

ЦФ РАН

Школа-конференция
Атомистическое
моделирование
функциональных
материалов ASFМ2014

Тезисы докладов

[9-10 Декабря 2014 г.]

Оглавление

Non-Covalent Interatomic Interactions in Crystals of Halogen-Substituted Trinitromethanes. 3	
Empirical Valence Bond (EVB) Method on the Proton Transfer from the Retinal Schiff Base in Bacteriorhodopsin	4
Cylindrical wave method and its applications to nanotubes electronic structure	5
Nature of the narrow optical band in H [*] -aggregates: Dozy-chaos–exciton coupling	6
Use of fluorescence up-conversion technique to studies complexes of Cucurbit[7]urils with organics dye.....	7
Large scale first principles modeling of non-stoichiometric complex perovskites for fuel cell applications and CO ₂ capture	8
Molecular structure and conformations of 3-methyl-3-phenyl-3-silatetrahydropyran from gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations.....	11
Molecular structure of tris-acetylacetonato iron(III), Fe(O ₂ C ₅ H ₇) ₃ , by gas electron diffraction and quantum chemical calculations.....	12
Molecular structure of nickel(II) etioporphyrin-II	13
Excited State Dynamics in Nanoscale Materials: A Time-Domain Ab Initio Perspective	14
Theoretical and experimental study of luminescence properties of lanthanide(III) complexes with β-diketonates and Lewis bases	15
Influence of vibrational corrections obtained from different theory level of quantum-chemical calculations on the results of gas-phase electron diffraction study of molecular structure of 3-aminophthalimide.....	16
Molecular structure of 3-aminophthalonitrile (3-APN) by gas electron diffraction and quantum chemical calculations	17
Features behavior phenyl ligands in palladium tetraphenylporphyrin (Pd-TPP).....	18
The Molecular Structure of 1,8-bis(phenylethynyl)anthracene Determined by Quantum Chemical Calculations.....	19
New Quantum Chemical Approach In The Description Of The Alifatic Normal Alcohols Clusterization At The At Air/Water Interface.....	20
Towards rational design of organic solar cells: how to control the structure of a bulk material	21
Механизмы переноса заряда в неупорядоченных твердых матрицах, изготовленных на основе органических материалов	22
Многоканальный характер реакции окисления бензола	23
Многофункциональное поведение перекиси водорода в реакциях окисления олефинов с участием пероксиуксусной кислоты	24
Двухстадийная реакция окисления этилена и его фторпроизводных с участием синглетного диоксида	25
Влияние изменения параметра решётки золота и платины на магнитные свойства осаждённых на их поверхность нанопроводов переходных металлов	26
Нанокompозиты Au/TiO ₂ /ГЭМА как перспективные фотокатализаторы органического синтеза. Квантовохимическое исследование структурных, спектральных и электронных параметров реакционных центров.....	28
Растворение нанокристаллического хитозана в водной среде: молекулярно-динамическое исследование.....	29
Адаптация теории стеклования для аморфных органических материалов	30
Теоретические колебательные спектры трис-комплексов пивалатов M(piv) ₃ (M=Al, Ga, In, Tl).....	31

Точное описание свойств молекулярных систем, содержащих атомы лантаноидов, современными методами квантовой химии	32
Квантово-химическое исследование строения 4-хлорофталонитрила	34
Молекулярная структура и конформационный состав N-циклогексилпиперидина по данным квантово-химических расчетов, электронографического/масс-спектрометрического эксперимента и ИК-спектроскопии	35
Структура, электронное строение и функциональные свойства замещенных наночастиц золота.....	36

Non-Covalent Interatomic Interactions in Crystals of Halogen-Substituted Trinitromethanes

E.V. Bartashevich¹, A.I. Stash², V.G. Tsirelson³

¹Department of Chemistry, South Ural State University

²Karpov Institute of Physical Chemistry

³D.I. Mendeleev University of Chemical Technology

*e-mail: kbartash@yandex.ru

Interatomic interactions in crystals of substituted trinitromethanes, $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$ and $\text{IC}(\text{NO}_2)_3$ containing intra- and intermolecular interactions $\text{O}\dots\text{Cl}$, $\text{O}\dots\text{I}$, have been carried out from Quantum Topological Theory of Atoms in Molecules and Crystals (QTAIMC)¹ and the Non-Covalent Interactions (NCI) method analyzing the Reduced Density Gradient function (RDG)². Zero-flux condition for the gradient of electron density allows tracing boundaries of bounded atoms as closed surfaces around the nuclei.

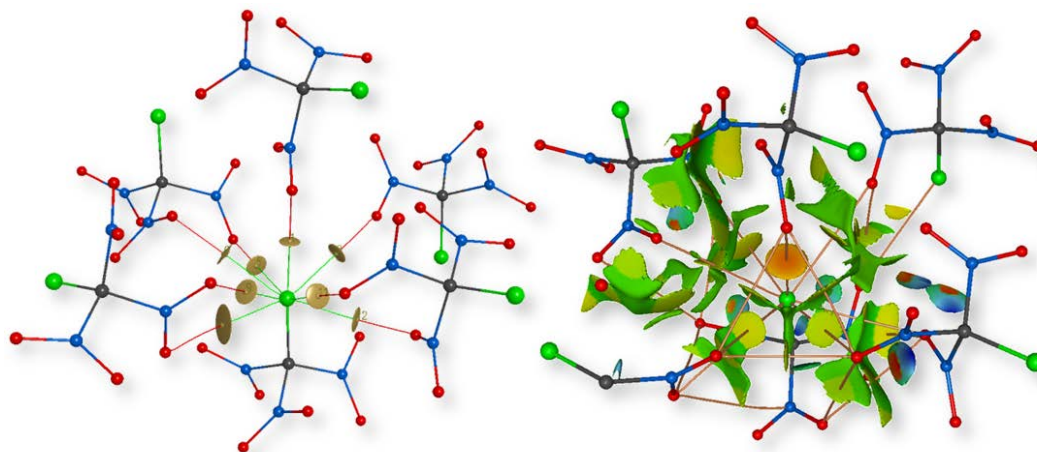


Fig.1. Interatomic interactions $\text{O}\dots\text{Cl}$ in solid chlorotrinitromethane: a) QTAIMC, b) NCI

Periodic 3D calculations B3LYP-D/TZVP were performed with optimization of atomic positions keeping fixed the space group and unit cell parameters (CRYSTAL09/14). The electron density was converted to the space-extended Hansen-Coppens multipole model and the features of the bond critical points and atoms were used to characterize the non-covalent interactions in the crystals under study with WinXPRO program.

In the crystals $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$ and $\text{IC}(\text{NO}_2)_3$ we can distinguish three types of low RDG regions: 1) intermolecular halogen bonds³ $\text{Cl}\dots\text{O}$, $\text{I}\dots\text{O}$; 2) intermolecular van der Waals interactions $\text{Cl}\dots\text{O}$, $\text{I}\dots\text{O}$; 3) intramolecular interactions $\text{Cl}\dots\text{O}$, $\text{I}\dots\text{O}$. From the standpoint of NCI, both intra- and intermolecular interactions between halogen and oxygen atoms are of the same nature. However, the corresponding QTAIMC bond paths are not found; instead, such contacts, which we call “uncompleted links”, are accompanied by “quasi-bonding channels” corresponding to $\lambda_2(r) < 0$ regions on the $\text{sign}[\lambda_2(r)]\rho(r)$ contour maps. Both QTAIMC and NCI-RDG use the perpendicular curvature of electron density, $\lambda_2(r)$, as a parameter for conclusions about the character of atomic interactions.

1. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.

2. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sanchez P., Contreras-Garcia J., Cohen A.J., Yang W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498.

3. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P.A., Resnati G., Rissanen K., *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1171.

This work is supported by the Russian Ministry for Education and Science.

Empirical Valence Bond (EVB) Method on the Proton Transfer from the Retinal Schiff Base in Bacteriorhodopsin

N.O. Dubinets^{1,2}, R. Matute³, A. Warshel³*

¹National Research Nuclear University "MEPhI", Department of Condensed Matter Physics

²Центр Фотохимии РАН

³University of Southern California

*e-mail: nikita.dubinets@gmail.com

The retinal molecule changes its conformation when absorbing a photon, resulting in a conformational change of the surrounding protein and the proton pumping action. It is covalently linked to **Lys216** in the chromophore by Schiff base action. After photoisomerization of the retinal molecule, **Asp85** becomes a proton acceptor of the donor proton from the retinal molecule. This releases a proton from a "holding site" into the extracellular side (EC) of the membrane. Reprotonation of the retinal molecule by **Asp96** restores its original isomerized form. This results in a second proton being released to the EC side. **Asp85** releases its proton into the "holding site," where a new cycle may begin.

A simple and reliable empirical valence bond (EVB) approach which we applied here uses the valence bond concept of ionic-covalent resonance to obtain a Hamiltonian for the isolated molecule and then evaluates the Hamiltonian for the reaction in solution by adding the calculated solvation energies to the diagonal matrix elements of the ionic resonance forms.

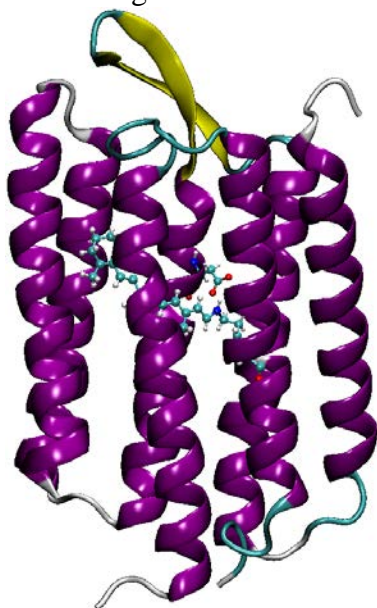


Fig. 1. Bacteriorhodopsin

Cylindrical wave method and its applications to nanotubes electronic structure

P. N. D'yachkov

Institute of General and Inorganic Chemistry RAS

e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

We develop the linear augmented cylindrical wave method (LACW). The main argument for using cylindrical waves is to account for the cylindrical geometry of the nanotubes in an explicit form that offers the obvious advantages. In the LACW method, a one-electron model is used. The electron potential is constructed with the use of the muffin-tin (MT) and local density functional approximations. In the MT spheres, the potential is taken as spherically symmetric one. In the interatomic region, the electron potential is constant. In a single-wall nanotube (SWNT), electron motion is confined to an approximately cylindrical layer with a thickness on the order of the van der Waals diameter of the atom. Correspondingly, in the LACW method, the motion of electrons in the space between MT spheres is limited by two cylindrical potential barriers impenetrable for electrons. In the interspherical region, the basis functions are the solutions of the Schrödinger equation for free movement of electrons inside an infinite tube called the cylindrical waves. Inside the MT spheres, the basis function is expanded in spherical harmonics and solutions of the radial Schrödinger equation in the MT sphere. Finally, to construct the basis functions, the solutions of the wave equation for the interspherical region and MT spheres are sewed together. The electronic structure of individual achiral armchair and zigzag SWNTs obtained using this method. When rotational and screw symmetries are considered, the actual rather than translational unit cell of any nanotube contains only two atoms. These symmetry properties are taken into account when writing basis wave functions and calculating the integrals of the corresponding secular equation. The double-walled nanotubes consist of two concentric cylindrical graphene layers with a strong covalent bond between C atoms in each layer and a weak van der Waals interaction between the layers. With account of the interlayer electron tunneling, the LACW approach to double-walled nanotubes was developed in. In this model, the electronic spectrum of the double-wall carbon nanotubes is governed by the free movement of electron in the interatomic space of two cylindrical layers, by electron scattering on the muffin-tin spheres, and by electron tunneling between the layers. A first-principles numerical method for calculation of the electronic structure of the point impurities in the SWNTs based on a Green's function technique is developed. The host SWNTs electron Green's function is calculated using the LACW theory. The Green's function of the impurities is calculated in the terms of matrix Dyson equation. A relativistic version of the LACW method is elaborated and applied to calculating the gaps in the Fermi energy region induced by the spin-orbit coupling in the armchair (n, n) tubules. Due to the spin-orbit interaction, the energy gap opens and the metallic nature for armchair nanotubes is broken; however, each energy subband still has the two-fold degeneracy. The spin-orbit splitting decreases with growth of n from 0.537 meV for the (4, 4) tubule to 0.086 meV for the (12, 12) nanotube.

This work was supported by RFBR (project № 03-14-00493).

Nature of the narrow optical band in H^{*}-aggregates: Dozy-chaos–exciton coupling

V.V. Egorov

Photochemistry Center RAS

e-mail: egorov@photonics.ru

Dozy chaos emerges as a combined effect of the collective chaotic motion of electrons and nuclei, and their chaotic electromagnetic interactions in the transient state of molecules experiencing quantum transitions. Following earlier discussions of the well-known Brønsted relations for proton-transfer reactions; the temperature-dependent electron transfer in Langmuir–Blodgett films; the shape of the optical bands of polymethine dye monomers, their dimers, and J-aggregates, this paper reports one more application of the dozy-chaos theory of molecular quantum transitions. The qualitative and quantitative explanations for shape of a narrow and blue-shifted optical absorption band in H^{*}-aggregates (Fig. 1, right panel) is given on the basis of the dozy-chaos theory by taking into account the dozy-chaos–exciton coupling effect [1]. It is emphasized that in the H^{*}-aggregate chromophore (dimer of cyclic bis-thiacarbocyanines, Fig. 1, left panel) there is a competition between two Frenkel exciton transitions through the chaotic reorganization motion of nuclear environment. As a result, the highly organized quantum transition to the upper exciton state becomes an exciton-induced source of dozy chaos for the low organized transition to the lower exciton state. This manifests itself in appearing the narrow peak and broad wing in the optical spectrum pattern of H^{*}-aggregates (Fig. 1, right panel). A similar enhancement in the H^{*}-effect caused by the strengthening of the exciton coupling in H^{*}-dimers, which could be achieved by synthesizing tertiary and quaternary thiacyanocyanine monomers, is predicted.

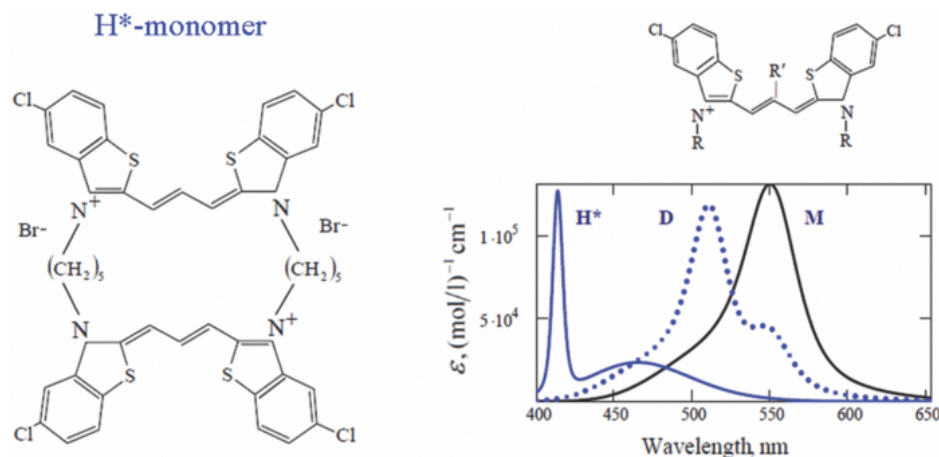


Fig. 1. Theoretical optical absorption band shapes of thiapolymethinecyanines fitted to the available experimental data on polymethine dye monomers (M), dimers (D), and H^{*}-aggregates (right panel) and structure of cyclic bis-thiacarbocyanines (left panel).

[1] Egorov V.V. *AIP Advances* 2014, **4**(7), 077111-1 - 077111-9.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4889897>

Use of fluorescence up-conversion technique to studies complexes of Cucurbit[7]urils with organics dye.

D.A. Ivanov, N.Kh. Petrov.

The Photochemistry center of the Russian academy of sciences
*e-mail: ivanovd@photonics.ru

The relaxation of electronically-excited states of styryl dye (1) and its complexes with cucurbit[7]uril (CB[7]) in aqueous solution was studied by fluorescence steady-state and upconversion techniques.

The effect of complexation of CB[n] on organic dyes has remained relatively unexplored in particular in the field of an ultrafast relaxation of electronically excited states. We report on ultrafast fluorescence measurements that could shell light upon the relaxation of an electronically-excited guest molecule in the cucurbituril cavity.

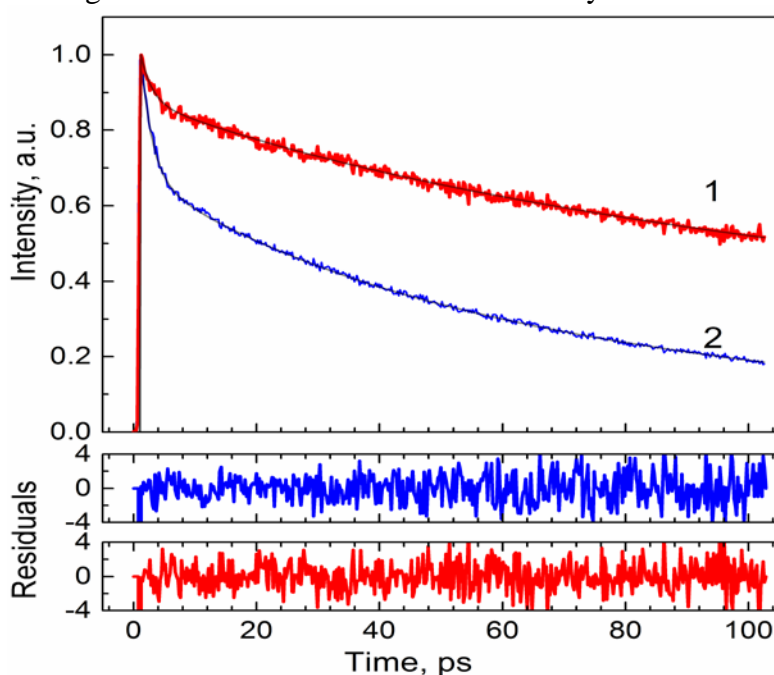


Fig. 1. Fluorescence decay

Fluorescence decay: Normalized fluorescence decay curves of aqueous solutions of dye 1: (1) in the presence of CB[7], and (2) without it.

The styryl dye (1) can produce 1:1 complexes with CB[7]. The binding constant of about $10E6 M^{-1}$. The fluorescence is significantly enhanced upon complexation. The fluorescence up-conversion method allows the detection of the transient behavior of the population in the S_1 state.

On the basis of comparison of the dye's excitation and absorption spectra the quantum efficiency of the non-radiative route has been estimated: $q = 0.29$ for aqueous solution of dye 1, and $q_1 = 0.35$ in the presence of CB[7]. This increase in the probability of non-radiative relaxation to the ground state may be attributed to the fact that upon encapsulation dye molecules obtain additional degrees of freedom for vibration.

This work was supported by RFBR (project № 14-13-00751).

Large scale first principles modeling of non-stoichiometric complex perovskites for fuel cell applications and CO₂ capture

E.A. Kotomin^{a,b}, M.M. Kuklja^c, Yu.A. Mastrikov^a, R. Merkle^b, J. Maier^b

^aInstitute for Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga str. 8, Riga, Latvia

^bMax Planck Institute for Solid State Research, Heisenbergstr. 1, Stuttgart, Germany

^cMaterials Science and Engineering Dept, University of Maryland, College Park, USA

Two ABO₃-type perovskite solid solutions (BSCF: Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} and LSCF: La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}), mixed ionic – electronic conductors, recently have attracted a lot of attention because of a wide range of potential applications in modern technologies, e.g. gas separation membranes, solid oxide fuel cells (SOFC), etc. The structural defects, first of all oxygen vacancies and antisite defects in perovskites, affect many properties and worsen performance of the perovskite materials in specific applications.

In this talk, we present results of first principles calculations of the perfect BSCF and LSCF crystals, the crystals containing basic point defects (cation and anion vacancies, cation exchange, and antisite defects), disorder (Frenkel and Schottky), and a set of relevant solid-solid solution reactions [1,2]. Our DFT modeling reveals that oxygen Frenkel defects, full Schottky disorder and partial Schottky disorder accompanied by the growth of a new phase (e.g. a parent perovskite) all have relatively low formation energies and are favorable. The obtained cation exchange energies are very low for both the A- and B- sublattices of the perovskite structure; this leads to a formation of new phases or interphases.

We explored and analyzed in great detail the oxygen vacancy formation energies in the cubic and hexagonal phases of BSCF and demonstrated that a high concentration of vacancies (oxygen non-stoichiometry), in fact, serves as a stabilizing factor that governs the preference of the cubic phase over the hexagonal phase. We also discuss peculiarities of the oxygen vacancy diffusion in BSCF and LSCF. We established that the A/B-site cation size mismatch in BSCF leads to the unusually low oxygen vacancy formation energy, which causes a considerable non-stoichiometry, and facilitates vacancy migration with a prominent charge transfer at the transition state. The smaller mismatch between A- and B-site cations in LSCF results in twice higher vacancy formation energy and higher migration activation barrier, which give rise to a smaller oxygen vacancy concentration and thus a slower oxidation reaction, as compared to BSCF.

Based on the above-discussed results of first principles calculations of the defect formation and migration energies, as well as oxygen atom and molecule adsorption on perovskite surfaces, we calculated the diffusion-controlled kinetics of oxygen reduction reaction (ORR) as a function of adsorbed oxygen and surface vacancy concentrations [3]. This allowed us to determine *the rate-determining steps* (which is important for improvement of fuel cell and permeation membrane performances) and suggest interpretation of available experimental data.

[1] M. M. Kuklja, Yu. A. Mastrikov, B. Jansang, and E.A. Kotomin, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 18605–18611

[2] M. M. Kuklja, E.A. Kotomin, R.Merkle, Yu. A. Mastrikov, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 5443 (a review article).

[3] Yu. A. Mastrikov, R. Merkle, E. Heifets, E.A. Kotomin, J. Maier, J. Maier, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 3017.

Theoretical study of the dependence of magnetic properties of the ferromagnetic and antiferromagnetic materials on the composition and crystal structure

D.N. Krasikov^{1*}, *A.A. Knizhnik*^{1,2}, *B.V. Potapkin*^{1,2}

¹ Kintech Lab Ltd.

² Russian Research Centre „Kurchatov Institute”

*e-mail: krasikov@kintechlab.com

Possibility of down-scaling of the thermal-assisted switching magnetoresistive random-access memory (TAS-MRAM) cells and their optimization depends crucially on the magnetic properties of ferromagnetic and antiferromagnetic layers constituting the device. Magnetic anisotropy of these layers play important role in the device operation and in the possibility of down-scaling the size of MRAM cells.

We analyzed theoretically the magnetic properties (saturation magnetization, magnetocrystalline anisotropy, magnetoelastic anisotropy) for a series of ferromagnetic ($\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$) and antiferromagnetic ($\text{Mn}_x\text{Ir}_{1-x}$) alloys. We developed a methodology for calculation of magnetic properties, which is based on the analysis of energetics of supercells of alloys with different geometry, different atomic arrangement and different orientations of atomic spins. The calculation methodology is the following: (1) creation of stoichiometric supercell from the unit cell with experimental structure; (2) creation of a series of supercells with different atomic composition and different atomic arrangements; (3) geometry optimization using DFT; (4) precise evaluation of a supercell energy using self-consistent noncollinear spin-orbital calculations with given spin directions; (5) usage of supercell energies for calculation of saturation magnetization, magnetocrystalline and magnetoelastic anisotropy.

For calculations of supercell energy we employed plane-wave-PAW density-functional (PW91) approach as implemented in VASP 5.2.2 code. FeCo alloy was investigated using 16-atoms bcc supercell with $9 \times 9 \times 9$ Γ -centered k -point mesh, MnIr alloy was investigated using 32-atoms fcc supercell with $4 \times 4 \times 4$ k -point mesh.

It was established that FeCo alloys possess high saturation magnetization ($\sim 1.9 \times 10^6$ A/m) and low magnetocrystalline anisotropy (maximum 0.34 meV/supercell or 325 kPa for 12.5% Co is predicted). Calculated saturation magnetostriction coefficient for stoichiometric FeCo λ_{001} is 1.14×10^{-4} . It is concluded that strained FeCo thin films in MRAM devices can demonstrate much larger magnetic anisotropy than the inherent magnetocrystalline anisotropy of FeCo alloys.

For MnIr alloys the calculated magnetocrystalline anisotropy is about two orders of magnitude larger than for FeCo and significantly depends on the Ir content. For stoichiometric MnIr and for low Ir content, [001] is a hard magnetization axis, while for high Ir content [001] becomes light magnetization axis.

This work was supported by the Ministry of education and science of Russia, contract № 14.576.21.0023 from June 30, 2014 (identifier RFMEFI57614X0023). Supercomputer resources are provided by National Research Centre "Kurchatov Institute".

Mobility and diffusion coefficient in disordered organics: thin and thick films

V.R. Nikitenko^{*}, *V.M. Sukharev*, *N.A. Sannikova*

National Research Nuclear University “MEPhI”

*e-mail: vladronik@yandex.ru

Organic electronics devices (light-emitting diodes, photovoltaic elements, etc.) consist of thin (in the range of 10 - 100 nm) active layers. Predictive modelling of operation of such devices unavoidably needs correct characterization of charge transport in thin organic layers. Charge transport, being of hopping nature, can be described in the framework of Gaussian disorder model (GDM) [1]. However, one has to expect, that mobility is size dependent on a spatial scale of tens and even hundreds nanometers (irrespective to non-equilibrium or quasi-equilibrium regime of charge generation), in accordance with recent Monte-Carlo (MC) simulations [2]. The reason is that percolation paths, which are interrupted in thick films, determine conductivity in thin disordered films, providing that a thickness L is less or comparable with a scale of percolation network [3]. The basic idea of the analytic model is the following: probability to meet a deep state (releasing from the deep state determines drift mobility) decreases along with the number of states N_0 , visited by a carrier. Average (over the ensemble of drifting carriers) value $\langle N_0 \rangle$, obviously, decreases along with decreasing of film thickness or with increasing of field strength F . The simplest approach is to “cut off” deep energies from the Gaussian distribution of states (DOS) $g(E)$, hence to introduce an effective DOS $g_{eff}(E)$: $g_{eff}(E) = g(E)$, $E > E^*$, and $g_{eff}(E) = 0$, $E < E^*$. Characteristic energy E^* is determined by the condition that average number of trappings of a carrier, as it passes through the layer, by states with energies $E < E^*$, is less than unity, consequently such trapping is unlikely: $\langle N \rangle = \langle N_0 \rangle \varphi(E^*) = 1$, where $\varphi(E^*)$ is a probability of carrier capture after the hop to a state of energy $E < E^*$. In MC simulations, we use a conventional model, where hopping centers are located at sites of simple cubic lattice with a lattice constant a [1]. Energies of sites are distributed randomly according to Gaussian distribution $g(E)$ with the variance σ . Hopping rates are determined by usual Miller-Abraham’s expression. Quasi-equilibrium initial distribution is considered in order to omit effects of dispersive transport. The analytic model able to fit MC data for mobility in thin films for a broad range of disorder parameter σ/kT and electric field strength, by the use the same disorder-dependent percolation factor, $B=2.2+0.2\sigma/kT$, which was used successfully [4] in modelling of mobility in infinite media. Size dependence of mobility in thin organic layers has to be accounted for predictive modelling of charge transport in organic light-emitting diodes. Another interesting aspect of modelling is to take into account different types of lattice and coulomb interaction of charged particle with it’s image charge. When field strength is small, one can expect that different types of lattice lead to different mobility dependences [5], at least at high enough values of disorder. We compare our MC results with mobility dependences from [5] for simple cubic lattice and face-centered cubic lattice. Furthermore, we take into account one more additional type of cubic lattice – body-centered cubic lattice – and due to deviations, that arise during comparison, we suggest our own correction to mobility dependence due to size effect (that is transient phenomenon and differs from dispersive transport). Effect of image charge for simple lattice is also considered.

[1] BäSSLer B *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1993, **175**, 15

[2] Korolev N A, Nikitenko V R, and Ivanov D V, *Semiconductors*, 2011, **45**, 230

[3] Shklovskii B I and Efros A L, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, 1984 (Heidelberg:Springer)

[4] Nikitenko V R, Strikhanov M N, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115** 073704

[5] J. Cottaar, L. J. A. Koster, R. Coehoorn, and P. A. Bobbert, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 136601.

Molecular structure and conformations of 3-methyl-3-phenyl-3-silatetrahydropyran from gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations

D. Yu. Osadchiy^{1}, S. A. Shlykov¹*

¹ Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Department of Physical Chemistry
*e-mail: clinnn@mail.ru

3-methyl-3-phenyl-3-silatetrahydropyran (**1**) is a substituted cyclohexane containing silicon and oxygen atoms in the ring, and the phenyl and methyl groups at the silicon atom. The molecular structure of the molecule has been studied by gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations (DFT, MP2 methods with 6-311G** and cc-pVTZ basis sets).

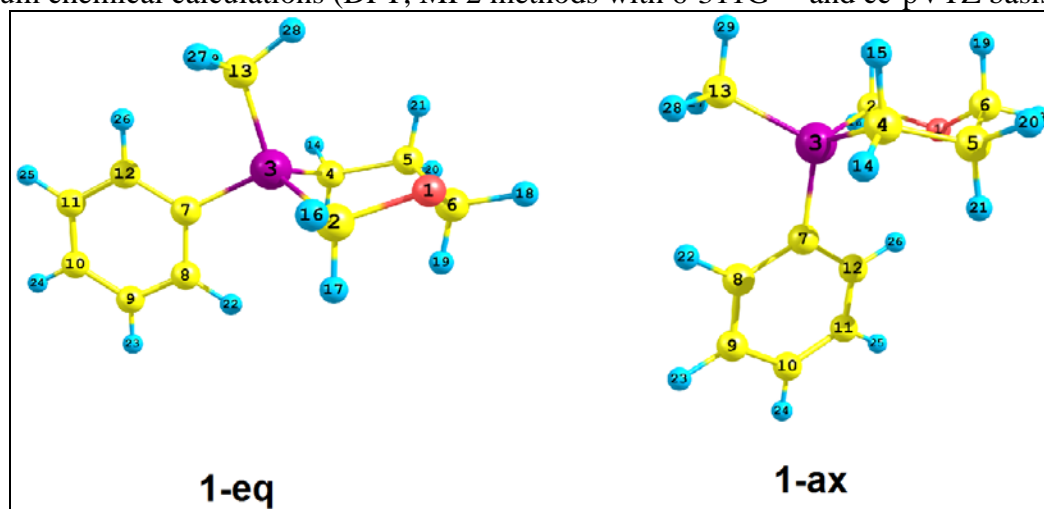


Fig. 1. Molecular structure of the axial and equatorial conformers of **1**.

Two possible structures may be considered for the compound **1** differing by axial or equatorial position of the *phenyl group*. They are abbreviated as **1-eq** and **1-ax**. (Fig. 1) The potential energy surface (PES) profile of the phenyl ring position about the sila-oxy-cyclohexane frame was scanned by varying the $\theta(\text{C8-C7-Si-C13})$ dihedral angle with a step of 10° and optimization of all other geometrical parameters. Rotation of the phenyl group about the Si-C_{Ph} bond tested by all computational approaches applied revealed two minima on the PES: for practically orthogonal and somewhat twisted orientations in case of the **1-eq** and **1-ax** conformers, respectively. Orientation of the phenyl ring in **1-ax** conformer is predicted to be almost in the same plane with the oxygen atom – the torsion angle C8-C7-Si-C13 is about 30° . All DFT calculations predict some prevalence of **1-eq** whereas **1-ax** conformers are to be predominant according to the MP2 results.

From the least-squares refinement of GED data, the conformers ratio was determined as **1-eq:1-ax** = 38(14):62(14) %, from which the Gibbs free energy was estimated as $\Delta G^\circ(293)_{\text{Eq} \leftrightarrow \text{Ax}} = 0.29(27) \text{ kcal mol}^{-1}$. The MP2 method, thus, yielded better predictions for the conformers preference for this compound. Best agreement with experimental geometry was demonstrated by MP2 method with 6-311G** basis set.

Coexistence of both, equatorial and axial, conformers was also found in our recent theoretical and experimental study of 1-phenyl-1-silacyclohexane [1], but in that case, the **1-eq** conformer was more favourable with the Gibbs free energy difference estimated as $\Delta G^\circ(298)_{\text{Eq} \leftrightarrow \text{Ax}} = -0.29(25) \text{ kcal mol}^{-1}$.

This work was supported by RFBR (project № 14-03-00923-a).

[1] Shainyan B.A., Kirpichenko S.V., Osadchiy D.Yu., Shlykov S.A. *Struct Chem*. 2014, **25**, 1677–1685

Molecular structure of tris-acetylacetonato iron(III), $\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$, by gas electron diffraction and quantum chemical calculations

A.A. Petrova¹, N.I. Giricheva², N.V. Tverdova¹, G.V. Girichev^{1}*

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology

²Ivanovo State University

*e-mail: girichev@isuct.ru

The molecular structure of tris-acetylacetonato iron, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (Fig.1) has been studied by a synchronous gas-phase electron diffraction (GED) and mass spectrometric (MS) experiment and by calculations at DFT/UB3LYP/cc-pVTZ theory levels.

The mass spectrum recorded at 116(10) °C simultaneously with diffraction patterns testifies to that all ions originate exclusively from the molecular species $\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$.

Three electronic states differing by total spin 5/2, 3/2 and 1/2 were examined carrying out GED structural analysis. It was found, the electronic state with $S=5/2$ corresponds to experimental data, and the molecular structure belongs to the symmetry type D_3 (Fig.1). Table shows the selected structural parameters.

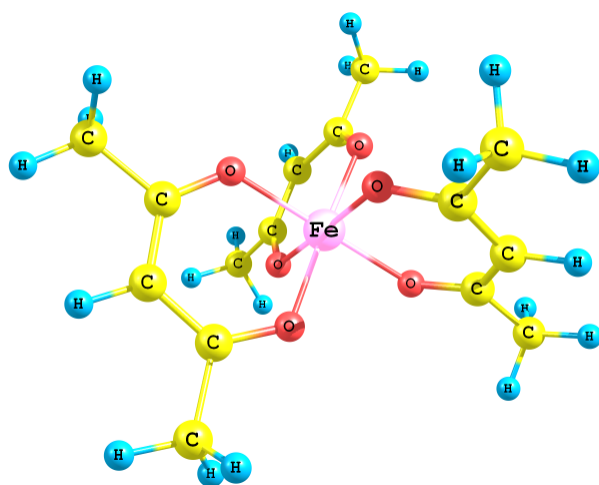


Figure 1. Molecular structure of $\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$

distance, Å angle, deg.	DFT/ UB3LYP/ 6-311g**	
	r_e	r_{hl}
Fe-O	2.013	2.017(4)
O-C	1.270	1.269(5)
C-C _(H)	1.403	1.402(2)
C-C _(Me)	1.510	1.509(2)
C-H _{av}	1.087	1.087(6)
$\angle\text{OFeO}$	85.9	88.3(5)

Radial distribution curve demonstrate good agreement of the molecular structure D_3 with experimental data. The calculations predict the electronic state with $S=5/2$ as a ground state as well.

The study was supported by Ministry of Education and Science of Russia (Project N 1800).

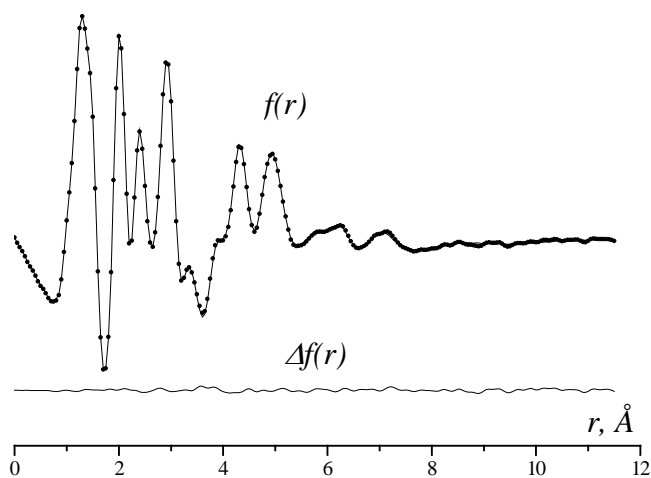


Fig. 2. Experimental (dots) and theoretical radial distribution curves, and residual for D_3 .symmetry.

Molecular structure of nickel(II) etioporphyrin-II

A.E. Pogonin, N.V. Tverdova, G.V. Girichev

Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Research Institute of Chemistry of Macrocyclic Compounds,
*e-mail: girichev@isuct.ru

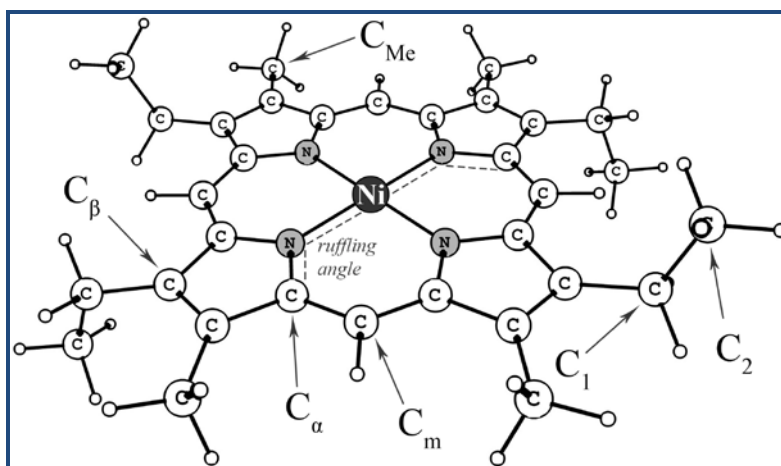


Fig. 1. Molecular structure of NiEP-II

Molecular structure of nickel(II) etioporphyrin-II (NiEP-II) has been studied by a combined gas-phase electron diffraction and mass spectrometry (GED/MS) method in synchronous mode and DFT calculations using the B3LYP and PBE functionals with pVTZ basis sets for describing H, C, N atoms and cc-pVTZ for describing Ni atom. The mass spectrum consists of two groups of peaks corresponded to single and double charged parent ion and ions formed by consecutive removal of hydrocarbon substitutes by an electron impact. According to B3LYP calculations NiEP-II was found to possess quasiplanar geometry (D_2 symmetry) of macroheterocycle. Slight distortion from planarity is caused by the effect of different substitutes in pyrrole rings. However according to PBE calculations, quasiplanar structure is corresponded to saddle point on potential energy surface. The ruffling distorted structure (C_2 symmetry) with $C_\alpha\text{-N-N-C}_\alpha=22.1^\circ$ corresponds to the minimum and has the energy lower by 1 kJ/mol.

In the GED structure analysis, two models have been examined. Structural parameters (\AA) of NiEP-II molecule yielded by DFT calculations and the analysis of GED experimental data are presented in Table.

	PBE	GED; $R_f=4.86\%$	PBE	B3LYP	GED; $R_f=4.89\%$
	C_2	C_2	D_2	D_2	D_2
Ni-N	1.956	1.957(4)	1.971	1.978	1.966(5)
N- C_α	1.982	1.378(4)	1.383	1.374	1.380(4)
C_α - C_β	1.451	1.454(5)	1.450	1.448	1.455(3)
C_α - C_m	1.384	1.390(4)	1.382	1.379	1.386(3)
C_β - C_β	1.374	1.371(8)	1.373	1.364	1.371(3)

The influence of ruffling-distortion on the IR spectrum was shown by QC-calculations [1].
This work was supported by RFBR (Grant 13-03-00975a).

[1] Sliznev V.V., Pogonin A.E., Ishenko A.A., Girichev G.V. *Macrocyclics*. 2014, 7(1), 60-72.

Excited State Dynamics in Nanoscale Materials: A Time-Domain Ab Initio Perspective

Oleg V. Prezhdo

Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, CA 90089, USA

Photovoltaic and photo-catalytic processes are initiated by a light-driven charge separation at an interface of two complementary materials. The separation competes with electron-vibrational energy losses, energy transfer, charge recombination and other processes. Our group has developed [1-4] and implemented [5,6] a suite of theoretical and simulation approaches, aimed at modeling these events in the time domain and at the atomistic level of detail, as they occur in experiment. The approaches combine time-dependent density functional theory with non-adiabatic molecular dynamics [1]. They treat electrons quantum-mechanically and nuclei semi-classically [2,3,6,7].

We show how the asymmetry of electron and hole transfer at a polymer/nanotube interface can be used to optimize solar cell performance [8]; that the mechanism of electron injection from a CdSe nanoparticle into nanoscale TiO₂ depends on the dimensionality of the latter [9]; that plasmon-driven charge separation on TiO₂ sensitized with plasmonic nanoparticles has a 50% chance to occur already during light absorption [10]; that optically dark states govern the rates and yields of singlet fission and charge transfer at a pentacene/C₆₀ interface [11]; that nanoscale materials exhibit a new, Auger-assisted type of electron transfer [12]; that the low efficiency of photo-catalytic water splitting by GaN is due to unfavorable competition of charge relaxation and transfer [13]; that atomic defects can be both detrimental and beneficial for the charge separation [14]; how a long, insulating bridge can accelerate charge separation [15]; why graphene, a metal, can be used as a TiO₂ sensitizer [16]; and how excited electrons can be extracted from quantum dots prior to relaxation [17].

The software [5,6] is available free of charge at <http://gdriv.es/pyxaid>.

1. C. F. Craig, W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *Phys. Rev. Lett.*, 95 163001 (2005).
2. B. F. Habenicht, O. V. Prezhdo, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 197402 (2008).
3. S. R. Fischer, B. F. Habenicht, A. B. Madrid, W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.*, 134, 024102 (2011).
4. H. M. Jaeger, S. Fisher, O. V. Prezhdo *J. Chem. Phys.*, 137, 22A545 (2012).
5. A. V. Akimov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Theor. Comp.*, 9, 4959 (2013).
6. A. V. Akimov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Theor. Comp.*, 10, 789 (2014).
7. O. V. Prezhdo, *Theor. Chem. Acc.*, 116, 206 (2006).
8. R. Long, O. V. Prezhdo, *Nano Lett.*, in press.
9. D. N. Tafen, R. Long, O. V. Prezhdo, *Nano Lett.*, 14, 1790 (2014).
10. R. Long, O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 4343 (2014).
11. A. V. Akimov, O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1599 (2014).
12. H. Zhu, Y. Yang, K. Hyeon-Deuk, M. Califano, N. Song, Y. Wang, W. Zhang, O. V. Prezhdo, T. Lian, *Nano Lett.*, in press.
13. A. V. Akimov, J. T. Muckerman, O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 8682 (2013).
14. R. Long, N. J. English, O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 18892 (2013).
15. V. V. Chaban, V. V. Prezhdo, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys. Lett.*, 4, 1 (2013).
16. R. Long, N. English, O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14238 (2012).
17. R. Long, O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 19240 (2011).

Theoretical and experimental study of luminescence properties of lanthanide(III) complexes with β -diketonates and Lewis bases

K.A. Romanova^{1*}, A.Ya. Freidzon¹, A.A. Bagaturyants², Yu.G. Galyametdinov¹

¹Kazan National Research Technological University, Physical and Colloid Chemistry Department

²Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences

*e-mail: ksenuya@mail.ru

Lanthanide complexes can be easily recognized by their remarkable emission properties: significant lifetimes, great Stokes shifts and narrow emission bands. Emission wavelengths of Ln^{3+} cover all spectral range: from UV to visible and near infra-red. The narrow line width of the bands allows to obtain monochromatic radiation and suggests the opportunities to apply Ln^{3+} in some optical electronic devices, light-emitting devices, displays, lasers, luminescence bioprobes, etc. Their emission efficiency depends on the relative positions of the excited levels in the emitting ion and in the ligands.

Liquid-crystalline lanthanide complexes, due to their unique magnetic and spectroscopic properties as well as their possibility to align in an external electric or magnetic field, are promising luminescent materials with controlled polarization [1]. Computer simulation can help one to find the ligands that provide the most efficient energy transfer to the lanthanide ion and noticeably simplify the design of highly efficient luminescence materials.

In this work, ab initio XMCQDPT2/CASSCF approach [2] is used to calculate the energies of the ground and excited states of europium(III) complexes with β -diketonates and Lewis bases (2,2'-bipyrimidine and 1,10-phenanthroline). The triplet and singlet excited states, which are localized on each of the four ligands, are optimized by the CASSCF method together with the ground state. The excited state optimization showed the structural changes in the ligand that carries the excitation. The theoretical results are in good agreement with experimental data. Experimental values of triplet levels of the ligands were taken from the literary data from phosphorescence spectra of Gd^{3+} complexes. Absorption, excitation, and emission spectra of the complexes are also investigated. Absolute and relative quantum yields and lifetimes of liquid-crystalline lanthanide complexes are determined.

It is found that during the photoexcitation the greatest contribution comes from the β -diketones whose geometry considerably changes in comparison with Lewis bases. On the basis of the calculated data the main intramolecular energy transfer channels are determined. Correlations between the positions of the excited levels and measured values of absolute quantum yield are established.

The calculations were performed using the facilities of the Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences and the Supercomputing Center of Lomonosov, Moscow State University. [3]

This work was supported by RFBR: Yu.G.G and K.A.R. - project № 14-03-00136a; authors A.Ya.F. and A.A.B. - project № 12-03-01103-a.

[1] Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I., Cardinaels T., Driesen K., Görrler-Walrand C., Binnemans K. *Adv. Mater.* 2008, **20**, 252-257.

[2] Freidzon A.Ya., Scherbinin A.V., Bagaturyants A.A., Alfimov M.V., *J. Phys. Chem. A.* 2011, **115**, 4565-4573.

[3] Voevodin, Vl. V.; Zhumatiy, S. A.; Sobolev, S. I.; Antonov, A. S.; Bryzgalov, P. A.; Nikitenko, D. A.; Stefanov, K. S.; Voevodin, Vad. V. Practice of "Lomonosov" Supercomputer. *Open Systems J.* 2012, **7**, 36-39 <http://www.osp.ru/os/2012/07/13017641/>, (In Russian).

Influence of vibrational corrections obtained from different theory level of quantum-chemical calculations on the results of gas-phase electron diffraction study of molecular structure of 3-aminophthalimide

D.S. Savelyev^{1}, N.I. Giricheva², M.K. Islyaikin¹, G.V. Girichev¹*

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology

²Ivanovo State University

*e-mail: Iv_den_ru@mail.ru

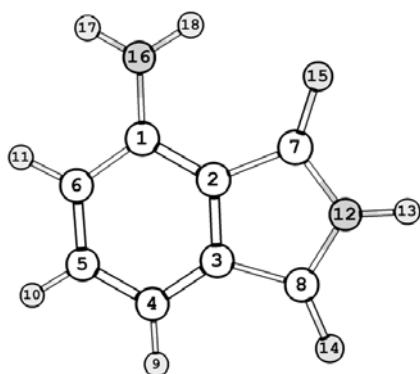


Fig. 1. Molecular scheme 3-AP

Gas-phase molecular structure of 3-aminophthalimide ($C_8H_6N_2O_2$, Fig. 1) has been studied by a synchronous gas-phase electron diffraction and mass spectrometric experiment (GED/MS) and by calculations at theory levels DFT (B3LYP, LC-wPBE, M06, M062X, CAM-B3LYP, B97D, B2PLYP) and MP2 with different basis sets.

In analyzing data of quantum-chemical calculations, a scatter for the internuclear distances ($\Delta r(C-C^{benzene})=0.016\text{\AA}$, $\Delta r(O-C)=0.023\text{\AA}$, $\Delta r(C-N12)=0.017\text{\AA}$) and good agreement between bond angles (excluding amino group) obtained by different methods has been identified ($\Delta \angle(C-C-C^{benzene})\approx 0.5^\circ$, $\Delta \angle(C-C-N12)\approx 0.44^\circ$).

We studied the influence of the vibrational corrections obtained from quantum chemical calculations on the results of gas-phase electron diffraction refinement.

Table. Structural parameters of the $C_8H_6N_2O_2$ molecule yielded experimentally by GED/MS with different vibrational corrections.

Parameters	B3LYP/ cc-pVTZ $R_f=4.58\%$	M06/ aug-cc-pVTZ $R_f=4.85\%$	LC- wPBE/ cc-pVTZ $R_f=4.95\%$	B2PLYP/ 6-31++G** $R_f=4.51\%$	MP2/ cc-pVTZ $R_f=4.49\%$
$r(C-N12)_{average}$	1.403(3)	1.405(3)	1.404(3)	1.401(3)	1.401(3)
$r(C2-C7)$	1.476(3)	1.473(3)	1.486(3)	1.475(3)	1.479(3)
$r(C-C^{benzene})_{average}$	1.400(3)	1.399(3)	1.401(3)	1.400(3)	1.399(3)
$r(O-C)_{average}$	1.212(3)	1.213(3)	1.211(3)	1.214(3)	1.214(3)
$r(C-H)_{average}$	1.082(2)	1.083(2)	1.083(2)	1.083(2)	1.082(2)
$r(N12-H13)$	1.009(12)	1.013(14)	1.011(13)	1.015(12)	1.018(13)
$r(N16-C1)$	1.368(3)	1.364(3)	1.371(3)	1.373(3)	1.377(3)
$r(N16-H)_{average}$	1.008(12)	1.011(14)	1.009(13)	1.015(12)	1.017(13)
$\angle C7-N12-C8$	113.2(4)	112.7(5)	113.1(5)	113.4(4)	113.5(4)
$\angle C3-C8-N12$	105.0(5)	105.4(6)	105.2(6)	105.4(5)	105.3(5)
$\angle C4-C3-C2$	122.2(2)	122.2(2)	122.5(2)	122.2(2)	121.9(2)
$\angle O14-C8-N12$	125.7(5)	125.8(8)	125.8(8)	125.5(5)	125.6(5)
$\angle H17-N16-C1$	119.6(49)	121.1(36)	120.2(36)	118.2(48)	116.9(48)
$\tau H18-H17-C1-N16$	-14.1	0.0	-9.7	-18.7	-22.1

According to the error limit, gas-phase electron diffraction allows to measure most bond distances and valence angles with good precision. Nevertheless, the values of the refined parameters depend on the vibrational corrections involved to GED structural analysis

The study was supported by the grant RFBR N 13-03-00975a and RSF № 14-23-00204

Molecular structure of 3-aminophthalonitrile (3-APN) by gas electron diffraction and quantum chemical calculations

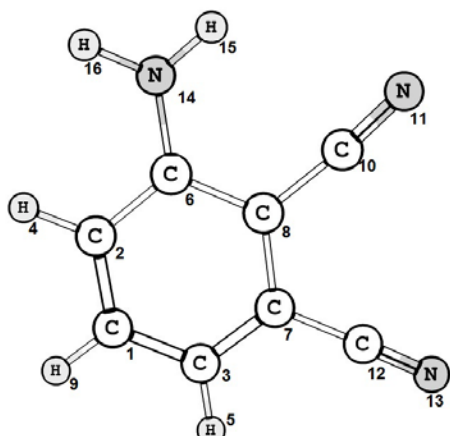
D.S. Savelyev^{1}, N.I. Giricheva², M.K. Islyaikin¹, G.V. Girichev¹*

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology

²Ivanovo State University

*e-mail: Iv_den_ru@mail.ru

Gas-phase molecular structure of 3-aminophthalonitrile (C₆H₅N₃) (Fig.1) has been studied by a synchronous gas-phase electron diffraction and mass spectrometric experiment and by calculations at theory levels DFT (B3LYP) and MP2 with 6-31G* and cc-pVTZ basis sets.



Figures 1. Cheme molecule 3-APN

Interpretation of the mass spectrum recorded simultaneously with diffraction patterns at 375(5) K reveals that all registered ions originate exclusively from the molecular species C₆H₅N₃, the thermal decomposition process as well as volatile impurities in the gaseous phase were absent.

Electron diffraction and quantum chemical calculations give nonlinear fragments C-C≡N (\angle C-C-N11 \approx 175° and \angle C-C-N13 \approx 178°, for MP2 and B3LYP methods, cc-pVTZ basis set) and the withdrawal both fragments of benzene plane (Table1). At the same time, replacing the amino group with halogen atoms leads to the planar molecular structure with linear chain C-C≡N.

Both experiment and theory predict the pyramidal NH₂ group. Some decrease of angle \angle C8-C6-N14 in comparison with \angle C2-C6-N14 and rotation of NH₂ group decreasing H15-N11 internuclear distance do not contradict to the existence of weak hydrogen bond between atoms H15 and N11 ($r(\text{H-N})_{\text{exp}}=2.891\text{Å}$, $r(\text{H-N})_{\text{calc}}=2.771$ and 2.798Å for B3LYP and MP2, respectively).

Table 1. Structural parameters of the C₆H₅N₃ molecule yielded experimentally by GED and theoretically by B3LYP and MP2 methods.

Parameters Å, deg.	GED($R_f=6.3\%$) r_{h1} -structure	B3LYP		MP2	
		6-31G*	cc-pVTZ	6-31G*	cc-pVTZ
$r(\text{C-C}^{\text{benzene}}_{\text{average}})$	1.410(3)	1.406	1.399	1.403	1.399
$r(\text{C8-C10})$	1.431(3)	1.427	1.422	1.430	1.424
$r(\text{C7-C12})$	1.438(3)	1.434	1.429	1.433	1.428
$r(\text{C10-N11})$	1.167(3)	1.165	1.154	1.185	1.175
$r(\text{C12-N13})$	1.166(3)	1.163	1.152	1.185	1.174
$r(\text{C6-N14})$	1.342(11)	1.372	1.366	1.383	1.376
$r(\text{N14-H15})$	1.006(2)	1.011	1.006	1.015	1.008
$r(\text{N14-H16})$	1.004(2)	1.009	1.004	1.013	1.006
$\angle(\text{C6-C8-C10})$	119.2(9)	118.2	118.1	118.3	118.0
$\angle(\text{C8-C10-N11})$	175.0(67)	175.1	175.0	175.3	174.7
$\angle(\text{C8-C6-N14})$	119.5(14)	120.8	120.8	120.7	120.6
$\tau(\text{C6-C8-C10-N11})$	4.2	6.4	4.2	1.4	5.6
$\tau(\text{C6-H15-H16-N14})$	-16.9	-19.8	-17.2	-27.3	-25.7

The study was supported by the grant RFBR N 13-03-00975a and RSF № 14-23-00204

Features behavior phenyl ligands in palladium tetraphenylporphyrin (Pd-TPP).

D.S. Savelyev^{1}, N.I. Giricheva², N.V. Tverdova¹, G.V. Girichev¹*

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology

²Ivanovo State University

*e-mail: Iv_den_ru@mail.ru

Gas-phase molecular structure of palladium tetraphenylporphyrin has been studied by a synchronous gas-phase electron diffraction and mass spectrometric experiment and by calculations at theory levels DFT (B3LYP, M062X) with SDD, 6-31G*, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ-PP basis sets.

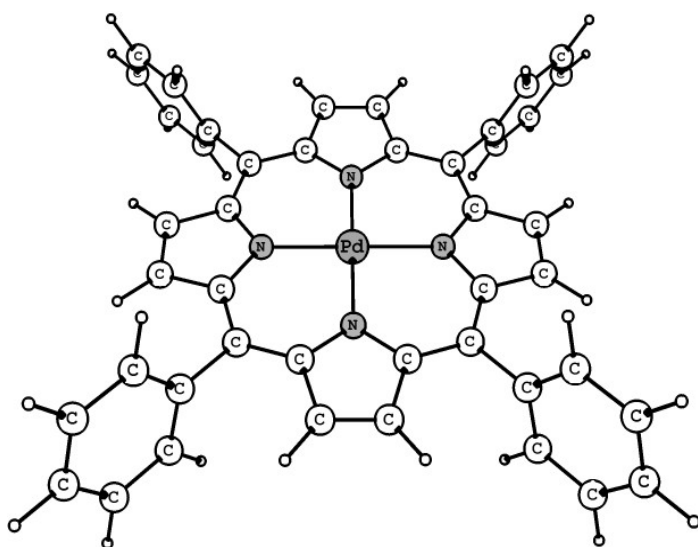


Figure 1. Structure of conformer C₂(I).

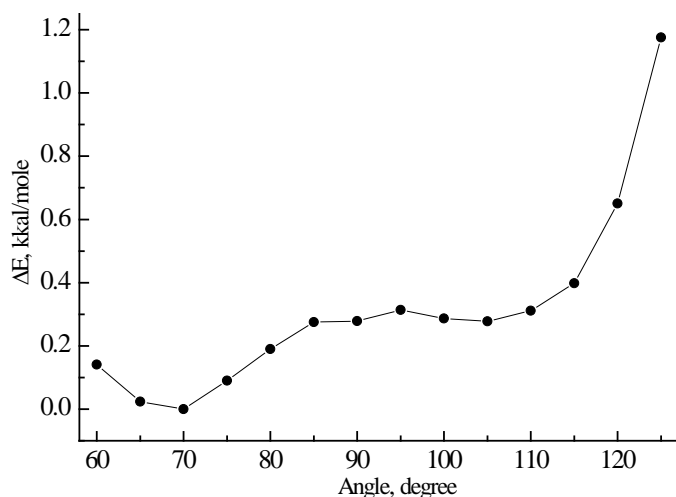


Figure 2. Potential energy vs. torsion angle “phenyl - macrocycle” for conformer C₂(I).

Possible conformations with the different positions of phenyl rings relative to the macrocycle were examined (Fig.1), and only three symmetrical conformers have been found to be stable. One of them possesses the symmetry D₄, two others – C₂. Dihedral angles “phenyl - macrocycle” are equal to 82.7°, ±82.3° and ±77.3°, correspondingly (B3LYP / cc-pVTZ on all atoms), 70.5°, ±69.1° and ±65.9°, respectively (M062X/cc-pVTZ on all atoms).

Scanning angle of rotation of one phenyl ring with others kept freeze) (B3LYP/6-31G*) showed asymmetrical trend in energy molecule and existence the second shallow minimum (Fig.2).

It should be noted that the perpendicular arrangement of the rings is energetically unfavorable for a molecule, and it is associated with the destroying of weak conjugation of π-systems of the ligands and the macrocycle.

Planar position of phenyl fragments corresponds to the maximum value of energy (by about 200 kcal/mol).

The study was supported by the grant RFBR N 13-03-00975a.

The Molecular Structure of 1,8-bis(phenylethynyl)anthracene Determined by Quantum Chemical Calculations

N.V. Tverdova, A.A. Otlyotov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

*e-mail: arseney_otlyotov@mail.ru

The molecular structure of 1,8-bis(phenylethynyl)anthracene, abbreviated 1,8-BPEA (Fig.1) has been determined for the first time by quantum chemical calculations using B3LYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP, LC-wPBE and M06 functionals with cc-pVTZ basis set.

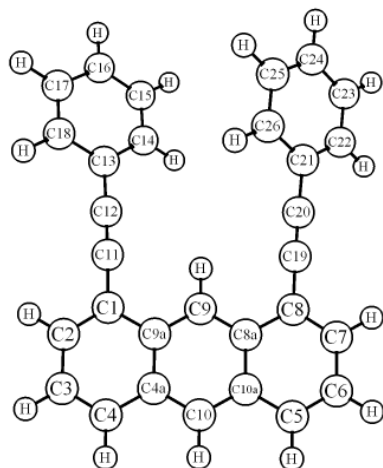


Fig. 1. The model of 1,8-BPEA molecule

Five models of the molecule with different orientation of phenylethynyl groups were investigated. Three models were rejected since they happened to have one or two imaginary frequencies in most DFT calculations.

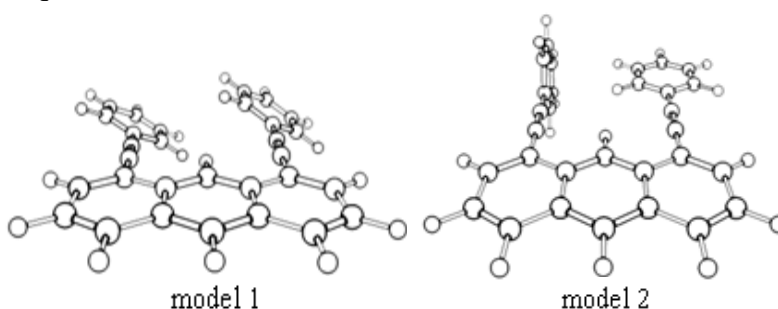


Fig. 2. The preferable models of 1,8-BPEA

Model 1 (Fig.2) happened to correspond to the minimum from all calculations, except LC-BLYP/cc-pVTZ, while model 2 was either the minimum (LC-BLYP/cc-pVTZ) or the saddle point of the 1st order.

Structural parameters of all five models of 1,8-BPEA are almost identical, except torsion angles defining the position of phenylethynyl fragments: bond lengths differ by less than 0.005 Å and valence angles differ by less than 0.1° in the rings and by less than 6° in linear chain. The use of CAM-B3LYP and LC-BLYP functionals which take into account long range corrections effects leads to the similar values of angles on the one hand, and the shortening C-C distances in rings on the other hand as compared with B3LYP/cc-pVTZ.

The electronic structure of the molecule was studied by means of NBO-analysis. The reason of nonplanar structure of 1,8-BPEA molecule is a balance between the extended π - electronic delocalization of the phenylethynyl and anthracene fragments and low steric repulsion of the phenyl substituents.

This work was supported by RFBR (project № 12-03-91333-NNIO_a).

New Quantum Chemical Approach In The Description Of The Alifatic Normal Alcohols Clusterization At The Air/Water Interface

Yu.B. Vysotsky¹, E.A. Belyaeva^{2*}, E.S. Kartashynska,¹ N.A. Smirnova²

¹Donetsk National Technical University

²Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry

*e-mail: eabelyaeva@mail.ru

Langmuir monolayers at air/water interface (see fig.1) have been intensively investigated during the last century. Since the 90th of the twentieth century quantum chemical methods have joined to the experimental ones, such as X-ray diffraction and BAM enabling modeling the monolayer unit cells and calculation of their structural and thermodynamic parameters. But despite the great amount of papers on this subject, the problem of the correct accounting of the liquid phase in description of the monolayers has not been solved yet neither using ab initio nor with the help of semi-empirical methods. Continuum models, which take into account the solvent (such as AMSOL and COSMO), give the opportunity to calculate parameters of molecules just in a single phase, using supermolecula approach requires the great amounts of the computational time.

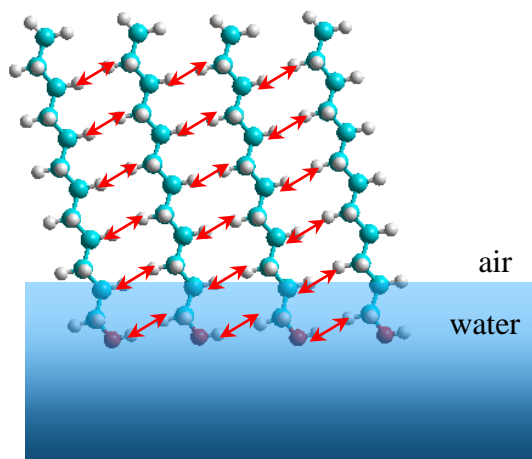


Fig. 1. Fragment of the alcohols monolayer at the air/water interface

The main task of the new model proposed is to account explicitly the influence of two adjacent phases on the parameters of amphiphile clusterization at the air/water interface. According to the Model the influence of the phases on the calculated thermodynamic parameters is estimated by carrying out calculations in the both phases. The quantum chemical calculations and estimations of thermodynamic parameters are carried out separately for each of two phases, the nature of the phase being taken into account (e.g. the dielectric permeability of each of the phases can be estimated in frames of the continuum model COSMO, program complex Mopac2012, quantum chemical semi-empirical PM3 method). After calculating thermodynamic parameters (enthalpy, entropy and Gibbs' energy of clusterization) of the small cluster (dimers, trimers, tetramers etc.) increments from the intermolecular CH \cdots HC interactions and interactions between functional groups (indicated by the arrows in fig.1). Using these parameters one can calculate thermodynamic parameters of the clusters formation of any dimension till infinite cluster – monolayer.

Structural and thermodynamic parameters of the clusterization for alcanols C₆ –at air/water interface were calculated, they are in agreement with experimental data.

This work was supported by RFBR (project № 12.50.1192.2014).

Towards rational design of organic solar cells: how to control the structure of a bulk material

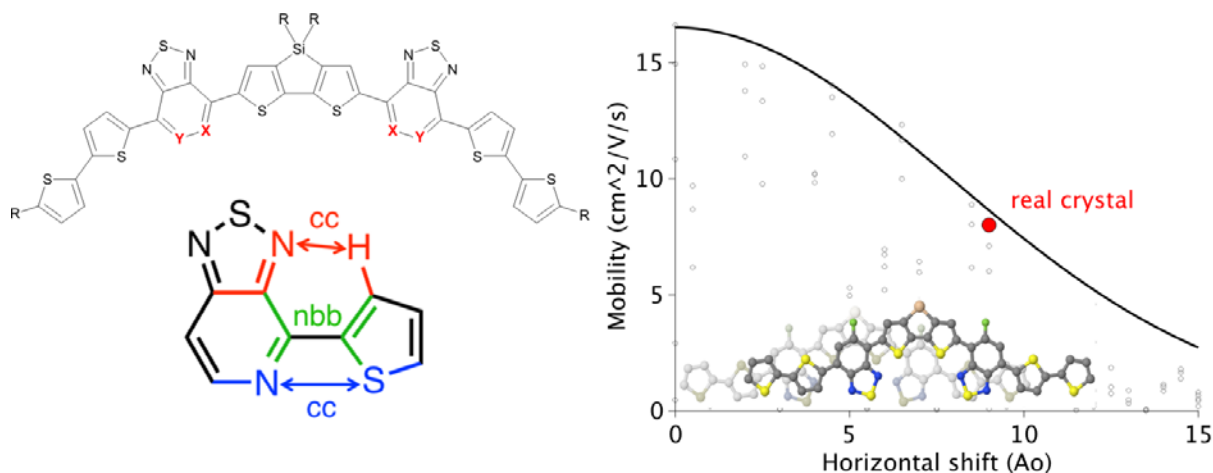
A. Zhugayevych^{1,3*}, J. E. Coughlin², T. S. van der Poll², G. C. Bazan², S. Tretiak³

¹Skolkovo Institute of Science and Technology

²University of California at Santa Barbara, Chemistry Department

³Los Alamos National Laboratory, Theoretical Division

*e-mail: a.zhugayevych@skoltech.ru



To maximize the power conversion efficiency of a single-junction solar cell we need to optimize four basic parameters: optical gap, open circuit voltage, short circuit current, and fill factor [1]. For bulk-heterojunction organic solar cells, the first two parameters are related to the HOMO and LUMO energies of the donor and acceptor materials, thus allowing for their efficient optimization through straightforward first principle calculations. In fact, these two parameters are now well optimized, approaching a fundamental limit. In contrast, the other two parameters are far from their maximum possible values, and their optimization is one of the main target in organic photovoltaics. Quite often, changes in chemical composition or processing condition small enough to have negligible effect on single-molecule electronic properties, produce dramatic changes in structural and electronic properties of the corresponding bulk material. In the present report we discuss this phenomenon using both theory and experiment. In particular we show that isoelectronic atom substitutions within the π -conjugated system of a molecule, often substantially change the intermolecular packing in the bulk material, leading sometimes to orders of magnitude change in charge carrier mobility [2]. Similar effects are observed upon changes in molecular side chains not belonging to π -conjugated system. A systematic way to modify the molecular shape and intermolecular packing is through the change of dihedrals on single bonds linking a π -conjugated system. To do it in a controlled way, we develop a set of design rules for constructing a molecule from basic building blocks [3]. This opens up a possibility for a rational design of bulk material structure.

[1] A. Zhugayevych, S. Tretiak, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2015, **66**, in press.

[2] T. S. van der Poll, A. Zhugayevych, E. Chertkov et al, *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, **5**, 2700.

[3] J. E. Coughlin, A. Zhugayevych, R. C. Bakus II et al, *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 15610.

**Механизмы переноса заряда в неупорядоченных твердых матрицах,
изготовленных на основе органических материалов**

М.В. Базилевский, А.В. Одинок

Центр Фотохимии РАН
*e-mail: basil@photonics.ru

Сформулирована методика расчета микроскопической кинетики переноса электрона (ПЭ) в неупорядоченных твердых матрицах. Она ориентирована на приложения при оценке подвижности носителей заряда в современных фотоэлектрических устройствах. Предложенная модель элементарного акта ПЭ намеренно исключает влияние поляризационных мод среды на кинетику. В основу положена эволюция комплекса локальных молекулярных мод, поляризованных избыточным молекулярным зарядом. Релаксация этой подсистемы при взаимодействии с акустическими фононными модами обеспечивает энергетический обмен между локальным реакционным центром и средой. Выявлены два альтернативные кинетические режима: высокотемпературный, соответствующий диссипативному механизму прыжковой реакции, и низкотемпературный, соответствующий когерентному ПЭ. Приведены результаты расчета кинетических констант и оценки подвижности для реального материала. Они сопоставлены со стандартным расчетом, использующим уравнение Маркуса на кинетической стадии.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-43-00052).

Многоканальный характер реакции окисления бензола

*С.П. Долин**, Н.Н.Бреславская, А.А. Марков, Н.И. Моисеева, А.Е. Гехман

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН

*e-mail:dolin@igic.ras.ru

На основании результатов квантовохимического моделирования (B3LYP, MPn) реакции окисления бензола с участием надуксусной кислоты в среде показана возможность получения трех продуктов: фенола, циклического кетона и эпоксида бензола. Изучены механизмы реакций их взаимных превращений. Показано, что для повышения эффективности моделирования этих реакций необходим учет дополнительных молекул среды (CH_3COOH , H_2O_2 , кластеры воды), который определяет характер многопротонного переноса.

Работа была поддержана Программой 1 ОХНМ 1.

Многофункциональное поведение перекиси водорода в реакциях окисления олефинов с участием пероксиуксусной кислоты

*С.П. Долин**, Н.Б. Филимонова, А.А. Марков, Н.И. Моисеева, А.Е. Гехман

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН

*e-mail:dolin@igic.ras.ru

Из результатов расчетов (B3LYP, MPn, QCISD) реакций эпоксицирования типа Прилежаева с участием пероксиуксусной кислоты в качестве окислителя следует основной вывод о многофункциональном поведении H₂O₂:

- (i) она является реагентом для получения из карбоновой кислоты соответствующей пероксикислоты;
- (ii) она может сама в кислой среде являться окислителем, «выделяя» активный атом кислорода для атаки органического субстрата;
- (iii) она может проявлять каталитическое влияние, активно участвуя в многопротонном переносе со значительным повышением эффективности (понижение реакционного барьера) реакции окисления. При этом роль кислоты только двоякая – реализуются возможности (i) и (ii), тогда как кластеры воды могут участвовать только в переносе протонов.

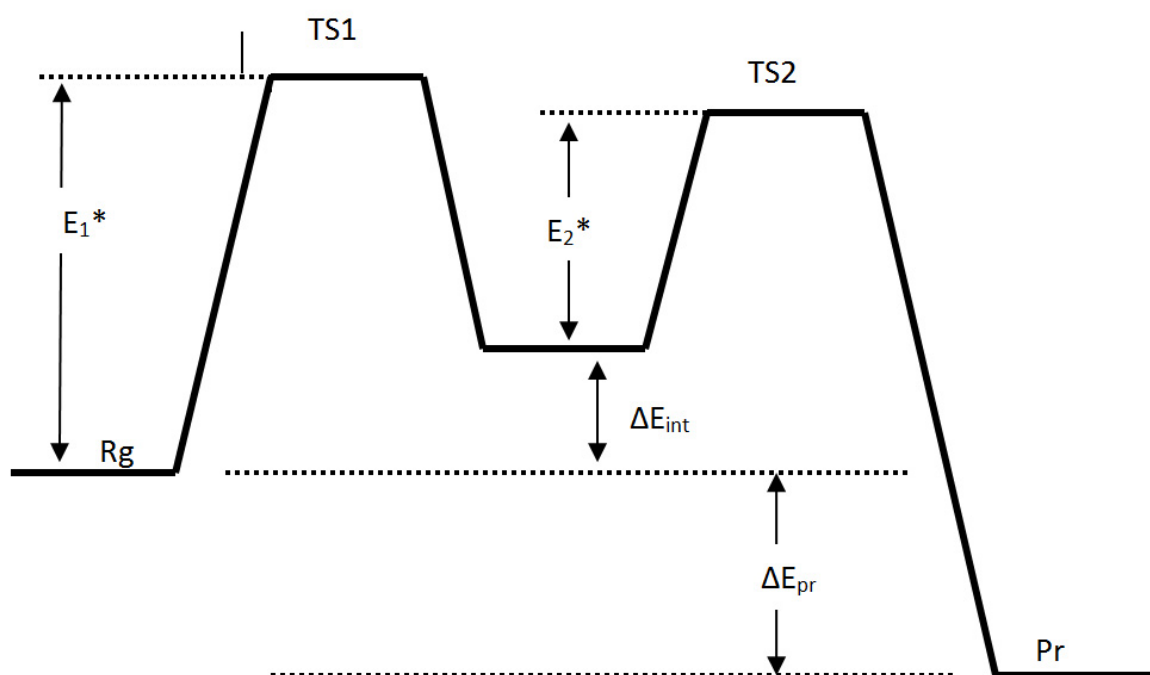
Работа была поддержана Программой 1 ОХНМ 1.

Двухстадийная реакция окисления этилена и его фторпроизводных с участием синглетного дикислорода

*С.П. Долин**, *Т.Ю. Михайлова*, *Н.Н. Бреславская*, *А.А. Марков*, *Н.И. Мусеева*, *А.Е. Гехман*

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН
*e-mail:dolin@igic.ras.ru

Из результатов расчетов различными методами (B3LYP, MPn, QCISD) энергетики реакции 1,2-присоединения $^1\text{O}_2(^1\Delta)$ в системах $\{\text{C}_2\text{H}_{4-k}\text{F}_k + ^1\text{O}_2\}$, $k = 0-4$, показан ее двухстадийный характер во всех системах с образованием интермедиата (перэпоксида).



Найдено, что при последовательном замещении $\text{H} \rightarrow \text{F}$ происходит монотонное (близкое к линейному) возрастание абсолютного значения параметра ΔE_{int} , что свидетельствует о стабилизации интермедиата в каждом случае (по сравнению с незамещенной системой), а также уменьшением величин обоих активационных барьеров E_1^* , E_2^* .

Работа была поддержана Программой 1 ОХНМ 1.

Влияние изменения параметра решётки золота и платины на магнитные свойства осаждённых на их поверхность нанопроводов переходных металлов

Коробова Ю.Г., Бажанов Д.И.

Московский государственный университет им. Ломоносова,
Физический факультет
korobovajg@yandex.ru

Прогресс в области производства устройств памяти требует одновременной миниатюризации и повышения плотности записи данных. Кроме того, требуется лёгкость в управлении таким устройством. В этой связи проводятся интенсивные исследования магнитных свойств нанопроводов переходных 3d и 4d металлов, которые, обладая структурной анизотропией, также могут обладать высокой энергией магнитной анизотропии (МАЕ). Поскольку величина МАЕ зависит от атомной структуры, то разумно предположить, что увеличение или уменьшение параметра решётки подложки, на которую осаждаются нанопровода переходных металлов, может оказать влияние на значение МАЕ. В данной работе рассматривались в качестве подложек поверхности (111) золота и платины, с осажденными на них монокристаллическими нанопроводами кобальта и железа соответственно. Кристаллическая решётка подложки растягивалась и сжималась на три и пять процентов. Исследования магнитных свойств осажденных нанопроводов проводились в рамках теории функционала электронной плотности с помощью программного пакета VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) [1]. Теоретические расчёты проводились с использованием базиса плоских волн. Обменно-корреляционное взаимодействие и PAW-потенциалы описывались с помощью приближения обобщённых градиентов (GGA) [2]. Динамическая релаксация атомов проводилась до того момента, пока остаточные силы, действующие на ионы системы, становились меньше 0.01 эВ/Å. Энергия обрезания базиса плоских волн была 500 эВ. Расчёты в зоне Бриллюэна осуществлялись в *k*-сетке, построенной методом Монкхорста – Пака [3]. Используемые параметры расчётной схемы обеспечивают необходимую точность вычислений, что подтверждается проведёнными тестовыми расчётами.

Расчёты показали, что изменение параметра решетки золота и платины оказывает существенное влияние на величину МАЕ. Результаты расчётов представлены в Таблице 1.

	МАЕ в плоскости поверхности, мэВ		МАЕ в плоскости, перпендикулярной поверхности, мэВ		Лёгкая ось		Тяжёлая ось	
	Co/Au(111)	Fe/Pt(111)	Co/Au(111)	Fe/Pt(111)	Co/Au(111)	Fe/Pt(111)	Co/Au(111)	Fe/Pt(111)
0.95a	0.303	1.529	0.210	1.311			⊥	⊥
0.97a	0.435	1.694	0.316	0.866			⊥	⊥
<i>a</i>	<i>0.816</i>	<i>0.439</i>	<i>0.075</i>	<i>1.368</i>	//	//	⊥	Z
1.03a	0.236	0.989	0.017	0.312			⊥	⊥
1.05a	1.016	0.056	0.750	0.057	⊥	⊥	Z	Z

Таблица 1. Величина МАЕ и направление осей лёгкого и тяжёлого намагничивания для систем провод Co на поверхности Au(111) и провод Fe на поверхности Pt(111). *a* – равновесное значение постоянной решётки, *Z* – направление, перпендикулярное поверхности подложки, || - направление, параллельное проводу, ⊥ - направление, перпендикулярное проводу в плоскости подложки.

Как видно из таблицы в случае нанопровода Co на поверхности Au(111) изменение параметра решётки золота на 3% и уменьшение его на 5% приводят уменьшению величины энергии магнитной анизотропии по отношению к равновесному значению, не

изменяя при этом направления лёгкой и тяжёлой осей намагниченности: легкая ось направлена вдоль провода, а тяжелая – перпендикулярно проводу в плоскости поверхности подложки. Однако увеличение параметра решётки золота на 5% приводит к значительному росту величины МАЕ и изменению направления осей лёгкого и тяжелого намагничивания. В случае системы нанопровод Fe на поверхности Pt(111) уменьшение постоянной решётки платины приводит к росту величины МАЕ, а увеличение - к уменьшению МАЕ по отношению к равновесному значению. Однако следует особо отметить, что в случае увеличения постоянной решётки платины на 5% наблюдается изменение направления оси лёгкого намагничивания, аналогичное тому, которое наблюдалось для случая нанопровода кобальта на поверхности Au(111).

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что изменение параметра решётки подложки, а, следовательно, и расстояния между атомами в нанопроводе, оказывает существенное влияние на магнитные свойства проводов переходных металлов.

[1] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169

[2] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 17953

[3] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 1976, **13**, 5188

Наноконпозиты Au/TiO₂/ГЭМА как перспективные фотокатализаторы органического синтеза. Квантовохимическое исследование структурных, спектральных и электронных параметров реакционных центров

*А.С. Логинова**, С.К.Игнатов

ННГУ им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород

*e-mail: nastya_ls91@mail.ru

Материалы содержащие наночастицы TiO₂ или на основе (TiO₂)_n-гелей перспективны для практического применения в медицине в качестве меток раковых клеток, для создания солнечных элементов, фото- и электрохромных датчиков, а также как перспективные каталитические и фотокаталитические системы в тонком органическом синтезе. Введение в полимерно-титаноксидный композит наночастиц золота и серебра приводит к усилению их фотоактивности, однако связь структуры композита со свойствами данного материала изучена недостаточно. В настоящей работе квантовохимическим методом исследованы структурные, термодинамические и спектральные параметры наноконпозитов полититаноксида в матрице гидроксэтилметакрилата (ГЭМА). Кластеры оксида титана с привитыми органическими группами Ti_nO_m(OR)_x, n=1-5,8; m=0,2,4,6,8; x=4,6,8, R= -O-CH₂CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CH₂ выбирались так, чтобы моделировать активные центры фотокатализаторов - линейные, плоско-сетчатые, тетраэдрические или мостиковые группировки Ti-O-Ti в контакте с наночастицами золота. Методом B3LYP/6-31G(d,p) проводились полная оптимизация геометрии кластера, колебательных частот и термодинамических параметров. Рассчитанный ИК спектр оптимизированных структур сравнивался с экспериментальными ИК спектрами наноконпозитов. Результаты показывают, что наличие мостиковых структур Ti<OO>Ti приводит к появлению широкой интенсивной полосы в области 650 см⁻¹, которая смещается в область 600-550 см⁻¹ при увеличении числа мостиков в молекуле. Тетраэдрические структуры дают очень интенсивные двойные полосы с максимумами 750 и 850 см⁻¹. Линейные цепи Ti-O-Ti приводят к появлению относительно низкоинтенсивных полос в области 850 см⁻¹. Для моделирования композитов с золотыми наночастицами методом DFT (B3LYP/LANL08) проведены расчеты кластеров Au_n (n=1-7) в матрице TiO₂/ГЭМА. Наиболее выгодными центрами координации атомов золота являются карбонильные связи, атомы кислорода связи Ti-O-Ti и атомы водорода ГЭМА. Наноконпозиты обладают высокой светочувствительностью на длине волны ≤ 360 нм, облучение на этой длине волны приводит к образованию широкой полосы поглощения от ближнего УФ до ближней ИК-области в первоначально оптически прозрачного материала. Поглощение связано с УФ-индуцированной генерации центров Ti³⁺ за счет обратимого преобразования Ti⁴⁺+e↔Ti³⁺. Для моделирования этого процесса проведены расчеты энергий возбуждения и сил осцилляторов методом TD-B3LYP/6-31G(d,p). Расчеты показывают, что наиболее интенсивное поглощение в данных системах происходит в диапазонах 260-350 и 410-450 нм. Эти диапазоны соответствуют электронному переносу с наночастиц золота на связь Ti-O-Ti и на кислороды ГЭМА, соответственно. Полученные результаты позволяют контролировать структуру и целенаправленно формировать функциональные материалы с требуемыми характеристиками для химических и биомедицинских приложений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-03-00585)

Растворение нанокристаллического хитозана в водной среде: молекулярно-динамическое исследование

Наумов В.С., Игнатов С.К.

Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского
*e-mail: skignatov@gmail.com

Производные аминозамещенных полигликанов, в частности хитозана (поли-1,4-(N-ацетил)- β -D-глюкопиранозамина-2) рассматриваются сегодня как перспективные материалы для инкапсулирования и транспорта лекарственных средств в организме. Среди таких лекарственных средств особенно важен инсулин и другие белковые препараты, инкапсуляция которых привела бы к возможности их перорального приема. Однако практическое применение хитозана и его производных в качестве материала-инкапсулятора осложняется отсутствием информации о структуре самого хитозана и его комплексов в водных растворах, термодинамических свойствах и кинетике комплексообразования. Данные о константах нестойкости при взаимодействии с различными белковыми агентами практически отсутствуют, а сам процесс растворения и его кинетика изучались обычно на основе формально-кинетического подхода. Для изучения процесса растворения хитозана в воде использован метод молекулярно-динамического моделирования. Модель представляла собой кристалл хитозана, помещенный в ящик с SPC-водой. Кристалл состоял из 8 цепей, длиной от 20 до 60 мономерных звеньев каждая (ММ 3,2-9,6 кДа). Для построения кристаллической структуры использованы данные PCA. Часть аминогрупп в кристалле протонировалась. Различная степень протонирования соответствует определенному pH. Расчеты проводились с помощью программы GROMACS 4.6 на рабочей станции с GPU (2300 ядер CUDA). Для построения топологии системы использовали специально модифицированное силовое поле 53A6CARBO. В силовое поле были добавлены элементы, позволяющие моделировать полиаминогликаны с различным состоянием аминогрупп (непротонированная, протонированная, замещенная). Модификация поля была произведена на основе квантово-химических расчетов (HF/STO-3G//B3PW91/6-31++G(d,p)). Время моделирования до 40 нс, шаг 1 фс, NVT-ансамбль, T=300K, термостат Берендсена. Выявлена зависимость скорости распада кристалла от степени протонирования аминогрупп (Рис. 1.). Установлено, что распад кристаллов хитозана начинается при степени протонирования аминогрупп более 30% (pH~6,8), это хорошо согласуется с экспериментальными данными по растворению хитозанов. Молекулярная масса полимера оказывает влияние лишь на скорость первоначального разрушения кристалла, не влияя на скорость разбегания отдельных цепей.

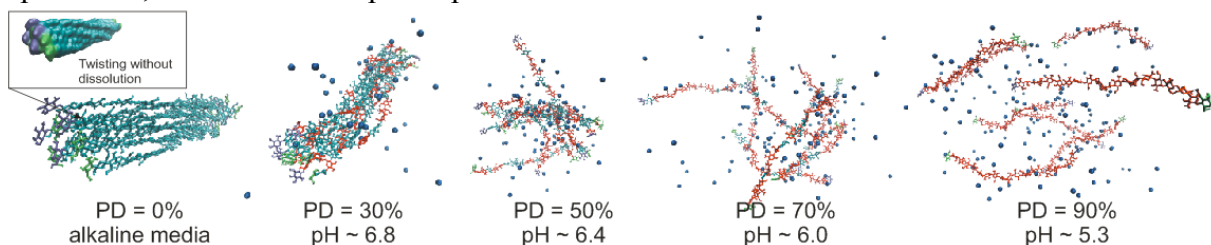


Рис. 1. Состояние систем с различной степенью протонирования цепей после 10 нс моделирования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-00585).

Адаптация теории стеклования для аморфных органических материалов

А.В. Одинокоев¹

¹Центр Фотохимии РАН
*e-mail: ale.odinokov@gmail.com

Превращение жидкости в твёрдое неупорядоченное тело при остывании сопровождается заморозкой степеней свободы, отвечающих крупномасштабным перемещениям составляющих тело молекул. Этот процесс может описываться с помощью формализма, свойственного теории фазовых переходов второго рода, где в качестве параметра порядка выступает функция автокорреляции плотности вещества. Характеристикой степени стеклования может служить время α -релаксации, пропорциональное макроскопической вязкости. Это время неограниченно возрастает при приближении системы к точке стеклования. Различные теоретические подходы предлагают различный вид такой сингулярной зависимости.

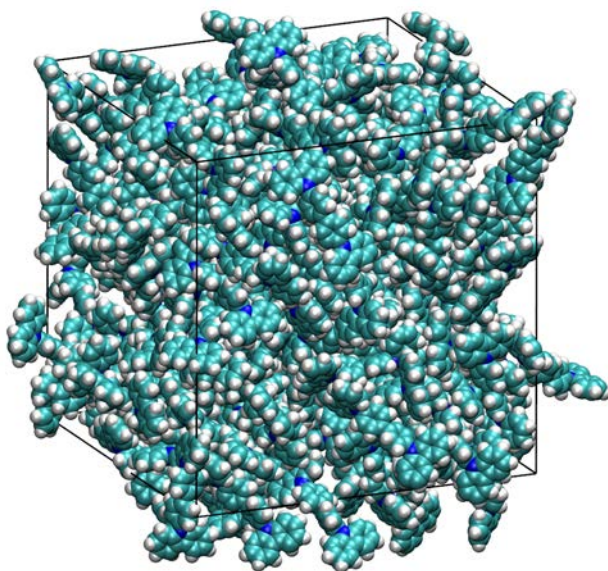


Рисунок 1. Внешний вид вычислительной ячейки, содержащей модель аморфного материала из молекул СВР.

Применение теории стеклования к конкретным системам в рамках численного эксперимента до сих пор ограничивалось простыми жидкостями, состоящими из сферически-симметричных частиц. Предлагается расширить область применения теории на случай органического материала, состоящего из молекул 4,4'-N,N'-дикарбазолилбифенила (СВР), которые имеют вытянутую форму (см. Рис. 1). В этом случае расчёт корреляции плотности должен учитывать не только положение частиц в разные моменты времени, но и их ориентации. Для рассматриваемой системы такой алгоритм реализован, рассчитаны обобщённые восприимчивости для различных температур, построена зависимость времени α -релаксации от температуры. Уменьшение вязкости системы описано в терминах закона Фогеля-Фулчера, а также теории сопряжённых мод. Даны практические рекомендации по выбору параметров, отвечающих за расчёт корреляции плотности.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-43-00052).

Теоретические колебательные спектры трис-комплексов пивалатов $M(\text{piv})_3$ ($M=\text{Al, Ga, In, Tl}$).

А.Е. Погонин, О.А. Пименов, Б.В. Пучков, Ю.А. Жабанов

Ивановский государственный химико-технологический университет
*e-mail: zhabanov@gmail.com

Квантово-химические расчеты равновесных геометрий и гармонических частот колебаний молекул $M(\text{piv})_3$ ($M=\text{Al, Ga, In, Tl}$) выполнены методом DFT/B3LYP. При расчетах использовался набор базисных функций *cc-pVTZ* на атомах O, C, H. Для атомов Al, Ga, In, Tl основные оболочки описывались релятивистскими основными потенциалами. Валентные оболочки атомов Ga, In, Tl описывались базисными наборами *aug-cc-pVTZ*, Al - $(4s4p)/[2s2p]$. Проведено описание колебательных мод с использованием программы ChemCraft и на основе анализа распределения потенциальной энергии форм нормальных колебаний по естественным колебательным координатам. Смоделированные ИК спектры для $M(\text{piv})_3$ ($M=\text{Al, Ga, In, Tl}$) сходны между собой: положения максимумов полос в основном изменяются на несколько обратных сантиметров при переходе от одного соединения к другому. В силу структурных изменений межъядерного расстояния M-O в молекулах $M(\text{piv})_3$ ($M=\text{Al, Ga, In, Tl}$) достаточно сильные изменения частот в рассмотренном ряду наблюдается в случае колебаний, наибольший вклад в которые вносят координаты, описывающие движение хелатных фрагментов. Выделено 25 форм колебаний, соответствующих частотам, значения которых существенно убывают в ряду $\text{Al}(\text{piv})_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{piv})_3 \rightarrow \text{In}(\text{piv})_3 \rightarrow \text{Tl}(\text{piv})_3$. Среди них найдено 7 высокоинтенсивных в ИК-спектрах. Необходимо отметить о весьма больших различиях в виде спектров в области до 600 см^{-1} , однако интенсивность большинства полос в данной области мала. В области $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ выделяются полосы, соответствующие валентным колебаниям C-H связей в метильных группах и практически не отличающиеся друг от друга во всех четырех спектрах. В области частот от 1600 до 3000 см^{-1} фундаментальные колебательные переходы отсутствуют.

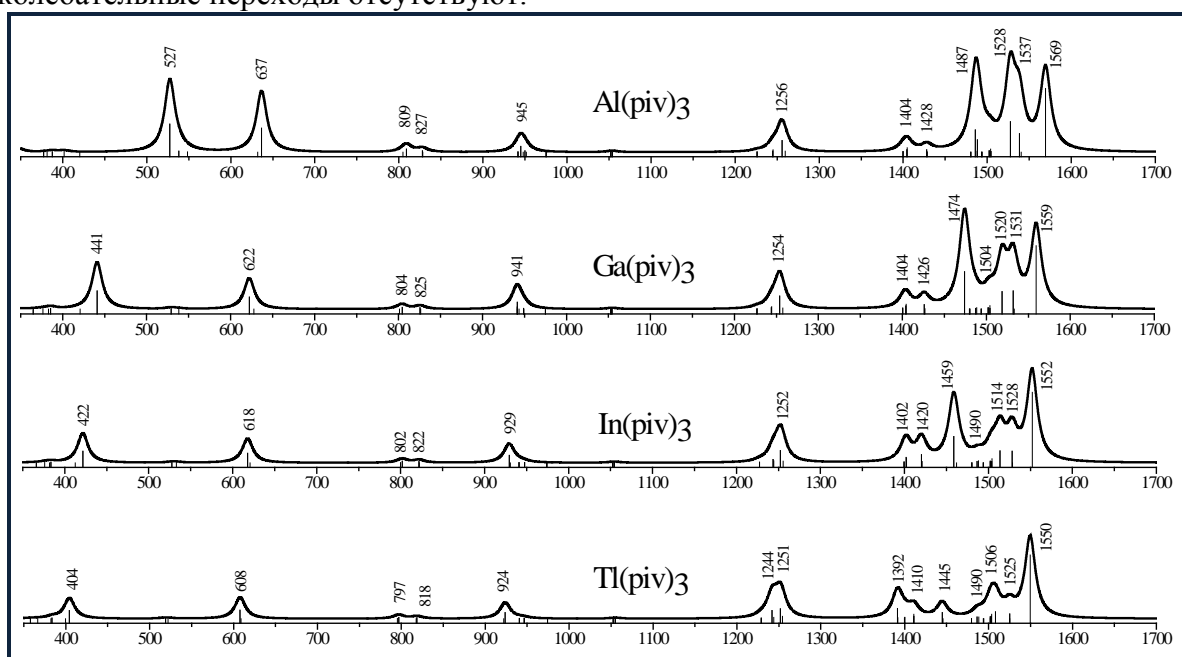


Рисунок 1. Теоретические ИК-спектры комплексов $M(\text{piv})_3$ в области $350\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-31784 мол_а).

Точное описание свойств молекулярных систем, содержащих атомы лантаноидов, современными методами квантовой химии

В.Г. Соломоник, А.Н. Смирнов, О.А. Васильев, Е.В. Старостин, И.С. Наваркин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Лаборатория квантовой химии НИИ термодинамики и кинетики химических процессов
e-mail: sol@isuct.ru

В неорганической и металл-органической химии важную роль играют соединения, содержащие атомы лантаноидов. Молекулы таких соединений, как правило, обладают открытой электронной оболочкой и множеством низколежащих электронных состояний. Достаточно точное теоретическое *ab initio* описание свойств этих молекул требует решения ряда сложных задач. Решая электронное уравнение Шрёдингера, следует корректно учитывать эффекты неполноты набора базисных функций, электронной корреляции и релятивистские эффекты. Далее, вычисляя "наблюдаемые", не следует забывать, что внутримолекулярная динамика таких систем неадиабатична по своей природе, т.е. не может быть описана в стандартном приближении Борна–Оппенгеймера.

В настоящем сообщении подходы к решению перечисленных задач рассмотрены на примере молекул тригалогенидов церия, празеодима и иттербия. Дан сравнительный анализ результатов расчетов методом связанных кластеров CCSD(T) и многоисходными методами теории возмущений CASPT2 и конфигурационного взаимодействия MRCI. Разработаны приемы устранения ошибок, обусловленных неполнотой применяемого одноэлектронного базиса, путем экстраполяции результатов вычислений к пределу полного базисного набора. Показаны пути достаточно точного описания эффектов спин-орбитального взаимодействия (SOC) в молекулах рассматриваемого класса с помощью спин-орбитальных операторов Брейта-Паули и эффективных остовных потенциалов. Найдено, что учет SOC кардинальным образом изменяет относительное расположение низколежащих электронных состояний и характер поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), и что сочетание эффектов SOC, Яна–Теллера и псевдо-Яна–Теллера приводит к чрезвычайно сложному, ангармоническому характеру ППЭ молекул в этих состояниях. Обсуждены проблемы описания неадиабатической внутримолекулярной динамики таких систем и приемы вариационного вычисления "наблюдаемых", в том числе характеристик их инфракрасных спектров.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект №13-03-01051) и Министерством образования и науки Российской Федерации (проект № 1800).

Колебательные вклады в решёточной модели леннард-джонсовского кристалла и жидкости

С.В. Титов, С.А. Серов, Г.М. Островский

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова

*e-mail: titov@nifhi.ru

В рамках квазихимического приближения модели решёточного газа в леннард-джонсовской системе на примере кристаллического или жидкого аргона находящегося в равновесии с паром изучены основные термодинамические свойства подобных систем. Главной проблемой для такой модели является установление математической связи между базовыми параметрами – решёточной концентрацией частиц и параметром кристаллической решётки, что даёт решение задачи о тепловом расширении тела. Для твёрдого тела в выражение для свободной энергии решётки содержащее потенциальную энергию и решёточную энтропию внесены поправки для учёта колебаний, которые выражаются через частоты локальных колебаний кластеров соответствующих всевозможным способам размещения 1-2 вакансий в пределах четырёх ближайших соседей, что соответствует модели Эйнштейна. В жидкой фазе суммирование по дефектному окружению выполнено эффективным образом. На основе полученного выражения для свободной энергии рассчитаны другие термодинамические свойства – внутренняя энергия, теплоёмкость и энтропия. Для температур близких к температуре плавления гармоническое приближение становится недопустимым, в связи с чем для работы при высоких температурах, а также в жидкой фазе предложена модель ограниченного осциллятора со средневзвешенной решёткой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 14-03-00886а).

Квантово-химическое исследование строения 4-хлорофталонитрила

Г.В. Тютяев, А.А. Отлёттов, Г.В. Гиричев*

Ивановский государственный химико-технологический университет

*e-mail: girichev@isuct.ru

1,2-фталонитрилы представляют интерес как прекурсоры при синтезе

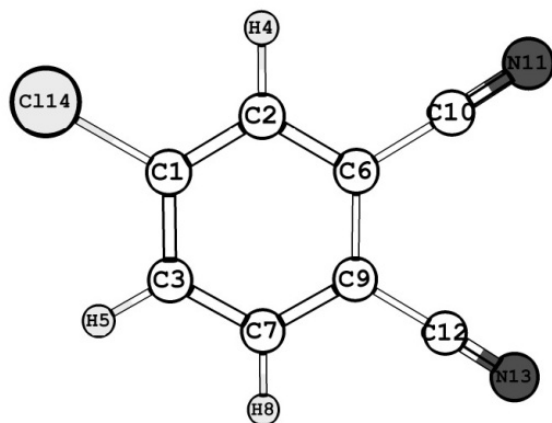


Рис. 1. Модель молекулы 4-хлорофталонитрила

фталоцианиновых красителей. В настоящей работе выполнено квантово-химическое исследование геометрического строения молекулы 4-хлорофталонитрила (рис. 1) методом теории функционала плотности (DFT/B3LYP) с базисными наборами 6-31++G**, 6-311++G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ, а также неэмпирическим методом в приближении MP2/6-31G*. Установлено, что молекула имеет симметрию C_s . Важно отметить, что значения валентных углов практически не зависят от выбора теоретического приближения. В то же время, отдельные межъядерные расстояния, полученные при разных сочетаниях

метод/базис, отличаются на величину, превышающую погрешности электронографического и микроволнового методов, что делает актуальным экспериментальные исследования структуры этой молекулы.

$r(\text{Å}), \angle(^{\circ}), \omega(\text{cm}^{-1})$	B3LYP 6-31++G**	B3LYP 6-311++G**	B3LYP cc-pVDZ	B3LYP cc-pVTZ	MP2 6-31G*
ω_1, cm^{-1}	84	83	84	84	80
$r(\text{C1-C2})$	1.394	1.390	1.395	1.386	1.394
$R(\text{C1-Cl})$	1.745	1.746	1.748	1.740	1.731
$R(\text{C2-H4})$	1.084	1.082	1.089	1.079	1.086
$R(\text{C6-C10})$	1.435	1.430	1.436	1.428	1.434
$R(\text{C10-N11})$	1.163	1.155	1.163	1.152	1.184
$\angle\text{C2-C1-C3}$	121.1	121.1	121.1	121.1	121.1
$\angle\text{C2-C1-Cl}$	119.3	119.2	119.3	119.3	119.3
$\angle\text{C2-C6-C10}$	118.8	118.9	119.0	118.9	119.3
$\angle\text{C6-C10-N11}$	178.5	178.6	178.7	178.6	179.0

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-03-00975_a)

Молекулярная структура и конформационный состав N-циклогексилпиперидина по данным квантово-химических расчетов, электронографического/масс-спектрометрического эксперимента и ИК-спектроскопии

Чан Динь Фиен*, Шлыков С. А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

*e-mail: phientran@mail.ru

В настоящей работе нами впервые было выполнено исследование структуры и конформационного состава N-циклогексилпиперидина (N-ЦГП) с помощью квантово-химических расчетов (КХ) высокого уровня, методом совместного электронографического и масс-спектрометрического (ЭГ/МС) эксперимента, а также ИК-спектроскопии.

Квантово-химические расчеты выполнены методами DFT-B3LYP и MP2 с различным набором базисов: 6-311G**, 6-311+G** и cc-pVTZ с применением программ Gaussian 09 и PC GAMESS (US). Результаты показали, что конформеры с экваториальным положением циклогексильного кольца при азоте (Рис.1) являются наиболее предпочтительными. Относительные энергии, энергии Гиббса конформеров и состав пара при 298 К представлены в таблице 1.

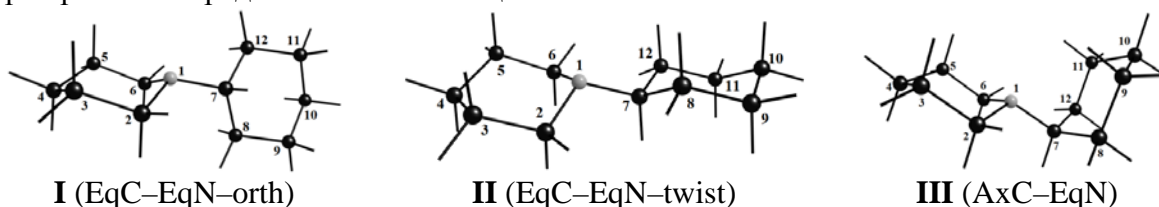


Рисунок 1. Структура основных конформеров молекулы N-ЦГП

ЭГ/МС эксперимент был выполнен при температуре эффузионной ячейки $T=300(5)$. Конформационный состав приведен в таблице 1.

Таблица 1: Относительная энергия, энергия Гиббса и конформационный состав N-ЦГП

Метод/базис	Квантово-химические расчеты						ЭГ
	ΔE , ккал/моль			$\Delta G^{\circ}(298K)$, ккал/моль			
	I	II	III	I	II	III	$X_I : X_{II} : X_{III}$, %
B3LYP/6-311G**	0	1,33	1,90	0	1,24	2,05	86:11:3
B3LYP/6-311+G**	0	1,02	1,97	0	1,03	2,18	83:15:2
B3LYP/cc-pVTZ	0	1,25	2,14	0	1,09	2,23	85:13:2
MP2(FC ^a)/6-311G**	0	1,09	-0,26	0	1,19	-0,02	46:6:48
MP2(FC)/6-311+G**	0	1,05	0,16	0	1,02	0,23	54:10:36
MP2(Full ^a)/6-311G**	0	1,10	-0,31	0	1,20	-0,06	45:6:49
MP2(Full)/cc-pVTZ	0	1,00	-0,24	0	1,06	-0,23	38:6:56

^a – FC – Frozen Core; Full – Full core

^b – Погрешность определения состава: 13%

В масс-спектре электронного удара ($U_{\text{иониз}}=50$ В) обнаружено, что наиболее вероятным путем диссоциативной ионизации является образование иона с раскрытием и частичным отрывом циклогексильного кольца. Самым интенсивным является пик, отвечающий иону $C_5H_{10}N-C_3H_4^+$. Экспериментальный ИК-спектр жидкой фазы N-ЦГП при комнатной температуре проявляет сходство с рассчитанным квантово-химически для конформера I в области от 400 до 1600 cm^{-1} , что свидетельствует о доминировании этого конформера не только в газовой (по данным КХ и ЭГ), но и в жидкой фазе.

Структура, электронное строение и функциональные свойства замещенных наночастиц золота

Яржемский В.Г.

ИОНХ РАН, г. Москва

Малые наночастицы золота (~1-2 нм) характеризующиеся высокой симметрией и фрактальным строением [1] являются моделями для теоретического исследования разнообразных функциональных свойств более крупных наночастиц (~10-20 нм). В частности, самоорганизующиеся монослои палладиевых комплексов с терминальной тиоловой группой на наночастицах Au_n являются перспективными материалами нанoeлектроники [2]. Комплекс с терминальной тиоловой группой моделировался группой SH. [2]. Для малых (плоских) наночастиц установлено, что существует возможность замещения атома Au в наночастице на группу SH без нарушения стабильности и симметрии наночастицы. В случае симметричных клеточных наночастиц сера образует три эквивалентные связи с золотом или две эквивалентные и одну существенно более длинную. Замена атома Au на группу SH в наночастице практически не меняет энергетической щели между высшей занятой и низшей вакантной орбиталями. Теоретические параметры находятся в согласии с данными EXAFS. Рассматривалась также стабильность эндоэдральных наночастиц $MeAu_{12}$ ($Me=Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Hf, W, Os, Pt, Hg$).

Для квантово-механического описания оптических переходов в спазере – лазере на наночастицах золота, заключенных в оболочку из соединений кремния общим диаметром 40 нм, и длиной волны 531 нм, рассчитаны парциальные электронные плотности занятых и возбужденных состояний наночастиц Au_n . Верхние занятые состояния образованы $5d_{5/2}$ - и $6s$ - орбиталями. Среди возбужденных состояний, кроме полностью гибридованных s -, p -, d - состояний, присутствуют s -, d - состояния с очень малой примесью p -состояний. На основании полученной электронной структуры разработана модель работы спазера на наночастицах золота [3]. Согласно этой модели первоначальное возбуждение происходит в p -состояния, которые в результате дипольных переходов переходят в s -, d - состояния, из которых переход в основное состояние в дипольном приближении запрещен.

[1] X.-G.Xiong, W.-H.Xu, et.al. Int. J. Mass Spectr. 2013. V.354-355. P.15

[2] C. Battocchio, I. Fratoddi, I.Venditti. V. G. Yarzhemsky, Chem. Phys. 2011 V.379. p.92.

[3] В.Г. Яржемский, М.А. Казарян, Э.Н.Муравьев, Краткие сообщения по физике 2012, N.9, p. 13.