моль, который ограничивает сборку **C2**.

Исследование механизма каскадной сборки **C1** из **A1** и **B** проведено в рамках упрощённой модели, включающей только реагенты. Каскадная сборка **C1** ($\Delta G = -98,8$ ккал/моль) состоит из последовательных стадий: присоединение аниона **A1** по C≡C связи **B**, $\Delta G^\ddagger = 20,8$ ккал/моль; енамин-иминная таутомерия, $\Delta\Delta G = -4,6$ ккал/моль; превращение пропина через аллен в енимин, $\Delta\Delta G = -22,3$ ккал/моль; присоединение аниона **A1** по C=C связи енимина, $\Delta G^\ddagger = 10,3$ ккал/моль; присоединение аниона **B** по C=N связи, $\Delta G^\ddagger = 16,3$ ккал/моль; присоединение аниона **A1** по интернальному атому C≡C связи диамина, $\Delta G^\ddagger = 21,3$ ккал/моль; енамин-иминная таутомерия, $\Delta\Delta G = -3,9$ ккал/моль; гидролиз C=N связи водой, $\Delta G^\ddagger = 13,6$ ккал/моль; элиминирование аниона **A1**, $\Delta G^\ddagger = 3,4$ ккал/моль, с образованием продукта **C1**. Все стадии термодинамически выгодны, а барьеры активации не превышают $\Delta G^\ddagger = 21,3$ ккал/моль.

Присоединение аниона **A1** по интернальному атому C≡C связи диамина является скоростью определяющей сборку **C1**. Барьер активации этой стадии $\Delta G^\ddagger = 24,7$ ккал/моль для случая **A3** оказывается значительно выше на $\Delta\Delta G^\ddagger = +3,4$ ккал/моль, чем для **A1**.

Конкурирующим процессом [2] сборке **C3** является образование *N*-фенил-2,5-диметилпиррола из **A3** и **B** (выход до 63%), лимитирующая стадия которого имеет барьер активации $\Delta G^\ddagger = 23,2$ ккал/моль. Сборка такого пиррола из **A1** и **B** затруднена высоким барьером активации его лимитирующей стадии, $\Delta G^\ddagger = 25,5$ ккал/моль.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

1. Schmidt E. Y., et al. *Organic Letters*. 2021. V. 23, № 12. P. 4743–4748.
2. Schmidt E. Y., et al. *Mendeleev Communications*. 2020. V. 30, № 1. P. 109–111.

Механизм Швингера и другие нелинейные эффекты КЭД в сильных полях

Александров И.А.
СПбГУ, Санкт-Петербург
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Классическая теория электромагнетизма была сформулирована в терминах уравнений Максвелла еще в XIX веке. Важнейшим свойством этих уравнений является их линейность, что приводит к принципу суперпозиции – сумма любых двух решений уравнений Максвелла также является решением. Следствием этого принципа является отсутствие взаимодействия между волнами света – они проходят друг через друга никак не искажаясь. Со становлением квантовой теории выяснилось, что сильные электромагнитные поля в реальности эффективно взаимодействуют друг с другом за счет наличия вакуумных флуктуаций электрон-позитронного поля. Хотя взаимодействие света с электронами может быть с хорошей точностью описано в рамках классической теории, вакуумные флуктуации являются существенно квантовым эффектом. Осознание того, что вакуум не должен рассматриваться сугубо как пустое пространство, позволило теоретикам предсказать целый ряд удивительных физических явлений, эффективно нарушающих линейность теории Максвелла. Точное описание этих нелинейных взаимодействий в случае постоянных электромагнитных полей было получено Вернером Гейзенбергом и его студентом Хансом Эйлером в 1936 году [1]. Впоследствии с развитием квантовой теории поля – в данном случае квантовой электродинамики (КЭД) – были предсказаны и исследованы новые нелинейные эффекты, такие как спонтанное рождение электрон-позитронных пар из вакуума в присутствии сильных полей (эффект Швингера [2]), вакуумное двулучепреломление, нелинейный эффект Комптона, распад фотона в сильном поле и др.

Огромный интерес к исследованиям этих процессов как со стороны теоретиков, так и со стороны экспериментаторов в данный момент обусловлен стремительным развитием лазерных технологий, позволяющих уже сейчас достигать пиковую интенсивность порядка 10^{23} Вт/см² [3]. Ожидается, что уже в ближайшем будущем целый ряд нелинейных явлений, отвечающих относительно низкому порогу по интенсивности, будут исследованы экспериментально в режиме сильного внешнего поля.

Настоящий доклад посвящен обзору современного состояния теории нелинейных эффектов КЭД в сильных полях, а также обсуждению перспектив их экспериментального исследования. В частности, будут представлены основные результаты недавних работ [4-6].

1. Heisenberg W., Euler H. *Zeitschrift für Physik*. 1936. № 98. P. 714.
2. Schwinger J. *Physical Review*. 1951. № 82. P. 664.
3. Yoon J. W., et al. *Optica*. 2021. № 8. P. 630.
4. Aleksandrov I. A., Plunien G., Shabaev V. M. *Physical Review D*. 2019. № 100. P. 116003.
5. Sevostyanov D. G., Aleksandrov I. A., Plunien G., Shabaev V. M. *Physical Review D*. 2021. № 104. P. 076014.
6. Aleksandrov I. A., Di Piazza A., Plunien G., Shabaev V. M. *Physical Review D*. 2022. № 105. P. 116005.

Исследование автоионизационных состояний в процессах столкновения электронов с многозарядными ионами

Андреев О.Ю.

НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ, Гатчина
СПбГУ, Санкт-Петербург

В последние годы был достигнут значительный прогресс в развитии как теоретических, так и экспериментальных методов изучения структуры и динамических свойств атомных систем с небольшим числом электронов. Оказалось, что исследование этих систем, предоставляет уникальный инструмент для исследования фундаментальных взаимодействий в области низких энергий. Благодаря небольшому числу электронов, многозарядные ионы представляют собой относительно простую систему, позволяющую точное теоретическое описание. Связанные электроны движутся во внешнем электромагнитном поле ядра, которое может быть очень сильным при большом заряде ядра. Если суммарный заряд электронов мал по сравнению с зарядом ядра, то эффект экранирования тоже мал. В частности, в тяжёлых ионах, таких как уран, электрическое поле ядра превосходит по силе другие искусственные электрические поля, доступные в лабораториях. Соответственно, многозарядные ионы представляет собой природную систему для изучения квантовой электродинамики (КЭД) в очень сильных внешних полях. Наиболее точное и строгое теоретическое описание многозарядных ионов разработано в рамках КЭД. В тяжёлых многозарядных ионах все обычные КЭД эффекты значительно усиливаются и могут заметно превышать экспериментальную точность. Для теоретического описания многозарядных ионов используется ряд методов; все они основаны на КЭД теории возмущений. Теоретическое и экспериментальное исследование многозарядных ионов постоянно требует дальнейшего развития и уточнение КЭД методов, используемых в расчётах, вместе с соответствующими тестами и оценками точности используемых приближений. В настоящей работе исследуется вклад автоионизационных состояний в процессы рассеяния электронов на многозарядных ионах.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ № 22-12-00043.

Нерезонансные эффекты в прецизионной атомной спектроскопии

Аникин А.А.

СПбГУ, Санкт-Петербург

Нерезонансные (НР) эффекты играют важнейшую роль в спектроскопических экспериментах, которые всегда были одним из ключевых инструментов для проверки теоретических гипотез в самых разных областях физики. На сегодняшний день, эксперименты по прецизионной спектроскопии простых атомных систем достигли высочайшей точности измерений частот переходов – порядка 10^{-15} относительной величины для атома водорода – что с необходимостью требует учета тончайших эффектов, таких, что они могут быть описаны только в рамках теории квантовой электродинамики (КЭД).

Однако, при столь высоком уровне точности экспериментов, возникают расхождения между данными различных спектроскопических исследований, которые невозможно устранить учетом КЭД эффектов. В качестве примера такого расхождения можно привести широко известную "загадку радиуса протона", которая на протяжении почти десятилетия оставалась нерешенной и приблизилась к разрешению в работе [1], чему способствовал учет асимметрии контура спектральной линии, что является проявлением именно НР эффектов. Подобная асимметрия возникает из-за того, что в вероятность процесса фотонного рассеяния на связанном электроны, которым можно описывать спектроскопические эксперименты, могут вносить заметные вклады переходы на близлежащие энергетические уровни, а также их интерференция. Это приводит к искажению получаемого в эксперименте контура линии и вносит значительную неопределенность в определение измеряемой частоты перехода.

Несмотря на то, что впервые НР эффекты были представлены в работе [2], их детальное исследование началось с работы [3], где было показано, что уже в конце прошлого века эксперименты имели точность, сопоставимую с величиной соответствующих НР эффектам поправок к частотам переходов. По сути, вместе с работой [3] открылось целое новое направление исследований, посвященных изучению роли асимметрии контура линии в спектроскопических экспериментах [4]. Результаты этих исследований показывают [4], что НР эффекты имеют специфические свойства, характерные только для данного типа эффектов, а именно зависимость от типа эксперимента и его постановки. В данной работе будет представлен детальный анализ НР эффектов в одно- и двух-фотонной спектроскопии атомов водорода и гелия, а также будет рассмотрено влияние различных механизмов уширения спектральной линии и зависимость НР поправок от условий эксперимента.

Работа была поддержана Российским Научным Фондом (грант 20-72-00003) и Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант 20-02-00111).

1. Beyer A. et al. *Science*. 2017. N. 358 P. 79–85.
2. Low F. *Phys. Rev.* 1952. V. 88, N. 1, P. 53.
3. Labzowsky L. et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1994. V. 27, P. L439.
4. Anikin A. et al., arXiv.2204.12199.

Система полиимид-фуллерен для целей оптоэлектроники

Барнаш Я.В., Каманина Н.В.

НИЦ Курчатовский Институт - «ПИЯФ», Гатчина
ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург
СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург
ООО «ФОТОФИЗИКС», Санкт-Петербург

Одним из перспективных классов полимеров, используемых в производстве современных композитов, является класс на основе ароматических полиимидов (PI). Применение таких полимеров обусловлено их уникальными свойствами, важными для практического использования: высокотемпературной стабильностью, термопластичностью и стойкостью к агрессивным средам. Кроме того, введение наночастиц различного типа в полиимидную матрицу существенно изменяет физические свойства этих материалов [1-3].

В ходе настоящей работы были изготовлены четыре образца: чистый полиимид, PI + 0,2 мас.% C₇₀, PI + 0,5 мас.% C₇₀, PI + 0,5 мас.% C₆₀. Для их изготовления был выбран простой и масштабируемый метод центрифугирования. Были изучены оптические и поверхностные характеристики полученной системы полиимид-фуллерен. При анализе видимого и ИК-спектра системы было обнаружено, что: 1). При концентрации 0,2 мас.% C₇₀ происходит перестройка электронных оболочек, но данной концентрации недостаточно для проявления оптических свойств характерные для нового композита. 2). При концентрации 0,5 мас.% C₇₀ наблюдается батохромный сдвиг как в ИК область, так и в видимом диапазоне, что может свидетельствовать о межмолекулярном комплексобразовании между донорной частью (трифениламин) и наночастицами фуллерена, как эффективными межмолекулярными акцепторами. Эта концентрация может быть использована для создания ограничителя оптического излучения в видимом диапазоне, начиная с длины волны $\lambda = 600$ нм. 3). При концентрации 0,5 мас.% C₆₀ также наблюдается сдвиг в длинноволновую область спектра в видимом диапазоне, что также подтверждает предположение о межмолекулярном комплексобразовании. Данная концентрация хорошо проявляет свойства оптического ограничителя в ИК-диапазоне на длине волны $\lambda = 1000 - 2600$ нм.

Анализ изображений, полученных с помощью атомно-силового микроскопа показал: 1). При добавлении фуллерена C₇₀ средняя шероховатость поверхности имеет тенденцию к уменьшению, и поверхность становится более плоской. 2). При добавлении фуллерена C₆₀ средняя шероховатость поверхности увеличивается. Это явление можно объяснить различием в строении молекул фуллеренов C₆₀ и C₇₀. Молекула C₆₀ напоминает по форме футбольный мяч (усечённый икосаэдр), а C₇₀ - мяч для регби. Была обнаружена корреляция между результатами атомно-силовой микроскопии и смачиваемостью поверхности. Чем более шероховатая поверхность, тем больший угол смачивания, что можно объяснить тем, что капля воды занимает пустоты в структуре приповерхностных слоев композита, в то время как при меньшей шероховатости капля растекается по поверхности и образуется меньший контактный угол.

На основании результатов экспериментов доказано предположение об образовании межмолекулярного комплекса между донорной частью (трифениламин) и наночастицами фуллерена, а также дискутируется практическое применение исследованных композитов для целей ограничения оптического излучения не только в видимом, но и в ближнем ИК-диапазоне спектра.

1. Якиманский А.В., Гинзбург Б.М. *Журн. Прикл. хим.*, 2000, Т. 73, С. 805
2. Бессонов М.И., Коттон М.М., Кудрявцев В.В., Лайсус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров, Л.: Наука, 1983.
3. Kamanina N. V., et al. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2012. Т. 23, № 8. P. 1538-1542.

Сложный характер молекулярных колебаний как источник ошибок в колебательной спектроскопии

Батаев В.А.

ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова», Москва

В экспериментальных исследованиях строения и конформационной динамики нежестких молекул, основанных на методах колебательной или электронно-колебательной спектроскопии, высоты барьеров конформационных переходов получают в результате решения обратных колебательных задач.

При этом колебательное уравнение Шредингера решают, используя вариационный принцип, а искомую структурную информацию (разности энергий конформеров и барьеры конформационных переходов) получают из оптимальной эффективной потенциальной функции. Описанные задачи математически некорректны: они обычно не имеют единственного решения и, более того, их решения часто неустойчивы по отношению к малым вариациям исходных данных.

Даже без учета возможных ошибок в отнесении спектральной информации, ясно, что получение математически обоснованных оценок точности определения формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) на основе экспериментально полученного набора колебаний невозможно. Однако, как показывает опыт, применение общепринятых приемов регуляризации некорректной обратной задачи часто позволяет получать вполне реалистичные значения барьеров конформационных переходов.

Описанный подход остается продуктивным только в случае, если используемый набор координат (на практике обычно это всего одна координата — одномерное приближение) для построения сечения ППЭ хорошо описывает выбранные колебательные движения молекулярной системы. Анализ формы ППЭ часто без особых усилий позволяет качественно оценить адекватность выбранной координаты решаемой задаче, например, по степени кривизны пути минимальной энергии. Данные о форме ППЭ получают из квантово-химических расчетов, и во многом благодаря этому, применение методов квантовой химии в обработке экспериментальных данных молекулярной спектроскопии стало современным стандартом таких исследований.

Однако кинетическая часть оператора Гамильтона такому простому анализу не поддается. Примером недостаточного учета особенностей кинетической части гамильтониана может служить почти двукратное расхождение в оценках величины барьера внутреннего вращения в молекуле бензальдегида, полученных различными методами квантовой химии и из трех наборов экспериментальных данных [1].

В докладе на примере молекул, содержащих плоские фрагменты (бензольное, фурановое и циклопропановое кольца), обсуждены особенности строения молекулярных систем, в которых внутреннее вращение может иметь многомодовый характер из-за относительно большой величины недиагональных элементов кинематической матрицы. Автором представлена попытка с помощью сравнения результатов одно- и двумерных колебательных задач, основанных на квантово-химически рассчитанных сечениях ППЭ, оценить возможные ошибки одномерной модели и устойчивость обратной задачи для внутреннего вращения, имеющего сложный характер.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00463.

1. Godunov I.A., Bataev V.A., Abramnikov A.V., Pupyshev V.I. *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118. P. 10159.

Определение неравновесной температуры лазерно-индуцированной плазмы низкого давления на основании распределения интенсивностей в колебательно-вращательной структуре "инфракрасной" системы молекулы оксида кальция

Бормотова Е.А., Закускин А.С., Зайцев С.М., Попов А.М., Лабутин Т.А., Столяров А. В., Бережной А.А.

ФГБОУ ВО «МГУ им. Ломоносова», Москва

Электронные спектры CaO наблюдаются в различных астрономических объектах. Спонтанная эмиссия, характерная для “оранжевой” системы полос CaO, обнаружена в спектрах земных болидов. Сильное поглощение в “красной” системе полос CaO может быть ответственно за температурную инверсию в атмосферах горячих Юпитеров. Метеоритная бомбардировка считается важным источником кальция в экзосферах Луны и Меркурия.

В работе представлен температурный анализ распределения интенсивности в ровибронных (с разрешенной вращательной структурой) спектрах А-Х (“красной”) системы полос CaO, образующихся в лазерно-индуцированной плазме при различных атмосферных давлениях, с целью воссоздания условий свечения CaO в шлейфах метеоров на различных высотах. Используя line-list спектральной базы данных Exomol и программу Exocross [1], были построены модельные А-Х спектры CaO как функции температуры, из сопоставления которых с их экспериментальными аналогами были определены колебательная и вращательная температура (КВТ), характерная для каждой полосы и условий регистрации (внешнего давления и задержки). Оказалось, что хорошее согласие модельных спектров с экспериментальными (см. Рис.1.ii) можно достичь, если предположить заметное различие в колебательной и вращательной температуре для полос 0-0, 1-0, и 2-0 (см. Рис.1.i), для которых также была установлена зависимость температуры от давления (см Рис. 2).

Работа выполнена при помощи финансирования гранта РФФ 18-13-00269-П.

1. Yurchenko S. N. et al. *Astronomy & Astrophysics*. 2018. № 614, P. A131.

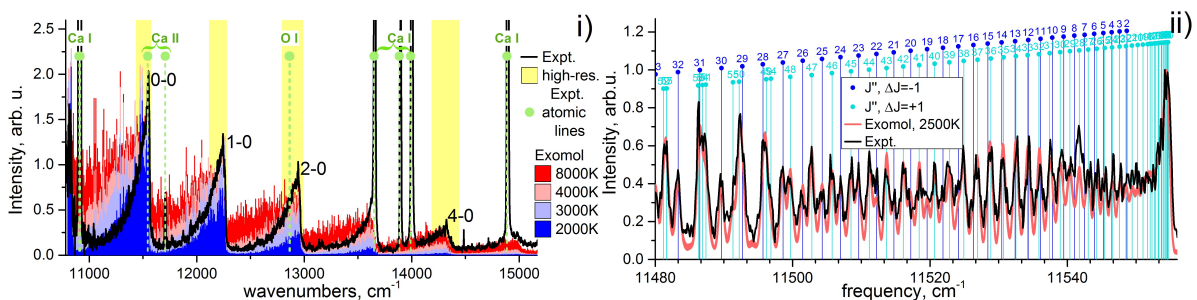


Рис. 1: (i) Сравнение экспериментального эмиссионного А-Х спектра CaO с моделированным при различных температурах. Жёлтым цветом выделены области регистрации спектров высокого разрешения. (ii) Сравнение экспериментального и модельного спектра высокого разрешения для 0-0 полосы.

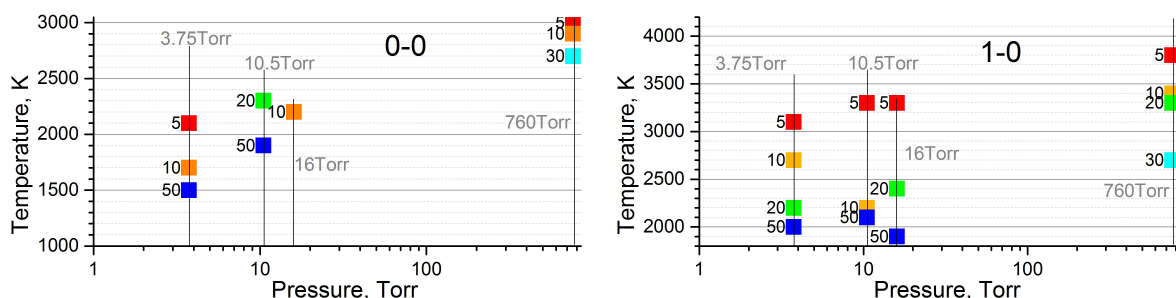


Рис. 2: Вращательная температура при разных задержках (5, 10, 20, 30, 50 мкс).

Механизмы сверхбыстрых фотохимических реакций

Боченкова А.В.

ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова», Москва

Фотоизомеризация протонированного основания Шиффа ретиналя – первичный процесс, приводящий к передаче зрительного сигнала. В белках фотохимическая реакция характеризуется большим квантовым выходом и проходит за сверхкороткие времена порядка 200 фс. Вопрос о роли белкового окружения в молекулярном механизме зрения до сих пор остается открытым, что связано, в первую очередь, с малой изученностью свойств самой хромофорной группы.

В данной работе с помощью инвариантной многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений впервые исследован фотоотклик и времена жизни низшего электронно-возбужденного состояния изолированных хромофорных групп ретиналь-содержащих белков и их модификаций. Проведен анализ топографии поверхности потенциальной энергии возбужденного состояния вдоль возможных координат реакции и вблизи конических пересечений с основным состоянием. Установлено, что динамика релаксации первого электронно-возбужденного состояния в белках зрительной рецепции характеризуется такими же временами, как и фотоотклик изолированного 11-*цис* хромофора. Бактериальные родопсины, напротив, значительно уменьшают величину барьера в первом возбужденном состоянии полностью *транс* хромофора, а также меняют специфичность реакции фотоизомеризации. [1]

Проведен анализ структуры и ширины вибронных полос в электронно-колебательных спектрах протонированного основания Шиффа ретиналя. Установлен доминирующий вклад негомогенного уширения, который связан с наличием заторможенного внутреннего вращения в основном электронном состоянии. Наличие движения большой амплитуды в основном электронном состоянии приводит к широкой полосе поглощения изолированной хромофорной группы во всем видимом диапазоне. На основе анализа электронно-колебательных спектров различных изомеров хромофора в изолированном состоянии и белковом окружении установлена связь фотоиндуцированной динамики на ранних временах со сверхбыстрой скоростью изомеризации в белках с определенной структурой активного центра. Полученные результаты позволяют сделать вывод о механизме цветного зрения и о влиянии белкового окружения на специфичность и сверхбыстрые времена релаксации электронно-возбужденного состояния фоторецепторных белков. [2]

Показано, что управление фотохимическим превращением, подобно каталитическому действию белка, может быть осуществлено и вне белкового окружения за счет введения химических модификаций в структуру молекулы. Предложенная в данной работе модификация обладает однонаправленным вращением при фотоизомеризации. Это открывает путь для создания нового класса сверхбыстрых молекулярных моторов на основе модифицированных хромофорных групп ретиналь-содержащих белков, работа которых инициируется поглощением безопасного для живых тканей и организмов красного света. [3]

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-13-00126.

1. Kiefer H.V., Gruber E., Langeland J., Kusochek P.A., Bochenkova A.V., Andersen L.H. *Nature Communications*. 2019. № 10. Art. № 1210.
2. Kusochek P.A., Scherbinin A.V., Bochenkova A.V. *JPC Letters*. 2021. № 12. P. 8664.
3. Gruber E., Kabylda A.M., Broendsted Nielsen M., Rasmussen A.P., Teiwes R., Kusochek P.A., Bochenkova A.V., Andersen L.H. *JACS*. 2022. № 144 (1). P. 69.

Сравнительное квантовохимическое исследование путей сборки 1-формил-2-пиразолина из ненасыщенных кетонов, гидразина и муравьиной кислоты

Гнатовский Г.Р., Орел В.Б.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Ранее с помощью методов квантовой химии была исследована, экспериментально реализуемая [1], реакция образования 1-формил-2-пиразолина из α,β - и β,γ -ненасыщенных кетонов, гидразина и муравьиной кислоты через гидразинирование карбонильной группы [2]. Все расчёты проводились в рамках метода B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* с учётом сольватационных эффектов растворителя (ДМСО) на уровне континуальной модели PCM. Было показано, что данная сборка может осуществляться через гидразинирование β,γ -ненасыщенного кетона ($\Delta G^\ddagger = 21,7$ ккал/моль, $\Delta G = -1,8$ ккал/моль), циклизацию β,γ -ненасыщенного гидразона ($\Delta G^\ddagger = 29,6$ ккал/моль, $\Delta G = -14,7$ ккал/моль) и формилирование 2-пиразолина ($\Delta G^\ddagger = 21,3$ ккал/моль, $\Delta G = -19,5$ ккал/моль).

В данной работе в рамках того же метода был исследован альтернативный механизм сборки 1-формил-2-пиразолина **7**, связанный с присоединением гидразина **1** или формилгидразина **4** по C=C связи α,β -ненасыщенного кетона **2** (Рис. 1).

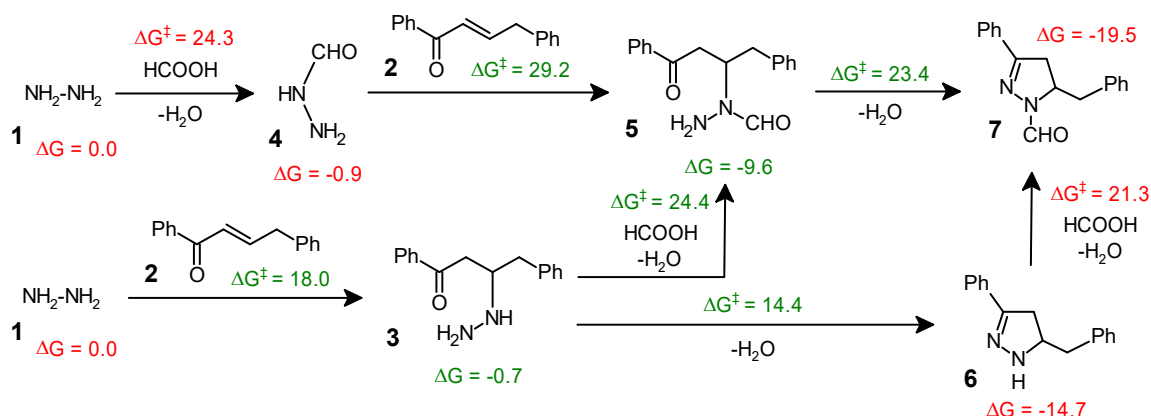


Рис. 1 - Образование 1-формил-2-пиразолина через гидразинирование C=C связи

Было показано, что данная сборка осуществляется по кинетически более выгодному пути, связанному с присоединением гидразина **1** по β -углероду **2** ($\Delta G^\ddagger = 18,0$ ккал/моль) и циклизацией β -гидразинил кетона **3** ($\Delta G^\ddagger = 14,4$ ккал/моль) в 2-пиразолин **6**. Дальнейшее формилирование **6** ($\Delta G^\ddagger = 21,3$ ккал/моль) является лимитирующей стадией этого пути и приводит к конечному продукту 1-формил-2-пиразолину **7** (Рис. 1).

Сравнение механизмов сборки 1-формил-2-пиразолина через гидразинирование C=O и C=C связи показывает, что кинетически более предпочтительным (на $\Delta \Delta G^\ddagger = 8,3$ ккал/моль) является последовательность превращений связанная с присоединением гидразина по C=C связи α,β -ненасыщенного кетона, циклизацией β -гидразинил кетона и формилированием 2-пиразолина.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

- Schmidt E. Yu. et al. *Synth.* 2015. V. 47, P. 1329-1336.
- Гнатовский Г.Р., Орел В.Б. Сборник материалов Двенадцатой межд. науч. конф. Химическая термодинамика и кинетика. Тверь. 16 мая – 20 мая, 2022. С. 83-84.

Механизм фотохимической настройки хромофора фотоактивного желтого белка

Громов Е.В.^{1,2}, Домрачева Т.М.³

¹MPIMR, Heidelberg

²ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

³ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова», Москва

На сегодняшний день общепризнано, что в фоторецепторных белках взаимодействия между хромофором и его белковым окружением (активным центром) играют важную роль в настраивании фотохимических свойств хромофора для оптимальной работы фоторецептора. Данное явление, именуемое фотохимической настройкой (далее фх-настройка), до сих пор остается не до конца понятным, несмотря на большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ. Теоретическое исследование фх-настройки затруднено из-за большого размера квантово-химических моделей, требующихся для адекватного описания активного центра фоторецепторного белка, и необходимости использовать сложные методы для описания электронной структуры хромофора в белковом окружении. В недавнем теоретическом исследовании [1] нам, однако, удалось предложить механизм фх-настройки хромофора фотоактивного желтого белка (РУР). Зная строение активного центра РУР (Рис 1а), мы составили три модели для рассмотрения наиболее важных взаимодействий хромофора в активном центре посредством водородных связей с аминокислотными остатками Tyr42 и Glu46 и пептидным фрагментом Cys69 (Рис 1б).

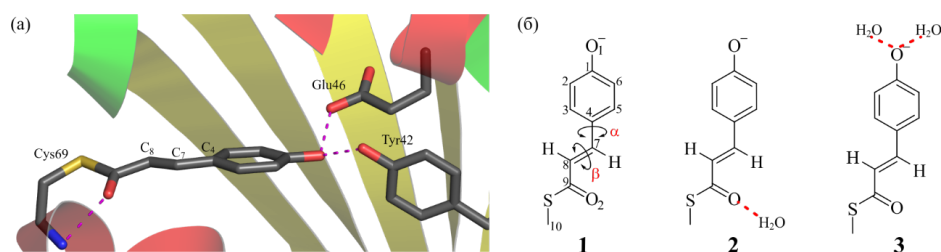


Рис 1: (а) активный центр РУР, показаны взаимодействия хромофора с белком посредством водородных связей; (б) три модели, использованные в данной работе: **1** – изолированный хромофор, **2** – хромофор с карбонильной водородной связью, **3** – хромофор с двумя фенольными водородными связями.

Умеренный размер моделей позволил использовать метод с учетом статической и динамической корреляции электронов – многоконfigurационную квазивыврожденную теорию возмущений второго порядка (ХМCQDPT2). Данным методом нами были рассчитаны сечения поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) основного (S_0) и возбужденного (S_1) состояний вдоль двух каналов распада S_1 состояния – α - и β -скручивания центрального метинового фрагмента хромофора (Рис 1б). Сравнительный анализ свойств трех моделей и рассчитанных для этих моделей координат реакций, описывающих α -/ β -каналы распада S_1 состояния, позволили установить электронное строение хромофора и механизм фх-настройки, осуществляемой за счет водородных связей между хромофором и его белковым окружением. Как оказалось, электронная структура S_0 и S_1 состояний описывается химическими резонансами. Водородные связи позволяют стабилизировать или дестабилизировать S_0/S_1 химические резонансы хромофорной группы, что обуславливает изменение топологии ППЭ S_0/S_1 состояний и, соответственно, фотохимических свойств хромофора.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

Вычисление энергии основного состояния атома московия с помощью квантовых алгоритмов

Зайцев В.А., Мальцев И.А., Грошев М.Э., Дурова А.В., Шабает В.М.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Расчет электронной структуры ионов, атомов и молекул необходим для выявления физических закономерностей а также химических свойств элементов и соединений. Проведение многочастичных расчетов представляет собой крайне трудную задачу из-за экспоненциального роста конфигурационного пространства с ростом числа активных электронов. Такой рост приводит к сопоставимому росту времени расчетов и количеству потребляемых вычислительных ресурсов, что сильно ограничивает системы, допускающие вычисление электронных корреляций на требуемом уровне точности. Возможным решением этой фундаментальной проблемы представляется переход к новой вычислительной парадигме, основанной на использовании квантовых компьютеров. Квантовые компьютеры представляют собой устройства, использующие в расчетах такие квантовые эффекты как суперпозиция, запутанность и интерференция. Ожидается, что эффективное использование этих особенностей с помощью специальных квантовых алгоритмов позволит поглощать экспоненциальный рост конфигурационного пространства и получать существенное преимущество над классическими компьютерами. К сожалению, современные квантовые компьютеры не являются достаточно мощными для демонстрации превосходства над классическими в вычислении электронных корреляций. Однако, стремительное развитие технологий позволяет надеяться, что в будущем достаточно мощные квантовые компьютеры станут доступны. Все это формирует интерес к разработке квантовых алгоритмов расчета электронной структуры.

Здесь мы проводим расчеты атома московия ($Z = 115$) с помощью квантового вариационного алгоритма VQE (Variational Quantum Eigensolver) [1] и квантового алгоритма оценки фазы PEA (Phase Estimation Algorithm) [2]. Алгоритм VQE основан на поиске оптимальных параметров некоторого оператора (анзаца), посредством которого строится приближенная волновая функция основного состояния. В рамках этого алгоритма нами был рассмотрен dUCC-SD (disentangled Unitary Coupled Cluster Single Double) [3] анзац а также несколько различных «hardware efficient» анзацев [4]. При этом использовались две разные процедуры оптимизации: Adam [5] и Quantum Natural gradients [6]. В результате исследований было выявлено, что точность «hardware efficient» анзацев сильно ограничена по сравнению с dUCC-SD. При этом оптимизатор Adam обеспечивает более быструю сходимость и требует меньшего количества вычислительных ресурсов. Дополнительно нами было установлено, что получение энергий основного состояния с помощью PEA с точностью, получаемой с помощью VQE алгоритма с dUCC-SD анзацем, требует существенного большего количества ресурсов квантового компьютера.

1. Peruzzo A., et al. *Nat. Commun.* 2014. № (5). P. 4213.
2. Kitaev A. Yu. arXiv:quant-ph/9511026.
3. Evangelista A., et al. *J. Chem. Phys.* 2019. № 24 (151). P. 244112.
4. Kandala A., et al. *Nature.* 2017. № 7671 (549) P. 242.
5. Kingma D. P., Ba J. arXiv:1412.6980.
6. Stokes J., Izaac J., Killoran N., Carleo G. *Quantum.* 2020. № (4) P. 269.

Расчет P, T-нечетных эффектов в многоатомных молекулах

Захарова А.В., Петров А.Н.
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина
СПбГУ, Санкт-Петербург

Для физики фундаментальных взаимодействий важным вопросом является поиск эффектов, нарушающих пространственную четность (P) и временную инвариантность (T). Такой поиск перспективен на полярных молекулах, содержащих атом тяжелого элемента и имеющих близкие уровни противоположной четности [1, 2, 3, 4]. В трехатомных молекулах наличие таких уровней обусловлено электронно-колебательным взаимодействием, приводящим к снятию вырождения энергий колебаний в двух поперечных плоскостях. В шестиатомных молекулах, таких как рассматриваемые нами молекулы типа симметричного волчка RaOCH_3 [1] и YbOCH_3 , наблюдаются также дублеты противоположной четности, так называемые K-дублеты, связанные с вращением CH_3 вокруг оси молекулы.

В работе мы изучаем свойства, чувствительные к нарушению P,T-нечетных эффектов, такие, как электрический дипольный момент электрона и скаляр-псевдоскалярное электрон-ядерное взаимодействие. Мы находим ядерную волновую функцию для разных колебательных состояний молекул и производим усреднение по ней. Расчет свойств мы производим на CCSD(T) уровне с использованием релятивистского псевдопотенциала. Для восстановления правильного поведения четырехкомпонентных спиноров в остальной области тяжелых атомов мы используем метод, разработанный в лаборатории квантовой химии ПИЯФ НИЦ КИ.

Для трехатомных молекул RaOH и YbOH были получены электрические дипольные моменты для разных геометрических конфигураций.

Работа по трехатомным молекулам выполнена при поддержке гранта РФФ №18-12-00227.

Работа по шестиатомным молекулам была поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» № 21-1-5-72-1.

1. Zakharova A. *Physical Review A*. 2022. V. 105. №. 3. P. 032811.
2. Zakharova A., Petrov A. *Physical Review A*. 2021. V. 103. №. 3. P. 032819.
3. Zakharova A., Kurchavov I., Petrov A. *The Journal of Chemical Physics*. 2021. V. 155. №. 16. P. 164301.
4. Petrov A., Zakharova A. *Physical Review A*. 2022. V. 105. P. L050801.

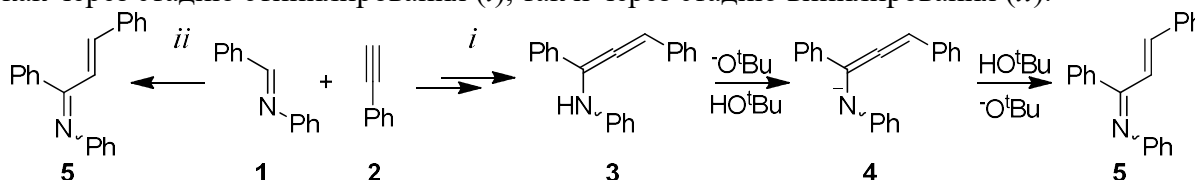
Квантовохимическое исследование механизма образования 1-азадиенов из фенилацетилена и (*E*)-*N*-бензилиденанилина в суперосновной среде KO^tBu/DMSO

Зубарев А.А., Орел В.Б.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Азадиены получили широкое распространение в синтезе гетероциклических соединений так как алкеновая и иминная функциональные группы могут вступать в реакцию, приводя к образованию разных типов N-гетероциклов, которые, как правило, обладают хорошими лекарственными свойствами. [1]

Недавно был продемонстрирован новый способ получения 1-азадиенов без использования переходных металлов и в мягких условиях (14 – 20 °C и 1 атм.). Экспериментально известно, что при температуре 17°C и 1 атм в среде KO^tBu/DMSO из фенилацетилена и (*E*)-*N*-бензилиденанилина образуется смесь *1E,2E*- и *1Z,2E*-1,2,4-трифенил-1-азадиенов в соотношении 3:1 с выходом 70% [2].

В рамках B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* подхода с включением в расчет комплекса KO^tBu·5DMSO исследована возможность реализации этой реакции как через стадию этинилирования (*i*), так и через стадию винилирования (*ii*).



Активационный барьер винилирования оказывается значительно больше ($\Delta G^\ddagger = 31,5$ ккал/моль), чем активационный барьер этинилирования ($\Delta G^\ddagger = 13,2$ ккал/моль). Таким образом, винилирование в условиях эксперимента не реализуется.

Для структур **3** (а также предшествующих интермедиатов) и **4** с антипланарным положением фенильных заместителей при C–N-связи возможно свободное вращение вокруг неё, которое связано с активационными барьерами, не превышающими 5,0 ккал/моль и приводит к менее стабильны на $\Delta G = 0,9 \div 3,0$ ккал/моль конформерам. При этом на пути изомеризации пропаргиламина в наиболее выгодный изомер *1E,2E*-**5** лимитирующей стадией является протонирование **4** ($\Delta G^\ddagger = 8,3$ ккал/моль), поэтому на пути образования остальных стереоизомеров мы рассмотрели только эту стадию.

Образование наблюдаемого, но термодинамически менее стабильного изомера *1Z,2E*-**5** ($\Delta\Delta G = 1,8$ ккал/моль) осуществляется с активационным барьером $\Delta G^\ddagger_{4 \rightarrow 5}$ меньшим на 2,3 ккал/моль. Для образования *2Z*-стереоцентра **5**, молекуле третбутанола необходимо перегруппироваться в противоположную сторону относительно «ацетиленового» фрагмента в **4**. В этом случае протонирование осуществляется с бóльшим на 2,3 ккал/моль активационным барьером для *1E,2Z*-**5**, и на 3,9 ккал/моль для *1Z,2Z*-**5** относительно *1E,2E*-**5**. Кроме этого *2Z*-изомеры **5** термодинамически менее стабильны, чем *1E,2E*-изомер на 2,6 и 7,1 ккал/моль соответственно. Образование смеси *2E*-стереопродуктов *1E,2E*- : *1Z,2E*- = 3 : 1 связано с кинетически более выгодным протонированием в *1Z,2E*-азадиен и его переходом в термодинамически более стабильный *1E,2E*-азадиен, тогда как образование *2Z*-стереоцентра кинетически и термодинамически затруднено.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

1. Groenendaal B., Ruijter E., Orru R. V. A. *Chemical Communications*. 2008. № 43. P. 5474.
2. Schmidt E. Y., et al. *Journal of Organic Chemistry*. 2020. № 5 (85). P. 3417.

Глобальная оптимизация структуры и необычные электронные свойства субнаноразмерных кластеров магния

Игнатов С.К.¹, Пантелеев С.В.¹, Стешин И.С.¹, Масунов А.Е.²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

² University of Central Florida, Orlando, USA

Субнаноразмерные металлические кластеры являются физико-химическими объектами, не имеющими простой и надежной теории их структуры и химических свойств. При этом изомеры кластеров, пространственное строение которых предсказывается, например, квантовохимическими методами, часто демонстрируют большое структурное разнообразие, зависящее от размера, спинового состояния и природы металла. Как с фундаментальной, так и с практической точек зрения было бы исключительно интересно исследовать весь набор структур, которые могут существовать для данного типа металла и размера кластера n (нуклеарности), установить количество всех возможных изомеров N в зависимости от n , и изучить особенности их электронной структуры и физико-химических свойств. В докладе обсуждаются результаты наших работ, в которых методами глобальной DFT-оптимизации делается попытка установить полный набор структурно-уникальных изомеров субнаноразмерных кластеров Mg₂-Mg₃₅. Для найденных расширенных наборов этих изомеров мы исследуем закономерности изменения структурных, термодинамических и электронных параметров. Анализ проводился для набора 1322 структурно-уникальных изомеров, найденных в ходе прямой глобальной DFT-оптимизации структуры кластеров Mg₂-Mg₃₂ (BP86/6-31G(d)), а также с помощью глобальной оптимизации Mg₃₃-Mg₃₅ на основе DFT-калиброванного потенциала нового поколения МТР. Показано, что использование для глобальной оптимизации потенциала МТР значительно улучшает предсказание структуры кластеров по сравнению с классическими металлическими потенциалами. В то же время отличия результатов МТР от DFT во многих случаях остаются значительными и сильно зависят от способа калибровки. Установление полного набора изомеров позволило построить полную генеалогическую карту образования изомеров Mg₂-Mg₁₀, которая может рассматриваться как фрагмент ППЭ процессов образования малых кластеров путем последовательного присоединения одного атома. Эта информация была верифицирована и уточнена путем полной оптимизации структур Mg₂-Mg₁₂ на уровне CCSD(T)/cc-pVQZ. Для расширенного набора 1237 изомеров Mg₂-Mg₃₂ расчет электронных свойств на уровне DFT обнаруживает необычное свойство изотропной электронной поляризуемости (ИЭП) кластеров: зависимость ИЭП наиболее выгодных изомеров от нуклеарности n имеет линейный характер с высоким коэффициентом корреляции, причем ее величина при каждом n близка к минимальному значению среди всех найденных изомеров данной нуклеарности. Найденная зависимость проверяется путем предсказания ИЭП для изомеров, структуры глобальных минимумов для которых предсказаны только методом межатомных потенциалов (МТР). При независимом расчете ИЭП таких структур методом DFT значения ИЭП попадают в пределы погрешности регрессионной модели, используемой для предсказания. Возможные объяснения обнаруженной зависимости, ее значение для квантовой химии и возможности практического применения обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00282).

Электронная структура сверхтяжелых элементов

Кайгородов М.Ю., Кожедуб Ю.С., Савельев И.М., Тупицын И.И.,
Усов Д.П., Шабает В.М.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Сверхтяжелые элементы (СТЭ) – элементы с атомным номером $Z \geq 104$, полученные в реакциях в горячего и холодного синтеза – завершают седьмой период таблицы Менделеева [1]. Большинство из искусственно созданных нейтронно-дефицитных СТЭ имеют крайне низкий период полураспада, и кроме того низкий выход в ходе реакции синтеза, что существенно усложняет экспериментальное исследование свойств электронной структуры. Следы СТЭ активно ищутся в данных астрофизических наблюдений, где потенциально возможно формирование стабильных изотопов этих элементов. Для готовящихся экспериментов по измерению параметров электронной структуры СТЭ [2], а также для анализа астрофизических данных необходимо теоретическое изучение электронной структуры СТЭ.

Вследствие растущих релятивистских, квантово-электродинамических (КЭД) и корреляционных эффектов эти системы привлекают внимание теоретической физики, которая стремится ответить на вопросы, обладают ли СТЭ свойствами схожими с их более легкими гомологами и выполняется ли для синтезированных и ещё не открытых СТЭ периодический закон. Помимо этого исследование электронной структуры СТЭ интересно с точки зрения проверки и демонстрации возможностей разработанных теоретических методов квантовой механики и квантовой химии.

В настоящей работе такие параметры электронной структуры как конфигурация основного состояния, потенциал ионизации и сродство к электрону для ряда СТЭ с $Z=111-114$ и $Z=118$ исследуются с использованием релятивистского многоссылочного метода связанных кластеров в пространстве Фока (FS-CC) и релятивистского метода конфигурационного взаимодействия. Для каждого из исследуемых характеристик помимо учета в многоэлектронной задаче кулоновского взаимодействия были рассмотрены поправки на брейтовское взаимодействие и КЭД поправки. Для учета корреляционных эффектов в рамках метода FS-CC использовалась модель с непertурбативным учетом трехкратных кластерных амплитуд (FS-CCSDT) [3], а для учета КЭД эффектов – поход модельного КЭД оператора [4]. Анализ погрешностей от параметров расчета, а также от не рассмотренных вкладов позволил установить для большинства исследуемых параметры электронной структуры СТЭ точность лучше 0.1 эВ.

1. Oganessian Yu. Ts., Sobczewski A., Ter-Akopian G. M. *Physica Scripta*. 2017. № 2 (92). P. 023003.
2. Dmitriev S., Itkis M., Oganessian Y. *EPJ Web of Conferences*. 2016. V. 131. P. 08001.
3. Oleynichenko A. V., Zaitsevskii A., Eliav E. *Communications in Computer and Information Science*. 2020. P. 375.
4. Shabaev V. M., Tupitsyn I. I., Yerokhin V. A. *Physical Review A*. 2013. № 1 (88). P. 012513; Shabaev V. M., Tupitsyn I. I., Yerokhin V. A. *Computer Physics Communications*. 2015. 189. P. 175.

Варьирование показателя преломления, как основной индикатор изменения базовых свойств органических материалов

Каманина Н.В.

ГОИ им. С.И. Вавилова, «Фотофизика...» лаб., Санкт-Петербург
НИЦ Курчатовский Институт - «ПИЯФ», Гатчина
СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург
ООО «ФОТОФИЗИКС», Санкт-Петербург

Показатель преломления материалов, как известно, коррелирует с базовыми физико-химическими свойствами неорганических и органических материалов [1].

Авторское качественное представление данного процесса приведено на Рис.1.



Рис.1. Взаимосвязь рефрактивных параметров материалов с другими их базовыми особенностями.

На основе модели, предложенной в [2], рассмотрен процесс варьирования показателя преломления сопряженных *органических* систем с изначально существующим внутримолекулярным комплексом с переносом заряда при использовании лазерных методов. С применением схемы четырёх-волнового смешения, работающей в условиях дифракции Рамана-Ната и установки для тестирования оптического ограничения излучения на длинах волн 532 нм и 1,54 мкм приведены данные по изменению рефрактивных свойств большой группы органических систем, допированных фуллеренами, квантовыми точками, восстановленным оксидом графена, шунгитами, ДНК, др. нано- и биочастицами. В качестве матриц выбраны органические структуры, как-то: полиимиды, пиридины, полианилины, жидкие кристаллы. Установлено увеличение, по крайней мере, на 2 порядка нелинейной рефракции и кубичной нелинейной восприимчивости для всех исследованных органических композитов. Показана корреляция между изменением рефрактивных и фотопроводниковых свойств органических систем, а также их динамическими свойствами, что существенно расширяет области применения. Приедены, как ранее дискутируемые результаты [3-5], так и новые данные, полученные в лаборатории «Фотофизика...» в последний год.

1. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. *Физическая оптика*. М.:Изд-во Моск.Ун-та, 1998, 656 с.
2. Каманина Н.В. *Успехи физических наук*. 2005. Т. 175, № 4. С. 445-454.
3. Kamanina N.V., et al. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2012. V. 23, № 8. P. 1538-1542.
4. Kamanina N.V., et al. *Optics Express*. 2016. №24(2).
5. Kamanina N.V. *Materials*. 2022. V. 15, № 6. P. 2153.

Двухфотонные переходы в одноэлектронных и мюонных ионах

Князева В.А.¹, Лященко К.Н.^{1,2}, Андреев О.Ю.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «СПбГУ», Санкт-Петербург

²НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ, Гатчина

Двухфотонные переходы являются одним из фундаментальных процессов в атомной физике, который наиболее хорошо изучен для одноэлектронных ионов. Двухфотонный переход является доминирующим каналом распада $2s$ -электронного состояния для легких и средних одноэлектронных ионов. Для одномюонных ионов двухфотонный переход является основным каналом распада для всех ионов. Изучение мюонных ионов становится актуальной задачей, поскольку в последнее время было замечено значительное улучшение качества мюонных пучков [1].

Мы рассматривали двухфотонный распад $2s$ -состояния одноэлектронных и одномюонных ионов с атомными номерами $1 \leq Z \leq 120$ в рамках релятивистской теории. Радиационный распад $2s$ -состояния в мюонных ионах качественно отличается от распада в электронных ионах. В частности, для одноэлектронных ионов единственно возможным каскадным переходом является переход $2s \rightarrow 2p_{1/2} \rightarrow 1s$, вкладом которого можно пренебречь из-за малой разницы энергий между состояниями $2s$ и $2p_{1/2}$ [2]. В случае одномюонных ионов есть еще один каскадный переход $2s \rightarrow 2p_{3/2} \rightarrow 1s$, и разница энергий между $2s$ - и $2p$ -состояниями достаточно велика, поэтому каскадные переходы становятся доминирующими уже для средних водородоподобных ионов.

Еще одна особенность одномюонных ионов заключается в том, что большое значение имеют поправки на размер ядра. Это объясняется тем, что мюон расположен гораздо ближе к ядру, чем электрон. Для $Z > 5$ эти поправки уменьшают вероятности однофотонных переходов и увеличивают вероятности двухфотонных переходов. Для одноэлектронных ионов ранее были исследованы поправки на размер ядра и поляризацию вакуума для вероятностей двухфотонного перехода [2]. В целом эти поправки заметны только для тяжелых ионов. В отличие от одноэлектронных ионов, для одномюонных ионов эти поправки существенны даже для ионов с малым Z .

Более того, нами была исследована асимметрия углового распределения как неполяризованных, так и поляризованных испускаемых фотонов для всех одноэлектронных и одномюонных ионов, включая сверхтяжелые элементы. Разница между нашим релятивистским расчетом и нерелятивистским расчетом асимметрии [3] достигает трех раз для сверхтяжелых элементов. В случае легких ионов асимметрия мала, но важна для оценки нерезонансных поправок [4].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 22-12-00043).

1. Bogomilov M., Tsenov R., Vankova-Kirilova G., Song Y. P., and et.al. *Nature*. 2020. V. 578. P. 53.
2. Sommerfeldt J., Müller R. A., Volotka A. V., Fritzsche S., and Surzhykov A. *Phys. Rev. A*. 2020. V. 102. P. 042811.
3. Au C. K. *Phys. Rev. A*. 1976. V. 14. P. 531.
4. Andreev O. Y., Labzowsky L. N., Plunien G., and Solov'yev D. A. *Physics Reports*. 2008. V. 455. P. 135.

Квантовохимические исследования механизмов реакций ацетилена в суперосновных средах на основе диметилсульфоксида

Кобычев В.Б.

ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Применение суперосновных сред, состоящих из сильного основания (как правило, гидроксида или алкоксида щелочного металла) и апротонного диполярного растворителя – диметилсульфоксида (ДМСО), значительно облегчает протекание классических реакций ацетилена – ацетилен-алленовой перегруппировки, винилирования (нуклеофильного присоединения к тройной $C\equiv C$ связи) и этинилирования (присоединения терминальных ацетиленов по карбонильной группе), а также позволяет осуществить ряд новых реакций, например, синтез пирролов и *N*-винилпирролов из ацетилена и виниловых эфиров кетоксимов [1,2].

Для изучения механизмов таких реакций методами квантовой химии предложен ряд моделей суперосновного центра. Наиболее полная из них включает, наряду с молекулой основания, ближайшее окружение из пяти молекул ДМСО. Детальное исследование механизмов базовых реакций с использованием этой модели позволило ввести упрощенное описание с явным включением только одной молекулы растворителя, а в ряде случаев – ограничиться рассмотрением только активных форм анионов и учетом влияния растворителя в рамках континуальных моделей.

В качестве основного расчетного подхода в настоящее время используется метод B2PLYP-D/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*. Этот подход обеспечивает сбалансированное описание нейтральных и ионных форм, а также успешно справляется с воспроизведением энергетических характеристик традиционно “трудных” для методов DFT и MP2 ацетилен-алленовой перегруппировки и альдольной реакции.

С использованием разработанных подходов исследованы механизмы ряда реакций с участием супероснований. Пример винилирования метанола показывает, что полный цикл превращений (образование метоксид-иона, присоединение его к тройной связи, протонирование образующегося карбаниона и регенерация основания) может быть осуществлен в координационной сфере недиссоциированного КОН. Рассмотрен механизм винилирования пирролов и проанализированы причины неудачи при попытке прямого винилирования 2-азапирролов. В качестве еще одного примера приводится винилирование H_2S с образованием дивинилсульфида – и по контрасту с ним, – гидратационная тримеризация ацетилена, в ходе которой ацетилен попеременно выступает в роли электрофила, нуклеофила и вновь электрофила,

Одним из важнейших результатов последнего десятилетия стало открытие реакции винилирования кетонов ацетиленами и алленами. Теоретические исследования позволили объяснить ряд важных закономерностей этой реакции и ряда иницируемых ей каскадных сборок с образованием фуранов, функционализированных циклопентенолов, диоксибициклооктанов, а также реакций с участием третьего нуклеофила – гидразина, гидроксилamina и их производных, открывающих путь к разнообразным синтезам сложных гетероциклических соединений. Наконец, совсем недавно с использованием супероснований удалось вовлечь в реакцию этинилирования кетимины (аза-реакция Фаворского), что позволяет получать 1- и 2- азадиены и 2Н-пирролы.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

1. Trofimov V. A. *Curr. Org. Chem.* 2002. № 6. P. 1121.
2. Trofimov V. A., Schmidt E. Y. *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51, № 5. P. 1117.

Расчеты химических свойств молекул со сверхтяжелыми элементами методом связанных кластеров

Кожедуб Ю.С.¹, Котов А.А.¹, Глазов Д.А.¹, Илиас М.², Шабает В.М.¹

¹СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

²МБУ, Банска Быстрица, Словакия

Химические свойства молекул не только представляют фундаментальный интерес в исследованиях химического поведения соединений сверхтяжелых элементов, но и могут быть использованы для приближенной оценки энтальпии адсорбции молекул на различных поверхностях. В данной работе выполнены расчёты различных характеристик молекул HgO, SnO и FIO в рамках метода связанных кластеров (СС), реализованного в программном пакете DIRAC [1]. Вычисления были проведены с учетом двух- и трёхкратных возбуждений для построения конфигурационного пространства как для четырёхкомпонентного, так и для приближённого релятивистского двухкомпонентного гамильтониана (eXact-2-Component) [2, 3]. В качестве базисных наборов использовались доступные наборы из библиотеки dyall [4]. Также исследовались собственные модификации данных базисных наборов. В результате, были рассчитаны такие важные характеристики молекулярных систем, как оптимальная геометрия, потенциал ионизации, дипольный момент и тензор поляризуемости, которые могут быть использованы для оценки энергии адсорбции молекул на различных поверхностях. Особое внимание при этом уделялось оценке численной погрешности полученных значений. Для этого были проведены широкомасштабные систематические расчёты на большом множестве параметров, что позволило надёжно оценить зависимость результатов от используемых приближений, размера базисного набора, наличия так называемых диффузных функций и атомных орбиталей с большими значениями углового момента (g- и h-орбитали), числа активных электронов, явно включенных в корреляционную схему СС, и размера виртуального пространства. Кроме того нами были изучены возможности вычисления необходимых характеристик с помощью использования наиболее распространенных потенциалов (BP86, PBE0 и B3LYP) релятивистского метода функционала плотности (МФП). В отличие от ab initio метода СС, данный метод является полуэмпирическим, но требует гораздо меньших вычислительных ресурсов и времени.

1. DIRAC package. Dirac, a relativistic ab initio electronic structure program, *Release DIRAC19*. 2019, written by Gomes A. S. P. et al., (<http://www.diracprogram.org>).
2. Kutzelnigg W. and Liu W., *The Journal of Chemical Physics*. 2005. V. 123. P. 241102.
3. Ilias M. and Saue T., *The Journal of Chemical Physics*. 2007. V. 126. P. 064102.
4. Базисные наборы Dyall K.G., см. <http://dirac.chem.sdu.dk/basisarchives/dyall/index.html>

Структура и энергия адсорбции хиральных лигандов на кластерах платины

Лившиц Г.Д., Бурова С.А., Игнатов С.К.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Создание региоселективных и стереоспецифичных катализаторов восстановления непредельных полифункциональных соединений станет прорывом в фармакологии, парфюмерной и косметологической промышленности [1-2]. Для проведения подобных разработок требуется полная картина поведения хиральных соединений на поверхности катализатора.

В качестве моделей катализатора выступали кластеры Pt₁₃, Pt₂₄, Pt₃₆, Pt₆₄, Pt₁₀₀. В качестве хирального лиганда был рассмотрен аланин. Структура адсорбционных комплексов была оптимизирована различными методами DFT: B3LYP, B3PW91, PBE0, а также полуэмпирическими методами PM6, PM7, GFN-xTB1, GFN-xTB2. Была изучена адсорбция аминогруппой, карбоксильной группой и коадсорбция данных двух групп. Установлено, что в среднем адсорбция D-пролина выгоднее на 4 ккал/моль, при этом, по возможности, D-пролин координируется аминогруппой, а L-пролин карбоксильной группой.

В настоящей работе для разработки стереоселективных катализаторов предлагается использование мономолекулярного ориентирующего покрытия поверхности платины и выполняется теоретическая проверка их стереоспецифического действия. В качестве ориентирующих лигандов (ОЛ) рассмотрены 7 конденсированных производных пиридина (см. Рис. 1).

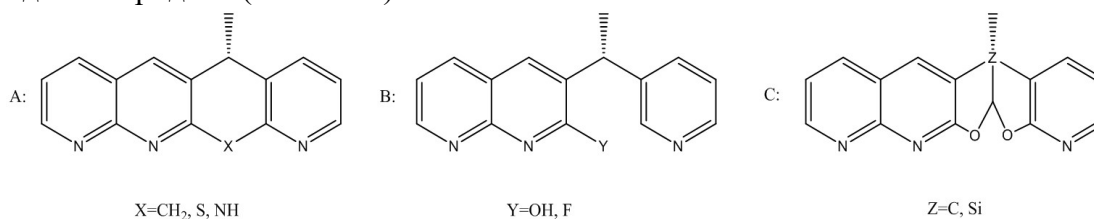


Рис. 1. Варианты ориентирующих лигандов

Поверхность (100) монокристалла платины моделировалась тетрагональными двухслойными фрагментами 6x6, 8x8 и 10x10 атомов с фиксированными атомами нижней и боковых граней. На поверхность платины помещались два ОЛ, после чего полученная модель подвергалась оптимизации. Наибольшей энергией адсорбции и наиболее устойчивой геометрией слоя обладает лиганд типа А, X=S. Для этого слоя проведено моделирование коадсорбции молекул хиральных реагентов, в качестве которых рассмотрены пролин, аланин, пантолактон и 3-метилгекс-4-ен-2-он C₇H₁₂O. В качестве моделей адсорбированных на немодифицированной поверхности платины хиральных реагентов рассмотрены 2-гидроксипропановая кислота, 2,3-дигидроксипропаналь. Для этих молекул рассчитаны структуры адсорбционных комплексов и энергии адсорбции при различных ориентациях молекул на поверхности.

Методом сравнения энергетических и структурных характеристик изучены различные методы теории функционала плотности и полуэмпирические методы. Из рассмотренных полуэмпирических методов лучшими по соотношению точности и вычислительных затрат являются GFN-xTB2 и PM7.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00282).

1. Gombos, R. et al. *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis* 2019. № 126. P. 439.
2. Ghomari R. et al., *Advances in Quantum Chemistry* 2014. № 68. P. 175.

Модель минимального кластера ксенотима YPO_4 с обрывом ковалентных связей

Ломачук Ю.В.¹, Мальцев Д.М.¹, Шахова В.М.¹, Мосягин Н.С.¹, Титов А.В.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

² СПбГУ, Санкт-Петербург

Природный ортофосфат иттрия (минерал ксенотим, YPO_4) отличается высокой химической и радиационной стойкостью и рассматривается в ряду других ортофосфатов в качестве природных аналогов матриц для иммобилизации актинидов. Благодаря высокой симметрии кристаллической структуры этого соединения, квантово-химические расчеты его свойств, а также свойств примесных ионов урана и тория требуют меньше вычислительных ресурсов, а также дают более достоверные результаты, которые могут быть проанализированы теоретически, по сравнению с другими ортофосфатами.

Для квантово-механического исследования состояний указанных примесей в кристаллах необходимо построение кластерных моделей, поскольку периодические модели не могут обеспечить требуемую точность. Кластерная модель ксенотима с использованием потенциалов остова специального вида [1, 2, 3] была построена в работе [4]. Размер этой кластерной модели (порядка 150 атомов с 300 электронами, явно включенными в расчет) все же не позволяет использовать прецизионные методы расчета электронной структуры, такие как связанные кластеры, применимость которых ограничена системами с менее чем 100 электронами (в зависимости от особенностей задачи).

В настоящей работе на примере кристалла ксенотима YPO_4 изучена возможность построения «минимального кластера» с обрывом ковалентных связей анионов со своими соседями (на примере фосфатной группы PO_4 в ксенотиме). Квантово-механический расчет электронной структуры этого кластера проведен в приближении теории функционала плотности, проведено сравнение с результатами, полученными для кластерной модели, описанной в работе [4]. Также представлены результаты расчетов методами связанных кластеров и теории возмущений 2-го порядка.

Для построенной модели минимального кластера проведены анализ частот локализованных собственных колебаний системы и оценка энергий одноэлектронных возбуждений, проведено сопоставление с экспериментальными данными и результатами, полученными ранее [4].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00225).

1. Titov A. V., Mosyagin N. S. *Int. J. Quantum Chem.* 1999. V. 71, № 5. P. 359–401.
2. Mosyagin N. S., Zaitsevskii A. V., Skripnikov L. V., Titov A. V. *Int. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116, № 4. P. 301-315.
3. Maltsev D. A. , Lomachuk Y. V., Shakhova V. M. et al. *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 205105.
4. Lomachuk Y. V., Maltsev D. M., Mosyagin N.S. et al. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2020. V. 22, № 32. P. 17922–17931.

Исследование радиационно-индуцированных эффектов в фуллерене C₆₀

Лютова Ж.Б.^{1,2}, Титова А.В.^{1,2}, Маркова М.А.¹, Седов В.П.², Борисенкова А.А.²

¹СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

²НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина

Химические и физические особенности фуллерена, вместе с его сферической формой, создают предпосылки для их успешного применения во многих областях, в том числе в биологии и медицине. Технологии биомедицинского применения включают этап стерилизации и во многих случаях единственным адекватным методом выступает стерилизация ионизирующим излучением. При этом, в фуллеренах и их соединениях могут возникать нежелательные радиационно-индуцированные эффекты. Кроме того, молекула фуллерена, может выступать в роли носителя радиоактивного изотопа, обеспечивая защиту от его взаимодействия со средой организма. Ионизирующее излучение изотопа может повлиять на свойства фуллерена, приводя к разрушению молекулы и выходу радиоактивного изотопа. Поэтому, целью нашей работы стало исследование воздействия на порошок фуллерена C₆₀ гамма-излучения кобальта-60 в дозах от 5 до 25 кГр.

Структурные особенности фуллерена C₆₀ до и после облучения были охарактеризованы с помощью УФ-, ИК-спектрометрии и рентгенодифракционного анализа.

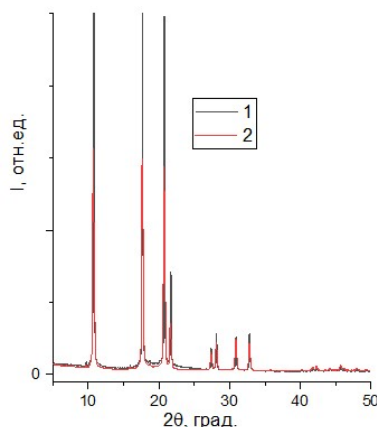


Рис.1 Рентгенограммы образцов фуллерена C₆₀: исходного (1) и облученного дозой 25 кГр (2)

Четыре ИК-активные колебательные моды, характерные для фуллерена C₆₀ [1], расположенные при волновых числах 524, 577, 1180 и 1423 см⁻¹, присутствуют на ИК-спектрах всех образцов до и после облучения. На ИК-спектрах, образца, облученного дозой 25 кГр увеличивается интенсивность линий в области 2320-2360 см⁻¹, которые можно отнести к валентным колебаниям сорбированного CO₂. Установлено, что облученные фуллериты, также как и исходный образец C₆₀, при комнатной температуре имеют ГЦК решётку с пространственной группой Fm m. Измеренные профили для всех образцов были практически идентичны, с незначительными различиями по форме и интенсивности диффузного рассеяния. На УФ-спектрах растворов облученных образцов в о-ксилоле помимо характерного максимума поглощения (331 нм) не наблюдалось появления каких-либо особенностей. Таким образом в ходе исследования не было обнаружено влияние гамма-излучения в дозах от 5 до 25 кГр на порошки фуллерена C₆₀, что подтверждает радиационную стойкость данного фуллерена в выбранном диапазоне доз ионизирующего излучения.

Двухфотонная диэлектронная рекомбинация в многозарядных ионах

Лященко К. Н.^{1,2}, Андреев О.Ю.^{1,2}, Дзянг Ю³

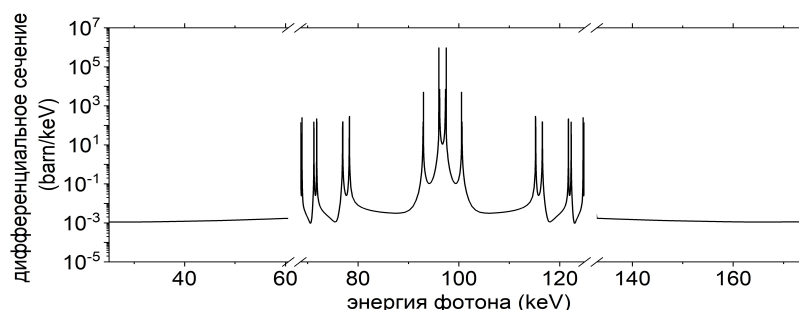
¹СПбГУ, Санкт-Петербург

²НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Санкт-Петербург

³Институт Современной Физики, Ланьчжоу, Китай

Диэлектронная рекомбинация (ДР) — резонансный процесс, протекающий в электрон-ионных или ион-атомных столкновениях. В ходе этого процесса формируются автоионизационные состояния (дважды возбужденные состояния электронной подсистемы атома или иона). Образованное автоионизационное состояние может распадаться как радиационно с испусканием любого количества фотонов, так и по каналу Оже с испусканием электрона. Однако основным каналом в случае тяжелых ионов обычно является двухфотонный распад в основное состояние системы. Проявляется ДР в виде резонансов в сечении процесса как функции энергии столкновения. ДР всегда протекает вместе с обычной рекомбинацией, которая является нерезонансным процессом, при котором не образуются дважды возбужденные состояния и в соответствующих сечениях она формирует фон.

Доступные теоретические исследования ДР ограничены однофотонным приближением [1], где конечное состояние процесса задается однократно возбужденными состояниями, а не основным состоянием. Следовательно, в таком описании может быть исследовано только излучение так называемого резонансного (“первого”) фотона. В наиболее точных экспериментах [2] ДР исследовалась не с помощью измерения спектров излученных фотонов, а с помощью измерения ионных зарядов. Для описания таких экспериментов это приближение является достаточно точным. Однако однофотонное приближение не подходит для исследования энергетического спектра излучения. Для исследования спектра необходимо выйти за рамки этого приближения. В настоящей работе мы исследуем теоретически ДР с двухфотонным излучением в рамках КЭД. В частности, был проведен расчет дифференциальных сечений ДР для широкого диапазона ионов. На рисунке ниже приведен, в качестве примера, результат расчета дифференциального сечения ДР как функции энергии одного из излученных фотонов для столкновения с ионом урана. Энергия столкновения подобрана так, чтобы обеспечить резонанс с автоионизационным $(2s)^2$ состоянием.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00043)

1. Andreev O. Yu., Labzowsky L. N., et al. *Phys. Rev. A*. 2009. V. 80. P. 042514.
2. Bernhardt D., Brandau C., Harman Z., et al. *Phys. Rev. A*. 2011. V. 83. P. 020701.

Двухфотонная аннигиляция позитронов с электронами К-оболочки водородоподобных ионов

Мандрыкина З.А.¹, Зайцев В.А.¹, Ерохин В.А.², Шабает В.М.¹

¹СПбГУ, Санкт-Петербург

²СПбПУ им. Петра Великого, Санкт-Петербург

Исследование взаимодействий позитрона - простейшей частицы антивещества - с атомами, молекулами и твердыми телами представляет фундаментальный и практический интерес. Одним из наиболее важных актов взаимодействия является процесс аннигиляции с электронами в веществе. Исследование этого процесса привело к развитию позитронно-эмиссионной томографии, методов изучения дефектов в металлах и полупроводниках и многих других приложений. Особый интерес представляет аннигиляция с электронами внутренней оболочки тяжелых систем. Такие процессы дают уникальную возможность проведения исследований антиматерии в присутствии сильного электрического поля ядра, которое на несколько порядков больше, чем в современных лазерных установках. Кроме того, в ближайшее время ожидаются новые экспериментальные исследования взаимодействий позитронов с различными ионными и атомарными мишенями в связи с появлением позитронных установок нового поколения в Ливерморской национальной лаборатории имени Лоуренса (Калифорния, США) и Исследовательском центре ELI-NP (Бухарест, Румыния). Эти и многие другие приложения, а также экспериментальные исследования требуют количественного понимания процессов электрон-позитронной аннигиляции в присутствии сильного поля ядра.

Аннигиляция позитронов со связанными электронами может приводить к испусканию одного, двух или более фотонов. В то время как двухквантовая аннигиляция наиболее вероятна в легких системах, ожидается, что в тяжелых системах наиболее вероятной будет однофотонная аннигиляция [1]. Точное описание процесса однофотонной аннигиляции позитронов со связанными электронами тяжелых систем было впервые представлено в 1964 году Джонсоном с соавторами [2] и в настоящее время всесторонне освещено в литературе. Однако вероятности процессов аннигиляции с испусканием одного и двух фотонов не сравнивались из-за отсутствия удовлетворительного теоретического описания двухфотонного процесса.

Такое описание было впервые выполнено в работе [3]. Здесь мы улучшаем подход, разработанный в работе [3], описывая виртуальный пропагатор электрон-позитронного состояния точной функцией Грина Дирака-Кулона вместо метода конечного базисного набора. Улучшенный подход позволяет устранить инфракрасные расходимости, возникающие в случае, когда один из испущенных фотонов обладает низкой энергией. Мы применяем разработанный подход для расчета сечения двухквантовой аннигиляции позитронов с электронами К-оболочки H-подобных ионов и сравниваем его с сечением для одноквантового канала [4].

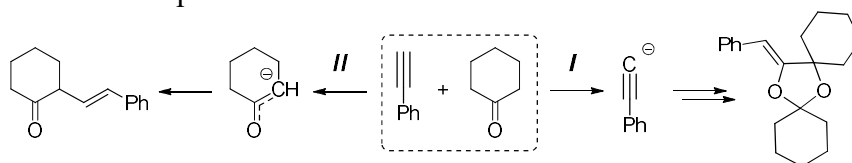
1. Drukarev E. G., Mikhailov A. I. *High-Energy Atomic Physics*, Cham: Springer International Publishing, 2016.
2. Johnson W. R., Buss D. J., Carroll C. O. *Physical Review*. 1964. № 5A (135). P. A1232–A1235.
3. Zaytsev V. A., et al. *Physical Review Letters*. 2019. № 9 (123). P. 093401.
4. Mandrykina Z.A., et al. *Physical Review A*. 2022 № 6 (105). P. 062806.

Квантовохимическое моделирование катализируемых супероснованием KOH/DMSO реакций циклогексанона с фенилацетиленом

Манжуева А.А., Орел В.Б.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Недавно был открыт одностадийный синтез диспирокеталей из доступных циклогексанона и фенилацетилена в присутствии супероснования KOH/DMSO. Невысокий выход диспирокеталей (22%) связан с осуществлением конкурирующей реакции образования ожидаемых α,β - и β,γ -ненасыщенных кетонов (57%). [1]

Целью данной работы являлось изучение механизма сборки диспирокетала из циклогексанона и фенилацетилена (**I**), а также реакции C-винилирования циклогексанона (**II**), с использованием B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* подхода и включением в расчет комплекса KOH·DMSO.



В присутствии супероснования осуществление основной реакции C-винилирования циклогексанона фенилацетиленом, которая приводит к β,γ -ненасыщенным кетонам, связано с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 16,0$ ккал/моль. Это нуклеофильное присоединение аниона циклогексанона к фенилацетилену осуществляется через переходное состояние с *транс*-конфигурацией молекулы фенилацетилена и приводит к образованию *E*-карбаниона β,γ -ненасыщенного кетона. Как было показано нами ранее на примере реакции ацетона с фенилацетиленом [2] на последующих стадиях осуществляется протонирование *E*-аниона с образованием *Z*-изомера β,γ -ненасыщенного кетона и его высокобарьерная изомеризация в *E*-форму. Образование *E*-изомера сопровождается понижением энергии системы на $\Delta G = -25,0$ ккал/моль, относительно циклогексанона, фенилацетилена и комплекса KOH·DMSO.

В то же время сборка диспирокетала запускается конкурирующей реакцией нуклеофильного присоединения фенилэтинид-иона по карбонильной группе циклогексанона с образованием алколят-иона (реакция этинирования Фаворского). Эта реакция связана с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 12,0$ ккал/моль и с понижением энергии на $\Delta G = -9,8$ ккал/моль. Далее присоединение образовавшегося алколят-иона по карбонильной группе следующей молекулы циклогексанона приводит к аниону полукетала. Активационный барьер этого превращения составляет $\Delta G^\ddagger = 9,7$ ккал/моль и приводит к повышению энергии на 7,6 ккал/моль относительно алколят-иона и циклогексанона. Завершает сборку стадия внутримолекулярного присоединения *O*-аниона по тройной C≡C связи полукетала с образованием *E*-карбаниона диспирокетала, который далее протонируется молекулой воды в конечный диспирокеталь с *Z*-положением фенильного заместителя относительно C–O связи кетального цикла. Образование диспирокетала сопровождается понижением энергии системы на $\Delta G = -18,8$ ккал/моль, относительно фенилацетилена, двух молекул циклогексанона и KOH·DMSO, а суммарный активационный барьер составляет $\Delta G^\ddagger = 18,7$ ккал/моль.

Кинетическая предпочтительность реакции C-винилирования циклогексанона объясняет экспериментально наблюдаемые малые выходы диспирокетала (22%).

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

1. Schmidt E.Yu., et al. *Tetrahedron letters*. 2011. № 29. P. 3772-3775.
2. Кобычев В.Б., и др. *Изв.АН, Сер. хим.* 2015. № 3. P. 518–524.

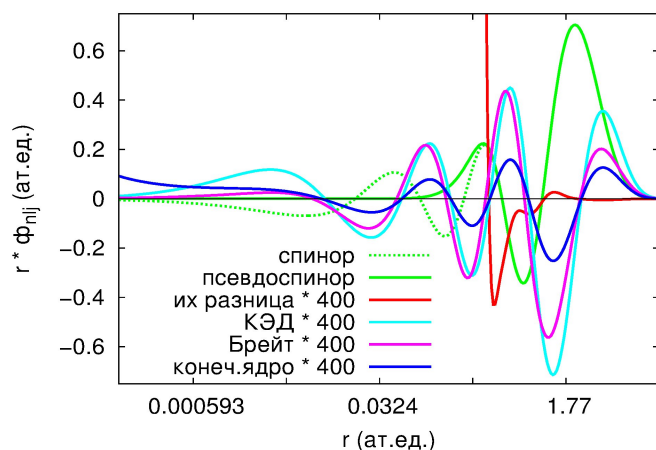
Метод обобщенного релятивистского эффективного потенциала остова

Мосягин Н.С.¹, Олейниченко А.В.¹, Зайцевский А.В.^{1,2}, Титов А.В.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина

²ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова», Москва

В течение нескольких последних десятилетий метод релятивистского эффективного потенциала остова (РЭПО) широко используется для экономических расчетов электронной структуры и разнообразных физико-химических свойств молекул, кластеров и кристаллов (см. обзоры [1,2,3] и ссылки в них). В ПИЯФ был предложен обобщенный («гатчинский») вариант РЭПО (ОРЭПО), который позволил значительно повысить точность расчетов за счет использования разных компонент ОРЭПО для описания состояний валентных и внешних остовных электронов (с одинаковыми квантовыми числами lj) в случае их явного включения в расчеты с ОРЭПО. Затем программы построения ОРЭПО были существенно модернизированы. В частности, с помощью оператора ОРЭПО были эффективным образом учтены вклады от конечного размера ядра согласно двухпараметрической модели Ферми, релятивистских (брейтовских) поправок к кулоновским взаимодействиям между электронами и квантовоэлектродинамических (КЭД) эффектов, таких как собственная энергия и поляризация вакуума. Как показано на Рис. 1, в валентной области вклады перечисленных эффектов значительно превышают погрешность, вносимую приближением ОРЭПО как таковым. В настоящее время в рамках проекта РНФ № 20-13-00225 выполняется работа по включению возможности расчета атома в специальном образом заданной потенциальной яме, которая будет моделировать окружение атома в кристалле.



логарифмический масштаб.

Рис. 1. Радиальная часть большой компоненты валентного $6s$ **спинора** для основного состояния $\dots 6s^2 6p^1$ атома Tl (которое отличается от моделируемого состояния $Tl^+ \dots 6s^{1.5} 6p^{0.5}$, использованного при построении ОРЭПО), полученная из полнорелятивистского расчета. Погрешность ее моделирования с помощью ОРЭПО вычисляется путем ее вычитания из радиальной части **псевдоспинора** и умножения **разницы** на 400. Аналогичным образом вычисляется релаксация спиноров, обусловленная учетом в рамках процедуры самосогласования **конечного** размера **ядра**, **брейтовских** взаимодействий и **КЭД** эффектов. По оси абсцисс использован

1. Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Skripnikov L.V., Titov A.V. *Int. J. Quantum Chem.* 2016. № 116. P. 301.
2. Mosyagin N.S. *Nonlinear Phenomena in Complex Systems.* 2017. № 20. P. 111.
3. Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Titov A.V. *Int. J. Quantum Chem.* 2020. № 120. P. e26076.

Матрицы плотности в релятивистской теории связанных кластеров

Олейниченко А.В.¹, Скрипников Л.В.^{1,2}, Зайцевский А.В.^{1,3}

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

² СПбГУ, Санкт-Петербург

³ ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова», Москва

Теория связанных кластеров является одним из наиболее широко используемых подходов к моделированию электронной структуры и свойств атомных и молекулярных систем как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях. В основе метода лежит представление волнового оператора в экспоненциальной форме, что позволяет очень эффективно учитывать динамическую электронную корреляцию и получать размерно-согласованные оценки энергии и волновые функции. Вместе с тем, метод связанных кластеров не является вариационным и не позволяет получить выражение для волновой функции в явном виде. Проблема вычисления свойств, отличных от энергии, обычно решается построением вспомогательного набора операторов «девозбуждения», позволяющих выразить матричные элементы матриц плотности и операторов свойств в замкнутой форме.

Обсуждается подход к построению аналитических матриц плотности для релятивистской версии метода связанных кластеров для одномерного модельного пространства, учитывающего одно- и двукратно возбужденные конфигурации (модель CCSD [1]), а также для версий метода, частично (CCSD(T) [2], CCSDT-1,2,3) или полностью (CCSDT) учитывающих вклады трёхкратно возбужденных конфигураций. Выполненная в работе программная реализация метода [3] позволяет конструировать аналитические матрицы плотности для систем как с замкнутой, так и с открытой электронной оболочкой, что открывает возможности для разработки нового поколения базисных наборов сжатых гауссовых функций, адаптированных для высокоточных релятивистских расчётов (в том числе, опирающихся на модель обобщенного релятивистского псевдопотенциала). Среди других возможных приложений — прецизионное вычисление констант экранирования магнитных моментов ядер, необходимых для корректной интерпретации ЯМР-экспериментов.

Отдельной большой проблемой, рассмотренной в работе, является построение аналитических матриц плотности для возбужденных электронных состояний (в том числе, матриц плотности перехода) в рамках релятивистского метода связанных кластеров в пространстве Фока [4,5]. Обсуждаются различные подходы к конструированию матриц плотности в секторах пространства Фока, отличных от вакуумного, соответствующие рабочие уравнения, перспективы эффективной программной реализации и приложений этой технологии к решению актуальных задач спектроскопии тяжёлых атомов и малых молекул.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №19-72-10019.

1. Shee A., Visscher L., Saue T. *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145. P. 184107.
2. Watts J. D., Gauss J., Bartlett R. J. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98, P. 8718.
3. <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/expt>
4. Szalay P. G. *Int. J. Quantum Chem.* 1995. V. 55. P. 151.
5. Gopakumar G. et al. *Phys. Rev. A.* 2002. V. 66. P. 032505.

Квантовохимическое исследование явления суперосновности на примере систем KOH(KO^tBu)/DMSO

Орел В.Б.

ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Неугасающий интерес к супероснованиям и их применению в органическом синтезе связан со способностью таких систем депротонировать очень слабые кислоты, которыми особенно богата органическая химия. Это позволяет генерировать активные анионные частицы, которые далее хорошо вовлекаются в различные реакции нуклеофильного присоединения и замещения. Применительно к химии ацетилена наиболее широко и успешно используются супероснования на основе гидроксидов и *трет*-бутоксидов щелочных металлов в среде диметилсульфоксида (DMSO). Для описания систем такого типа ранее мы предложили модель суперосновного центра, которая включает недиссоциированную молекулу KOH или KO^tBu в ближайшем сольватном окружении из пяти молекул DMSO [1, 2].

В этой работе, в рамках единого B2PLYP-D3/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* подхода мы изучили относительную устойчивость и строение формирующихся под действием комплексов 5DMSO·KOH и 5DMSO·KO^tBu различных C- (HCC⁻, PhCC⁻, [CH₃COCH₂]⁻, [PhCHNCHPh]⁻), N- (PhNH⁻), O- (HO⁻ и CH₃O⁻) и S-нуклеофилов (HS⁻ и CH₃S⁻), а также выявили в реакционных центрах ряд особенностей, которые определяют их повышенную активность в суперосновном окружении.

Были оценены относительные энергии и изучено строение четырех типов комплексов нуклеофилов, различающихся ориентацией по катиону калия: 5DMSO·K··Nu··HOR (тип 1), 5DMSO·K··HOR··Nu (тип 2), 5DMSO·K··Nu (тип 3) и 5DMSO·K··DMSO··Nu (тип 4).

Во всех комплексах происходит существенное разрыхление связи R(K–Nu), по сравнению с изолированными молекулами K–Nu, в наиболее устойчивых комплексах разрыхление связи достигает $\Delta R = 0.261 \text{ \AA} \div 2.396 \text{ \AA}$. Это демонстрирует, что формирующиеся комплексы способны моделировать одно из базовых свойств супероснований – обеспечение доступности нуклеофила, которое облегчает его взаимодействие с электрофильным субстратом.

Среди формирующихся под действием 5DMSO·KOH, наиболее устойчивыми на $\Delta G = 0.7 \text{ ккал/моль} \div 3.2 \text{ ккал/моль}$ являются комплексы с координацией нуклеофила по катиону калия (тип 1), тогда как в системах, сформированных 5DMSO·KO^tBu, более устойчивыми ($\Delta G = 0.5 \text{ ккал/моль} \div 2.1 \text{ ккал/моль}$) являются комплексы с ориентацией HO^tBu атомом кислорода по катиону калия (тип 2). Эти различия приводят к существенно большему ($\Delta R = 0.308 \text{ \AA} \div 1.260 \text{ \AA}$) разрыхлению связи K–Nu в образованных под действием 5DMSO·KO^tBu комплексах, что согласуется с наблюдаемой экспериментально большей активностью системы KO^tBu/DMSO.

Молекулы H₂O и HO^tBu не выходят из комплексов, что моделирует ещё одно важное свойство супероснований – легкость осуществления реакций с переносом протона (прототропные перегруппировки, протонирование/депротонирование и др.).

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

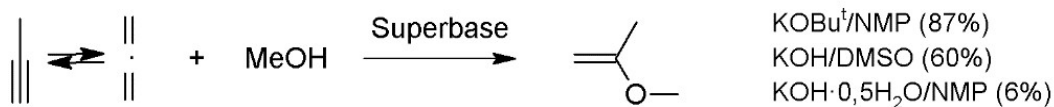
1. Orel V.B., Vitkovskaya N.M., et al. *J. Org. Chem.* 2018. V.7 (83). P.3719.
2. Vitkovskaya N.M., Orel V.B., et al. *Int. J. Quantum Chem.* 2020. V.9 (120). P. e26152.

Квантовохимическое моделирование реакции изопрпенилирования метанола в суперосновных средах KOH/DMSO и KOH/NMP

Орлюк Ю.А., Тепляшин Н.В., Бобков А.С., Витковская Н.М.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

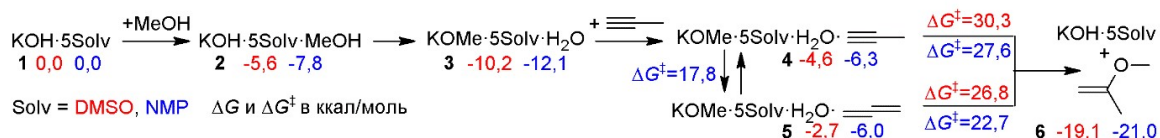
2-Метоксипропен используется как защитная группа для алифатических, аллиловых и пропаргиловых спиртов, пероксидов, циангидринов, α -гидроксикетонов, фенолов и как реагент в перциклических реакциях и реакциях конденсации. Его получение прямым изопрпенилированием метанола смесью пропина и аллена проводится в жестких условиях (27 атм., 140-190°C) с низкими выходами продукта.

Сравнительно недавно в ИрИХ СО РАН 2-метоксипропен был получен с использованием супероснований в более мягких условиях (100-120°C, 1 атм.) [1]:



Наилучший выход был получен в KOBu^t/NMP (87%), широко используемое супероснование KOH/DMSO показало умеренную эффективность (60%), тогда как в системе $\text{KOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$ выход 6%. Цель данного исследования – изучение механизма реакции изопрпенилирования метанола в суперосновных средах KOH/DMSO и KOH/NMP . Исследование проведено в рамках комбинированного подхода $\text{B2PLYP-D2/6-311+G}^{**}/\text{B3LYP/6-31+G}^*$ с поправкой на изменение энтропии ($T\Delta S_{\text{liq}} = 0,56 \cdot T\Delta S_{\text{gas}} - 0,42$ ккал/моль) и с учетом неспецифической сольватации в континуальной модели IEFPCM.

Присоединение метоксид-иона может осуществляться как по терминальным, так и по интернальным атомам углерода пропина и аллена. В анионной модели показано, что присоединение к интернальному атому углерода пропина и аллена характеризуется меньшими барьерами активации ($\Delta\Delta G^\ddagger = 4,3 \div 7,8$ ккал/моль) и ведет к 2-метоксипропену, что соответствует экспериментальным данным. В пентасольватных моделях суперосновных центров $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO}$ и $\text{KOH} \cdot 5\text{NMP}$ изучено только присоединение по интернальному атому:



Супероснование **1** с молекулой метанола образует устойчивый комплекс **2**. В результате безбарьерного переноса протона от метанола на гидроксид-ион в **2** происходит формирование метоксида калия **3**, ведущее к ещё большему энергетическому выигрышу. Координация пропина к **3** с образованием **4** повышает энергию. В присутствии комплекса $\text{KOMe} \cdot 5\text{NMP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ изомеризация пропина **4** в аллен **5** осуществляется с барьером активации $\Delta G^\ddagger = 17,8$ ккал/моль. Показано, что продукт реакции **6** предпочтительно образуется через нуклеофильное присоединение метоксид-иона к аллену, поскольку данный маршрут характеризуется меньшими активационными барьерами, чем в случае присоединения к пропину. На заключительном этапе реакции происходит регенерация супероснования. Экспериментально наблюдаемые различия в активности супероснований на основе DMSO и NMP могут быть связаны с присутствием в $\text{KOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$ значительного количества воды, затрудняющей реакцию винилирования [2].

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ № FZZE-2020-0025.

1. B.A. Trofimov, et al. *Mendeleev Communications*. 2006. V. 16, № 1. P. 13–14.
2. N. M. Vitkovskaya, et al. *J. Phys. Org. Chem.* 2017 V. 30, №8. P. e3669

Колебательно-вращательная структура многоатомных молекул и поиск эффектов нарушающих пространственную четность и временную инвариантность

Петров А.Н.^{1,2}, Захарова А.В.^{1,2}, Курчавов И.П.¹
¹ НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина
² СПбГУ, Санкт-Петербург

Одними из наиболее перспективных для поиска новой физики за рамками стандартной модели являются эксперименты по поиску электрического дипольного момента электрона ($e\text{ЭДМ}$, d_e) и других проявлений нарушения пространственной четности (P) и временной инвариантности (T) на лазерно-охлаждаемых полярных многоатомных молекулах с атомами тяжелых элементов, например, RaOH [1], YbOH [2-3] и др.

Подобные эксперименты нуждаются в теоретической поддержке. Одной из наиболее важных является величина эффективного электрического поля (E_{eff}), которая не может быть получена в эксперименте, но используется при получении значения $e\text{ЭДМ}$ из экспериментально наблюдаемого P, T -нечетного эффекта Штарка.

Также важно определить оптимальные условия (значения внешних полей) для эксперимента. Для этого нужно знать зависимость сверхтонкой структуры, g -факторов, отклик молекулы на P, T -нечетные эффекты как функции внешних полей. Нами разработаны метод и программа для расчета соответствующих свойств [4]. Обнаружено, что при комфортных для эксперимента значениях электрического поля чувствительность молекулы YbOH (в отличие от двухатомных) не достигает 100% от максимально возможного значения $E_{\text{eff}} d_e$. Данный результат противоречит начальным ожиданиям и расчетам работы [2] (а также последующим работам), где структура l -удвоения, как аналог Ω -удвоения двухатомных молекул, рассматривалась для измерения возможных P, T -нечетных эффектов. Нами установлено, что данный факт имеет общий характер и затрагивает все планируемые эксперименты на многоатомных молекулах.

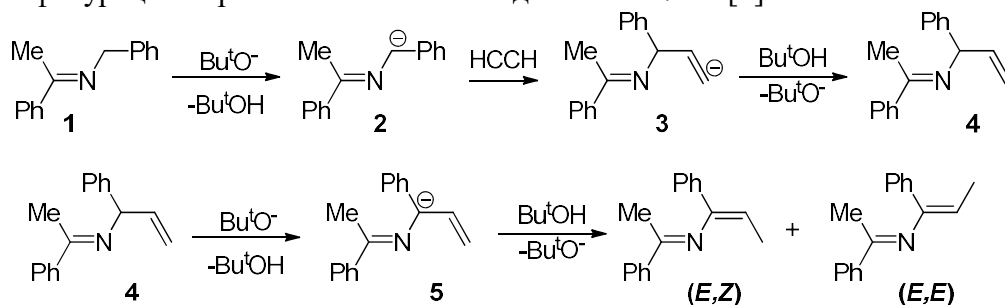
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-12-00227.

1. Zakharova A., Petrov A. *Physical Review A*. 2021. V. 103. P. 032819.
2. Kozyryev I., Hutzler N.R. *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119. P. 133002.
3. Zakharova A., Kurchavov I., Petrov A. *JCP*. 2021. V. 155. P. 164301.
4. Petrov A., Zakharova A. *PRA*. 2022. V. 105. P. L050801.

Квантовохимическое моделирование стереоселективного образования (*E,Z*)-азадиена в суперосновной среде $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMCO}$

Прадедова А.Г., Кобычев В.Б.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Недавно при попытке этилирования бензилкетимinov ацетиленом в суперосновной среде $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMCO}$ реакция неожиданно привела к образованию 2-азадиенов. Экспериментально наблюдается стереоселективное образование продукта с (*E,Z*)-конфигурацией кратных связей с выходом около 72% [1].



В рамках метода B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* с учётом сольватационных эффектов с помощью модели IEFPCM квантовохимически исследован механизм стереоселективного образования (*E,Z*)-1,3-дифенил-2-аза-1,3-диена из *N*-бензил-1-фенилэтан-1-имина и ацетилена в суперосновной среде $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMCO}$. При этом все стадии механизма были рассмотрены в рамках простой анионной модели, а последняя – стереоселективность-определяющая стадия – была дополнительно рассмотрена в рамках более сложных моделей.

Образовавшийся в суперосновной среде азааллильный карбанион **2** ($\Delta G = -11,2$ ккал/моль) винилируется ацетиленом с энергией активации $\Delta G^\ddagger = 16,8$ ккал/моль. Затем карбанион **3** безбарьерно протонируется *трет*-бутиловым спиртом с образованием *SP*- ($\Delta G = -22,8$ ккал/моль) и *AC*-конформеров ($\Delta G = -21,9$ ккал/моль) кетимина **4**. Прототропная изомеризация интермедиата **4** с образованием карбаниона **5** приводит к конечному азадиену. Переходное состояние образования (*E,Z*)-азадиена ($\Delta G^\ddagger = 12,8$ ккал/моль) на $\Delta\Delta G_{\text{TS}} = -3,1$ ккал/моль ниже ПС образования менее устойчивого (*E,E*)-азадиена ($\Delta G^\ddagger = 14,2$ ккал/моль).

Стабилизация уходящего на заключительной стадии механизма *трет*-бутоксид-иона гидратацией или связыванием с сольватированным катионным центром суперосновной системы приводит к значительно большей дифференциации в термодинамических и кинетических характеристиках образования одного из изомеров (табл.1).

Табл. 1. Термодинамические и кинетические характеристики стадии протонирования

Модель	O^tBu^-	$\text{O}^t\text{Bu}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KO}^t\text{Bu} / 5 \cdot \text{DMCO}$
$\Delta\Delta G_{\text{TS}}$, ккал/моль	-3,1	-3,2	-6,2
$\Delta\Delta G^\ddagger$, ккал/моль	1,4	3,2	4,2

Такое соотношение в термодинамических и кинетических характеристиках, полученных как в простой анионной, так и в более сложных моделях, определяет стереоселективность образования исключительно (*E,Z*)-азадиена.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

Расчёт изотопического сдвига в нейтральных атомах

Просняк С.Д., Скрипников Л.В.
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина
СПбГУ, Санкт-Петербург

Одной из важнейших характеристик атомного ядра является его среднеквадратичный зарядовый радиус. Есть несколько типов экспериментов, позволяющих измерить данную величину. Одним из таких экспериментов является наблюдение изотопического сдвига в атомных спектрах. Важной особенностью данного метода является то, что он позволяет определять радиусы короткоживущих ядер. Для нахождения радиуса из экспериментальных данных для одного перехода оказываются необходимы константы полевого и массового сдвигов. В связи с проведением данного эксперимента для ряда изотопов атома золота были произведены расчёты этих констант. Ключевой особенностью выполненных расчётов стал детальный анализ теоретической погрешности. Было показано, что использование современных методов расчёта электронной структуры позволяет добиться высокого уровня точности для рассматриваемого в данном случае атома золота.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-72-10019.

Исследование возможности получения эндокомплексов фуллеренов с изотопами йода

Рябоконе И.С.¹, Седов В.П.¹, Орлова Д.Н.¹, Ямицкова А.А.^{1,3}, Шилин В.А.¹,
Молканов П.Л.¹, Титова А.В.^{1,3}, Суясова М.В.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

² СПбГУ ГПС МЧС России, Санкт-Петербург

³ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

Радиоизотопы йода нашли широкое применение в диагностике и лечении опухолевых заболеваний щитовидной железы. Йод-131, один из самых часто применяемых изотопов за счет низкой стоимости и высокой эффективности, является легколетучим, и накапливаясь в легких, может приводить к нежелательным последствиям. В виде комплекса с фуллереном йод-131 становится менее летучим. Присоединение различных функциональных групп к фуллереновому кейджу обеспечивает биосовместимость и адресную доставку лекарств непосредственно к различным опухолевым клеткам, не только щитовидной железы.

В этой работе была предпринята попытка впервые получить эндофуллерен йода. В работах [1,2] показана высокая выживаемость эндофуллеренов и их водорастворимых производных при нейтронном облучении, что выгодно сказывается на возможности получения радиофармпрепаратов на основе эндофуллерена йода.

Обычно получают йод-131 в ядерных реакторах с помощью облучения теллурических мишеней тепловыми нейтронами. В данной работе проводили облучение эндофуллерена теллура, синтез которого ранее не проводился. Ядерное превращение происходит внутри фуллеренового каркаса: начальным продуктом является эндофуллерен теллура-130, затем образуется теллур-131, йод-131, который затем распадается до стабильного ксенона-131, так же представляющего научный интерес.

Для получения комплекса фуллерена с теллурическим металлом был выбран способ, описанный в работе [3]. Наличие теллура в продуктах электродугового испарения определяли термогравиметрическим методом, ИК-, КР- спектроскопией, элементным анализом.

После облучения протонами с энергией 1 ГэВ образца водорастворимого комплекса с теллурическим металлом в гамма-спектре наблюдаются линии 364,5 кэВ I-131. Заметны линии других изотопов: 158,97 кэВ I-123, 602,72 кэВ I-124, что свидетельствует о хорошем выходе реакции $Te(p,x)I$.

1. Сжогина А.А., Шилин В.А., Седов В. П., Лебедев В. Т. *Кристаллография*. 2016. Т. 61, № 4. С. 639-642.
2. Суясова М. В. et al. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2019. Т. 10, №. 4. С. 447-455.
3. Седов В.П., Сжогина А.А., Суясова М.В., Шилин В.А., Лебедев В.Т. Способ получения водорастворимых гидроксигированных производных эндометаллофуллеренов лантанидов. Патент РФ № 2659972, 2018.

Релаксация состояний с внутривалентными вакансиями в биологически значимых молекулах: роль донорно-акцепторных взаимодействий

Скитневская А.Д.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Внутривалентная ионизация молекул связана с образованием высоковозбужденных состояний катион-радикалов, заключающих в себе большое количество энергии, что определяет многообразие возможных вторичных процессов. В ситуации, когда энергия однократной ионизации выше, чем потенциал двукратной ионизации, система может переходить из однократно- в двукратно-ионизованное состояние с испусканием дополнительного электрона и образованием двух внешневалентных вакансий. Случай, когда второй электрон отщепляется от той же молекулы, соответствует классическому Оже распаду, за которым чаще всего следует фрагментация молекулы. В присутствии окружения возможны альтернативные каналы, такие как Межмолекулярный Кулоновский Распад (ICD), при котором второй электрон испускается ближайшим соседом с образованием двух фрагментов с внешневалентными вакансиями, при этом, в отличие от Оже распада, вероятно сохранение целостности исходно ионизованной молекулы. Другой нелокальный вариант эволюции системы, - распад, опосредованный переносом электронов (ETMD), в результате которого на соседнем фрагменте (фрагментах) образуются две вакансии, а первоначально ионизированная молекула восстанавливается [1].

В работе проанализировано влияние донорно-акцепторных взаимодействий на энергетическую предпочтительность тех или иных сценариев эволюции катион-радикалов с внутривалентными вакансиями. Рассмотрены несимметричные димеры азотсодержащих гетероциклов и водные комплексы гетероциклов, моделирующие межмолекулярные водородные связи фрагментов биомолекул друг с другом и с водным окружением.

В изолированных катион-радикалах имидазола, пиррола и пиридина N $2s^{-1}$ состояния, соответствующие наиболее глуболежащим внутривалентным вакансиям (26 – 32 эВ), могут эволюционировать по сценарию Оже. Присутствие соседа (воды или другой молекулы гетероцикла) обеспечивает возможность альтернативных ICD и ETMD каналов для тех же начальных состояний. В области меньших энергий 22 - 26 эВ образуются C $2s^{-1}$ состояния, энергии которых в изолированных молекулах недостаточно для распада с испусканием дополнительного электрона. В присутствии же водородно-связанного соседа такой распад возможен, при этом его сценарий зависит от типа межмолекулярного взаимодействия. Так в паре Пиррол·H₂O - вода, являясь донором электронной плотности, обеспечивает понижение энергии состояний Pyrrole⁺⁺·H₂O, за счет чего становится возможным Оже распад наиболее глуболежащего из C $2s^{-1}$ состояний. В паре Пиридин·H₂O вода выступает акцептором электронной плотности, в связи с чем Оже-распад всех C $2s^{-1}$ состояний закрыт, тогда как энергетически доступен канал ICD.

Таким образом, сценарии релаксации весьма важных для биологических систем внутривалентных вакансий, расположенных на атомах углерода, зависят от типа донорно-акцепторного взаимодействия с соседней молекулой или фрагментом.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

КЭД эффекты при конечной температуре в атомах

Соловьев Д.А., Аникин А.А., Залялютдинов Т.А.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Квантовая электродинамика (КЭД) при конечной температуре (ТКЭД) развивалась параллельно с «обычной» КЭД теорией начиная с конца 70-х годов. Основной целью ТКЭД являлись исследования воздействия высоких температур на взаимодействие элементарных частиц в космологических условиях первичной плазмы [1-3]. С тех пор КЭД теория при конечной температуре приобрела широкое применение в разных областях физики [4].

В частности, в работе [3] в рамках ТКЭД теории была рассмотрена тепловая поправка к лэмбовскому сдвигу в атоме водорода и обнаружена ее несущественность при комнатных (лабораторных) температурах. Однако, на данном этапе развития, точность атомных спектроскопических экспериментов достигла уровня, когда такие поправки могут оказывать влияние на измеряемые величины. В рамках нашей работы обсуждается применение и дальнейшее развитие формализма представленного в [1-3].

Подход, развиваемый нами, был успешно применен к простым атомным системам. Так был рассмотрен ряд эффектов определяющий сдвиги энергетических уровней, вероятностей переходов и времен жизни возбужденных состояний атома. Выбор простых атомных систем может быть обусловлен прецизионными спектроскопическими экспериментами проводимыми с атомами водорода и гелия, где уровень точности достигает 10^{-15} и 10^{-12} относительной величины, соответственно.

Однако, наибольший интерес представляют атомные часы, где относительная погрешность измерений значительно ниже: 10^{-17} для действующих стандартов частоты и планируется увеличение точности на несколько порядков. Предметом обсуждения будет вопрос о влиянии внешнего излучения абсолютно черного тела на определение стандартов частоты в различных атомных системах, выступающих в качестве кандидатов на атомные часы. Кратко будут обсуждаться также перспективы подхода ТКЭД теории в применении к молекулярным системам, которые могут быть использованы в качестве молекулярных часов. При этом, формализм, развиваемый нами в рамках КЭД теории и диаграммной техники Фейнмана [5], естественным образом приводит не только к хорошо известным эффектам (эффект Штарка, уширение спектральной линии) индуцированные тепловым излучением, но и к новым, ранее не изученным следствиям. В работе детально обсуждается построенная в рамках ТКЭД гипотеза, возможность ее экспериментальной проверки, дается физическая интерпретация и важность ТКЭД эффектов в различных атомах и ионах.

Работа выполнена в рамках проекта СПбГУ ID: 96339801.

1. Dolan L., Jackiw R. *Phys. Rev. D*. 1974. № 9. P. 3320.
2. Donoghue J. F., Holstein B. R. *Phys. Rev. D*. 1983. № 28. P. 340.
3. Donoghue J. F., Holstein B. R., Robinett R. W. *Ann. Phys.* 1985. № 164. P. 233.
4. Abrikosov A. A., Gor'kov L. P., Dzyaloshinski I. E. *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*. 1975. Dover Books on Physics Series.
5. Solovyev D. *Annals of Physics*. 2020. № 415. P. 168128.

**Фуллерены и эндометаллофуллерены:
возможности современных методов синтеза и перспективы применений**

Суясова М.В., Седов В.П., Шилин В.А., Орлова Д.Н.,
Титова А.В., Рябоконь И.С., Тарасов Е.А., Шабунина А.В., Борисенкова А.А.
НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

В настоящее время активно растет спрос на фуллерены и эндометаллофуллерены (ЭМФ) как на объекты с высоким потенциалом применений для биомедицины, электроники, информационных технологий и др. Так, эндометаллофуллерены гадолиния могут одновременно служить для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, магнитно-резонансной и рентгеновской компьютерной диагностики [1,2]. А специально подобранные функциональные группы могут обеспечивать адресную доставку препаратов на основе ЭМФ в область патологии.

Несмотря на то, что за последние 30 лет уже проделана большая работа по разработке эффективных методик синтеза и выделения фуллеренов и эндометаллофуллеренов, однако до сих пор все еще нет легко масштабируемой технологии, позволяющей добиться селективности при выделении эндометаллофуллеренов.

В данной работе предложен и осуществлен продуктивный способ получения водорастворимых производных эндофуллеренов в виде полигидроксилированных фуллеренов и комплексов с поливинилпирролидоном [3]. Метод был апробирован на образцах чистых фуллеренов C_{60} и C_{70} (>98% ВЭЖХ). Для синтеза гидроксипроизводных эндофуллеренов были использованы прекурсоры вида $M@C_{2n}$, полученные экстракцией фуллеренсодержащей сажи диметилформамидом с добавлением нескольких десятых объемных процентов гидрата гидразина. Исследовано строение, физико-химические свойства указанных объектов, особенности растворимости в водных средах. Обсуждаются полученные результаты и перспективы их применения.

1. Naruya O., Hisanori S. *Journal Chemistry & Chemical Industry*. 2006. №10. P. 59.
2. Iezzi E. B., Duchamp J. C., et al. *Journal Nano Letters*. 2002. №2. P. 11.
3. Седов В. П., Сжогина А. А., Суясова М. В., Шилин В. А. Лебедев В. Т. Способ получения водорастворимых гидроксилированных производных эндометаллофуллеренов лантаноидов. Заявка № 2016137236 от 16.09.2016.

**Развитие средств релятивистского моделирования молекул и материалов
с d- и f-элементами в лаборатории квантовой химии
НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ**

Титов А.В.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

² СПбГУ, Физический факультет, Санкт-Петербург

В докладе обсуждаются подходы, развиваемые в лаборатории квантовой химии ПИЯФ [1] на основе теории псевдопотенциала [2], потенциала встраивания кластера в кристалл [3], методов восстановления электронной структуры в *o*-стовах тяжелых атомов после расчета электронной структуры химического соединения с использованием псевдопотенциала [4], а также комбинирования различных способов учета межэлектронных корреляций с целью достижения точности, востребованной современным экспериментом [4] и практикой [3] для соединений переходных металлов (d-элементов), лантаноидов и актиноидов (f-элементов).

Практическая значимость данного направления исследований определяется той ролью в «цифровом материаловедении», которую компьютерное моделирование из первых принципов призвано сыграть при создании новых материалов на основе d- и f-элементов. Высокоточное моделирование таких материалов, в том числе содержащих радиоактивные нуклиды, возникающие в результате функционирования существующих и разрабатываемых источников ядерной энергии, необходимо для правильного понимания протекающих в них процессов на атомарном уровне и прогнозирования их физико-химических свойств. Без теоретического моделирования и прогнозирования в настоящее время технологически непросто осуществить даже надежный долговременный прогноз свойств материалов и процессов, протекающих в матрицах для захоронения высокоактивных отходов, включающих минорные актиноиды. Не менее важную роль теоретическое моделирование будет играть и при создании новых радиофармпрепаратов, диагностических, магнитных, оптических и других типов материалов.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ № 20–13–00225.

1. Сайт ЛКХ: <http://qchem.pnpi.spb.ru> .
2. Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Titov A.V. *Int. J. Quantum Chem.* 2020. V. 120. P. e26076.
3. Maltsev D.A., Lomachuk Yu.V., Shakhova V.M., Mosyagin N.S., Skripnikov L.V., Titov A.V. *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 205105.
4. Skripnikov L.V., Mosyagin N.S., Titov A.V., Flambaum V.V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22, P. 18374.

Получение и исследование структурных особенностей и свойств водорастворимых производных эндометаллофуллеренов лютеция

Титова А.В.^{1,2}, Суясова М.В.^{1,3}, Седов В.П.², Орлова Д.Н.², Сергеев А.А.^{1,2},
Борисенкова А.А.^{1,2}, Лютова Ж.Б.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

² СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

³ СПбГУ ГПС МЧС России, Санкт-Петербург

Фуллерен – аллотропная форма углерода, представляющая выпуклый многогранник, состоящий из 60 и более атомов. Данная молекула знаменита благодаря своим уникальным свойствам и может быть использована как в медицине, так и в химической и фармацевтической промышленности [1]. Она обладает противовирусным, противовоспалительным и антиоксидантным свойствами. Может выступать как потенциальный агент для борьбы со СПИДом, использоваться для фотодинамической терапии рака [2]. В последнее время все большее применение находят эндометаллофуллерены (фуллерены с атомами других химических элементов внутри углеродного каркаса). Они могут быть использованы при разработке эффективных контрастных материалов для томографических методов диагностики (магнитно-резонансных, рентгеновских), а также при получении радиоактивных меток и радиофармпрепаратов (радиоактивных изотопов) путём активации ядер тяжёлых атомов внутри фуллереновых каркасов, облучённых нейтронами или протонами [3].

Одним из перспективных объектов исследования является эндо-комплекс фуллерена с изотопом лютеция-177, который показал положительную динамику в терапии нейроэндокринных опухолей, рака предстательной и щитовидной желез [4,5]. Однако, для его использования в медицине необходимо обеспечить его транспортировку в область патологии. Кроме того, чистые фуллерены не могут быть использованы в медицине из-за того, что они не растворимы в воде.

Целью нашей работы является разработка методики синтеза водорастворимого комплекса эндометаллофуллерена лютеция, пригодного для медицинского применения.

Эндометаллофуллерены лютеция получали электродуговым методом в результате испарения композитных графитовых электродов, содержащих прекурсор с лютецием природного изотопного состава. При этом, нами подобраны эффективные условия (ток дуги в генераторе, состав электрода) для производительного синтеза целевого продукта. Также нами исследован процесс и подобраны условия для наиболее эффективной очистки эндометаллофуллеренового экстракта от пустотелых фуллеренов. Обогащенный по эндометаллофуллерену лютеция продукт был переведен в водорастворимую форму, а его свойства исследованы физико-химическими методами. Полученные результаты обсуждаются.

1. Пат. 2630561, РФ.

2. Mroz P., Pawlak A., Satti M. *Free Radical Biology & Medicine*. 2007. V. 43. P. 711–719.

3. Евлампиева Н.П., Лебедев В.Т., Сжогина А.А. и др. *Вестник СПбГУ. Физика и химия*. 2018. Т. 5, № 63. Вып. 2. С. 86–96.

4. Emmett L. et al. *Journal of medical radiation sciences*. 2017. V. 64. №. 1. P. 52-60.

5. Banerjee S., Pillai M.R.A., Knapp F.F. *Chemical reviews*. 2015. V. 115, №. 8. P. 2934-2974.

Фотофизика наноструктурированных покрытий на основе ИТО и углеродных нанотрубок для задач оптической электроники

Тоikka А.С., Каманина Н.В.

НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ, Гатчина

ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

ООО «ФОТОФИЗИКС», Санкт-Петербург

Оксиды индия и олова (indium tin oxides - ИТО) – это вырожденный полупроводник n-типа, который широко используется в качестве прозрачных проводящих контактов в оптоэлектронных устройствах [1]. Важной технической задачей является управляемая перестройка оптических, электрических и морфологических свойств ИТО покрытий. В данной работе для частичного решения этих задач предлагается структурировать поверхность ИТО при помощи лазерно-ориентированного осаждения углеродных нанотрубок (УНТ) [2].

Исходные образцы состояли из пленок ИТО толщиной 100 мкм, осажденные на кварцевые подложки К8 с толщиной 3 мм. Затем в установке лазерно-ориентированного осаждения под действием CO₂ лазера с $\lambda=10.6$ мкм и $P=30$ Вт наносились УНТ (Aldrich, No.704121). В процессе осаждения использовалось дополнительное электрическое поле с $E=100-600$ В/см, формируемое между управляющей контактной сеткой и подложкой. Это позволяет изменять среднюю скорость пролета углеродных нанотрубок и обеспечивать перестройку рельефа. Анализ профилей, полученных на ACM Solver Next (NT-MDT), показывает рост средней шероховатости в пределах областей 30 мкм × 30 мкм с 1.8 нм в случае чистого ИТО до 6.4 нм, 15.6 нм и 22.1 нм при осаждении УНТ при электрическом поле 100 В/см, 200 В/см и 600 В/см соответственно. Важно заметить, что в случае гидрофобных покрытий рост шероховатости сопровождается увеличением краевого угла смачивания. На установке ОСА 15ЕС был показан рост среднего угла смачивания с 105.8° в случае чистого ИТО до 115.0°, 119.8° и 128.6° при осаждении углеродных нанотрубок в поле 100 В/см, 200 В/см и 600 В/см соответственно. Этот параметр важен при разработке влагостойких покрытий, роль которого может выполнять ИТО. Следующим важным аспектом является влияние электрического поля на оптические свойства ИТО. На границе раздела формируется комплекс переноса заряда, где донором электронов является оксид олова, а акцептором – оксид индия. При осаждении углеродных нанотрубок они также могут выступать в роли акцептора, что сопровождается батохромным сдвигом спектров пропускания [3]. Эта возможность востребована при согласовании оптических элементов по рефрактивным свойствам. Таким образом при помощи лазерно-ориентированного осаждения УНТ с разной напряженностью электрического поля удастся плавно перестраивать свойства ИТО модификаций, что способствует расширению возможностей их применения в оптической электронике и улучшению характеристик устройств на их основе.

1. Toikka A.S, Kamanina N.V. *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2022. V. 7, №1. P. 58
2. Kamanina N., Toikka A., Gladysheva I. *Nano Express*. №2(010006).
3. Kamanina N.V., et al. *Optics Express*. №24(2). P.270

Метод ADC: основные этапы развития и современное состояние

Трофимов А.Б.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Возрастание роли квантовой химии в современных исследованиях во многом обусловлено успехами развития методов расчета электронной структуры. В случае возбужденных состояний атомных и молекулярных систем (с изменением или без изменения числа электронов) решение многоэлектронной задачи сталкивается с рядом принципиальных трудностей, для преодоления которых необходимо применение более сложных, чем в случае основного состояния, подходов, таких как формализм функций Грина (пропагаторов) или теория связанных кластеров. Критически важным здесь является обеспечение сбалансированности описания различных состояний и размерная согласованность расчетной схемы. В противном случае с увеличением размера систем соответствующие ошибки быстро растут, лишая расчеты предсказательной силы.

Одним из наиболее успешных в контексте квантовохимической проблематики оказался предложенный И. Ширмером [1] метод алгебраического диаграммного построения (ADC), позволяющий получать для произвольных функций Грина (ФГ) приближенные расчетные схемы ADC(n), где n – минимальный порядок теории возмущений (ТВ) описывающий ФГ. За время существования метода были созданы расчетные схемы ADC(n) для одночастичной, двухчастичной и трехчастичной ФГ: электронного, поляризационного, pp - и ppp -пропагаторов, характеризующиеся порядком ТВ вплоть до $n = 4$ (случай одночастичной ФГ) и позволяющие изучать процессы переходов N -электронной системы в состояния N , $N \pm 1$, $N - 2$, $N - 3$ электронов. Схемы ADC имеют много общего с методами связанных кластеров в рамках подхода уравнений движения (ЕОМ-СС) и биортогонального подхода (bCC), однако по ряду параметров превосходят их, обеспечивая, в частности, на каждом уровне иерархии приближений лучшее соотношение точности и вычислительных затрат. Важным преимуществом методов ADC также является наличие в них только эрмитовых матричных величин, что гарантирует отсутствие комплексных решений задачи на собственные значения, которые могут в определенных ситуациях возникать в методах ЕОМ-СС и bCC.

В докладе дается обзор основных теоретических положений метода ADC, а также его более общей формулировки в терминах промежуточных состояний (ISR). Рассматриваются разработанные к настоящему времени расчетные схемы ADC/ISR для различных типов ФГ и реализующие их программы. Приводятся некоторые результаты, в том числе полученные при участии автора, иллюстрирующие возможности и ограничения различных схем ADC.

В докладе использованы материалы, полученные при поддержке гранта Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

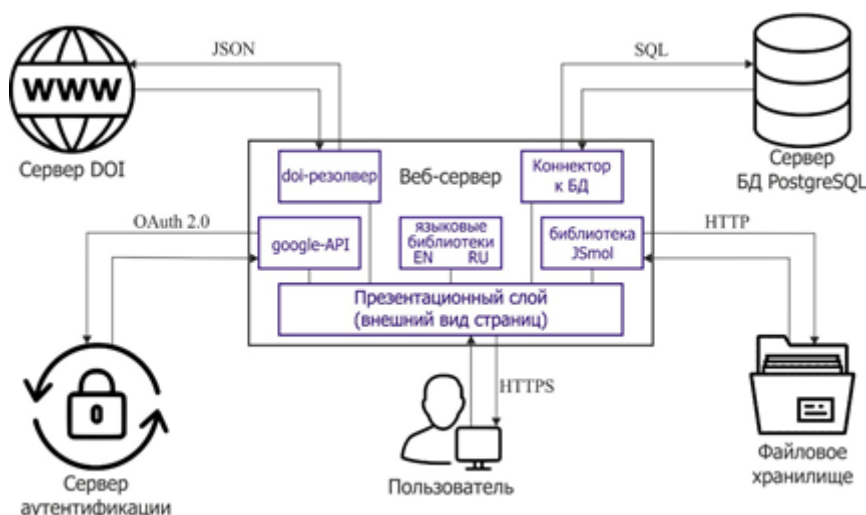
1. Schirmer J. Many-Body Methods for Atoms, Molecules and Clusters. J. Schirmer.– Springer International Publishing, 2018.– 332 p.

ENIAD: База данных интермедиатов реакций ферментативного катализа

Фирсов Д.А., Московский А.А., Хренова М.Г.
ФГБОУ ВО «МГУ им. Ломоносова», Москва

В последние десятилетия наблюдается огромный интерес к реакциям, катализируемым ферментами, играющим важную роль в биохимии и смежных науках. И если для белковых структур, являющихся реагентами или продуктами таких реакций, накоплено большое количество экспериментальных данных, собранных, например, в банке данных PDB [1], то для промежуточных структур таких реакций, ввиду практических сложностей проведения соответствующих экспериментов, такой информации недостаточно. Данный пробел могли бы восполнить данные, полученные при помощи современных методов квантовой химии, в частности подхода КМ/ММ, которые способны с высокой точностью рассчитать структурные и электронные характеристики интермедиатов.

Для сбора, хранения и работы с такими структурами нами была реализована база данных ENIAD (ENzymes IN Action). Доступ ней данных осуществляется через веб-интерфейс по адресу: <https://lcc.chem.msu.ru/eniad/>. Архитектура предложенного решения и схема его интеграции с внешними сервисами приведены на следующей схеме:



Презентационный слой отвечает за внешний вид веб-страниц и интегрирует в них информацию, полученную из других модулей. ENIAD представляет собой набор данных о трёхмерных полноатомных моделях ферментов с субстратами (реагентами) в активных центрах ферментов, промежуточных структурах и структурах переходных состояний, возникающих на путях реакции. Соответствующие структуры и энергии в основном получают в теоретических исследованиях, поэтому в базе также хранятся метаданные, характеризующие детали вычислительного эксперимента. ENIAD обеспечивает поиск по названию фермента, типу реакции, PDBID и другим признакам. Модель данных реализована в СУБД PostgreSQL и при необходимости может быть расширена за счёт использования структур данных JSON. Файлы PDB с атомными координатами молекулярных структур хранятся в независимых файловых хранилищах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-13006).

Т, Р-нечётное взаимодействие электрона с ядром посредством обмена бозоном Хиггса

Чубуков Д.В.

НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина
СПбГУ, Санкт-Петербург
СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

Поиск СР-неинвариантных (СР - комбинированная четность, где С — зарядовое сопряжение, а Р - пространственная четность) взаимодействий в природе является актуальной задачей современной физики фундаментальных взаимодействий уже на протяжении более чем семидесяти лет. Важной целью таких исследований является тестирование стандартной модели электрослабых взаимодействий и наложение ограничений на ее расширения (так называемая “новая физика”). Вследствие фундаментальной теоремы о СРТ-инвариантности физических законов (Т — инвариантность по отношению к обращению времени) нарушение Т-четности эквивалентно нарушению комбинированной СР-четности. К примеру, существование электрического дипольного момента (ЭДМ) электрона нарушает как Т-, так и Р-симметрию. В принципе, Т, Р-нечетное взаимодействие ЭДМ электрона с внешним электрическим полем не является единственным Т, Р-нечетным (нарушающим СР) эффектом, который можно наблюдать в атомных и молекулярных системах. Другим таким эффектом, например, является Т, Р-нечетное взаимодействие электрона с ядром. Оба эффекта неразличимы в любом эксперименте с какой-либо конкретной атомной или молекулярной системой. Но их можно различить в серии экспериментов с разными системами из-за разной зависимости вышеназванных эффектов от заряда ядра [1].

В данном докладе будут рассмотрены различные механизмы электрон-нуклонного взаимодействия, нарушающего СР-симметрию. Известно, что Т, Р-нечетное электрон-нуклонное взаимодействие может быть представлено только как скалярно-псевдоскалярное (но не векторно-псевдовекторное) взаимодействие. В связи с этим естественно предложить в качестве такого механизма обмен тяжелой скалярной частицей - бозоном Хиггса - между электроном и нуклоном [2]. Отметим, что сам по себе обмен бозоном Хиггса между электроном и ядром в атомных и молекулярных системах не нарушает никаких четностей. В данном случае СР-нарушение можно ввести через трехпетлевую вершину с замкнутой кварковой петлей. В докладе также предполагается проанализировать другие возможные механизмы СР-нечетного электрон-нуклонного взаимодействия (см., например, работы [3,4]).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-12-00043, а также стипендии Президента РФ № СП-1213.2021.2.

1. Bondarevskaya A.A., Chubukov D.V., Andreev O.Yu., et al. *J. Phys. B.* 2015. V. 48. P. 144007.
2. Chubukov D.V., Labzowsky L.N. *Physical Review A.* 2016. V. 93. P. 062503.
3. Pospelov M., Ritz A. *Phys. Rev. D.* 2014. V. 89. P. 056006.
4. Yamaguchi Y., Yamanaka N. *Phys. Rev. D.* 2021. V. 103. P. 013001.

Прецизионное моделирование электронной плотности в периодических структурах с иттербием

Шахова В.М.¹, Мальцев Д.А.¹, Ломачук Ю.В.¹, Мосягин Н.С.¹, Титов А.В.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

² СПбГУ, Санкт-Петербург

Химические соединения, содержащие f-элементы (лантаноиды и актиноиды) как периодически упорядоченные атомы в кристалле, используются во многих современных технологиях, в том числе для создания оптических и люминесцентных материалов, наиболее мощных постоянных магнитов и источников света, солнечных батарей и перспективных материалов для квантовых компьютеров. Их надежное теоретическое исследование на субнано (атомном) масштабе могло бы стать эффективным инструментом, позволяющим оперативно решать множество научных и практических задач. Однако теоретический потенциал непосредственного изучения кристаллов, содержащих лантаноиды, в настоящее время лимитируется возможностями современных квантовохимических методов, которые, как правило, ограничиваются теорией функционала плотности и нерелятивистскими подходами для описания периодических структур.

В лаборатории квантовой химии (ЛКХ, НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ) разработан комбинированный метод моделирования электронной структуры материалов с использованием «подстраиваемых под соединение» псевдопотенциалов (compound-tunable pseudopotentials, СТРО) и потенциалов внедрения (compound-tunable embedding potential, СТРО) [1-3].

На примере исследования кристаллов с ионно-ковалентным типом связи и атомом лантаноида в периодической структуре (YbF_2 , YbF_3 , YbCl_2 , YbCl_3) было показано, что подобный комбинированный метод позволяет добиваться следующих результатов:

1. В рамках периодических расчетов использование прецизионных псевдопотенциалов (small-core PP) и насыщенных базисных наборов практически невозможно. Следовательно, точность расчетов на данном этапе находится на уровне 0.1 эВ для энергетических характеристик, что и обусловлено данными приближениями.

2. Модель фрагмента кристалла, построенная с помощью метода СТРО с использованием СТРО, воспроизводит электронную плотность из периодических расчетов, то есть практически не вносит дополнительные ошибки, кроме тех, что уже присутствуют в расчетах периодической структуры.

3. При кластерных вычислениях не возникает ограничений на псевдопотенциалы и базисные наборы, поэтому появляется возможность частично «исправить ошибки», возникшие на предыдущем этапе. В настоящей работе это показано в рамках анализа структурных параметров кристаллов и кластеров: было достигнуто улучшение в два раза для тех параметров, которые хуже всего воспроизводились в расчетах с CRYSTAL.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20–13–00225. Мы благодарны Абаренкову И.В., Зайцевскому А.В., Скрипникову Л.В. за плодотворные дискуссии.

1. Lomachuk Yu.V. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 17922-17931.

2. Maltsev D.A. et al. *Physical Review B.* 2021. V. 103. P. 205105.

3. Shakhova V.M. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 19333-19345.

Лист для заметок