

ЦФ РАН

**Школа-конференция Атомистическое моделирование функциональных
материалов ASFМ2015**

**Тезисы докладов
летней и осенней сессий (ASFМ-1 и ASFМ-2)**

I. Оглавление

Школа-конференция Атомистическое моделирование функциональных материалов ASFМ2015	0
Часть 1: ASFМ2015-1	3
Using the methods for treatment of environment effects for modeling the photoactive materials	4
Simulation of Cytochrome P450 Catalyzed Aromatic Oxidation	5
Multireference Methods in Organic Electronics and Photonics: Problems and Applications	6
Energetically balanced reaction coordinate for the biosynthesis of Spinosyn A	7
Моделирование анизотропных плёнок органических полупроводников методом молекулярной динамики	8
Excited State Dynamics in Complex Systems for Solar Energy Harvesting: Time-Domain Ab Initio Studies	9
Influence of structural anisotropy on mesogeneity of Ln(III) adducts by means of quantum chemistry	10
Vibronic band structure in the absorption spectra of dibenzoylmethanatorboron difluoride derivatives: an analysis based on ab initio calculations	11
The structure of <i>N'</i> -(adamantan-2-ylidene)benzohydrazide, a potential antibacterial agent, in solution: DFT, CASSCF/XMCQDPT2 and UV/Vis studies	12
<i>Ab initio</i> multi-reference perturbation theory calculations of the low-lying singlet and triplet states of the KRb molecule	13
Atomic HF and DFT calculations of exchange interaction in dilute magnetic semiconductor Ga _{1-x} Mn _x As	14
Структура и агрегация супрамолекулярных комплексов β-циклодекстрин-пирен-аналит: спектры электронного поглощения и флуоресценции, компьютерное моделирование	15
<i>Ab initio</i> исследование влияния кислорода на электронные и магнитные свойства нанопроводов 3d металлов на поверхности Rh(553)	16
Effect of impurity concentration on magnetic anisotropy of deposited nanowires	18
Часть 2: ASFМ2015-2	20
Molecular rotations and adsorbate-substrate coupling at functionalized silicon surfaces	21
Структурный фазовый переход (СФП) в квазиодномерном H-связанном сегнетоэлектрическом (СЭ) кристалле PbHPO ₄ (LHP) и его дейтероаналог	22
Spin–Orbit Gaps and Conductance in Carbon Chains	23
Electronic Structure and Energy Transfer in Rare-Earth–Ciprofloxacin Luminescent Labels	24

Квантово-химическое моделирование влияния механоактивации на энерго-силовые характеристики разрыва С-С связей во фтор-полимерах.....	25
Adsorption and diffusion of molecular and atomic hydrogen on the Pt ₂₄ subnanoparticle ..	26
New composite nanostructures based on MoS ₂ , graphene and C ₆₀ . Theoretical investigation	27
Structural characteristics of the organic-inorganic materials (co)poly(titanium oxide-oxoethylmethacrylate).....	28
New mechanism of reaction between imido complex (tBuN=) ₂ Mo(PMe ₃) ₂ and PhSiH ₃ . Quantum chemical study	29
Field dependence of mobility in organic materials with Gaussian disorder from transport level concept.....	31
Transport level and mobility of charges in disordered organic semiconductors at moderate concentrations.....	32
High-accuracy ab initio molecular structure and spectroscopy of post-5d element-containing polyatomic species: thallium fluoride dimer	35
Structure of two-electron states in solids	36
Термодинамические характеристики комплексов и кластеров воды, тионилхлорида и продуктов его гидролиза в газовой фазе.....	37
Перестройка структуры циклического кластера воды O ₅ H ₁₀ в процессах ионизации .	38
Определение величин барьеров конформационных переходов в квантовой химии и молекулярной спектроскопии	39
Взаимодействие кластеров Mg _n (n=2-18) с этилбромидом в вакууме.....	40
Конформационные свойства 1-аминонафталин-8-сульфоукислоты и 1,8-нафталинсультама в газовой фазе и различных растворителях	41
Анализ конформаций <i>пара</i> -алкилоксизаместителей в кристаллах	42

ЦФ РАН

Часть 1: ASFМ2015-1

Тезисы докладов летней сессии

[23–24 июня 2015 г]

Using the methods for treatment of environment effects for modeling the photoactive materials

N.O.Dubinets^{1,2}, A.A. Bagaturyants¹, R. Matute³*

¹Photochemistry Centre RAS

²National Research Nuclear University “MEPhI”, Department of Condensed Matter Physics

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

Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (**QM/MM**) method was used for calculations of absorption spectra of Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenylphenoxy)aluminum (BAIQ). In this part the obtained results in QM/MM was compared with QM results.

Empirical Valence Bond (**EVB**) Method was used for modeling the Proton Transfer from the Retinal Schiff Base in Bacteriorhodopsin. The retinal molecule changes its conformation when absorbing a photon, resulting in a conformational change of the surrounding protein and the proton pumping action. Proton transfer observed at the first step of the Bacteriorhodopsin photocycle.

Effective Fragment Potential (**EFP**) research was used for simulation of exciton formation between 2 organic layers of 4,4'-bis[1-naphthyl (phenyl) amino]-1,1'-biphenyl (a-NPD) and aluminum (III) bis (2-methyl-8-quinolinato)4-phenylphenolato (BAIQ). The obtained results of 1 “live” molecular and EFP environment was compared with “live” results.

This work was supported by RSF (project № 14-43-00052).

Simulation of Cytochrome P450 Catalyzed Aromatic Oxidation

P. N. D'yachkov*

¹Quantum Chemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry RAS

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Cytochromes P450s are the principal monooxygenases expressed particularly in the human liver and metabolizing drugs and toxicants. These enzymes contribute most extensively to the biotransformation of benzene and its derivatives. On the basis of the quantum chemical calculations, the dependences of biological oxidation and hazard effects of the mono- and multisubstituted benzene derivatives on the nature of substituents are studied using an oxenoid model. According to this model, the P450 enzyme breaks the dioxygen molecules and generates the active atomic oxygen species (oxens) that readily react with benzenes. In the terms of MO LCAO approach, we calculated the differences ΔE of the total energies of aromatic compounds C_6H_5-X and corresponding arene oxides OC_6H_5-X with tetrahedrally coordinated carbon atoms. The arene oxide stability ΔE parameter determines activation energy of oxidation reaction and is shown to be adequate characteristic of the biological effects of benzenes. Particularly, we obtained that the ΔE values determine the positions of the enzyme mediated oxidation, rate of substrate biotransformation, acute toxicity, as well as carcinogenicity of the benzene derivatives. The benzenes with the low ΔE values are noncarcinogenic and those with high ΔE values belong to carcinogenic compounds series. The carcinogenicity of amino- and nitro-substituted benzenes is also determined by N-oxidation of amino and reduction of the nitro group. As the phenylhydroxylamines XC_6H_4NHOH and nitrenium ions $XC_6H_4NH^+$ are the common metabolites of the nitro- and amino-substituted benzenes and the nitrenium ions $XC_6H_4NH^+$ are the ultimate carcinogens, the energy difference $\Delta E_N = E(XC_6H_4NH^+) - E(XC_6H_4NHOH)$ is the second parameter characterizing the carcinogenic activity of amino- and nitro-substituted benzenes. We conclude that the oxenoid model together with quantum chemical calculations reasonably predict and explain a variety of the in vivo and in vitro experimental data on the biological behavior of the substituted benzenes.

¹ P.N. D'yachkov, N.V. Kharchevnikova, et al. *Intern. J. Quantum Chem.* 2007, **107**, 2454.

² P.N. D'yachkov, N.V. Kharchevnikova, et al. *Intern. J. Quantum Chem.* 2010, **110**, 1402.

³ P.N. D'yachkov, N.V. Kharchevnikova. In: Benzene: structure, uses and health effects. Ed: Giovanna Tranfo. Nova Science Publishers, Inc. (2011).

Multireference Methods in Organic Electronics and Photonics: Problems and Applications

A.Ya. Freidzon^{1,2,*}

¹Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences

²National Research Nuclear University MEPhI

*e-mail: freidzon.sanya@gmail.com

The computational problems that typically arise in organic electronics are the problems of light absorption and emission, charge separation and recombination, and charge transport. These problems are usually addressed with the relatively cheap and fast density functional theory, which allows for large-scale calculations. However, this approach has intrinsic deficiencies that lead to qualitatively wrong results. Among these are overestimation of charge delocalization in extended molecular systems, underestimation of the energy of charge-transfer states, and different errors in the energies of singlet and triplet states, which lead to wrong transition probabilities of nonradiative processes.

Multireference methods, such as CASSCF/XMCQDPT, provide qualitatively correct and accurate description of the processes of interest. In particular, they correctly describe charge and exciton localization in extended systems through including the states with different localization with equal weights. They also provide balanced treatment of states of different multiplicity and different orbital character. Therefore, multireference methods give deeper insight into the nature of the systems under study. Understanding the mechanism of the target process will help one to find simple molecular descriptors that can be calculated by cheap methods in large scale.

We outline the problems in which multireference treatment is necessary, give some basics of the CASSCF and XMCQDPT methods, and demonstrate the application of multireference computational methods to the problems of light emission, charge and energy transfer, and chemical stability of typical OLED materials.

This work was supported by RSF (project № 14-43-00052).

Energetically balanced reaction coordinate for the biosynthesis of Spinosyn A

E.G. Gordeev, V.P. Ananikov*

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS

*e-mail: gordeev_e@ioc.ac.ru

Cycloaddition reaction (Diels-Alder reaction) is a powerful method for fine organic synthesis. This method allows to obtain cyclic or polycyclic products including biologically active compounds. Until recently it was assumed that the cycloaddition reaction is solely a synthetic method and not found in nature. However, a number of enzymes which catalyze the Diels-Alder reaction (Diels-Alderase) were discovered at the last decades. Recently a new enzyme (SpnF) was discovered inside the cells of the bacterium *Saccharopolyspora spinosa*. SpnF catalyzes the reaction of intramolecular [4+2] cycloaddition in the process of obtaining of natural insecticide spinosyn A.

In this work, we propose a new mechanism of enzymatic catalysis, which allows to achieve a significant catalytic effect and preserve the concerted character of the cycloaddition stage.¹

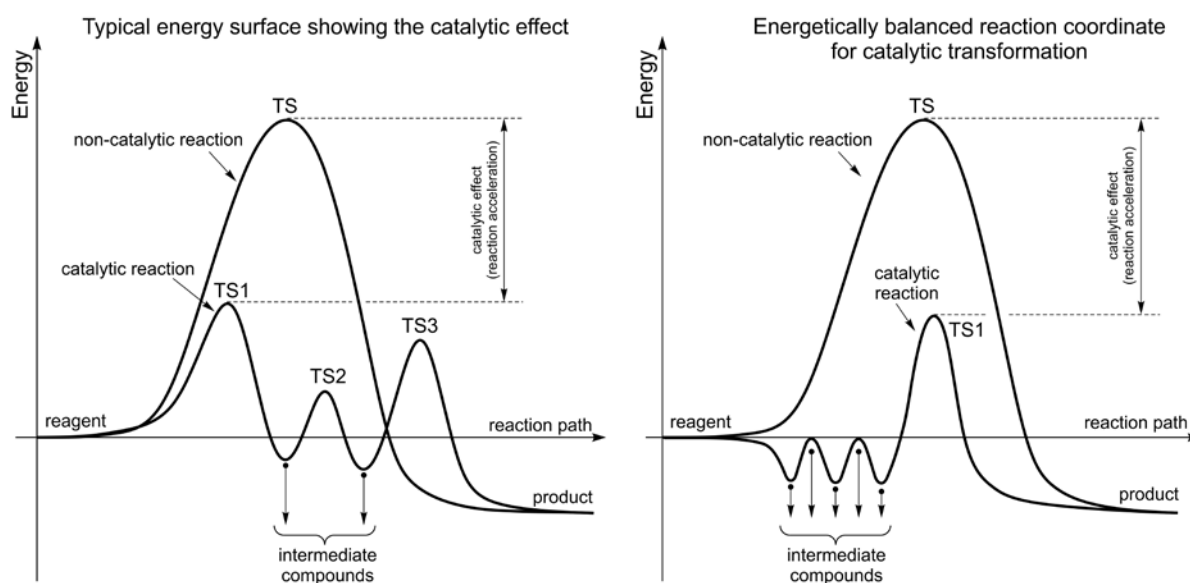


Fig. 1. Reaction path for a typical catalytic reaction (left) and energetically balanced catalytic pathway.

By quantum chemical methods it was shown that the classical model of enzymatic catalysis provides only a small catalytic effect (3-5 kcal/mol). The new model of catalysis includes a sequential compression of the substrate molecule in the cavity of the enzymatic active center. After each stage of compression increasing of the energy caused by compression is compensated by hydrogen bonds formation. Several cycles of compression/compensation lead to the convergence of the diene and the dienophile and to significant decrease in the activation energy of the reaction. The calculated catalytic effect of the proposed mechanism is 18 kcal/mol.

This work was supported by RFBR (project № 14-03-31752) and Russian Science Foundation (RSF grant 14-50-00126).

ⁱ Gordeev E.G., Ananikov V.P. *PLoS ONE*, 2015, **10**(4), e0119984. doi:10.1371/journal.pone.0119984.

Моделирование анизотропных плёнок органических полупроводников методом молекулярной динамики.

А.В. Одинок

ЦФ РАН

ale.odinokov@gmail.com

Построение реалистичной морфологии материала является важной ступенью на пути численного описания его функционирования. Органические полупроводники на основе молекул малой молекулярной массы представляют собой тонкие (порядка 10-100 нм) плёнки, получаемые вакуумным напылением. Примечательной особенностью таких структур является частичная анизотропность. Она существенным образом влияет на транспорт носителей заряда, а также на излучение света. Воспроизведение этих эффектов в процессе численного эксперимента невозможно без адекватной анизотропной модели.

Нами была разработана методика и созданы программные средства по реализации алгоритма «виртуального напыления», в котором осуществляется моделирование роста плёнки вещества в результате постепенного добавления в систему молекул. В основе моделирования лежит метод молекулярной динамики в рамках популярного программного пакета GROMACS, работающего под управлением внешнего скрипта. Доступен как конечный вариант программы, так и бесконечный «конвейер», в котором молекулы добавляются и удаляются из системы с сохранением их полного числа.

Метод виртуального напыления с успехом использовался для моделирования анизотропной морфологии аморфных органических полупроводников. Внесение минимальных изменений позволяет легко моделировать с его помощью структуру органико-неорганических и органико-органических интерфейсов в наноразмерных гетероструктурах, а также генерировать морфологию материалов, в состав которых входят примесные молекулы.

Эта работа была поддержана Российским Научным Фондом (проект № 14-43-00052)

Excited State Dynamics in Complex Systems for Solar Energy Harvesting: Time-Domain Ab Initio Studies

Oleg Prezhdo

Department of Chemistry

University of Southern California

Los Angeles, CA 90089

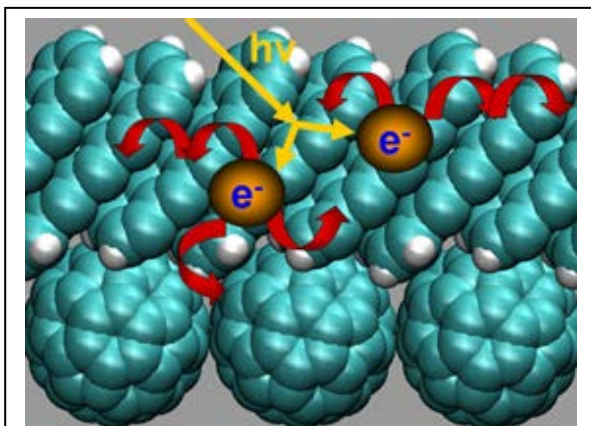


Figure 1. An interface between pentacene and C_{60} layers. The photoinduced dynamics at the interface is much more complex than in isolated singlet fission material (pentacene), since it involves a variety of interfacial charge transfer states, in addition to the pentacene states

differences between molecular and periodic, and organic and inorganic systems. Our simulations provide a unifying description of quantum dynamics on nanoscale, characterize the rates and branching ratios of competing processes, resolve debated issues, and generate theoretical guidelines for development of novel systems for solar energy harvesting.

Photo-induced processes at various interfaces form foundation of photovoltaic and photo-catalytic applications. They require understanding of dynamical response of novel materials on atomic and nanometer scales. Our non-adiabatic molecular dynamics techniques, implemented within time-dependent density functional theory, allow us to model such non-equilibrium response in real time. We focus on photo-initiated charge and energy transfer at interfaces involving organic and inorganic nanoscale materials. Examples include TiO_2 sensitized with organic molecules, water, semiconductor quantum dots and graphene, GaN/water interface, carbon nanotube bundles, interfaces of C_{60} with pentacene and inorganic particles, etc. Photoinduced charge separation across such interfaces creates many challenges due to stark

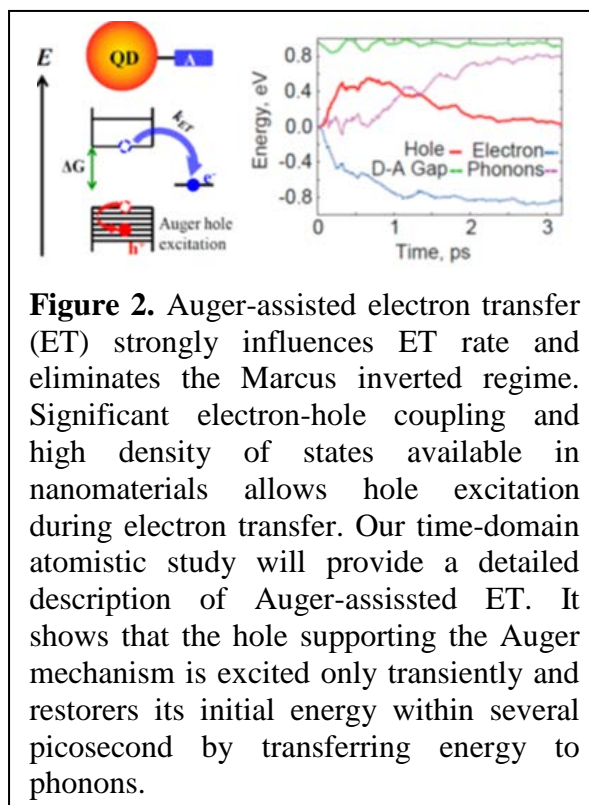


Figure 2. Auger-assisted electron transfer (ET) strongly influences ET rate and eliminates the Marcus inverted regime. Significant electron-hole coupling and high density of states available in nanomaterials allows hole excitation during electron transfer. Our time-domain atomistic study will provide a detailed description of Auger-assisted ET. It shows that the hole supporting the Auger mechanism is excited only transiently and restores its initial energy within several picosecond by transferring energy to phonons.

Influence of structural anisotropy on mesogeneity of Ln(III) adducts by means of quantum chemistry

K.A. Romanova*, Yu.G. Galyametdinov

Kazan National Research Technological University, Physical and Colloid Chemistry Department

*e-mail: ksenuya@mail.ru

Liquid-crystalline lanthanide (Ln) complexes are of particular interest due to their potential applications as advanced multifunctional materials. Their distinctive anisotropy of magnetic and optical properties allows to create luminescent materials that emit polarized monochromatic light.² Quantum-chemical simulation of Ln(III) complexes with various ligand environments makes it possible to foresee and afterward to synthesize compounds with obviously predictable liquid-crystalline properties. Such a prediction can be made on the basis of the value of geometric anisotropy. Quantum-chemical simulation of the equilibrium geometry of complexes was performed using the Priroda 06 software by the DFT method with the PBE exchange correlation functional. The rL11 relativistic basis set was applied for Ln(III) and the rL1 basis set for other atoms. In the studied complexes of Ln(III) with different substituted β -diketones and 1,10-phenanthroline (Phen) (Fig. 1) the highest contribution to the value of geometric anisotropy of a molecule is brought by the length of terminal alkyl substituents of ligands. An increase in the length of alkyl substituents in the investigated complexes leads to a simultaneous increase in both the length and width and as the result to the decrease in the anisometry. Contrary to the complexes with 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (Bpy₁₇₋₁₇) the length of which brings a crucial contribution to the overall geometric anisotropy of molecules, the anisometry of the complexes with Phen depends on the molecular sizes of β -diketones to a greater extent. Though the anisotropy value for the majority of known organic calamitic liquid crystals lies in the range from 4 to 8, it reaches values 1.6÷1.8 in the case of liquid-crystalline complexes with Phen and 2.0÷3.0 with Bpy₁₇₋₁₇. Such a difference could be the result of participation of the latter molecules in the lateral intermolecular interactions between Ln(III) complexes, the geometry of molecules become more branched on transition to the longer hydrocarbon radicals. That result in reducing of intermolecular ligand-ligand and Ln-Ln interactions. 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

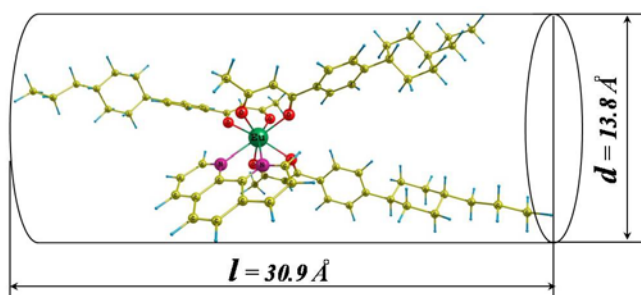


Fig. 1. Optimized structure and geometry parameters of Eu(III) complex

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state contract no. 4.323.2014/K).

² Romanova K.A., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A., Galyametdinov Yu.G., *J. Phys. Chem. A.* 2014, **118**, 11244–11252.

³ Voevodin V.I., Zhumaty S.A., Sobolev S.I., Antonov A.S., Bryzgalov P.A., Nikitenko D.A., Stefanov K.S., Voevodin V.V., *Open Systems J.* 2012, **7**, 36-39.

Vibronic band structure in the absorption spectra of dibenzoylmethanatorboron difluoride derivatives: an analysis based on ab initio calculations

P. S. Rukin^{1}, A. Ya. Freidzon^{1,2}, A. V. Scherbinin³, V. A. Sazhnikov¹, A. A. Bagaturyants^{1,2}, M. V. Alfimov¹*

¹Photochemistry center RAS

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

³Moscow State University, Department of Chemistry

*e-mail: pavel.rukin@gmail.com

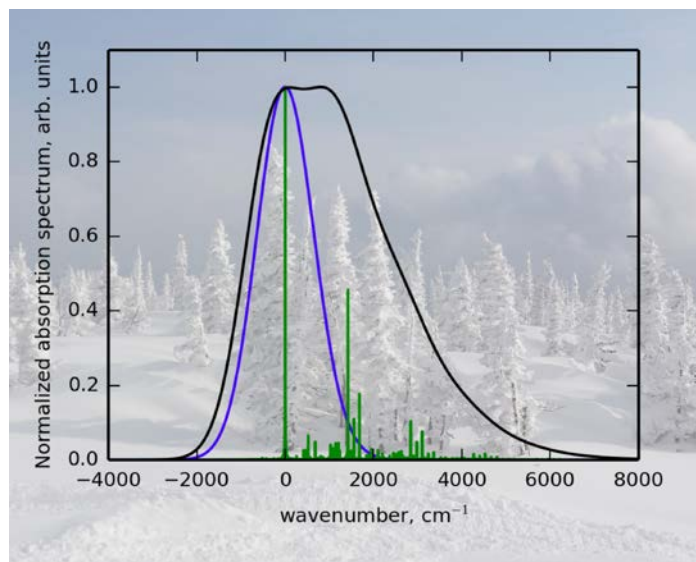


Fig. 1. The calculated absorption spectrum of DBMBF₂, $I(\Omega)$ (black) deconvoluted into the “soft” \bar{I}_{soft} (blue) and “hard” \bar{I}_{hard} (green) components.

The nature of absorption bandshapes of dibenzoylmethanatorboron difluoride (DBMBF₂) dye substituted in ortho-, meta-, and para-positions of the phenyl ring is investigated using DFT and TD-DFT with the range-separated hybrid CAM-B3LYP functional and the 6-311G(d,p) basis set. The solvent effects are taken into account within the polarized continuum model. The vibronic bandshape is simulated using time-dependent linear coupling model with vertical gradient approach through an original code. For flexible chromophores, the spectra of individual conformers are summed up with Boltzmann factors. It is shown that the long-wavelength absorption band shape of DBMBF₂ derivatives is determined by three factors: the relative statistical weights of conformers with different electronic absorption patterns, the relative position and intensity of the second low-energy electronic transition, and the vibronic structure of individual electronic peaks. The simulated spectra of the dyes in study are in a good agreement with the available experimental data and explain the observed spectral features.⁴

This work was supported by RFBR (project № 14-43-00052).

⁴ Rukin P.S., Freidzon A.Ya., Scherbinin A.V., Sazhnikov V.A., Bagaturyants A.A., Alfimov M.V. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2015 accepted.

The structure of *N'*-(adamantan-2-ylidene)benzohydrazide, a potential antibacterial agent, in solution: DFT, CASSCF/XMCQDPT2 and UV/Vis studies

M.B. Shundalau^{1*}, *A.V. Hlinisty*¹,
*S.V. Gaponenko*², *E.V. Shabunya-Klyachkovskaya*², *A. Matsukovich*²

¹Belarusian State University, Physics Department, Minsk, Belarus

²B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

*e-mail: shundalov@bsu.by

The incorporation of an adamantyl moiety into several molecules results in compounds with relatively high lipophilicity, which in turn can modify the biological availability of these molecules. In almost all cases, an adamantyl-bearing compound will be more lipophilic than the des-adamantyl analogue. Several adamantane derivatives were associated antimicrobial and anti-inflammatory activities. The title compound (C₁₇H₂₀N₂O) was recently synthesized¹ as among a series of *N'*-(adamantan-2-ylidene)aroylhydrazides which displayed potent broad-spectrum antibacterial activity.

In this study, the title molecule's structure (Fig. 1, a) has been obtained by DFT and CASSCF/MRPT level of theory calculations. The results of these simulations were used for interpretation of the UV/Vis spectrum of the title molecule's solution in ethanol (Fig. 1, b). At the B3LYP/cc-pVDZ + PCM (ethanol) level of theory we found four stable conformers of the title molecule: one cis-conformer (for C=O and N–H bonds) and three trans-conformers (one “central” and two “side”). These three conformers correspond to rotation around N–N bond. The calculations at the SA-CASSCF(2,8)/XMCQDPT22 level of theory were performed for the B3LYP/cc-pVDZ + PCM optimized equilibrium configurations.

Taking into account possible deviation of calculated versus experimental values of the transition energies (i), the Boltzmann's weight of the each conformer (ii) and long-wave shifts due to polar solvent (ethanol) effect (iii) one can suggest that there are two bands with one (long-wave, 280 nm) containing contributions from the “side” conformers S₁ ← S₀ transitions and another one (short-wave, 248 nm) containing possible contributions from the “side” conformers S₂ ← S₀ transitions and the “central” conformers S₁ ← S₀ transitions.

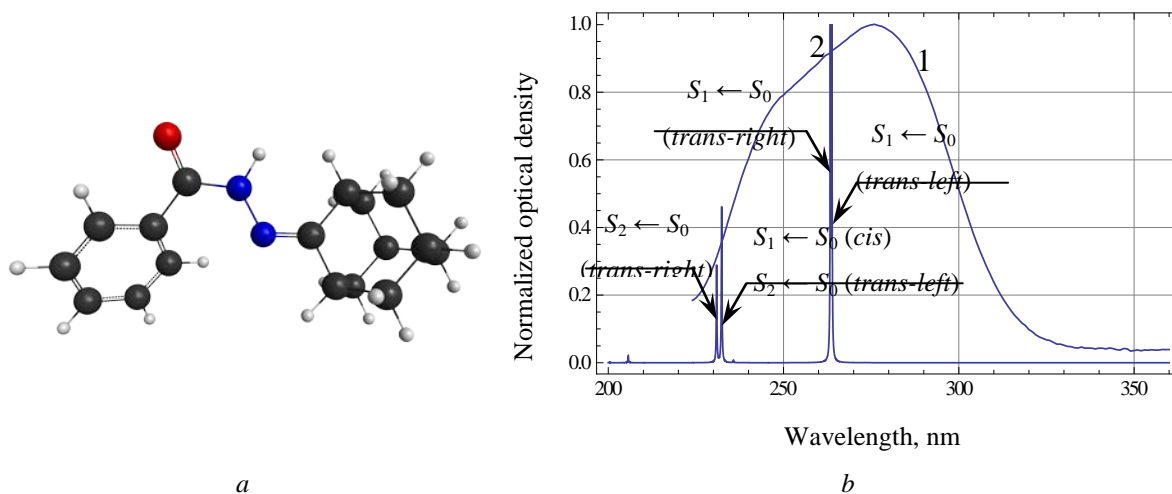


Fig. 1. Cis-conformer (a), experimental absorption spectrum of the title molecule in ethanol (1) and calculated at the CASSCF/XMCQDPT2 level of theory absorption bands (2) (b)

¹ M.S. Almutairi, A.A. El-Emam, N.R. El-Brollosy, M. Said-Abdelbaky, S. Garcia-Granda. *Acta Cryst.* 2012, **E68**, o2247.

² A.A. Granovsky. *J. Chem. Phys.* 2011, **134**, 214113.

Ab initio multi-reference perturbation theory calculations of the low-lying singlet and triplet states of the KRb molecule

*M.B. Shundalau**, *G.A. Pitsevich*, *A.A. Minko*

Belarusian State University, Physics Department, Minsk, Belarus

*e-mail: shundalov@bsu.by

One of the possibilities of obtaining of molecular quantum matter with controlled properties is the transferring of the polar diatomic molecules to the ground rovibronic state by initial optical excitation into the overlying rovibronic states with specific forms of electronic terms. In this case for the high efficiency of excitation and subsequent relaxation of the molecular system it is required knowledge of the exact forms of the potential energy curves (PECs) of the combining electronic states. The construction of exact "experimental" terms¹ is performed on the basis of the analysis and interpretation of high-resolution rovibronic spectra, and may be based on *ab initio* potential curves.

The diatomic polar molecule KRb is a typical example of the above-mentioned compounds. *Ab initio* calculations of the KRb's electronic terms are traditionally^{2,3} performed in multi-configuration CASSCF/MRCI approximation. A common feature of these calculations is both sufficiently successful reproduction of the experimental value¹ of the ground electronic state $X^1\Sigma^+$ equilibrium internuclear distance R_e (4.06770 Å), and significantly lower value of the ground state dissociation energy¹ D_e (4217.815 cm⁻¹).

In this study, the SA-CASSCF(2,14)/XMCQDPT2⁴ calculations of the low-lying singlet ($X^1\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$, $3^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$ and $2^1\Pi$) and triplet ($1^3\Sigma^+$, $2^3\Sigma^+$, $3^3\Sigma^+$, $1^3\Pi$ and $2^3\Pi$) states of the KRb molecule performed. The Stuttgart RSC ECPs have been used in calculations. Further the vibrational energies have been calculated. The results of our calculations of the spectroscopic parameters of the KRb's ground state $X^1\Sigma^+$ very well agree with experimental data ($R_e = 4.07481$ Å, $D_e = 4211$ cm⁻¹, see Fig. 1, *a*). The differences of the experimental and calculated vibrational frequencies for the ³⁹K⁸⁵Rb ground state are less than 1 cm⁻¹ (Fig. 1, *b*). This is the best agreement among all previously performed for KRb molecule *ab initio* calculations.

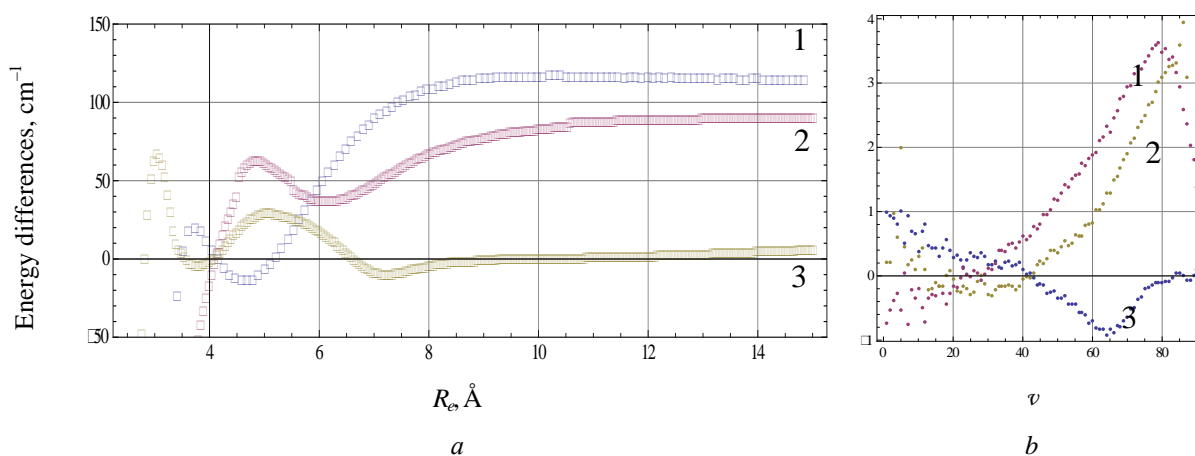


Fig. 1. Differences of the experimental and calculated ground term PECs (*a*) and differences of the experimental and calculated vibrational frequencies for the ³⁹K⁸⁵Rb ground state: (1)², (2)³ and this study (3) (*b*)

This work was supported by SCST of the Republic of Belarus (project № F14LAT-060).

¹ A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel, E. Tiemann. *Phys. Rev. A*. 2007, **76**, 022511.

² S. Rousseau, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon. *J. Mol. Spectrosc.* 2000, **203**, 235.

³ K. Chen, C.-L. Yang, M.-S. Wang, X.-G. Ma, W.-W. Liu. *Spectrochim. Acta A*. 2012, **99**, 57.

⁴ A.A. Granovsky. *J. Chem. Phys.* 2011, **134**, 214113.

Atomic HF and DFT calculations of exchange interaction in dilute magnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$

V.G.Yarzhemsky, A.D.Izotov, S.V.Murashov

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of FANO-RAS

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

Despite the fact that dilute magnetic semiconductors have been known for a long time, there is no general consensus on the electronic structure and the nature of ferromagnetism in these compoundsⁱ. Recent studies have revealed that the electrons as of an impurity and of the host compound found at the Fermi levelⁱⁱⁱ. There are models of p-d- exchange and double exchange for description of ferromagnetism in these compoundsⁱⁱⁱ.

In present work a direct atomistic approach to ferromagnetism in these compounds is developed and calculations are performed. The electrons in conduction band are plane-wave shape between atoms, and are excited atomic shape at the atomic centers. In the ionic model the excited electrons on Mn centers are of 4s-type and their energy depends on the spin orientation with respect to $\text{Mn}3d^5(^6S)$ ground term. In parallel spin coupling this energy, estimated making use of atomic Hartree-Fock wave functions and angular momentum coupling technique, is 0,48 eV lower than the energy of average term. The calculations of the density of states in GaAs and $\text{Ga}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{As}$ crystal were also performed. The main peak of DOS of d- states is 3 eV lower with a small peak at the Fermi level, what is in excellent agreement with the experimentⁱⁱⁱ.

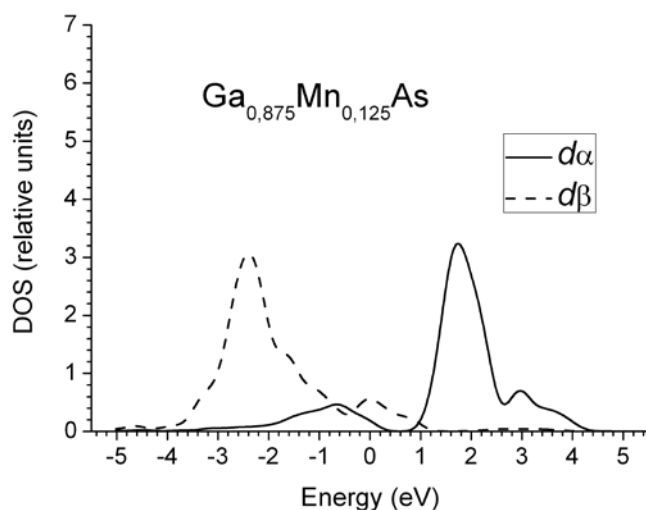


Fig. 1. Spin-polarized DOS of d-electrons in $\text{Ga}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{As}$

The DOS of s-states of $\text{Ga}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{As}$ show a small peak at the Fermi level, which is absent in pure GaAs, which corresponds to Mn4s- states. To estimate the spin polarization energy in our model we calculated $\text{Ga}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{As}$ with the Mn s- energy shift (Hubbard energy), which is equal to atomic spin-polarization energy. The resulting total energy is 0.009 eV lower, than the average energy. The obtained energy is in agreement with the results of other authors 0,007 eV. Thus the theoretical DOS and spin polarization energy are in agreement with experiment and other theoretical results.

This work was supported by RFBR (project № 15-03-05370).

ⁱ Ohno H. *Science*. 1998, **281**, 951-956.

ⁱⁱ Dietl T. *Nature Materials*, 2010, 9, 965-974.

ⁱⁱⁱ Nemeč P. , et.al. *Nature communications*, 2013, **4**, 1422.

Структура и агрегация супрамолекулярных комплексов β -циклодекстрин-пирен-аналит: спектры электронного поглощения и флуоресценции, компьютерное моделирование.

В. Г. Авакян^а, В. Б. Назаров^б, А. В. Одинок^а, М. В. Алфимов^а, А. В. Кошкин^а

^аФГБУН Центр фотохимии РАН, ^бФГБУН Институт проблем химической физики РАН

Исследована возможность использования пирена (Py) в качестве флуоресцентного зонда (ФЗ) в трёхкомпонентных комплексах «циклодекстрин – пирен – аналит» для аналитов (А) различной полярности в водных растворах. Спектр флуоресценции (СФ) пирена имеет хорошо разрешенную вибронную структуру. Характеристикой пирена как ФЗ является отношение $I_{1/3}I$, где I_1 интенсивность линии 0-0 перехода, а I_3 интенсивность третьей вибронной линии с $\Delta\nu \sim 800 \text{ см}^{-1}$, относящейся к колебательному переходу типа A_g , в процессе которого растяжение скелета Py вдоль длинной оси сопровождается сжатием скелета вдоль короткой оси. Результатом является вибронная связь между этими переходами, которая проявляется в том, что запрещенный по симметрии 0-0 переход в СФ Py никогда не тушится, а величина $I_{1/3}I$ чувствительна к диэлектрической проницаемости аналита, показанной для комплексов типа $A_2\text{-Py}@2\beta\text{CD}$ в [1,2]. Изучение спектров электронного поглощения (СП) водных растворов пирена показало, что добавление β ЦД приводит к появлению новой полосы, сдвинутой на 400 см^{-1} в красную область спектра и относящейся к агрегатам, в которых роль активной фотохимической частицы играет комплекс $\text{Py}@2\beta\text{CD}$. Совместный анализ СП и СФ показывает, что рост температуры вызывает распад агрегата, а вместе с ним, по-видимому, и самого $\text{Py}@2\beta\text{CD}$, поскольку при 50°C его СФ имеет сходство со спектром Py в воде. Однако этот процесс обратим. Другим важным результатом является установленный нами факт, что СФ трехкомпонентных комплексов $A_2\text{-Py}@2\beta\text{CD}$ имеют одинаковый контур и различаются для аналитов разной полярности только отношением $I_{1/3}I$, которое чувствительно к добавлению А в микромолярных количествах.

Методом молекулярной динамики (МД) рассчитана структура комплекса $\text{Py}@2\beta\text{CD}$ в присутствии ~ 1000 молекул воды и изучена способность к инкапсуляции в его полость молекул А из водной среды. Показано, что Py в димере βCD может ориентироваться как перпендикулярно оси C_7 димера (1), так и под некоторым углом к ней (2), причем ориентация 2 более предпочтительна. Пустое пространство в $\text{Py}@2\beta\text{CD}$ занимают в среднем от 8 до 10 молекул воды, которые вытесняются добавленным А. При этом Py приобретает ориентацию 1. Расчет комплексов $A_2\text{-Py}@2\beta\text{CD}$ полуэмпирическим квантово-химическим методом PM7 демонстрирует, в согласии с данными МД, большую термодинамическую выгоду ориентации 2 для свободного комплекса и трансформацию её в 1 для комплексов $A_2\text{-Py}@2\beta\text{CD}$. Причина красного сдвига электронного поглощения агрегата исследована путем сравнительного расчета методом ZINDO/S энергий электронных переходов пирена в газовой фазе и пирена, имплементированного в кластер из 14 молекул этиленгликоля, моделирующий пояс комплементарных Н-связей димера βCD , образованных между вторичными ОН-группами широкого портала βCD . Показано, что причиной сдвига является напряжение, возникающее в поясе Н-связей димера в результате имплементации жесткой молекулы пирена, которая в комплексе $A_2\text{-Py}@2\beta\text{CD}$ дополнительно сжата гидрофобными молекулами А.

Работа выполнена по гранту РФФИ 13-03-00808.

Литература.

1. В. Г. Авакян, В. Б. Назаров, А. В. Кошкин, М. В. Алфимов, *ХВЭ*, 2015, 49/3, 204–209.
2. V. G. Avakyan, V. B. Nazarov, A. V. Koshkin, M. V. Alfimov, XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, 13-18 July, 2014. Bordeaux. France, Poster 253.

Ab initio исследование влияния кислорода на электронные и магнитные свойства нанопроводов 3d металлов на поверхности Rh(553)

Камынина И.А., Бажанов Д.И., Коробова Ю.Г.

Московский государственный университет им. Ломоносова,

Физический факультет

kamyninaia@gmail.com

В последние десятилетия изучение магнитных свойств наноразмерных объектов открыло перед исследователями новые фундаментальные физические явления [1]. Прогресс в понимании квантовых свойств материалов в наномасштабах дал толчок для развития технологий создания новых материалов с управляемыми электронными и магнитными свойствами. С точки зрения применения в различных электронных устройствах наиболее перспективными выглядят структурно анизотропные объекты, такие как одномерные нанопровода. На свойства данных атомарных структур могут оказывать влияние множество различных факторов, в частности, присутствие примесей [2, 3]. В этой связи методом ab initio было проведено исследование электронных и магнитных свойств моноатомных проводов 3d металлов (Mn, Fe, Co, Ni) и их металл-оксидов на ступенчатой поверхности Rh(553) (Рисунок 1) с целью выявления влияния кислорода на свойства рассматриваемых нанопроводов. Интерес к данным атомарным объектам мотивирован недавней экспериментальной работой, впервые показавшей возможность образования одномерных гибридных металл-оксидных структур в процессе окисления биметаллических нанопроводов Ni-Rh на ступенях поверхности Rh(553) [4]. Так в результате окисления формируются одномерные Ni-O провода с различным содержанием кислорода в структуре никелевого провода.

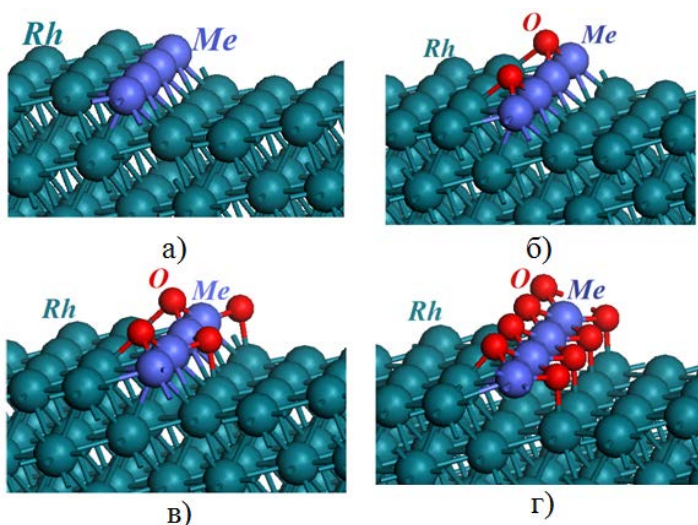


Рисунок 1. а) Нанопровод 3d металла (Mn, Fe, Co, Ni) на Rh(553); б), в), г) Металл-оксидные нанопровода 3d металлов (Mn-O, Fe-O, Co-O, Ni-O) на Rh(553) с концентрацией кислорода 0.1 ML, 0.2 ML и 0.4 ML соответственно.

Проведенные спин-поляризованные расчеты показали, что рассматриваемые моноатомные провода 3d металлов находятся в магнитном состоянии со значениями локального магнитного момента $3.67\mu_B$, $3.03\mu_B$, $1.96\mu_B$ and $0.58\mu_B$ соответственно приходящиеся на атомы Mn, Fe, Co и Ni в проводе. При исследовании магнитного сцепления атомов внутри провода были рассмотрены три различные конфигурации: антиферромагнитная с чередованием направлений спинов атомов ($\uparrow\downarrow\uparrow$), антиферромагнитная с дублетным сцеплением спинов ($\uparrow\downarrow\downarrow$) и ферромагнитная ($\uparrow\uparrow\uparrow$).

Важно отметить, что согласно нашим результатам атомы Mn и Fe в проводе демонстрируют устойчивое антиферромагнитное дублетное сцепление. При рассмотрении одномерных проводов Co и Ni было получено, что данные нанопровода находятся в устойчивом ферромагнитном состоянии.

Для исследования влияния кислорода на магнитные и электронные свойства моноатомных проводов 3d металлов были рассмотрены одномерные металл-оксидные нанопровода 3d металлов (Mn-O, Fe-O, Co-O, Ni-O) с концентрацией кислорода 0.1 ML, 0.2 ML и 0.4 ML (см. Рисунок 1 б, в, г). Результаты показывают, что кислород оказывает сильное влияние на магнитные и электронные свойства одноатомных проводов 3d металлов. Согласно проведенным спин-поляризованным расчетам, нанопровода Ni-O находятся в устойчивом парамагнитном состоянии, в то время как одномерные провода Mn-O и Fe-O остаются в антиферромагнитном состоянии. Моноатомные провода Co-O при концентрациях кислорода 0.1 ML и 0.4 ML сохраняют ферромагнитное упорядочение спинов атомов Co, однако при концентрации 0.2 ML более энергетически выгодной оказывается конфигурация с антиферромагнитным дублетным сцеплением спинов атомов. В случае нанопроводов Fe и Co наблюдается снижение значения локального магнитного момента атома металла в проводе при увеличении концентрации кислорода в системе. Наиболее существенно данный эффект проявляется для нанопроводов кобальта. Для случая одномерных проводов

Mn при концентрации кислорода 0.2 ML наблюдается падение значения магнитного момента. Таким образом, в результате работы получено, что присутствие кислорода оказывает существенное влияние на магнитные свойства проводов переходных металлов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-02-01322-а.

Литература.

- [1] F.J. Himpsel, J.E. Ortega, G.J. Mankey, and R.F. Willis, *Adv. Phys.* **47**, 511 (1998).
- [2] Filip R. Vukajlović and Zoran S. Popović, *Phys. Rev. B* **81**, 085425 (2010)
- [3] S. Altieri, F. Allegretti, W. Steurer, S. Surnev, M. Finazzi, V. Sessi, N. B. Brookes, S. Valeri, and F. P. Netzer, *Phys. Rev. B* **87**, 241407(R) (2013)
- [4] J. Schoiswohl et al., *Phys.Rev. Lett.* 97, 126102 (2006).

Effect of impurity concentration on magnetic anisotropy of deposited nanowires

Julia Korobova and Dmitry Bazhanov

Faculty of Physics, Moscow State University, 119991, Russia, Moscow, Leninskie Gory, 1, building 2

email: KorobovaJG@yandex.ru

The modern progress in nanotechnology made clear that adsorbates can be very useful in creation of new nanostructured material for various applications. There exists number of studies of different adsorbate structures, for example of self-organized growth of the adsorbates at metal surfaces include highly ordered arrays of monoatomic Cu wires on the

Pd(110) surface [1], fabrication of Ag nanoislands on the Pt(111) [2] through nucleation of deposited metal atoms on carefully prepared substrates. In addition to self-assembly growth at the substrate, the adsorbates can also restructure the substrate surface [3-7]. Presence of impurity atoms can affect very significant the quantum properties of neighboring atoms and, thus, change the properties of the whole material.

For instance, in the resent study of the effect of adsorbed H atoms on magnetism in monoatomic Fe wires at Ir(100) surface is was shown that the type of exchange interaction between Fe atoms can be changed by changing of H coverage: the pristine monoatomic Fe wires deposited on nanostructured Ir(100) surface partially covered by H atoms are antiferromagnetic but at fully hydrogenated Ir surface the Fe wires themselves are decorated with hydrogen, which gives rise to the ferromagnetic coupling between adjacent Fe atoms [8]. Base on this result one can suppose that changing of H coverage can also effect on magnetic anisotropy (MA) in the Fe wire.

In this work we present the first principal study of effect of changing of H coverage on MA in the Fe wire in framework of density functional theory [9] as it is implemented in VASP code [10]. The studied Fe wire deposited on Ir(100) surface with different H coverage are presented in Fig.1.

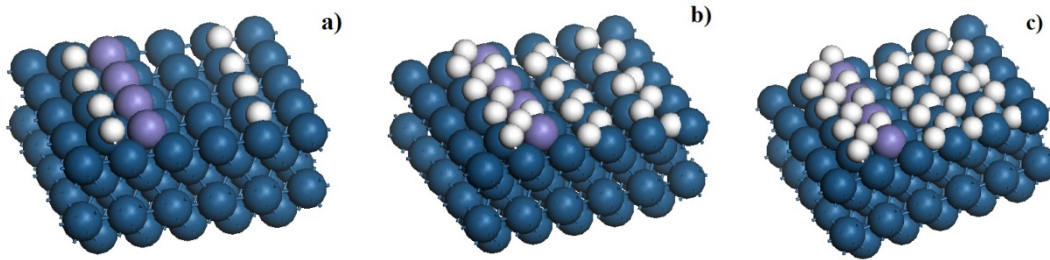


Figure 1: Fe wire on Ir(100) surface with different H coverage a) 0.4ML, b) 1.3ML, c) 1.6ML. blue – Ir, magenta – Fe, white – H.

As a first step we have repeated the results obtained in [8]. Our results also show that in the case of pure Ir(100) surface and 0.4ML of hydrogen coverage the antiferromagnetic (AFM) coupling in Fe wire is more energetically preferable then ferromagnetic (FM) one. The increasing of H coverage decreases the energy difference between AFM and FM coupling until they become almost degenerate at 1.3ML H coverage. After further H coverage increasing the FM coupling becomes more energetically preferable then AFM one.

Next step we have obtained the MA energy value for different H coverages. Results of our study are summarized in Table 1.

H concentration, ML	$E^{\text{AFM}} - E^{\text{FM}}$, meV	$\mu^{\text{Fe(FM)}}$, μ_B	$\mu^{\text{Fe(AF M)}}$, μ_B	MAE(FM), meV	MAE(AF M), meV
0	-130	2.89	2.90	2.778	2.543
0.4	-165	2.91	2.91	2.685	2.607
1.3	-14	2.81	2.79	3.126	3.548
1.6	156	2.66	2.63	1.151	4.329

Table

1.

Magnetic properties of Fe wire deposited on Ir(100) surface with different H coverage. μ – magnetic moment value

As one can see from the table the changing of H coverage significantly effects on the MA energy value. Also it was found that magnetization easy and hard axis direction depends on H coverage also.

As a summary we can conclude that adsorbates make a strong effect on magnetic properties on deposited nanowire and changing adsorbate coverage can be used for tailoring the MA in Fe nanowire.

Supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant № 13-02-01322-a).

References:

- 1.H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J.-P. Bucher, and K. Kern, Nature (London) **366**, 141 (1993)
- 2.H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, and K. Kern, Nature (London) **394**, 451 (1998)
- 3.F. Besenbacher and J. K. Nørskov, Prog. Surf. Sci. **44**, 5 (1993).
4. E. Lundgren, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, G. Kresse, M.Schmid, and P. Varga, J. Phys.: Condens. Matter **18**, R481 (2006),
- 5.C. Africh, F. Esch, W. X. Li, M. Corso, B. Hammer, R. Rosei, and G. Comelli, Phys. Rev. Lett. **93**, 126104 (2004),
- 6.F. Tao, S. Dag, L.-W. Wang, Z. Liu, D. R. Butcher, M. Salmeron, and G. A. Samorjai, Nano Lett. **9**, 2167 (2009),
- 7.L. Hammer, W. Meier, A. Klein, P. Landfried, A. Schmidt, and K. Heinz, Phys. Rev. Lett. **91**, 156101 (2003)
- 8.Filip R. Vukajlović and Zoran S. Popović, PHYSICAL REVIEW B **81**, 085425 (2010)
- 9.W. Kohn. Rev. Mod. Phys. **71**, 1253(1999).
- 10.G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

ЦФ РАН

Часть 2: ASFМ2015-2

Тезисы докладов осенней сессии

[6–7 октября 2015 г.]

Molecular rotations and adsorbate-substrate coupling at functionalized silicon surfaces

Alexander V. Benderskii

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

Abstract

Crystalline silicon surfaces chemically functionalized by covalently binding organic molecules are finding multiple applications in electronics, catalysis, and solar energy conversion. We present spectroscopic studies of single-crystalline Silicon (111) surfaces functionalized by methyl and propynyl moieties using the surface-selective nonlinear optical spectroscopy. Vibrational sum frequency generation spectra recorded using different polarization combinations of the infrared, visible, and sum-frequency fields reveal the orientation, rotational dynamics, and anisotropy of the surface molecules. Both methyl and propynyl groups are covalently bound to each of the surface Si atoms and perpendicular to the surface plane.

In the case of the methyl groups (Si-CH₃), both symmetric and asymmetric C-H stretch vibrational modes show a pronounced azimuthal anisotropy of the 3-fold symmetry in registry with the Si(111) substrate, indicating that the propeller-like rotation of the methyl groups is hindered at room temperature. The difference in the SFG line widths for the CH₃ asymmetric stretch that was observed for different polarization combinations (SPS and PPP for SFG, visible, and IR) indicates that the rotation proceeds on a 1–2 ps time scale, as compared to the ~100 fs rotational dephasing of a free methyl rotor at room temperature. The unexpected 3-fold asymmetry of the symmetric CH₃ stretch indicates strong coupling of this vibrational mode to the electronic bath of silicon due to close proximity of the moiety to the surface.

In the case of the propynyl groups (Si-C≡C-CH₃), the symmetric CH₃ stretch does not display the 3-fold azimuthal asymmetry, indicating that the coupling to the Si electronic bath is greatly reduced due to larger separation of the CH₃ group from the surface. However, the asymmetric CH₃ stretch shows the same asymmetry as in the case of the methyl groups, therefore the propeller-like rotation is hindered likely due to steric interactions between neighboring moieties. Thermal treatment of the surface at 160–200 °C causes desorption of a fraction of the molecules and the resulting vacancy defects introduce a tilt of the neighboring molecules from surface normal, observed spectroscopically.

Структурный фазовый переход (СФП) в квазиодномерном Н-связанном сегнетоэлектрическом (СЭ) кристалле PbHPO_4 (LHP) и его дейтероаналог

С.П.Долин, Т.Ю.Михайлова, Н.Н.Бреславская

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

e-mail: dolin@igic.ras.ru

В рамках псевдоспиновой изинговской модели с учетом эффектов туннелирования и дальнего действия рассмотрены термодинамические особенности СФП в указанных в названии Н-связанных СЭ материалах [1].

Для определения всех необходимых для анализа СФП параметров псевдоспинового гамильтониана (ПСГ) – слейтеровских параметров и интегралов туннелирования - применена методика, основанная на независимом квантово-химическом способе их нахождения [2,3].

Предложена упрощенная схема выбора модельного кластера, позволяющая в расчетах потенциальных профилей двухъямного потенциала ПСГ параметров применить методы более высокого уровня (CCSD/6-311+G**). Результаты расчетов обсуждены в рамках двух статистических моделей – в приближении молекулярного поля и в методе кластеров Бете.

Получены оценки критической температуры перехода для обеих систем и показано, что только в рамках кластерного подхода возможно полуколичественное воспроизведение опытных данных.

Представлено объяснение наблюдаемому изотопному эффекту, связанному с необычно высоким повышением критической температуры перехода (≈ 150 К), и показана определяющая роль эффектов туннелирования в LHP, а также необходимость точного учета в расчетах различий в геометрических параметрах Н-связей в кристаллах, включая их взаимную ориентацию.

Литература

1. Negran T.J., Glass A.M. Brickenkamp C.S. et. al. *Ferroelectrics* 1974, 6, 179.
2. Levin A.A., Dolin S.P. *J.Mol. Struct.* 2000, 552, 39.
3. Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Levin A.A. et. al. *Int.J.Quant.Chem.* 2007, 107, 2409.

Spin–Orbit Gaps and Conductance in Carbon Chains

P.N. D'yachkov and V.A. Zaluev

Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Leninskii pr. 31, 119991 Moscow, Russia

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

The effect of spin–orbit interaction on the band structures of the monatomic carbon chains, called the carbynes, is calculated in terms of a linear augmented cylindrical wave method [1]. Because of the cylindrical symmetry of carbynes, the twofold orbitally degenerate π bands correspond to the semiclassical clockwise and anticlockwise rotational motion of electrons around the symmetry axis. In the absence of spin–orbit interaction with the two possible directions of spin, the π bands would be the fourfold degenerate ones. The spin and orbital motion of electrons are coupled, thereby splitting the fourfold degeneracy. Each π sub-band still has the twofold degeneracy, the spin polarization direction between degenerate two bands being opposite to each other. In a cumulenic carbyne with the double bonds, the splitting of π band at the Fermi energy region is equal to 2.4 meV, but the metallic character of band structure is not broken by spin–orbit interaction. In the semiconducting polyynic carbyne with alternating single and triple bonds, the spin–orbit gaps are different for the highest valence band (3.1 meV) and the lowest conduction band (2.1 meV). The spin–orbit gaps in carbyne are about 2 or 3 times smaller than the spin–orbit splitting (6 meV) in the carbon atom. In carbyne, the spin–orbit interaction is larger than that in carbon nanotubes because of the larger curvature of electron orbits encircling the carbyne chains; the larger spin–orbit coupling can be attractive for new experiments and applications. The ballistic electrical conductance of cumulenic and polyynic carbon chains C40, C20, and C10 is calculated using the π -electron tight-binding method [2]. The transmission function and dependences of the current on the length of the carbon chain, the type of carbon bonds, material properties of the electrodes, bias voltage, and temperature are obtained. For the calculations of transmission function, we use the Schrödinger equation that meets the specified value of the energy E , the wave functions being the superposition of incident and reflected waves in the region of cathode, and describe the transmitted wave in the anode. For small bias voltages, the problem of calculating the transmission function in the cumulenic and polyynic chains is solved analytically by applying the difference schemes approach which permits us to pass from the tight-binding algebraic equations to the differential equations and to take advantage of their solutions. In the case of large voltages, we apply an iterative technique. The transmission functions $\tau(E,V)$ of the cumulenic and polyynic chains of similar composition differ dramatically. The energy regions of very high and low transparency of carbynes for electrons are obtained, and an oscillatory character of the energy dependence of transmission functions is pointed out. Each electronic level of the molecule corresponds to a peak in the energy dependence of transmission function with $\tau \approx 1$. The peaks are responsible for the resonant electron transfer between the electrodes. The voltage-dependent variations of the τ are initially quite weak, but at the higher voltages their effect is a drastic reduction of the carbyne transparency. One important feature of the current–voltage I – V characteristics is that the current initially increases with growth of the bias voltage, reaches a peak, and then drops to give rise to the negative conductance. On the typical I – V curves of the polyynic chains, there are both the peak and local minimum (valley) at higher voltages.

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

1. P.N. D'yachkov, V.A. Zaluev, *J. Phys. Chem. C*. 2014, 118, 2799–2803.

2. P.N. D'yachkov, V.A. Zaluev, E.Yu. Kocherga, N.R. Sadykov. *J. Phys. Chem. C*. 2013, 117 16306–16315

Electronic Structure and Energy Transfer in Rare-Earth–Ciprofloxacin Luminescent Labels

T.B. Emelina^{1*}, A.Ya. Freidzon^{2,3}

1 Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences

2 Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences

3 National Research Nuclear University MEPhI

*e-mail: maks-im2@mail.ru

Lanthanide(III) coordination compounds are widely used as bioprobes in medicine and biology. – In particular, chelate complexes of lanthanides with synthetic antibacterial drugs, such as fluoroquinolones, can be used for monitoring these drugs in the environment and body tissues for therapeutic and diagnostic applications in medicine. Therefore, understanding the energy transfer pathways upon photoexcitation of the complexes is important for finding best ligand–lanthanide pairs for efficient luminescence.

The structure and ligand-localized excited states of [Eu(cfqH)(cfq)(H₂O)₄]Cl₂ (cfqH is ciprofloxacin) are studied by XMCQDPT2/CASSCF with full geometry optimization. The complex includes one anionic and one zwitterionic ligands. Two low-lying triplet states, both localized on the anionic ligand, have sufficient energy to transfer to 5D₃ sublevel of Eu³⁺. However, one triplet state has very small S₀-T₁ gap, which favors fast nonradiative relaxation. Two other triplet states are localized on the zwitterionic ligand. One low-lying excited singlet state (S₁) is localized on the anionic ligand, the other excited singlet is localized on the zwitterionic one.

Spin-orbit coupling constants were calculated for each relaxed state geometry (ground state, two low-lying triplets and one low-lying excited singlet) by Spin-Orbit CI with Pauli-Breit Hamiltonian. Large spin-orbit coupling constants between S₁ and both triplets together with small energy gaps indicate fast intersystem crossing from the excited singlet state to the triplet manifold. This ISC process is followed by the energy transfer from the ligand-localized triplet states to 5D₃ sublevel of Eu³⁺. On the other hand, relatively large spin-orbit coupling constants between S₀ and one of the triplet states together with the small T-S₀ energy gap shows that this state can decay without transferring its energy to Eu³⁺.

This work was supported by Russian Science Foundation (project № 14-43-00052).

Квантово-химическое моделирование влияния механоактивации на энерго-силовые характеристики разрыва С-С связей во фтор-полимерах

И.С. Флягина^{1*}, С.П. Долин^{1,2}, А.И. Малкин¹, В.И. Савенко¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

*e-mail: irina.fliagina@gmail.com

Влияние механической активации на энергетические и силовые характеристики фторированных полимеров при их разрыве было исследовано на атомном уровне методами расчетной химии с помощью программы Gaussian 09. В качестве элементарного звена фтор-полимера были использованы молекулы C₆F₁₄ и C₂₀F₄₂ (Рис. 1), а механоактивация моделировалась путем однородного растяжения обеих молекул и закрепления их концевых атомов углерода на различных заданных расстояниях R. В результате деформации растяжения в молекулах появляются внутренние напряжения, характеризующие степень механоактивации ее структуры как целого. Было исследовано влияние этих деформаций/напряжений в молекулах на энерго-силовые характеристики процесса разрыва центральной связи г.

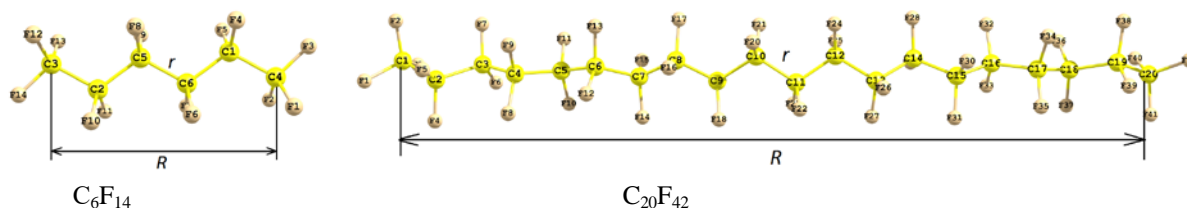


Рис. 1. Оптимизированные структуры молекул C₆F₁₄ и C₂₀F₄₂.

Расчетные значения полной энергии обеих молекулярных моделей при разных фиксированных расстояниях концевых атомов R увеличиваются в процессе пошагового разрыва удлинения связи г (см. Рис. 2). Полученные на основе анализа энергетических кривых значения энергии активации разрыва связи г, а, следовательно, молекул как целого монотонно понижаются с ростом их деформации $\epsilon = \Delta R/R_0$. Таким образом, в рамках использованных молекулярных моделей теоретически показано, что механоактивация может существенно понизить прочность элементарного звена фтор-полимера, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.

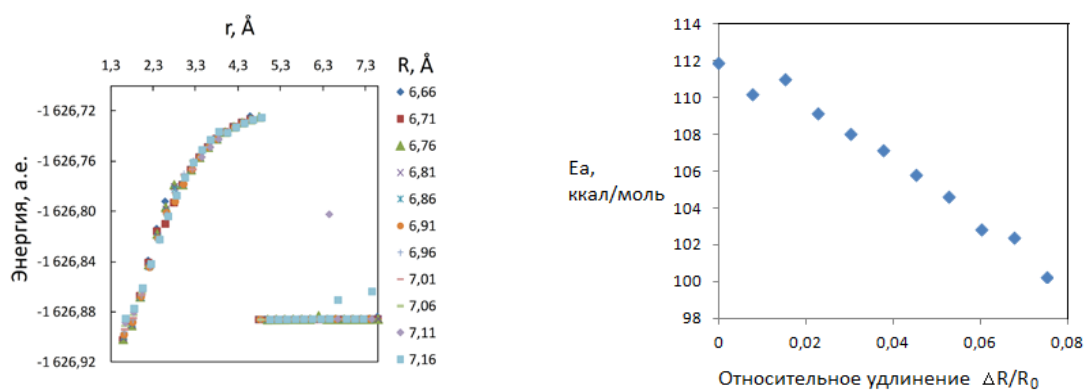


Рис. 2. Энергетические кривые (слева) и энергии активации (справа) разрыва C₆F₁₄.

Авторы благодарят Д.К. Миэлчарека, Лидский университет (D.C. Mielczarek, the University of Leeds) за помощь в проведении расчетов и обсуждение результатов.

New composite nanostructures based on MoS₂, graphene and C₆₀. Theoretical investigation

A.G. Kvashnin^{1*}, P.B. Sorokin¹, L.A. Chernozatonskii¹

¹Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS

*e-mail: agkvashnin@gmail.com

Recently a great interest of the scientists around the world directed to new composite materials or heterostructures with new physical properties which significantly differs from the properties of their constituents. The most widespread composite material is made of C₆₀ fullerenes located inside the single walled carbon nanotube (C₆₀@SWCNT) or C₆₀ located between graphene layers.^{1,2} Fullerenes C₆₀ with carbon nanotubes functionalized by carboxyl groups,³ and SWNT-C₆₀ interface photovoltaic device,⁴ or pure carbon nanotubes dressed in a fullerene fur coats (CNT coated by C₆₀)^{5,6} were studied as well.

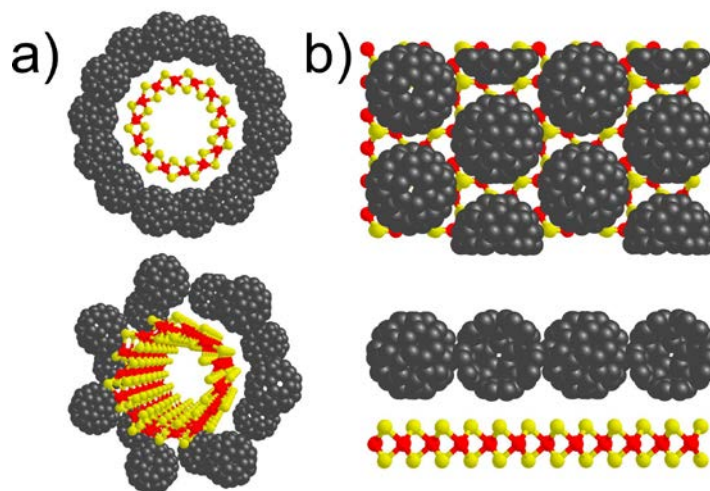


Fig. 1. The atomic structures of considered MoS₂NT/C₆₀ and MoS₂/C₆₀ complex structures

Here we present a comprehensive investigation of various novel composite structures based on the molybdenum disulphide (MoS₂) monolayer, C₆₀ fullerenes and graphene which can be successfully applied in photovoltaic as solar cell units. Theoretical study of the atomic structure, stability and electronic properties of proposed nanostructures was carried out. We show that making a heterostructure made of these different types of nanostructures will lead to appearing the particular properties suitable for application in photovoltaic.

Then the detailed study of heterostructure made of MoS₂ monolayer, close-packed layer of C₆₀ sandwiched between graphene layers (G/MoS₂/C₆₀/G) was carried out. The electronic properties of each constituent part were calculated to show how the interaction between separate layers will affect the band structure of the resulting heterostructure.

The comparison of electronic properties between the graphene/MoS₂ hybrid structure which is the most used material for photovoltaic⁷ and photoresponsive memory devices⁸ and proposed G/MoS₂/C₆₀/G heterostructure was presented.

This work was supported by RSF (project № 14-12-01217).

1. Ishikawa, M.; Kamiya, S.; Yoshimoto, S.; Suzuki, M.; Kuwahara, D.; Sasaki, N.; Miura, K.. J. Nanomat., 2010 (2010) 891517
2. Saito, S.; Oshiyama, Phys. Rev. B, 49 (1994) 17413
3. Li, C.; Chen, Y.; Wang, Y.; Iqbal, Z.; Chhowalla, M.; Mitra, S., J. Mat. Chem., 17 (2007) 2406-2411
4. Jain, R. M.; Howden, R.; Tvrđy, K.; Shimizu, S.; Hilmer, A. J.; McNicholas, T. P.; Gleason, K. K.; Strano, M. S., Adv. Mater., 24 (2012) 4436-4439
5. Chernozatonskii, L. A.; Artyukh, A. A.; Demin, V. A., JETP Letters, 97 (2013) 113-119
6. Demin, V.; Blank, V.; Karaeva, A.; Kulnitskiy, B.; Mordkovich, V.; Perezhogin, I.; Popov, M.; Urvanov, S.; Chernozatonskii, L., Carbon (in press) (2015)
7. Yu, L.; Lee, Y. H.; Ling, X.; Santos, E. J. G.; Shin, Y. C.; Lin, Y.; Dubey, M.; Kaxiras, E.; Kong, J.; Wang, H.; Palacios, T., Nano Lett., 14 (2014), 3055-3063
8. Roy, K.; Padmanabhan, M.; Goswami, S.; Sai, T. P.; Ramalingam, G.; Raghavan, S.; Ghosh, A., Nature Nanotech., 8 (2013), 826-830

Structural characteristics of the organic-inorganic materials (co)poly(titanium oxide-oxoethylmethacrylate)

A.S. Loginova¹, E.V. Salomatina^{1*}, S.K. Ignatov², L.A. Smirnova¹

N.I. Lobachevsky Nizhiny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

*e-mail: nastya_ls91@mail.ru

Nowadays the new polymer composites containing nanoparticles of metals or their oxides, as well as nanostructured hybrid organic-inorganic composites have been developing. Interest to these objects is very strong because the transition from micro- to nanoparticles leads to subsize physical, chemical, structural, catalytic and biological properties of materials. Among the hybrid organic-inorganic polymeric composites the particular interest is represented by the materials based on poly(titanium oxide). It is known that the gels of poly(titanium oxide) have demonstrated unique optical properties such as reversible conversion $Ti^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+}$ under UV-irradiation. This process is accompanied by darkening of the enlightened samples and further their discoloring after the end of irradiation. However the instability and absence of shape of these gels determine the need for synthesis of solid-state samples which can withstand mechanical handling. In this regard the synthesis of hybrid copolymers contained poly(titanium oxide) component which stabilized by polymeric matrix of organic nature are promising.

The aim of this research is the synthesis of organic-inorganic copolymers based on titanium isopropoxide and hydroxyethylmethacrylate (HEMA) with different ratios of monomers, the study of their structure, optical and catalytic properties. The organic-inorganic copolymers were synthesized by two-stage method: at first – hydrolytic polycondensation $Ti(OPri)_4$ in vinyl organic monomer and at second – radical polymerization of last. The obtained materials demonstrate the stability of form. The structure of hybrid nanocomposites was investigated by three methods: small-angle X-ray scattering, X-ray diffraction analysis, and secondary-ion mass spectroscopy. It is determined that at the stage of hydrolytic polycondensation the poly(titanium oxide) forms clusters with an average size of 4-6 nm and narrow size distribution. The comprehensive approach to the clusters structure investigation has revealed that they have an anatase-type crystal lattice. Clusters are chemically bonded to the HEMA organic fragment containing double bonds, which participate in the subsequent system polymerization. The quantum chemical method was applied for investigated the molecular structure of poly(titanium oxide) nanoparticles grafted to organic polymer, thermodynamic and spectroscopic characteristics of nanocomposites. The structures of poly(titanium oxide) grafted with organic groups $Ti_nOm(OR)_x$, $n = 1-5,8$; $m = 0,2,4,6,8$; $x = 4,6,8$, $R = -O-CH_2CH_2-OC(O)-C(CH_3)=CH_2$ were chosen accordingly to simulate a linear, flat - mesh or bridging groups tetrahedral Ti-O-Ti. Method B3LYP/6-31G(d,p) were carried out for full geometry optimization of the cluster vibrational frequencies and thermodynamic parameters. The calculated frequencies and infrared intensity optimized structures were compared with the experimental IR spectra of nanocomposites. The results show that the presence of bridged structures $Ti <OO> Ti$ leads to a broad intense band at 650 cm^{-1} , which is shifted to $600-550\text{ cm}^{-1}$ for increasing the number of bridges in the molecule. Tetrahedral structure give very intense double bands with maxima at 750 and 850 cm^{-1} . Linear chain Ti-O-Ti give rise to bands of relatively low intensity in the range of 850 cm^{-1} .

All the composites were characterized by the high optical transparency up to 93% in visible light region, tensile strength up to 7 MPa, thermostability up to 240°C and demonstrate the unique optical properties - the reversible darkening of the sample due to the transition $Ti^{4+} + e \leftrightarrow Ti^{3+}$ under UV-irradiation. The photocatalytic properties of the hybrid organic-inorganic copolymers are discussed.

New mechanism of reaction between imido complex $(^t\text{BuN}=\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2$ and PhSiH_3 . Quantum chemical study

*A.I. Okhapkin**, *S.K. Ignatov*, *A.G. Razuvaev*

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

*e-mail: andy-okhapkin@yandex.ru

Silylamido molybdenum complexes demonstrate quite unusual structural and chemical properties and, from this point of view, are interesting objects both for theoretical research and for practical applications, e.g. as catalysts of many chemical reactions: hydrosilylation of carbonyl compounds, alcoholysis and aminolysis silanes. Initial key step in many these processes is the addition of silane to the coordination sphere of molybdenum to form agostic intermediates. But isolation and study of intermediates is also difficult due to their short lifetime. Earlier¹, it was theoretically shown that the addition of one molecule PhSiH_3 to complex $(^t\text{BuN}=\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2$ (1) is a single-step reaction which results in the β -agostic adduct $(^t\text{BuN}=\text{Mo}[\eta^3\text{-N}(^t\text{Bu})\text{-SiHPh-H} \dots](\text{PMe}_3)_2\text{H}$ (3) with pseudo-octahedron structure. However, the estimates of the reaction activation energy performed with the DFT method indicate the presence of a significant kinetic barrier ($E_a = 20.4$ kcal/mol) that contradicts the experimental data. For this reason, in the present work we studied the new pathway of the the hydrosilylation reaction between the imido complex $(^t\text{BuN}=\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2$ and phenylsilane by density functional theory (B3PW91/6-31G(d,p), Hay-Wadt DZ ECP for Mo atom). The existence of transition states have been confirmed by the presence of single imaginary frequency and by the further intrinsic reaction coordinate (IRC) calculation performed by the Gonzalez-Schlegel method. Assessment of solvents effects on the reaction energies was carried out using the continuum polarization model (PCM) for two solvents of different polarity (hexane and toluene). Calculations were performed using the Gaussian03 program. It was found that the reaction can occur by three-step mechanism different from that one described previously. It consists of three steps: oxidative addition of phenylsilane, ligand rearrangement and PMe_3 elimination (see Fig.1).

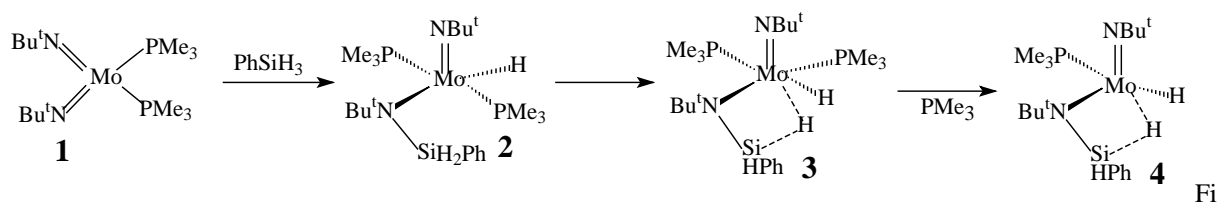


Fig. 1. An alternative mechanism of silane addition to complex $(^t\text{BuN}=\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2$.

Limiting step of this mechanism is a direct silane attack on molybdenum atom with the initial formation of non-agostic intermediate (2) with activation energy of 20.6 kcal/mol and subsequent rearrangement of the ligand environment. Among of studied complexes, the most favorable structure is the one with the imido group in cis-position to hydride atom. The effect of toluene and hexane solvents changes the relative stability of isomers in accordance with the increase of solvent polarity. The IR spectra of two main intermediates (previous and new mechanism) are significantly different which makes it possible in principle to distinguish these isomers experimentally.

This work was supported by the Russian Foundation Basic Research (RFBR) (project 14-03-00585)

¹ A.Y. Khalimon, N. A. McLeod, S.K. Ignatov, A.I. Okhapkin, L. G. Kuzmina, J.A.K. Howard, and G. I. Nikonov. *Dalton Transactions*. 2014, **43**, 8446-8453.

Structure and luminescence properties of some europium(III) complexes according to quantum-chemical calculations

K.A. Romanova*, Yu.G. Galyametdinov

Kazan National Research Technological University, Physical and Colloid Chemistry Department

*e-mail: ksenuya@mail.ru

Lanthanide complexes are widely used as materials for creation optoelectronic devices, flexible displays, luminescent biological probes, hybrid phosphors, and solar cells. Mesogenic lanthanide complexes (Fig. 1) due to their unique anisotropy of magnetic and optical properties can be used for creation luminescent materials with polarized monochromatic emission. Their luminescence and liquid-crystalline properties depend on the nature of the ligands. Quantum-chemical calculations can help one to find the ligands that can noticeably enhance their emission efficiency and foresee compounds with obviously predictable liquid-crystalline properties. In this work, *ab initio*¹ and DFT methods were used to calculate the energies of the ground and excited states, energy transfer rates and theoretical quantum yields of europium(III) complexes with different β -diketonates and Lewis bases. Prediction of liquid-crystalline properties was made on the basis of the value of geometric anisotropy. It was found that it reaches values 1.6÷1.8 in the case of liquid-crystalline complexes with Phen and 2.0÷3.0 with Bpy₁₇₋₁₇. Also correlation between the positions of the excited levels and theoretical values of quantum yield was established. It was found that during the photoexcitation of lanthanide complexes both energy transfer process from organic ligand to ion and singlet-triplet conversion can be considered as rate-limiting steps.

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.²

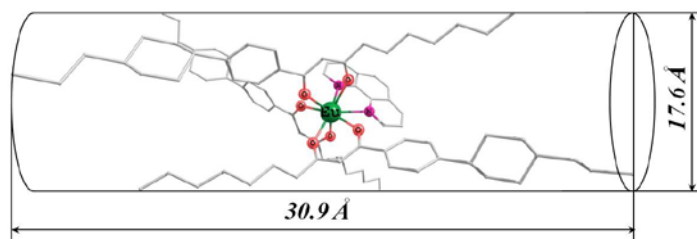


Fig. 1. Optimized structure and geometry parameters of Eu(III) complex

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 14-13-00758).

¹ Romanova K.A., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A., Galyametdinov Yu.G., *J. Phys. Chem. A*. 2014, **118**, 11244–11252.

² Voevodin V.I., Zhumatiy S.A., Sobolev S.I., Antonov A.S., Bryzgalov P.A., Nikitenko D.A., Stefanov K.S., Voevodin Vad.V., *Open Systems J.* 2012, **7**, 36-39.

Field dependence of mobility in organic materials with Gaussian disorder from transport level concept

V. R. Nikitenko, N. A. Sannikova, M. N. Strikhanov

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

*e-mail: natsan@inbox.ru

Concept of effective transport level [1] is extended in order to describe field dependence of mobility of charge carriers in disordered organics. The electric field changes the energy of all the states by addition of electrostatic term, $eFr\cos(\theta)$, where r is hopping distance, F is the electric field strength, and θ is the angle between the hopping direction and the direction of electric force. We assume that transport energy decreases with increasing field, providing that energetically upward jumps still dominate in transport.

Formal (effective) transport level, E_{tr} , is defined in ref. [1] of the reasons that a certain number of states, B , should be inside the certain area of $E-r$ space, which is available for the jump. The boundary of this region is determined by the condition that the hopping rate ν from an initial state of the energy E to any state of the energy E' inside this area exceeds a certain value, $\nu > \nu_* = \nu_0 \exp(-U_*)$, $U_* \equiv (E_{tr} - E)/kT$. An energy-independent value of E_{tr} has been obtained in low-field limit, neglecting thermally non-activated jumps (which is valid for rather deep initial states) [1]. Providing arbitrary field strength, one can generalize equation of the ref. [1] as follows:

$$B_{eff} = 2\pi N_t \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{r_0(E_{tr})} dr r^2 \int_{-\infty}^{E_{max}(E_{tr}, r, \theta)} dE' g(E'), \quad (1)$$

where $r_0 = U_*/2\gamma = (E_{tr} - E)/2\gamma kT$, $E_{max}(r, \theta) = E_{tr} + er(F \cos \theta - F_*)$, γ is inverse localization length, $g(E)$ is the Gaussian energetic distribution of localized states, N_t is the spatial concentration of states.

Fig. 1 compares field dependences of the mobility from Monte Carlo (MC) simulations [2], and results of this analytic approach with percolation factor $B = 2.2 + 0.2(\sigma/kT - 1.5)$ [1].

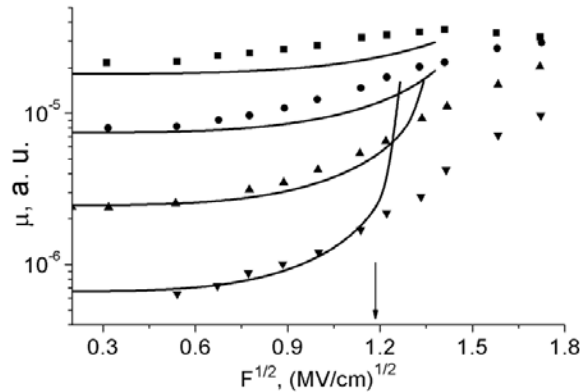


Fig. 1. Field and temperature dependences of the mobility. Solid line is calculated from the model. Filled symbols – MC-simulation of the ref. [Ошибка! Значение не определено.] at $\sigma/kT = 2$ (squares), 2.5 (circles), 3 (up triangles) and 3.5 (down triangles).

One has to note that the value of $f = 0.5$ responds to rather high field strength, $1.4 \cdot 10^6$ V/cm, at $\sigma/kT = 3.5$ and $\gamma a_0 = 5$ (arrow on Fig. 1). Fig. 1 shows that the analytic model and MC-simulations are in good agreement at $f \leq 0.5$.

1. V. R. Nikitenko, M. N. Strikhanov, *J. Appl. Phys.* **115**, 073704 (2014).

2. H. Bässler, *Phys. Status Solidi B* **175**, 15 (1993).

Transport level and mobility of charges in disordered organic semiconductors at moderate concentrations

V.R. Nikitenko, *A.Y. Saunina**

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Department of Condensed Matter

*e-mail: ayus03@mail.ru

Disordered organic semiconductors provide a wide variety of applications in electronic devices, such as organic light-emitting diodes, organic field-effect transistors and organic solar cells. It is known that the charge transport in disordered organic materials is due to a hopping between localized energy states [1].

Microscopic Coulomb fields of neighboring charges could be the reason of mobility dependence on concentration of charge carriers, because it reduces the activation energy of a hop from a deep state. The low-field mobility of charge carriers was calculated, providing that a concentration is rather small and one can consider only nearest

neighbor, $\mu = \int_0^{\infty} \mu(F)\Phi(F)dF$, where $\mu(F)$ - mobility of charge carriers in a Pool-Frenkel form, suggested by Novikov [2], $\Phi(F)$ - the distribution function of the module of Coulomb field, created by the nearest neighboring charge.

It was demonstrated, that the mobility of charge carriers is increasing significantly with increasing concentration. These results are shown to be in qualitative agreement with existing theoretical and experimental data [3] (in a concentration range 10^{-5} - 10^{-3} the conclusion about quantitative agreement could not be made due to lack of experimental results).

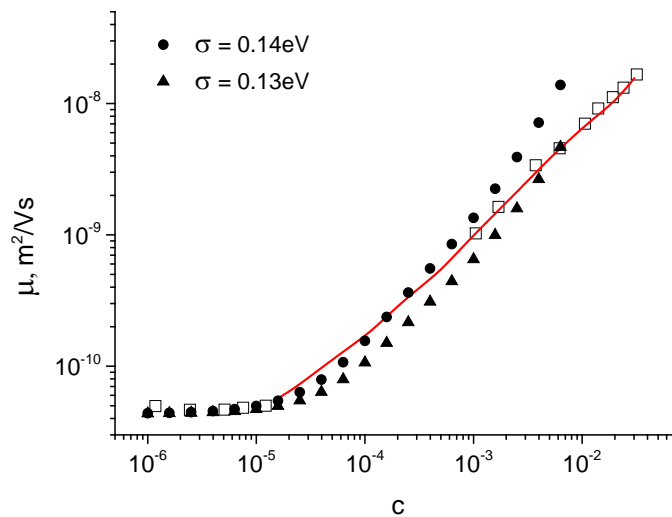


Fig. 1. Concentration dependence of mobility of charge carriers for OC₁C₁₀-PPV at room temperature in comparison with the experimental data.

This work was supported by Ministry of Education and Science of Russian Federation, Agreement No. 14.575.21.0002, ID RFMEFI57514X0002.

[1] Bäessler H. *Phys. Status Solidi B* 1993, **175**, 15

[2] Novikov S.V., Dunlap D.H., Kenkre V.M., Parris P.E. and Vannikov A.V. *Phys. Rev. Lett.* 1998, **81**, 4472

[3] Tanase C., Blom P.W.M., de Leeuw D.M., and Meijer E.J. *Phys. Status Solidi A* 2004, **201**, 1236

Molecular packing in a lyotropic La-containing system according quantum-chemical calculations and NMR data

N.M. Selivanova^{1*}, A.B. Konov², Y.G. Galaymetdinov¹

¹Kazan National Research Technological University

² Kazan E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute KSC RAS

*e-mail: natsel@mail.ru

The design of multifunctional soft matter combining the capabilities of organized nano- and macroscale structures with unique magnetic, electrical and photophysical properties is currently a rapidly developing field of modern science. Lyotropic liquid crystals (LLC) are among promising representatives of such molecular structures. LLC are traditionally regarded as models of various biological objects: chloroplasts, myelin sheaths of neurons, and polypeptides. The concept of orientation-ordered structures and collective molecular motion is applied to studies of living matter of cell membranes and muscle reflexes. Introduction of a metal ion into LLC expands the range of practical applications of lyotropic mesophases and provides it with a set of additional functional catalytic, magnetic and optical properties. Compounds with oxyethylene groups are considered to be the most interesting in terms of ease of synthesis and broadening opportunities for molecular design of thermotropic or lyotropic liquid crystalline materials. They combine high flexibility of chains, resulting in a low melting point, with the possibility of hydrogen bonding with protic solvent molecules contributing to the initiation and stabilization of the LC phase. Lanthanide-containing metallomesogens are of particular importance both from fundamental and applied points of view. The present study continues our research in the synthesis and characterization of lanthanide-containing lyotropic liquid crystals based on oxyethylated surfactants. This work is aimed at finding a correlation between the molecular structure of amphiphilic molecules and supramolecular organization in the mesophases containing a lanthanide ion. The investigation of molecular motions in the lamellar phase of the $C_{12}EO_4/La^{3+}/H_2O$ systems with two different types of packing and 15 wt% and 45 wt% water content was carried out by NMR self-diffusion and transverse T_2 -relaxation. The geometry optimization of lanthanum nitrate crystalhydrate complex $C_{12}EO_4:La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in a molar ratio of 2:1 was carried out by Priroda 6 software and PBE exchange-correlation function. Data analysis of the diffusion coefficient D demonstrates that the increase of solvent content results in the increase of the diffusion coefficient for all the molecular fragments of the surfactant as well as for water. It may be the confirmation for less hindered molecular motions as molecules become not so strongly tied to each other. According to the X-ray diffraction data, the water layer width grows from 5.48 Å to 16.87 Å with the increase of water content from 15 to 45 wt% respectively. The observed increase of the diffusion coefficient D may be associated with deeper penetration of water molecules into the polar units and partially into the hydrocarbon layer¹. Generally speaking, water content increase leads to significant increase of transverse relaxation time of oxyethylated groups, water and methylene groups. This indicates rotational motion intensification of molecular fragments, resulting in the increase of the longitudinal relaxation time.

This work was supported by RFBR (project № 14-03-00109).

1.Selivanova N.M., Konov A.B., Romanova K.A., Gubaidullin A.T., Galaymetdinov Yu.G.. *Soft Matter*. 2015, 11, 7809-7816.

***Ab initio* multi-reference perturbation theory calculations
of the ground and some excited states of the YbRb molecule**

M.B. Shundalau^{*}, *A.A. Minko*

Belarusian State University, Physics Department, Minsk, Belarus

^{*}e-mail: shundalov@bsu.by

Cold and ultracold polar molecules offer prospects for the realization of new forms of quantum matter with possible applications to quantum information and to precision measurements¹. The YbRb molecule is a heteronuclear polar diatomic dimer that due to unpaired electron may be trapped and manipulated using magnetic fields. It is, for example, promising candidate for an experimental search for a permanent electric dipole moment of the electron or for producing lattice-spin models for quantum computing. For this purpose it is desirable to know of the exact forms of the potential energy curves (PECs) of the electronic states, as well as the spectral, energetic and dynamic characteristics of their vibration-rotation subsystems. No experimental data available for the YbRb electronic states system. The *ab initio* calculations of the electronic terms allow to compute all of the necessary characteristics of the rovibronic states.

In this study, the SA-CASSCF(3,18)/XMCQDPT2² calculations of the low-lying doublet and quartet states and the spin-orbit coupling (SOC) with the one-electron Pauli–Breit operator for the YbRb molecule performed (Fig. 1). The Stuttgart RSC ECPs have been used in calculations. At the dissociation limits the energies of the lowest excited YbRb terms relatively to the its ground state are³: 12578.9 and 12816.5 cm⁻¹ with the SOC splitting equals 237.6 cm⁻¹; 17288.5, 17992.0 and 19710.4 cm⁻¹ with the SOC splittings equal 703.5 and 1718.4 cm⁻¹. The corresponding calculated energies of the low-lying terms relatively to the ground state at the distance of 20.0 Å are: 12614.5 (Ω = 1/2) and 12852.6 cm⁻¹ (Ω = 3/2) with the SOC splitting equals 238.1 cm⁻¹; 16929.5 (Ω = 1/2), 17642.7 (Ω = 3/2) and 19059.8 cm⁻¹ (Ω = 5/2) with the SOC splittings equal 713.2 and 1417.1 cm⁻¹. These data indicate that our calculations well agree with experimental energies.

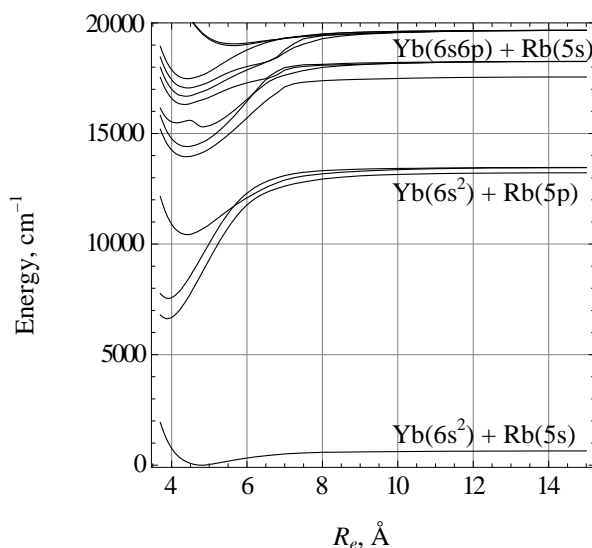


Fig. 1. Calculated at the CASSCF(3,18)/XMCQDPT2 + SOC level of theory low-lying terms of the YbRb molecule in the range from 3.70 to 15.00 Å

This work was supported by SCST of the Republic of Belarus (project № F14LAT-060).

1. O. Dulieu, C. Gabbanini. *Rep. Prog. Phys.* 2009, **72**, 086401.

2. A.A. Granovsky. *J. Chem. Phys.* 2011, **134**, 214113.

3. NIST Atomic Spectra Database, <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.

High-accuracy ab initio molecular structure and spectroscopy of post-5d element-containing polyatomic species: thallium fluoride dimer

A.N. Smirnov, V.G. Solomonik

Ivanovo State University of Chemistry and Technology
Institute of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Laboratory of Quantum Chemistry
e-mail: sol@isuct.ru

High-level ab initio calculations on polyatomic 5d and post-5d element-containing molecules are quite difficult due to the large number of electrons to be correlated, significant relativistic effects, and the greater likelihood of multireference character. There is only a single investigation tackling their spectroscopic properties, namely, those of the AuCN molecule [1]. In the present paper we contribute to the field by reporting the results of the first ab initio treatment of the molecule containing two sixth-row atoms, Tl₂F₂, whose structure and properties have been discussed previously both by theoreticians and experimentalists. While all researchers have agreed on a planar rhombic structure of D_{2h} symmetry for this dimer, spectral assignments are still subject to controversies.

We start our computational procedure with a high-level correlation treatment employing the CCSD(T)-F12 explicitly coupled cluster method taking into account the Tl 5d outer-core electron correlation. Triple- (VTZ-F12) and quadruple-zeta (VQZ-F12) basis sets paired with relativistic pseudopotentials (PP) are used to perform an extrapolation to the complete basis set (CBS) limit. Then, we assess the effect of correlating the Tl outer-core 5s and 5p electron correlation (ΔCV) at the CCSD(T)/cc-pwCVQZ-PP level. Anharmonic corrections to vibrational frequencies (Δanh) are obtained at the MP2/cc-pwCVTZ-PP level using the vibrational second-order perturbation theory. Zero point energy is calculated to produce the Tl₂F₂ \rightarrow 2TlF dissociation enthalpy (ΔH°). The molecular second-order spin-orbit coupling (ΔSO) effect and a correction, which eliminates errors due to using PP approximation and neglecting scalar relativity on F, ΔPP , are evaluated for totally symmetric modes.

The computed molecular properties (Table 1) are in agreement with the published experimental data. As can be seen, the explicitly correlated coupled cluster method yields highly accurate results already with a fairly small TZ basis set, thus substantially reducing computational costs compared to the conventional CCSD(T) approach, which requires using much larger basis sets. Although the ΔCV , ΔPP and ΔSO contributions appear to be not large, they still need to be quantified in a study aimed at high accuracy.

Table 1. Contributions to the composite scheme and molecular properties of Tl₂F₂.

Units: r_e (Tl-F) – Å, α_e (F-Tl-F) – deg., ω_i – cm⁻¹, ΔH° – kcal·mol⁻¹.

	r_e	α_e	$\omega_1(a_g)$	$\omega_2(a_g)$	$\omega_3(b_{3g})$	$\omega_4(b_{1u})$	$\omega_5(b_{2u})$	$\omega_6(b_{3u})$	ΔH°
VTZ-F12	2.2965	74.03	309.7	96.6	239.3	339.0	270.3	75.5	33.96
+ ΔVQZ -F12	-0.0005	+0.13	+1.2	+0.1	+1.8	+1.4	+1.4	+0.0	+0.45
+ ΔCBS	-0.0004	+0.06	+0.7	+0.0	+1.0	+0.9	+0.8	+0.0	+0.25
+ ΔCV	-0.0011	+0.07	+0.1	-0.2	-0.5	+0.5	+0.3	-0.3	+0.02
+ Δanh			-2.8	-1.1	-1.8	-2.4	-1.2	+2.1	
+ ΔSO	-0.0038	-0.06	+1.4	+0.3					+0.18
+ ΔPP	+0.0009	+0.02	-0.2	-0.2					+0.02
Final composite	2.2916	74.25	310.1	95.5	239.8	339.4	271.6	77.3	34.9

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. 1800).

¹ Hill J.G., Mitrushchenkov A.O., Peterson K.A. *J. Chem. Phys.* 2013, **138**(13), 134314.

Structure of two-electron states in solids

V.G. Yarzhemsky

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

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

Atomistic modeling of electron structure in solids is usually based on one-electron wavefunctions. To calculate many-electron effects on ab initio level exact many-electron wavefunctions are required. Two-electron wavefunctions correspond to phenomena based on pair correlations, e.g. superconductivity.

In present work the method of construction of zero-total momentum two-electron wavefunctions in solids based on Mackey theorem on symmetrized squares is developed¹. Power law dependences of magnetic field penetration depth and ultrasonic attenuation in UPt3 and Sr2RuO4 suggest that gap function has nodes. Observed nonzero Kerr rotations imply broken time-reversal symmetry and chiral state of Sr2RuO4. It is obtained that for the wavevector on planes of symmetry in a Brillouin zone some IRs (irreducible representations) are forbidden. Theoretical nodal planes are compared with experiment for UPt3 (D6h group). Nodal and chiral quantum number are considered for multidimensional IRs. Chiral two-electron states are constructed for Sr2RuO4 (D4h symmetry) and are shown in Figure 1. These states are similar to Myake equal spin pairing states.



Fig. 1. Chiral triplet states in D_{4h} symmetry

This work was supported by OHNM RAS (project IV.5.2).

1. Yarzhemsky, E.N. Murav'ev, J. Phys: Cond. Mat. 4, 3525, 1992; V.G. Yarzhemsky, V.I. Nefedov, Phil. Mag. Lett. 86, 733, 2006; V.G. Yarzhemsky, Few-body syst. 53, 499 2012.

Термодинамические характеристики комплексов и кластеров воды, тионилхлорида и продуктов его гидролиза в газовой фазе

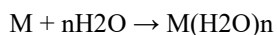
М.А.Засовская

Ухтинский Государственный Технический Университет, г. Ухта
e-mail: *aspect51@yandex.ru*.

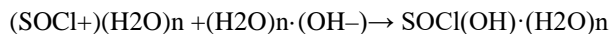
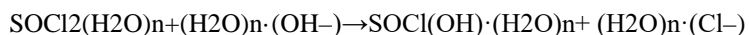
Концентрация нейтральных и заряженных комплексов и кластеров в реакционной смеси влияет на скорость и механизм гидролиза тионилхлорида (SOCl_2) в газовой фазе. Целесообразно изучить термодинамические параметры образования нейтральных и заряженных комплексов и кластеров воды, SOCl_2 , а также продуктов и интермедиатов его гидролиза в газовой фазе. Нами рассмотрены реакции образования кластеров $\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-5,7$, $\text{SOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{SOCl}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{SOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n)^-$, $\text{SOCl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1-4$, $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1-5$. Рассматривались различные варианты образования и разложения этих частиц. Образование нейтральных и заряженных комплексов в газовой фазе из нейтральных молекул и ионов процесс термодинамически выгодный. Однако образование в газовой фазе гидратированных ионов H^+ , OH^- , Cl^- и SOCl^+ является термодинамически невыгодным процессом даже при числе гидратирующих молекул воды до 4, т.е. для процесса



Энергии реакций ионной диссоциации кластеров $\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{SOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n=1-4$ достигают сотен кДж·моль⁻¹. В то же время образование нейтральных кластеров является весьма выгодным процессом, который, возможно, будет давать наибольший вклад в реакцию гидролиза. Хотя образование $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{SOCl}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, путем координации ионов на кластерах воды по схеме



является термодинамически выгодным процессом, образование исходных ионов в газовой фазе крайне невыгодно, и, таким образом, их количество очень мало. Образование кластеров $\text{SOCl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n$, по схемам



имеют низкий активационный барьер и обладают отрицательными значениями свободной энергии Гиббса. Однако, поскольку образование исходных ионов, вступающих в эти реакции, термодинамически очень невыгодно, то протекание основного канала гидролиза SOCl_2 по этому пути маловероятно. Исходя из полученных результатов, в качестве наиболее вероятных каналов гидролиза следует рассматривать реакции нейтральных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{SOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$.

Перестройка структуры циклического кластера воды O_5H_{10} в процессах ионизации

А.В. Барашкова, Н.И. Гуричева

Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии

В настоящей работе рассмотрено изменение структуры пятичленного циклического кластера воды O_5H_{10} , который является фрагментом каркасов льдов различного типа, при присоединении и отрыве электрона. Для этого выполнена геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний нейтральной, катионной и анионной форм кластера O_5H_{10} . Расчеты выполнены с использованием метода DFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом Гримма B97-D с дисперсионной поправкой и базисным набором 6-311++G(2d,2p).

Нейтральная форма имеет слабовыраженную твист-конформацию цикла (рис.1а) с торсионным углом O4-O13-O10-O7, равным 13° , и почти равноценными водородными связями (ВС).

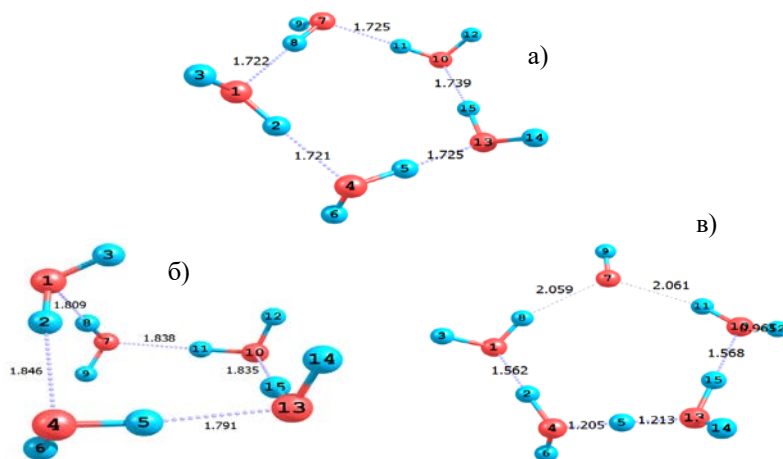


Рис. 1. Строение нейтральной (а), анионной (б) и катионной (в) форм кластера O_5H_{10}

При присоединении электрона происходит сильное искажение цикла, который приобретает конформацию конверт (рис.1б). Водородные связи существенно удлиняются, но различие между их длинами не превышает 0.05 \AA .

При отрыве электрона пятичленный цикл становится практически плоским, торсионный угол O4-O13-O10-O7 составляет всего 3.5° . Несмотря на малые изменения в конформации цикла, эквивалентность водородных связей, существующая в нейтральной форме, исчезает. Катион $O_5H_{10}^+$ приобретает структуру (рис.1в), по симметрии близкую к C_2 , в которой поворотная ось проходит через атомы O7 ... H5. Катион уже не представляет кластер из пяти молекул воды, а систему, состоящую из группы O-H, двух молекул воды и фрагмента $H_2O \dots H \dots H_2O$ со сверхпрочными водородными связями. Таким образом, ионизация кластера вызывает драматические изменения его структуры.

Изменение энергии в процессе присоединения электрона к кластеру O_5H_{10} составляет 0.47 эВ (адиабатическое сродство к электрону), а в процессе отрыва электрона 9.51 эВ (адиабатический ПИ).

Работа выполнена при поддержке Правительства Российской Федерации (№ гранта N.14.Z50.31.0012).

Определение величин барьеров конформационных переходов в квантовой химии и молекулярной спектроскопии

В.А. Батаев

Московский государственный университет, Химический факультет

e-mail: v.a.bataev@gmail.com

В докладе рассмотрены способы определения величин барьеров конформационных переходов с помощью квантово-химических расчетов и по экспериментальным данным. Рассмотрены проблемы, возникающие при определении высот барьеров внутреннего вращения и других конформационных переходов, а также условия корректного сравнения экспериментальных величин с результатами квантово-химических расчетов.

В докладе обсуждаются общие понятия барьера и пути конформационного перехода (в основном на примере внутреннего вращения). Показано, что результаты квантово-химического расчета и колебательной спектроскопии в существенной степени дополняют друг друга.

При квантово-химическом расчете молекул барьеры конформационных переходов естественным образом определяются по критическим (седловым) точкам поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Высота барьера в простейшем приближении рассчитывается как разность энергий в точке минимума и в седловой точке на ППЭ. Более строгий подход требует учета изменения энергии нулевых колебаний системы.

Экспериментальное исследование позволяет получить набор энергий колебательных переходов, которые могут стать исходными данными для решения обратной спектральной задачи — вычисления эффективного одномерного потенциала (потенциальной функции внутреннего вращения). Получить потенциальные функции более высокой размерности из экспериментальных данных удается крайне редко. Решаемая при этом обратная задача колебательной спектроскопии некорректно определена и часто неустойчива в первую очередь из-за традиционно небольшого числа экспериментально определенных частот колебательных переходов, используемых в качестве исходных данных. Показано, что в силу этого и некоторых других причин точное совпадение получающихся в экспериментальном и теоретическом подходах потенциальных функций и барьеров конформационных переходов в общем случае может быть только случайным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00640).

Взаимодействие кластеров Mg_n ($n=2-18$) с этилбромидом в вакууме

С.Н. Беляев, С.В. Пантелеев, С.К. Игнатов

ННГУ им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород
Serg_belyaev@bk.ru

Синтез реактива Гриньяра – сложный многостадийный процесс, включающий в себя адсорбцию окислителя на поверхности металла, образование свободных ион-радикальных пар, формирование полимагнийорганического производного и десорбция полиядерного комплекса с образованием реактива Гриньяра. В работе выполнен квантовохимический расчет основных термодинамических функций для наиболее вероятного маршрута реакции взаимодействия компактных кластеров Mg_n ($n=2-18$), моделирующих твердую металлическую фазу, с этилбромидом на высоком уровне DFT: B3PW91/6-311++G(2d,2p). Рассмотрена последовательная многостадийная схема процесса, включающая следующие элементарные стадии: (1) адсорбция окислителя на поверхности, (2) возможный распад окислителя на радикалы, (3) синтез реактива Гриньяра из молекулярных или радикальных реагентов, (4) десорбция продуктов в объем, (5) возможные побочные реакции. Наиболее энергетически выгодный маршрут реакции Гриньяра – радикальный, протекающий практически безбарьерно (энергия активации образования $Et\cdot$ составляет несколько ккал/моль), при этом последняя стадия процесса – десорбция мономолекулярного магнийорганического производного (классического реактива Гриньяра) является наиболее энергозатратной: 9.7 ккал/моль для Mg_4 , 11.5-17.5 ккал/моль для Mg_2 и примерно 20-30 ккал/моль для Mg_9-Mg_{13} . Роль координирующего растворителя – диэтилового эфира или ТГФ, облегчающего протекания синтеза реактива Гриньяра, сводится к снижению E_a стадии десорбции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 14-03-00585).

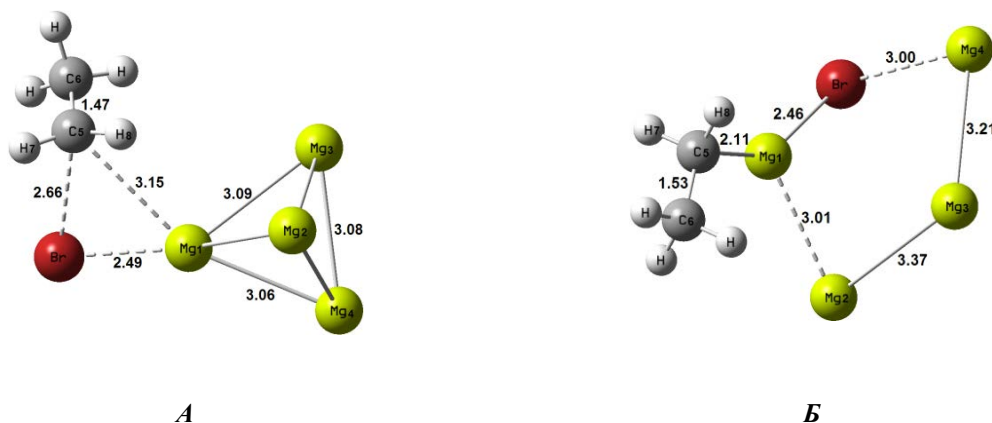


Рис. Геометрия переходных состояний для реакции $EtBr \dots Mg_4 \rightarrow EtMg_4Br$ (а) и реакции $EtMg_4Br \rightarrow EtMgBr + Mg_3$ (б). Числами указаны межатомные расстояния в Å.

Конформационные свойства 1-аминонафталин-8-сульфокислоты и 1,8-нафталинсультама в газовой фазе и различных растворителях

Буданова К.А., Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И.

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
budanowaksusha@yandex.ru

1-Аминонафталин-8-сульфокислота (I) и 1,8-нафталинсультам (II) являются важными объектами промышленной химии и служат основой для синтеза многих фармацевтических препаратов, красителей и моющих средств. Известно, что многие физико-химические свойства соединений зависят от их конформационных особенностей, которые могут меняться в зависимости от внешних условий, в том числе и от природы растворителя.

Выполнено квантово-химическое исследование (DFT/B3LYP/cc-pVTZ) конформационных свойств молекул I и II в газовой фазе и в различных по полярности растворителях, таких как гептан ($\epsilon = 1,9$), вода ($\epsilon = 80,4$) и формамид ($\epsilon = 108,9$), проведено сравнение геометрических и электронных характеристик, а также относительной устойчивости конформеров в разных средах. Учет сольватации выполнен с использованием модели SMD (Density-based Solvation Model)

Свободная молекула I по данным квантово-химических расчетов имеет пять конформеров, каждому из которых соответствует энантиомер. Конформеры отличаются взаимной ориентацией групп $-NH_2$ и $-SO_3H$ относительно плоскости нафталинового остова. Во всех конформерах существует внутримолекулярная водородная связь (ВВС) между атомом водорода группы $-NH_2$ и кислородом группы $-SO_3H$. В наиболее устойчивом конформере 1 (рис.1а) кроме отмеченной ВВС присутствует еще одна водородная связь между водородом сульфо-группы и атомом азота группы $-NH_2$.

Установлено, что с увеличением диэлектрической проницаемости среды понижается энергия всех конформеров молекулы I по сравнению с газовой фазой, геометрические параметры нафталинового остова практически не меняются, а основные изменения структуры связаны с изменениями геометрических параметров заместителей, которые приводят к увеличению дипольного момента. При этом все конформеры молекулы I остаются в молекулярной форме не зависимо от полярности растворителя за исключением наиболее устойчивого конформера 1, который в полярных растворителях приобретает цвитер-ионную форму (рис.1 в).

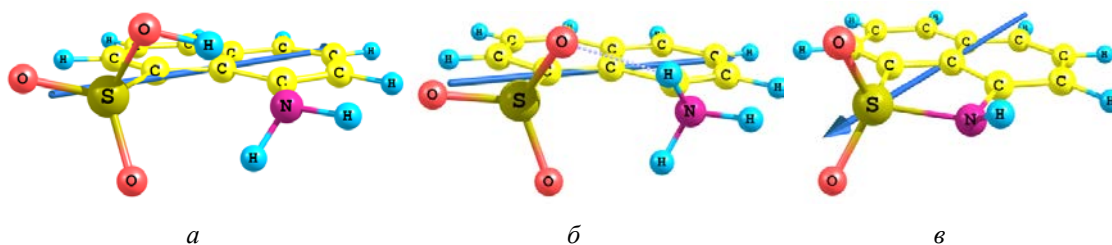


Рис.1. Строение наиболее устойчивого конформера молекулы I в газовой фазе(а) и в полярных растворителях (б), строение молекулы II (в).

Молекула II имеет единственную устойчивую геометрическую структуру, которая не значительно изменяется под действием растворителей разной природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект №3474)

Анализ конформаций *para*-алкилоксизаместителей в кристаллах

Д.В. Короткова, Е.А. Лапыкина, Н.И. Гиричева

Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии

Многие мезоморфные соединения содержат *para*-алкилоксизаместители различной длины, которые имеют большое число нежестких торсионных координат, порождающих конформационное многообразие молекул. Причем, многочисленные конформеры свободных молекул, содержащих подобные радикалы, имеют близкую энергию. Однако, как показал анализ более 200 кристаллических структур (Кембриджская База Кристаллографических Данных¹), в соединениях с радикалами – $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ из всего многообразия конформеров свободных молекул в кристаллах преимущественно реализуются две структуры – $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$: одна (I) – трансoidная, со значениями торсионных углов $\text{C}\text{C}\text{C}\text{C}$ и угла $\text{O}\text{C}\text{1}\text{C}\text{2}\text{C}\text{3}$, равных 180° ; а другая (II) – с торсионным углом $\text{O}\text{C}\text{1}\text{C}\text{2}\text{C}\text{3} = 60^\circ$ и остальными углами 180° . Отмечено, что с удлинением углеродной цепи (начиная с $-\text{OC}_4\text{H}_9$) структур типа I оказывается больше, чем структур типа II.

На рис.1 показано строение двух конформеров свободной молекулы пиридинового эфира *para*-октилоксибензойной кислоты (метод DFT/B3LYP/cc-pVTZ), наиболее близко соответствующее структурам углеродной цепи I и II в кристаллах.

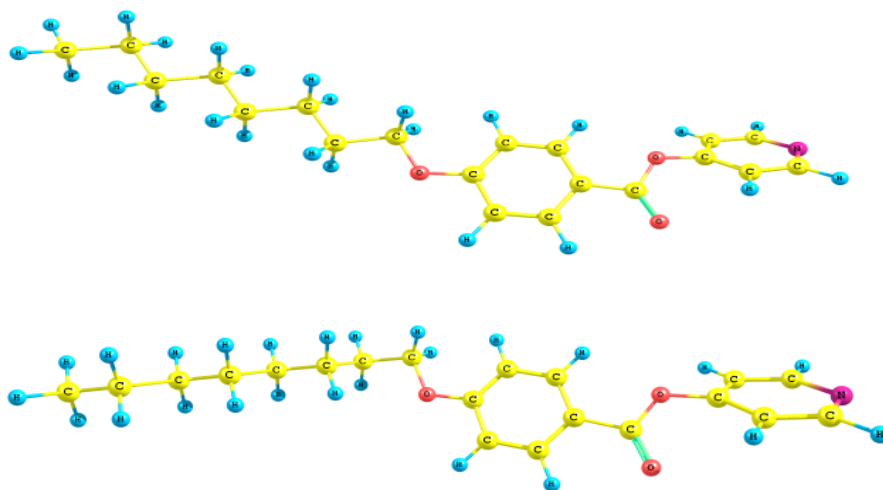


Рис.1. Строение двух низкоэнергетических конформеров (вверху: конформер I, внизу: конформер II) свободной молекулы

Различие в энергии конформеров (EII-EI) составляет всего -0.15 ккал/моль, в то время как величина ΔG_{298} равна -0.84 ккал/моль, и конформер II свободной молекулы имеет преимущественно над конформером I.

Однако, в кристалле, благодаря эффектам упаковки и межмолекулярным взаимодействиям, это преимущество исчезает, о чем свидетельствует выполненный анализ конформаций *para*-алкилоксизаместителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект №3474)

¹Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC). <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Анализ конформационных свойств *para*-*n*-пропилоксикоричной кислоты

А. М. Смирнова, К. Е. Шпилевая, Е. А. Лапыкина, Н. И. Гиричева

Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии

Para-*n*-пропилоксикоричная кислота является мезогеном, который в соединении с такими немезогенами как *para*-*n*-пропилокси-*para*'-цианобифенил и *para*-*n*-пропилоксифенилазопиридин может образовывать Н-комплексы, имеющие большую протяженность и структуру, вытянутую вдоль директора.

Образование подобных Н-комплексов понижает температуру перехода кристалл – мезофаза и расширяет область ее существования.

Para-*n*-пропилоксикоричная кислота имеет несколько нежестких торсионных координат, которые обуславливают конформационное многообразие молекулы. Для поиска конформеров выполнен анализ потенциальных функций внутреннего вращения группы -COOH вокруг связи С-С, -O-C₃H₇ вокруг связи O-C_{ph} и -CH=CH-COOH вокруг связи С-С_{ph}, барьеры внутреннего вращения (ВВ) составили 8.9, 5.0 и 6.8 ккал/моль соответственно.

Анализ величин барьеров ВВ показывает, что мезогенная часть молекулы обладает жесткой структурой, а конформационное многообразие возникает за счет ВВ групп, входящих в состав заместителя.

Para-*n*-пропилоксикоричная кислота имеет 16 конформеров, восемь из которых имеют относительную энергию, отличающуюся не более чем на 0.8 ккал/моль. Все они характеризуются «закрытой» структурой группы -COOH. Восемь других конформеров имеют «открытый» тип группы -COOH и более высокую энергию (5.6-7.2 ккал/моль).

Три низкоэнергетических конформера с относительными энергиями 0; 0.24; 0.64 (соответственно I, II, III) приведены на рисунке 1.

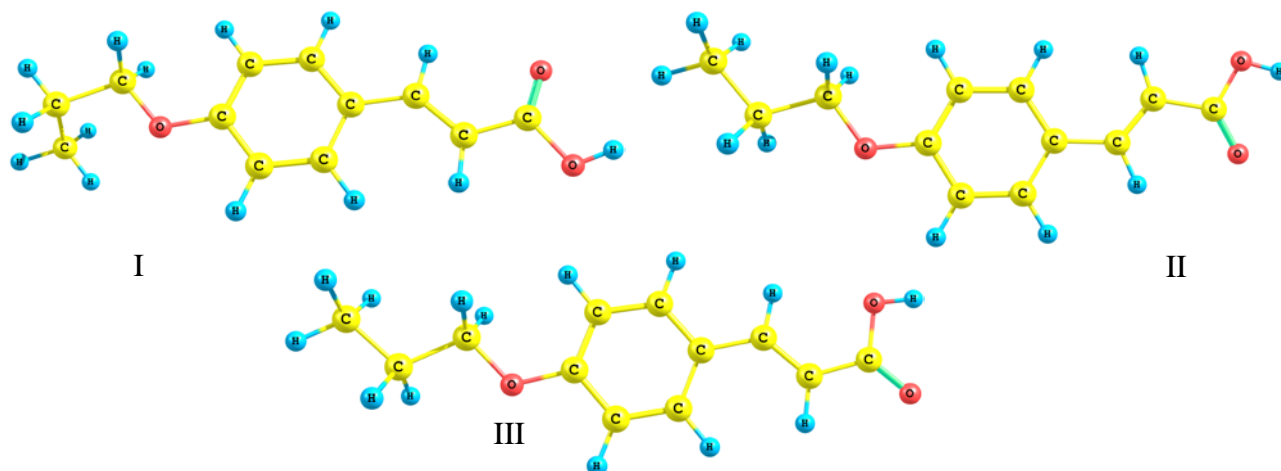


Рис.1 Низкоэнергетические конформеры *para*-*n*-пропилоксикоричной кислоты

Во всех восьми низкоэнергетических конформерах геометрические и электронные характеристики группы -COOH практически одинаковы, поэтому они должны обладать одинаковой способностью к образованию межмолекулярных Н-связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект №3474)

Параметры водородной связи O-H...N в различных мезогенных H-комплексах

К.Е. Штилева, Н.И. Гиричева, М.С. Федоров, С.А. Сырбу

Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии

В настоящее время особый интерес прикован к созданию, исследованию и применению наноматериалов второго поколения, образующихся при самоорганизации наночастиц в результате специфических взаимодействий, таких как межмолекулярная водородная связь. Подобные взаимодействия реализуются в жидкокристаллических карбоновых и коричных кислотах и системах на их основе.

В данной работе исследовано строение молекулярных комплексов, связанных посредством водородной связи (H-комплексов), между пара-н-пропилоксикоричной кислотой (I) и пара-н-пропилоксифенилазопиридином (II), а также между пара-н-пропилоксibenзойной кислотой (III) и пара-н-пропилокси-пара'-цианобифенилом (IV).

При моделировании H-комплексов использовались наиболее энергетически выгодные конформеры молекул I, II, III и IV. Для всех конформеров отдельных молекул и для двух H-комплексов выполнена оптимизация геометрических параметров, а также рассчитаны частоты колебания методом DFT/B97D (учитывающим дисперсионное взаимодействие) с базисом 6-311++G**.

В обоих H-комплексах возникает водородная связь между атомом N молекул II или III и атомом H кислоты I или IV.

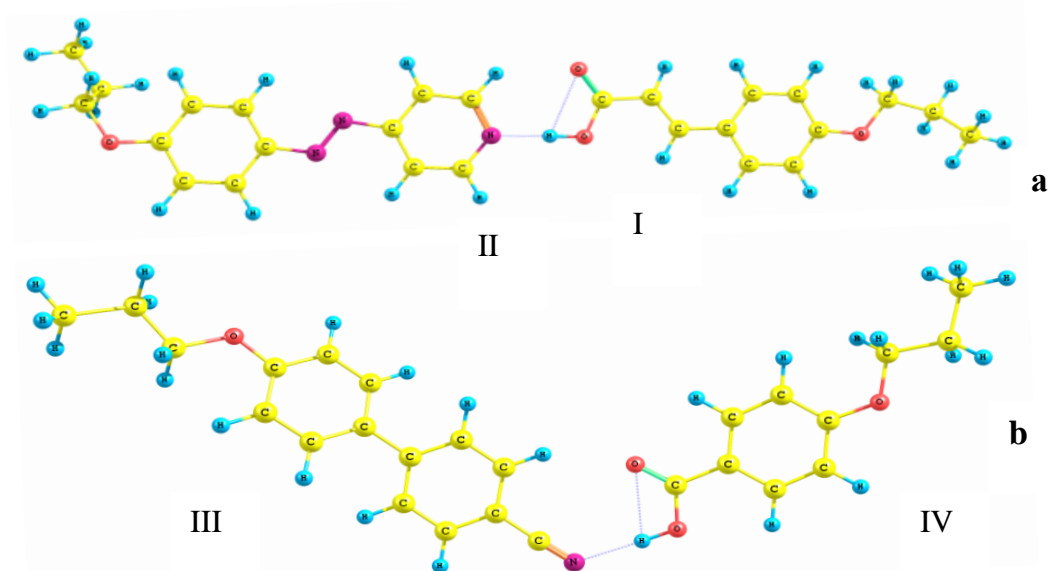


Рис.1.

H-комплексы, образованные конформерами молекул I - II (a) и III - IV (b)

Энергии межмолекулярного взаимодействия в H-комплексах рассчитывались как разность оптимизированной энергии комплекса и энергий составляющих его молекул с их геометрией в комплексе. Для расчета последних использовался вариант SP (Single Point). Для комплекса I-II энергия взаимодействия составила 14.3 ккал/моль, для комплекса III-IV - 8.6 ккал/моль.

Сравнение структуры двух рассмотренных H-комплексов позволяет предположить, что мезоморфные свойства в системе I:II будут более выраженными, чем в системе III:IV.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект №3474).