

ВЕСТНИК САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА	СЕРИЯ 4 ФИЗИКА ХИМИЯ	ВЫПУСК 3 СЕНТЯБРЬ 2007
--	--	--------------------------------------

Научно-теоретический журнал
Издается с августа 1946 года

СОДЕРЖАНИЕ

Физика

<i>Федорова Т. А., Дмитриев Ю. Ю., Гусаров С. И.</i> Частичное суммирование членов ряда теории возмущений. I. Обобщенная теорема Купманса и разложение Меллера–Плессе для многоконfigurационного приближения	3
<i>Битюков А. А., Зернов Н. Н.</i> К вопросу об аналитическом решении параболического уравнения для двухчастотной двухпозиционной функции когерентности поля в диффузионном марковском приближении	17
<i>Анисимова Г. П., Ефремова Е. А., Цыганкова Г. А.</i> Учет взаимодействий электростатического и орбита–орбита в двухэлектронных матрицах оператора энергии конфигураций pg и $p^i g$	31
<i>Барaban А. П., Дмитриев В. А., Дрозд В. Е., Никифорова И. О.</i> Электрически активные центры в области границы кремний-диэлектрик с относительно большой диэлектрической проницаемостью	43
<i>Волков Н. А., Воронцов-Вельяминов Н. П., Любарцев А. П.</i> Изучение равновесных свойств гибкого решеточного полиэлектролита методом Монте-Карло с помощью алгоритма Ванга–Ландау	50
<i>Юрченко А. А., Воронцов-Вельяминов П. Н.</i> Моделирование n-алканов и полиглицинов методом Монте-Карло с использованием алгоритма Ванга–Ландау	60
<i>Павлов В. А.</i> Использование термодинамики малых систем в теории плавления наночастиц ...	70

Химия

<i>Поваров В. Г.</i> О некоторых издержках современного моделирования колебательных химических процессов	75
<i>Поваров В. Г., Соколова О. Б., Шигапова К. А., Павлова Н. С.</i> Биоконцентрирование тяжелых металлов водными и прибрежными растениями (на примере Троицкого ручья, Старый Петергоф)	88
<i>Толстомятова Е. Г., Елисеева С. Н., Погуляйченко Н. А., Кондратьев В. В.</i> Исследование процессов деградации электроактивных свойств пленок поли-3-октилтиофена	100
<i>Гриненко Е. В., Каменева И. Ю., Абусалимов Ш. Н., Марченко Е. М., Селиванов С. И., Морозкина С. Н., Шавва А. Г.</i> Синтез и исследование гипополипидемических свойств некоторых 8 α -аналогов стероидных эстрогенов	111
<i>Галенко А. В., Селиванов С. И., Лобанов П. С., Потехин А. А.</i> Термическая гетероциклизация О-виниловых эфиров акцепторно замещенного ацетамидоксима. Новый путь к 2-аминопирролам	120



ИЗДАТЕЛЬСТВО
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Вестник
© Санкт-Петербургского
университета, 2007

Краткие научные сообщения

<i>Иванов В. С., Пулькин С. А., Фрадкин Э. Е., Кузьмин А. И.</i> Нелинейные резонансы в спектре поляризации и восприимчивости двухуровневой атомной системы в трехмодовом световом поле	125
<i>Шошмина И. В., Богданов А. В.</i> Использование grid-технологий для проведения вычислений.	130
<i>Слюсарева И. В., Кондратьев Ю. В., Козин А. О., Дементьев И. А.</i> Определение энтальпии сублимации тетраацетата димолибдена (II) $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$	138
<i>Ещенко А. Ю., Зенкевич И. Г.</i> Разделение энантиомеров дигидрокверцетина и катехинов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с хиральной модификацией подвижной фазы	143
Рефераты	149

ГЛАВНАЯ РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

Главный редактор **Л. А. Вербицкая**

Заместители главного редактора: **Н. М. Кропачев, И. А. Горлинский**

Члены редколлегии: **А. Ю. Дворниченко, В. В. Дмитриев, С. Г. Инге-Вечтомов, А. Г. Морачевский, Ю. В. Перов, Т. Н. Пескова, С. В. Петров, Л. А. Петросян, Н. В. Расков, В. Т. Рязанов, Р. В. Светлов, В. Г. Тимофеев, П. Е. Товстик, Д. В. Шмонин**

Ответственный секретарь **С. П. Заикин**

Редакционная коллегия серии:

А. Г. Морачевский (отв. редактор), *Ю. А. Толмачев* (отв. секретарь),
Н. В. Антонов, О. Ф. Вывенко, И. И. Кожина (секретарь), *В. Г. Конаков*
Б. В. Новиков, В. Г. Поваров, А. А. Потехин, И. Ю. Юрова

Редактор *Е. В. Лурье*

Верстка *П. О. Савченкова*

На наш журнал можно подписаться по каталогу «Газеты и журналы» «Агентства „Роспечать“».
Подписной индекс 36845.

Подписано в печать 17.08.2007. Формат 70 × 100 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 12,7. Уч.-изд. л. 14,0. Тираж 150 экз. Заказ № .

Адрес редакции: 199004. С.-Петербург, В. О., 6-я линия, д. 11/21, комн. 319.

Тел. (812) 325-26-04, тел./факс (812) 328-44-22; E-mail: vestnik6@rambler.ru; <http://vesty.unipress.ru>

Типография Издательства СПбГУ.
199061. С.-Петербург, Средний пр., 41.

РЕФЕРАТЫ

УДК 539.194

Федорова Т. А., Дмитриев Ю. Ю., Гусаров С. И. **Частичное суммирование членов ряда теории возмущений. I. Обобщенная теорема Купманса и разложение Меллера–Плессе для многоконфигурационного приближения** // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 3–16.

Предложена формулировка теории возмущений Меллера–Плессе, в равной степени пригодная как для одноконфигурационного, так и для многоконфигурационного невозмущенного состояния. В этом случае она оказывается применимой для состояний с открытыми оболочками и почти вырожденных состояний, что демонстрирует ее универсальность. Формулировка основывается на технике частичного суммирования членов ряда теории возмущений для функции Грина, приводящей к замене исходной функции Грина (пропагатора) нулевого приближения на соответствующую функцию Грина многоконфигурационного приближения самосогласованного поля — МКССП (MCSCF). Относительно последней предполагается, что либо она может быть вычислена точно, либо что для нее известно хорошее приближение. Члены перестроенного ряда представляют собой неприводимые выражения относительно выбранного МКССП пропагатора. Разложение для энергии выражается через нулевой и первый момент Коши запаздывающей одночастичной функции Грина. В результате частичного суммирования из ряда теории возмущений для энергии выделяются члены «нулевого приближения». Их сумма — МКССП энергия нулевого приближения — рассчитывается с помощью процедуры самосогласования для выбранного многоконфигурационного приближения. Оставшиеся неприводимые члены ряда приводят к поправкам относительно нулевого приближения. Важным элементом предлагаемой теории является построение МКССП пропагатора нулевого приближения. Для этого используется каноническое представление Челлена–Лемана для функции Грина или ее вариационная аппроксимация, связанная с обобщенной теоремой Купманса. Библиогр. 38 назв. Ил. 2.

УДК 537.86:519.2

Битюков А. А., Зернов Н. Н. **К вопросу об аналитическом решении параболического уравнения для двухчастотной двухпозиционной функции когерентности поля в диффузионном марковском приближении** // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 17–30.

В представленной работе получил дальнейшее развитие асимптотический метод решения марковского параболического уравнения для двухчастотной двухпозиционной функции когерентности поля в случайно-неоднородной среде с однородным фоном, предложенный в статье «Двухчастотная двухпозиционная функция когерентности поля сферической волны в диффузионном марковском приближении» [Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2004. Вып. 1. N 4. С. 23–32]. В основе данного метода лежит квазиклассическое представление о комплексных траекториях, формально аналогичных используемым в методе геометрической оптики. В упоминавшейся работе этот метод применялся для построения функции когерентности в случае распространения поля сферической волны в среде с флуктуациями электронной концентрации. Здесь предлагаемый метод обобщен на случай произвольных условий на границе полупространства с флуктуациями. При падении плоской или сферической волны автоматически получаются уже известные решения. В качестве примера метод применяется для случая падения сферической волны при аппроксимации эффективной корреляционной функции флуктуаций неоднородностей среды профилем Пешля–Теллера. Библиогр. 23 назв.

УДК 539.18

Анисимова Г. П., Ефремова Е. А., Цыганкова Г. А. **Учет взаимодействий электростатического и орбита–орбита в двухэлектронных матрицах оператора энергии конфигураций pg и p^5g** // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 31–42.

В одноконфигурационном приближении получены формулы для расчета прямых и обменных матричных элементов оператора энергии электростатического взаимодействия и взаимодействия

орбита–орбита в представлении несвязанных моментов для конфигураций с p - и g -электронами на внешних оболочках (электронных и дырочных). Проведено сравнение формул для обменных матричных элементов указанных взаимодействий и показано их сходство, позволяющее дополнительно проверить правильность расчета матричных элементов оператора энергии взаимодействия орбита–орбита, который намного сложнее по сравнению с электростатическим аналогом. Расчет угловых частей матричных элементов выполнен в формализме неприводимых тензорных операторов. Для обоснования надежности и достоверности полученных формул и результатов расчета в представлении несвязанных моментов, для электронной pg -конфигурации выполнен независимый расчет в $LSJM$ -представлении (векторный аналог LS -связи). Это позволило распространить методику расчета на дырочные конфигурации p^5g , так как представление несвязанных моментов дает возможность учесть измененный знак орбитальных и спиновых проекций p -дырки (почти заполненная оболочка) по сравнению с электроном. Библиогр. 11 назв. Табл. 5.

УДК 621.315

Барабан А. П., Дмитриев В. А., Дрозд В. Е., Никифорова И. О. **Электрически активные центры в области границы кремний-диэлектрик с относительно большой диэлектрической проницаемостью** // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 43–49.

Используя перезарядку электрически активных центров в структурах Si-HfO_2 , Si-ZrO_2 и Si-AlO_2 в результате полевого воздействия и облучения светом из области ближнего ультрафиолета, было установлено существование двух типов дырочных ловушек, локализованных в области межфазовой границы кремний-диэлектрик. Существование дырочных ловушек первого типа связывалось с наличием переходного слоя SiO_x на поверхности кремния. Дырочные ловушки второго типа были локализованы на межфазовой границе SiO_x -диэлектрик с относительно большой диэлектрической проницаемостью. Библиогр. 6 назв. Ил. 6.

УДК 536.756, 538.953, 519.245

Волков Н. А., Воронцов-Вельяминов П. Н., Любарцев А. П. **Изучение равновесных свойств гибкого решеточного полиэлектролита методом Монте-Карло с помощью алгоритма Ванга–Ландау** // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 50–59.

Рассмотрена решеточная модель гибкого полиэлектролита, в которой учитывается как эффект исключенного объема, так и кулоновские взаимодействия между зарядами. Для моделирования системы использован метод Монте-Карло в рамках эффективного численного алгоритма Ванга–Ландау. В процессе моделирования вычисляется плотность энергетических состояний системы, позволяющая получить зависимости для свободной энергии, энтропии, внутренней энергии, теплоемкости в широком диапазоне температур путем численного интегрирования. Одна из сильных сторон метода—это возможность получения статистики для состояний с крайне малой вероятностью. Проводится также сравнение результатов моделирования с данными, полученными стандартным методом Монте-Карло. Библиогр. 20 назв. Ил. 4.

УДК 537.213

Юрченко А. А., Воронцов-Вельяминов П. Н. **Моделирование n -алканов и полиглицинов методом Монте-Карло с использованием алгоритма Ванга–Ландау** // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 60–69

В настоящей работе представлены результаты исследования моделей полимерных цепей с фиксированным валентным углом. Вычислительный эксперимент проводился методом Монте-Карло с использованием алгоритма Ванга–Ландау. Для моделей предельных углеводородов и полипептидов (полиглицинов) получены функции распределения по энергиям, которые позволили рассчитать значения внутренней энергии, теплоемкости, радиуса инерции и расстояния между концами полимерной цепи. Для построения модели предельных углеводородов использовались параметры силового поля OPLS, для полиглицина—параметры силового поля CHARMM. Библиогр. 16 назв. Ил. 5.

УДК 536.4

Павлов В.А. **Использование термодинамики малых систем в теории плавления наночастиц** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 70–74.

Известно, что в термодинамике малых систем существуют два химических потенциала. В макроскопических системах эти химические потенциалы совпадают, в то время как для наночастиц они различны. В статье обсуждаются некоторые эффекты, проявляющиеся при плавлении наночастиц. Один из них состоит в том, что обычная теория плавления, предложенная около ста лет назад, строго говоря, содержит ошибку. Показано, что правильная теория плавления дает смещение температуры плавления наночастиц в 1,5 раза больше, чем исходная теория. Для наночастиц скорость испарения в точке плавления возрастает скачком. В макроскопических случаях подобные эффекты пренебрежимо малы. Библиогр. 13 назв. Ил. 2.

УДК 541.127

Поваров В.Г. **О некоторых издержках современного моделирования колебательных химических процессов** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 75–87.

В статье на конкретном примере модели процесса формирования колец Лизеганга рассмотрены типичные ошибки моделирования многостадийных химических процессов и связанных с их протеканием явлений пространственно-временной самоорганизации систем с химическими превращениями. Показано, что колебания концентраций реагентов и продуктов на начальном участке кинетической кривой можно наблюдать и без привлечения автокаталитических стадий с положительной обратной связью. Библиогр. 6 назв. Ил. 7. Табл. 1.

УДК 574.5

Поваров В.Г., Соколова О.Б., Шигапова К.А., Павлова Н.С. **Биоконцентрирование тяжелых металлов водными и прибрежными растениями (на примере Троицкого ручья, Старый Петергоф)** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 88–99.

Изучен эффект биоконцентрирования железа, меди и свинца прибрежными и водными растениями Троицкого ручья. Предложена модель биоконцентрирования тяжелых металлов растением с учетом его водопотребления и скорости прироста биомассы. Проанализировано изменение коэффициентов биоконцентрирования железа в различных точках ручья, пересекающего городской район. Библиогр. 6 назв. Ил. 5. Табл. 6.

УДК 537.533.35:541.73-126

Толстопятова Е.Г., Елисеева С.Н., Погуляйченко Н.А., Кондратьев В.В. **Исследование процессов деградации электроактивных свойств пленок поли-3-октилтиофена** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 100–110.

Пленки поли-3-октилтиофена исследовались методами циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса и электронной спектроскопии поглощения. Показана возможность синтеза двух типов пленок поли-3-октилтиофена, отличающихся электрохимическим откликом и стабильностью характеристик. В статье рассматриваются процессы, ведущие к деградации электроактивных свойств пленок поли-3-октилтиофена. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о том, что снижение электроактивности пленок при высоких положительных потенциалах вызвано протеканием процессов их необратимого окисления и возможным формированием сшивок между цепями полимера. Библиогр. 13 назв. Ил. 8.

УДК 547.92+542.91

Гриненко Е.В., Каменева И.Ю., Абусалимов Ш.Н., Марченко Е.М., Селиванов С.И., Морозкина С.Н., Шавва А.Г. **Синтез и исследование гиполипидемических свойств некоторых 8 α -аналогов стероидных эстрогенов** // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 111–119.

Синтезированы 8 α -аналоги стероидных эстрогенов, их строение доказано методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Исследование биологических свойств полученных соединений

на овариэктомированных крысах показало, что в условиях эксперимента лучшим гипополипидемическим действием обладают 3-метилвый эфир 18-этил-8 α -эстрадиола и 3-метилвый эфир 18-этил-6-окса-8 α -эстрадиола Библиогр. 31 назв. Табл. 2.

УДК 547.834.2

Галенко А. В., Селиванов С. И., Лобанов П. С., Потехин А. А. **Термическая гетероциклизация О-виниловых эфиров акцепторно замещенного ацетамидоксима. Новый путь к 2-аминопирролам** // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 120–124.

Изучена термическая гетероциклизация О-виниловых эфиров 1-(пирролидин-1-илкарбонил)-ацетамидоксима. Показано, что, в отличие от изученных ранее О-виниловых эфиров амидоксимов, 3,3-сигма-тропная перегруппировка приводит к аминопирролам, а не имидазолам. Библиогр. 9 назв.

УДК 539.184

Иванов В. С., Пулькин С. А., Фрадкин Э. Е., Кузьмин А. И. **Нелинейные резонансы в спектре поляризации двухуровневой атомной системы в трехмодовом световом поле** // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 125–129.

Теоретически исследована двухуровневая атомная система в трехмодовом световом поле. В частном случае взаимодействия найден простой вид аналитического решения. Предсказаны положения резонансов в спектре поляризации при изменении расстройки между компонентами поля. Библиогр. 9 назв. Ил. 1.

УДК 53:002

Шошмина И. В., Богданов А. В. **Использование Grid-технологий для проведения вычислений** // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 130–137

Количество публикаций, посвященных Grid, стремительно растет как в нашей стране, так и во всем мире. Однако большинство из них посвящено описанию конкретных реализаций и не дает общего представления об этой области информационных технологий. В данной статье мы попытались систематизировать разновидности современных Grid-инфраструктур, существующих на практике. Намечен круг основных приложений, выполнение которых возможно на Grid. Приведенная классификация проиллюстрирована наиболее значимыми мировыми проектами, которые ориентированы на построение Grid-инфраструктур для распределенных вычислений. Библиогр. 15 назв.

УДК 541.115

Слюсарева И. В., Кондратьев Ю. В., Козин А. О., Дементьев И. А. **Определение энтальпии сублимации тетраацетата димолибдена(II) $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$** // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 138–142.

На основании результатов масс-спектрометрического исследования установлено, что в температурном интервале 433К - 592К тетраацетат димолибдена переходит в газовую фазу без разложения. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом паровой фазы и калориметрическими методами определена энтальпия сублимации тетраацетата димолибдена: $\Delta_s H^\circ(468) = 145 \pm 1,5$ кДж/моль и $\Delta_s H^\circ(518) = 139 \pm 4$ кДж/моль соответственно. Библиогр. 11 назв. Ил. 1. Табл. 3.

УДК 543.544.5.068.7:54.061

Ещенко А. Ю., Зенкевич И. Г. **Разделение энантиомеров дигидрокверцетина и катехинов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с хиральной модификацией подвижной фазы** // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 4. 2007. Вып. 3. С. 143–147.

Впервые разделены (+)-2R,3R и (-)-2S,3S энантиомеры дигидрокверцетина методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с использованием хиральной добавки β -циклодекстрина в подвижную фазу. Этот же способ позволяет разделить энантиомеры дигидрокемпферола, (+)-2R,3S-катехина и (-)-2R,3R-эпикатехина. Установлена температурная зависимость селективности разделения энантиомеров дигидрокверцетина. Библиогр. 18 назв. Ил. 3. Табл. 1.

CONTENTS

Physics

<i>Fedorova T.A., Dmitriev Yu. Yu., Gusarov S.I.</i> Partial summation of perturbation expansions. I. Extended koopmans' approximation and Møller–Plesset theory with multiconfiguration reference state functions.	3
<i>Bitjukov A.A., Zernov N.N.</i> On the analytic solution to the parabolic equation for the two-frequency two-position coherence function of random field in the diffusive Markov's approximation.	17
<i>Anisimova G.P., Efremova E.A., Tsygankova G.A.</i> Electrostatic and orbit-orbit interactions in two-electrons matrixes of the energy operator for pg and p^2g configurations.	31
<i>Baraban A.P., Dmitriev V.A., Drozd V.E., Nikiforova I.O.</i> Electrically active centers at silicon-insulator with relativity high dielectric permittivity interface.	43
<i>Volkov N.A., Vorontsov-Velyaminov P.N., Lyubartsev A.P.</i> Study of equilibrium properties of the flexible lattice polyelectrolyte by Monte Carlo method within Wang-Landau algorithm.	50
<i>Yurchenko A.A., Vorontsov-Velyaminov P.N.</i> Computer simulation of n-alkanes and polyglycines using Monte-Carlo method within Wang–Landau algorithm.	60
<i>Pavlov V.A.</i> Use of the small systems thermodynamics in the theory of nanoparticle melting.	70

Chemistry

<i>Povarov V.G.</i> About some mistakes of modern modeling of chemical periodic processes.	75
<i>Povarov V.G., Sokolova O.B., Shigalova K.A., Pavlova N.S.</i> Effect of bioconcentration of heavy metals by water plants of Troitsky stream, Peterhof.	88
<i>Tolstopjatova E.G., Eliseeva S.N., Pogulaichenko N.A., Kondratiev V.V.</i> Study of electroactivity degradation in poly-3-octylthiophene films.	100
<i>Grinenko E.V., Kameneva I. Yu., Abusalimov Sh.N., Marchenko E.M., Selivanov S.I., Morozkina S.N., Shavva A.G.</i> Synthesis and investigation of hypolipidemic activity of some 8α -steroid estrogen analogues.	111
<i>Galenko A.V., Selivanov S.I., Lobanov P.S., Potekhin A.A.</i> Thermal Heterocyclisation of EWG-substituted acetamidoxime O-Vinyl Ethers. The New Route to 2-Aminopyrroles.	120

Brief scientific notes

<i>Ivanov V.S., Pulkin S.A., Fradkin E.E., Kuz'min A.I.</i> Nonlinear resonances in the polarization and susceptibility spectrum of the two-level atomic system driving by the three-mode light field.	125
<i>Shoshmina I.V., Bogdanov A.V.</i> Using Grid-technologies for computing.	130
<i>Slyusareva I.V., Kondratiev U.V., Dementiev I.A., Kozin A.O.</i> Determination of the enthalpy of sublimation of dimolybdenum tetraacetate (II) $Mo_2(CH_3COO)_4$	138
<i>Eshchenko A. Yu., Zenkevich I.G.</i> Separation of enantiomers of dihydroquercetin and catechins with the use of reversed phase HPLC with chiral modification of mobile phase.	143

Papers	149
---------------------	-----