

18. Cander F. A. *Voprosy konstruirovaniya rakety, ispol'zuyushchey metallicheskiye toplivo* (Constructing a rocket that uses metallic fuel). Moscow, ONTI NKTP SSSR, 1936, p. 91–115.

19. Ilin A. P. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1994, no. 3, p. 94–97.

20. Chen L. X. et al. *Journal of synchrotron radiation*. 1999, vol. 6, Issue 3, p. 445–447.

21. Nairne E. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*. 1778, vol. 68, no. 0, p. 823–860.

© Крушенко Г. Г., 2013

УДК 544.18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО ПРОСТРАНСТВА МЕТОДА САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ МЕТАЛЛОПРОТЕИНОВ*

А. О. Лыхин^{1,2}, А. А. Кузубов^{1,2}, С. А. Варганов¹, М. В. Сержантова¹, Н. С. Елисеева^{1,2}

¹Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

²Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79
E-mail: alexandr_lykhin@mail.ru

В рамках метода многоконфигурационного самосогласованного поля с полным и ограниченным активным пространством рассмотрено электронное строение окисленной формы модели активного центра рубредоксина $[Fe(SCH_3)_4]$. Результаты исследования показывают применимость метода RASSCF для описания комплекса. Определено активное пространство, позволяющее наиболее точно описывать статическую корреляцию электронов. Многоконфигурационный характер электронных волновых функций существенно проявляется при использовании двух наборов молекулярных орбиталей – пяти чистых 3d-орбиталей Fe и трех смешанных 3d-орбиталей Fe с p-орбиталями атомов S. Используя данное активное пространство, можно исследовать электронную структуру биядерных комплексов методом RASSCF.

Ключевые слова: рубредоксин, метод многоконфигурационного самосогласованного поля, теория функционала плотности.

THE CHOICE OF THE ACTIVE SPACE FOR MULTICONFIGURATIONAL SELF-CONSISTENT-FIELD IN THE DESCRIPTION OF THE METALLOPROTEINES ACTIVE SITES

A. O. Lykhin^{1,2}, A. A. Kuzubov^{1,2}, S. A. Varganov¹, M. V. Serzhantova¹, N. S. Eliseeva^{1,2}

¹Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation

²Siberian Federal University
79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation
E-mail: alexandr_lykhin@mail.ru

The article considers the electronic structure of oxidized state of the cluster $[Fe(SCH_3)_4]$ which is an analog of the active site in rubredoxin proteins, in the framework of multiconfigurational self-consistent-field with complete and restriction active space. Our results show the applicability of the restriction active space to metal complex. The active space with the most accurate description of the static electron correlation is defined. The multireference character of the electronic wavefunctions is achieved by using two sets of molecular orbitals. The first set is five pure 3d-orbitals of Fe and the second three mixed molecular orbitals, which are linear combination of iron 3d-orbitals and sulfur p-orbitals. Based on RASSCF wavefunctions and this choice of the active space it is possible to describe binuclear metal complexes.

Keywords: rubredoxin, complete active space self-consistent field (CASSCF), density functional theory (DFT).

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0916.

Комплексы переходных металлов могут находиться в различных спиновых состояниях, что обуславливает их распространенность в неадиабатических процессах [1; 2]. Такие методы, как теория возмущения, теория функционала плотности (DFT), широко применяемые при изучении соединений переходных металлов, относятся к однодетерминантным, в то время как для корректного описания подобных систем требуются более гибкие многоконфигурационные методы.

Фундаментальной проблемой при описании активных центров металлопротеинов, методом многоконфигурационного самосогласованного поля с полным активным пространством (CASSCF) является выбор активного конфигурационного пространства [3]. Малое активное пространство приводит к неполному описанию статической корреляции электронов. Его расширение за счет включения занятых и вакантных молекулярных орбиталей приводит к существенному росту числа детерминантов, определяющих волновую функцию системы, что обуславливает высокие затраты компьютерных ресурсов. Одним из возможных подходов к сокращению количества детерминантов в методе MCSCF является выделение подпространств молекулярных орбиталей и ограничение возбуждений электронов в рамках этих подпространств (RASSCF) [4]. Метод RASSCF позволяет увеличить общее количество молекулярных орбиталей, включенных в активное пространство, в сравнении с CASSCF, что представляет интерес с позиции использования его в *ab initio* расчетах биядерных комплексов переходных металлов, часто играющих роль активных центров различных металлопротеинов.

Конформеры аниона $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)_4]^-$ в дублетном и секстетном спиновых состояниях, обладающие симметрией точечной группы D_{2d} и S_4 , были предварительно оптимизированы в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [5] и базисного набора def-TZVP [6]. Оптимизация проводилась в квантово-химическом пакете GAMESS [7; 8] с использованием стандартных критериев сходимости и пространственной сетки интегрирования Лебедева, содержащей 96 радиальных оболочек с 302 угловыми точками на каждую оболочку. Выбор симметрии конформеров был обусловлен кристаллографическими исследованиями, согласно которым конформер симметрии S_4 обнаружен в аналоге рубредоксина $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ [9], а конформер симметрии D_{2d} является хорошим приближением к геометрии активного центра рубредоксина непосредственно в самой белке [10]. Незначительные различия в относительной энергии конформеров $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$, оптимизированных с наложением ограничений по симметрии и без них (табл. 1), позволяют использовать элементы симметрии при рассмотрении электронной структуры комплекса в рамках многоконфигурационных квантово-химических методов (MCSCF).

Равновесная геометрия высокоспинового (секстетного) состояния с симметрией D_{2d} характеризуется тетраэдрическим окружением для атома железа. При оптимизации низкоспинового (дублетного) состояния

той же симметрии были получены два конформера, в одном из которых атом железа находится в плоско-квадратном окружении атомов серы, а в другом, лежащем на 34,7 ккал/моль ниже по энергии, он находится в поле лигандов с искаженной тетраэдрической координацией. По этой причине в дальнейших расчетах был использован конформер с искаженным тетраэдрическим окружением атома железа. Геометрические различия между энергетически наиболее выгодными дублетным и секстетным конформерами симметрии D_{2d} достаточно малы и связаны с изменением положения атомов S относительно комплексообразующего атома при сохранении положения метильных групп. Переход между конформерами осуществляется благодаря колебанию с частотой 668 см^{-1} , в результате которого происходит изменение спинового состояния системы, поэтому формально он относится к спин-запрещенному. В этой связи для рассмотрения электронной структуры комплекса и учета статической корреляции электронов были использованы методы CASSCF и RASSCF с учетом двойных возбуждений.

Таблица 1

Относительные энергии оптимизированных структур

Точечная группа симметрии	Конформер в секстетном спиновом состоянии, ккал/моль	Конформер в дублетном спиновом состоянии, ккал/моль
C_1	0,1	1,3
S_4	0	–
D_{2d}	1,0	4,8
D_{2d} (квадрат)	–	39,5

Для сравнения точности методов CASSCF и RASSCF были проведены расчеты высокоспинового и низкоспинового состояний для равновесной геометрии комплекса симметрии D_{2d} , полученной при оптимизации секстета. В качестве исходных молекулярных орбиталей (МО) для формирования активного пространства были использованы натуральные орбитали, полученные после проведения расчета в точке методом теории возмущения Мёллера–Плессета (MP2). Активное пространство, состоящее из трех подпространств МО, включало пять орбиталей, представленных 3d-орбиталями Fe(III), а также четыре $\sigma_{\text{св}}$ и четыре σ^* -орбитали лигандов. На рис. 1 представлены оптимизированные орбитали активного пространства. В методе CASSCF рассматривались все возможные возбуждения электронов, в то время как в RASSCF – только возбуждения между подпространствами МО. Симметрия электронного состояния задавалась точечной группой D_2 . В табл. 2 и 3 представлены числа заполнения орбиталей активного пространства дублетного и секстетного состояний.

Заполнение вакантных σ^* -орбиталей лигандов достаточно мало, что вместе с отсутствием вкладов в общую волновую функцию от детерминантов с за-

полненными σ^* -орбиталями лигандов (табл. 4) позволяет сделать вывод, что включение данных орбиталей в активное пространство не является целесообразным

для описания многоконфигурационного характера системы.

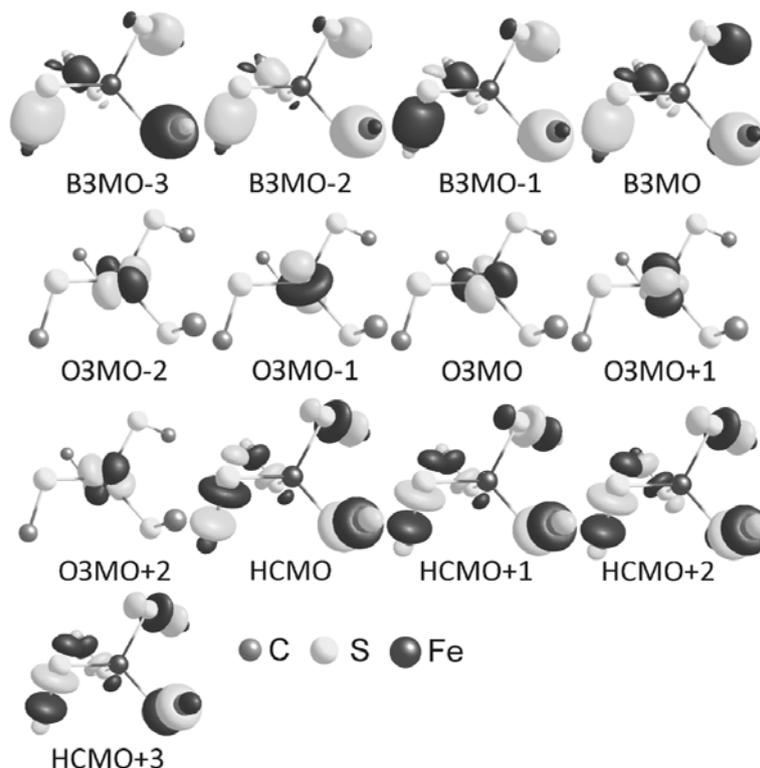


Рис. 1. Оптимизированные орбитали активного пространства конформера симметрии D_{2d} в секстетном спиновом состоянии

Таблица 2

Числа заполнения орбиталей активного пространства для секстетного состояния

МО	MP2	Электронный терм в методе CASSCF				Электронный терм в методе RASSCF
		A	B ₁	B ₂	B ₃	A
ВЗМО-3	1,943	1,976	1,992	1,992	1,991	1,979
ВЗМО-2	1,942	1,976	1,992	1,992	1,991	1,979
ВЗМО-1	1,94	1,975	1,991	1,991	1,991	1,978
ВЗМО	1,94	1,975	1,987	1,987	1,987	1,978
ОЗМО-2	0,995	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
ОЗМО-1	0,987	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
ОЗМО	0,985	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
ОЗМО+1	0,985	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
ОЗМО+2	0,985	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
НСМО	0,038	0,025	0,013	0,013	0,013	0,022
НСМО+1	0,038	0,025	0,009	0,009	0,009	0,022
НСМО+2	0,037	0,024	0,008	0,008	0,009	0,022
НСМО+3	0,037	0,024	0,008	0,008	0,009	0,022

Данное обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что в отличие от цианидных лигандов, тиометильные группы относятся к лигандам слабого поля и участие $\sigma_{\text{св}}$ -орбиталей в связывании с металлом несущественно. С другой стороны, включение молекулярных орбиталей (МО) с максимальным вкладом 3d-орбиталей представляется чрезвычайно важным, поскольку эти орбитали являются частично заполненными и необходимы для корректного описания многодетерминантной волновой функции комплекса, в особенности в случае дублетного состояния, когда числа заполнения вакантных d-орбиталей достигают значительных величин, равных 0,08.

Терм симметрии А является наиболее выгодным электронным термом для обоих спиновых состояний. Разница по энергии между основным секстетным и возбужденным дублетным состояниями, предсказан-

ная методом CASSCF, отличается менее чем на 0,01 ккал/моль от результатов метода RASSCF. Вместе с тем при оптимизации орбиталей оба метода также дают одинаковый набор молекулярных орбиталей. Данный факт указывает на возможность использования волновой функции метода RASSCF в качестве ссылочной вместо волновой функции CASSCF при проведении дальнейших расчетов, основанных на теории возмущения.

Для формирования второго активного пространства, позволяющего представить волновую функцию в виде линейной комбинации детерминантов, полученных путем возбуждения электронов с дважды занятых на вакантные и частично занятые орбитали, были рассмотрены как чистые 3d-орбитали железа, так и три смешанные 3d-Fe и 3p-орбитали S (ВЗМО-2, ВЗМО-1, ВЗМО) (рис. 2, табл. 5).

Таблица 3

Числа заполнения орбиталей активного пространства для дублетного состояния

МО	Электронный терм в методе CASSCF				Электронный терм в методе RASSCF
	A	B ₁	B ₂	B ₃	A
ВЗМО-5	1,976	1,979	1,979	1,985	1,976
ВЗМО-4	1,975	1,976	1,976	1,976	1,975
ВЗМО-3	1,975	1,975	1,975	1,975	1,975
ВЗМО-2	1,975	1,975	1,975	1,975	1,975
ВЗМО-1	1,918	1,975	1,975	1,975	1,918
ВЗМО	1,729	1,900	1,900	1,889	1,729
ОЗМО	0,977	0,956	0,956	0,955	0,977
НСМО	0,188	0,084	0,084	0,086	0,188
НСМО+1	0,188	0,082	0,082	0,086	0,188
НСМО+2	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
НСМО+3	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
НСМО+4	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024
НСМО+5	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024

Таблица 4

Коэффициенты конфигурационного взаимодействия метода CASSCF

МО	$\sigma_{\text{св}}$ -орбитали				3d-орбитали					σ^* -орбитали				Коэффициенты
Конфигурации секстета	2	2	2	2	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0,96
	1	2	2	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0	0,11
Конфигурации дублета	2	2	2	2	2	2	1	0	0	0	0	0	0	0,88
	2	2	2	2	2	0	1	2	0	0	0	0	0	0,18
	2	2	2	2	2	0	1	0	2	0	0	0	0	0,18
	2	2	2	2	2	1	0	1	1	0	0	0	0	0,17

Примечание. В табл. 4 отброшены коэффициенты конфигурационного взаимодействия меньше 0,1.

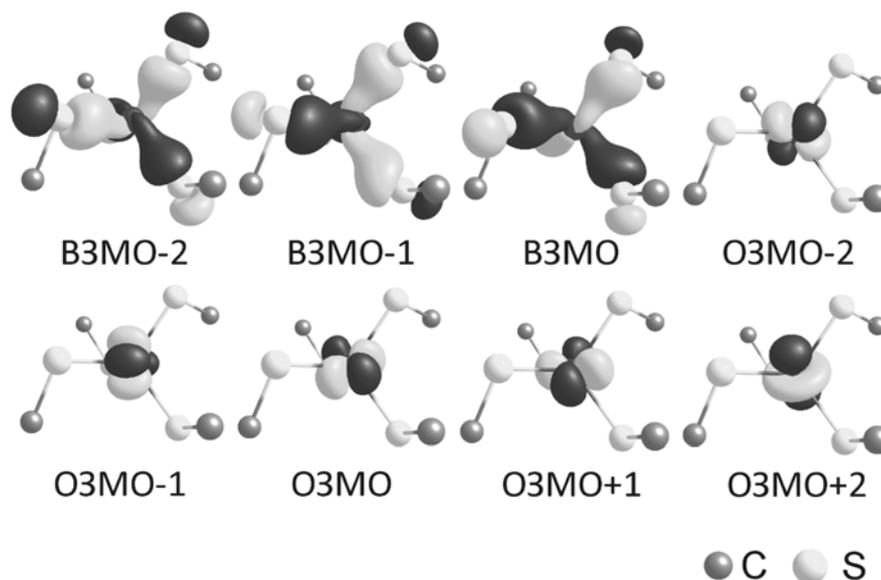


Рис. 2. Оптимизированные орбитали второго активного пространства конформера симметрии D_{2d} в секстетном спиновом состоянии

Таблица 5

Коэффициенты конфигурационного взаимодействия метода CASSCF

МО	Смешанные 3d- и 3p-орбитали			3d-орбитали					Коэффициенты
Конфигурации секстета	2	2	2	1	1	1	1	1	0,70
	1	2	2	1	1	1	1	2	-0,38
	2	1	2	1	1	1	2	1	0,38
	2	2	1	1	1	2	1	1	-0,37
	1	2	1	1	1	2	1	2	0,16
	2	1	1	1	1	2	2	1	-0,16
	1	1	2	1	1	1	2	2	-0,16
Конфигурации дублета	2	2	2	2	2	1	0	0	0,87
	2	2	1	2	2	1	0	1	-0,17
	2	2	2	1	2	1	1	0	0,17
	2	2	0	2	2	1	0	2	0,13
	2	2	2	0	2	1	2	0	0,13
	2	2	1	1	2	1	1	1	-0,11
	2	2	1	1	2	1	1	1	-0,11
	2	2	1	1	2	1	1	1	0,11

Примечание. В табл. 5 отброшены коэффициенты конфигурационного взаимодействия меньше 0,1.

Очевидно, что включение дополнительных смешанных орбиталей приводит к увеличению числа детерминантов, описывающих волновую функцию системы. Величина коэффициентов конфигурационного взаимодействия метода CASSCF указывает на весомый вклад возбужденных детерминантов, получен-

ных за счет переноса электронов со смешанных орбиталей на чистые 3d-орбитали. В свою очередь, расширение активного пространства за счет включения смешанных e_g -орбиталей не оказывает существенного влияния на многоконфигурационный характер волновой функции, поскольку при оптимизации электрон-

ного состояния данные орбитали покидают активное пространство, занимая более низкое положение по энергии. Рассмотренный подход позволяет учесть перенос электронной плотности между комплексообразующим атомом и лигандами, играющий важнейшую роль при формировании дативных связей. Таким образом, при проведении дальнейших расчетов в рамках многоконфигурационных теорий возмущения, использующих волновую функцию метода CASSCF в качестве реферной, наиболее точные результаты могут быть получены путем формирования активного пространства из пяти чистых 3d-орбиталей Fe и трех дополнительных смешанных орбиталей, каждая из которых является линейной комбинацией 3p-орбиталей S и одной из орбиталей d_{xy} , d_{xz} или d_{yz} атома Fe.

References

1. Schröder D., Shaik S., Schwarz H. *Accounts of Chemical Research*. 2000, vol. 33, № 3, p. 139–145.

2. Scheidt W. R., Reed C. A. *Chemical Reviews*. 1981, vol. 81, № 6, p. 543–555.

3. Schmidt M. W., Gordon M. S. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1998, vol. 49, p. 233–266.

4. Ivanic J. *The Journal of Chemical Physics*. 2003, vol. 119, № 18, p. 9364.

5. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. *Physical Review Letters*. 1996, vol. 77, № 18, p. 3865–3868.

6. Weigend F., Ahlrichs R. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2005, vol. 7, № 18, p. 3297–3305.

7. Gordon M. S., Schmidt M. W. *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*. Amsterdam, Elsevier, 2005, p. 1167–1189.

8. Schmidt M. W. et al. *Journal of Computational Chemistry*. 1993, vol. 14, № 11, p. 1347–1363.

9. Maelia L. E., Millar M., Koch S. A. *Inorganic Chemistry*. 1992, vol. 31, № 22, p. 4594–4600.

10. Min T. et al. *Protein Science*. 2001, vol. 10, № 3, p. 613–621.

© Лыхин А. О., Кузубов А. А., Варганов С. А., Сержантова М. В., Елисева Н. С., 2013

УДК 539.234

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ РАДИООТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ*

А. Е. Михеев¹, А. В. Гирн¹, В. А. Харламов², А. А. Черныatina², И. И. Хоменко¹

¹Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
E-mail: michla@mail.ru

²ОАО «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева»
Российская Федерация, 662971, г. Железногорск Красноярского края, ул. Ленина, 52
E-mail: vah@iss-reshetnev.ru

Разработана технология напыления многослойного радиоотражающего покрытия методом магнетронного распыления. Представлены результаты процесса подготовки поверхности под нанесение покрытий, результаты измерения скорости осаждения слоев SiO₂ и Al, удельного сопротивления алюминиевой пленки в зависимости от условий и режимов напыления. Установлены основные технологические режимы напыления всех слоев покрытия.

Ключевые слова: радиоотражающие покрытия, вакуумное нанесение покрытий, плазмобразующий газ.

THE DEVELOPMENT OF THE COATINGS TECHNOLOGY APPLICATION RADIREFLECTIVE COATINGS

A. E. Miheev¹, A. V. Girn¹, V. A. Harlamov², A. A. Chernyatina², I. I. Homenko¹

¹Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation. E-mail: michla@mail.ru

²JSC “Information satellite system” named after academician M. F. Reshetnev”
52, Lenin str., Jeleznogorsk, 662971, Russian Federation. E-mail: vah@iss-reshetnev.ru

The multi-layer coating technology of radioreflexive coating by magnetron sputtering is developed. The results of the process of surface preparation for coating, the results of measuring of the deposition rate of layers of SiO₂ and Al,

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Государственный контракт № 02.G25.31.0043.