

## Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

**1. Аннотация.** В данной работе в рамках метода теории функционала плотности были смоделированы минимальные модели для описания электронной структуры недавно открытых сверхпроводников  $(\text{EMIM})_x\text{FeSe}$  и монослоя  $\text{CuO}$ , а также для описания спектра поглощения кольца бактериохлорофиллов  $\alpha$  (BChl) периферического светособирающего комплекса (LH2) пурпурных бактерий *Rhodoblastus acidophilus*, поглощающего свет при 800 нм (B800). Показано, что минимальная модель для описания зон вблизи уровня Ферми в  $(\text{EMIM})_x\text{FeSe}$  содержит  $d$  орбитали железа легированных электронами слоев FeSe, которые располагаются на расстоянии, соответствующему межслоевому расстоянию в  $(\text{EMIM})_x\text{FeSe}$ . Простейшая модель для плоского монослоя  $\text{CuO}$  включает только  $\text{Cu-}dx^2-y^2$  состояния. Чтобы описать все зоны в диапазоне от -6,5 до 2 эВ необходимо учесть все  $d$  орбитали меди и все  $p$  орбитали кислорода. Выявлено, что минимальная модель, достаточная для описания кольца B800 комплекса LH2 включает в себя молекулу BChl  $\alpha$  и три аминокислоты: N-карбоксиметионин, аспарагин и аргинин. Включение доли Хартри-Фоковского обмена в функционал обменно-корреляционной энергии приводит к сдвигу максимумов поглощения в синюю область. При включении большой доли HF обмена,  $\alpha = 35\%$ , положения пиков  $Q_x$  и  $Q_y$  близко к экспериментальным значениям.

**2. Тема работы.** Спин-флуктуационный механизм сверхпроводимости в многозонных моделях соединений железа

### 3. Состав коллектива.

Коршунов Максим Михайлович, д.-р. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, профессор кафедры теоретической физики и волновых явлений Института инженерной физики и радиоэлектроники

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», email: mkorshunov@gmail.com.

Бегунович Людмила Витальевна, научный сотрудник Отдела молекулярной электроники Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», email: lyuda.illuzia@gmail.com.

**4. Информация о гранте.** Госзадание Минобрнауки России, № 122030400450-5, «Оптические свойства и структурное упорядочение природных и природоподобных органических ламеллярных систем» (2018-2022 годы), руководитель – Зырянов Виктор Яковлевич.

## **5. Научное содержание работы.**

**5.1 Постановка задачи.** Поиск минимальной модели для изучения электронных и оптических свойств сверхпроводника FeSe с катионами EMIM, сверхпроводника CuO и светособирающего комплекса LH2 методами квантовой химии.

## **5.2 Современное состояние проблемы.**

Высокотемпературная сверхпроводимость привлекает большое внимание не только замечательными прикладными возможностями, но и своей ролью для фундаментальной науки в целом. Среди высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) особое внимание привлекают оксиды меди и соединения железа. Недавно были получены новые сверхпроводящие материалы: FeSe с органическими катионами EMIM ((EMIM)<sub>x</sub>FeSe) [1] и монослой CuO [2]. Описание электронной структуры таких систем далеко от завершения. По монослою CuO некоторые данные удалось найти в [3,4], но не более того. Кроме того, на данный момент не известны работы, в которых была бы сформулирована минимальная модель ни для изолированного идеально плоского монослоя CuO, ни для более сложных кристаллических структур, таких как гофрированный монослой, монослой на подложке или монослой как интерфейс. Таким образом, представляется необходимым получить на более

систематической основе плотности состояний, зонные структуры и поверхности Ферми для всех перечисленных систем с монослоем CuO и сформулировать для них минимальную модель с соответствующими значениями параметров гамильтониана в качестве необходимого первого шага любых дальнейших теоретических исследований. Для материала  $(EMIM)_xFeSe$  ранее мы проводили часть расчетов электронной структуры [5]. Было показано, что наличие катионов EMIM напрямую не влияет на низкоэнергетические состояния, а приводит к электронному легированию слоев FeSe, смещению химического потенциала и, как следствие, к трансформации топологии поверхности Ферми и появлению небольших электронных карманов вокруг точки X. Исходя из чего интересно рассмотреть возможность описания системы более простой моделью без катионов EMIM. Такая модель будет содержать только легированные электронами слои FeSe, которые будут располагаться на расстоянии, соответствующем межслоевому расстоянию в  $(EMIM)_xFeSe$ . Также нами был рассмотрен светособирающий комплекс (LHC), который чрезвычайно эффективно поглощает свет. С физической точки зрения один из вопросов заключается в том, как описать спектр поглощения LHC [6]. Чтобы сделать шаг к ответу, был рассмотрен один из простейших светособирающих комплексов, а именно комплекс LH2 *Rhodospirillum rubrum*. Этот комплекс состоит из 18 чередующихся  $\alpha$ - и  $\beta$ -белковых спиралей, 9 молекул родопина *b*-D-глюкозида и 27 молекул бактериохлорофилла *a* (BChl *a*). Молекулы бактериохлорофилла расположены в два кольца, одно над другим. Два характерных пика LH2, образующих так называемую полосу поглощения Q<sub>y</sub> в ближней инфракрасной области, относятся к плотно (B850) упакованному кольцу из восемнадцати BChl *a* и к свободно (B800) упакованному кольцу из девяти молекул BChl *a* [7]. В работе мы сосредоточились на кольце из девяти молекул BChl *a*. Методами теории функционала плотности был проведен поиск минимальной надежной модели, которая будет включать молекулу BChl *a* и ее ближайшее аминокислотное окружение. Это необходимый шаг для дальнейшего моделирования всей

сложной структуры  $\text{LN}_2$ . Мы также изучили эффект учета обмена Хартри-Фока для описания спектральных характеристик структур на основе бактериохлорофилла.

1. Wang J., Li Q., Xie W., Chen G., Zhu X., Wen H.H. Superconductivity at 44.4 K achieved by intercalating EMIM<sup>+</sup> into FeSe. *Chin. Phys. B.* 2021;30:107402.

2. Yin, K.; Zhang, Y.Y.; Zhou, Y.; Sun, L.; Chisholm, M.F.; Pantelides, S.T.; Zhou, W. Unsupported single-atom-thick copper oxide monolayers. *2D Mater.* **2016**, *4*, 011001.

3. Yin, K.; Zhang, Y.Y.; Zhou, Y.; Sun, L.; Chisholm, M.F.; Pantelides, S.T.; Zhou, W. Unsupported single-atom-thick copper oxide monolayers. *2D Mater.* **2016**, *4*, 011001

4. Kvashnin, D.G.; Kvashnin, A.G.; Kano, E.; Hashimoto, A.; Takeguchi, M.; Naramoto, H.; Sakai, S.; Sorokin, P.B. Two-Dimensional CuO Inside the Supportive Bilayer Graphene Matrix. *J. Phys. Chem. C* 2019, *123*, 17459–17465.

5. Band Structure of Organic-Ion-Intercalated (EMIM)<sub>x</sub>FeSe Superconductor / L. V. Begunovich, M. M. Korshunov // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 1856.

6. Maity, S.; Kleinekathöfer, U. Recent progress in atomistic modeling of light-harvesting complexes: a mini review. *Photosynthesis Research* 2023, *156*, 147–162. doi:10.1007/s11120-022-00969-w.

7. Cherezov, V.; Clogston, J.; Papiz, M.Z.; Caffrey, M. Room to Move: Crystallizing Membrane Proteins in Swollen Lipidic Mesophases. *Journal of Molecular Biology* 2006, *357*, 1605–1618. doi:10.1016/j.jmb.2006.01.049.

### **5.3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.**

Расчёты осуществлялись в программном пакете OpenMX (Open source package for Material eXplorer) с использованием сохраняющих норму псевдопотенциалов [1-5] и локализованных псевдоатомных базисных функций [6]. Для учёта обменно-корреляционных эффектов использовался обменно-корреляционный PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [7] функционал. Учёт сил Ван-дер-ваальса осуществлялся с помощью эмпирической поправки Гримма D3 [8, 9]. Квантово-химические расчёты с использованием HSE-06 функционала проводились в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [10] с использованием базиса плоских волн и PAW формализма [11]. Программное обеспечение VESTA (Visualization for

Electronic and Structural Analysis) [12] использовалось для представления атомных структур.

1. Bachelet G B, Hamann D R and Schluter M 1982 Pseudopotentials that work: From H to Pu *Phys. Rev. B* 26 4199
2. Troullier N and Martins J L 1993 Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations *Phys. Rev. B* 43
3. Kleinman L and Bylander D M 1982 Efficacious Form for Model Pseudopotentials Leonards *Phys. Rev. Lett.* 48 1425–8
4. Blochl P E 1990 Generalized separable potentials for electronic-structure calculations *Phys. Rev. B* 41 5414–6
5. Morrison I, Bylander D M and Kleinman L 1993 Nonlocal Hermitian norm-conserving Vanderbilt pseudopotential *Phys. Rev. B* 47 6728–31
6. Ozaki T and Kino H 2004 Numerical atomic basis orbitals from H to Kr *Phys. Rev. B* 69 195113
7. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* 77 3865–8
8. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
9. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456.
10. Kresse, G.; Furthmuller J 1996 Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set *Phys. Rev. B* 54 11169–86
11. Bloch P E 1994 Projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* 50 17953–79
12. Momma K and Izumi F 2011 VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data *J. Appl. Crystallogr.* 44 1272–6

#### **5.4 Полученные результаты.**

Поскольку катионы EMIM не влияют напрямую на состояния вблизи уровня Ферми, а их наличие приводит к смещению химического потенциала, что обусловлено электронным легированием слоев FeSe в  $(EMIM)_xFeSe$ , была рассмотрена более простая модель данной системы, которая могла бы описать её электронную структуру. Модель содержит только легированные

электронами слои FeSe, которые располагаются на расстоянии, соответствующем межслоевому расстоянию в  $(\text{EMIM})_x\text{FeSe}$ . Для удобства сравнения полученных результатов (зонной структуры, поверхности Ферми) с предыдущими данными для  $(\text{EMIM})_x\text{FeSe}$  в расчетах использовалась  $3 \times 3$  суперячейка FeSe. В расчетах слой FeSe был заряжен отрицательно, заряд был равен 2- на ячейку, что соответствует заряду FeSe в системе  $(\text{EMIM})_x\text{FeSe}$ . Полученные данные показали хорошее описание занятых состояний. Небольшие различия (менее 0,01 эВ) наблюдаются в X и R точках на уровне Ферми, в остальных точках зоны идеально накладываются. И только в диапазоне от 1,5 эВ наблюдаются более существенные различия, в том числе отсутствуют некоторые зоны, которые были сформированы орбиталями EMIM. Таким образом, прямого влияния EMIM на физику низких энергий не наблюдается. И такая упрощенная модель может быть использована для построения теории сверхпроводимости для  $(\text{EMIM})_x\text{FeSe}$ . И, как ранее нами было показано, для описания зон на уровне Ферми достаточно включить в модель только  $d$  орбитали железа.

Был проведен расчет зонной структуры, плотности состояний и поверхности Ферми плоского монослоя CuO. Плоский CuO похож на объемный CuO с моноклинной кристаллической структурой и имеет  $\text{Cu-}3dx^2-y^2$  состояния на уровне Ферми (с небольшой добавкой гибридных O-2p состояний). Есть вторая зона чуть ниже уровня Ферми (на 0,02 эВ). Она включает  $\text{Cu-}3dxz, yz$  состояния, гибридизированные с O-2pz. Простейшая модель для такого монослоя включает только  $\text{Cu-}dx^2-y^2$  состояния и хорошо согласуется с рассчитанной GGA зонной структурой на уровне Ферми. Чтобы описать все зоны в диапазоне от -6,5 до 2 эВ необходимо учесть все  $d$  орбитали меди и все  $p$  орбитали кислорода. Для одно- и трехзонных моделей мы получили значения соответствующих матричных элементов гамильтониана в реальном пространстве; поэтому в зависимости от потребностей можно использовать гамильтониан соответствующей сложности.

В работе проводилось моделирование структуры и свойств кольца бактериохлорофиллов  $\alpha$  (BChl) периферического светособирающего комплекса (LH2) пурпурных бактерий *Rhodoblastus acidophilus*, поглощающего свет при 800 нм (B800). На первом этапе работы была сконструирована одномерная периодическая структура, состоящая из бактериохлорофиллов  $\alpha$  (BChl), расположенных на расстоянии 21,1 Å, в соответствии с данными рентгеновской дифракции [1]. В элементарной ячейке такой модели располагалась одна молекула BChl. Вдоль не периодичных направлений задавался вакуумный промежуток, чтобы исключить взаимодействие соседних образцов. Атомная структура и постоянная ячейки вдоль периодического направления оптимизировались. Полученное из расчетов значение постоянной ячейки составляет 20,536 Å, что находится в хорошем согласии с данными эксперимента. В оптимизированной структуре пиррольные кольца BChl располагаются в плоскости, в то время как по данным рентгеновской дифракции наблюдается искажение пиррольных колец, в результате которого они образуют форму купола. Такое искажение вызвано окружающими BChl аминокислотными остатками, которые отсутствуют в модели. Пик поглощения в ближнем ИК-диапазоне, связанный с полосой Q<sub>y</sub>, расположен при 1034 нм. Он соответствует переходу HOMO-LUMO с энергетической щелью 1,176 эВ. Пик Q<sub>x</sub> расположен при 751 нм.

Известно, что взаимодействие пигмента с белковыми цепями влияет на его структуру [2-4], поэтому далее мы исследовали влияние аминокислотного окружения на спектр поглощения BChl  $\alpha$ . Для этого в модель добавляли два блока аминокислотных остатков, которые находятся в прямом контакте с молекулой BChl  $\alpha$ . Первый блок имеет три аминокислоты  $\alpha$ -цепи, расположенные выше плоскости BChl  $\alpha$ , а именно, N-карбоксиметионин (Cxm), аспарагин (Asn) и глутамин (Gln). Второй блок содержит две аминокислоты  $\beta$ -цепи, расположенные сбоку: аргинин (Arg) и треонин (Thr). Поскольку мы заинтересованы в поиске минимальной модели, то есть модели, которая включает молекулу BChl  $\alpha$  и минимальное, но необходимое

подмножество окружающих молекул, мы включаем упомянутые аминокислоты по одной и сравниваем результаты. Результаты показали, что оба пика Q<sub>x</sub> и Q<sub>y</sub> смещены в красную область во всех случаях. Обнаружено, что N-карбоксиметионин, аспарагин и аргинин в основном ответственны за это. Дальнейшее расширение модели путем добавления глутамина над порфириновым кольцом и треонина рядом с молекулой не влияет существенно ни на положение пика Q<sub>y</sub>, ни на Q<sub>x</sub>. Поэтому указанная выше структура, включающая молекулу BChl a и три аминокислоты, определяется как минимальная модель, достаточная для описания кольца B800 комплекса LH2 и будет использоваться в дальнейших расчетах.

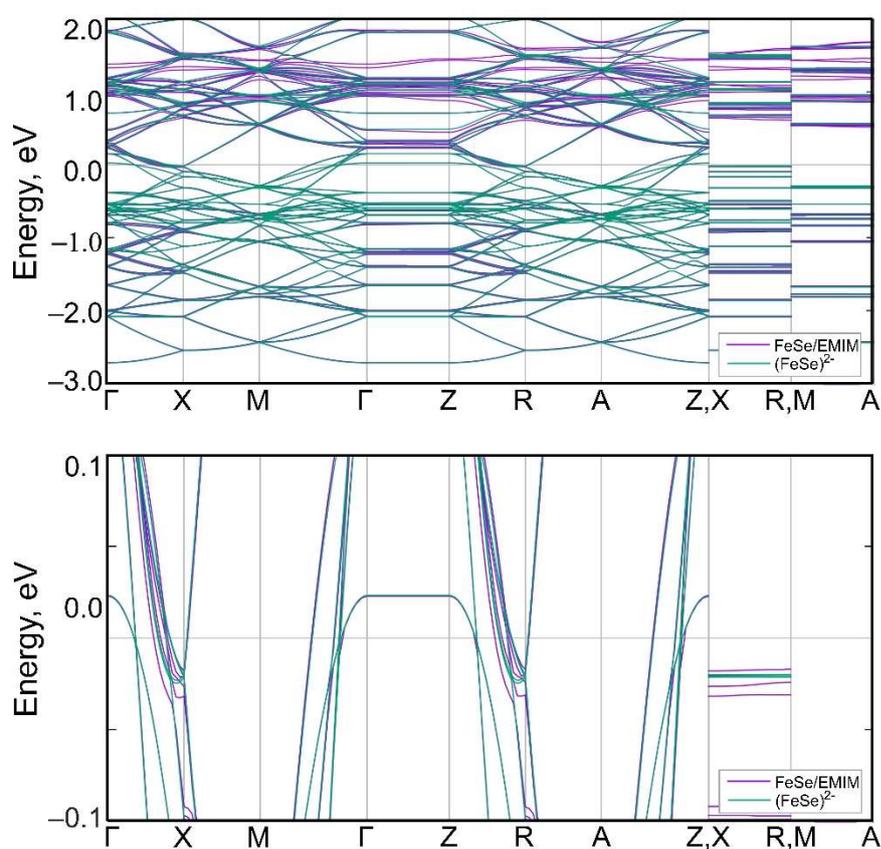
Включение доли Хартри-Фоковского обмена в функционал обменно-корреляционной энергии приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и, как следствие, к сдвигу максимумов поглощения в синюю область. Функционал B3LYP даёт максимум поглощения 876 нм для пика Q<sub>y</sub>, функционал HSE06 – 831 нм. Форма орбиталей HOMO и LUMO не меняется, меняется только их энергия. Пик Q<sub>x</sub> также смещается в синюю область. Расчеты с использованием функционала HSE с разной долей Хартри-Фоковского обмена ( $\alpha = 15, 25$  и  $35\%$ ) показывают, что увеличение  $\alpha$  приводит к большему сдвигу ближнего ИК пика в коротковолновую область спектра. Сдвиг пика в сторону меньшей длины волны (гипсохромный сдвиг) увеличивается с увеличением  $\alpha$ . При включении большой доли HF обмена,  $\alpha = 35\%$ , положения пиков Q<sub>x</sub> и Q<sub>y</sub> близко к экспериментальным значениям, таким образом включение чрезвычайно HF обмена чрезвычайно важно для правильного описания спектров молекулы BChl a.

1. Papiz M.Z. et al. The structure and thermal motion of the B800-850 LH2 complex from *Rps. acidophila* at 2.0 Å resolution and 100 K: New structural features and functionally relevant motions // *J. Mol. Biol.* 2003. Vol. 326. P. 1523–1538.
2. Saga, Y.; Tanaka, A.; Yamashita, M.; Shinoda, T.; Tomo, T.; Kimura, Y. Spectral Properties of Chlorophyll f in the B800 Cavity of Light-harvesting Complex 2 from the Purple

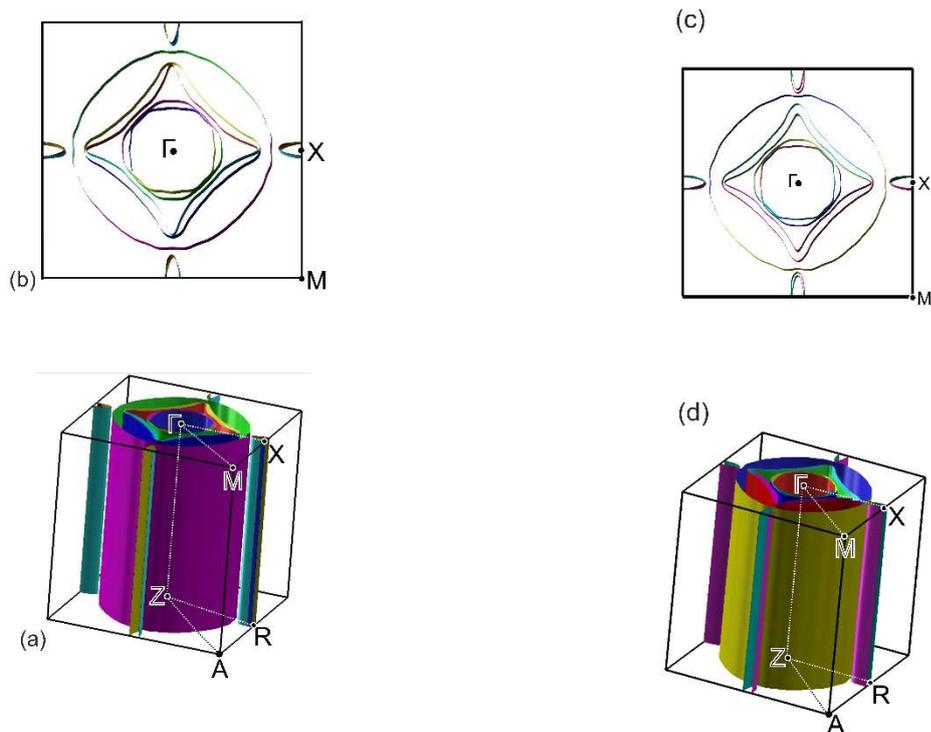
Photosynthetic Bacterium *Rhodoblastus acidophilus*. *Photochemistry and Photobiology* 2022, 98, 169–174. doi:10.1111/php.13491

3. Anda, A.; De Vico, L.; Hansen, T. Intermolecular Modes between LH2 Bacteriochlorophylls and Protein Residues: The Effect on the Excitation Energies. *The Journal of Physical Chemistry B* 2017, 121, 5499–5508. PMID: 28485594, doi:10.1021/acs.jpcc.7b02071.
4. Qian, P.; Swainsbury, D.J.K.; Croll, T.I.; Castro-Hartmann, P.; Divitini, G.; Sader, K.; Hunter, C.N. Cryo-EM Structure of the *Rhodobacter sphaeroides* Light-Harvesting 2 Complex at 2.1 Å. *Biochemistry* 2021, 60, 3302–3314. PMID: 34699186, doi:10.1021/acs.biochem.1c00576.

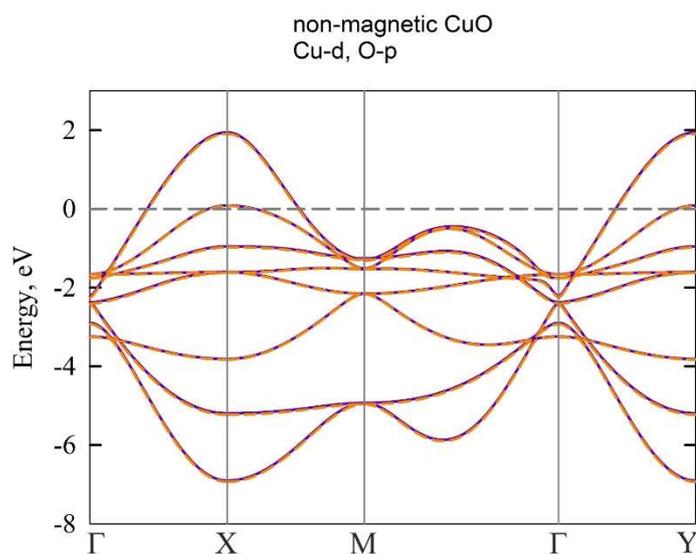
### 5.5 Иллюстрации, визуализация результатов.



Зонная структура (EMIM)<sub>x</sub>FeSe и легированной электронами структуры (FeSe)<sup>2-</sup>. Уровень Ферми принят за 0 эВ.

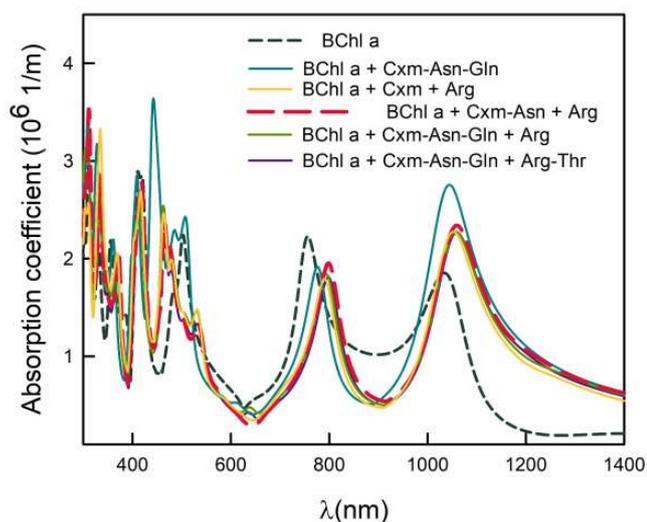


Поверхности Ферми  $(\text{FeSe})^{2-}$  (a, b) и  $(\text{EMIM})_x\text{FeSe}$  (c, d).



Интерполированные Ванье зоны, полученные из состояний Cu-d и O-p (оранжевые пунктирные линии) плоского монослоя CuO в сравнении с исходной зонной структурой (фиолетовые пунктирные линии). Все интерполированные зоны идеально перекрываются с исходными зонами.

Уровень Ферми соответствует нулю.



Спектры поглощения BChl a без аминокислотного окружения и с аминокислотным окружением из расчетов GGA-PBE/PAO в OpenMX. N-карбоксиметионин, аспарагин, глутамин, аргинин и треонин обозначены как Cxm, Asn, Gln, Arg и Thr.

## 6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Все квантово-химические расчеты, результаты которых приведены выше, проводились на базе оборудования ИВЦ НГУ. Проведение таких расчетов невозможно на персональных компьютерах по причине ресурсоемкости оптимизационного алгоритма, как по объему требуемой памяти, так и по времени счета. Таким образом, использование кластера является необходимым условием для успешного достижения целей работы.

## 7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Electronic Structure and Minimal Models for Flat and Corrugated CuO Monolayers: An Ab Initio Study / A. A. Slobodchikov, I. A. Nekrasov, **L. V. Begunovich**, I. A. Makarov, M. M. Korshunov, S. G. Ovchinnikov // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – 658, Impact Factor: 3.623.

2. Absorption spectra of the purple nonsulfur bacteria light-harvesting complex: a DFT study of the B800 part / **L. V. Begunovich**, E.A. Kovaleva, M. M. Korshunov, V.F. Shabanov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2024. – Vol. 450. – P. 115454, Impact Factor: 4.1.

3. Изучение структурных и оптических особенностей периферического антенного комплекса пурпурных бактерий Е. А. Ковалева, **Л. В. Бегунович**, М. М. Коршунов, В. Ф. Шабанов //Енисейская фотоника: Красноярск, 2024.