

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ФНИЦ «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА» РАН)

«ЦЕНТР ФОТОХИМИИ РАН»
(ЦФ РАН)

Школа-конференция Атомистическое моделирование функциональных
материалов ASFМ2016

Тезисы докладов
летней сессии (ASFМ2016-1)

[24–25 мая 2016 г]

Соорганизатор конференции: Институт нанотехнологий в электронике,
спинтронике и фотонике Национального Исследовательского Ядерного
Университета «МИФИ» (ИНТЭЛ НИЯУ МИФИ)

I. Оглавление

New highly selective fluorescent chemosensor based on the aggregated pyrene@2 β -cyclodextrin complex. Optical properties and structure.....	4
MD/QC Modeling of exciplex formation near an α -NPD/BAIq interface.....	5
π -Stacking arrangement of organic chromophores in design of moieties with nonlinear optical activity.....	6
Протонирование фрагментов газовых гидратов	7
Взаимодействие этилбромида с кластерами Mg _n (n=2-24) в вакууме.....	8
Modeling of the solvent influence on the structure and spectral band shapes of dibenzoylmethanatorboron difluoride hydroxy derivative	9
Особенности фотовозбуждения и спектральные свойства хорофилла <i>a</i> и его аналогов в конденсированных средах	10
Band structure of pristine and doped TiO ₂ nanotubes.....	11
Материалы на основе субнаночастиц платины. Квантово-химическое исследование структурных, электронных и термодинамических свойств Pt ₂₄ и их комплексов с молекулярным и атомарным водородом.....	12
Различные Н-комплексы между молекулами пиридинового эфира <i>n</i> - <i>n</i> -пропилоксибензойной кислоты и <i>n</i> - <i>n</i> -пропилоксибензойной кислоты	13
Строение и энергия образования димера додецилсульфата натрия.....	14
Modification of Force field for Atomistic modeling of nonlinear optical molecular systems based on эпоху-amine oligomers with binary chromophore moieties.....	15
Исследование в периодическом приближении реакционной способности цепочечных структур -O-Au-O- при окислении СО на поверхности Au(321).....	16
Растворение и ассоциация хитозана и его комплексообразование с белковым субстратом. Молекулярно-динамическое исследование.....	17
Molecular structures of hemiporphyrzine and dicarbahemiporphyrzine according to DFT calculations.....	18
Особенности строения свободной молекулы 1-аминонафталин-8-сульфо кислоты.....	19
Electron diffraction and quantum chemical study of structure and conformational properties of N, N-dimethylamine-1,3,5-trisilacyclohexane	20
Кинетика диффузионных режимов реакций окислителей в кристаллах льда. Исследование методами молекулярной динамики и кинетического Монте-Карло	21
Absorption spectrum analysis of the rhodamine-tamra dimer based on molecular dynamics in complex media	22
Effect of microscopic Coulomb interactions on the mobility of charge carriers in disordered organic materials	23

Tackling basis set and outer-core electron correlation effects in lanthanide-containing molecules: a case study of gadolinium diatomics	24
Структура и энергия комплексов включения кукубит[7]урилов с дикатионамистириловых красителей с <i>n</i> -аммониоалкильный заместителем различной длины	26
Влияние заместителей на спектры поглощения 1,8-нафталинсультама.....	28
Molecular structure of N-trifluoroacetyl piperidine - axial, equatorial or something different? ..	29
Conformational properties of 1-cyanosilacyclohexane studied by quantum chemical calculations in gas phase and IR spectrum in liquid	30
NBO-анализ распределения электронной плотности молекулы триэтилен-триамид фосфорной кислоты	31
Nonadiabatic Effects in Pyrene	32
Transient current in dispersive transport mode for the case of time-dependent electric field ..	33
Структура и термодинамические свойства кластеров воды и влияние ориентационной изомерии на их концентрации в газовой фазе	34
H-комплекс <i>n</i> - <i>n</i> -пропилноксикоричной кислоты с пиридиновым эфиром пара- <i>n</i> -пропилноксibenзойной кислоты – потенциальный мезоген	35
<i>Ab initio</i> multi-reference perturbation theory calculations of the ground and low-lying excited states of the weakly bonded YbCs atomic pair	36
Induced representations in the theory of electron structure and superconductivity	37
Структура и энергии граничных орбиталей производных порфина как потенциальных компонентов для фотоэлементов каскадного типа.....	38

New highly selective fluorescent chemosensor based on the aggregated pyrene@2 β -cyclodextrin complex. Optical properties and structure

V.G. Avakyan^{1*}, V.B. Nazarov², A.V. Odinikov¹, M.V. Alfimov¹, A.V. Koshkin¹

¹Photochemistry Center of RAS,

²Institute of Problems of Chemical Physics RAS

*e-mail: avak@photonics.ru

The possibility of using pyrene as a fluorescent probe in a chemosensor composed of β -cyclodextrin–pyrene (Py– β CD) complex in aqueous solutions was studied in the presence of several analytes (A) of different polarity. We demonstrate the ability of the chemosensor to adsorb from aqueous solution such simple non-polar molecules as benzene (bnz), toluene, hexane, cyclohexane, methylcyclohexane, as well as such polar molecules as ethanol, acetone, and acetonitrile. Absorption bands that prove the formation of the Py– β CD aggregate complex were found for the first time in the UV–VIS spectrum of an aqueous solution of pyrene after adding β CD. The absorption bands of the complex are red shifted by $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ relative to the spectrum of pyrene in water (by 1600 cm^{-1} relative to the spectrum of the pyrene vapors). The reason of the red shift is as follow. Inside the Py@2 β CD complex, pyrene is found in the hard surrounding fixed by the walls and forms a weak energetically favorable complex with the water molecules. This results in a weak lowering by 1.2 kcal/mol in the total energy of the system in whole which is revealed as the red absorption band shift. Additional red absorption shift experienced by the band (379 cm^{-1}) in the spectrum of the three component complex bnz₂Py@2 β CD due the bnz capability to form $\pi\pi$ -stacking complex with pyrene. The aggregate size measured by the dynamic light scattering was $\sim 3.2\text{--}3.6\text{ nm}$. The proposed structure of the aggregate is Py@2 β CD complex surrounded by two empty β CDs. The ratio I_3/I_1 between the intensity I_3 of the third vibronic line at $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ in the fluorescence spectrum and the intensity I_1 of the 0–0 transition is used as an analytical characteristic of the fluorescent probe. The value of I_3/I_1 for Py@2 β CD is highly sensitive to adding several $\mu\text{M}/\text{dm}^3$ of an analyte in aqueous solution, and this value is substantially higher than for pyrene in solution. The lower polarity of the analyte molecule inserted into the cavity of the Py@2 β CD complexes, the higher I_3/I_1 ratio in the fluorescence spectra of the complexes.

This work was supported by RFBR (project № 16-03-00107).

¹V. G. Avakyan, V. B. Nazarov, A. V. Koshkin, and M. V. Alfimov, *High Energy Chemistry*. 49 (2015) 177–182.

MD/QC Modeling of exciplex formation near an α -NPD/BAIq interface

I.A. Anger^{1,2,}, E.A. Rykova², A.A. Bagaturyants^{1,2}*

¹National Researching Nuclear University Moscow Engineering Physics Institute, Department of Theoretical and Experimental physics

²Photochemistry Centre of RAS

*e-mail: anger.igor@gmail.com

Light emission in layered OLEDs is often attributed to exciplexes formed at the interface between two neighboring layers of organic materials^{1,2}. We have performed a multiscale (molecular dynamics, MD, and quantum chemistry, QC) simulation of exciplex formation at the interface of two organic layers used for hole and electron transporting in OLEDs, N,N'-di(naphthalen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (α -NPD) and bis(2-methyl-8-quinolinato)(4-phenylphenolato)aluminum (BAIq). The GROMACS and ORCA packages have been used for MD and QC calculations, respectively. We obtained a structure consisting of 250 α -NPD molecules and 230 BAIq molecules by simulating sequential gas-phase deposition of α -NPD and BAIq onto a solid 3 Å-thick tetragonal substrate formed by sp³-hybridized carbon atoms and then cut a central 5-nm slab from the constructed 20-nm bilayer and extracted four contacting pairs with different geometries of contacting fragments from the slab for the further QC calculations. For every pair we found excited states with charge transfer from α -NPD to BAIq using TDDFT calculations with different functionals including different amounts of Hartree–Fock exchange (PBE0 and BHHLYP). We calculated some exciplex properties, such as binding energy in the ground (–17.4 to –21.5 kcal/mol) and excited (21.9 to 34.1 kcal/mol, TDDFT/BHHLYP approximation with the inclusion of D3BJ dispersion corrections) state and electronic absorption and photoluminescence spectra. The calculated photoluminescence spectra are in good agreement with the experimental data: The experimental values are in the range 2.5–2.3 eV, whereas the calculated values are in the range 2.40–2.65 eV..

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

¹Zhu Wen-qing, Jiang Xue-yin, Zhang Zhi-lin, J. Shanghai University (English Edition), **10**, (2006) 156–160.

²M. Carvelli, A. van Reenen, R.A.J. Janssen, H.P. Loebel, R. Coehoorn, Organic Electronics **13** (2012) 2605–2614.

π -Stacking arrangement of organic chromophores in design of moieties with nonlinear optical activity

M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh, T.I. Burganov, S.A. Katsyuba*

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Centre of RAS

*e-mail: mbalakina@yandex.ru

Atomistic modeling of epoxy-based oligomers with multichromophore dendritic fragments in the side chain has revealed self-organization of azo-chromophore groups resulting in their arrangement in stacking-like structures with the distance between the chromophore planes in the stacks $\sim 4 \text{ \AA}$.¹ The stacks are shown to be realized due to van der Waals interactions between azo-chromophore groups. The effect of the azo-chromophores stacked dimer formation on the values of quadratic nonlinear-optical (NLO) characteristics is studied in the framework of the DFT-based approach; calculations were also performed at the MP2 level. A number of dispersion-corrected density functionals - B97D, ω B97X-D, and M06-2X - is tested to calculate the structure of the dimer, the value of binding energy and molecular NLO characteristics. The formation of stacks results in moderate increase of dimer static first hyperpolarizability, β , as compared to that of a single chromophore, the effect depending on the relative shift of the chromophores in the dimer. In a special case of greatly shifted chromophores this enhancement of β becomes appreciable and achieves 72%.

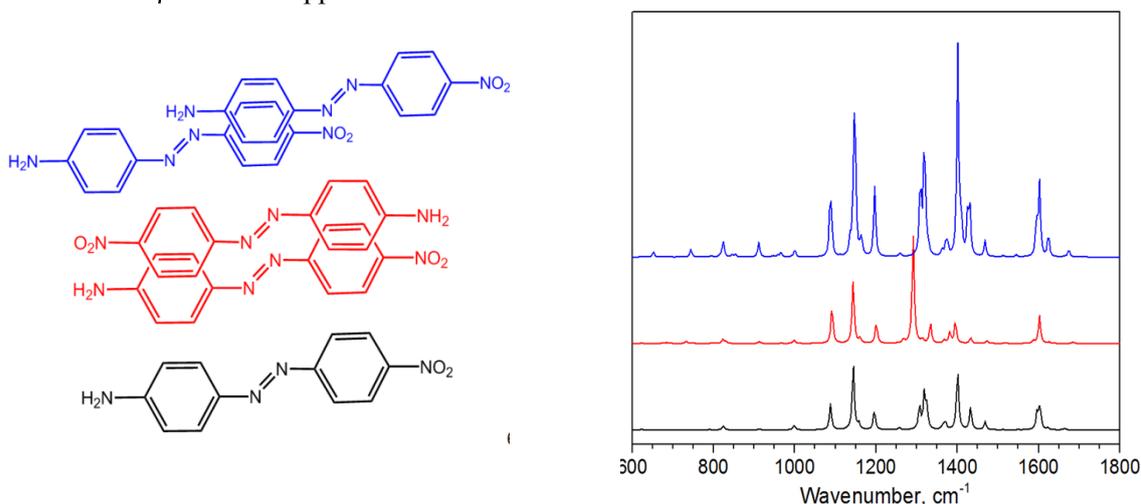


Figure 1. Raman spectra for azo-chromophore DO3 and two stacked dimers.

To clarify physical factors underlying the effect of stacking formation on the dimer β Raman spectroscopy was employed. Computational approach allowing the adequate simulation of experimental Raman spectrum is chosen. Raman intensities of the bands of stretching vibrations of the donor and acceptor end-groups, bridging azo and benzene moieties of the chromophores were used as observables of the conjugation that provide an estimation of its strength. Characteristic features of Raman spectra of different types of stacked dimers are revealed. It is shown that conjugation in the studied azochromophores is essentially deteriorated by stacking dimerisation, while formation of shifted stacked dimers strengthens conjugation. These findings suggest conjugational origin of influence of the stacking pairing of the chromophores on first hyperpolarizability β .

This work was partially supported by RFBR (project № 15-03-04423a).

¹Fominykh O.D., Balakina, M.Yu. *Macromol. Symp.* 2012, **316**, 52-62.

Протонирование фрагментов газовых гидратов

А.В. Барашкова, Н.И. Гиричева

Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии

В настоящее время газовые гидраты представляют большой интерес. Одна из основных задач заключается в извлечении молекулы метана из водного каркаса. Процессы присоединения и отрыва протона и электрона могут привести к нарушению правильной структуры газовых гидратов или к ее разрушению. В данной работе моделируется процесс протонирования различных фрагментов, из которых состоит оболочка газовых гидратов. В качестве фрагмента А выбраны: циклы, состоящие из 5 и 6 молекул воды, ячейки $[5^{12}]$ и $[6^25^{12}]$, и часть кристаллической структуры льда S1 $O_{58}H_{116}$ ($[6^25^{12} - 5^{12} - 6^25^{12}]$).

В таблице приведены энергии протонирования, рассчитанные методом DFT/B97D/6-311++G(2d2p) по формуле:

$$E_{\text{прот}} = E_{\text{АН}^+} - E_{\text{А}} - E_{\text{Н}^+} (E_{\text{Н}^+} \text{ принималась за } 0)$$

Протонирование каждого из фрагментов приводит к понижению энергии системы. $E_{\text{прот}}$ систем, в которых протон присоединялся к одному из атомов кислорода в пятичленном цикле (верхние строки таблицы) оказалась ниже по абсолютной величине, чем $E_{\text{прот}}$ шестичленных циклов (нижние строки таблицы).

Таблица 1. Значения энергии протонирования E фрагментов А и расстояния $r(\text{O}\dots\text{H})$ в структурной единице H_2O (рис. 1)

АН^+	$\text{O}_5\text{H}_{11}^+$			$\text{O}_{20}\text{H}_{41}^+$			$\text{O}_{58}\text{H}_{117}^+$		
$E, (\text{kcal/mol})$	- 225.7			- 224.08			- 219.5		
$r(\text{O}\dots\text{H}), \text{\AA}$	1.032	0.968	1.159	1.043	1.035	1.026	1.037	1.041	1.044
АН^+	$\text{O}_6\text{H}_{13}^+$			$\text{O}_{24}\text{H}_{49}^+$			$\text{O}_{58}\text{H}_{117}^+$		
$E, (\text{kcal/mol})$	- 227.8			- 240.4			- 235.7		
$r(\text{O}\dots\text{H}), \text{\AA}$	1.080	0.968	1.095	1.040	1.007	1.063	1.052	1.017	1.025

Во всех случаях происходит перестройка первоначальной сетки водородных связей во фрагменте А с образованием, при одном из атомов кислорода, структурной единицы, близкой к структуре иона гидроксония и суммарным зарядом на атомах $\text{H}_2\text{O} \sim +0.7$ а.е.з.

Также в таблице приведены расстояния $r(\text{O}\dots\text{H})$ в H_2O . Расстояние $r(\text{O}\dots\text{H})$ в ионе гидроксония, рассчитанное тем же методом, составило 0.982\AA , однако, для рассматриваемых структур оно оказалось больше за счет образования водородных связей с соседними молекулами воды.

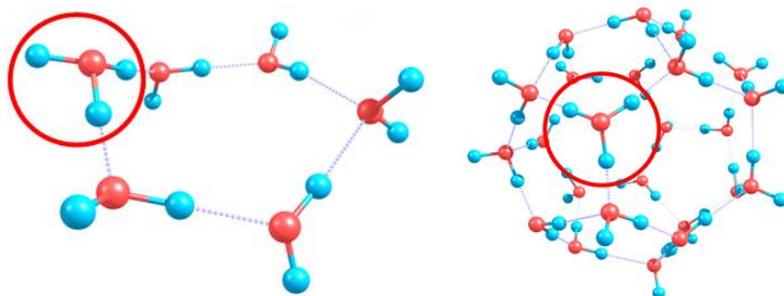


Рис. 1. Строение протонированного шестичленного цикла $\text{O}_6\text{H}_{13}^+$ (слева) и протонированной ячейки $\text{O}_{24}\text{H}_{49}^+$ (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 15-43-03003_р_центр_а).

Взаимодействие этилбромида с кластерами Mg_n (n=2-24) в вакууме

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

ННГУ им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

*e-mail: 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=2-24), моделирующих твердую металлическую фазу, с этилбромидом на высоком уровне DFT: V3PW91/6-311++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• составляет несколько ккал/моль), при этом последняя стадия процесса – десорбция мономолекулярного магнийорганического производного (классического реактива Гриньяра) является наиболее энергозатратной: 9.7 ккал/моль для Mg₄, 11.5-17.5 ккал/моль для Mg₂ и примерно 20-30 ккал/моль для Mg₉-Mg₁₃. Роль координирующего растворителя – диэтилового эфира или ТГФ, облегчающего протекания синтеза реактива Гриньяра, сводится к снижению E_a стадии десорбции.

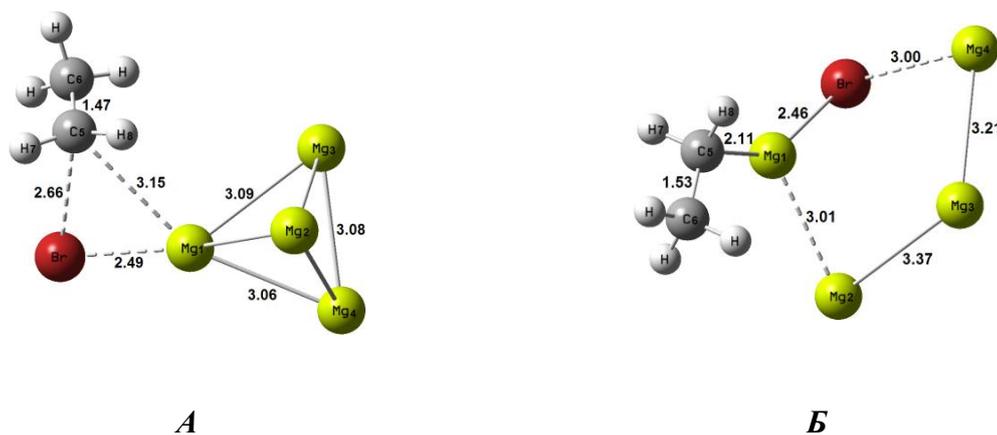


Рис. Геометрия переходных состояний для реакции EtBr...Mg₄ → EtMg₄Br (а) и реакции EtMg₄Br → EtMgBr + Mg₃ (б). Числами указаны межатомные расстояния в Å.

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

Modeling of the solvent influence on the structure and spectral band shapes of dibenzoylmethanato-boron difluoride hydroxy derivative

N.A. Gelfand^{1*}, *A.Ya. Freidzon*^{2,3}, *E.V. Fedorenko*⁴

¹Far Eastern Federal University

²Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences

³National Research Nuclear University MEPhI

⁴Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences

*e-mail: gelfand.na@gmail.com

The abstract is devoted to the study of the spectral properties of boron difluoride complex OHDBMBF₂ (Fig. 1) in solution. The compound contains hydroxy group in the ortho position of one of the phenyl rings. This structural feature conditions the formation of intramolecular hydrogen bond O-H...O_{dik} which is sensitive to proton acceptors. Consequently, the ability of some solvents for specific interactions can have a perceptible effect on the structure and spectral characteristics of OHDBMBF₂.

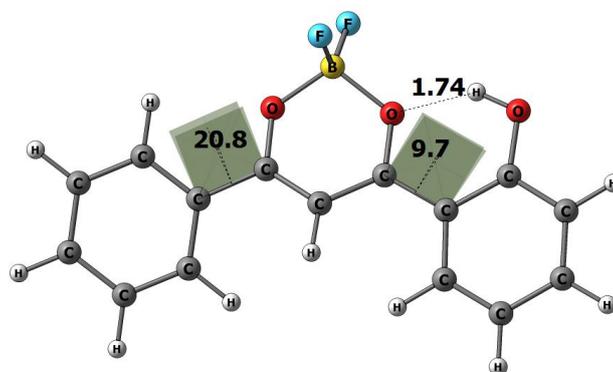


Fig. 1. Calculated structure of OHDBMBF₂

The effect of environment on the geometric and electronic structure, shape and position of the bands in the absorption spectra of OHDBMBF₂ in chlorine- and oxygen-containing solvents was investigated by DFT and TDDFT methods. It has been shown that donor solvents break the coplanarity of the dye structure, they destroy intramolecular hydrogen bond O-H...O_{dik} and form intermolecular bond O-H...O_{solv}. Combining of the explicit (QM) and implicit (PCM) accounts of the solvent leads to hypsochromic shift, change in the intensity ratio and width of the bands.

The calculations were performed using the facilities of the Joint Supercomputer Center RAS, NRNU MEPhI University cluster, Shared Resource Center "Far Eastern Computing Resource" IACP FEB RAS, and Computing Center FEB RAS.

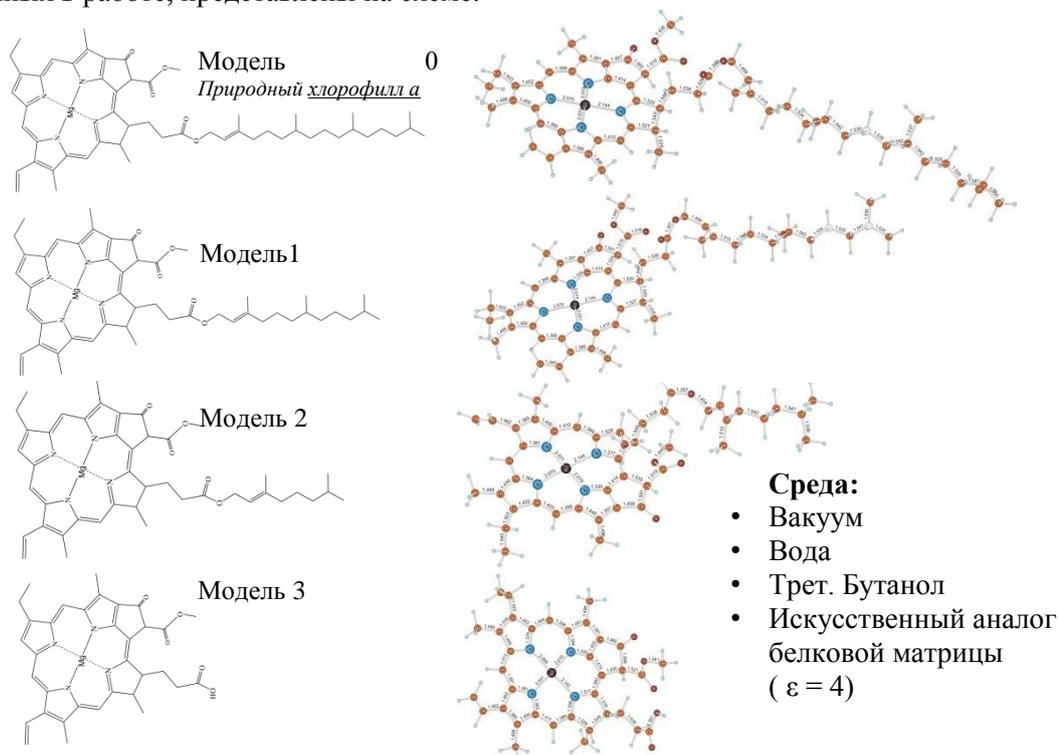
This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state contract no. 1137) and Russian Science Foundation (project no. 14-43-00052).

Особенности фотовозбуждения и спектральные свойства хлорофилла *a* и его аналогов в конденсированных средах

Григорьева А.О., Игнатов С.К.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Процесс фотосинтеза растений представляет собой совокупность множества реакций с участием молекул хлорофилла, окруженных сложными белковыми структурами. Для создания искусственных фотосинтетических систем необходимо заменить сложные для синтеза органические молекулы на более простые аналоги. Такие системы могут быть основаны на молекулах, подобных хлорофиллу, помещенных в синтетическую среду, например, полимерную матрицу, гель или раствор, в котором возможно осуществление процессов, аналогичных протекающим в хлоропластах. Ранее рассматривались электронные свойства модифицированных порфиринов с атомами различных металлов. Однако влияние структурных характеристик и окружающей среды на электронное возбуждение молекулы изучено в меньшей степени. Целью настоящей работы является исследование особенностей фотовозбуждения в структурно-измененных аналогах хлорофилла, которые более просты для синтеза и помещены в искусственную среду. Формулы и оптимизированные структуры модельных молекул, рассмотренных в работе, представлены на схеме:



Структурные и термодинамические параметры, а также ИК спектры были рассчитаны методом функционала плотности (B3LYP/6-31G(d,p)). Для расчета спектров электронного возбуждения использовалась времезависимая теория функционала плотности (TDDFT). Влияние конденсированной среды оценивалось методом РСМ с полной оптимизацией геометрии. Анализ полученных колебательных и электронных спектров показывает, что изменение строения углеводородного заместителя в молекуле хлорофилла и смена растворителя слабо влияет на энергию фотовозбуждения. Эти выводы свидетельствуют о возможности варьирования структурных параметров и окружения молекул в широких пределах без изменения фотохимических свойств.

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

Band structure of pristine and doped TiO₂ nanotubes

P.N. D'yachkov^{1,*}, I.A. Bochkov², S.N. Piskunov³, and Yu.F. Zhukovskii³

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Russia

²Ryazan Radio Technical University, Russia

³Institute for Solid State Physics, University of Latvia

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Solar energy has the capacity to fulfill global human energy demands in an environmentally and socially responsible manner, provided efficient, low-cost systems can be developed for its capture, conversion, and storage. Toward these ends, hydrogen fuel production with semiconductor photocatalysts is one very promising route for harvesting solar energy. Conventional photocatalyst electrodes such as titanium dioxide that use sunlight to split water and produce hydrogen can operate with high efficiency under ultraviolet irradiation, but it remains a challenge of primary importance to drive them with visible light. Engineering the electronic energy band structure of nanostructured semiconductor photoelectrodes through judicious control of their atomic composition is a promising route to increase visible light photoresponse. In this respect, before time-consuming and expensive experimental synthesis of nanophotocatalyst combined with spectroscopy and electrochemical measurements, thorough theoretical modeling of the mid-gap states and band edge positions of promising nanostructured photoelectrodes is unavoidable.

The main goal of our international joint project is the development of a comprehensive, reliable and complete theoretical method to predict the electronic band structure of doped and co-doped one-dimensional nanostructures made of semiconducting metal oxides suitable for photocatalytic electrodes in water-splitting applications. A literature survey shows that the current knowledge of efficient visible-light driven tubular nanostructured photocatalysts stems almost exclusively from experiment. Nevertheless, to the best of our knowledge, good photoelectrochemical performance of e.g. modified TiO₂ nanotubes under irradiation of light with a wavelength longer than 420 nm has not yet been demonstrated in detail.

In our work we elaborate a reliable approach for the prediction of the band structures and the defect-induced mid-gap energy levels of doped nanostructured photocatalysts through large-scale quantum chemical calculations based on density functional theory based on the ab initio Linear Combination of Atomic Orbitals and Linear Augmented Cylindrical Wave methods.

This work was performed in frames of ERA.Net RUS Plus initiative (ID # 237 – WATERSPLIT). It is supported by RFBR (project № 16-53-76019).

Материалы на основе субнаночастиц платины. Квантово-химическое исследование структурных, электронных и термодинамических свойств Pt₂₄ и их комплексов с молекулярным и атомарным водородом

С.К. Игнатов^{1,}, О.Б. Гаджиев¹, А.И. Оханкин¹, А.Г. Разуваев¹*

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет

*e-mail: skignatov@gmail.com

Взаимодействие молекулярного и атомарного водорода с металлической поверхностью является одним из фундаментальных процессов, лежащих в основе современных и перспективных технологий. Одной из таких технологий является чистая и возобновляемая энергетика, в которой водород – безопасное для окружающей среды и высокоэффективное топливо. Другая область – катализ в области тонкого химического синтеза, фармацевтической, косметологической и парфюмерной химии. В этой области одним из перспективных направлений является разработка высокоэффективных катализаторов на основе нанесенных моно- и мультиметаллических наночастиц платины, родия, палладия и других металлов с привитыми органическими поверхностными лигандами, обеспечивающими высокую регио-, хемо- и стереоселективность гидрогенизации полифункциональных соединений, в частности, ненасыщенных альдегидов. Такие катализаторы интенсивно разрабатываются на основе средне- и низкоразмерных наночастиц, однако в настоящее время стало возможным размерно-селективное получение и стабилизация (например, в порах цеолитов) субнаноразмерных частиц. Кроме химической активности, такие частицы проявляют свойства, необходимые для формирования элементов перспективных наноэлектронных и спинтронных устройств, а также элементов квантовой логики. В настоящей работе мы рассматриваем физические и физико-химические свойства субнаноразмерных частиц платины, моделью которых являются кластеры Pt₂₄. Расчеты структуры, электронных, термодинамических и спектральных характеристик кластеров Pt₂₄, Pt₂₄H, Pt₂₄H₂ проведены методом DFT (на уровне теории BLYP/6-31G(p) (H) CRENBS (Pt)). На основе формализма UDFT изучены спиновые состояния свободных частиц Pt₂₄ для всех нечетных мультиплетностей от 1 до 15. Основным состоянием является квинтетное, причем группа низколежащих состояний $M = 3, 5, 7, 9$ различается по энергии менее чем 1 ккал/моль. Структуры кластеров (искаженная D_{2h}) в низколежащих электронных состояниях являются более выгодными, чем DFT-оптимизированная структура, найденная ранее на основе глобальной оптимизации с потенциалом Гупты [Doye J.P.K., Wales D.J. *New J. Chem.* 1998, 22(7), 733]. Шесть различных режимов координации были найдены при адсорбции молекулярного водорода со средней энергией координации 4.57 ккал/моль. Изучены переходные состояния и пути минимальной энергии диссоциативной адсорбции, среди которых два найденных направления являются безактивационными. Построена полная карта энергий адсорбции атомарного водорода на поверхности Pt₂₄ (средняя энергия адсорбции 7.33 ккал/моль), установлены структуры и термодинамические характеристики переходных состояний поверхностной миграции атомов H. Барьеры поверхностной миграции составляют от 4.4 до 8.2 ккал/моль. Изучены энергии и барьеры подповерхностной диффузии атомарного водорода, что позволяет количественно оценивать энергию активации спилловера, протекающего при наличии координированных лигандов на поверхности кластера.

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

Различные Н-комплексы между молекулами пиридинового эфира *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты и *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты

Д.В. Короткова, Е.А. Лапыкина.*

Ивановский государственный университет

Кафедра физической и органической химии

*e-mail: darya.korotkova.94@mail.ru

Образование различных комплексов, связанных межмолекулярными водородными связями принято называть молекулярными комплексами или Н-комплексами. Подобные взаимодействия реализуются в соединениях, обладающих мезогенными свойствами. При наличии в молекуле, образующей Н-комплекс, нескольких акцепторов, способных образовывать водородные связи, возникает вопрос о наиболее устойчивом и энергетически выгодном молекулярном комплексе.

Для моделирования четырех возможных Н-комплексов между молекулами пиридинового эфира *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты и *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты использовались их наиболее энергетически выгодные конформеры. Квантово-химические расчеты выполнены в программе Gaussian методом DFT/B97D/6-311++G**, так как он учитывает дисперсионное взаимодействие, что важно при теоретических исследованиях рассматриваемых объектов, все частоты колебаний действительные. В комплексах реализованы два типа водородных связей -O-H...N и -O-H...O, причем, комплекс с первым типом связи энергетически выгоднее комплексов со вторым типом связи, более чем на 4 ккал/моль. В изучаемых комплексах, за исключением четвертого, наряду с водородной связью реализуется взаимодействие неподеленной пары кислорода карбоксильной группы *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты с атомом водорода пиридинового фрагмента (комплекс 1) и атомом водорода фенильного фрагмента (комплекс 2, 3), которое понижает энергию Н-комплексов. Отметим, что молекулярные комплексы 1 и 2 имеют плоское строение синтона.

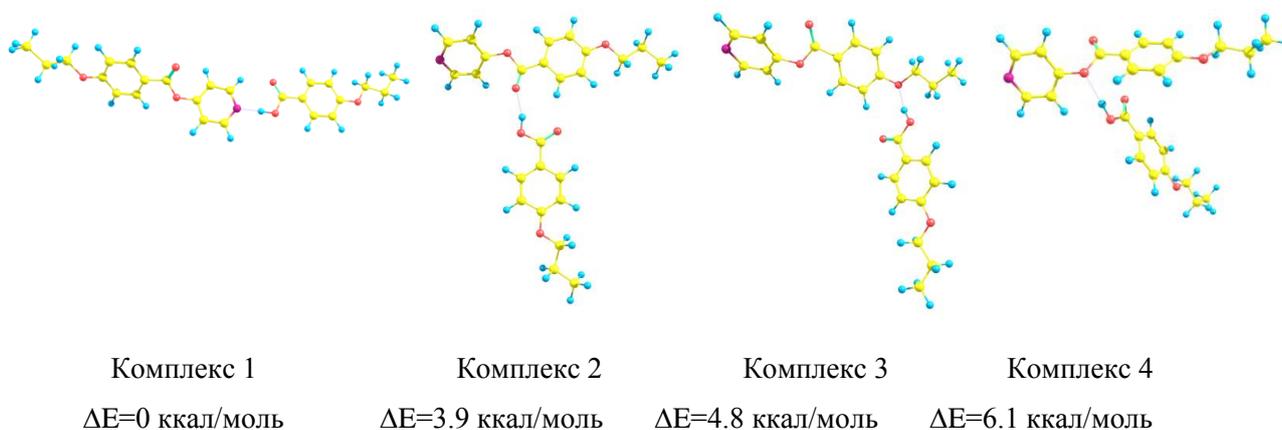


Рис. 1. Строение комплексов пиридинового эфира

n-*n*-пропилоксибензойной кислоты и *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты

Таким образом, первый молекулярный комплекс с типом водородной связи -O-H...N и энергетически, и геометрически (линейное строение) является предпочтительным для образования Н-комплексов с мезогенными свойствами.

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

Строение и энергия образования димера додецилсульфата натрия

М.С. Курбатова¹, Н.И. Гиричева¹, В.И. Смирнов²

¹Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии

²Институт химии растворов им Г.А. Крестова, Российская академия наук, г. Иваново

В последние десятилетия большое внимание исследователей привлекают антимикробные пептиды (АП), полученные путем присоединения низкомолекулярных лекарственных веществ к полипептидному носителю. АП действуют на заряженную отрицательно внешнюю мембрану грамотрицательных бактерий. Для моделирования процесса в качестве единицы мембраны выбрана молекула додецилсульфата натрия (ДСН), т.к. она сочетает гидрофильные и гидрофобные фрагменты.

На данном этапе исследования найдены два конформера ДСН (рис. 1). Расчеты выполнялись с помощью метода DFT/B97D/6-311++G(2d,2p).

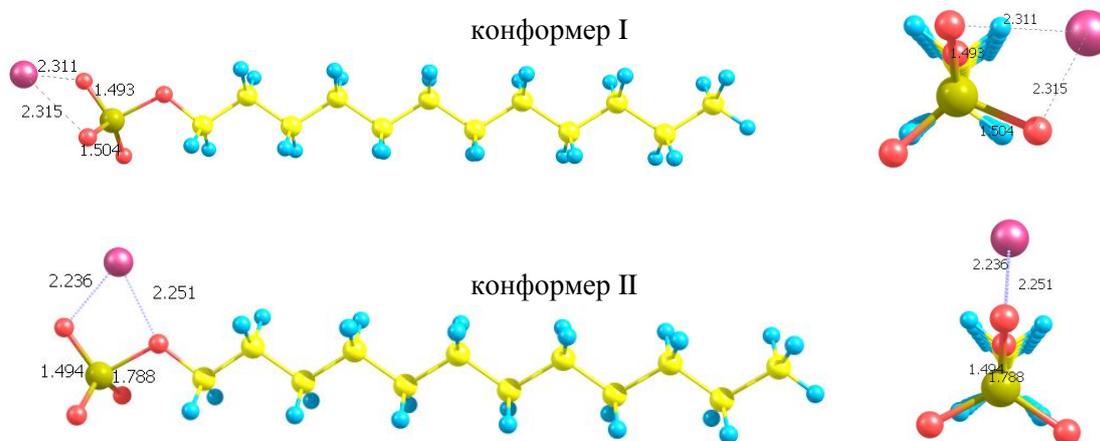


Рис. 1. Оптимизированные конформеры ДСН (справа – вид со стороны группы SO₄)

Выполнена геометрическая оптимизация димера ДСН (рис. 2). На рисунке видно, что димер состоит из различных конформеров мономера. Причем атомы Na располагаются практически на одинаковом расстоянии от двух групп SO₄.

Рассчитана энергия димеризации (ккал/моль), которая включает не только энергию взаимодействия между двумя мономерами, но также и энергии релаксации геометрии каждого из конформеров, при их объединении в димер.

$$E_{\text{димер-цпи}} = E_{\text{димера}} - E_{\text{конфI}} - E_{\text{конфII}} = -67.9$$

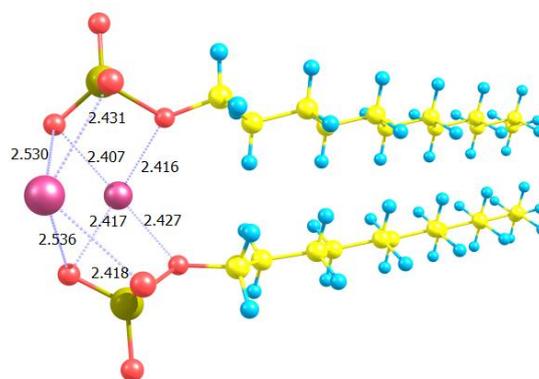


Рис. 2. Димер ДСН

Эта энергия сравнивается с энергией взаимодействия двух мономеров в димере:

$$E_{\text{взаим-вия}} = E_{\text{димера}} - E_{\text{SPI}} - E_{\text{SPII}} = -76.1$$

Их разность представляет собой энергию геометрической релаксации, которая составила 8.2 ккал/моль.

Данный результат показывает, что объединение мономеров ДСН в кластеры является энергетически выгодным процессом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 15-43-03003_р_центр_а).

Modification of Force field for Atomistic modeling of nonlinear optical molecular systems based on epoxy-amine oligomers with binary chromophore moieties

A.I. Levitskaya^{*}, *O.D. Fominykh*, *M.Yu. Balakina*

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences

*e-mail: april-90@mail.ru

Molecular modeling of various levels proves to be very helpful in design of new polymer materials exhibiting nonlinear optical (NLO) activity. It permits to establish *structure-property* relationships, reveals possible conformations of the oligomer under various external conditions (in the presence of different solvents and/or at different temperatures), to investigate the local mobility of the definite fragments of polymer systems.

The main aim of this work is to study the effect of the force field modification on the results of modeling of a new type of composites with binary chromophores consisting of the chromophore-containing matrix and additional chromophores-guests. Epoxy-based oligomers (EAD) with dendritic fragments containing azochromophores, 4-amino-4'-nitroazobenzene – DR, models a polymer matrix, into which additional guest chromophores, 4-amino-4'-tricyanoethenylazobenzene (TCE), are introduced. The set of studied model systems includes: dimers EAD2 with two or four TCE-guests (EAD2-2 and EAD2-4); tetramers EAD4 with four or eight TCE-guests (EAD4-4 and EAD4-8).

The modeling involved Conformational Search performed by Monte-Carlo technique with MMFF94s force field¹ and Molecular Dynamics calculation at various temperatures; the effect of dielectric medium is accounted in terms of GB/SA model. The effect of the force field modification in terms of quantum-chemically calculated electrostatic partial charges (ESP charges) was examined. ESP charges were estimated for 6 different EAD2 conformers at the DFT//B3LYP/6-31G* level using Jaguar² program package, and then were simply averaged (ESP charges) or statistically averaged using the Boltzmann distribution (ESP-M charges). The relationship between structure and NLO characteristics of the studied model systems is established; electric characteristics (dipole moment, μ , polarizability, α , and first hyperpolarizability, β) being calculated at TDHF//AM1 level using Firefly³ program package.

Self-organization of chromophores in model binary systems is revealed, involving chromophores belonging both to one and the neighboring dendritic fragments, as well as TCE guests. It was found that the introduction of chromophores-guests into the system promotes the realization of the structures most favorable in terms of NLO activity, optimal composition being one TCE to one dendritic fragment. The modification of the force field results in the more realistic description of the mobility of the chromophores and fragments of the oligomers at temperatures close to the glass transition temperature of the material.

This work was supported by RFBR (project № 15-03-04423a).

¹ MacroModel, version 11.0, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2015.

² Jaguar, version 9.0, Schrodinger, LLC, New York, 2015.

³ A.A. Granovsky, Firefly, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

Исследование в периодическом приближении реакционной способности цепочечных структур –O-Au-O- при окислении CO на поверхности Au(321)

Логинова А. С.^{1,}, Игнатов С. К.¹, Москалева Л. В.²*

¹ Нижегородский Государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Россия

² Институт прикладной и физической химии, Университет Бремена, Германия

*e-mail: nastya_ls91@mail.ru

В отличие от компактно-металлического золота, наноструктурные формы золота являются высокоактивными и селективными катализаторами низкотемпературного окисления¹⁻². Ещё более интересными свойствами обладают катализаторы на основе сплавов золота с другими, менее благородными, металлами, например, серебром. Атом серебра имеет близкий к золоту атомный радиус, благодаря чему серебро образует с золотом непрерывные твердые растворы при любых соотношениях. Вследствие этого каталитические свойства нанокатализаторов на основе Au-Ag можно варьировать путем изменения концентрации серебра в сплаве³. Недавно было сообщено о более высокой по сравнению с монометаллическими катализаторами каталитической активности наночастиц Au-Ag в эпоксидировании алкенов, низкотемпературной реакции окисления CO и других реакциях⁴⁻⁵. Для понимания природы этого синергетического эффекта в биметаллической каталитической системе, важно сравнить механизмы окисления на металлических поверхностях Au, Ag и Au-Ag. Поверхностные оксидные структуры, состоящие из цепей (–O–Au–O–) оказываются термодинамически более выгодными и стабильны при комнатной температуре и парциальном давлении O₂ выше 10⁻³ атм⁶. В настоящей работе мы рассматриваем термодинамические характеристики и реакционную способность цепочечных структур (–O–Au–O–), которые, как показано ранее, являются наиболее энергетически выгодной формой адсорбированного кислорода на поверхностях Au и Ag. Моделью поверхности в квантовохимических расчетах являлась кристаллографическая плоскость Au(321), для которой характерны ступени и террасы (111). DFT расчеты проводились с использованием обменно-корреляционного функционала PBE в базисе плоских волн с градиентной коррекцией⁶ с помощью программы VASP. Элементарная ячейка содержала 28 атомов золота и 4 атома кислорода. Была изучена относительная стабильность двух различных типов цепочечных структур при координации CO на поверхности Au(321). Установлено два пути атаки CO на поверхности: (1) с расположением CO непосредственно на цепи –O–Au–O–; (2) с расположением CO рядом с цепочкой. Эти цепи могут реагировать с соадсорбированным CO путем многостадийной реакции, для стадий которой оценены активационные барьеры.

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

1. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **16** (1987) 405–408.
2. M.D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D.I. Enache, A.F. Carley, G.A. Attard, G.J. Hutchings, F. King, E.H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, *Nature* **437** (2005) 1132–1135.
3. L.V. Moskaleva, S. Röhe, A. Wittstock, V. Zielasek, T. Klüner, K.M. Neyman, M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 4529.
4. J.-H. Liu, A.-Q. Wang, Y.-S. Chi, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *J. Phys. Chem.* **B 109** (2005) 40-43.
5. K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev.* **B 65** (2001) 035406
6. L.V. Moskaleva, T. Weiss, T. Klüner, M. Bäumer, *J. Phys. Chem.* **C 119** (2015) 9215-9226.

Растворение и ассоциация хитозана и его комплексообразование с белковым субстратом. Молекулярно-динамическое исследование

В.С. Наумов^{1,}, А.А. Авдошин¹, С.К. Игнатов¹*

¹Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского

* email: vsnaumov@yandex.ru

Хитозан (частично N-ацетилированный поли-1,4-β-D-глюкопиранозамин-2) и его производные рассматриваются как перспективные средства молекулярной инкапсуляции для доставки лекарств, в том числе препаратов белковой природы. Инкапсуляция позволила бы реализовать пероральный прием таких препаратов, защищая молекулу лекарства от пищеварительных ферментов. На данный момент реализация этой технологии осложнена отсутствием надежных термодинамических и кинетических данных о растворении хитозана, его самоассоциации в растворе и комплексообразования с белковыми субстратами. Интерпретация структуры полимера в растворе на основе данных электронной микроскопии вызывает дискуссию, данные о константах нестойкости при взаимодействии с различными белковыми агентами практически отсутствуют, а сам процесс растворения и его кинетика изучены главным образом на основе формально-кинетического подхода. Экспериментальное изучение затрудняется тем, что хитозан является смесью полимеров различной степени ацетилирования аминогрупп и молекулярной массы, для его водных растворов характерен дополнительный фактор протонирования незамещенных аминогрупп. В этой связи молекулярно-динамическое (МД) моделирование является одним из подходов, обеспечивающих определение истинных термодинамических и кинетических констант. Кроме того, при МД исследовании возможно значительно более простое установление закономерностей изменения этих констант при варьировании числа, заряда и типа заместителей хитозановых цепей, длины этих цепей, установления особенностей взаимодействия между собой и с другими молекулами, поверхностями или частицами рассматриваемой системы. В данной работе методами МД моделирования изучены процессы (1) растворения кристалла хитозана в условиях среды различной кислотности, (2) ассоциации растворенного хитозана при переходе к щелочной среде, (3) образования комплекса хитозан-инсулин в слабокислой (pH~6,5) среде. Моделировались хитозаны с ММ до 9,6 кДа, время моделирования до 50 нс, шаг 1 фс, NVT-ансамбль, T=300K, термостат Берендсена. Расчеты проводились в GROMACS 4.6 (CUDA-версия) с использованием силового поля GROMOS 56A_{CARBO}, специально модифицированного нами для расчетов полиаминогликанов. Модификация была проведена на основе квантово-химических расчетов (HF/STO-3G//B3PW91/6-31++G(d,p)) и состояла во введении в силовое поле структурных элементов хитозана и его производных. Установлено, что растворение начинается при степени протонирования аминогрупп более 30% (pH~6,8), что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Скорость растворения линейно возрастает с увеличением степени протонирования. Исследовано влияние длины полимерной цепи на растворение, сделана аппроксимация кинетических параметров растворения к бесконечно длинному полимеру. Установлено характерное время ассоциации хитозана из гомогенного раствора. Энергия координации хитозана с димером инсулина, оцениваемая методом PMF составляет 11 ккал/моль при pH=6.5.

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

Molecular structures of hemiporphyrazine and dicarbahemiporphyrazine according to DFT calculations

*A.A. Otlyotov**, *Yu.A. Zhabanov*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

*e-mail: arseney_otlyotov@mail.ru

Macroheterocycles (MHC) are commonly considered as challenging objects for both experimental and theoretical studies since they possess a number of important practical properties depending on their molecular structure. The structures of two MHC: hemiporphyrazine (H_{2p} , Fig. 1a) and dicarbahemiporphyrazine (H_{2dchp} , Fig. 1b) were investigated in the present study by quantum chemical calculations at DFT/B3LYP/cc-pVTZ level of theory.

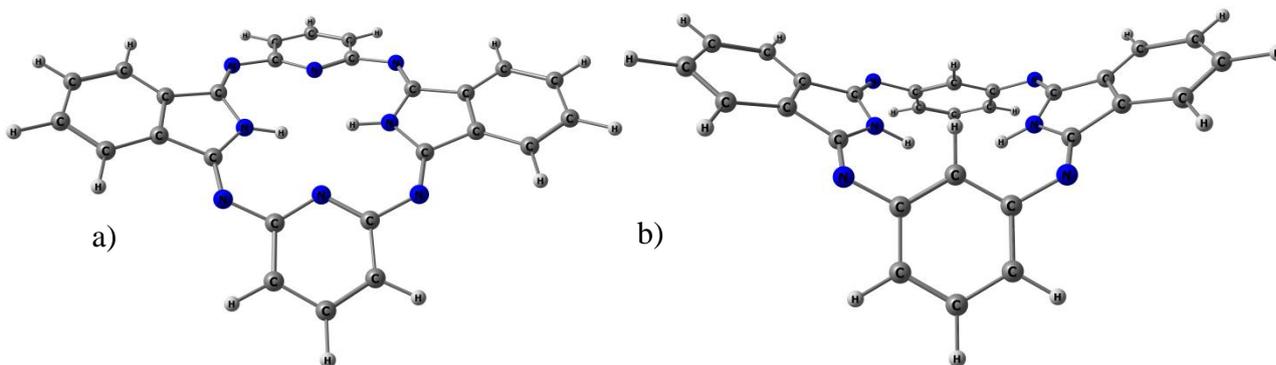


Fig. 1. Optimized structures of H_{2p} (a) and H_{2dchp} (b) molecules

Initially geometries of H_{2p} and H_{2dchp} were optimized under D_{2h} symmetry and the obtained structures happened to be saddle points of the 2nd and the 3^d order, respectively. Following the direction of the displacement corresponding to the imaginary frequency of H_{2p} , we examined C_{2v} structures (of the saddle type). No imaginary frequencies were obtained for H_{2dchp} under C_{2v} point group stating the structure to correspond to the minimum of energy.

In the case of H_{2p} the structure of C_{2v} symmetry turned out to be the saddle point of the 1st order. It should be mentioned that previous theoretical study¹ of hemiporphyrazine in B3LYP/TZV approximation yielded no imaginary frequencies for this structure and stated the equilibrium structure of the molecule to possess C_{2v} point group. In the present investigation the symmetry was further decreased from C_{2v} to C_s (by changing of the relative positions of the hydrogen atoms in the coordination cavity) and the last structure was found to have no imaginary frequencies. Therefore, expansion to the correlation-consistent basis set leads to the structure of H_{2p} of the lower symmetry. Relative positions of the hydrogen atoms bonded with nitrogen atoms are apparently determined by steric repulsion between them ($r(H...H) = 1,91$ (D_{2h}); $1,93$ (C_{2v}); $1,94$ Å (C_s)). The distance $r(H...H)$ is increasing in the series $D_{2h} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_s$ making the last structure the most preferable.

This work was supported by grant of the President of the Russian Federation (project MK-6073.2016.3).

¹Zakharov A.V., Stryapan M.G., Islyaikin M.K., *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2009, **906**, 56-62

Особенности строения свободной молекулы 1-аминонафталин-8-сульфокислоты.

Н.В. Первухина, А.В. Игнатова, Е.А. Лапыкина, М.С. Федоров*

Ивановский государственный университет

Кафедра физической и органической химии

*e-mail: nastya_ignatova97@mail.ru

1-Аминонафталин-8-сульфокислота является важным объектом промышленной химии и служит основой для синтеза многих фармацевтических препаратов.

Выполнены квантово-химические расчеты в программе Gaussian методом DFT/B3LYP/cc-pVTZ для исследования конформационных свойств молекулы 1-аминонафталин-8-сульфокислоты в газовой фазе. Рассматриваемая молекула имеет три нежесткие координаты, связанные с внутренним вращением группы: $-SO_3H$ вокруг связи S-C, $-OH$ вокруг связи S-O и $-NH_2$ вокруг связи C-N, причем для группы $-NH_2$ возможна инверсия. Расчеты показали, что молекула имеет пять устойчивых конформеров, отличающихся взаимным расположением групп $-NH_2$ и $-SO_3H$. Данные конформеры отличаются по энергии, причем наиболее энергетически выгодным является первый конформер (рис.1). Следует отметить, что в конформерах можно выделить три разновидности внутримолекулярных водородных связей: $O \cdots H-N$ (конформеры 1, 2, 3, 4), $N \cdots H-O$ (конформер 1) и $H \cdots O-H$ (конформер 5). Наиболее сильная водородная связь образуется между атомом азота NH_2 -группы и водородом SO_3H -группы в наиболее устойчивом конформере.

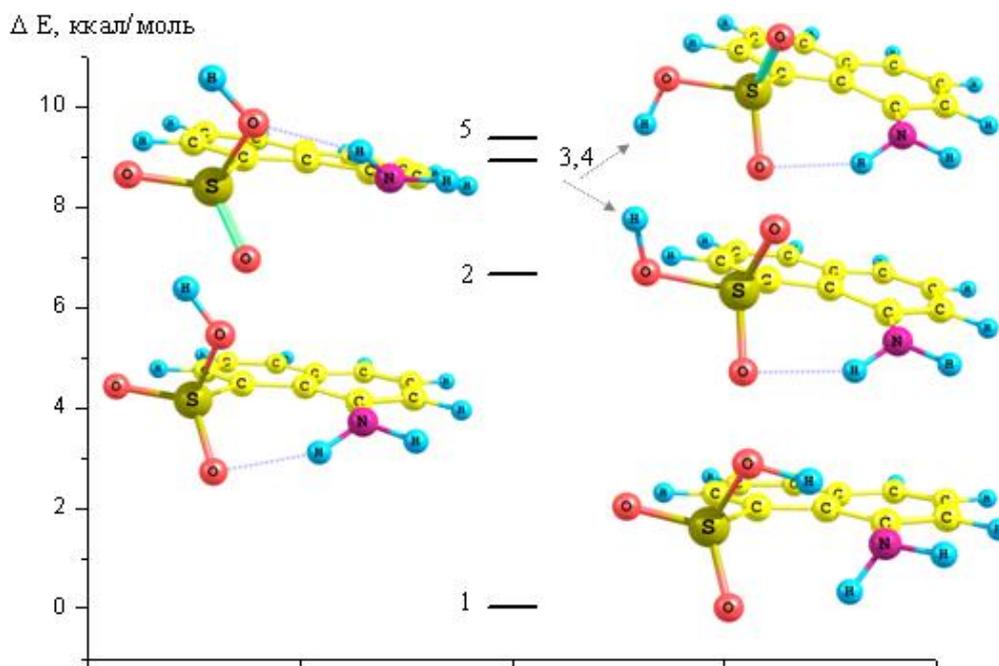


Рис. 1. Относительные энергии молекулы 1-аминонафталин-8-сульфокислоты в газовой фазе

Рассматриваемая молекула является полярной и в этом случае различные по полярности растворители должны оказывать разное влияние на энергию сольватации, что является перспективами данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-33-00386.

Electron diffraction and quantum chemical study of structure and conformational properties of N, N-dimethylamine-1,3,5-trisilacyclohexane

*B. V. Puchkov**, *S. A. Shlykov*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

*e-mail: br37rus@gmail.com

This paper continues a systematic study of molecular structure and conformational behavior of silacyclohexane derivatives. In this work, we report the results of a study combining gas-phase electron diffraction/mass spectrometric (GED/MS) experiments and extended quantum chemical calculations for N,N-dimethylamine-1,3,5-trisilacyclohexane (**DMeATSC**).

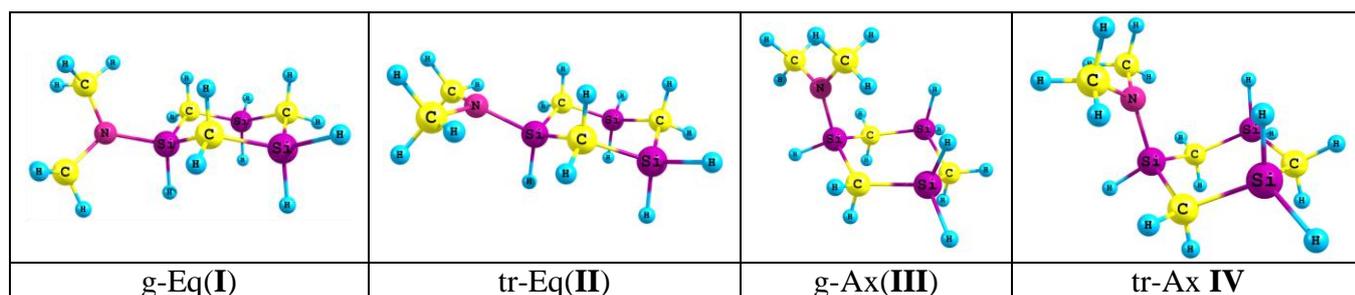


Fig. 1. Conformers of **DMeATSC**.

Quantum chemical (QC) calculations of **DMeATSC** were performed with Gaussian 09 program package by B3LYP-DFT and MP2 methods with 6-311G** basis sets. According to the QC calculations, in gas phase this compound may exist in the four conformeric, two axial and two equatorial, forms. The structures with torsion angle Lp-N-Si-H=180° are so-called *trans* conformers (*tr-E* and *tr-A*) and 53-62° – the *gauche* conformers (*g-E* and *g-A*). No imaginary frequencies were found for any of them. From B3LYP/6-11G** calculation, the relative electron energies are $\Delta E=0, 0.45, 1.30, 0.65$ kcal/mol and relative free Gibbs energies is $\Delta G^\circ(298)=0, 0.53, 1.49, 0.96$ kcal/mol for I, II, III and IV conformers, respectively.

Table 1. Relative total electron energies, free Gibbs energies (kcal/mol) and molar fraction (%) of conformers of **DMeATSC**

	B3LYP/6-311G**				MP2/6-311G**			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
ΔE	0.00	0.45	1.30	0.65	0	0.12	1.03	-0.76
$\Delta G^\circ(298)$	0.00	0.53	1.49	0.96	0	0.10	1.06	0.07
X	60	24	5	11	36	29	4	31

According to the GED results in gas phase this compound may exist in the three conformeric forms: two equatorial and one axial with the ratio **I:II:IV**=40(20):30(20):30(10)%.

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

Кинетика диффузионных режимов реакций окислителей в кристаллах льда. Исследование методами молекулярной динамики и кинетического Монте-Карло

А.В. Рожков^{1,}, В.С. Наумов¹, С.К. Игнатов¹*

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

*e-mail: alexeyrozhkov2011@yandex.ru

Микрористаллы льда в атмосфере Земли играют роль частиц, обеспечивающих протекание реакций, скорость которых в газовой фазе исчезающе мала. В частности, такими реакциями являются взаимные превращения сорбированных кислородсодержащих окислителей (ОН, ООН, О₂, Н₂О₂, О₃). Кинетику и скорость протекания этих реакций сложно измерить в лабораторных экспериментах в связи с малой концентрацией активных частиц. Кинетические параметры этих реакций могут, в принципе, быть определены на основе молекулярно-динамического (МД) моделирования. Однако прямое МД моделирование этих процессов затруднено в связи с малой скоростью диффузионных режимов этих реакций при низких температурах ($T=50-150\text{K}$). В данной работе для определения данных кинетических параметров мы используем комбинацию методов классической МД, *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) на основе метода DFTB и кинетического метода Монте-Карло (АКМС), который был ранее предложен для описания медленных диффузионных процессов в твердых телах [David S. D. Gunn, Neil L. Allanb and John A. Purtona. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014, **2**, 13407–13414]. МД моделирование проводилось в программе DL-POLY. Моделируемая система состояла из 896 молекул Н₂О (модель SPC) и радикалов Н или ОН в ячейке с трехмерными периодическими условиями размерами 31 x 31 x 29 Å. Время моделирования составляло до 10 нс с шагом в 0.5 фс. Использовались интегратор Leapfrog/SHAKE. Термодинамические условия соответствовали NVE и NVT ансамблям (термостат Берендсена с характеристическим временем 1 фс) при температурах 50К, 100К, 150К. МД траектории анализировались оригинальной программой, оценивающей коэффициенты диффузии выбранных частиц, частоты столкновений и другие кинетические параметры. Для метода АКМС разрабатывается собственная программа расчета, использующая алгоритмы оптимизации исходных структур, а также седловых точек методом димера [G. Henkelman and H. Jónsson. *J. Chem. Phys.*, **111**, 7010 (1999).] Моделирование методом DFTB-AIMD проводилось по программе DFTB+ (SCC-DFTB3) [M. Elstner et al. *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 7260] с параметрами mio-1-1 для атомов О и Н. Показано, что стандартные методы классической МД не способны правильно воспроизводить характеристики диффузионных и реакционных процессов при температурах ниже 150К из-за малой подвижности частиц при низких температурах. Следствием этого является большой разброс значений диффузионных коэффициентов, оцениваемых по формуле Эйнштейна. Оригинальный метод АКМС также не позволяет однозначно определить измеряемые характеристики. Однако комбинация этих методов обеспечивает одновременно быструю оценку диффузионно-кинетических параметров и калибровку этих процессов по известным скоростям диффузии. Моделирование системы на основе DFTB-AIMD позволяет получить кинетические параметры реакции эстафетной передачи протона при взаимодействии двух ОН радикалов в окружении молекул Н₂О.

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

Absorption spectrum analysis of the rhodamine-tamra dimer based on molecular dynamics in complex media

P.S. Rukin¹, B. Fresch², K. G. Komarova², F. Remacle²

¹Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences, ul. Novatorov 7a, Moscow, 119421 Russia

²*Department of Chemistry, University of Liège, Allée du 6 Aout 11, B4000 Liège, Belgium*

Nowadays implementing multiscale approaches is one the most powerful and effective computational strategy to describe complex systems. The largely used approach is a combination of a quantum- mechanical description for a specific part of the whole system, whose properties are important to study, and a classical approach for a remainder that is indicated as “environment” (QM/MM). It can be applied in the development of a new generation of nanoscale computing devises based on parallel and multivalued logic operations at the molecular scale¹. One of the promising candidates to be implemented in such devices is sulforodamine-rhodamine B (Tamra) dimer (RHO_TAMRA) mounted on a short DNA duplex of 28 base pairs in a water solution. Two approaches to study RHO_TAMRA on DNA system are performed in our work. One is using time-dependent density functional theory (TD DFT) with variety of functionals for snapshots from the molecular dynamic (MD) trajectory that includes both the DNA scaffold and the water environment explicitly. It gives us the information of the vertical transition distribution and molecular orbital excitations for the ensemble of snapshots considered. In this case we study the RHO_TAMRA dimer with the polarizable continuum model (PCM) to describe the environment (DNA in water solution). The second approach is based on QM/MM DFT (ONIOM scheme) optimization of the whole system starting from different points of MD trajectory where RHO_TAMRA is included in QM part and DNA with a water solution are treated with MM. Water is represented both as implicit solvent (PCM) and as an explicit one. Electronic embedding is used for a better description of the electrostatic interaction of the RHO_TAMRA dimer with the environment and to include MM polarization.

¹B. Fresch, M. Cipolloni, T.-M. Yan, E. Collini, R. D. Levine, and F. Remacle, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 1714–1718 (2015).

Effect of microscopic Coulomb interactions on the mobility of charge carriers in disordered organic materials

*A.Yu. Saunina**, V.R. Nikitenko, V.M. Sukharev

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

*e-mail: ayus03@mail.ru

Transport in organic materials occurs due to hopping of charge carriers between localized states, randomly distributed in energy. The mobility of charge carriers is one of the most important characteristics of transport. It was shown both experimentally[1] and theoretically [2], that the mobility is increasing significantly with increasing concentration. The filling of deep states is considered to be the main reason of this effect. In that case these states stop acting as “traps”. However, at moderate concentrations the other effect could be more significant – strong Coulomb repulsion of randomly nearing charges, which accelerates the release of charges from deep states. This effect is considered in present work analytically. There are three main factors, which affect mobility of charge carriers in disordered organic materials: energetic and position disorder, microscopic Coulomb interactions of neighboring charges and energetic-spatial correlations due to charge-dipole interactions[3]. These correlations result in a potential well around rather deep states, which controls the mobility. Monte-Carlo modelling shows that this potential well is rather good described by Coulomb-type function, $W(r) \sim -\alpha/r$, where r is a distance from the initial deep state. In the present work we consider a charge, trying to escape from the potential well, created by all of these factors in the presence of external electric field. In case of moderate concentrations one can consider only the nearest charge affecting a carrier. Coulomb repulsion leads to the reduction of a potential barrier, as well as the external field. The mobility is defined by energy averaging of the product of attempts-to leave rate and the escape probability from the potential well. One can estimate the letter from the well-known Pool-Frenkel model, in analogy with an escape probability of geminate recombination. This approach leads to field dependence of mobility in well-known Pool-Frenkel form[3], which provides good agreement with experimental data (time-of-flight measurements). It was demonstrated, that the spatial correlations have a great influence on carrier mobility in disordered organic materials, as well as microscopic Coulomb interactions. Thus, one can describe field and concentration dependence of mobility from the same analytic approach, which is not just a form of description of numerical data[2].

[1] Tanase C., Blom P. W. M., de Leeuw D. M., and Meijer E. J., *Phys. Stat. Sol. A* 2004, **201**, 1236.

[2] Pasveer W. F., Cottaar J., Tanase C., Coehoorn R., Bobbert P. A., Blom P. W. M., de Leeuw D. M., and Michels M. A. J., *Phys. Rev. Lett.* 2005, **94**, 206601.

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

Tackling basis set and outer-core electron correlation effects in lanthanide-containing molecules: a case study of gadolinium diatomics

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

Accurate theoretical description of molecular properties of Ln-containing species is a very demanding task mainly due to two issues. First, there is a need for employing a series of very large basis sets with subsequent extrapolation to the complete basis set (CBS) limit, since basis set incompleteness is the major source of error in *ab initio* calculations on chemical systems. The second issue concerns the outer-core–valence (CV) electron correlation effect. The Ln $4f$ electrons, not to mention the $4s$, $4p$, and $4d$ ones, are usually considered to be “core-like” (i.e., unaffected the formation of chemical bonds) and therefore included in a pseudopotential. However, such an implicit treatment may lead to a serious deterioration in the quality of theoretical predictions. The ligand atom outer-core electron correlation is important as well. The gadolinium atom has a half-filled $4f^7$ shell, so that the ground states of gadolinium species exhibit high-spin multiplicities: $X^9\Sigma^-$ in chalcogenides and $X^8\Sigma^-$ in halides. In this contribution, a complete set of highly accurate molecular constants for a number of diatomic gadolinium species is reported for the first time by resorting to a blend of the CCSD(T) method and a convergent series of large all-electron basis sets with full account for both valence and outer-core electron correlation: $4s4p4d4f5s5p$ (Gd), $1s2s2p$ (O and F), $2s2p3s3p$ (S and Cl), $3s3p3d4s4p$ (Se and Br), and $4s4p4d5s5p$ (Te and I).

Table 1. The Δ CBS and Δ CV effects on molecular properties (r_e , Å, ω_e , cm^{-1} , D°_0 , $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) of gadolinium diatomics in their ground electronic states

		GdO	GdS	GdSe	GdTe	GdF	GdCl	GdBr	GdI
r_e	Δ CBS	-0.0078	-0.0139	-0.0112	-0.0101	-0.0095	-0.0144	-0.0151	-0.0114
	Δ CV	-0.0014	-0.0037	-0.0113	-0.0194	-0.0015	-0.0027	-0.0080	-0.0240
ω_e	Δ CBS	8.9	5.2	3.9	3.4	10.2	3.1	3.6	7.0
	Δ CV	2.3	1.2	2.2	2.6	0.9	0.4	1.1	-7.2
D°_0	Δ CBS	3.7	5.1	5.0	5.3	0.0	1.4	1.9	2.3
	Δ CV	0.2	0.2	1.1	2.0	0.9	0.6	1.2	1.8

In Table 1, Δ CBS stands for the difference between the results obtained with routinely used TZ-quality basis sets and the CBS limit estimates (using $\text{TZ} \rightarrow \text{QZ} \rightarrow \text{CBS}$ extrapolation), while Δ CV is defined as the difference between the results obtained within the frozen core approximation and those with full account for CV correlation. As can be seen from the Table, both effects are significant. The Δ CV effects on bond length and atomization energy become increasingly important on going from GdO and GdF to GdTe and GdI.

Table 2. The CCSD(T)/CBS calculated molecular constants of gadolinium diatomics

	GdO	GdS	GdSe	GdTe	GdF	GdCl	GdBr	GdI
$r_e, \text{\AA}$	1.8070	2.2901	2.4230	2.6445	1.9598	2.4127	2.5633	2.7899
ω_e, cm^{-1}	835.6	463.5	306.7	236.7	609.7	351.9	240.5	186.0
$D^{\circ}_0, \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	166.0	121.0	105.6	84.9	151.1	113.3	97.9	77.9

A comparison with limited experimental data published to date (D°_0 for GdX, X = O, S, Se, Te, and spectroscopic constants for GdO and GdF) suggests that the computed molecular properties (Table 2) should be accurate to within 0.005 \AA in r_e , 5 cm^{-1} in ω_e , and 2 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ in D°_0 .

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

Структура и энергия комплексов включения кукурбит[7]урилов с дикатионамстириловых красителей с *n*-аммониоалкильный заместителем различной длины

*А.С. Степко, В.Г. Авакян, А.И. Ведерников, П.В. Лебедев-Степанов,
Н.А. Лобова, С.П. Громов*

Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а/1

С использованием квантово-химического метода РМЗ (стандартные параметры, программа FireFly А. А. Грановского) были рассчитаны оптимизированные структуры комплексов включения кукурбит[7]урил (СВ7) – стириловый краситель (СК) (Рис. 1). Длина *N*-заместителя красителя была проварьирована. Константы устойчивости комплексов СК@СВ[7] в воде были оценены экспериментально методом спектрофотометрического титрования.

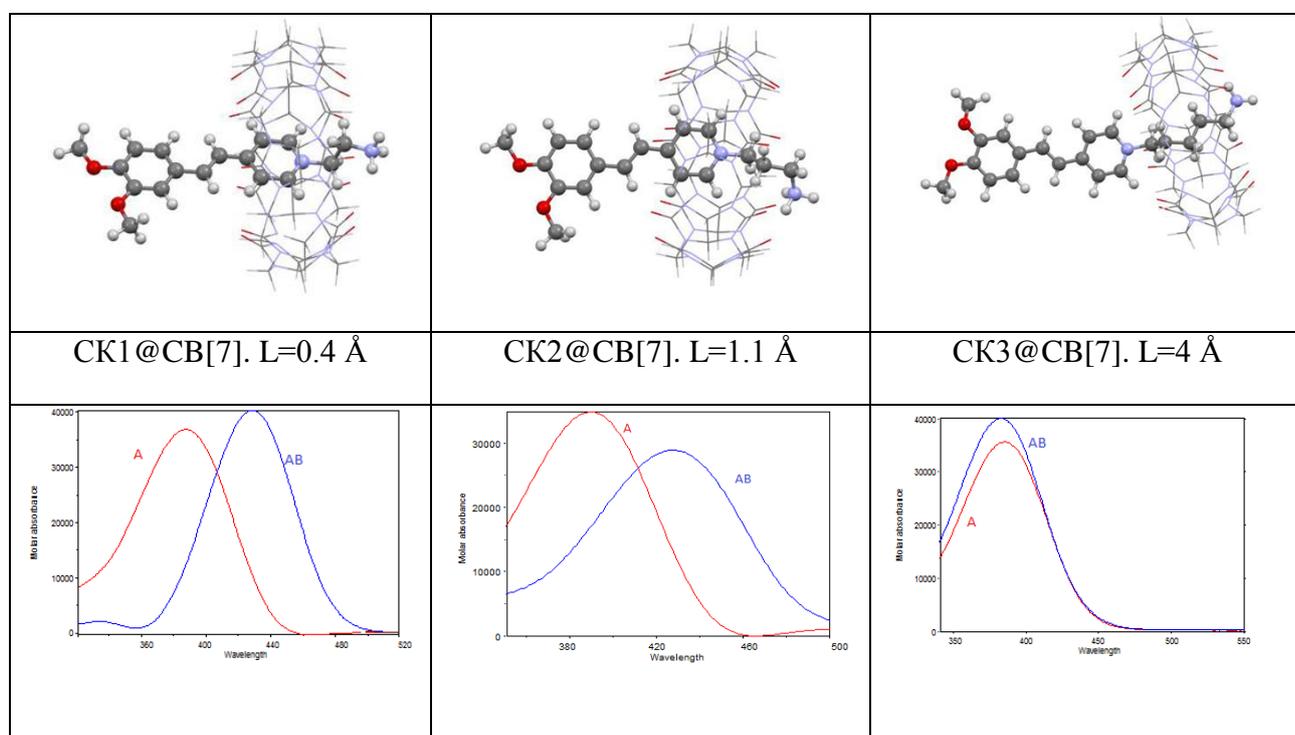


Рис. 1. Сравнение спектров поглощения комплексов СК@СВ[7] в зависимости от структуры комплекса включения, где *L* – расстояние от центра масс кукурбит[7]урила до хромофора стирилового красителя. (*A* – краситель, *AB* – комплекс)

Обнаружена корреляция между сдвигом максимума ДПП красителя при комплексообразовании и положением его хромофора относительно молекулы-кавитанда СВ7. В случае частичного погружения хромофора красителя в полость кукурбитурила (СК1, СК2) батохромный сдвиг максимума ДПП красителя при образовании комплекса достигает 30 нм. Для комплексов включения красителя с *N*-амминопентильным заместителем (СК3) сдвига максимума ДПП не наблюдается. В оптимизированных структурах комплексов включения расстояние от центра масс СВ7 для красителей с *N*-аммониоалкильным (СК1) и *N*-аммиопропильным (СК2) заместителями составляют

0.4Å и 1.1Å соответственно, и СВ7 расположен над винилпиридиновым фрагментом красителя, а для красителя СКЗ - 4Å, при этом винилпиридиновый фрагмент красителя расположен вне полости СВ7.

Проведенное исследование представляет интерес для хемосенсорики. Работы выполнялись при поддержке гранта Президиума РАН.

Влияние заместителей на спектры поглощения 1,8-нафталинсультама.

Суворова О.А., Лапыкина Е.А., Федоров М.С.*

Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет

*e-mail: ealapikina@yandex.ru

Поиск и исследование соотношений между структурой и свойствами флуоресцентных производных нафталина - актуальная задача современной теоретической химии. Полученные корреляции могут служить как для качественного, так и для количественного прогнозирования свойств соединений на основе знаний особенностей их геометрического и электронного строения.

В работе выполнено квантово-химическое моделирование (TD-DFT(B3LYP)/6-311++G**) электронных спектров поглощения 1,8-нафталинсультама и трех его замещенных (рис.1). Как показал конформационный анализ, все исследуемые соединения имеют единственную устойчивую геометрическую конфигурацию.

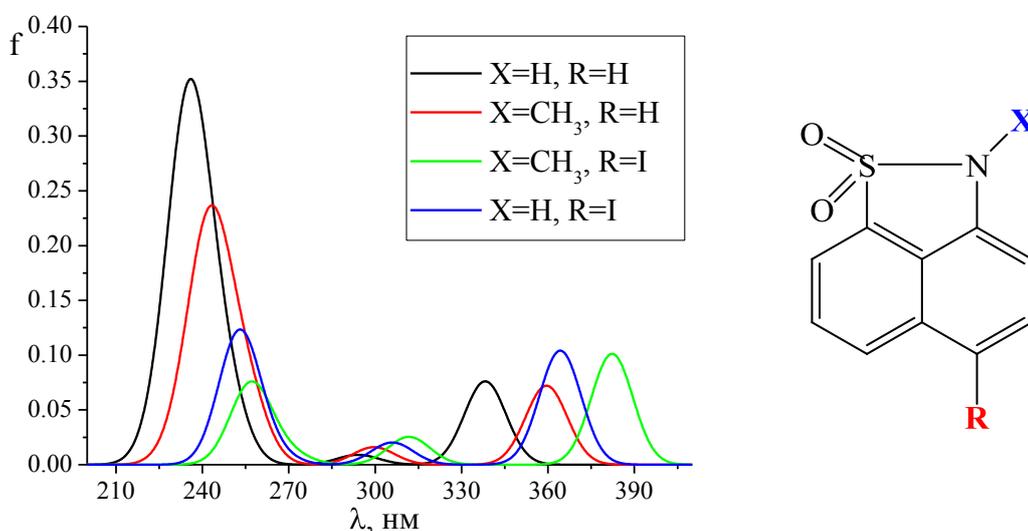


Рис.1. Вычисленные электронные спектры поглощения 1,8-нафталинсультама и трех его замещенных.

При модификации 1,8-нафталинсультама были использованы два отличающихся по природе заместителя (-CH₃ – электронодонорный, -I – электроноакцепторный), а также их сочетание. Были рассмотрены четыре типа структур, когда X = H и X = CH₃ были введены в нафталиновый остов, а к азоту вводились или R= H или R= I.

Анализ полученных спектров поглощения показал, что при переходе от не замещенной молекулы (X = H, R= H) к молекуле с двумя различными по природе заместителями (X = CH₃, R= I) наблюдается смещение длинноволновой полосы поглощения более чем на 40 нм, остальные полосы поглощения для рассматриваемых молекул также смещаются в длинноволновую область. Кроме того, в этом же ряду происходит изменение соотношения интенсивностей полос, интенсивность длинноволновой полосы растет и для соединения с X=CH₃, R=I становится преобладающей в спектре поглощения.

Таким образом, введение в молекулу 1,8 - нафталинсультама различных по природе заместителей приводит к смещению полос в спектре поглощения в длинноволновую область, причем наиболее эффективным является сочетание с X = CH₃, а R= I.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00386 мол_а)

Molecular structure of N-trifluoroacetyl piperidine - axial, equatorial or something different?

Tran D. Phien^{*}, *S.A. Shlykov*, *N.V. Belova*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute for Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes.

*e-mail: phientran@mail.ru

Molecular structure and conformational behavior of saturated six-membered rings, containing heteroatom, is an attractive field in chemistry. The axial-equatorial equilibrium and orientation of substituents relative heterocycles are influenced by steric repulsions and orbital interactions. The conformational preference of a N-substituted piperidines is generally an equatorial one and this has traditionally been explained in organic chemistry textbooks as being due to 1,3-diaxial repulsion effects destabilizing the axial conformer. However, the hyperconjugation between the electron lone pair on nitrogen atom and the π -system of substituents stabilizes the axial form [1].

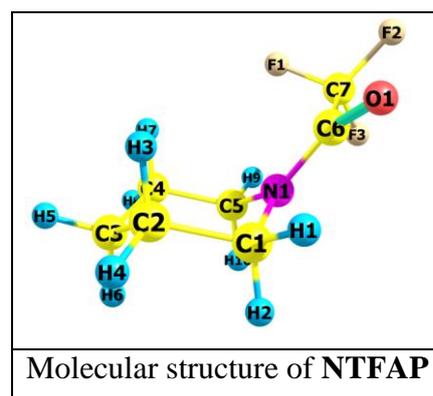
Recently we started a systematic study of the molecular structures and conformational properties of N-substituted piperidines, including N-cyclohexylpiperidine [2], alkyl- and nonalkylpiperidines [1]. All N-substituted piperidines may be dividing by three groups depending on the ratio of equatorial and axial forms.

In this study the molecular structure of N-trifluoroacetyl piperidine (**NTFAP**) was investigated by quantum chemical (QC) calculations. Geometry optimization and vibrational calculations were performed at the DFT-B3LYP, M06-2X and MP2 levels with the 6-311G** and cc-pVTZ basic sets.

From the QC calculations, it was found that the nitrogen bond configuration is nearly planar with $\sum \angle \text{CNC} = 357\text{--}360^\circ$, i.e. the N and C_α atoms belong to the carbonyl group plane. The B3LYP and M06-2X calculations predict that the angle between the exocyclic N–C6 bond and the C1–C2–C4–C5 plane of the averaged piperidine frame is $\alpha = 52\text{--}53^\circ$ and $62\text{--}66^\circ$, respectively. At the same time, the MP2 method yielded $\alpha = 64^\circ$ (cc-pVTZ) and 71° (6-311G**). Such situation was observed in theoretical study of N-acetyl piperidine [1]. Thus, the substitution of the hydrogen atoms in the acetyl group by heavier atoms has no influence on the carbonyl group orientation relative to the piperidine ring.

As follows from the NBO analysis, the second-order perturbation energy $E(2)$ ($\text{LP}(\text{N}) \rightarrow \text{BD}^*(\text{C6}, \text{O})$) is 75, 94 and 110 kcal/mol at the B3LYP, M06-2X and MP2 levels with the cc-pVTZ basis sets, respectively. Due to high orbital interaction energy, the nitrogen bond configuration is nearly planar, making impossible to assign this molecule neither to axial, nor to equatorial conformation, but to ‘intermediate’ one.

The financial support of this work by the Ministry of Education of the Russian Federation (Base Part, Project No. 1800) and the Russian Foundation for Basic Research (Grant 14-03-00923) is greatly acknowledged.



¹Tran D. Phien, Shlykov S.A. *Comput. Theor. Chem.* in print, 2016.

²Shlykov S.A., Tran D. Phien, Gao Y., Weber P.M. *Struct. Chem.* 2015, **26**(5) 1501-1512.

Conformational properties of 1-cyanosilacyclohexane studied by quantum chemical calculations in gas phase and IR spectrum in liquid

Tran Dinh Phien^{a,*}, Ingvar Arnason^b, Sergey A. Shlykov^a

^a Ivanovo State University of Chemistry and Technology

^b Science Institute, University of Iceland, Dunhaga 3, IS-107 Reykjavik, Iceland

*email: phientran@mail.ru

Determinations of equatorial-axial equilibrium in the saturated six-membered heterocyclic compounds derivatives have provided valuable information regarding the nature of steric interactions in organic molecules. The equatorial-axial equilibrium of 1-cyanosilacyclohexane **CNSiC** was examined by quantum chemical (QC) calculations in the work [1]. In this study, an attempt was undertaken to evaluate information on the conformational ratio of **CNSiC** by using IR spectroscopy.

The geometry and vibrational calculations were performed with 6-311G** (**A**) and cc-pVTZ (**B**) basis sets by applying B3LYP, M06-2X and MP2(FC)

methods. The experimental IR spectrum of liquid **CNSiC** was recorded in the range of wavenumbers 400 to 4000 cm^{-1} at room temperature. According to the QC calculations, in the gas phase the axial conformer is more stable than equatorial by $\Delta E=0.35-0.36$ (B3LYP), $0.84-1.02$ (M062X and MP2) kcal/mol and $\Delta G_{298}=0.18$ (B3LYP), $0.72-0.94$ (M06-2X and MP2) kcal/mol. The B3LYP calculations predict the ratio Ax:Eq is 58:42%, whereas M06-2X and MP2 methods show the ratio is *ca.* 80:20%. These values are similar to those in [1]: $0.94-0.98$ (ΔE), $0.85-0.88$ kcal/mol (ΔG) and the ratio Ax:Eq=81:19 % from the M06-2X/aug-cc-pVTZ and MP2(Full)/cc-pVTZ calculations. The energy barrier of the ring inversion of process Ax \rightarrow Eq, calculated in this work, is *ca.* 7 kcal/mol from QST3 approach at M06-2X/6-311G** level.

The B3LYP calculations predict the Si-H and C \equiv N stretch vibrational modes to lie in the regions 2220–2237 and 2301–2304 cm^{-1} , respectively. From the M06-2X calculations, the $\Delta\nu$ (Ax–Eq) Si–H band positions differ of 25 cm^{-1} is larger than that from B3LYP results.

On the contrary, the MP2 predictions are totally different – the Si–H and C \equiv N vibrational modes lie in reverse positions as compared with the DFT estimates, see Fig.2, and, moreover, the difference between these modes is twice larger.

The experimental IR spectrum of **CNSiC**, a doublet in the range 2000–2300 cm^{-1} was assigned to the Si–H and C \equiv N modes. The intensities ratio along with the position difference of the bands allows one to suggest that the MP2 calculations may give erroneous predictions of the vibrational spectra.

The financial support of this work by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Base Part, Project No. 1800) and the Russian Foundation for Basic Research (Grant 14-03-00923) is greatly acknowledged

1. Sigolaev YF, Semenov SG, Belyakov AV. *Russ. J. Gen. Chem.* **83-5** (2013) 932-937.

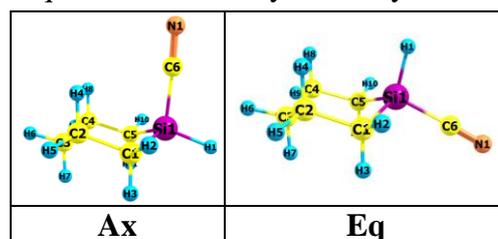


Fig. 1. Molecular structures of **CNSiC**

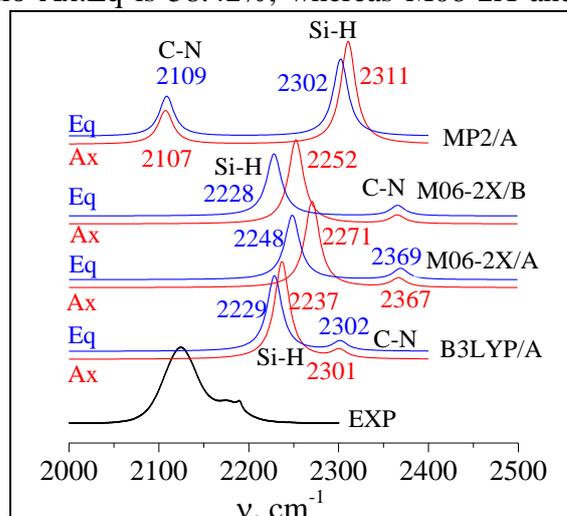


Fig.2. Theoretical (gas) and experimental (liquid) IR spectra in the SiH and CN modes range of **CNSiC**

NBO-анализ распределения электронной плотности молекулы триэтилен-триамид фосфорной кислоты

А.А. Фарафонова

Ивановский государственный университет

Создание новых лекарственных средств - одна из актуальных задач современной химической науки. Органические соединения фосфора прочно вошли в арсенал практической медицины. Наибольшую практическую значимость имеют фосфорсодержащие лекарственные препараты с фрагментом P-N, составляющие основную группу препаратов для лечения злокачественных новообразований.

В данной работе была выполнена оптимизация геометрии, расчет частот колебаний, а также NBO-анализ распределения электронной плотности методом DFT/B3LYP с использованием базиса 6-31G* молекулы триэтилен-триамид фосфорной кислоты. Молекула содержит три трехчленных циклических фрагмента, плоскости которых расположены под разными диэдрическими углами к связи P-O: $\angle -120.7^\circ$ ($\Delta N3C3C4$), $\angle -17.7^\circ$ ($\Delta N2C5C6$), $\angle -10.8^\circ$ ($\Delta N1C1C2$).

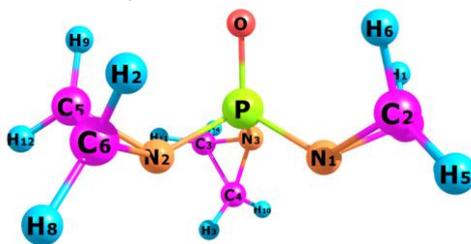


Рис. 1. Модель молекулы триэтилен-триамид фосфорной кислоты с указанием используемой нумерации атомов

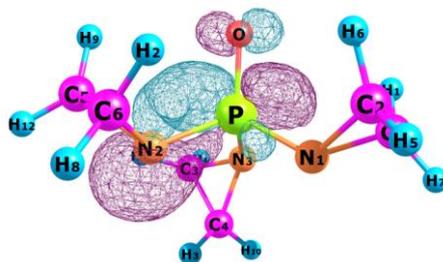


Рис. 2. NBO молекулы триэтилен-триамид фосфорной кислоты

Величины валентных углов OPN составили 114° - 117° , в то время как валентные углы NPN равны 101° и 106° . Такое отклонение четырех связей атома P от тетраэдрических углов объясняется большей электронной плотностью связи P-O (порядок связи=1.26) по сравнению с электронной плотностью связи P-N (порядок связи=0.71-0.75) в рамках теории отталкивания электронных пар.

Стабилизация структуры, изображенной на рисунке, определяется суммарными донорно-акцепторными взаимодействиями неподеленной пары (LP) атомов азота с разрыхляющими π^* NBO связи P-O. Наибольшее взаимодействие наблюдается между LP(N3) и $\pi^*(P-O)$, которое составляет 9.5 ккал/моль.

Подобное расположение трехчленных фрагментов наблюдается в молекуле кристалла с серой, который является эффективным препаратом для лечения рака молочной железы. Таким образом, NBO-анализ позволяет понять причину структурных особенностей соединений данного класса.

Nonadiabatic Effects in Pyrene

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

¹Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences

²National Research Nuclear University MEPhI

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

The absorption and emission spectra of pyrene are simulated with their vibronic structure¹. Pyrene has two low-lying singlet excited states: dark (symmetry-forbidden) ¹L_b and bright (symmetry-allowed) ¹L_a. Light absorption leads to ¹L_a, but the emission proceeds from ¹L_b with relatively high quantum yield. The absorption spectra calculated within the Franck–Condon double harmonic parallel-mode approximation perfectly agree with the experiment, which indicates the validity of these approximations for light absorption in pyrene. However, the emission spectra calculated either within the Franck–Condon or Herzberg–Teller approximations show poor agreement with the experiment. This indicates the importance of nonadiabatic effects and intensity borrowing in the pyrene fluorescence. Nonadiabatic coupling matrix elements between the ¹L_b and ¹L_a are calculated. The emission spectra taking into account nonadiabatic effects are constructed.

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

¹A.Y. Freidzon, R.R. Valiev, A.A. Berezhnoy, *RSC Adv.* 2014, **4**, 42054–42065.

Transient current in dispersive transport mode for the case of time-dependent electric field

V.R. Nikitenko*, M.D. Khan

National Research Nuclear University «MEPhI» (Moscow Engineering Physics Institute)

*e-mail: vladronik@yandex.ru

Disordered semiconductors are intensively investigated because of applications in copying technique, photovoltaic devices^{[1] [2]} and other basic elements of electronics. Transport of charge carriers, the main characteristic of which is mobility, is one of the fundamental processes that determine the parameters of electronic devices. One of methods for measuring mobility in thin (less than 100 nm) films is CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) method. Initially, CELIV method was developed for the extraction of equilibrium charge carriers^[3]. Later on, this method was adopted for extraction of external carriers, generated by light pulse, the so-called photo-CELIV^[4]. It should be noted that initial energetic distribution of photogenerated charge carriers can be extremely non-equilibrium. Quasi-equilibrium in a disordered media is established only in course of transport, which is known to show anomalous features: mobility of charge carriers decreasing in course of time, and the dispersion (spread of coordinates) of charge carriers is anomalously large^{[5] [6]}. However, usual method for analysis of CELIV data supposes the equilibrium transport (constant mobility of carriers). Only recently, numerical simulation of CELIV is carrying out taking into account dispersive transport^[7].

In this work analytic expressions for the density of charge carriers and the transient current in the case of dispersive transport for a small-signal conditions, when the field can be considered as uniform and its strength increases by a power law, are obtained. Based on these solutions, modification of method for determination of the transit time (hence, the drift mobility) from CELIV data is discussed. Dispersive transport is realized in the case of photogenerated carriers (photo-CELIV) in strong disordered material at initial time interval after the light pulse. It is shown that due to anomalous dispersion of charge carriers the ratio between time of maximum current and time of flight entirely differs from the case of normal (quasi-equilibrium) transport, when the mobility is constant. Analytic dependence of these times from single dimensionless parameter is obtained. This dependence allows to estimate time of flight for «free» carriers, if CELIV signal increases sharply at short times and then it decreases slowly (the form of the curve is strongly asymmetric), and the usual relation is not applicable.

[1] A.J. Mozer, N.S. Sariciftci, *C. R. Chim.* **9** (2006), 568–577.

[2] P.M. Borsenberger, D.S. Weiss, *Organic photoreceptors for xerography*, CRC Press, Boca Raton, 1998.

[3] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, J. Kočka, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4946.

[4] J. Mozer, N.S. Sariciftci, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Österbacka, M. Westerling, G. Juška, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 112104.

[5] V.I. Arkhipov, M.S. Iovu, A.I. Rudenko, S.D. Shutov, *Phys. Status Solidi A* **54** (1979) 67-77.

[6] V.I. Arkhipov, A.I. Rudenko, *Philos. Mag. B* **45** (1982) 189-207.

[7] B. Philippa, C. Vijila, R.D. White, P. Sonar, P.L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas, *Org. Electron.* **16** (2015) 205–211.

Структура и термодинамические свойства кластеров воды и влияние ориентационной изомерии на их концентрации в газовой фазе

*Е.А. Широкова**, *О.С. Воронова*, *С.К. Игнатов*, *А.Г. Разуваев*

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

*e-mail: ekashirokova@gmail.com

Кластеры воды являются объектом многочисленных исследований, так как информация об их свойствах необходима для правильного описания различных атмосферных процессов. В частности, данные мультимолекулярные комплексы влияют на распределение энергии в атмосфере, внося тем самым значительный вклад в изменение климата. Кроме того, есть предположение, что кластеры воды значительно ускоряют процессы гидролиза и гидратации, являясь их «газофазными катализаторами». Однако в оценках термодинамических функций и концентраций кластеров воды имеет место значительный разброс. Стандартный подход — расчет термодинамических функций только для наиболее энергетически выгодной структуры — не учитывает существование огромного числа ориентационных изомеров, возникающих за счет различных топологий сетки водородных связей. В данной работе термодинамические расчеты проводятся для большой выборки изомерных комплексов из 6 молекул воды. Исходные структуры выбраны на основе оригинальной программы, которая для заданного «скелета» кислородных атомов генерирует ориентационные изомеры. Рассмотрены 96 изомеров "book", 27 изомеров "cage", 10 изомеров "prisma".

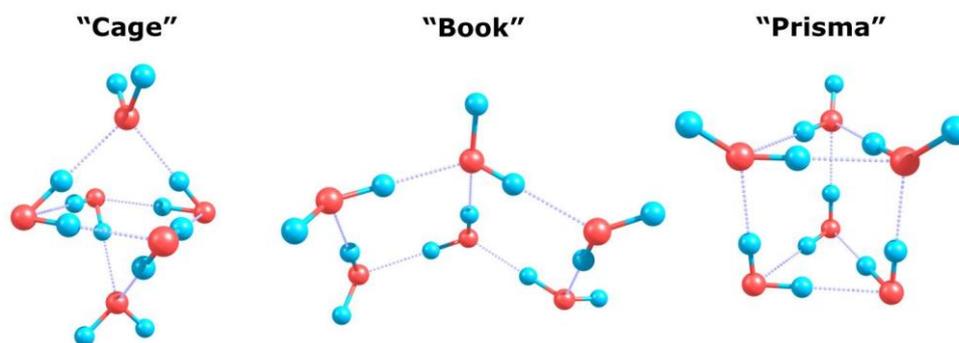


Рис. 1. Три вида «скелетов» кислородных атомов для кластеров воды (H_2O)₆

Методом B3LYP/6-311++G(2d,2p) проведена оптимизация геометрии, рассчитаны колебательные частоты и термодинамические функции изомеров. Для наиболее выгодных структур дополнительно проведены расчёты высокоточным методом G4. Рассчитаны константы равновесия образования мультимолекулярных комплексов и их концентрации в газовой фазе. Установлено, что расчет по термодинамическим функциям глобального минимума на 1-2 порядка занижает концентрации кластеров и может использоваться только для простых структур из 2-3 молекул воды. Для более сложных комплексов необходимо учитывать явление ориентационной изомерии. Результаты верифицируются путем прямого молекулярно-динамического моделирования водяного пара и оценки времени жизни зарегистрированных комплексов. Концентрация димеров (H_2O)₂, полученная на основе расчёта их времени жизни, согласуется с результатами квантовохимических расчётов методом G4. Однако применение методов молекулярной динамики для изучения комплексов (H_2O)_n при $n \geq 3$ оказывается неэффективным вследствие малой вероятности их образования за время моделирования. Предметом дальнейшей работы является разработка специальных методов для высокоточной оценки концентраций кластеров воды.

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

Н-комплекс *n*-*n*-пропилоксикоричной кислоты с пиридиновым эфиром *para*-*n*-пропилоксибензойной кислоты – потенциальный мезоген

К.Е. Шпилевая, Н.И. Гуричева, М.С. Федоров, С.А. Сырбу

Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии

Быстрое развитие техники предъявляет новые требования к жидкокристаллическим материалам. Молекулярный дизайн мезогенов постепенно утрачивает свой потенциал. Это обусловлено тем, что круг потенциальных синтонов для конструирования каламитных мезогенов ограничен и хорошо известен. Появившиеся мезогены иной химической природы (например, дискотические, металомезогены и др.) не всегда дают возможность создания жидкокристаллических материалов с заданными свойствами. Водородная связь среди специфических взаимодействий в жидкокристаллических комплексах вызывает особый интерес. Это связано с особым сочетанием ее свойств – высокой прочности и стереоспецифичности с одной стороны, и динамичности – с другой.

В настоящей работе выполнено исследование структуры Н-комплекса на основе *para*-*n*-пропилоксикоричной кислоты (А) с пиридиновым эфиром *para*-*n*-пропилоксибензойной кислоты (В) а также определение характеристик межмолекулярной водородной связи в Н-комплексе.

При моделировании Н-комплекса использовались наиболее энергетически выгодные конформеры молекул А и В. Для всех конформеров отдельных молекул и для Н-комплекса выполнена оптимизация геометрических параметров, а также рассчитаны частоты колебания методом DFT/B97D (учитывающим дисперсионное взаимодействие) с базисом 6-311++G**.

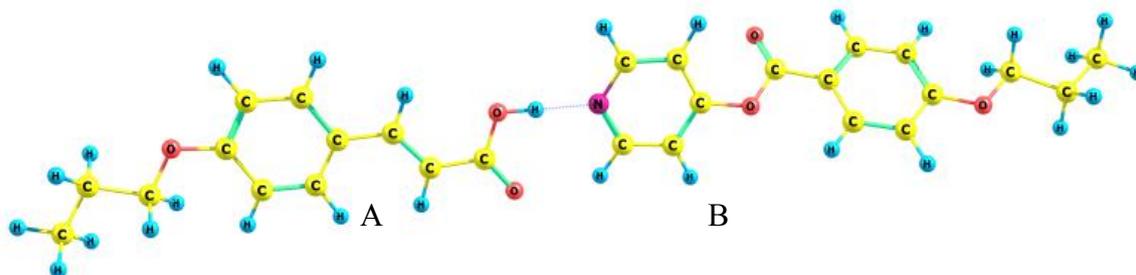


Рис.1. Н-комплекс, образованный *para*-*n*-пропилоксикоричной кислотой (А) с пиридиновым эфиром *para*-*n*-пропилоксибензойной кислоты (В)

Мезогенная часть молекулы А является структурно жесткой, в молекуле В возможно заторможенное внутреннее вращение пиридинового фрагмента ($V_0=0.4$ ккал/моль), которое происходит с существенным сохранением направления директора и дипольного момента молекулы эфира. Определены элементы тензора поляризуемости комплекса: $\alpha_{xx}=716.6$; $\alpha_{yy}=323.7$; $\alpha_{zz}=224.8$.

Энергия взаимодействия между молекулами А и В, которая составила -14.5 ккал/моль (-13.8 ккал/моль с учетом поправки BSSE на суперпозицию базисных наборов), рассчитана по формуле (где SP – расчеты Single Point):

$$\Delta E_{\text{мв}} = E_{\text{комп}}(\text{Opt}) - (E_{\text{А}}(\text{SP}) + E_{\text{В}}(\text{SP}))$$

Полученные характеристики комплекса указывают на образование сильной межмолекулярной водородной связи и высокой анизотропии электронной плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть, проект №3474)

Ab initio multi-reference perturbation theory calculations of the ground and low-lying excited states of the weakly bonded YbCs atomic pair

D.N. Meniailava, M.B. Shundalau*

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. For this purpose it is necessary 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 rovibronic states. No experimental data available for the weakly bonded YbCs atomic pair (“van der Waals molecule”) 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(3,12)/XMCQDPT2² calculations of the low-lying doublet and quartet states and the spin-orbit coupling (SOC) for the YbCs molecule are performed (Fig. 1). The Stuttgart RSC ECPs have been used in calculations. At the dissociation limits the energies of the lowest excited YbCs terms relatively to the its ground state are³: 11178.3 and 11732.3 cm⁻¹ with the SOC splitting equals 554.0 cm⁻¹; 14499.3, 14596.8 cm⁻¹ with the SOC splitting equals 97.5 cm⁻¹; 17288.4, 17992.0 and 19710.3 cm⁻¹ with the SOC splittings equal 703.6 and 1718.3 cm⁻¹; 18535.5 cm⁻¹. The corresponding calculated energies of the low-lying terms relatively to the ground state at the distance of 17.0 Å are: 11177.8 (Ω = 1/2) and 11732.2 cm⁻¹ (Ω = 3/2) with the SOC splitting equals 554.4 cm⁻¹; 14063.1 (Ω = 1/2), 14758.7 (Ω = 3/2) and 15795.5 cm⁻¹ (Ω = 1/2) with the SOC splittings equal 695.6 and 1036.8 cm⁻¹; 17034.7 (Ω = 1/2), 17841.2 (Ω = 3/2) and 19457.2 cm⁻¹ (Ω = 5/2) with the SOC splittings equal 806.5 and 1616 cm⁻¹. These data indicate that our calculations for states corresponding to the Yb(6s²)+Cs(6p) and for general splitting corresponding to Yb(6s6p)+Cs(6s) are in good agreement with experimental energies at the dissociation limits. Potential well depth for the ground state is 158.7 cm⁻¹ at the distance of 5.775 Å.

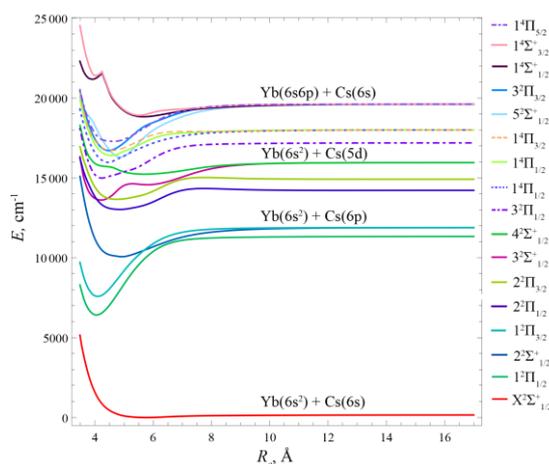


Fig. 1. Calculated at the CASSCF(3,12)/XMCQDPT2 + SOC level of theory low-lying electronic states of the weakly bonded YbCs atomic pair in the range from 3.50 to 17.00 Å

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

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

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

Induced representations in the theory of electron structure and superconductivity

V.G. Yarzhemsky*

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

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

Large symmetrical clusters and crystals are characterized by the whole symmetry group and some physical subgroups, i.e. local groups and a wave vector groups. Multiscale atomistic modeling requires use of the proper symmetry for each scale. In the present work this problem is solved making use of induced representation method. The wave functions of symmetrical nanoparticles are classified by the whole group, local group and intermediate group. Making use of transitivity of induction theorem it was shown that additional quantum numbers are required for nanoparticles if atoms are on the planes of symmetry¹. These additional quantum number label repeating IRs of the whole group and may be chosen to correspond to local symmetry of physical interaction. Selection rules for optical and vibrational transitions are usually considered for the whole symmetry group. It was shown that the vibrational selection rules are modified for large symmetrical clusters².

In solid state there are two physical subgroups – local group and the wave vector group. Cooper pair wave functions are constructed as a Kronecker square of the wave functions belonging to the IRs (irreducible representations) of space groups³. Possible symmetries of a pair depend on the position of one-electron wave vector in a Brillouin zone. It is shown that in the case of Cooper pairs there are three physical groups and three quantum numbers for labeling of states, i.e. the whole crystal group G, the wave vector group H and intermediate group F. Making use of Mackey theorem on symmetrized squares of induced representations it is shown that in a general point of Brillouin zone the number of appearance of any IR equals to its dimension. This means that for complete classification of the states additional quantum numbers are required. Unconventional superconductors UPt_3 , Sr_2RuO_4 characterized by points and lines of nodes. It is shown that the nodal structure of one-dimensional IRs of a pair is uniquely defined and that for two-dimensional IRs the nodal quantum numbers are the labels of IRs in intermediate group F. On the lines and planes of symmetry IRs of the wave vector group H are additional the quantum numbers. The application of the technique to Fe pnictide superconductors is discussed

This work was supported by PREZIDIUM RAS (project III.5.)

¹Yarzhemsky V.G. *Nanoscale Syst: Math. Modeling, Theory Appl.* 2013, **2**, 96-106.

²Яржемский В.Г., Изотов А.Д. *ДАН.* 2013, **453**(3), 391-394

³Yarzhemsky V.G. *Int.J. Advanced Appl. Phys. Research*, Special Issue, 2016, 48-56

Структура и энергии граничных орбиталей производных порфина как потенциальных компонентов для фотоэлементов каскадного типа

А.В. Малышева, К.М. Солдатова, А.И. Смирнова, Н.И. Гиричева, Н.В. Усольцева

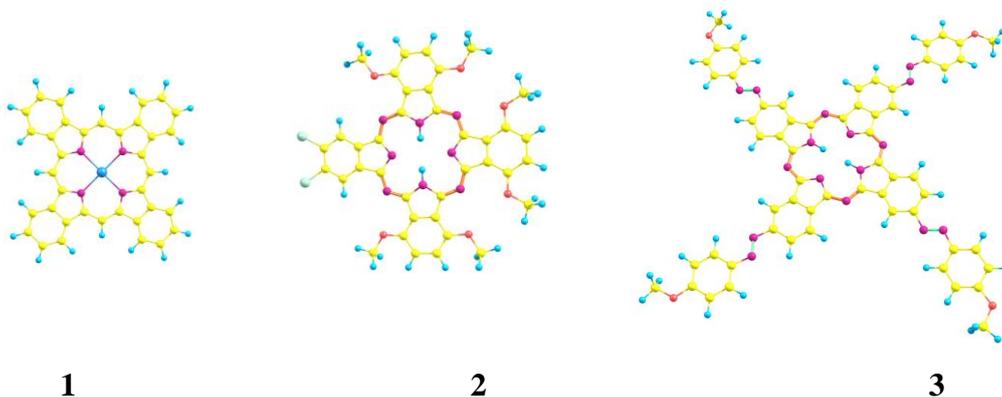
Ивановский государственный университет

В последние годы появились перспективные органические фотовольтаические ячейки, которые в отличие от традиционных неорганических кремниевых, дешевле и легче в производстве.

Среди них элементы каскадного типа вызывают особый интерес исследователей, поскольку они работают со значительно большей частью солнечного спектра и теоретически могут иметь большой КПД.

В качестве возможных компонентов таких каскадных систем могут выступать производные порфина различного комплементарного строения и с определенным соотношением ширины запрещенной зоны.

Нами рассмотрены три представителя производных порфина: тетрабензопорфиринат цинка (**1**), смешанно-замещенный фталоцианин типа A_3B (**2**), тетра-замещенный фталоцианин с азокромофорными группами (**3**). Методом DFT/B3LYP/6-311++G** выполнена геометрическая оптимизация и рассчитаны частоты колебаний молекул.



Все молекулы имеют плоскую структуру макрогетероцикла.

В таблице приведены энергии граничных орбиталей и разница между ними (эВ).

	1	2	3
$E_{ВЗМО}$	-4,97	-4,84	-5,28
$E_{НСМО}$	-2,49	-2,89	-3,35
ΔE	2,48	1,95	1,93

На основании расчетов показано, что рассмотренные соединения могут поглощать фотоны в видимой области спектра. Однако, величина ΔE для соединения **1** существенно больше, чем для соединений **2** и **3**.

Таким образом, создание композиций из двух слоев донорных соединений **1** и **2** или **1** и **3** позволит расширить диапазон длин волн в спектре поглощения органической фотовольтаической ячейки.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ на 2014-2016 гг грант №4.106.2014К. и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-03-00883 а)