у молекулы-гостя существенно укорачивается связь Р-Р, на ней возникает заметный электрический заряд и в случае кластера $P_2H_4@(7,0)$ происходит увеличение барьера внутреннего вращения вокруг Р-Р связи.

***

1. Белов Г.П., Голодков О.Н., Новикова Е.Д. Кинетика чередующейся сополимеризации на каталитических системах $Pd(CH_3COO)_2$ – дифосфин – кислота // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1998. Т. 40. № 3. С. 419–424.
2. Molloy A.D., Sánchez-Sanz G., Gilheany D.G. PP-Rotation, P-Inversion and metathesis in diphosphines studied by DFT calculations: comments on some literature conflicts // Inorganics. 2016. V. 4. 36.
3. Khlobystov A.N., Britz D.A., Briggs G.A.D. Molecules in carbon nanotubes // Accounts of Chemical Research. 2005. V. 38. № 12. P. 901–909.
4. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. Chemistry of carbon nanotubes // Chemical Reviews. 2006. V. 106. № 3. P. 1105–1136.
5. Kuznetsov V.V. Stereochemistry of simple molecules inside nanotubes and fullerenes: Unusual behavior of usual systems // Molecules. 2020. V. 25. № 10. 2437.
6. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russian Chemical Bulletin. 2005. V. 54. № 3. P. 820–826.
7. Sabirov D.Sh. From endohedral complexes to endohedral fullerene covalent derivatives: a density functional theory prognosis of chemical transformation of water endofullerene $H_2O@C_{60}$ upon its compression // Journal of Physical Chemistry C. 2013. V. 117. № 2. P. 1178–1182.
8. Pankratyev E.Y., Khatymov R.V., Sabirov D.S., Yuldashev A.V. On the upper bound of the thermodynamic stability of fullerenes from small to giant // Physica E. 2018. V. 101. P. 265–272.
9. Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Конформационный анализ дифосфина // Тенденции науки и образования. Материалы XXXIV международной научной конференции. Самара: 2018. № 34. Ч. 4. С. 61–63.

Бочкор С.А.¹, Кузнецов В.В.^{1,2}

Выбор оптимального базисного набора для корректной оценки барьера пирамидальной инверсии аммиака методом PBE

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет

²Уфимский государственный авиационный технический университет
(Россия, Уфа)

doi: 10.18411/lj-07-2020-32

idsp: ljjournal-07-2020-32

Аннотация

В настоящей работе методом компьютерного моделирования исследована применимость различных базисных наборов для корректной расчетной оценки барьера пирамидальной инверсии аммиака в рамках DFT метода PBE. Показано, что наилучшие результаты дают базисные наборы SVP и def2-SVP.

Ключевые слова: аммиак, барьер пирамидальной инверсии, компьютерное моделирование, базисный набор, метод DFT.

Abstract

The present work describes the applicability of different basis sets for the correct calculation of the barrier of ammonia pyramidal inversion in the frame of DFT method PBE. It was shown that the best results may be obtained using the basis sets SVP and def2-SVP.

Keywords: ammonia, barrier of pyramidal inversion, computer simulation, basis set, DFT method.

Введение

В последнее время проявляется повышенный интерес к исследованию пирамидальной инверсии соединений трехвалентного азота [1]. Основные трудности связаны с подбором подходящих расчетных методов и базисных наборов, позволяющих получить корректное значение барьера пирамидальной инверсии конкретного амина, согласующееся с данными эксперимента [2, 3]. Сама по себе эта проблема решается выбором подходящего метода *ab initio* в сочетании с расширенным либо корреляционно-согласованным базисным набором. Однако, если объектом исследования является не изолированная молекула амина, а его эндокомплекс, то есть супрамолекулярная система с внутренней полостью, в которой находится гостевая молекула (фуллерены, нанотрубки, кавитанды), решение задачи усложняется из-за большого числа орбиталей и значительных временных затрат. Отсюда возникает необходимость поиска наиболее рационального для данной системы метода расчета и подходящего базисного набора [4]. Для супрамолекулярных систем в настоящее время широко используются DFT-методы, в частности функционал РВЕ, реализованный в рамках программного комплекса ПРИРОДА [5]. Его применимость для расчета эндокомплексов на основе фуллеренов и нанотрубок доказана на целом ряде примеров [6]. Целью настоящей работы является выбор оптимального базисного набора, который в сочетании с функционалом РВЕ хорошо воспроизводит величину барьера пирамидальной инверсии молекулы аммиака.

Материалы и методы

Большинство расчетов проводилось в рамках метода РВЕ в сочетании с различными базисными наборами, реализованными в комплексе ПРИРОДА [5]. Для сравнения были также использованы приближение RIMP2/ λ 2 (ПРИРОДА) и метод Хартри-Фока (программный комплекс HyperChem [7]).

Результаты и обсуждение

Известно, что пирамидальная инверсия аминов и, в частности, аммиака осуществляется через планарное переходное состояние, ПС (рис. 1). Компьютерное моделирование процесса в виде зависимости энергии системы от величины торсионного угла НННН представлена на рис. 2. Экспериментальное значение высоты барьера пирамидальной инверсии молекулы аммиака, установленное по данным ИК спектроскопии ($\Delta G_{298}^\ddagger$), составляет 5.8 ккал/моль [8].

Рисунок 1. Пирамидальная инверсия аммиака

Рисунок 2. Зависимость энергии молекулы NH_3 от величины торсионного угла HHNH при 0 K.

В таблице приведены результаты расчета величины потенциального барьера инверсии аммиака для изолированной молекулы в вакууме с использованием различных уровней теории.

Таблица

Потенциальный барьер пирамидальной инверсии молекулы аммиака

№	Расчетное приближение	$\Delta G_{298}^\ddagger$ (ккал/моль)	$ \Delta \Delta G_{298}^\ddagger $ (ккал/моль)
1	HF/6-311++G(g2d2p)	4.4	1.4
2	RIMP2/ λ 2	5.6	0.2
3	PBE/3 ζ	4.4	1.4
4	PBE/6-311++G(g2d2p)	4.2	1.6
5	PBE/VDZ	0.02	5.78
6	PBE/cc-pVDZ	6.9	1.1
7	PBE/cc-pVQZ	4.8	1.0
8	PBE/cc-pCVDZ	6.9	1.1
9	PBE/aug-cc-pVDZ	4.1	1.7
10	PBE/aug-cc-pVQZ	4.1	1.7
11	PBE/TZVP	3.4	2.4
12	PBE/PC3	4.1	1.7
13	PBE/EPRIII	3.9	1.9
14	PBE/IGLO-III	4.5	1.3
15	PBE/SVP	5.6	0.2
16	PBE/def2-SVP	5.6	0.2
17	Эксперимент	5.8	0.0

Нетрудно видеть, что даже применение достаточно усложненных валентно-расщепленных базисных наборов, в частности, 3 ζ , традиционно используемому в пакете ПРИРОДА, и VDZ, а также поповского базиса с добавлением поляризационных и диффузных функций, 6-311++G(g2d2p) либо корреляционно-

согласованных базисов Даннинга, в частности, *сс-pVDZ*, в том числе и с добавлением диффузных функций, например, *aug-сс-pVQZ*, заметно занижает либо завышает расчетное значение исследуемого барьера. Оказалось, что наилучшую сходимость с экспериментальными данными ($\Delta G_{298}^\ddagger$) помимо достаточно затратного метода *RIMP2/λ2* дают приближения *PBE/SVP* и *PBE/def2-SVP* с использованием базисных наборов Алрича [9]. Последние также включены в современную версию пакета ПРИРОДА.

Выводы

Полученные данные позволили выбрать удобные с точки зрения корректности достигаемых результатов и временных затрат уровни теории для оценки барьера инверсии молекулы аммиака: *PBE/SVP* либо *PBE/def2-SVP*. Эти приближения можно использовать для исследования эндокластеров аммиака в фуллеренах и нанотрубках, а также в кавитандах различной природы.

***

1. Reimers J.R., McKemmish L.K., McKenzie R.H., Hush N.S. Bond angle variations in XH_3 [$X = N, P, Ab, Sb, Bi$]: The critical role of Rydberg orbitals exposed using a diabatic state model // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. V. 17. P. 24618–24640.
2. Li Y.-Q., Song P., Ma F.-C. Accurate equilibrium inversion barrier of ammonia by extrapolation to the one-electron basis set limit // *Chinese Physics B*. 2014. V. 23. 023301.
3. Sharma, R.; Goerigk, L. The INV24 test set: How well do quantum-chemical methods describe inversion and racemization barriers? // *Canadian Journal of Chemistry*. 2016. V. 94. P. 1133–1143.
4. Маслий А.Н., Гришаева Т.Н. К вопросу о выборе оптимального атомного базиса для квантово-химических расчетов больших молекулярных систем: применение функционала PBE в исследовании структурирования воды в кукурбит[*n*]урилах // *Вестник Казанского технологического университета*. 2016. Т. 19. № 5. С. 28–31.
5. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chemical Bulletin*. 2005. V. 54. № 3. P. 820–826.
6. Kuznetsov V.V. Stereochemistry of simple molecules inside nanotubes and fullerenes: Unusual behavior of usual systems // *Molecules*. 2020. V. 25. № 10. 2437.
7. HyperChem 8.0. <http://www.hyper.com>.
8. Holleman-Wiberg. *Inorganic Chemistry*; ACADEMIC PRESS: San Diego, CA, USA, 2001. P. 616–617.
9. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // *Journal Chemical Physics*. 1992. V. 97. P. 2571–2577.

Галушина П.С., Павлова Я.С., Шокин С.М.

Технология протравливания семян зерновых культур

ФГБОУ ВО Уральский Государственный Аграрный Университет
(Россия, Екатеринбург)

doi: 10.18411/lj-07-2020-33

idsp: ljjournal-07-2020-33

Аннотация

Протравливание семян является мероприятием, направленным на защиту растений от болезней и вредителей. От протравливания семян зависит значительная часть сохраненного урожая. В статье приведено определение протравливания семян, протравителей, виды протравителей: фунгицидные и инсектицидные. Описаны способы обработки семян пестицидами: сухое протравливание, полусухое протравливание, гидрофобизация, мокрое протравливание. Приведены основные требования к протравливанию семян и пестициды, применяемые для обработки семян. Охарактеризована технология протравливания семян: мониторинг семян, процесс протравливания семян, оценка качества семян, места, где проводится протравливание семян. Приведены факторы, влияющие на протравливание семян: полнота протравливания, равномерность распределения, степень удерживаемости пестицида.