

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 ASFM2016

Тезисы докладов
летней и осенней сессий (ASFM-1 и ASFM-2)

Москва, 2016 г.

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

I. Оглавление

Часть 1: ASFM2016-1

New highly selective fluorescent chemosensor based on the aggregated pyrene@2 β -cyclodextrin complex. Optical properties and structure	7
MD/QC modeling of exciplex formation near an α -NPD/BAIq interface	8
π -Stacking arrangement of organic chromophores in design of moieties with nonlinear optical activity	9
Протонирование фрагментов газовых гидратов	10
Взаимодействие этилбромида с кластерами Mg _n (n=2-24) в вакууме.....	11
Modeling of the solvent influence on the structure and spectral band shapes of dibenzoylmethanoboron difluoride hydroxy derivative	12
Особенности фотовозбуждения и спектральные свойства хорофилла <i>a</i> и его аналогов в конденсированных средах	13
Band structure of pristine and doped TiO ₂ nanotubes.....	14
Материалы на основе субнаночастиц платины. Квантово-химическое исследование структурных, электронных и термодинамических свойств Pt ₂₄ и их комплексов с молекулярным и атомарным водородом.....	15
Различные Н-комплексы между молекулами пиридинового эфира <i>n</i> - <i>n</i> -пропилоксибензойной кислоты и <i>n</i> - <i>n</i> -пропилоксибензойной кислоты	16
Строение и энергия образования димера додецилсульфата натрия.....	17
Modification of force field for atomistic modeling of nonlinear optical molecular systems based on эпоxy-amine oligomers with binary chromophore moieties.....	18
Исследование в периодическом приближении реакционной способности цепочечных структур -O-Au-O- при окислении CO на поверхности Au(321)	19
Растворение и ассоциация хитозана и его комплексообразование с белковым субстратом. Молекулярно-динамическое исследование.....	20
Molecular structures of hemiporphyrzine and dicarbahemiporphyrzine according to DFT calculations.....	21
Особенности строения свободной молекулы 1-аминонафталин-8-сульфоукислоты.....	22
Electron diffraction and quantum chemical study of structure and conformational properties of N, N-dimethylamine-1,3,5-trisilacyclohexane	23
Кинетика диффузионных режимов реакций окислителей в кристаллах льда. Исследование методами молекулярной динамики и кинетического Монте-Карло	24
Absorption spectrum analysis of the rhodamine-tamra dimer based on molecular dynamics in complex media	25
Effect of microscopic Coulomb interactions on the mobility of charge carriers in disordered organic materials	26

Tackling basis set and outer-core electron correlation effects in lanthanide-containing molecules: a case study of gadolinium diatomics	27
Структура и энергия комплексов включения кукубит[7]урилов с дикатионамистириловых красителей с <i>n</i> -аммониоалкильный заместителем различной длины	29
Влияние заместителей на спектры поглощения 1,8-нафталинсультама.....	31
Molecular structure of N-trifluoroacetylpiperidine - axial, equatorial or something different?	32
Conformational properties of 1-cyanosilacyclohexane studied by quantum chemical calculations in gas phase and IR spectrum in liquid	33
NBO-анализ распределения электронной плотности молекулы триэтилен-триамид фосфорной кислоты	34
Nonadiabatic effects in pyrene	35
Transient current in dispersive transport mode for the case of time-dependent electric field ..	36
Структура и термодинамические свойства кластеров воды и влияние ориентационной изомерии на их концентрации в газовой фазе	37
H-комплекс <i>n</i> - <i>n</i> -пропилноксикоричной кислоты с пиридиновым эфиром пара- <i>n</i> -пропилноксипбензойной кислоты – потенциальный мезоген	38
<i>Ab initio</i> multi-reference perturbation theory calculations of the ground and low-lying excited states of the weakly bonded YbCs atomic pair	39
Induced representations in the theory of electron structure and superconductivity	40
Структура и энергии граничных орбиталей производных порфина как потенциальных компонентов для фотоэлементов каскадного типа.....	41
Часть 2: ASFМ2016-2	
Молекулярно динамическое исследование комплексов инсулина с олигомерным хитозаном	43
High-throughput DFT calculations of redox potentials and diffusion barriers for alkali-ion cathode materials	44
Моделирование структуры и спектров диарилиденов на основе индан-2-она	45
A theoretical analysis of the role of exciplexes in light emission in OLEDs: the structure and spectroscopic properties of α -NPD–BAIq exciplexes at an α -NPD/BAIq interface	46
Когерентный одномерный механизм переноса носителей заряда в органических материалах	47
Изменение структуры гидратной оболочки фрагмента льда sI при дегидратации	48
Benzimidazolequinoxalines: novel fluorophores with tuneable sensitivity to solvent effects	49
Геометрическое строение молекулы трифенилсурьмы в разных электронных состояниях	50
Band structure of quasi-metallic carbon nanotubes	51
Calculation of statistical characteristics of quasi-breather with soft-type of nonlinearity in the crystals of A ₃ B stoichiometry	52

Molecular structures of hemiporphyrizine and dicarbahemiporphyrizine by synchronous gas-phase electron diffraction and mass-spectrometry	53
Диссоциация и поверхностная диффузия водорода на свободных и химически-модифицированных наночастицах платины. Молекулярно-динамическое исследование	54
О причинах высокой газофазной кислотности <i>meta</i> -бензолдисульфоновой кислоты	55
Solvation of palladium nanoparticles in ionic liquid: a QM/MM study	56
Выбор метода расчетов электронных спектров соединений с дансильной группой	57
The atomic, charge, and electronic structure of small Ar cluster ions – an ab initio study	58
Моделирование процесса проникновения молекулы лейцина через мембрану бактериальной клетки	59
Спектральные особенности комплекса гуанидин–ацетат. Экспериментально-расчетное исследование	60
Design of novel nonlinear-optical chromophores with condensed heterocyclic moieties	61
Зависимость ИК-спектров пиридиновых эфиров <i>para</i> - <i>n</i> -алкилоксибензойной кислоты от длины углеводородного радикала	62
Effective fragment potentials for polycyclic aromatic hydrocarbons	63
Description of hopping charge transport in disordered organics by the multiple trapping model	64
Молекулярная структура гемипорфирина цинка по данным DFT-расчетов	65
Теоретический анализ влияния неспецифической сольватации на конформационные свойства 1-аминонафталин-8-сульфокислоты	66
Теоретическое исследование молекулярного строения гемипорфирина и дикарбагемипорфирина	67
Исследование кинетики диффузии в реакциях окислителей в кристаллах льда методами молекулярной динамики и адаптивного кинетического Монте-Карло	68
Расчет структур димера и эксимера DBMBF ₂ и положений полос их спектров поглощения и флуоресценции	69
Analytic modeling of mobility field dependence in organic materials with correlated disorder	70
A high-level ab initio study on the molecular properties of europium dihalides EuX ₂ (X = F, Cl, Br, I)	71
Полимеризация или образование H-комплекса <i>para</i> - <i>n</i> -пропилоксикоричной кислоты	72
Исследование влияния заместителей на величину стоксового сдвига ряда замещенных 1,8-нафталинсультама	73

Квантово-химические расчеты конформационного состава молекул дипина и тиодипина, содержащих группы этиленимина	74
Atomistic modeling of chromophore-containing polymer materials with quadratic nonlinear optical properties	75
Theoretical prediction of operational stability of potential OLED host molecules by multireference quantum chemistry	76
Водородосвязанный комплекс 4,4'-бипиридина и коричной кислоты	77
Влияние строения мультимолекулярных комплексов воды на их устойчивость, термодинамические функции и концентрации в газовой фазе	79
Строение комплексов <i>para</i> - <i>n</i> -пропилоксибензойной кислоты и ее пиридинового эфира состава 2:1	80
Самозондирование локальной подвижности азо-полимеров с помощью ИК Фурье спектроскопии	81
Structure and chemical properties of substituted gold clusters	82
Теоретическое исследование структуры и конформационных свойств 1-диметиламино-1-силациклогексана	83
Excited state dynamics in nanoscale materials for solar energy harvesting	84
Строение мономерной и димерной молекул трибромида иттрия и термодинамика димеризации	85
Research transfer integrals statistics in amorphous organic semiconductors	86
Проявление четно – нечетного эффекта на геометрических параметрах серии мезогенов <i>n</i> - <i>n</i> -пропилоксибензойных кислот	87

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

**«ЦЕНТР ФОТОХИМИИ РАН»
(ЦФ РАН)**

Часть 1: ASFM2016-1

Тезисы докладов летней сессии

[24–25 мая 2015 г.]

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. Rykova*², *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 BHLYP). 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/BHLYP 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. Loeb, 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 - B7D, ω B7X-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%.

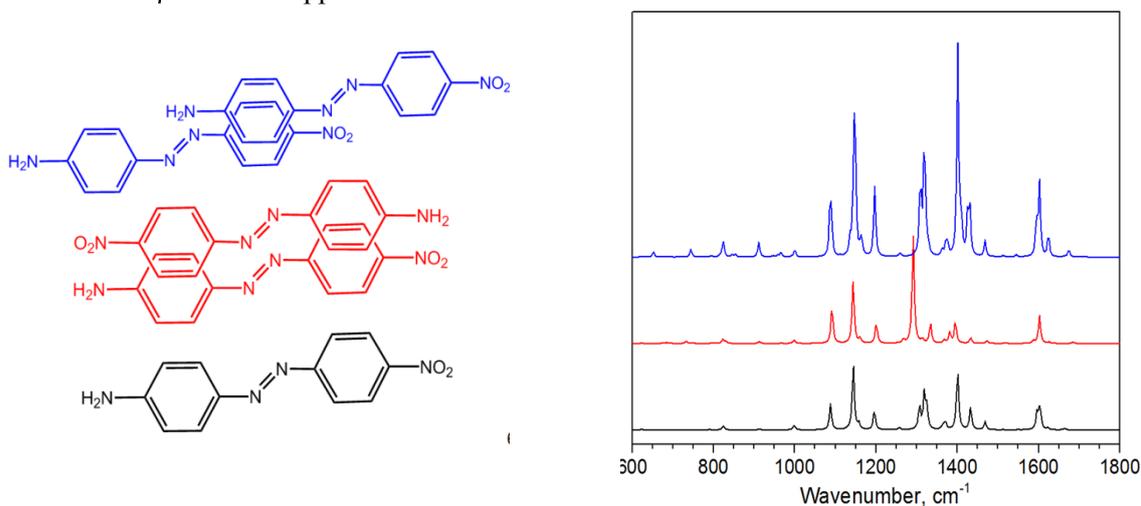


Figure 1. Raman spectra for azo-chromophore DO3 and two stacked dimers.

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.

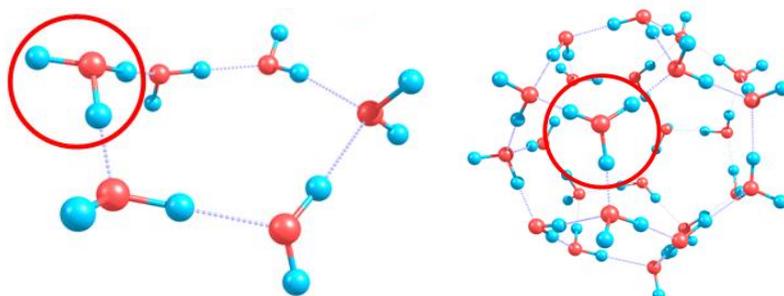


Рис. 1. Строение протонированного шестичленного цикла $\text{O}_6\text{H}_{13}^+$ (слева) и протонированной ячейки $\text{O}_{24}\text{H}_{49}^+$ (справа)

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.

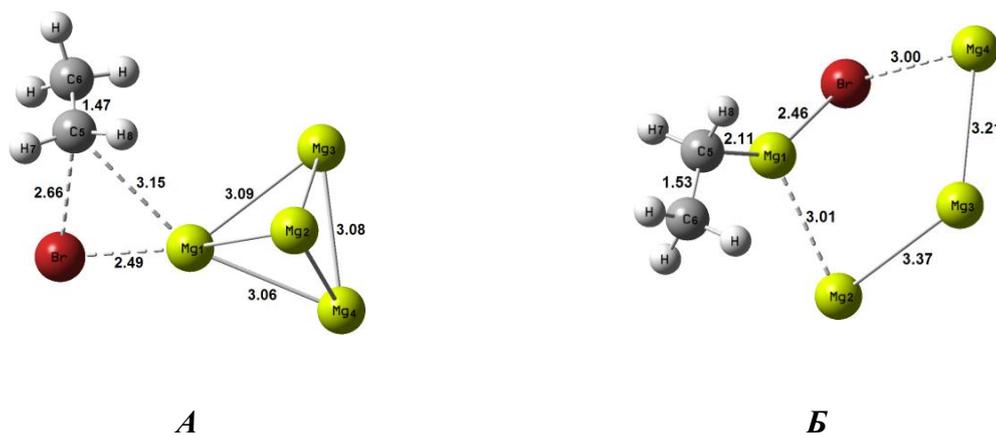


Рис. Геометрия переходных состояний для реакции EtBr...Mg₄ → EtMg₄Br (а) и реакции EtMg₄Br → EtMgBr + Mg₃ (б). Числами указаны межатомные расстояния в Å.

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.

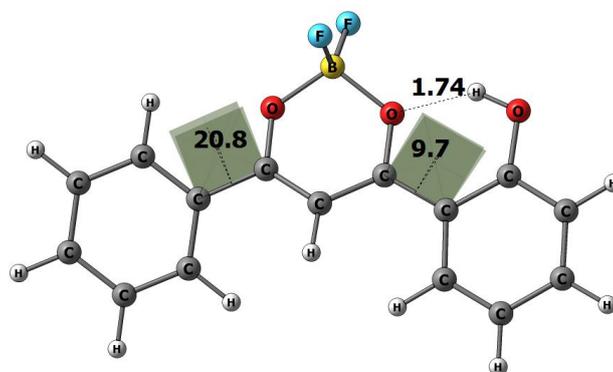


Fig. 1. Calculated structure of OHDBMBF₂

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.

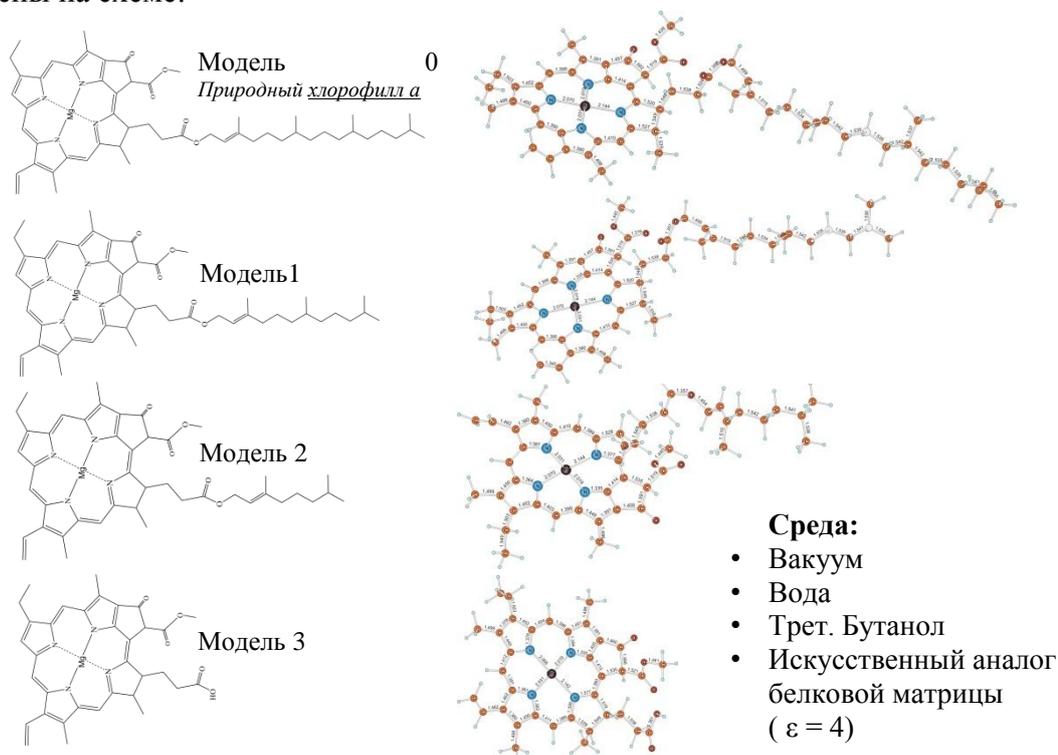
This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state contract no. 1137) and Russian Science Foundation (project no. 14-43-00052).

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.

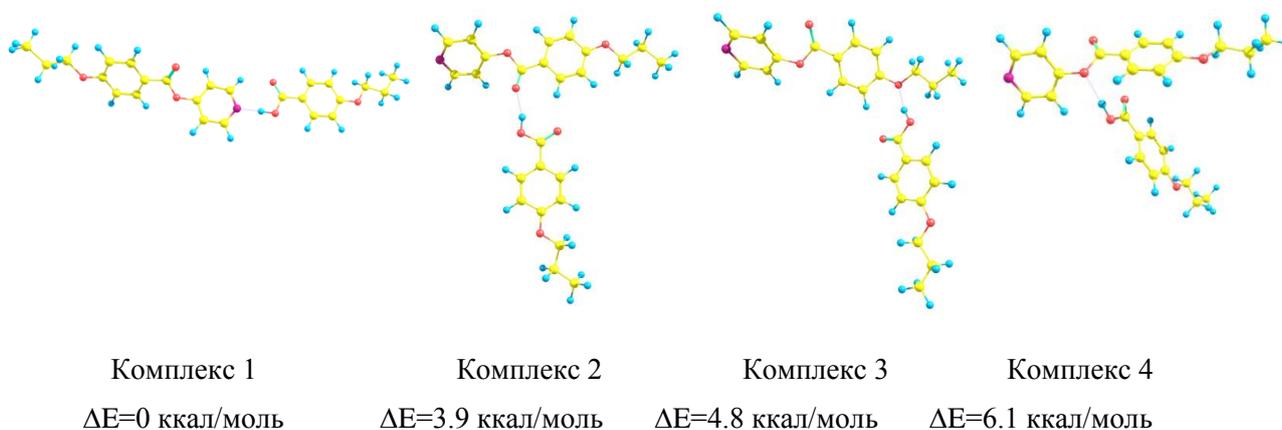


Рис. 1. Строение комплексов пиридинового эфира

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).

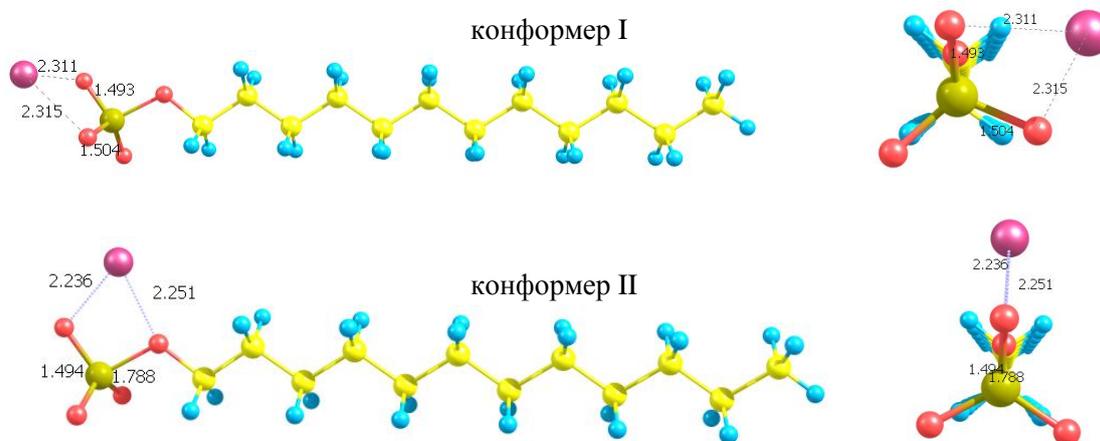


Рис. 1. Оптимизированные конформеры ДСН (справа – вид со стороны группы SO₄)

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.

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

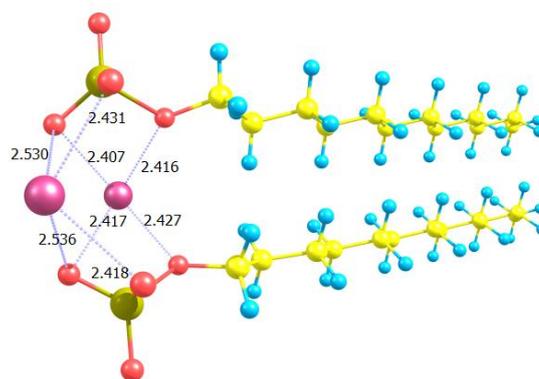


Рис. 2. Димер ДСН

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.

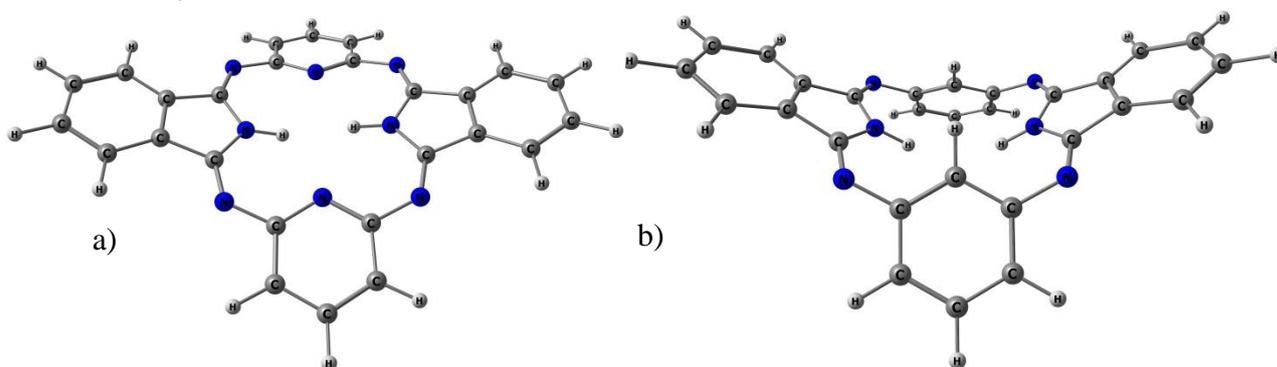


Fig. 1. Optimized structures of H_2p (a) and H_2dchp (b) molecules

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: $-\text{SO}_3\text{H}$ вокруг связи S-C, $-\text{OH}$ вокруг связи S-O и $-\text{NH}_2$ вокруг связи C-N, причем для группы $-\text{NH}_2$ возможна инверсия. Расчеты показали, что молекула имеет пять устойчивых конформеров, отличающихся взаимным расположением групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{SO}_3\text{H}$. 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: $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ (конформеры 1, 2, 3, 4), $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ (конформер 1) и $\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$ (конформер 5). Наиболее сильная водородная связь образуется между атомом азота NH_2 -группы и водородом SO_3H -группы в наиболее устойчивом конформере.

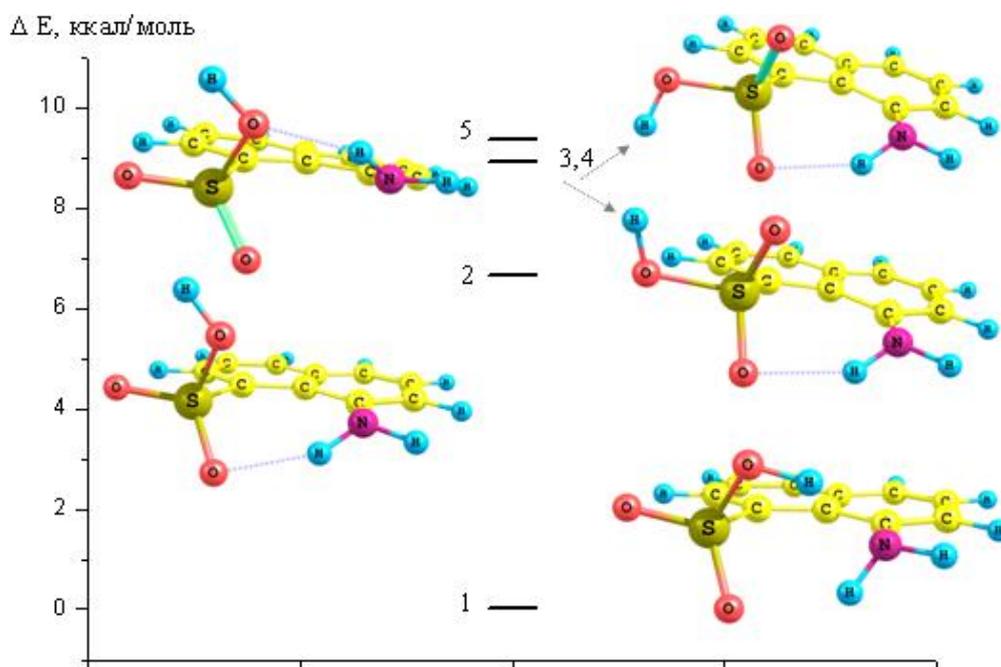


Рис. 1. Относительные энергии молекулы 1-аминонафталин-8-сульфокислоты в газовой фазе

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**).

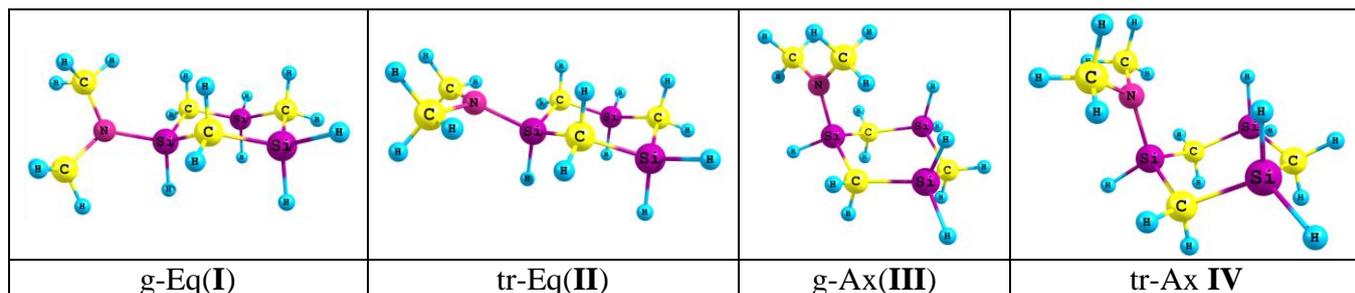


Fig. 1. Conformers of **DMeATSC**.

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 $Lp-N-Si-H=180^\circ$ are so-called *trans* conformers (*tr-E* and *tr-A*) and $53-62^\circ$ – 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

Микрокристаллы 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 latter 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 4*f* electrons, not to mention the 4*s*, 4*p*, and 4*d* ones, are usually considered to be “core-like” (i.e., unaffacting 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 4*f*⁷ shell, so that the ground states of gadolinium species exhibit high-spin multiplicities: X⁹Σ⁻ in chalcogenides and X⁸Σ⁻ 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: 4*s*4*p*4*d*4*f*5*s*5*p* (Gd), 1*s*2*s*2*p* (O and F), 2*s*2*p*3*s*3*p* (S and Cl), 3*s*3*p*3*d*4*s*4*p* (Se and Br), and 4*s*4*p*4*d*5*s*5*p* (Te and I).

Table 1. The ΔCBS and ΔCV effects on molecular properties (r_e , Å, ω_e , cm⁻¹, D°_0 , kcal·mol⁻¹) of gadolinium diatomics in their ground electronic states

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

In Table 1, ΔCBS stands for the difference between the results obtained with routinely used TZ-quality basis sets and the CBS limit estimates (using TZ → QZ → CBS extrapolation), while ΔCV 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 ΔCV 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 .

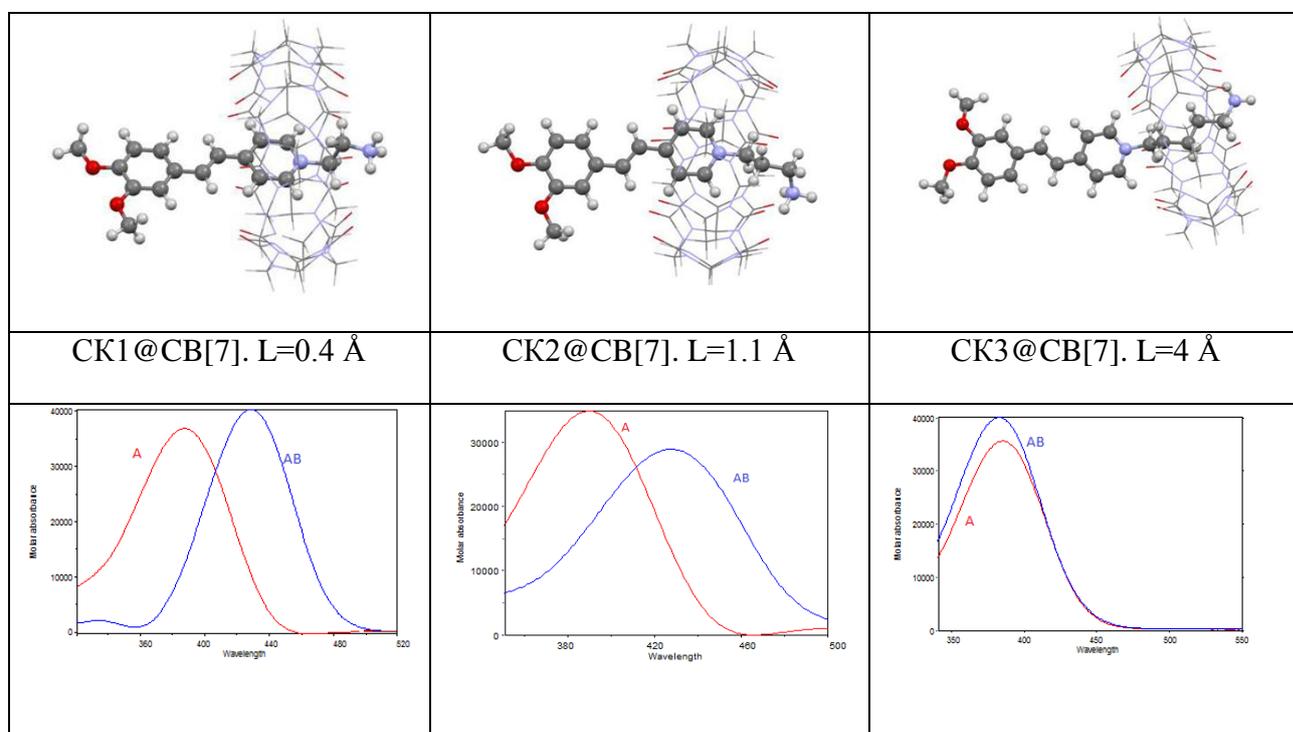
This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. 1800).

Структура и энергия комплексов включения кукубит[7]урилов с дикатионамстириловых красителей с *n*-аммиоалкильный 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*-аммиопентильным заместителем (СК3) сдвига максимума ДПП не наблюдается. В оптимизированных структурах комплексов включения расстояние от центра масс СВ7 для красителей с *N*-аммиоалкильным (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.

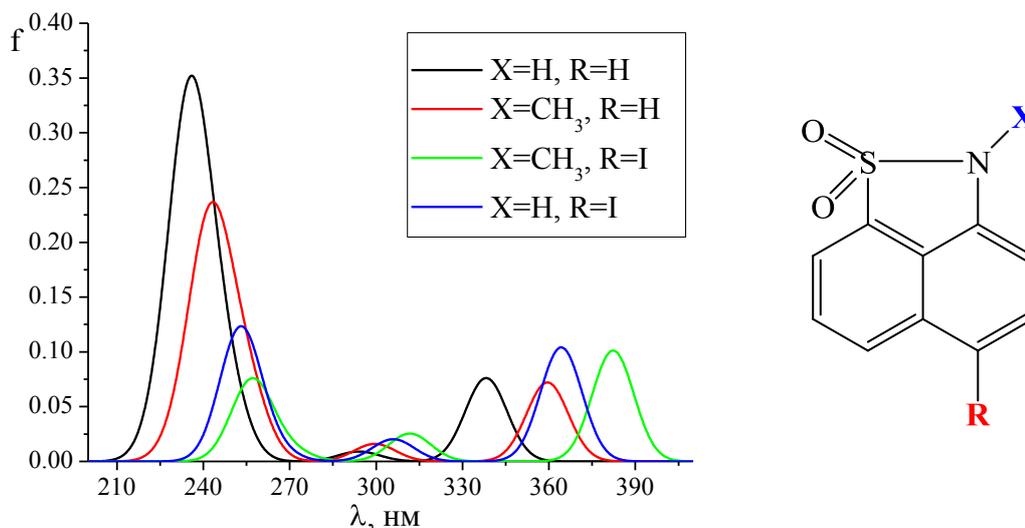


Рис.1. Вычисленные электронные спектры поглощения 1,8-нафталинсультама и трех его замещенных.

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].

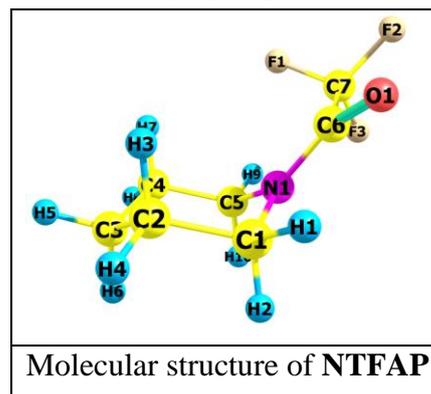
Recently we started a systematic study of the molecular structures and conformational properties of N-substituted piperidines, including N-cyclohexylpiperidine [2], alkyl- and nonalkylpiperidines [1]. All N-substituted piperidines may be dividing by three groups depending on the ratio of equatorial and 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 $_{\alpha}$ 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 $\Delta E=0.35\text{--}0.36$ (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→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≡N stretch vibrational modes to lie in the regions 2220–2237 and 2301–2304 cm⁻¹, respectively. From the M06-2X calculations, the $\Delta\nu(\text{Ax}\text{--}\text{Eq})$ 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≡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≡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.

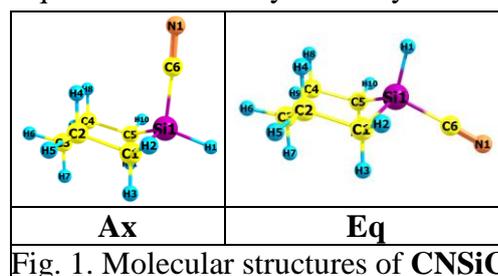


Fig. 1. Molecular structures of **CNSiC**

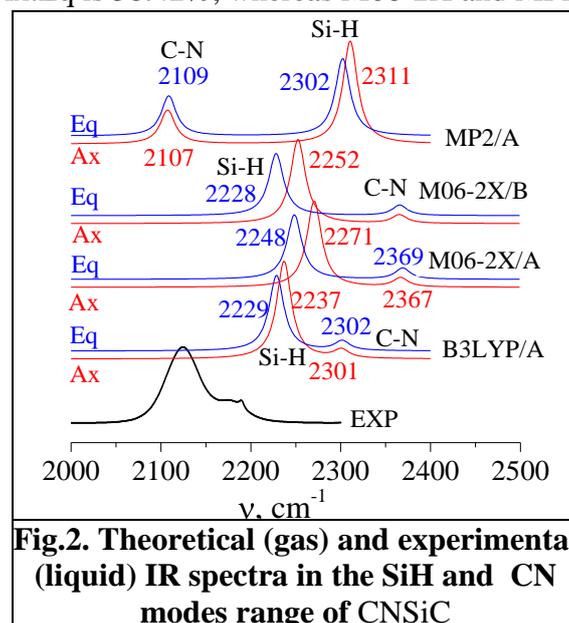


Fig.2. Theoretical (gas) and experimental (liquid) IR spectra in the SiH and CN modes range of **CNSiC**

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: $\angle -120.7^\circ$ ($\Delta N3C3C4$), $\angle -17.7^\circ$ ($\Delta N2C5C6$), $\angle -10.8^\circ$ ($\Delta N1C1C2$).

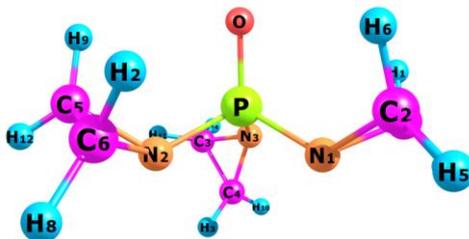


Рис. 1. Модель молекулы триэтилен-триамид фосфорной кислоты с указанием используемой нумерации атомов

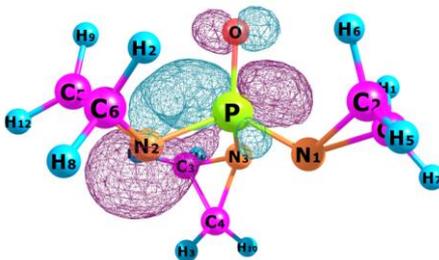


Рис. 2. NBO молекулы триэтилен-триамид фосфорной кислоты

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 structure.ⁱ 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) and RFBR (project №16-03-00107).

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".

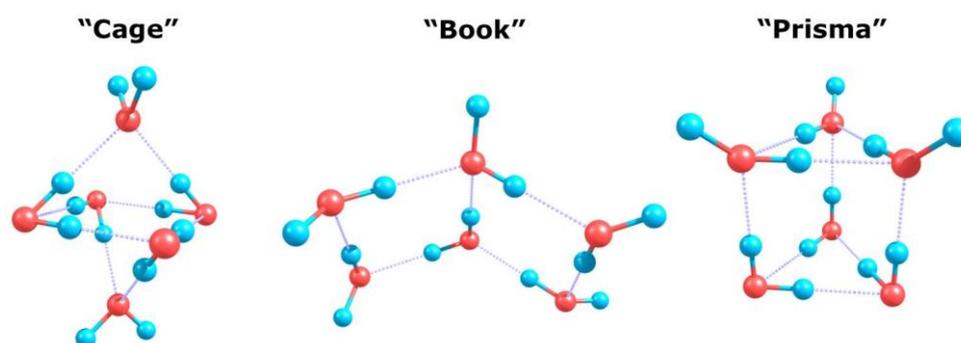


Рис. 1. Три вида «скелетов» кислородных атомов для кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_6$

Методом V3LYP/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 $(\text{H}_2\text{O})_2$, полученная на основе расчёта их времени жизни, согласуется с результатами квантовохимических расчётов методом G4. Однако применение методов молекулярной динамики для изучения комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n$ 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*-пропилноксикоричной кислоты с пиридиновым эфиром пара-*n*-пропилноксibenзойной кислоты – потенциальный мезоген

К.Е. Шпилева, Н.И. Гиричева, 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*-пропилноксикоричной кислоты (А) с пиридиновым эфиром пара-*n*-пропилноксibenзойной 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**.

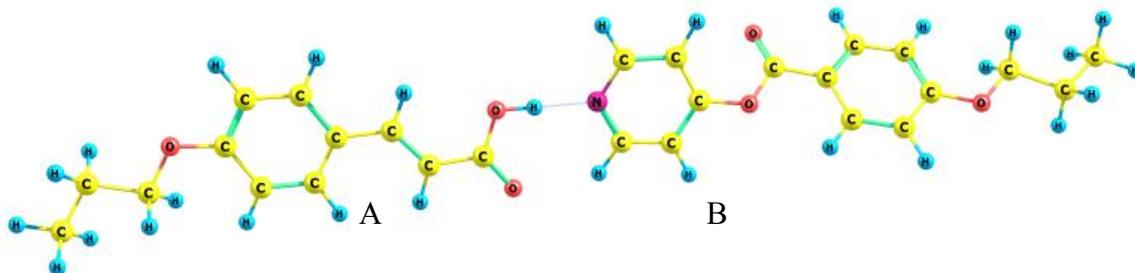


Рис.1. Н-комплекс, образованный *para*-*n*-пропилноксикоричной кислотой (А) с пиридиновым эфиром пара-*n*-пропилноксibenзойной кислоты (В)

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):

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

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.

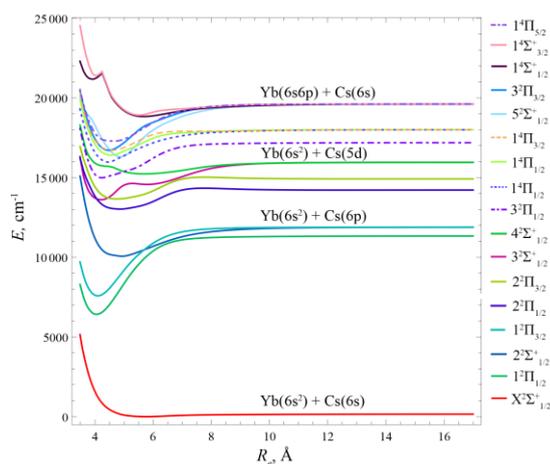


Fig. 1. Calculated at the CASSCF(3,12)/XMCQDPT2 + SOC level of theory low-lying electronic states of the weakly bonded YbCs atomic pair in the range from 3.50 to 17.00 Å

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

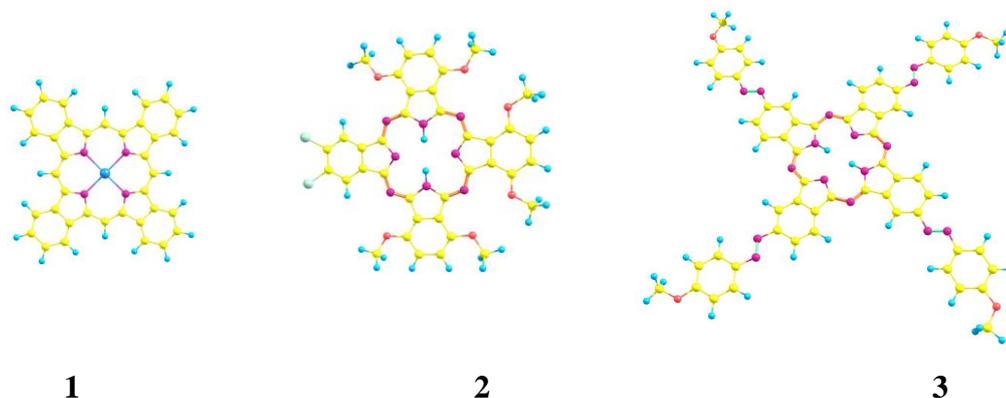
Ивановский государственный университет

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 азохромоформными 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)

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

**«ЦЕНТР ФОТОХИМИИ РАН»
(ЦФ РАН)**

Часть 2: ASFM2016-2

Тезисы докладов осенней сессии

[29–30 ноября 2016 г]

Молекулярно динамическое исследование комплексов инсулина с олигомерным хитозаном

А.А. Авдошин, В.С. Наумов, С.К. Игнатов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

В настоящее время разработка систем пероральной доставки инсулина в организм является чрезвычайно актуальной задачей медицинской химии. Для успешного создания пероральной формы необходимо решить проблему низкой биодоступности инсулина, вызванной его гидролизом при низких значениях pH желудочного сока, расщеплением протеинами желудка и тонкого кишечника и слабым проникновением через мембраны эпителиальных клеток кишечника.[1] Путем решения этих проблем может являться использование наночастиц, полимерных мицелл, нано и микрокапсул, внутри которых или на поверхности которых адсорбирован инсулин. [2] Образование подобных комплексов изучено в основном экспериментальными методами. Одним из перспективных материалов для носителей является хитозан (частично N-ацетилированный поли-1,4-β-D-глюкопиранозамин-2), достоинствами которого является биосовместимость и доступность. Экспериментальное изучение термодинамических и кинетических параметров координации хитозана и инсулина осложнено тем, что хитозан является смесью полимеров различной молекулярной массы и степени ацетилирования аминокетильных групп, а структура и свойства материалов на его основе зависят от свойств окружающей среды. В связи с этим молекулярно-динамическое моделирование может быть эффективным методом установления физико-химических характеристик таких материалов, в частности энергии образования комплекса инсулин-хитозан. В настоящей работе методом молекулярно-динамического (МД) моделирования установлены кинетические и термодинамические характеристики комплексообразования хитозана и инсулина. Модельная система, использованная для МД расчета, представляла собой комплекс пары димеров инсулина, координированных с $ZnCl_2$ в окружении 16 цепей хитозана из 10 мономерных звеньев. Система находилась в прямоугольной ячейке с SPC-водой при степени протонирования 50%, что соответствовало pH=6.4.

МД моделирование проводилось на временном интервале 100 нс с шагом интегрирования 1 фс (интегратор leap-frog/LINCS) для NVT-ансамбля при $T=300K$ (термостат Берендсена). Расчеты проводились с помощью программы GROMACS 4.6, адаптированной для использования ускорителей CUDA, с использованием силового поля GROMOS 56A_{CARBO}, специально модифицированного для расчетов полиаминогликанов. Модификация была произведена на основе квантово-химических расчетов (HF/STO-3G//B3PW91/6-31++G(d,p)) и состояла во введении в силовое поле основных структурных элементов хитозана и его производных. В ходе исследования установлено, что хитозан адсорбируется на инсулине с помощью водородных связей между определенными функциональными группами. Адсорбция начинается после 20 нс. После 50 нс одна из цепочек адсорбируется пятью водородными связями по всей длине. Термодинамические параметры образующегося комплекса изучены методом потенциала средней силы (PMF). Оценочная энергия комплексообразования составляет 12.5 ккал/моль.

Литература:

- [1] Hamman J.H., Enslin G.M., Kotze A.F. // *Bio Drugs*. 2005. 1.N 3.P.165.
- [2] Butstraen C., Salaün F. // *Carbohydrate Polymers*.—2014.—V. 99.—P. 608-616.

High-throughput dft calculations of redox potentials and diffusion barriers for alkali-ion cathode materials

D.A. Aksyonov¹, S.S. Fedotov², A. Zhugayevych¹

¹Skolkovo Institute of Science and Technology

²Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry

*e-mail: d.aksenov@skoltech.ru

The atomistic simulation methods, in particular such as density functional theory (DFT) in the last two decades have significantly contributed to the development of cathode materials for Li-ion batteries. Even more perspectives are opening with the continuously increasing computational power and the creation of tools for high-throughput calculations allowing to scan thousands of new cathode materials.

While the alkali-ion battery is a complex electrochemical device, which consists of cathode, anode, electrolyte and other elements, the most important characteristics such as operating voltage (redox potential), specific power, and stability are in large degree determined by the cathode material. By using DFT methods, the average operating voltage can be readily retrieved from the total energy calculations of intercalated and deintercalated structures of a cathode. With additional efforts, voltage profiles are also obtained by considering different orderings and distributions of alkali ions (Li, Na, K) within the cathode structure. The specific power of battery and its kinetics performance are estimated through the calculation of migration barriers of alkali ion in the cathode. Finally, the stability of structures during charge-discharge cycling can be assessed by considering defect formation energies.

In the current work, we develop a computer package of highly automated tools enabling to make high-throughput calculations of redox potentials, ion migration barriers, defect formation energies, elastic moduli, and electronic structures for the purposes of new cathode materials screening using existing DFT codes. To verify the tools we examine over 30 well-known and emerging chemistries by making more than three hundred calculations. As an example of the obtained results, the calculated redox potentials for experimentally known cathode materials are shown in Fig. 1.

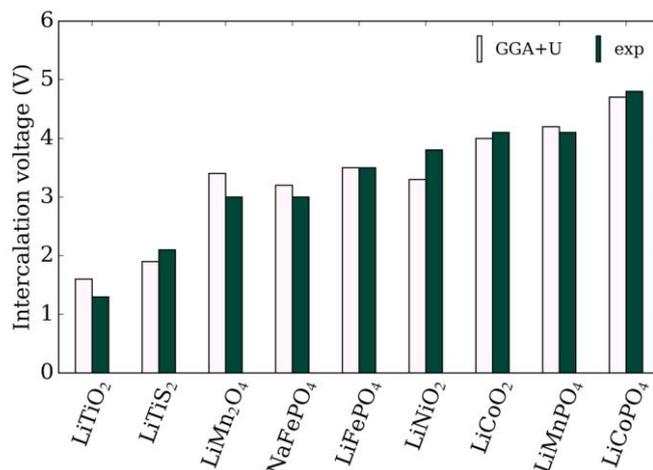


Fig. 1. Calculated intercalation voltages for several well-know cathode materials in comparison to experimental values.

Моделирование структуры и спектров диариллиденов на основе индан-2-она

Н.А.Артюшевский¹, А.Я.Фрейдзон^{2,3}

¹МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет

²Центр Фотохимии РАН

³НИЯУ МИФИ

*e-mail: naartsiusheuski@gmail.com

Диариллиденовые производные циклических кетонов, содержащие заместители с донорными атомами, привлекают внимание как перспективные лиганды для создания молекулярных машин и металло-органических координационных полимеров. Соответствующие производные индан-2-она изучены в недостаточной степени, поэтому актуальной задачей является их выделение и характеристика. Квантово-химическое предсказательное моделирование структуры и свойств таких соединений позволит оптимизировать синтез и определить направление дальнейшей модификации с целью получения структур, обладающих желаемыми свойствами.

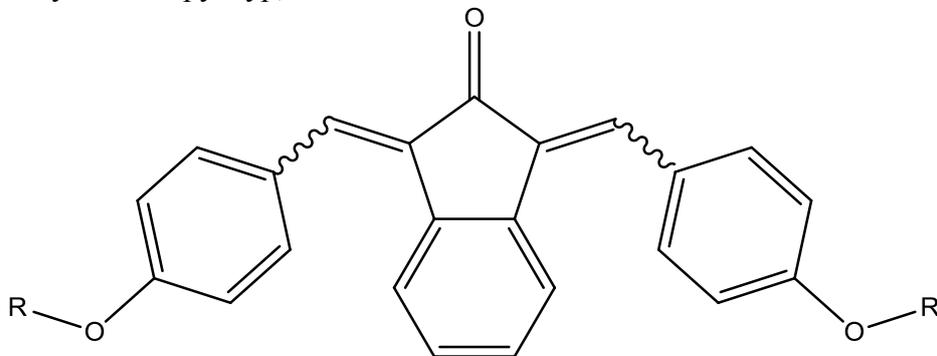


Рис. 1. Диариллиден на основе индан-2-она

Нами проведено моделирование структуры и спектров УФ и ЯМР серии диариллиденов на основе циклопентанона и индан-2-она. Обнаружено, что в зависимости от строения исходного кетона меняется доминирующая конфигурация двойных связей получаемого диариллидена. В производных циклопентанона доминирует E,E-изомер, а для производных индан-2-она доминирующим является Z,Z-изомер. Дополнительная стабилизация Z,Z-изомера в случае производного индан-2-она обеспечивается внутримолекулярными C-H...O водородными связями, а дестабилизация E,E-структур в этом случае обусловлена стерическими эффектами.

Рассчитаны спектры ЯМР, которые должны помочь в идентификации синтезируемых изомеров. Также рассчитаны УФ спектры поглощения, на основании которых можно делать прогнозы о возможной фотоактивности полученных соединений. Расчеты оптимальной геометрии и спектров ЯМР выполнены методом DFT (PBE/3z) в рамках программы Prigoda. Вклад различных конфигураций и конформаций в спектр ЯМР учитывался с помощью больцмановских весов. УФ спектры были рассчитаны методом TDDFT (PBE0/6-311G*) с помощью программы FireFly.

A theoretical analysis of the role of exciplexes in light emission in OLEDs: the structure and spectroscopic properties of α -NPD–BAIq exciplexes at an α -NPD/BAIq interface

A.A. Bagaturyants^{1,2*}, I.A. Anger¹, E.A. Rykova¹

¹ Photochemistry Center RAS, Federal research center Crystallography and Photonics RAS

² National Research Nuclear University MEPhI

*e-mail: bagaturyants@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]. The structure and spectroscopic properties of exciplexes formed at an interface between a layer of hole-transporting N,N'-di(naphthalen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (α -NPD) and a layer of electron transporting bis(2-methyl-8-quinolino)(4-phenylphenolato)aluminum (BAIq) are investigated by molecular dynamics (MD) and quantum chemical (QC) calculations. The two adjacent disordered layers, containing 230 α -NPD and 250 BAIq molecules, respectively, are constructed by simulating sequential gas-phase deposition of α -NPD and BAIq onto a substrate formed by two layers of sp³-hybridized carbon atoms. A central 5-nm slab has been cut at the interface from the constructed 20-nm bilayer (Fig. 1). Four α -NPD–BAIq pairs have been selected in this slab for the subsequent QC investigation. The geometrical parameters of these pairs (molecular complexes) have been fully optimized at the DFT PBE0/SV(P) level. The calculated binding energies of the complexes are in the range from –17.4 to –21.5 kcal/mol. The energies of the first ten excited states in the studied complexes have been calculated using time-dependent density functional theory (TDDFT) with PBE0 and BHHLYP exchange-correlation functionals taking into account different amounts of Hartree–Fock exchange. The geometries of complexes in the first excited state have been calculated using the TDDFT/BHHLYP approximation with inclusion of the D3BJ dispersion corrections. The binding energies in the exciplexes have been calculated as differences between the total energies of the complexes optimized in the first excited state (CT state) and the total energies of α -NPD in the ground state and BAIq in the first excited state. The calculated binding energies of the exciplexes are in the range from 21.9 to 34.1 kcal/mol.

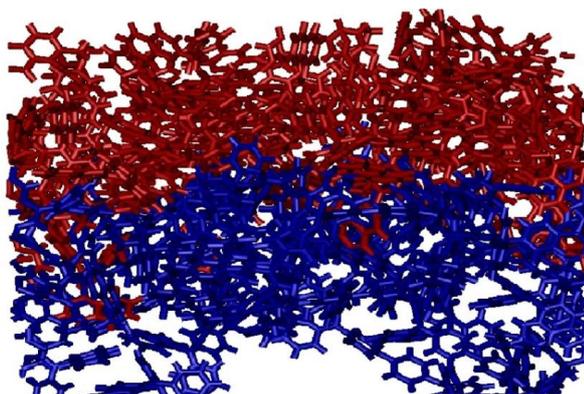


Fig. 1. Central layer with the interface.

This work was supported by RSF (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.

Когерентный одномерный механизм переноса носителей заряда в органических материалах

М.В. Базилевский, С.В. Тутов

*e-mail: basil@photonics.ru

Центр фотохимии РАН

Разработана одномерная модель транспорта носителей заряда в неупорядоченном органическом материале на основе техники обобщенных уравнений Ланжевена. Диффузия зарядов по неоднородной одномерной цепочке соседствующих мономерных молекул вследствие их взаимодействия с фононной подсистемой материала является альтернативой обычно постулируемому прыжковому механизму проводимости. В одномерной теории локальные элементарные переходы между локальными звеньями цепочки происходят с различной скоростью и сильно коррелированы в стационарном кинетическом режиме. Вероятности элементарных локальных переходов рассчитываются по ранее разработанной эффективной теоретической схеме. Предложена оригинальная методика расчета коллективной диффузионной подвижности зарядов в таких неоднородных одномерных системах.

Для материала NPD рассмотрены цепочки молекул, произвольным образом вынутые из кубической МД ячейки. Их звенья характеризуются индивидуальными коэффициентами диффузии (КД), которые случайным образом расположены вдоль цепочки. Величины локальных КД варьируются в пределах нескольких порядков величины, т.к. они пропорциональны квадрату амплитуды переноса заряда в соответствующем локальном звене цепочки. Методика расчета локальных КД исходит из константы скорости реакции локального переноса. Расчет позволяет вычислить эффективный КД для всей цепочки как функцию частоты приложенного электрического поля, т.е. комплексную подвижность заряда (обычно определяют только КД на нулевой частоте). Вычислительная схема многократно превосходит по быстродействию стандартный трехмерный расчет прыжкового некоррелированного механизма подвижности в рамках кинетического метода Монте Карло.

Одномерный (коррелированный) или же трехмерный прыжковый (некоррелированный) механизмы переноса заряда реализуются в зависимости от свойств и строения материала и от внешних факторов (температуры). Исследование условий, в которых преобладает тот или другой из них является отдельной проблемой. Мы специально рассматриваем, как влияют различные характеристические параметры светочувствительных органических матриц, а также и температура, на конкуренцию указанных механизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-43-00052)..

Изменение структуры гидратной оболочки фрагмента льда sI при дегидратации

А.В. Барашкова, Н.И. Гиричева

Ивановский государственный университет

Кафедра физической и органической химии

e-mail: anastasiya5638@mail.ru

В работе рассмотрена дегидратация двух фрагментов льда sI: додекаэдра D [5¹²] и фрагмента TDT, состоящего из додекаэдра D [5¹²] и двух соединенных с ним тетракайдекаэдров T [5¹²6²]. Последний выделен из кристаллической решетки льда. Моделирование последовательного отрыва молекул воды от D и от D-ячейки TDT было выполнено методом DFT/B97D/6-311++G(2d2p).

При моделировании кластеров D-nH₂O проводилась полная оптимизация геометрии, в то время как для кластеров TDT-nH₂O оптимизировалось положение молекул воды, входящих в первое и второе окружение удаленной молекулы, положение остальных молекул в кластере TDT-nH₂O фиксировалось. В процессе геометрической оптимизации происходила «сшивка» водного каркаса за счет образования новых водородных связей (ВС) в местах удаленных молекул. Варианты сшивки представлены в таблице 1, например, обозначение [5¹⁰4²] показывает, что каркас состоит из десяти пятиугольников и двух четырехугольников.

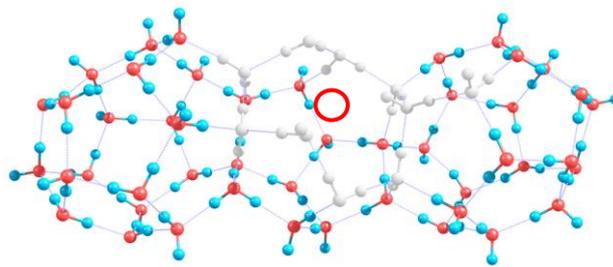


Рис.1. Гидратная оболочка TDT без одной молекулы воды в структуре D-ячейки

Сшивка D-nH₂O-ячеек приводит к образованию большего числа и более прочных ВС, чем в D-ячейке TDT. Кластеры D-nH₂O имеют более плотную структуру, чем соответствующие кластеры TDT-nH₂O, в которых остаются «не сшитые» полости, состоящие из девяти или десяти молекул воды, способствующие дальнейшей дегидратации TDT.

Таблица.1. Варианты «сшивки» водных каркасов, остающихся после их дегидратации, параметры водородных связей.

Фрагмент	nH ₂ O	nBC	ср.Е _{BC} , ккал/моль	Варианты сшивки	Γ _{max} (O...O), Å	Γ _{max} (O...H), Å	Γ _{min} (O...H), Å
D	19	29	6.48	5 ¹⁰ 4 ²	4.85	1.993	1.540
	18	27	6.48	6 ¹⁵ 8 ⁴ 2	5.56	1.966	1.530
	17	26	6.33	5 ⁸ 4 ³	4.73	1.994	1.502
	16	24	6.30	7 ¹ 5 ⁶ 4 ² 3 ¹	6.38	1.940	1.521
TDT	19	28	6.07	7 ¹ 5 ⁹ 4 ¹	6.91	1.941	1.569
	18	25	6.35	10 ¹ 5 ⁸	7.07	1.896	1.578
	17	24	6.11	9 ¹ 5 ⁷ 4 ¹	6.83	1.812	1.570
	16	22	6.15	10 ¹ 5 ⁶ 4 ¹	7.73	1.821	1.568

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ (проект №.14.Z50.31.0012)

Benzimidazolequinoxalines: Novel fluorophores with tuneable sensitivity to solvent effects

T.I. Burganov^{1*}, *S.A. Katsyuba*¹, *N.A. Zhukova*¹, *V.A. Mamedov*¹, *Ch. Bannwarth*², *S. Grimme*²

¹A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Centre of RAS

²Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn

*timk90@mail.ru

We report on the photophysical and conjugational properties, conformational behavior, intra- and intermolecular hydrogen bonds (HBs) of a series of novel fluorophores, consisting of 3-arylquinoxaline and benzimidazole moieties linked by a single CC bond (Figure 1).

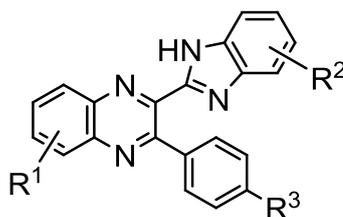


Figure 1. General formula of novel 2-(benzimidazol-2-yl)-3-arylquinoxalines.

Computations employing density functional theory (DFT) reveal that intramolecular HBs and conjugation between these moieties stabilize *syn*-conformers with two HB centers located on the same side of the molecule. *Anti*-conformers form stronger intermolecular HBs with DMSO and DMF than *syn*-conformers, and this influences the energy gap between *syn*- and *anti*-forms, especially upon excitation of the molecules to the S₁ state. Substituents introduced in various positions of the molecules modify their HBs, conformational behavior, and mutual disposition of excited singlet and triplet states relative to the ground states. Various substitution patterns produce very different effects on relative quantum yield of luminescence: from moderate increase in polar DMSO and DMF relative to 1,2-dichloroethane solutions to complete quenching of emission which is observable in polar media. The observed behavior is understood with the aid of DFT and time-dependent DFT calculations. The tuneability of spectroscopic range of the luminescence and especially of its sensitivity to environmental effects allows rational design of the novel fluorophores of this family for various applications.

The financial support from scholarship programs of the German Academic Exchange Service (DAAD, personal ref. no. 91577762) and of the government of the Republic of Tatarstan "Algarish" is gratefully acknowledged (SAK).

Геометрическое строение молекулы трифенилсурьмы в разных электронных состояниях

М.А. Гиричева, А.В. Гуцин

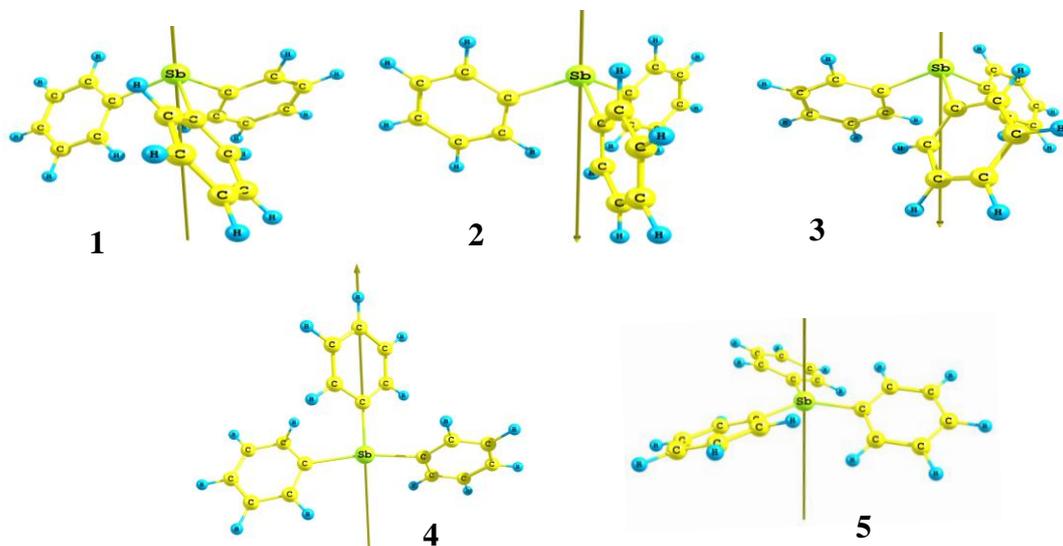
*e-mail: margir06.05@gmail.com

Нижегородский научный центр РАН, Школа Юного Исследователя

Трифенилсурьма является лигандом в разных комплексах благородных металлов, а также остовом в разнообразных органических производных сурьмы(V) - $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{X})_2$, использующихся в медицинских целях. В большинстве таких производных три фенильных кольца занимают экваториальные положения в тригонально-бипирамидальном окружении атома Sb, а лиганды X - аксиальные положения.

В то же время кристаллическая Ph_3Sb состоит из рацемической смеси энантиомеров, в которых связи Sb-C образуют тригональную пирамиду с валентными углами C-Sb-C, равными 96° .

В настоящей работе изучено геометрическое строение молекулы SbPh_3 в основном (мультиплетность 1) и возбужденном (мультиплетность 3) электронных состояниях, а также строение двухзарядного катиона. Для всех структур выполнена геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний методом DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311G*. Рассчитанная геометрия для основного электронного состояния имеет параметры, близкие к полученным методом РСА (CCDB), что свидетельствует об адекватности расчетных данных строению реальной молекулы. На рис. показаны два энантиомера Ph_3Sb симметрии C_3 (1 и 3) и переходное состояние (2) между ними. Переход между энантиомерами происходит в результате синхронного внутреннего вращения фенильных колец, барьер перехода составляет 5 ккал/моль.



В молекуле Ph_3Sb в возбужденном электронном состоянии 4 (симм. C_2) также, как и в катионе 5 (симм. C_3), три связи Sb-C лежат в одной плоскости, однако в структуре 4 один из валентных углов составляет 168° , а длина двух из трех связей Sb-C (2.30 \AA) существенно больше, чем в структуре 1 (2.17 \AA). В катионе 5 связи Sb-C становятся короче (2.06 \AA). Структура катиона наиболее соответствует структуре фрагмента Ph_3Sb в молекулах органических производных сурьмы(V) - $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{X})_2$. В то же время, в комплексах с металлами платиновой группы фрагмент Ph_3Sb сохраняет пирамидальную конфигурацию основного электронного состояния.

Band structure of quasi-metallic carbon nanotubes

P.N. D'yachkov

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences Quantum Chemistry Laboratory

e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Single-walled carbon nanotubes (CNTs) are the giant molecules looking like the closed hollow cylinders with carbon hexagonal tiling on the surface. The geometry of any CNT can be characterized by the two positive integers (n_1, n_2) defining the way in which it is rolled. Neglecting the nanotubes surface curvature, it was shown that the (n_1, n_2) CNTs with $n_1 - n_2$ divisible by three should have the semi-metallic band structure with zero energy gap between the valence and conduction bands; however, beyond π -electron zone-folding model, an account of tubules curvature predicts that the small gaps equal to about 1 – 100 meV open. Often, these nanotubes are called the quasi-metallic tubules (QM-CNT), but they are the small-gap semiconductors really. In some cases, the gaps were observed in the terahertz (THz) energy ranges. The applications of QM-CNTs as the building blocks of novel high-frequency devices like the THz emitters, detectors, multipliers, antennas, polarizers, and transistors is one of the emerging trends in technology. A consensus has not been achieved on a nature of gap in the QM-CNTs, and the first-principle calculations are necessary to study their electronic behavior. However, the standard first-principle methods applying the atomic or plane-wave basis sets and only translational symmetry are computationally quite cumbersome for calculating the chiral QM-CNTs having many hundreds and thousands atoms per translational unit cells, the availability of such results in the literature is very limited. For this reason, there are no quantitative theoretical data on the band structure of such tubes.

The purpose of this work is to fix this problem, namely, using a linearized augmented cylindrical waves (LACW) method [1-2] to calculate the band structure of QM-CNTs of different chirality and diameter. It is hoped that the information obtained would be useful for the identification of QM-CNTs and for the further progress of terahertz technology based on these materials.

¹P.N. D'yachkov. Linear Augmented Cylindrical Wave Method for Nanotubes Electronic Structure. Intern. Journal of Quantum Chem. 2016, 116, 174–188.

²P.N. D'yachkov and D.V. Makaev. Ab Initio Spin-Dependent Band Structures of Carbon Nanotubes. Intern. Journal of Quantum Chem. 2016, 116, 316–324.

³P. N. D'yachkov, D. V. Makaev, Account of helical and rotational symmetries in the linear augmented cylindrical wave method for calculating the electronic structure of nanotubes: Towards the ab initio determination of the band structure of a (100, 99) tubule. Phys. Rev. B 2007, 76, 195411

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

Calculation of Statistical Characteristics of Quasi-Breather with Soft-Type of Nonlinearity in the Crystals of A_3B Stoichiometry

A.M. Eremin^{1}, P.V. Zakharov¹, M.D. Starostenkov²*

¹The Shukshin Altai State Humanities Pedagogical University, Biysk, Russia

²Altai State Technical University, Barnaul, Russia

*e-mail: eam77@yandex.ru

The research of quasi-breather statistical characteristics in the model crystal of A_3B stoichiometry is conducted by means of molecular dynamics method in the paper by the example of Pt_3Al . The phonon spectrum of this model crystal, the dependences of mean-square deviation, the coefficient of variation and the average frequency of the model quasi-breather on the time of its existence are obtained. The statistical data analysis allows for the conclusion that a quasi-breather model solution slightly differs from the exact breather corresponding to it in the model under consideration using the interatomic potential obtained by means of embedded atom method (EAM).

The simulation was being performed using the LAMMPS Molecular Dynamics Simulator molecular dynamics package. The model being studied represented a bulk FCC crystal of A_3B stoichiometry. Pt_3Al crystal, containing 50,000 atoms, was being considered as a special case.

Alloys of A_3B stoichiometry with $L1_2$ superlattice structure are the most numerous ones. Searching the currently known systems having $L1_2$ structure made it possible to identify about 190 of such phases in the field of A_3B composition. Besides, the alloys with the given structure are the model ones most frequently and are chosen for fundamental research with a view to develop structural and physical basics of creating new structural and functional materials with different unique properties. Alloys with $L1_2$ structure form the development basis of currently existing superalloys.

The potential obtained by the embedded atom method (EAM) was used for simulating the interatomic interaction. In computational chemistry, the embedded atom model is applied for approximate description of two atoms interaction energy.

The distribution of the phonon modes, i.e. the crystal phonon spectrum is important for the existence of quasi-breather on a first-priority basis. The density of Pt_3Al crystal cell phonon states is shown in Fig. 1.

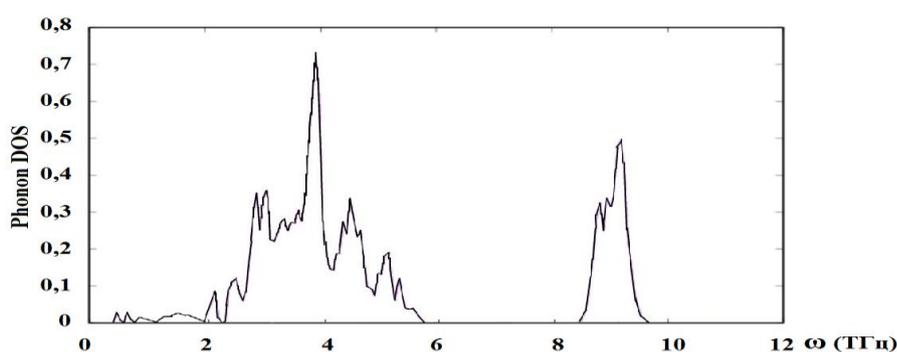


Fig. 1. Density of Pt_3Al crystal phonon states

Besides, the following statistical characteristics and functions were calculated within the limits of this model: grouped statistical array of absolute and relative frequencies, range of absolute and relative frequencies, histogram of relative frequencies, empirical distribution function, estimation of expectation and variance of the original sample.

This work was supported by RFBR (project №16-42-220002 p_a).

Molecular structures of hemiporphyrzine and dicarbahemiporphyrzine by Synchronous Gas-Phase Electron Diffraction and Mass-Spectrometry

*Yu.A. Zhabanov**, A.A. Otlyotov, A.E. Pogoninn

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

*e-mail: zhabanov@isuct.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: hemiporphyrzine (H_2p , Fig. 1a) and dicarbahemiporphyrzine (H_2dchp , Fig. 1b) were investigated in the present study by synchronous gas-phase electron diffraction and mass-spectrometry (GED/MS) and quantum chemical calculations at DFT/B3LYP/cc-pVTZ level of theory.

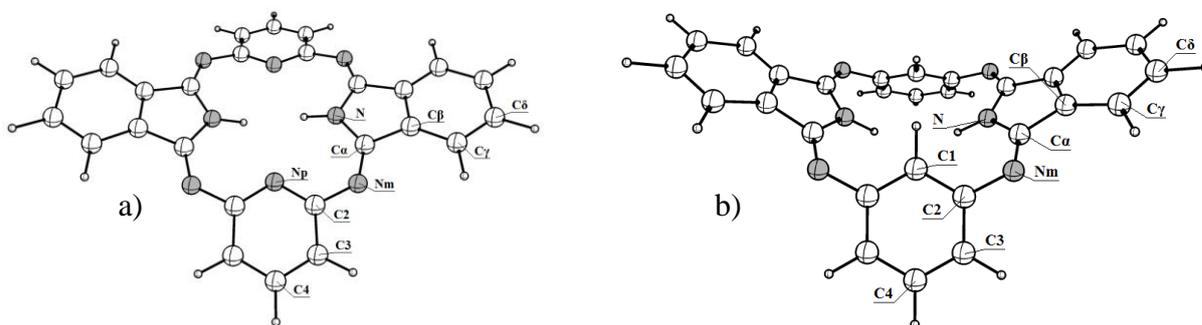


Fig. 1. Molecular structures of H_2p (a) and H_2dchp (b) molecules

The diffraction patterns of H_2p and H_2dchp were obtained in a synchronous gas-phase electron diffraction and mass spectrometric experiment carried out using the EMR-100/APDM-1 unit. The H_2p and H_2dchp molecules, studied in this work, are relatively large objects for GED investigation. The structures in terms of r_{hl} are results of most GED studies of such macroheterocyclic molecules. The presentation of the results of structure investigation in the terms of equilibrium r_e parameters is most preferable, but the calculation of cubic force field is needed for obtaining (r_e-r_a) corrections. The cubic force field was calculated for H_2dchp molecule using the B3LYP/cc-pVTZ approximation. Calculation has been performed on a computer composed of two Intel Pentium Xeon 6-th core processors and 64 Gb RAM during the 56 days. The (r_e-r_a) vibrational corrections and starting amplitudes were obtained in the Sipachev's approach by VibModule program on the base of calculated cubic force field. The geometric structure of H_2dchp molecule was also obtained in the terms of r_{hl} , using k_{hl} corrections calculated by VibModule program with use of harmonic force constants. The (r_e-r_a) corrections can be calculated using another way, based on the MD simulation results. The MD simulation has been performed utilizing computer with the Intel Core i7 processor and 16 Gb RAM during 31 days. The calculation of starting vibrational amplitudes and (r_e-r_a) corrections based on the MD simulation has been performed utilizing Qassandra program. The results obtained, utilizing MD simulations and cubic force field for (r_e-r_a) corrections calculation, are in excellent agreement. Only harmonic force field and MD simulation were used for obtaining vibrational corrections and starting amplitudes in the case of H_2p molecule due to a high cost of computer resources for calculation of cubic force field and an excellent agreement of results were obtained, utilizing the cubic force field and MD simulation for H_2dchp molecule.

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

Диссоциация и поверхностная диффузия водорода на свободных и химически-модифицированных наночастицах платины. Молекулярно-динамическое исследование

С.К. Игнатов^{1}, О.Б. Гаджиев¹, А.И. Охапкин¹, А.Г. Разуваев¹*

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

*e-mail: skignatov@gmail.com

Взаимодействие молекулярного и атомарного водорода и других малых органических и неорганических молекул с субнаноразмерными, размерно-селектированными и химически модифицированными металлическими наночастицами (НЧ) – один из фундаментальных процессов, которые открывают пути к новым технологическим перспективам. Такими перспективами являются создание новых способов хранения водорода и водородных сенсоров для нужд водородной энергетики; создание эффективных регио- и стереоселективных катализаторов для нужд тонкого химического синтеза, фармацевтической, косметологической и парфюмерной промышленности; создание перспективных устройств квантовой электроники и спинтроники. В настоящей работе обсуждаются результаты квантовохимического и молекулярно-динамического моделирования поверхностной и подповерхностной динамики, диффузии, и каталитических реакций молекулярного и атомарного водорода на поверхности субнаноразмерных и наноразмерных кластеров платины; кластеров, модифицированных органическими лигандами, а также агрегатов таких кластеров на поверхностях оксидных и карбидных подложек. Для молекулярно-динамического моделирования использовано силовое поле Reax, модифицированное для лучшего описания кластеров платины. МД моделирование выполнялось для кластеров Pt_n (n=24, 38, 116, 200), находящихся в атмосфере H₂ при давлении 2-6 атм (T=400K). Рассматривались свободные НЧ и их взаимодействие с подложками графена и графита. Изучены статистика реакций координации и диссоциации водорода, наиболее выгодные пути этой диссоциации. На основе статистического анализа оценены термодинамические и кинетические параметры начальных стадий гидрирования непредельных альдегидов на поверхности свободных НЧ и НЧ, модифицированных элементоорганическими лигандами типа C₁₂H₂₃SH. Исследованы процессы столкновительного слияния НЧ и их деструкции под влиянием адсорбированного водорода. Установлены предельные значения покрытий водородом и лигандами НЧ различного размера и морфологии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00585)

О причинах высокой газофазной кислотности *мета*-бензолдисульфоновой кислоты

А.В. Игнатова, Е.А. Лапыкина, С.Н. Иванов, Н.И. Гиричева

Ивановский государственный университет

E-mail: nastyia_ignatova97@mail.ru

Сфера применения аренсульфоновых кислот довольно широка. Известно, что кислотность водных растворов *мета*-бензолдисульфоновой кислоты (1,3-БДСК) значительно выше кислотности серной кислоты при равных молярностях¹. Поэтому 1,3-БДСК можно отнести к разряду протонодоноров, перспективных для технологии протонобменных полимерных мембран в химических источниках тока².

Настоящая работа посвящена сравнительной оценке структурных особенностей молекул 1,3-БДСК и серной кислоты, а также величин $\Delta_r H^0_{298}$ и $\Delta_r G^0_{298}$, характеризующих газофазное депротонирование сульфогрупп. Работа продолжает цикл исследований геометрического и электронного строения, а также конформационных свойств свободных молекул замещенных ароматических сульфопроизводных³.

Параметры молекул рассчитывали методом DFT/B3LYP/сс-pVTZ, пакет Gaussian 03. Свободная молекула 1,3-БДСК имеет шесть конформеров (с разницей в энергии < 0.9 ккал/моль). В энергетически выгодном конформере (рис. 1) связи S-OH группы –SO₃H

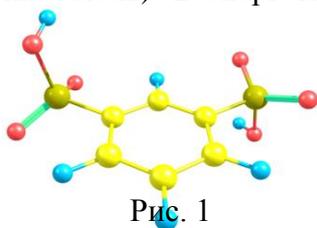


Рис. 1

ортогонально располагаются над и под плоскостью бензольного кольца. Свободная молекула серной кислоты имеет два конформера, образующихся в результате вращения группы OH вокруг связи S-O (с разницей в энергии < 1,2 ккал/моль).

В газовой фазе каждый из конформеров кислот способен к отщеплению одного или последовательно двух протонов. Изменения энтальпии и энергии Гиббса газофазного монодепротонирования рассчитывали по известным формулам: $\Delta_r H^0_{298} = H^0_{A^-,298} - H^0_{AH,298} + 1.48$, ккал/моль; $\Delta_r G^0_{298} = G^0_{A^-,298} - G^0_{AH,298} - 6.27$, ккал/моль.

Сопоставление полученных значений (в ккал/моль) для 1,3-БДСК ($\Delta_r H^0_{298} = 310.5$; $\Delta_r G^0_{298} = 303.2$) и для H₂SO₄ ($\Delta_r H^0_{298} = 317.4$; $\Delta_r G^0_{298} = 309.2$) указывает на более сильные протонодонорные свойства 1,3-БДСК, чем H₂SO₄.

Молекулы C₆H₄(SO₃H)₂ и H₂SO₄ бифункциональны и содержат по две группы OH, способные к гетеролитическому отщеплению протона. Отщепление одного протона и последующая делокализация заряда электрона на молекулах приводит к уменьшению положительного заряда на атомах серы (в H₂SO₄ на 0.037 а.е., а в 1,3-БДСК – на 0.01а.е) и на оставшемся атоме водорода (в H₂SO₄ на 0.05 а.е, а в 1,3-БДСК – 0.01а.е). При этом в молекуле 1,3-БДСК значительно сильнее, чем в H₂SO₄: возрастает отрицательный заряд на «свободных» атомах кислорода, сокращается расстояние S-O, от которого отщепился протон, происходит поляризация OH, разворот торсионного угла ∠HOSO и уменьшение валентного угла ∠SOH.

Результаты расчета указывают на тот факт, что проводимость электронных эффектов мостика –SO₂-Ar-SO₂- в 1,3-БДСК невелика, а сами сульфогруппы, в отличие от OH групп в серной кислоте, подвержены независимой диссоциации, что и обуславливает более высокие протонодонорные свойства молекулы 1,3-БДСК.

¹ Попкова И.А., Козлов В.А. // *Изв.Вузов. Химия и хим.технол.* 1986, 29. (2). 29-33.

² Зюбина Т.С., Шмыглева Л.В., Писарев Р.В. и др.// *Изв. АН. Сер. хим.* 2014, (8). 1765.

³ Иванов С. Н., Гиричева Н. И., Нуркевич Т. В., Федоров М.С.// *ЖФХ.* 2014. 88.(4). 647. Giricheva N.I., Girichev G.V., Medvedeva Y.S. et al.//*Struct. Chem.*2012,23. (3).895.

Solvation of Palladium Nanoparticles in Ionic Liquid: a QM/MM Study

E.E. Zvereva¹, S.A. Katsyuba^{1*}, P.J. Dyson², A.V. Aleksandrov³

¹A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Centre of Russian Academy of Sciences

²Institute of Chemical Sciences and Engineering, Swiss Federal Institute of Technology (EPFL)

³Laboratoire de Biochimie, UMR 7654, Ecole Polytechnique, CNRS, France

*e-mail: skatsyuba@yahoo.com

Palladium nanoparticles (NPs) find broad application in various areas of science due to their unique physicochemical properties based on a high surface-to-volume ratio. The high surface energy and relatively large surface area of kinetically stable small NPs lead to the formation of thermodynamically favored larger metal particles. To avoid agglomeration, which dramatically influences the properties of NPs, they must be stabilized with protective layers, created by polymers, surfactants or ionic liquids (ILs), which provide electrostatic, coordination and/or steric protection. ILs actively participate in the stabilization process and, therefore, can be used to generate and stabilise NPs *in situ*. Moreover, NPs solvated in ILs have become efficient catalysts for C-C cross-coupling reactions. The stabilization of NPs dispersed in a supramolecular IL network is provided through the formation of ion layers around the NPs. However, the precise nature of these layers is still a matter of debate, and there is not an unequivocal answer to the question whether the cations and/or the anions interact with the NP surface.

Complexes between metal clusters, taken as simple models of NPs, and various components of imidazolium-based ILs were investigated by density functional theory (DFT) calculations¹, which indicate that the strength of the interactions between moderate-size palladium clusters and cationic/anionic components of ILs depends on both the nature of the ions and on the level of theoretical approximation used. These calculations were performed either within the gas-phase approximation or within an implicit solvent model. Both approaches lack explicit treatment of solvent molecules and, thus, their ability to correctly describe strong polarization effects of the metal induced by the ionic medium is questionable. In present talk we summarise and critically discuss the abovementioned computational data, available spectroscopic experiments and the results of our very recent studies² of the mechanism of solvation and stabilization of NPs in the 1,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate IL using a combination of DFT and molecular dynamics (MD) simulations with hybrid quantum mechanics/molecular mechanical (QM/MM) potentials. We will show that the IL induces a strong polarization in Pd₆ and Pd₁₉ clusters taken as computationally tractable models of NPs. The clusters have large induced dipole moments and, as a result, interact strongly with the IL. MD simulations demonstrate an accumulation of the IL layer of high density and a negative charge around the Pd₆ and Pd₁₉ clusters due to interactions with the anions of the IL. A single palladium atom does not show any noticeable preference for the positive or negative ions and interacts only very weakly with the IL. As a result, Pd atoms are not protected by the IL and hence aggregation into Pd clusters is energetically favorable.

This work was supported by RFBR (project № 15-03-01058 A).

¹Katsyuba S. A., Zvereva E. E., Yan N., Yuan X., Kou Y., Dyson P. J. *ChemPhysChem* 2012, **13**(7), 1781-1790.

²Zvereva E.E., Katsyuba S.A., Dyson P.J., Aleksandrov A.V. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**(8), 4596–4604.

Выбор метода расчетов электронных спектров соединений с дансильной группой

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

Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет

*e-mail: msh180695@mail.ru

Соединения с дансильной группой, и в частности дансиламид ($((CH_3)_2N-C_{10}H_6-SO_2NH_2)$), нашли широкое применение в качестве флуоресцентных меток [4–5]. В связи с этим актуальны исследования электронных спектров поглощения и испускания, а также установление взаимосвязи между строением и оптическими свойствами соединений на основе дансильной группы.

В данной работе выполнена регистрация экспериментального спектра поглощения водного раствора дансиламида и моделирование теоретических спектров поглощения свободной молекулы дансиламида разными методами с целью выбора наиболее оптимального метода их моделирования для соединений данного класса.

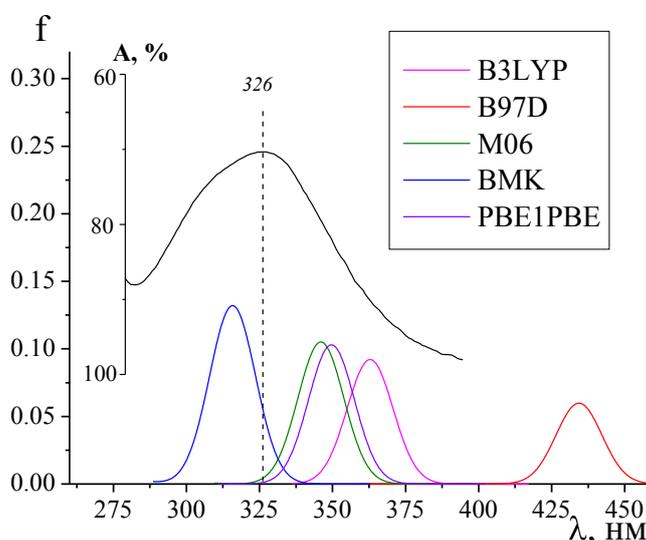


Рис.1. Сопоставление экспериментального (черная линия) и теоретических (цветные линии) спектров поглощения дансиламида.

Экспериментальный спектр был получен для водного раствора дансиламида с концентрацией $4,02 \cdot 10^{-4}$ моль/л с использованием спектрофотометра СФ-56 при комнатной температуре. Теоретическое моделирование проводилось с использованием подхода TDDFT. Для моделирования был выбран ряд DFT-методов: B3LYP, B97D, M06, BMK, PBE1PBE. Все расчеты проводились с базисным набором 6-311++G** в программе Gaussian-09.

Из рисунка 1 видно, что из выбранных DFT-методов наиболее точно воспроизводит полосы с максимальной длиной волны поглощения метод BMK. Таким образом, расчеты спектров поглощения соединений с дансильной группой целесообразнее выполнять с использованием BMK/6-311++G**.

Кроме того, были выполнены расчеты с учетом растворителя (вода) в рамках модели PCM, результаты которых также свидетельствуют о преимуществе BMK/6-311++G**.

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

¹ A.J. Parola, J.C. Lima, F. Pina, J. Pina, J.S. de Melo, C. Soriano, E.G. Espana, R. Aucejo, J. Alarcon, *Inorg. Chim. Acta.* 2007, 360, 1200–1208.

² S.C. Wang, D.B. Zamble, *Biochem. Mol. Biol. Ed.* 2006, 34, 364–368.

The atomic, charge, and electronic structure of small Ar cluster ions – an *ab initio* study

J.G. Korobova^{1*}, *A.E Ieshkin*¹, *V.S. Chernysh*¹

¹Moscow State University, Physical Department

*e-mail: korobovajg@yandex.ru

Different nanosystems are of great interest in modern studies in all fields of natural science, because they open a rout for improving of novel industrial technologies. In nanosize systems quantum effects are playing the major role and their physical and chemical properties are quite different then such properties of corresponding bulk solids. In this context the studying of atomic clusters is a crucial step in a way of understanding nanosystem physics, because clusters are the intermediate state between single atoms and bulk solids, combining properties of both systems.

In this work we present an *ab initio* study of atomic and electronic structures and charge density distribution of Ar^+ cluster ions consisting of 13, 19, 55 and 135 Ar atoms. We revealed that due to the small size of considered clusters, removing one electron from the system leads to the significant decrease of cluster ions stability in comparison with neutral clusters. Analysis of atom local densities of s and p-states in cluster showed that charging the cluster leads to the change of shift in states between the central atom and surface atoms. We obtained that cluster ion has noticeable magnetic moment around $0.85\mu_B$ for all considered sizes. Our calculations demonstrated that non-compensated charge in cluster ion is mainly distributed over the cluster surface, mostly concentrating on atoms, which are the farthest from the cluster center, leaving the central atom neutral (Fig.1).

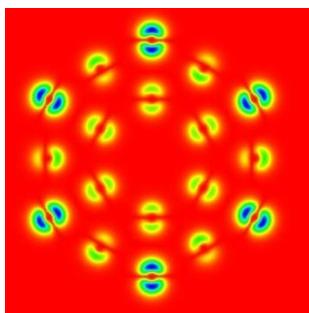


Figure 1. Distribution of non-compensated positive charge density in 55Ar^+ cluster ion with fcc structure cleaved in (-1-1-1) plane.

This work was supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation (unique identification number is RFMEFI57814X0064).

Моделирование процесса проникновения молекулы лейцина через мембрану бактериальной клетки

М.С. Курбатова, Н.И. Гиричева, Е.Ю. Тюнина*

Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии
*Институт химии растворов им Г.А. Крестова, Российская академия наук, г. Иваново

В последние годы большое внимание ученых привлекают антимикробные пептиды. Ключевыми моментами действия аминокислот/пептидов является связывание заряженных цвиттер-ионных групп биосоединений с поверхностью внешней стороны мембраны бактериальной клетки и внедрение гидрофобных фрагментов аминокислот/пептидов в липидную часть мембраны. В настоящей работе выполнено компьютерное моделирование (DFT/B97D) процесса проникновения лейцина (Leu) через мембрану бактериальной клетки, в качестве фрагмента которой использован димер додецилсульфата натрия (SDS).

На рис. 1 показано изменение энергии в ходе данного процесса. Точка 1 соответствует энергии не взаимодействующих систем: димера SDS и Leu. Точке 2 с наибольшей энергией отвечает процесс образования полости между двумя гидрофильными группами SDS, которая может возникать в результате миграции иона Na^+ относительно аниона SO_3^- . Дальнейшее движение лейцина между мономерами SDS приводит к резкому понижению энергии (точка 3), поскольку гидрофильные части лейцина и димера взаимодействуют друг с другом, образуя водородные связи, стабилизирующие данную конфигурацию. Точка 4 показывает, что существует взаимодействие гидрофобной части димера SDS, как с гидрофильной, так и гидрофобной частью Leu, однако в этой системе межмолекулярное отталкивание преобладает над притяжением. В точке 5 происходит незначительное повышение энергии по сравнению с точкой 4. Точка 6 представляет собой конечное состояние - молекула лейцина проникла сквозь мембрану. Энергия E_6 оказалась ниже, чем E_1 , что свидетельствует о существовании дисперсионных взаимодействий между исследуемыми молекулами.

Энергетические затраты, сопровождающие процесс проникновения лейцина сквозь мембрану не превышают 25 ккал/моль, что сопоставимо с энергиями активации многих химических реакций, а это, в свою очередь, свидетельствует о возможности протекания данного процесса.

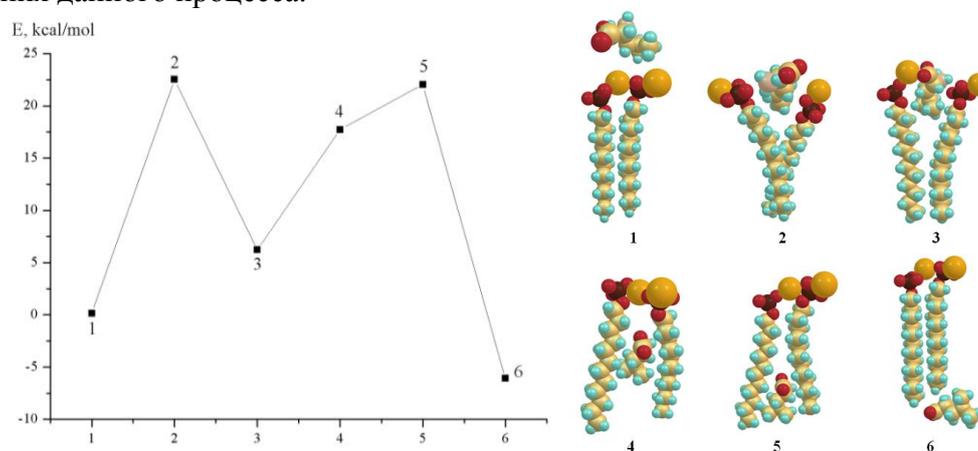


Рис.1. Изменение энергии в ходе проникновения лейцина сквозь димер SDS

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

Спектральные особенности комплекса гуанидин-ацетат.

Экспериментально-расчетное исследование

Е.О. Левина^{1*}, *Б.В. Локин*³, *Б.З. Май*⁴, *М.В. Венер*²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет),
Долгопрудный

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

³ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

⁴Воронежский государственный университет, Воронеж

*e-mail: 113033@mail.ru

Водный раствор комплекса гуанидин-ацетат моделирует строение солевых мостиков в пептидах и белках [1]. Спектральные особенности этого комплекса выявлены посредством комбинации метода спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и расчетных подходов. Последние включали в себя метод молекулярной динамики (МД) с классическими силовыми полями и расчеты методом теории функционала плотности в континуальном приближении (DFT-PCM).

Спектры измерены на ИК-фурье-спектрометре VERTEX 70v фирмы BRUKER (ФРГ) методом НПВО с использованием приставки НПВО фирмы PIKE с алмазным рабочим элементом. ИК спектры получены в области 4000-400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

МД моделирование проводилось с помощью программы GROMACS. Кубическая ячейка состояла из 1000 молекул воды (модель TIP4P/2005) и контактной ионной пары, которая описывалась силовым полем AMBER ff03. Радиус отсечки кулоновских и короткодействующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий составлял 15 и 14 Å, соответственно. Электростатические взаимодействия учитывались с помощью модифицированного метода суммирования по Эвальду (PME). После выхода системы на равновесие (NPT-ансамбль, длина траектории - 15 нс, шаг - 0,5 фс), сбор информации осуществлялся каждую фемтосекунду, шаг интегрирования составлял 0,5 фс. ИК спектр рассчитывался посредством Фурье-преобразования автокорреляционной функции дипольного момента контактной ионной пары в воде, см. (1) в [2].

Из МД расчетов следует, что гуанидин-ацетат в водном растворе образует водородосвязанные бидентатные, монодентатные структуры [3], а так же реализуются структуры с бифуркатными водородными связями. Было определено, что сольватно-разделенные и монодентатные структуры обладают большей устойчивостью по сравнению с бидентатными структурами, хотя последние все же присутствуют в растворе. Полученные результаты согласуются с литературными данными [4].

Отнесение полос в экспериментальном спектре НПВО в областях выше 3000 и ниже 1700 см⁻¹ было произведено на основании расчетов ИК спектра бидентатной структуры в приближении DFT-PCM (B3LYP/6-31G**). В спектре НПВО водного раствора комплекса гуанидин-ацетат также обнаружена полоса в области около 2200 см⁻¹, которая отсутствует в ИК спектре, рассчитанном в приближении DFT-PCM. С другой стороны, эта полоса присутствует в ИК спектре, полученном из МД расчетов. Она обусловлена сильной (короткой) межмолекулярной ⁺N-H...O⁻ связью [2].

Таким образом, спектральной особенностью водного раствора комплекса гуанидин-ацетат является ИК-активная полоса в области 2200 – 2300 см⁻¹.

1. Kumar S., Nussinov R. *J. Mol. Biol.*, 1999, **293**, 1241 – 1255.
2. Vener M.V., Odionokov A.V., Wehmeyer C., Sebastiani D. *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 215106 (9 pages).
3. Donald J.E., Kulp D.W., DeGrado W.F. *Proteins*, 2011, **79**, 898 – 915.
4. Debiec K.T., Gronenborn A.M., Chong L.T. *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 6561- 6569.

Design of novel nonlinear-optical chromophores with condensed heterocyclic moieties

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

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

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

Organic polymer materials with quadratic nonlinear-optical (NLO) response have great potential applications in optoelectronic devices, since they possess a number of advantages over inorganic analogues. Molecular sources of NLO effect are organic chromophores, which are conjugated molecules with electron-donor and electron-acceptor ends groups, possessing high values of dipole moment, μ , and first hyperpolarizability, β . So, one of the main objectives in creating the NLO materials is the design of new efficient chromophores, at that π -conjugated bridge and the end groups are varied. Both approaches are realized in this work. For the first time in the design of chromophores with dimethylaniline donor fragment and various cyano-containing acceptor fragments (a) 3,7-divinylquinoxaline (DVQ) π -electron bridge (b)¹ is used.

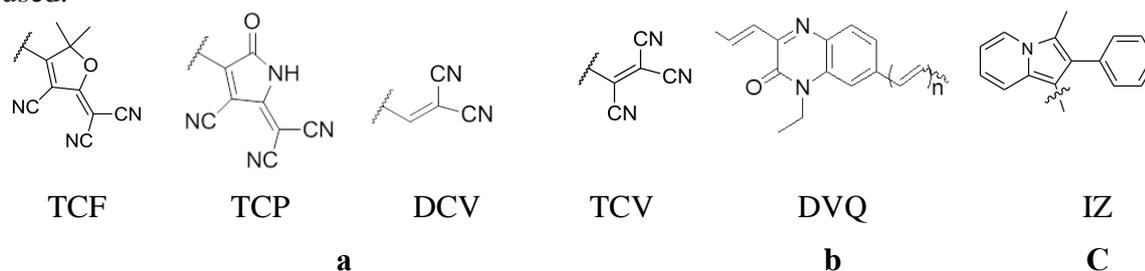


Fig. 1. Cyano-containing acceptors (a), π -electron bridge (b), and indolizine donor (c).

Another approach is based on the use of indolizine (IZ) donor group (c) in the chromophores with TCF acceptor one and various π -electron bridges.²

Geometrical structure and electric characteristics (dipole moment, μ , polarizability, α , and first hyperpolarizability, β) of the molecules were calculated at DFT level with B3LYP and M06-2X density functionals in the framework of Jaguar³ program. Regioselectivity of various moieties mutual binding at the chromophores design was separately examined.

According to theoretical DFT-based estimations indolizine moiety acts as an effective donor providing high values of first hyperpolarizability. It is established that regioselectivity of the donor and acceptor fragments with respect to π -electron bridge affects the value of the chromophores first hyperpolarizability. The proposed chromophores are shown to be promising from the point of view of their quadratic NLO activity: the calculated values of their first hyperpolarizabilities are either comparable or exceed those of the best known world analogs.

Financial support of Russian Science Foundation is acknowledged (Project №16-13-10215).

¹A.I. Levitskaya, A.A. Kalinin, O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina. *Comp. Theor. Chem.* 2015, 1074, 91-100.

²A.I. Levitskaya, A.A. Kalinin, O.D. Fominykh, I.V. Vasiliev, M.Yu. Balakina. *Comp. Theor. Chem.* 2016, [1094](#), 17–22.

³Jaguar, version 9.0, Schrodinger, LLC, New York, 2015.

Зависимость ИК-спектров пиридиновых эфиров *para*-*n*-алкилоксибензойной кислоты от длины углеводородного радикала

К.Е. Шпилевая *, Н.И. Гуричева, А.В. Малышева, С.А. Сырбу

*e-mail: 31ksenia@mail.ru

Ивановский государственный университет

Многие системы, обладающие жидкокристаллическими свойствами, состоят из молекул с длинными алкильными или оксиалькильными радикалами, число атомов углерода в которых может достигать двенадцати и более. Для теоретического изучения межмолекулярных взаимодействий в системах «мезоген-немезоген», сопровождающихся образованием водородных связей, а также для интерпретации электронных и колебательных спектров Н-комплексов часто используются квантово-химические методы расчетов. Чем длиннее радикал, тем больше времени требуется для расчетов, в то же время такие свойства жидкокристаллических систем как: энергия водородных связей, энергии граничных орбиталей и строение мезогенной части Н-комплексов, слабо зависят от длины радикала, начиная с $n=3$.

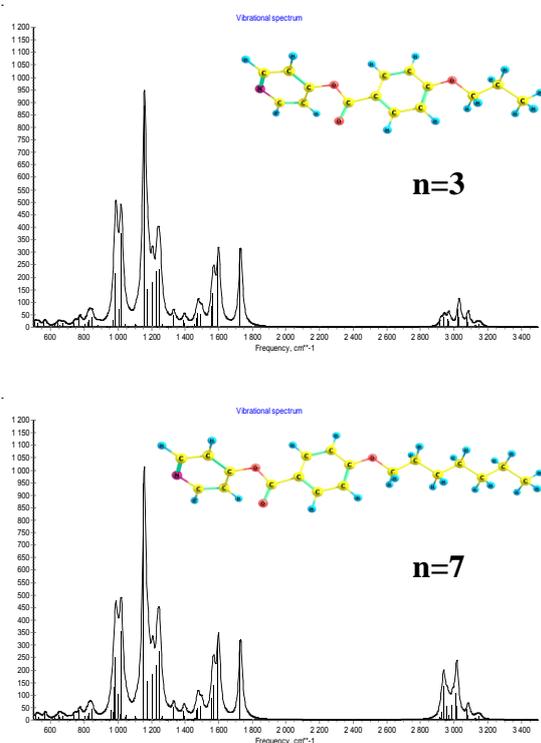


Рис.1. ИК – спектры молекул эфиров *para*-*n*-алкилоксибензойной кислоты

В данной работе сравниваются теоретические ИК спектры двух молекул эфиров *para*-*n*-алкилоксибензойной кислоты, имеющих разную длину радикала $n=3$ и $n=7$ (рисунок 1). Геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний выполнены методом DFT/B97D/6-311++G**.

В представленных ИК-спектрах интенсивность некоторых полос отличается. В особенности это характерно для интервала частот 2900-3050 cm^{-1} , которые соответствуют частотам валентных колебаний связей С-Н групп CH_2 и группы CH_3 . Как видно, интенсивность данных полос в соединении с $n=7$ существенно выше их интенсивности в соединении с $n=3$. Менее заметно изменение интенсивности полос относящихся к валентным колебаниям связей С-С ($\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$), а также к деформационным колебаниям С-С-Н ($\sim 1300-1400 \text{ cm}^{-1}$) в радикале. Однако, положения колебательных полос в ИК-спектрах практически совпадают.

Таким образом, для интерпретации спектров молекул с длинными углеводородными радикалами можно использовать спектры молекул этого же гомологического ряда с более короткими радикалами.

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

Effective fragment potentials for polycyclic aromatic hydrocarbons

A.D. Matveeva^{1,2}, *A.Ya. Freidzon*^{1,2}, *A.A. Bagaturyants*^{1,2}

¹Moscow Engineering Physics Institute, National Research Nuclear University

²Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences

*e-mail: nastya.matveeva@mail.ru

Equilibrium distribution of electrostatic fields in a supramolecular system depends on the charge distribution and polarizabilities of its components. Therefore, it is important to include molecular polarizability into the model of environment effects on the active center.

In this paper we build a polarizable environment model for a series of polycyclic aromatic hydrocarbons, some of which can be employed as organic semiconductors. We use the method of effective fragment potentials (efp) within GAMESS program package. We study the effect of crystal environment on the HOMO and LUMO energies of a single molecule surrounded by the same molecules.

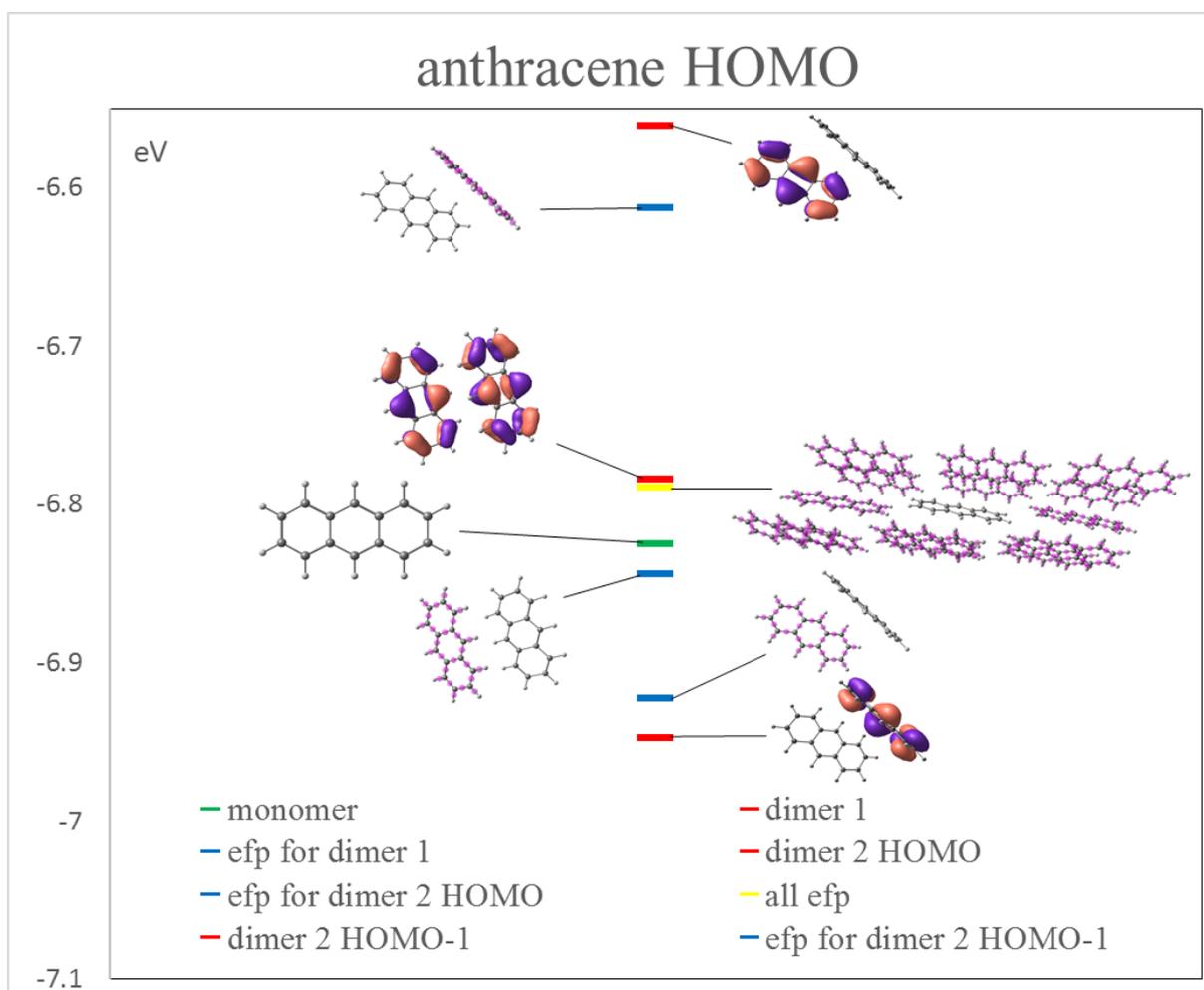


Fig. 1. Position of HOMO in anthracene dimers and anthracene molecule in the crystal environment.

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

Description of hopping charge transport in disordered organics by the multiple trapping model

V.R. Nikitenko

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

*e-mail: vladronik@yandex.ru

Charge transport in disordered organics is considered ubiquitously as a hopping process, i.e. it occurs by means of uncorrelated phonon-assisted tunnel jumps of a charge carrier inside a manifold of localized states (LSs). These states are disordered in space and, as a result, in energy, in accord with Gaussian distribution $g(E)$ with mean-square variance σ [1]. Transport level concept is known as an effective analytic tool, which permits to describe hopping transport by relatively simple formalism of multiple trapping (MT) model, which has been developed originally for the case of inorganic disordered materials [1,2]. The transport level [1] or effective transport energy [2], E_C , is an analog of mobility edge, which separates extended and localized states (traps) in MT model. Up to now, a transport level concept was realized, providing Miller-Abrahams (MA) model of hopping rates between LSs. However, one can show that MT-description of hopping transport does not require application of MA model. Moreover, MT-description does not require introducing the energy E_C explicitly. The key assumption is that some small fraction of charge carriers gives the general contribution to charge transport at any time, while others waiting for release from deep states, irrespective to details of hopping mechanism. It is the essence of MT model, and it is typical for disordered organics. Indeed, hopping rates between various pairs of LSs are widely distributed, because of exponentially strong dependence on distance and energy in any reasonable model [1], since definite fraction of LSs contributes to transport in general (“conductive states”). The over assumption is quasi-equilibrium and small occupation of these states (Boltzmann’s statistics), while deep states (traps) can be filled or be far from equilibrium occupation). On the base of these assumptions and the detailed balance principle, one can reduce the well-known balance equation of hopping transport

$$\partial f_i / \partial t = \sum_{j \neq i} [v_{ji} f_j (1 - f_i) - v_{ij} f_i (1 - f_j)], \quad (1)$$

where f_i is the occupation probability of a state i and v_{ij} is the rate of transition from the state i to a state j , to the balance equation of MT-model [3],

$$\frac{\partial \rho(E, x, t)}{\partial t} r^{-1}(E) = v_0 K_0 \exp(-E/kT) [g(E) - \rho(E, x, t)] \frac{p_c(x, t)}{N_c} - \frac{\rho(E, x, t)}{t(E)}, \quad (2)$$

where $p_c(x, t)$ is a concentration of carriers in conductive states, $\rho(E, x, t)$ is the energy distribution of occupied traps, $t(E) = v_0^{-1} \exp(E/kT)$, v_0 is a frequency factor, and $r(E)$ is the model-dependent capture rate from “conductive states” to “traps”, and the coefficient K_0 , which is also model-dependent, quantifies the fraction of conductive states and related to the effective transport level implicitly. From percolation theory it is known that “conductive” states forms a network with some characteristic size r_c (correlation radius of percolation cluster) [1]. Eq. (2) is valid, providing the functions ρ and p_c being averaged on a spatial scale of r_c (which is temperature and disorder dependent) and respective time scale t_c . Simple analytic expressions of temperature, field- and concentration- dependent mobility and diffusion coefficient obtained on the base of MT- description in MA and Marcus models.

[1] S. Baranovskii. Phys. Status Solidi B, **251**, 487 (2014)

[2] Nikitenko V. R. and Strikhanov M. N., *Journal of Applied Physics* 2014, **115**, 073704.

[3] Zvyagin I.P. Kinetic phenomena in disordered semiconductors. Moscow, 1984(in Russian)

Молекулярная структура гемипорфиразината цинка по данным DFT-расчетов

*А.А. Отлётгов**, Ю.А. Жабанов, А.Е. Погонин

Ивановский государственный химико-технологический университет

*e-mail: otlyotov@isuct.ru

Строение молекулы гемипорфиразината цинка (ZnHP, рис. 1) было исследовано впервые в приближении DFT/B3LYP в сочетании с базисным набором *cc-pVTZ* (атомы C, N, H; остоная оболочка $1s^2 2s^2 2p^6$ атома Zn описана с использованием псевдопотенциала RECP¹), а также Sapporo-TZP-2012. Согласно результатам расчетов, молекула ZnHP имеет плоское геометрическое строение с конфигурацией ядер, соответствующей симметрии D_{2h} . При переходе к полноэлектронному базису Sapporo-TZP-2012 заметному изменению подвергаются лишь расстояния Zn-N, которые становятся меньше на 0.012 Å. Геометрические параметры макроциклического фрагмента остаются практически неизменными.

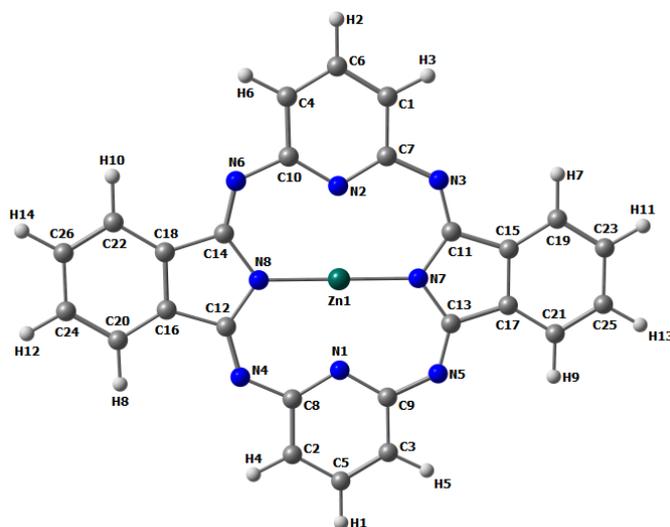


Рис. 1. Модель молекулы ZnHP

Электронное строение молекулы было изучено с помощью NBO-анализа. Рассчитанные заряды на атомах ($q(\text{Zn}) = 1.26$ а.е.з.; $q(\text{N7}) = -0.76$ а.е.з. (в изоиндольном фрагменте); $q(\text{N1}) = -0.57$ а.е.з. (в пиридиновом фрагменте)) свидетельствуют о перетекании электронной плотности с атома Zn на атомы азота в макрогетероцикле. Величины порядков связей Zn-N, оцененные по схеме Вайберга составляют $Q(\text{Zn-N1}) = 0.23$; $Q(\text{Zn-N7}) = 0.37$, что указывает на заметный вклад ковалентной составляющей, наряду с ионной.

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации (проект МК-6073.2016.3).

¹Figgen D., Rauhat G., Dolg M., Stoll H., *Chem. Phys.*, 2005, **311**, 227-244.

Теоретический анализ влияния неспецифической сольватации на конформационные свойства 1-аминонафталин-8-сульфокислоты

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

Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет

*e-mail: pervukhina.nv@mail.ru

1-аминонафталин-8-сульфокислота является важным объектом промышленной химии и служит основой для синтеза красителей, моющих средств и многих фармацевтических препаратов, к которым относятся, например, фенотион и фенобарбитал. Кроме того данное соединение обладает способностью к флуоресценции, а так же может быть использовано для синтеза различных флуоресцентных соединений, в частности 1,8-нафталинсультама.

Молекула имеет пять устойчивых конформеров (отличающихся взаимным расположением групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{SO}_3\text{H}$), исследование которых дает информацию о всей полноте её конформационных свойств, которые будут проявляться тем или иным образом в конденсированных фазах. Конформеры отличаются друг от друга по ряду параметров (значение общей энергии, дипольного момента, свободной энергии Гиббса и т.д.). В зависимости от среды, возможно изменение соотношения конформеров молекулы, что влияет на свойства соединения, в том числе на электронные спектры поглощения и флуоресценции.

В рамках работы был проведён теоретический анализ влияния неспецифической сольватации на конформационные свойства 1-аминонафталин-8-сульфокислоты. Было выбрано несколько методов расчёта, а именно модель SMD и семейство моделей поляризованного континуума PCM (PCM и CPCM), для расчёта значения общей энергии конформеров в разных по полярности растворителях (гептан, вода) методом DFT/B3LYP/cc-pVTZ. Растворитель влияет на все параметры молекулы, в том числе на геометрические и электронные характеристики.

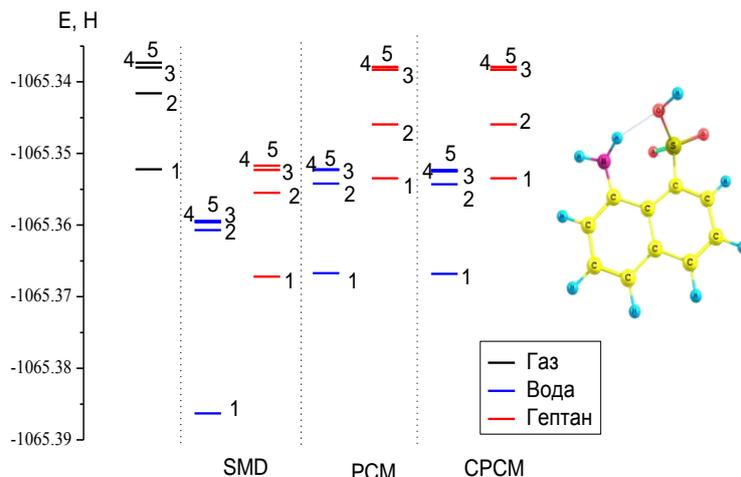


Рис.1. Диаграмма энергий конформеров молекулы 1-аминонафталин-8-сульфокислота.

Установлено, что с увеличением диэлектрической проницаемости среды понижается энергия всех конформеров молекулы по сравнению с газовой фазой. Все рассматриваемые методы учета сольватации показывают, что в полярном растворителе понижение энергии гораздо выше, чем в неполярном. Отметим, что PCM и CPCM дают одинаковые значения понижения энергии конформеров в воде и в гептане относительно газовой фазы, которые сильно отличаются от значения энергии метода SMD. Поэтому в дальнейшем для выбора оптимального метода учета сольватации будут рассмотрены только методы PCM и SMD.

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

Теоретическое исследование молекулярного строения гемипорфиразина и дикарбагемипорфиразина

А.Е. Погонин, Ю.А. Жабанов, А.А. Отлёттов*

Ивановский государственный химико-технологический университет

*e-mail: zhabanov@isuct.ru

Квантово-химические расчеты равновесных геометрий и гармонических частот колебаний, а также НВО-анализ молекул гемипорфиразина ($C_{26}N_8H_{16}$, H_2p) и дикарбагемипорфиразина ($C_{28}N_6H_{18}$, H_2dchp) выполнены методом DFT/B3LYP. При расчетах использовался набор базисных функций cc-pVTZ на атомах N, C, H.

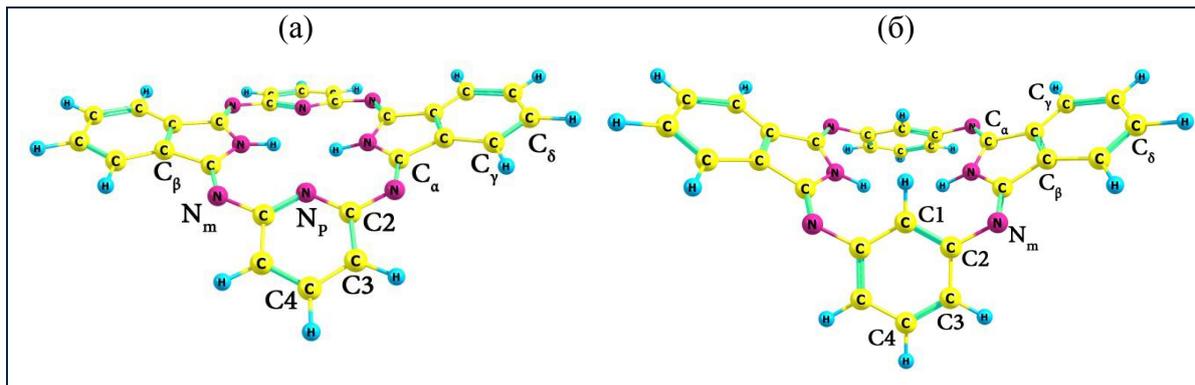


Рис. 1. Геометрическое строение молекул H_2p (а) и H_2dchp (б).

Согласно исследованиям¹ молекула H_2p имеет искаженное по типу «седло» строение симметрии C_{2v} . Согласно проведенным в настоящей работе расчетам, данная структура соответствует седловой точке первого порядка на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Минимуму на ППЭ соответствует структура симметрии C_s (Рис 1.а). Рассмотренные в работе геометрические модели симметрии C_{2v} , C_2 и D_{2h} обладают более высокой полной энергией (разницы по сравнению с моделью C_s составляют 0.2, 1.0 и 1.4 кДж/моль, соответственно). Анион $[p]^{2-}$, так же как и молекула H_2p , имеет неплоское строение (двухгранные углы $C_\alpha-N_m-C_2-N_p$ равны $\sim 18.7^\circ$ и 17.5° , соответственно).

Равновесная геометрия молекулы H_2dchp характеризуется симметрией C_{2v} и наличием седловидного искажения макрогетероцикла (МГЦ) (Рис 1.б). Также в работе рассмотрены модели симметрии C_i , D_{2h} и C_{2h} , которые оказались выше по энергии более, чем на 40 кДж/моль, по сравнению с моделью C_{2v} . Заметное (двухгранный угол $C_\alpha-N_m-C_2-C_1$ равен 55.1°) искажение МГЦ объясняется стерическим напряжением между четырьмя атомами водорода, располагающимися внутри полости МГЦ. Межъядерные расстояния между атомами водорода изоиндольного и бензольного фрагментов равны 2.597 Å (C_{2v}), 1.979 Å (C_{2h}), 1.987 Å (C_i), 1.655 Å (D_{2h}). Необходимо отметить, что анион $[dchp]^{2-}$ имеет плоское строение.

На основе НВО-анализа сделан вывод об отсутствии π -сопряжения в рассмотренных макрогетероциклах. Порядки связей с участием мезо-атома азота N_m : $P(N_m-C_\alpha) \sim 1.6$, $P(N_m-C_2) \sim 1.1$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (грант МК-6073.2016.3).

¹Zakharov A.V., Stryapan M.G., Islyaikin M.K. J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2009, **906** (1-3), 56-62.

Исследование кинетики диффузии в реакциях окислителей в кристаллах льда методами молекулярной динамики и адаптивного кинетического Монте-Карло

А.В.Рожков^{1*}, *С.К.Игнатов*¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

*e-mail: alexeyrozhkov2011@yandex.ru

Микрокристаллы льда в атмосфере Земли обеспечивают протекание реакций, скорость которых в газовой фазе исчезающе мала. В частности, такими реакциями являются взаимные превращения сорбированных кислородсодержащих окислителей (ОН, ООН, О₂, Н₂О₂, О₃) В связи с малой концентрацией активных частиц кинетику и скорость протекания этих реакций сложно измерить в лабораторных экспериментах. Кинетические параметры таких 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) с использованием силового поля ReaxFF¹ и адаптивного кинетического метода Монте-Карло (АКМС)², который был ранее предложен для описания медленных диффузионных процессов в твердых телах. 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 31x31x29 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 димера³. Моделирование с использованием силового поля ReaxFF проводилось в программе LAMMPS⁴. 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 в силовом поле ReaxFF 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).

¹ Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupth, Francois Lorant, William A. Goddard. *The Journal of Physical Chemistry A*. (2001), **105** (41): 9396–9409.

² David S. D. Gunn, Neil L. Allanb and John A. Purtona. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014, **2**, 13407–13414

³ G. Henkelman and H. Jónsson. *J. Chem. Phys.*, **111**, 7010 (1999)

⁴ S. Plimpton. *J Comp Phys*, **117**, 1-19 (1995)

Расчет структур димера и эксимера DBMBF₂ и положений полос их спектров поглощения и флуоресценции

А.А. Сафонов, А.А. Багатурьянц, В.А. Сажников*

Центр фотохимии РАН

*e-mail: sazhnikov@yandex.ru

Для расчета эксимера DBMBF₂ применена методика, предложенная в [1] и протестированная на примере расчета спектров флуоресценции эксиплексов DBMBF₂ с ароматическими углеводородами. Оптимизация геометрии в первом возбужденном синглетом состоянии проведена методом конфигурационного взаимодействия с однократными возбуждениями (CIS) с эмпирической дисперсионной поправкой (CIS-D). Энергия перехода при оптимизированной геометрии рассчитана методом CIS с пертурбационной поправкой на двукратные возбуждения (CIS(D)). Структура димера в основном электронном состоянии рассчитана методом Хартри–Фока с дисперсионной поправкой (HF-D)ⁱⁱ

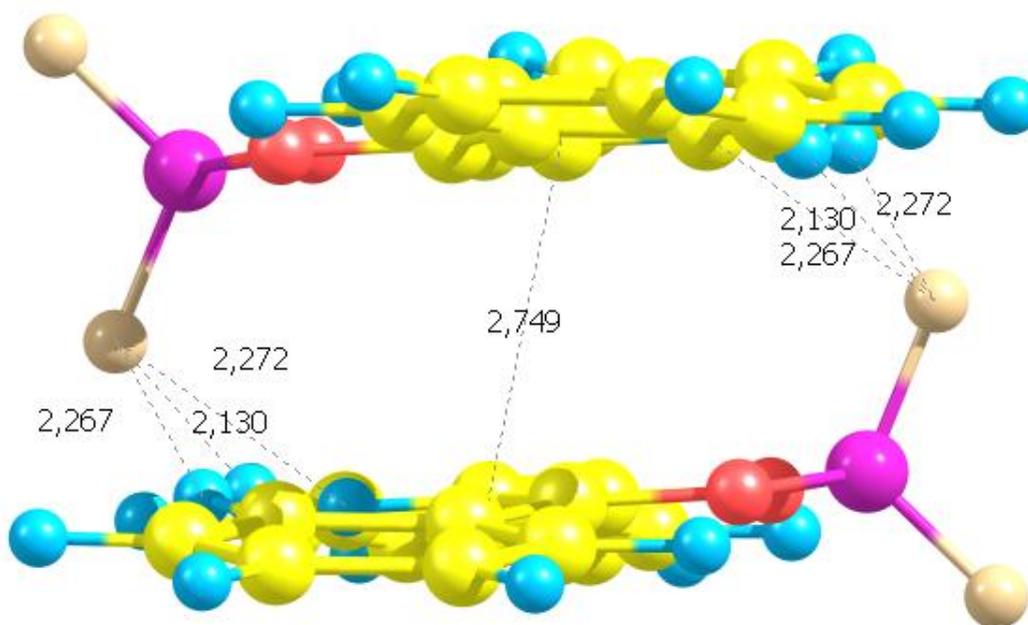


Рис. 1. Рассчитанная структура эксимера DBMBF₂

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований по соглашению о предоставлении субсидии от 27.06.2014 г. № 14.576.21.0032 - RFMEFI57614X0032).

ⁱA. A. Safonov, A. A. Bagaturyants, and V. A. Sazhnikov, Fluorescence Spectra of (Dibenzoylmethanato)boron Difluoride Exciplexes with Aromatic Hydrocarbons: A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119** (29), pp. 8182–8187.

Analytic modeling of mobility field dependence in organic materials with correlated disorder

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

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

*e-mail: ayus03@mail.ru

The description of transport processes in disordered organics is very complicated problem, since, unlike inorganics, transport occurs via the tunnel hopping of charge carriers between localized states, randomly distributed in energy. Mobility of the charge carriers is the important characteristic of the material, thus, the analytical model for its concentration, field and temperature dependence is useful. The correlated disorder model (CDM) yields the best description of so-called Pool-Frenkel-type field dependence of mobility, which is widely observed in organic materials, along with temperature dependence, in a good agreement with the experiment [1]. It should be noted, however, that this model contains some numerical constants, obtained from Monte-Carlo modelling of mobility for the case of hopping centers, forming cubic lattice, thus, the general applicability of these results is doubtful. In this work, an analytic model of field- and temperature dependence of mobility is developed, considering release of a carrier from a rather deep state as an escape from a Coulomb-type potential well by the means of diffusion-type multiple hopping, with introduction of effective transport level concept [2] to CDM. The analytical expression of mobility in organic materials with correlated disorder is obtained, basing on analogy between release of the carrier from deep state and separation of pair of opposite sign carriers, coupled by Coulomb interaction. This expression, unlike well-known formula, obtained by fitting of Monte-Carlo results, contains only one numeric constant, $\alpha = 0.74$, obtained from independent Monte-Carlo simulation [1]. The good agreement with results of CDM allows to justify the applicability of effective transport level concept in case of correlated disorder, although it has been questioned earlier [3].

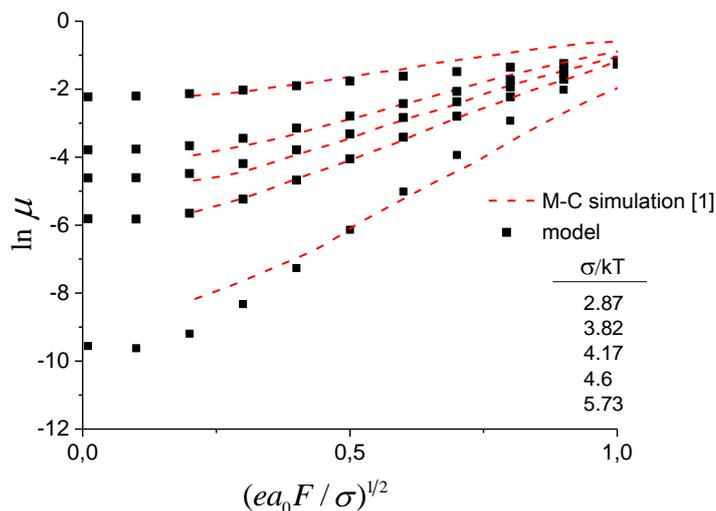


Fig. 1. Field-dependent mobility compared to the results of Monte-Carlo simulation [1].

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

[2] Nikitenko V. R. and Strikhanov M. N., *Journal of Applied Physics* 2014, **115**, 073704.

[3] Novikov S. V. and Malliaras G. G., *Phys. Stat. Sol. B* 2006, **243**, 387.

A high-level *ab initio* study on the molecular properties of europium dihalides EuX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

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

Stable compounds of divalent lanthanides are uncommon. The nature of chemical bonding in these compounds is still not well understood, the available experimental data being scarce and subject to controversies. Theoretical treatment of such species may also suffer from uncertainties if basis set, electron correlation, and relativistic effects are not taken into account properly. This contribution reports the results of a systematic study on the molecular properties of europium dihalides EuX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Highly accurate equilibrium geometries, harmonic frequencies, and atomization enthalpies are provided here for the first time, thus allowing to evaluate the reliability of the relevant experimental data available to date. The coupled cluster singles, doubles, and perturbative triples, CCSD(T), method is employed with the valence and heavy halogen outer-core electrons ($3d$ for Br and $4d$ for I) included in the correlation treatment. Convergence with respect to basis set size is assessed using a series of large relativistic all-electron basis sets with subsequent extrapolation to the complete basis set (CBS) limit.

Table 1. Bond lengths r_e , Å, bond angles α_e , deg., barriers to linearity h , cm^{-1} , harmonic frequencies ω_i , cm^{-1} , and atomization enthalpies $\Delta_{\text{at}}H^\circ_0$, $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, of europium dihalides EuX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) calculated at the CCSD(T)/CBS level of theory

Molecule	r_e	α_e	h	ω_1	ω_2	ω_3	$\Delta_{\text{at}}H^\circ_0$
EuF_2	2.113	117.0	2185	488	103	467	264.1
EuCl_2	2.591	130.0	596	284	46	294	210.8
EuBr_2	2.738	133.8	383	184	29	214	184.9
EuI_2	2.965	140.7	166	133	19	175	151.4

The computed molecular properties of EuX_2 converge smoothly to the CBS limit with increasing basis set size. On going in the EuX_2 series from EuF_2 through EuI_2 , an increase in bond angle and a rapid decrease in barrier to linearity height are observed (Table 1). The calculated frequencies of EuF_2 and EuCl_2 are in agreement with the matrix-isolation IR spectroscopy data. In contrast to YbX_2 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, where barrier to linearity is very low and close in magnitude to wavenumber of the corresponding bending mode [1], thus resulting in poor performance of the harmonic approximation, barrier to linearity in EuX_2 is about 10 times higher than the bending mode vibrational quantum. This validates the appropriateness of the ‘rigid rotor – harmonic oscillator’ approximation for calculating the thermodynamic functions of EuX_2 . The theoretical atomization enthalpies of EuF_2 and EuCl_2 are in agreement with experiment, whereas those of EuBr_2 and EuI_2 indicate the published experimental counterparts to be in error by 5–10 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

¹ Solomonik V.G., Smirnov A.N., Starostin Y.V. *Izv. Vuzov. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015, **58**(1), 23–27.

Полимеризация или образование Н-комплекса *para*-*n*-пропилноксикоричной кислоты

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

Ивановский государственный университет

Эфир - 1-окси[4-карбокси(4'-пиридинил)]пропеноат при нагревании полимеризуется, поэтому данное соединение не может являться компонентом жидкокристаллических систем. Можно предположить, что *para*-*n*-пропилноксикоричная кислота так же будет склонна к полимеризации из-за наличия двойной связи C=C. С полимеризацией данной кислоты может конкурировать процесс образования Н-комплексов между двумя молекулами *para*-*n*-пропилноксикоричной кислоты (рис.1).

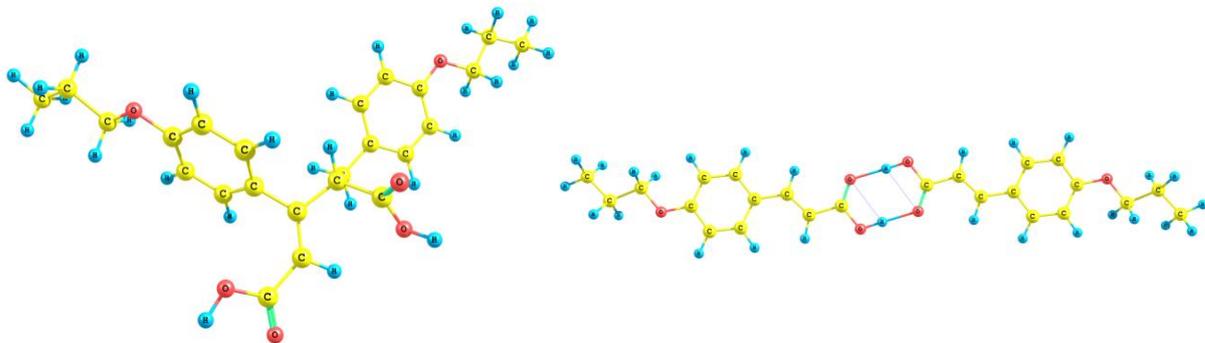


Рис.1. Молекула димера *para*-*n*-пропилноксикоричной кислоты и Н-комплекс, образованный двумя молекулами данной кислоты

В работе были рассмотрены термодинамические характеристики процесса димеризации *para*-*n*-пропилноксикоричной кислоты и процесса образования Н-комплекса. Расчеты были проведены с использованием программы GAUSSIAN-03 методом DFT/B3LYP с базисом cc-pVTZ (таб.1).

Таблица 1.

Термодинамические характеристики процессов димеризации и комплексообразования *para*-*n*-пропилноксикоричной кислоты

	ΔE_{298}° ккал/моль	ΔH_{298}° ккал/моль	ΔS_{298}° кал/мольК	ΔG_{298}° ккал/моль
Реакция димеризации <i>para</i> - <i>n</i> -пропилноксикоричной кислоты	3.6	5.7	-40.0	0.03
Реакция комплексообразования, образованная двумя молекулами <i>para</i> - <i>n</i> -пропилноксикоричной кислоты	-17.0	-15.8	-36.9	-4.7

Величина ΔG_{298}° для реакции комплексообразования указывает на возможность образования устойчивого Н-комплекса. В то время как образование димера в реакции полимеризации является энергетически не выгодным. Это подтверждается данными исследований дифференциальной сканирующей калориметрии, где острые пики на кривой нагревания говорят о фазовых переходах, не сопровождающихся процессами полимеризации.

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

Исследование влияния заместителей на величину стоксового сдвига ряда замещенных 1,8-нафталинсульфата

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

Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет

*e-mail: fms1989@mail.ru

1,8-нафталинсульфатам и его производные (замещенные), модифицированные различными заместителями – это соединения, обладающие рядом практически значимых свойств. Во-первых, они обладают потенциальной биологической активностью. Кроме того, они нашли применение в качестве органических лигандов в комплексных соединениях. Одним из наиболее перспективных свойств является их способность к флуоресценции, в том числе и к множественной.

В данной работе выполнен теоретический анализ зависимости стоксового сдвига от изменения разницы между граничными орбиталями основного и возбужденного состояний ряда замещенных 1,8-нафталинсульфата. Данные получены с помощью квантово-химического метода TD-DFT(B3LYP)/6-311++G**.

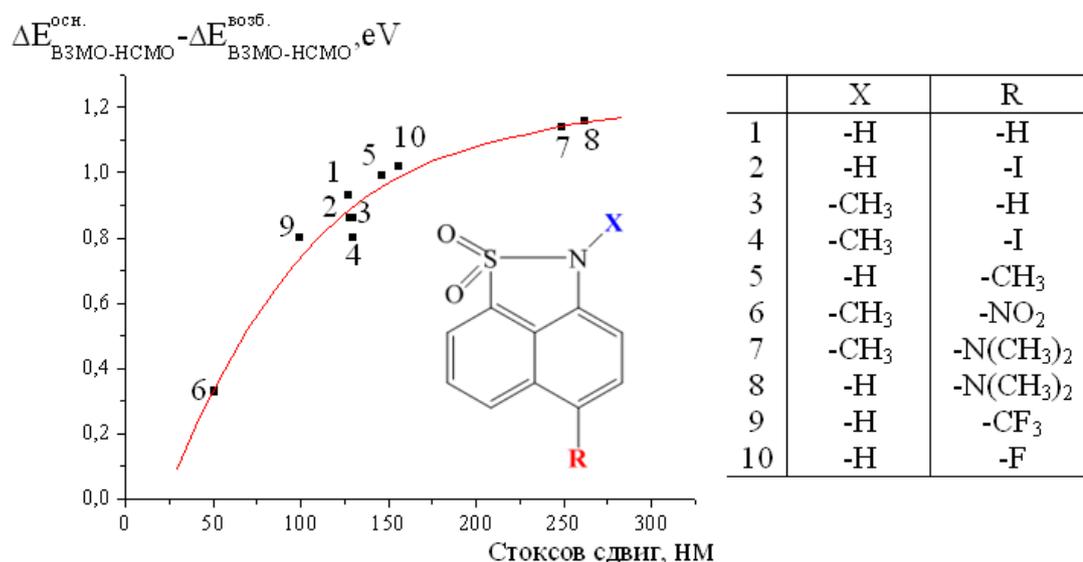


Рис.1. Зависимость стоксового сдвига от $\Delta E_{\text{ВЗМО-НСМО}}^{\text{осн.}} - \Delta E_{\text{ВЗМО-НСМО}}^{\text{возб.}}$ ряда замещенных 1,8-нафталинсульфата.

Из рис.1 видно, что чем значительнее разница между граничными орбиталями основного и возбужденного состояний молекулы, тем больше величина стоксового сдвига, т.е. разницы между максимальными длинами волн поглощения и испускания. Данная зависимость носит нелинейный характер.

Наибольшая величина стоксового сдвига в ряду исследуемых молекул наблюдается для соединений 7 и 8 – около 250 нм. Данные соединения имеют в своем составе сильную донорную группу $-N(CH_3)_2$. Наименьшая величина сдвига у соединения 6, где в составе имеется сильная акцепторная группа $-NO_2$. Для остальных соединений величина сдвига имеет среднее значение 100-170 нм.

Таким образом, чем сильнее отличаются энергии граничных орбиталей в основном и возбужденном состояниях, тем сильнее сдвигается длинноволновая полоса испускания по сравнению с полосой поглощения. Данным параметром можно управлять, вводя в соединения соответствующие заместители.

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

Квантово-химические расчеты конформационного состава молекул дипина и тиодипина, содержащих группы этиленimina

А.А. Фарафонова

Ивановский государственный университет

Одной из фундаментальных проблем химической науки является исследование и выявление соотношений "структура-свойство". В данном докладе приведены результаты квантово-химических расчетов конформеров молекул дипина и тиодипина, выполненные методом DFT/B₃LYP с использованием базисов 6-311G** и cc-pVTZ.

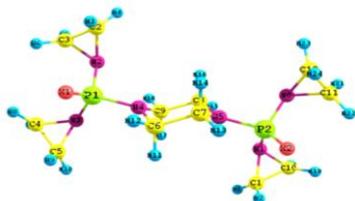


Рис. 1. Модели молекул: дипин и тиодипин, где атомы X_{1,2}=O, S

С помощью квантово-химических расчетов было установлено, что обе молекулы имеют по шесть устойчивых конформеров, соотношения между энергиями которых приведены на диаграммах. Структуры всех 6 конформеров включают фрагмент N₂C₄H₈, имеющий форму кресла, и отличаются взаимным расположением этиленовых групп.

На основании полученных величин свободных энергий Гиббса был рассчитан конформационный состав для каждого соединения. Для молекулы дипина конформационный состав равен 42.5:54.8:1.4:1.2:9.5*10⁻²:3.0*10⁻²(%). Конформационный состав тиодипина равен 41.0:58.3:0.005:0.002:9*10⁻³:6*10⁻³ (%).

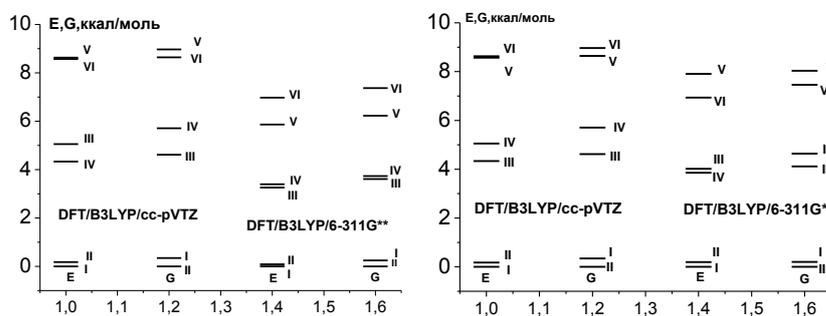


Рис. 2. Диаграммы относительных полных энергий и свободных энергий Гиббса конформеров молекулы дипина и тиодипина

И в молекуле дипина, и в молекуле тиодипина наиболее устойчивым является II конформер, с относительным содержанием 54.8% и 58.3%, соответственно. В то же время, сравнение энергий I и II конформера показывает обратное соотношение, т.е. энергетически более устойчивым является I конформер для той и другой молекулы.

Были получены энергии ВЗМО и НСМО, соотношение которых для двух наиболее энергетически устойчивых конформеров составило: для молекулы дипина E_{ВЗМО}/E_{НСМО} = -6.33/0.88: -6.33/0.9. Для молекулы тиодипина, соответственно, E_{ВЗМО}/E_{НСМО} = -6.16/0.83: -6.16/0.82. Так, можно сделать вывод, что молекула тиодипина, содержащая серу, имеет более хорошо выраженные окислительные и восстановительные свойства по сравнению с молекулой дипина. Также, по рассчитанным ΔE на основе энергий НСМО и ВЗМО следует, что конформер I молекулы тиодипина является самым реакционноспособным.

Atomistic modeling of chromophore-containing polymer materials with quadratic nonlinear optical properties

O.D. Fominykh, A.V. Sharipova, A.I. Levitskaya, M.Yu. Balakina

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

*e-mail: fod5@yandex.ru

Molecular modeling of different levels can serve a powerful tool in the design of polymer materials with quadratic nonlinear optical (NLO) response to the applied electric field. Polymer NLO response is conditioned by incorporated organic chromophores; to provide quadratic NLO properties the dipole chromophores should be oriented in the applied electric field at elevated temperature. The orientation efficiency strongly depends on the chromophores mobility. The information about molecular mobility can be obtained experimentally by dielectric spectroscopy, which allows determining the temperatures of relaxation processes conditioned by motions of separate polar groups. Such information can be also obtained theoretically by molecular modeling of the system at various temperatures. These data can be used for the development of temperature-time orientation protocols, namely for the determination of temperature at which the chromophores motion starts.

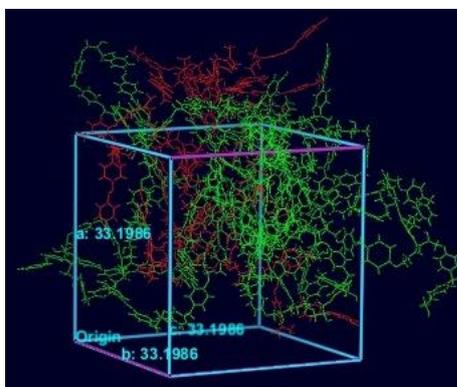


Fig. 1. Amorphous cell containing 10 decamers of CFAO-DR1

The applicability of molecular modeling to solving the problems of NLO polymers development are illustrated by several examples – by epoxy-amine polymers containing azochromophores in the main or side chain (CFAO and OAB-DR1, respectively), and by composite material on the basis of PMMA with DR1 chromophores as guests. The case of polymers with dendritic chromophore-containing fragments with additional chromophores-guests is also studied. The mobility of the chromophores and bearing chain fragments is studied for separate oligomers with the number of monomer units up to 8 by Molecular Dynamics at various temperatures with MMFF94s and OPLS2005 force fields with MacroModel¹ program.

To study the molecular mobility with the account of steric hindrances conditioned by polymer environment we performed molecular modeling in amorphous cell with density close to that of real polymer. Modeling was performed with Desmond² program, amorphous cells were built with Polymer system builder and Disordered system builder of Materials Science Suite program package.

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

¹Schrödinger Release 2016-2: MacroModel, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2016.

²Schrödinger Release 2016-2: Desmond Molecular Dynamics System, D.E. Shaw Research, New York, NY, 2016. Maestro-Desmond Interoperability Tools, Schrödinger, New York, NY, 2016.

Theoretical Prediction of Operational Stability of Potential OLED Host Molecules by Multireference Quantum Chemistry

A. Freidzon,^{1,2} A. Safonov,¹ A. Bagaturyants,^{1,2} D. Krasikov,³ B. Potapkin,³ A. Osipov,⁴ A. Yakubovich,⁴ Ohyun Kwon⁵

¹ Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences

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

³ Kintech Lab Ltd.

⁴ SAIT-Russia Lab, SRR, Samsung R&D Institute Russia, DMC, SEC

⁵ Organic Materials Lab, SAIT, SEC

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

We propose a computational scheme for assessing the operational stability of potential OLED materials. Operational stability of four potential host molecules for blue PHOLEDs is studied based on the bond dissociation energies and exciton energies calculated theoretically using multireference CASSCF/XMCQDPT2 method.

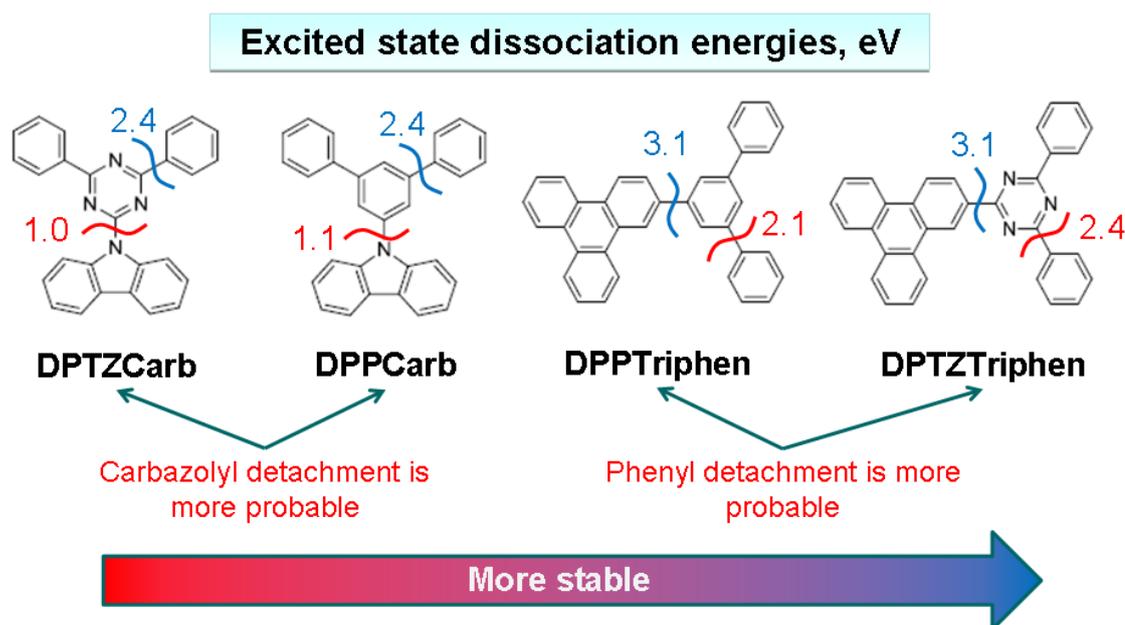


Fig. 1. Studied compounds and stability series with respect to excited-state dissociation.

We focused on the degradation through breaking of exocyclic C–C and C–N bonds. The following processes that could lead to the operational degradation of OLED material are considered: the degradation of molecules in charged and excited states and degradation induced by exciton–polaron and exciton–exciton annihilation processes. The dissociation energies are calculated for different exocyclic bonds in the ground, excited, and charged states of these molecules. The least stable states and the most probable dissociation pathways are found. Based on our computations, a stability series is built for the four studied molecules, and the structural features that provide better stability with respect to unimolecular dissociation are determined. Thus, it is found that the carbazolyl group is detached much easier than the triphenylenyl group.

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

Водородосвязанный комплекс 4,4'-бипиридина и коричной кислоты

Е.М. Чернова*, А.В. Игнатова, Н.И. Гиричева

Ивановский государственный университет, кафедра физической и органической химии

*e-mail: chernova-em@mail.ru

В настоящее время развитие различных областей науки и техники не представляется возможным без фундаментальных и прикладных исследований жидких кристаллов. Проведение компьютерного моделирования объясняет процесс связывания отдельных молекул в кристалл посредством межмолекулярных водородных связей.

В данной работе исследовано строение молекулярного комплекса, связанного водородными связями (Н-комплекс), между *para*-н-этилоксикоричной кислотой и 4,4'-бипиридином.

В исследуемом комплексе, молекулы коричной кислоты выступают в качестве донора водородной связи, а бипиридин действует как бифункциональный акцептор водородной связи (Рис.1).

Для Н-комплекса выполнена оптимизация геометрических параметров и рассчитаны частоты колебания методом DFT/B3LYP с базисом cc-pVTZ.

В Н-комплексе возникает две водородные связи между атомами азота 4,4'-бипиридина и атомами Н двух молекул *para*-н-этилоксикоричной кислоты.

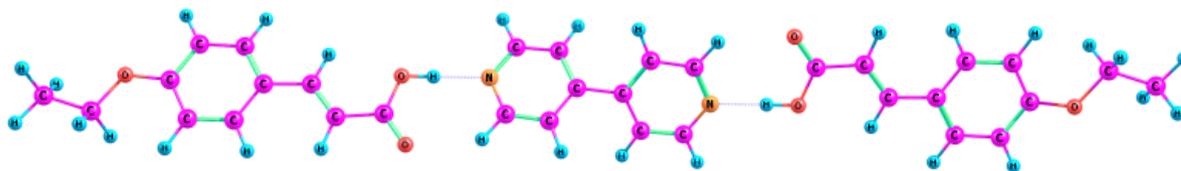


Рис.1. Н-комплекс, образованный двумя молекулами *para*-н-этилоксикоричной кислоты и 4,4'-бипиридином

Энергия образования Н-комплекса была рассчитана как разность оптимизированной энергии комплекса и энергий составляющих его молекул. Энергия образования Н-комплекса составила 20.7 ккал/моль. Изменение геометрических параметров при образовании Н-комплекса представлено в таблице 1. Из таблицы видно, что при образовании водородных связей происходит увеличение длин связей О-Н и С=О, а также валентных углов \angle (Н-О-С), \angle (О-С=О) и уменьшение связи С-О.

Таблица 1. Изменение геометрических параметров при образовании Н-комплекса

Параметры	Коричная кислота	Н-комплекс
О-Н, Å	0.967	0.998
С-О, Å	1.362	1.337
С=О, Å	1.211	1.220
\angle (Н-О-С), град	105.828	109.569
\angle (О-С=О), град	121.581	123.299
\angle (О-Н \cdots N), град	-	179.070
Н \cdots N, Å	-	1.779
О \cdots N, Å	-	2.778

Рассмотренный Н-комплекс обладает существенной устойчивостью и высокой геометрической анизотропией, что позволяет отнести его к классу потенциальных мезогенов.

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

Влияние строения мультимолекулярных комплексов воды на их устойчивость, термодинамические функции и 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

Механизм протекания многих процессов (распределение энергии в атмосфере Земли, гидролиз и гидратация) объясняется участием в них кластеров воды. Однако в оценках термодинамических функций и равновесных концентраций данных мультимолекулярных комплексов имеет место значительный разброс. Расчёт термодинамических функций для наиболее энергетически выгодной структуры и последующее вычисление концентрации — общепринятый подход к решению задачи — не учитывает существование большого числа структур, возникающих за счёт изомерии сетки водородных связей. Соответственно, вопрос влияния структурного разнообразия кластеров воды на их термодинамические функции остаётся нерешённым. В данной работе рассматривается выборка мультимолекулярных комплексов $(\text{H}_2\text{O})_6$: 96 изомеров "book", 27 изомеров "cage", 10 изомеров "prisma". Исходные структуры выбраны на основе оригинальной программы, которая для заданного «скелета» кислородных атомов генерирует ориентационные изомеры.

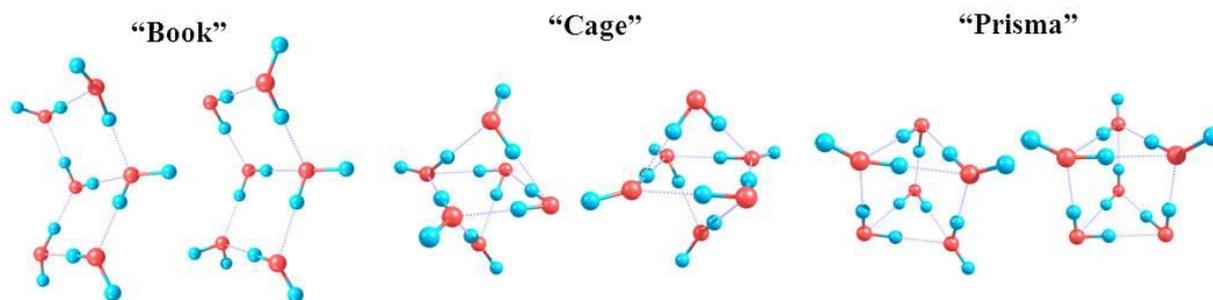


Рис. 1. Примеры возможных изомерных структур для трёх кислородных «скелетов» гексамеров воды

Проведены оптимизация геометрии, расчёт колебательных частот и термодинамических функций изомеров (методами B3LYP/6-311++G(2d,2p) и G4). Рассчитаны константы равновесия реакции $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_6$ и концентрации гексамеров воды в газовой фазе (порядка 10^3 молекул/см³). Установлено, что расчёт по термодинамическим функциям глобального минимума занижает концентрации кластеров на 1-2 порядка, поэтому для комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n > 2$ необходимо учитывать существование большого числа изомерных структур. Для некоторых структур отмечено изменение «скелета» кислородных атомов в ходе оптимизации геометрии, что свидетельствует, во-первых, о неустойчивости ряда изомеров, во-вторых, о возможности переходов от одного типа «скелета» к другому в процессе существования одного кластера. Концентрация димеров $(\text{H}_2\text{O})_2$, рассчитанная по результатам прямого молекулярно-динамического моделирования комплексов SPC-модели воды, согласуется с результатами проведённых квантовохимических расчётов. Однако применение методов молекулярной динамики для изучения более сложных комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n$ неэффективно, поскольку вероятность их образования за время моделирования крайне мала. Предметом дальнейшей работы является моделирование водяного пара и оценка концентраций кластеров воды методом Монте-Карло.

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

Строение комплексов *para*-*n*-пропилоксибензойной кислоты и ее пиридинового эфира состава 2:1

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

Ивановский государственный университет

*e-mail: 31ksenia@mail.ru

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

В данной работе выполнено теоретическое исследование системы *para*-*n*-пропилоксибензойной (А) кислоты и ее пиридинового эфира (В) состава 2:1. Данная система может состоять из Н-комплекса состава 2:1 (2А•••В) (рисунок 1) либо из смеси комплексов состава 1:1 (А•••В) и димеров кислоты (А•••А). Известно, что Н-комплекс А•••В и димер А•••А обладают высокой геометрической и электронной анизотропией [1] (Таблица 1). Эти характеристики были рассчитаны для оптимальной геометрии указанных комплексов, а также комплекса 2А•••В методом DFT(B97D)/6-311++G**.

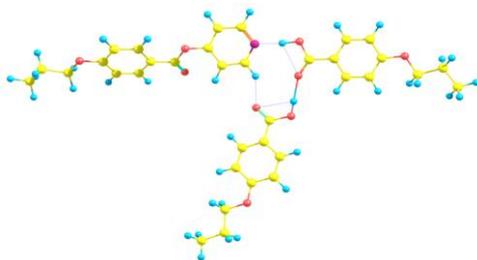


Рис. 1. Строение комплекса 2:1

В таблице 1 представлены элементы тензора поляризуемости, «длина» и «ширина» комплексов А•••В, 2А•••В и димера А•••А. Все комплексы обладают наибольшей поляризуемостью (α_{xx}) в направлении директора *x*, а наименьшей (α_{zz}) в направлении перпендикулярном плоскости системы. Однако комплексам А•••В и А•••А свойственна большая анизотропия поляризуемости по сравнению с комплексом 2А•••В. То же относится к геометрической анизотропии трех рассмотренных комплексов. Отношение l/d комплекса 2А•••В в отличие от комплексов А•••В и А•••А не соответствует требованиям, предъявляемым к потенциальным мезогенам, кроме того строение комплекса 2А•••В не способствует плотной упаковке в кристалле. Таким образом, версия о том, что система состава 2:1, имеющая высокую плотность, состоит из смеси комплексов А•••В и димеров кислоты А•••А, является более вероятной, чем предположение о наличии комплексов 2А•••В в этой системе.

Таблица 1. Элементы тензора поляризуемости, «длина» и «ширина» комплексов

	А•••В	А•••А	2А•••В
$\alpha_{xx}, \text{Å}^3$	600.3	481.0	731.0
$\alpha_{yy}, \text{Å}^3$	302.2	253.1	536.8
$\alpha_{zz}, \text{Å}^3$	215.3	162.2	299.8
«длина», $l, \text{Å}$	27.8	23.8	27.7
«ширина», $d, \text{Å}$	4.29	4.29	16.6
l/d	6.5	5.6	1.67

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект №3474).

¹ M. S. Fedorov, N.I. Giricheva, K. E. Shpilevaya, E. A. Lapykina, S. A. Syrbu / J. Mol. Structure [dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.10.094](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.10.094)

Самозондирование локальной подвижности азо-полимеров с помощью ИК Фурье спектроскопии

К.Л. Шухина¹, А.И. Фишман¹, С.С. Харинцев^{1,2}

¹Казанский Федеральный Университет, Институт физики

²Институт перспективных исследований, АН РТ

e-mail: nefedieva_ksu@mail.ru

Полимерные материалы с ковалентно присоединенными азобензольными хромофорами интенсивно исследуются для создания различных технологических устройств на их основе, которые, как правило, базируются на ориентации хромофоров в постоянном и переменном электрическом поле. Важным свойством таких устройств является их релаксационная стабильность, способность сохранять индуцированную анизотропию в течение длительного времени. В полимерной среде дезориентация хромофоров связана с подвижностью полимерной цепи, которая изучается различными методами, включая метод конформационных зондов.

В настоящей работе исследуются пленки эпоксиаминного олигомера с ковалентно присоединенными хромофорами DO3 (ОАХФ)¹. Об изменениях в локальной подвижности полимерной цепи можно судить по характеру зависимости дихроичного отношения ИК полос поглощения хромофоров от температуры.

Ориентация хромофоров осуществлялась линейно поляризованным лазерным излучением с $\lambda = 532$ нм, попадающим в полосу поглощения азо-полимера. Интенсивность излучения варьировалась в интервале 5 – 20 мВт/см². Динамика изменения фото-индуцированной анизотропии с температурой в интервале от +30 до +140°C при непрерывном освещении регистрировалась по дихроизму (D) ИК полос поглощения 1139 ($\nu(\text{C-NN})$) и 1338 ($\nu_s(\text{NO}_2)$) см⁻¹. Характер температурной зависимости D(T) изменяется в области 58 ± 7 °C. Это изменение свидетельствует о возникновении дополнительного канала подвижности полимерной цепи, увеличении величины свободного объема и, как следствие, дезориентации хромофоров. По данным диэлектрической спектроскопии² в полученном интервале температур наблюдается β_1 релаксационный переход. Сопоставляя эти данные с полученными нами, можно сделать вывод о появлении подвижности боковых фрагментов полимерной цепи и образовании элементов свободного объема, размер которых близок к размеру хромофора.

Таким образом, изучение подвижности хромофорных групп, входящих в состав полимера, позволяет получить дополнительную информацию о природе релаксационных переходов, величине свободного объема и подвижности полимерных цепей.

¹Vakhonina T.A., Sharipova S.M., Ivanova N.V., Fominykh O.D., Smirnov N.N., Yakimansky A.V., Balakina M.Yu. *Proc. of SPIE*, 2011, **7993**, 799307.

²Nikonorova N.A., Balakina M.Yu., Fominykh O.D., Pudovkin M.S., Vakhonina T.A., Diaz-Calleja R. and Yakimansky A.V. *Chem. Phys. Lett.* 2012, **552**, 114-121.

Structure and chemical properties of substituted gold clusters

V.G. Yarzhemsky

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry &

Moscow Institute of Physics and Technology

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

The structure of the most stable gold clusters is associated with the number of atoms. It was found that clusters with a number of atoms $k < 13$ have a flat structure, and clusters Au_{18} , Au_{32} , Au_{72} where $k = 2n^2$, have a cage-like structure and aromatic electronic structureⁱ. Recently, it was found, that cluster Au_{17}^- with a structure of centered cuboctahedron surrounded by tetrahedron, is also stableⁱⁱ. Experimental results also reveal clusters with a centered cuboctahedron coreⁱⁱⁱ.

In the present work, making use quantum chemical methods, the dependence of the energy of attaching of functional ligands on the number of electrons in gold clusters was investigated. The change of the number of electrons was simulated by replacement of atoms of M (Hf, Ta, W, Re, Os) in clusters $Au_{12}M$. It is established, that the energy of the hydrogen addition is the maximal in clusters with the number of valence electrons smaller than 18, and the energy of attaching of SH group is maximal in the clusters with a number of electrons large than 18. Thus the 18 electronic cluster $Au_{12}W$ is similar to inert gas in this row, clusters $Au_{12}Re$ and $Au_{12}Os$ are similar to alkaline metals and clusters $Au_{12}Hf$ and $Au_{12}Re$ are similar to halogens. Cluster $Au_{17}SH$, obtained by attachment of SH to the centered tetrahedral cluster Au_{17}^- (see Figure 1) is more stable than the cluster $Au_{17}SH$, obtained by replacement of Au to SH in the hollow cage structure of the Au_{18} ⁱ.

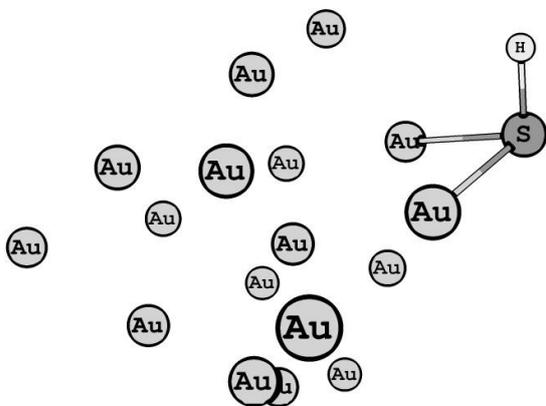


Figure 1. Stable cluster $Au_{17}SH$

The results on substituted gold clusters are important for tuning of gold clusters for different functionalized ligands.

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

ⁱ Karttunen A., Linnolahti M., Pakkanen T.A., Pyykko P. *Chem Comm* 2008, 465.

ⁱⁱ Yan L., Cheng L., Yang J. *J. Phys. Chem. C* 2015, **119**, 23274.

ⁱⁱⁱ Azubel M., Koivisto J., Malola S.et.al. *Science*. 2014. **345**. 6199, 909.

Теоретическое исследование структуры и конформационных свойств 1-диметиламино-1-силациклогексана

Б.В. Пучков, С.А. Шлыков, Ю.А. Жабанов

Ивановский государственный химико-технологический университет

e-mail: br37rus@gmail.com

В ходе проведенных исследований соединения **N,N**-диметиламино-1,3,5-трисилациклогексана (**1**) представилось интересным сопоставить конформационные свойства газовой фазы с его монокремниевым аналогом **1**-диметиламино-1-силациклогексаном (**2**). Нами была проведена серия дополнительных квантово-химических расчетов. При сканировании поверхности потенциальной энергии (ППЭ) методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-311G** было локализовано только три конформера, **I**, **II** и **III** (рис.1).

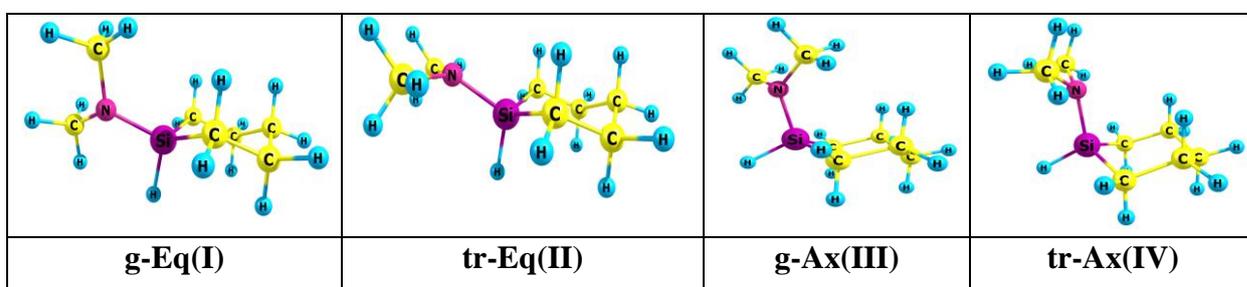


Рис.1. Модели конформеров 1-диметиламино-1-силациклогексана.

Однако, в результате сканирования ППЭ методом MP2 с базисным набором 6-311G** было выявлено наличие конформера **III** соединения **2** с относительной энергией на 0,3 ккал/моль выше, чем у конформера **I**.

Рассчитанные относительные энергии, энергии Гиббса и присутствие конформеров в паре приведены в Табл.1.

Таблица 1. Теоретические относительные энергии ΔE , энергии Гиббса ΔG° , ккал/моль и мольные доли X, % конформеров соединения **2**.

	B3LYP/6-311G**				MP2/6-311G**			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
ΔE	0.00	0.38	-	0.64	0.00	-0.21	0.30	-0.45
$\Delta G^\circ(298)$	0.00	0.28	-	0.97	0	-0.02	0.63	-0.38
X	55	34	-	11	23	24	8	45

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект РФФИ №14-03-00923-а).

Excited state dynamics in nanoscale materials for solar energy harvesting

Oleg Prezhdo

University of Southern California, Los Angeles, USA

e-mail: prezhdo@usc.edu

Photo-induced processes play key roles in photovoltaic and photo-catalytic applications of numerous novel nanoscale materials. They require understanding of the material's dynamical response to the photo-excitation on atomic and nanometer scales. Our non-adiabatic molecular dynamics techniques, implemented within time-dependent density functional theory, allow us to model such non-equilibrium response in real time. The talk will focus on photo-initiated charge and energy transfer in several classes of nanoscale materials. Examples include TiO₂ sensitized with organic molecules, water, semiconductor quantum dots, graphene and perovskites, a GaN/water interface, carbon nanotube bundles, mixtures of C₆₀ with inorganic particles, etc. Photo-induced charge and energy transfer, energy losses and charge recombination create many challenges due to large differences between molecular and periodic, and organic and inorganic matter. Our simulations provide a unifying description of quantum dynamics on the nanoscale, characterize the rates and branching ratios of competing processes, resolve debated issues, and generate theoretical guidelines for development of novel systems for solar energy utilization.

Строение мономерной и димерной молекул трибромид иттрия и термодинамика димеризации

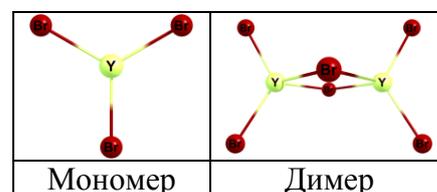
*Хаустова Л.Е.**, *Шлыков С.А.*

Ивановский государственный химико-технологический университет

*e-mail: Luba-8may@mail.ru

Для мономерной молекулы YBr_3 и димерной молекулы Y_2Br_6 выполнены квантово-химические расчеты методами теории функционала плотности DFT с функционалами B3LYP и M06-2X и методом теории возмущений MP2. Атомы были описаны с помощью 28-электронных релятивистских основных потенциалов: ECP28MWB и рекомендованного для него базисного набора (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g] (Y) и SDB с базисным набором aug-сс-рvTZ (Br), приведенными из базы данных [1]. Расчеты осуществлялись с использованием пакетов программ Gaussian 03 и 09. Установлено, что молекула YBr_3 имеет симметрию D_{3h} , а молекула Y_2Br_6 – D_{2h} .

Рассчитанная в приближениях B3LYP, M06-2X и MP2 величина равновесного расстояния в мономере $r_e(\text{Y}-\text{Br})$ составила 2,602; 2,594 и 2,550 Å, соответственно. Отметим, что значения, полученные методом DFT, согласуются с величинами термически среднего межъядерного расстояния $r_g(\text{Y}-\text{Br})=2,594(5)$ Å в



электрографических работах [2,3] при $T=1062$ К. Однако в работах [2,3] не учитывалось присутствие димера, которого согласно масс-спектрам в паре 1,3%.

Для молекулы Y_2Br_6 в рамках приближений различного уровня (B3LYP, MP2 и M06-2X) получены следующие величины равновесного мостикового расстояния $r_e(\text{Y}-\text{Br}_b)$: 2,812; 2,742 и 2,798 Å, соответственно, и концевое расстояние $r_e(\text{Y}-\text{Br}_t)$: 2,592; 2,537 и 2,581 Å, соответственно. Значения валентных углов составили: $\angle\text{Br}_t-\text{Y}-\text{Br}_t$: 116,2; 116,6; 117,0° и $\angle\text{Br}_b-\text{Y}-\text{Br}_b$: 87,4; 87,1; 88,1°, соответственно. Проанализировав результирующие данные, отметим, что концевые расстояния $r_e(\text{Y}-\text{Br}_t)$ короче на 0,01 и 0,22 Å, чем $r_e(\text{Y}-\text{Br})$ в мономере и мостиковые $r_e(\text{Y}-\text{Br}_b)$ в димере, соответственно.

В данной работе была впервые определена энтальпия реакции димеризации $\text{YBr}_3(\text{газ}) \leftrightarrow \text{Y}_2\text{Br}_6(\text{газ})$ на основании результатов масс-спектрометрического эксперимента в работе [2] и квантово-химических расчетов, выполненных самостоятельно. Величины приведенных энергий Гиббса для мономера и димера рассчитаны в приближении «Жесткий ротатор – гармонический осциллятор» с использованием структурных параметров (межъядерные расстояния и частоты колебаний), полученных в результате квантово-химических расчетов. Тепловой эффект реакции димеризации при $T=0$ К составляет $\Delta_{\text{дим}}H^0(0) = -148 \pm 5$ кДж/моль. Отнесенное это значение при 298 К составляет $\Delta_{\text{дим}}H^0(298) = -145 \pm 5$ кДж/моль. Погрешность рассчитывалась на основании оценок неопределенности состава пара и приведенной энергии Гиббса.

[1] Электронный ресурс. URL: <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html> (дата обращения 28.03.16).

[2] S.A.Shlykov, H.Oberhammer *Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics*, March 3-6, 2012 Dallas, Texas, USA, Book of abstracts, p.163.

[3] Акишин, П.А. *Электрографическое исследование структуры молекул галогенидов галлия и иттрия* / П.А Акишин, В.А Наумов, В.М. Татевский // Кристаллография.– 1959.– 4.– с. 194-200

Research transfer integrals statistics in amorphous organic semiconductors

S.K. Eremin^{1,2}, A.V. Odinikov¹, A.A. Bagaturyants^{1,2}

¹ Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences

² Moscow Engineering Physics Institute, National Research Nuclear University

*e-mail: satas92@gmail.com

The study materials for organic electronics and photovoltaics - plays a big role in the computer simulation. At the lowest (atomistic) level, the main results can be obtained by methods of quantum chemistry and molecular dynamics. The object of these methods is primarily to establish the probability of charge transfer between molecules in the unit time. This probability is largely determined by the transfer of the integral value - the off-diagonal matrix element of the Hamiltonian of the electron subsystem. The macroscopic properties of the material are determined by solving the problem of wandering charge carrier on a large number of nodes with the given transition probabilities between them. Calculation of integrals transfer between all nodes (molecules) requires large computational cost. In this regard, it is of interest to develop a combined approach, in which the charge transport parameters are calculated from first principles for a limited sample of pairs of molecules, and the final problem of the diffusion of charge carrier is decided on the model grid large size, with a probability distribution hopping reproduces the results of ab initio calculations. This work is devoted to the study of statistics transfer integrals in an amorphous organic material, consisting of molecules N, N'-di (1-naphthyl) -N, N'-diphenyl (1,1'-biphenyl) -4,4'-diamine (alpha -NPD). The results can help in the development of rapid screening methods for the calculation of conductivity in organic semiconductors.

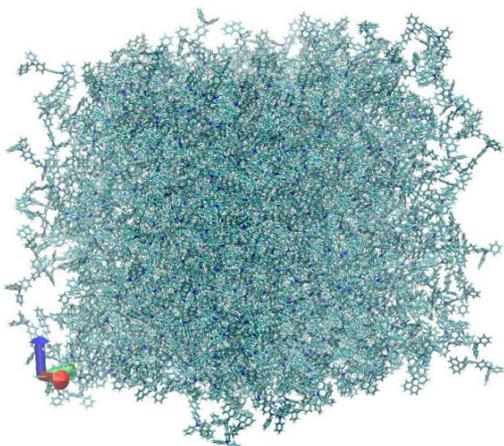


Fig. 1a. Microstructure of a-NPD.

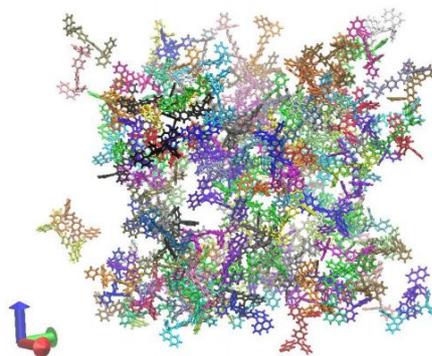


Fig. 1b. Microstructure dimers of a-NPD.

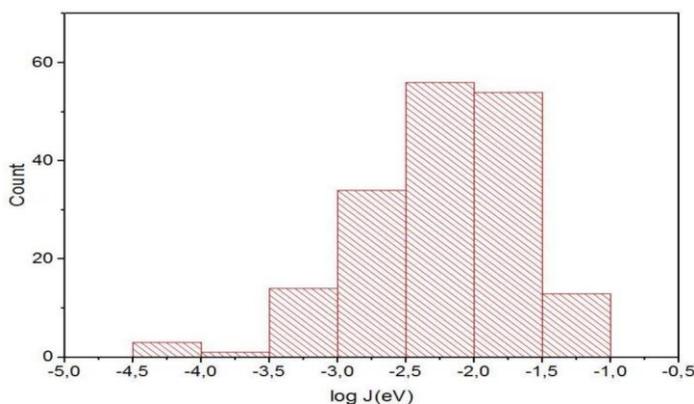


Fig. 2. Logarithmic dependence.

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

Проявление четно – нечетного эффекта на геометрических параметрах серии мезогенов *n*-*n*-пропилоксибензойных кислот

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

Ивановский государственный университет

Кафедра физической и органической химии

E-mail: darya.korotkova.94@mail.ru

Альтернирование различных характеристик жидкокристаллических соединений, содержащих алкильные или алкилоксидные радикалы, в зависимости от числа атомов углерода в них, называется четно – нечетным эффектом. Особенно часто в качестве подтверждения наличия четно – нечетного эффекта приводят изменение температуры нематико – изотропного фазового перехода. Причиной проявления четно – нечетного эффекта является несколько факторов, которые обусловлены как строением индивидуальных молекул, так и их взаимным расположением в конденсированной фазе, а, следовательно, и силами межмолекулярных взаимодействий.

В настоящей работе изучена серия мезогенов *n*-*n*-алкилоксибензойных кислот с алкилоксидными радикалами –O-R, где R= –C_nH_{2n+1} (*n*=3-10), с целью определения проявления четно – нечетного эффекта при анализе геометрических параметров методами квантовой химии. Для моделирования рассматриваемой серии использован метод DFT/B3LYP/cc-pVTZ, с помощью которого выполнена полная оптимизация геометрических параметров и расчет частот колебаний.

Анализ геометрических параметров *n*-*n*-алкилоксибензойных кислот показал, что четно – нечетный эффект ярко выражен на зависимостях длины $l=f(n)$, ширины $d=f(n)$, объема $V=f(n)$, составляющей I_{xx} главного момента инерции и вращательной постоянной B_x . На рисунке 1 показана зависимость $d=f(n)$ для молекул *n*-алкилоксибензойных кислот в виде зигзагообразной кривой. Видно, что при переходе от нечетного гомолога к четному значения d (а также других геометрических параметров) изменяются меньше, чем при переходе от четного к нечетному, причем эта разница постепенно уменьшается с ростом *n*.

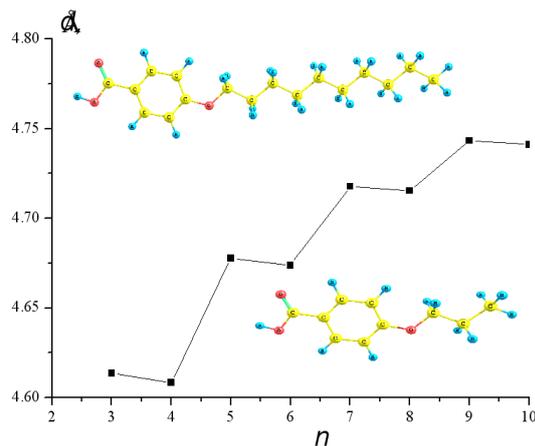


Рис.1. Зависимость ширины молекулы от числа атомов углерода в –O-R радикалах для серии *n*-кислот

Вывод: геометрическое строение индивидуальных соединений является одной из весомых причин проявления четно–нечетного эффекта в жидкокристаллических системах.

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