

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 ASFM2017

Тезисы докладов
зимней сессий (ASFM-2017 Winter)

Москва, 7-8 декабря 2017 г.

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

Оглавление:

Новый способ расчёта энергии комплексообразования комплексов гость-хозяин циклодекстринов с органическими аналитами в водных растворах. Комплекс perylene@2beta-cyclodextrin как хемосенсор на ароматические аминокислоты.	4
Mechanism of non-radiative electronic relaxation of the meta GFP chromophore anion.....	6
Theoretical modeling in nanophotonics	7
Когерентный одномерный механизм переноса носителей заряда органических материалах.....	8
NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF CRYSTALS OF MIXED OXIDES Cs(Nb/Mo)O ₆ and Cs(Ta/Mo)O ₆ . A PERIODIC CPHF/KS STUDY	9
Computer-Aided Design of Metal Binders: how far can we predict?	10
Молекулярная структура дикарбогемипорфираzinатов никеля и цинка по данным DFT-расчетов.....	11
Linear Augmented Cylindrical Wave Method for Inorganic Nanotubes Electronic Structure Simulation	12
Global structure optimization and properties of platinum/rhodium clusters P _{tn} , Rh _m , P _{tn} Rh _m based on the DFT-calibrated empirical potentials.....	13
Дисульфоновые и дикарбоновые кислоты бензола как сильные протонодоноры.....	14
Modelling electronic spectra of 1P, 2P and 3P matrix-isolated atoms.....	15
Vibronic spectra with large amplitude motion: beyond the harmonic approximation.....	16
Моделирование формы полос поглощения атома натрия в матрице аргона	17
First principles thermodynamics of oxygen vacancies in thin perovskite films	18
Molecular structure and conformational behavior of cyanocyclohexane.....	19
Ab Initio Calculation of Energy Levels of Trivalent Lanthanide Ions	20
Сравнительные характеристики дипептида α-Ala-α-Ala в газовой фазе и в воде.....	21
Quantum-chemical and atomistic modeling of the organic chromophores and chromophore-containing polymer materials with nonlinear-optical properties	22
Antimitotical activity of novel functionalized colchicine analogues. A molecular docking study	23
Low-lying states of uranium monocarbide and mononitride molecules: ab initio multi-reference insights.....	24
Energetics of proton transfer in coordination cavity of C ₁₈ N ₂₁ H ₃ S ₆ macroheterocycle	25
Structure and electronic properties of polymeric composites based on titanium dioxide nanoparticles. DFT and DFTB study	26
Mechanism of the phase transition to conducting state in hydrogen at high pressures.....	27

Классификация стабильных сайтов захвата димеров в матрице инертного газа.....	28
Электронные спектры поглощения конформеров 1-(N-фенил)аминонафталин-8-сульфокислоты.....	29
Excited state dynamics in nanoscale materials for solar energy harvesting.....	30
Atomistic Modeling of the Ternary System Montmorillonite – Modifier - Polyamide-6.....	31
Composite ab initio thermochemistry of lanthanum and lutetium trihalides	32
Несимметрично замещенные порфирины. Влияние природы заместителей на энергии граничных орбиталей.....	33
Modelling of charge transport in ultrathin layers of disordered organics	34
Atomistic modeling of polymer materials on the basis of epoxyamine oligomers with chromophore-containing dendritic fragments in the side chain.....	35
Нейтральные гексамеры воды в газовой фазе: влияние ориентационной изомерии на концентрации и термодинамические параметры	36
Строение и молекулярные характеристики Н-комплексов из производных бипиридина с алкилоксикоричной кислотой	37
Local Exchange Approach to the Calculations of Tc of Dilute Magnetic Semiconductors	38
15th Russian Symposium FAMMS-2018 “Foundations of atomistic multiscale modeling and simulation”	39
Absorption lineshape analysis within nuclear-ensemble approximation of the rhodamine heterodimer based on molecular dynamics in complex media.	40
Теоретические исследования электронных спектров 1,8-нафтосультама и его замещенных: время жизни возбужденных состояний	41
Моделирование спектра красителя Нильского Красного в матрице ксерогеля двуокиси кремния	42

Новый способ расчёта энергии комплексообразования комплексов гость-хозяин циклодекстринов с органическими аналитами в водных растворах. Комплекс pyrene@2beta-cyclodextrin как хемосенсор на ароматические аминокислоты.

В. Г. Авакян^{1,2}, В. Б. Назаров³, М. В. Алфимов^{1,2}

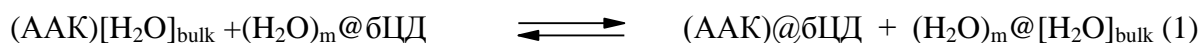
¹Центр фотохимии РАН, ФГУ ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”

²Московский физико-технический институт

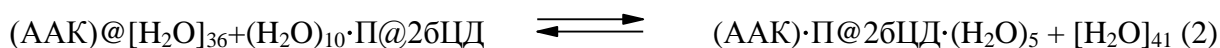
³Институт проблем химической физики РАН.

*avak@photonics.ru

Способность циклодекстринов (ЦД) образовывать комплексы гость-хозяин с различными органическим субстратами (аналитами, А) в водных растворах широко используется для солюбилизации гидрофобных соединений и находит широкое применение на практике и в науке. Нами в качестве флуоресцентного хемосенсора был испытан комплекс пирен@2β-циклодекстрин (П@2βЦД)¹, способный к имплементации в него в качестве А ароматических аминокислот (ААК). Роль флуоресцентного зонда в нем играет пирен, благодаря чувствительности относительной интенсивности вибронных линий в его спектре флуоресценции к диэлектрической природе контактирующего с ним аналита. Энергии комплексообразования комплексов гость-хозяин, ΔE_{comp} в подавляющем большинстве случаев рассчитывается как разность между энергией комплексообразования и суммой энергий компонентов, ЦД и А. Рассчитанная таким образом ΔE_{comp} характеризует взаимодействие *in vacuo* между ЦД и А и не учитывает роль воды как растворителя в этом процессе. Однако к настоящему времени сложились представления, согласно которым движущей силой образования комплексов “гость-хозяин” в водном растворе является гидрофобное взаимодействие. Его движущая сила состоит в том, что молекулы ААК из водного раствора переходят в полость βЦД, вытесняя в объем растворителя (bulk) имеющиеся там “высокоэнергетические” молекулы воды². Этот процесс описывается уравнением 1:



Мы попытались учесть присутствие воды, рассчитав полуэмпирическим методом PM6-DH+ энтальпию реакции 2, ΔH_2 :



Символика $(AAK) @ [H_2O]_{36}$ в левой части означает, что изначально молекула ААК находится внутри 36-водного кластера, моделирующего первую гидратную сферу растворителя³, тогда как десять в уравнении 2 в комплексе П@2βЦД моделируют “высокоэнергетическую” воду в полости обоих βЦД. Правая часть 2 соответствует замещению молекулой ААК пяти молекул воды из одной полости П@2βЦД и их переходу внутрь 36-водного кластера, давая 41-водный кластер, и моделируя, таким образом, выход “высокоэнергетической” воды в объем растворителя. Результаты будут представлены в докладе.

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

¹V.G. Avakyan, V.B. Nazarov, A.V. Odinkov, M.V. Alfimov, A.V. Koshkin. *J. Lumin.* 2016. **180**. 328.

²F. Biedermann, W.M. Nau, H.-J. Schneider. *Angew. Chemie, Int. Ed.* 2014. **53**. 2.

³В.Ю. Рудяк, В.Г. Авакян, В.Б. Назаров, М.В. Алфимов. *Российские нанотехнологии*. 2009. №1-2. 81.

Mechanism of non-radiative electronic relaxation of the meta GFP chromophore anion

I.S. Avdonin^{*}, *A.V. Bochenkova*

¹Moscow State University, Department of Chemistry

*e-mail: avdonin@yahoo.com

Following excitation in the visible range, the relaxation dynamics of the electronically excited anionic chromophore of the Green Fluorescent Protein (GFP) is known to occur on an ultrafast picosecond timescale. At the same time, a meta-analogue (Fig. 1) of the native para-chromophore exhibits a much longer excited-state lifetime and appears to be non-fluorescent in gas phase and in solution. Here, we aim at understanding the origin of such a remarkably long excited-state lifetime of the meta GFP chromophore in the gas phase. By using the CASSCF(16,14)/(aug)-cc-pVDZ method, we show that the S_1 state of the meta-chromophore is optically dark in the Franck-Condon region, and photoexcitation results in the S_0 - S_2 transition in the visible region. Three conical intersections are found that interconnect the S_2 , S_1 and S_0 states (Fig. 2), which are thought to be relevant to the relaxation dynamics of the meta-chromophore in the gas phase. The initial relaxation from the S_2 state occurs barrierless and results in the population of the S_1 state along one of the branches. The excited-state population is shown to be trapped in S_1 due to the presence of a barrier along the minimum-energy pathway that leads from the planar S_1 minimum structure to the highly twisted S_1/S_0 conical intersection (Fig. 3). By using the RRKM theory, we predict an excited-state lifetime of 13 ns. This estimation is consistent with the experimental results obtained through gas-phase time-resolved photoelectron measurements.

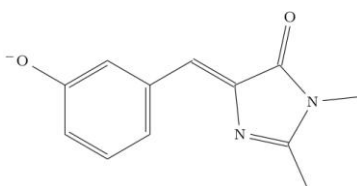


Fig. 1. The meta-analogue of the Green Fluorescent Protein chromophore anion.

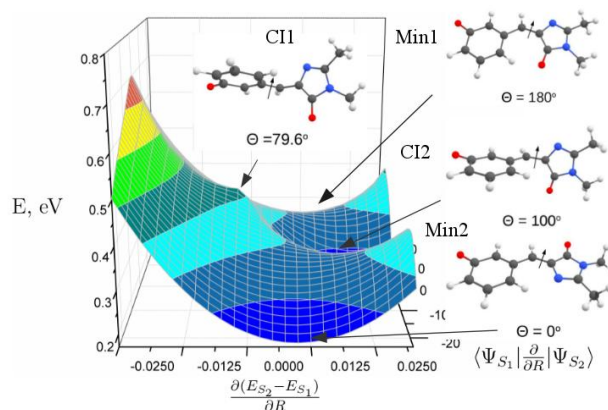
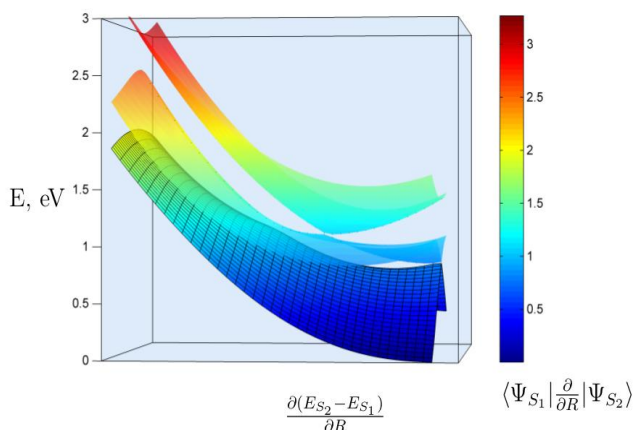


Fig. 2. The potential energy surfaces of three low-lying states in the S_2/S_1 branching subspace.

Fig. 3. The potential energy surface of the S_1 state.

This work was supported by RFBR (project № 16-53-10090-a). We thank the Supercomputing Center of the M.V. Lomonosov Moscow State University for providing high performance computing resources.

Theoretical modeling in nanophotonics

A.A. Bagaturyants^{1,2*}

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

² National Research Nuclear University MEPhI

* e-mail: bagaturyants@gmail.com

Several books have been published recently on various aspects of nanophotonics [1–4], and one of them [4] is specially devoted to organic nanophotonics. However, as strange as it may seem, molecular aspects of organic nanophotonics are almost not considered in [1–4]. Consequently, such important problems as molecules and molecular complexes, their structure, light absorption and emission, intermolecular charge and energy transfer in disordered organic functional layers, and calculations of the corresponding parameters remained outside the scope of [1–4]. This lecture is specially devoted to theoretical and computational aspects of these problems. Some of them were briefly considered in [5]. However, the main focus in [5] was on the simulation of nanophotonics structures. In this lecture, the general methodology of modeling of the above processes is considered with an emphasis on modern quantum-chemical methods specially designed recently and currently used in the calculations of parameters required for the best description of excited states in organic molecules and in their intermolecular complexes (exciplexes), which are often characterized by significant intra- and intermolecular charge transfer. The set of these parameters include geometrical (structural) parameters and energy data for ground and excited states, charge and energy transfer parameters, light absorption and emission characteristics, and related properties.

This work was supported by the Russian Science Foundation, (project № 14-43-00052) and by the Improving of the Competitiveness Program of National Research Nuclear University “MEPhI”.

1. Principles of Nanophotonics, M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, T. Yatsui, and M. Naruse, CRS Press, 2008, 231 pp.
2. Amorphous Nanophotonics, Carsten Rockstuhl and Toralf Scharf, Editors, DOI 10.1007/978-3-642-32475-8, Springer: Heidelberg, New York, Dordrecht, and London, 2013, 380 pp.
3. Progress in Nanophotonics, Vol. 3, M. Ohtsu and T. Yatsui, Editors, Springer, 2015, 221 pp.
4. Organic Nanophotonics Fundamentals and Applications, Yong Sheng Zhao, Editor, Springer: Heidelberg, New York, Dordrecht, and London, 2015, 214 pp.
5. Atomistic Multiscale Simulation of Nanostructured Materials for Photonic Applications, A. Bagaturyants and M. Vener, Pan Stanford Publishing, 2017, 274 pp.

Когерентный одномерный механизм переноса носителей заряда органических материалах

М.В. Базилевский, С.В. Титов

Центр фотохимии РАН, ФГУ ФНИЦ “Кристаллография и фотоника 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.

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF CRYSTALS OF MIXED OXIDES Cs(Nb/Mo)O6 and Cs(Ta/Mo)O6. A PERIODIC CPHF/KS STUDY

L.A. Varlamova¹, D.G. Fukina¹, E.V. Suleimanov¹, A.E. Masunov², S.K. Ignatov¹

¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

²NanoScience Technology Center, University of Central Florida

*e-mail: var.lav@yandex.ru

Nonlinear optical (NLO) processes in functional materials, including second-harmonic generation and electro-optical effect, are of great importance for the developments in new fields of science and technology, including optoelectronics and systems for the transmission, storage and processing of information. To this end, it is necessary to search for new materials exhibiting improved NLO properties, and suitable for use as converters in high-energy installations. A promising class of such materials are mixed inorganic crystals exhibiting NLO properties, including generation of a second optical harmonic in a wide range of compositions and having the ability to adjust their NLO properties. The need for variation in composition, however, makes the experimental determination of NLO characteristics laborious and costly. Quantum-chemical calculation of NLO properties would provide an opportunity for rapid screening of possible structures on the basis of which it is possible to select the most promising compositions for further synthesis, study and application. Unfortunately, up to now calculation of frequency-dependent NLO properties of crystals is a non-trivial task, and their algorithms remain the subject of development. In this paper, we use the periodic CPHF/KS method proposed recently to solve this problem [1]. The linear properties (linear polarizabilities, refractive indices) and nonlinear (the first hyperpolarizabilities and the components of the NLO activity tensor) of the model crystals KH_2PO_4 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, LiNbO_3 , $\alpha\text{-SiO}_2$, for which there are experimental data, were calculated by the HF and DFT (PBE0) methods in the Gaussian basis STO-3G and POB-TZVP with the HAYWSC pseudopotential. The best agreement with the experimental values of the optical properties is achieved using the combination PBE0 / POB-TZVP. Using this level of theory, stable structures, crystal lattice parameters, linear and nonlinear optical properties of two crystalline mixed oxides Cs (Nb / Mo) O6 and Cs (Ta / Mo) O6 [2] are calculated. Due to the statistically disordered nature of the distribution of Nb / Mo (Ta / Mo) atoms, which cannot be detected experimentally, the possibilities of crystallization of oxides in various sublattices were investigated and the effect of this fact on NLOs properties was investigated. Within the framework of the CPHF / KS theory, refractive indices and components of the linear and quadratic susceptibilities are calculated. From the calculated values, the effective values of the second polarizability, the efficiency coefficient, which characterizes the intensity of generation of the second optical harmonic, are found and the possibilities of achieving phase-matching conditions are estimated. Calculations were carried out using the software package CRYSTAL14 [3], for the analysis of the results, original programs in the language of Wolfram Mathematica were used. The found characteristics of the reference compounds are compared with the known experimental data. The results of the theoretical evaluation of NLO properties are consistent with the experimental results obtained by measuring the second harmonic generation intensity using single crystals for reference compounds and powder samples.

1 Ferrero, M., M. Rerat, et al. *Journal of Chemical Physics*, 2008, **128**(1).

2. Fukina, D. G., Suleimanov E. V., et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, **241**, 64-69.

3. Dovesi, R., R. Orlando, et al. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2014, **114**(19) 1287-1317.

Computer-Aided Design of Metal Binders: how far can we predict?

Alexandre Varnek

University of Strasbourg, Strasbourg, France

e-mail: varnek@unistra.fr

Metals (**M**) binding by organic molecules (**L**) in homogeneous solution (metals complexation) or in two-phase liquid-liquid systems (metals extraction) are complex processes. At least, three stages must be considered: (i) metal desolvation, (ii) metal binding accompanied by conformational transformations of a ligand and (iii) solvation of formed metal-ligand complex. Thus, theoretical estimation of equilibrium constants ($\log K$) of metal-ligand complexes in solution or partition coefficient in two-phase systems is a difficult task.

Here, we describe a chemoinformatics approach to construction of predictive models linking metals binding affinity of molecules with their structures. This methodology has been applied to modelling of stability constants of **ML** complexes in water for 48 different metals, partition coefficient of the uranyl cation in water/organic solvent systems and Am/Eu extraction selectivity. Developed models helped us to suggest theoretically new extractants which then were synthesized and tested experimentally.

Detailed analysis of chemical space of metal binders was performed using the Generative Topographic Mapping¹ (GTM) method. GTM is a non-linear dimensionality-reduction technique widely used to visualize the data as projections onto 2-dimensional space. In our study, GTM was used to analyze a chemical space of 3000 organic molecules able to bind 50 different metal cations. Obtained maps (see example on Figure 1) allowed us to detect zones of ligands selectivity and promiscuity with respect to certain metals. Activity landscapes built for stability constant $\log K$ of ML complexes in water allowed us perform quantitative predictions of binding profiles of studied molecules¹.

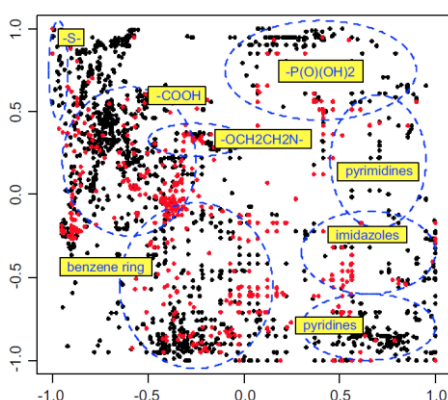


Figure 1. GTM map for the metal binders dataset. Red points indicate strong binders. Contours delineate zones mostly populated by molecules bearing particular chemical functions

This work was supported by the Russian Science Foundation Grant No. 14-43-00052

¹I. I. Baskin, V. P. Solovev, A. A. Bagaturyans, A. Varnek *J. Computer-Aided Molecular Design*, 2017, **31**, 701–714

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДИКАРБОГЕМИПОРФИРАЗИНАТОВ НИКЕЛЯ И ЦИНКА
ПО ДАННЫМ DFT-РАСЧЕТОВ**

Веретенников В.В., Мерлян А.П.*, Жабанов Ю.А.

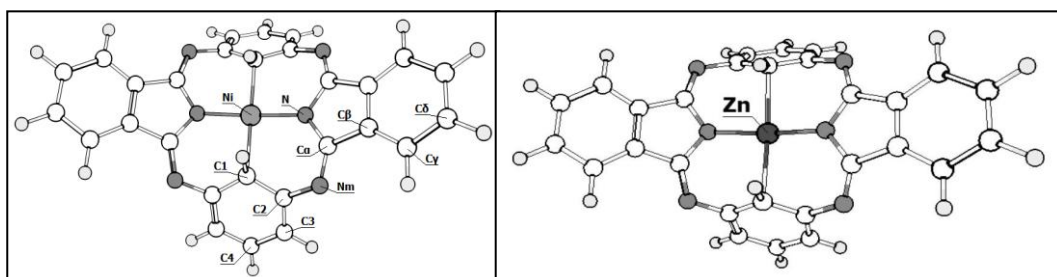
Ивановский государственный химико-технологический университет

*e-mail: getteruyr@mail.ru

Одним из перспективных направлений химии макроциклических соединений является создание и изучение свойств новых структурных аналогов порфиринов, в том числе их металлопроизводных, имеющих в основе строения увеличенную координационную полость, которая отличается своим составом и размерами, чем обуславливается наличие специфических координационных свойств.

В настоящей работе было определено геометрическое и электронное строение дикарбогемипорфиразината никеля и цинка $NiC_{28}N_6H_{16}$ и $ZnC_{28}N_6H_{16}$. Также был проведен НВО-анализ распределения электронной плотности. Квантово-химические расчеты молекул выполнены с использованием функционала B3LYP в сочетании с базисным набором cc-pVTZ в программе Gaussian 09. Расчеты включали оптимизацию геометрических параметров молекул, а также вычисление частот колебаний для оптимизированных структур.

Проведенные вычисления выявили отсутствие мнимых частот, что говорит о том, что данные структуры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной



энергии.

Рис. 1. Молекулярная структура исследованных соединений.

Таблица 1. Межъядерные расстояния основной структуры $NiCHPz$, Å

	C_2-N_m	$C_\alpha-N_m$	C_1-C_2	C_2-C_3	C_3-C_4	$N-C_\alpha$
r(Ni)	1.369	1.286	1.431	1.395	1.387	1.389
r(Zn)	1.391	1.289	1.413	1.403	1.395	1.404

	$C_\alpha-C_\beta$	$C_\beta-C_\gamma$	$C_\gamma-C_\delta$	$C_\beta-C_\beta$	$C_\delta-C_\delta$	Me - C_1	Me - N
r(Ni)	1.472	1.385	1.392	1.388	1.398	2.156	1.923
r(Zn)	1.477	1.391	1.397	1.394	1.404	2.369	1.937

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

Linear Augmented Cylindrical Wave Method for Inorganic Nanotubes Electronic Structure Simulation

P.N. D'yachkov^{1}, I.A. Bochkov², L.O. Khoroshavin³, D.V. Makaev¹, V.A. Zaluev¹*

¹Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow

²Ryazan State Radio Engineering University, Ryazan

²Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Nanotubes are the giant cage-like molecules looking like closed hollow cylindrical shells. Therefore, the use of cylindrical waves for the nanotubes offers the obvious advantages in the studies of their electronic properties. We developed such an approach called a linearized augmented cylindrical wave (LACW) method. The calculations are based on the two-component relativistic Hamiltonian and muffin-tin and exchange approximations for potentials. Based on the LACW and Green's function techniques, the ab initio method for calculation of the electronic structure of the point substitutional impurities in the nanotubes is developed. Due to account the screw and rotational symmetries of nanotubes, the first principles technique developed is applicable for calculating the spin-dependent band structures of tubules independent on their compositions, diameters, and chirality. The electron and spin properties of the single-walled, double-walled, embedded, pristine and intercalated carbon, BN, and gold nanotubes are studied. The electronic properties of the atomic nanowires are investigated. Special attention is paid to the defect-induced levels in the inorganic single-wall nanotubes like titania and zirconia tubules doped by 3d and 4d atoms applicable in photocatalytic splitting of water molecules for hydrogen evolution under solar irradiation.

This study has been supported by the EC ERA.Net RUS Plus project No. 237; Russian Basic Research Foundation No. 16-53-76019.

Global structure optimization and properties of platinum/rhodium clusters Ptn, Rhm, PtnRhm based on the DFT-calibrated empirical potentials

S.K. Ignatov^{1*}, *A.G. Razuvaev*¹, *A.E. Masunov*²

¹ N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

² University of Central Florida, Orlando, USA

*e-mail: skignatov@gmail.com

Platinum nanoparticles and composite materials based on them are one of the most active catalysts of many fine chemical synthesis processes. The highest catalytic activity of these nanoparticles in hydrogenation reactions of bifunctional organic compounds usually corresponds to sizes of 1-5 nm, and the adsorption properties of the clusters cease to significantly change after $n \sim 150$. In combination with other metals and surface ligands, the platinum bimetallic clusters can provide better regio- and stereoselectivity in catalytic properties. In this connection, the question of the structure and properties of platinum, rhodium and platinum-rhodium clusters in the nuclear range $n = 2-150$ is of particular interest. At present, direct quantum-chemical calculations of such particles with local optimization of the structure and energy estimates in different spin states have been carried out only for a small number of clusters. In most cases, local optimization is performed by the DFT method in the basis of plane waves. It is known that the global optimization of clusters based on the potentials of Gupta, Sutton-Chen and EAM, calibrated for the properties of a compact metal, leads to results that differ markedly from each other and from the results of DFT. In this paper, the cluster geometry was optimized at the DFT level for Pt_n model clusters ($n = 2-10, 13, 19, 24, 38, 55$ and 75) at the UBLYP / CRENBS, UBPW91 / CRENBS, UBPW91 / LANL2DZ and UPBE0 / LANL08 levels different spin states in order to establish their structure, thermodynamic properties, and obtain reference data for the calibration of interatomic potentials. The analogous calculations have been performed for a series of Rh and Pt/Rh clusters. The optimized cluster structures and energies were used to reparametrize the metal atoms in the Gupta, Sutton-Chen potentials, as well as new SCG5 potential proposed in the current work. The SCG5 potential is the Sutton-Chen potential with five additional Gaussian terms providing the better function flexibility at the distances of second and third coordination spheres. The new DFT-calibrated parameters were used then for the global optimization of clusters of different nuclearities in the interval $n = 13-150$ by the modified method of the colony colony (Artificial Bee Colony, ABC) and Metropolis Monte Carlo Simulated Annealing (MMC-SA). Optimization was performed using the original code GLOBUS that implements local (L-BFGS, CG, SQP) and global (MMC-SA, ABC) optimization, as well as the cluster growth algorithm for LJ, Gupta, SC, SCG5 and ReaxFF potentials. During the global structure optimization, the calculation included more than 4 million local optimizations for individual clusters and was performed on the Lobachevsky supercomputer using the original MPI parallel GLOBUS code. A number of the most favorable structures were then used for local optimization at the DFT level. The structures obtained as a result of global optimization show a much higher tendency to form decahedral and FCC structures at lower n as compared with icosahedral ones. The patterns of changes in the structure of clusters with increasing nuclearity are discussed. For the globally optimized cluster structures, the vibrational frequencies and thermodynamic parameters are calculated, and the structures of some typical ligand coverages at the nanocluster surface are studied.

This work was supported by RFBR (project № 17-03-00912). Authors are grateful for the computer time at the NERSC and Lobachevsky supercomputer facilities.

Дисульфоновые и дикарбоновые кислоты бензола как сильные протонодоноры

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

Ивановский государственный университет

* e-mail: nastya_ignatova97@mail.ru

Ароматические дикислоты, содержащие сульфо- и карбоксильные группы представляют практический интерес в качестве кислотных катализаторов и протонодоноров для полимерных мембран в химических источниках тока. Эти соединения должны обладать повышенной протонодонорной способностью и могут быть «привиты к полимерной матрице» из нафиона, который используется в качестве протонобменной мембраны¹.

Методом B3LYP/cc-pVTZ (пакет Gaussian 09) проведена оценка геометрического строения конформеров каждого из трех изомеров бензолдикарбоновой (БДКК) и бензолдисульфоновой (БДСК) кислот, а также их депротонированных форм. Рассчитаны энергии Гиббса депротонирования дикислот в газовой фазе и водной среде (расчет РСМ) для каждой из стадий: $(\Delta_r G_{298}^{\circ})_I$ и $(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II}$, ккал/моль. Для *орто*-замещенных дикислот характерно образование конформеров двух типов: с внутримолекулярной водородной связью (ВВС) - наиболее устойчивые и без ВВС – менее устойчивые (табл.1).

Таблица 1

1,2-БДКК (с ВВС)		1,2-БДКК		1,2-БДСК (с ВВС)		1,2-БДСК	
$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_I$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_I$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_I$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_I$	
газ	вода	газ	вода	газ	вода	газ	вода
309.4	266.5	330.4	278.4	299.7	256.1	304.6	257.0
$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II}$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II}$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II}$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II}$	
437.0	299.9	416.3	285.2	405.0	277.2	383.4	264.7

В 1,2-БДКК (с ВВС) образуется сверхсильная ВВС ($r(O-H)=1.188 \text{ \AA}$), что облегчает отрыв первого протона, но приводит к увеличению энергии депротонирования во второй стадии. В случае 1,2-БДСК такой анион не образуется, так как *орто*-группы $-SO_3H$ не лежат в одной плоскости. Судя по наименьшей величине $\Delta_r G_{298}^{\circ}$ более сильными кислотными свойствами *орто*-замещенных дикислот в воде обладают конформеры 1,2-БДСК без ВВС.

Таблица 2

1,3-БДКК		1,4-БДКК		1,3-БДСК		1,4-БДСК	
$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_I$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_I$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_I$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_I$	
газ	вода	газ	вода	газ	вода	газ	вода
331.3	279.4	330.0	279.7	303.2	258.9	302.3	258.4
$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II}$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II}$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II}$		$(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II}$	
401.3	283.6	397.5	284.4	371.3	262.5	367.7	263.8

Величины $\Delta_r G_{298}^{\circ}$ для *мета*- и *пара*- замещенных дикислот (табл.2), как для БДКК, так и для БДСК практически одинаковы в каждой из стадий депротонирования. Вместе с тем, дисульфоновые кислоты отличаются более низкими значениями энергий депротонирования ($(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II, \text{вода}} \approx 263$ ккал/моль) и являются более сильными протонодонорами, не только по сравнению с дикарбоновыми кислотами, но даже и по сравнению с серной кислотой ($(\Delta_r G_{298}^{\circ})_{II, \text{вода}} = 289.8$ ккал/моль).

¹Sakai H., Tokumasu T. // *J. Phys. Chem. A* 2014. **118**. P. 275.; Shimoaka T., Wakai C., ²Sakabe T., Yamazaki S., Hasegawa T. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. **17**. P. 8843.

Modelling electronic spectra of 1P, 2P and 3P matrix-isolated atoms.

I.S. Kalinina^{1*}, *N.N. Kleshchina*², *I.V. Leybin*², *D.S. Bezrukov*^{1,2}, *A.A. Buchachenko*¹

¹Skolkovo Institute of Science and Technology

²Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry

*e-mail: isenilova@gmail.com

Matrix isolation is useful to define the properties of individual atoms included in them. Theoretical modelling of electronic spectra for matrix-isolated atoms is necessary to predict and explain the results of spectroscopic experiments. This work is the theoretical research of matrix-isolated atoms with ¹P, ²P and ³P atomic structures.

In this work we define the Hamiltonian operators in the basis of spherical harmonic functions in space-fixed coordinate system for the case of considering atomic structures. The Hamiltonian operators for ²P and ³P cases consist of nonrelativistic and spin-orbit parts in the composite basis (the Cartesian product of two different bases of spherical harmonic functions related to both of these parts). The nonrelativistic operator has the block-diagonal matrix where any block is the same as Hamiltonian operator matrix in the ¹P case. We approximate the spin-orbit operator as a scalar product of angular momentum operators related to both composite basis parts with spin orbital coupling constant (so-called central-field approximation) [1].

To switch current basis to required one inclusive single spherical harmonic functions (which are the linear combinations of the spherical harmonic functions from the previous basis parts), we construct the transition matrix from Clebsh-Gordan coefficients [2].

In all the cases considered, we use the Wigner decomposition [2] to construct the transition matrix from molecular-fixed coordinate system to the space-fixed one. To eliminate the abnormal commutation relations in ¹P and ³P cases we can transform the Hamiltonian operator to the real form by switching current basis to the real spherical harmonic functions, but this method cannot be implemented to the ²P case.

The main results are verified by experimental data for Na@Ar [3], Yb@Ar [4], and Yb@Kr [5] matrix systems. Theoretically predicted positions of transition line correlate well with absorption and emission band centers observed experimentally. The classical approach based on Frank-Condon approximation [3, 6] is used for line shape calculation of electron absorption bands.

We also implement present theoretical results to describe small molecular associates as well as matrix-isolated systems. For the case of small clusters Na@Ar_x (x = 1..6) we use current equations to define their geometric structures and to describe the size dependences of band center's shift in absorption and emission spectra.

This work has been supported by the Russian Science Foundation (# 17-13-01466).

1. Krems R.V., Buchachenko A.A. *J. Phys. B*, 33(2000) 4551-4564.
2. Zare R.N. *Angular Momentum. Understanding spatial aspects in chemistry and physics.* Willey, New York. 1988.
3. Ryan M., Collier M., de Pujo P., Crepin C., McCaffrey J.G. *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 3011-3024.
4. Tao L.-G.; Kleshchina N. N.; Lambo R.; Buchachenko A. A.; Zhou X.-G.; Bezrukov D. S.; Hu S.-M. *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 174306.
5. Kleshchina N.N., Kalinina I.S., Bezrukov D.S., Buchachenko A.A. Lambo R., Hu S. *Submitted/*
6. Jacquet E., Zanuttini D.; Douday J.; Giglio E.; Gervais B. *J. Chem. Phys.* 2011, 135, 174503.

Vibronic spectra with large amplitude motion: beyond the harmonic approximation

B.B. Kamorzin^{1}, A.V. Scherbinin¹, A.V. Bochenkova¹*

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry

*e-mail: mr.kamorzin@yandex.ru

Methods of modeling vibronic spectra within the harmonic approximation are very well-established. However, in a lot of cases, this treatment of nuclear motion is not sufficient for adequately describing the shape of the spectrum. This is for example true for those molecules, where photoabsorption leads to excitation of large-amplitude vibrations or where the ground-state large-amplitude motion, such as intramolecular hindered internal rotation, may significantly alter an excitation wavelength. In the present work we describe a general methodology to calculate and interpret vibronic spectra of molecules with a torsional degree of freedom. The electronic transition dipole moment, the rotational constant, and the one-dimensional effective adiabatic potential along this mode are represented as Fourier polynomials, and the Schrödinger equation for the torsional motion is solved in trigonometric basis. The vibronic spectrum associated with this motion is calculated using Fermi's "Golden rule". Using the developed method, the S_0 - S_1 absorption spectrum of the protonated Schiff-base retinal (PSBR), the chromophore of vision, molecule is explored theoretically. The S_0 and S_1 potentials are calculated using the XMCQDPT2 method¹. The rotation of the beta-ionone ring around the C-C bond is taken into account explicitly, while other 3N-7 modes are treated within the harmonic approximation. The total spectrum is represented as convolution of the torsion spectrum with the spectrum of all harmonic modes. We found that there are 3 major types of transitions in the torsion spectrum of the beta-ionone ring responsible for the anomalously broad absorption band of PSBR in the gas phase. Inspection of the calculated torsion wave functions of the beta-ionone ring shows that these transitions may be interpreted as "trans→trans", "cis→cis" and "cis→delocalized", respectively, in the descending order of the transition wavelength. We also show that the S_0 - S_1 photoabsorption profile of PSBR is very sensitive to temperature variations due to this torsion mode.

This work has been supported by the Russian Science Foundation (project № 17-13-01276). We thank the Supercomputing Center of the M.V. Lomonosov Moscow State University for providing high performance computing resources.

Моделирование формы полос поглощения атома натрия в матрице аргона

Н.Н. Клещина^{1*}, А.В. Щербинин¹, Д.С. Безруков^{1,2}, А.А. Бучаченко²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

²Сколковский институт науки и технологии

*e-mail: kleshchina.nn@gmail.com

Изучение матрично-изолированных систем позволяет получать данные о свойствах внедренных молекул, которые иногда нет возможности изучать индивидуально. Однако известно, что даже в случае отдельных атомов матричное окружение может сильно влиять на наблюдаемые свойства. Одной из активно исследуемых на сегодняшний день задач спектроскопии матрично-изолированных атомов является определение геометрий сайтов захвата и соотнесение их с наблюдаемыми спектральными полосами. Предметом данной работы является разработка и исследование методов теоретического моделирования спектров поглощения на примере системы Na@Ar.

Для установления взаимосвязи геометрии сайта захвата атома Na с положением и структурой полосы поглощения нами использованы два подхода: «полуклассический» и «квантовый». Подходы первого типа, более традиционные для матрично-изолированных систем, основаны на классическом принципе Франка-Кондона, причём спектр поглощения строится, например, с помощью молекулярной динамики на потенциальной поверхности нижнего электронного состояния. Подходы второго типа базируются на прямом расчёте вибронных уровней энергии и волновых функций, а форма полосы вычисляется, например, в приближении Кондона. Однако такие подходы требуют больших вычислительных затрат, и поэтому могут быть реализованы только для систем небольшой размерности.

В рамках «полуклассического» подхода в данной работе были смоделированы спектры поглощения для трёх термодинамически стабильных сайтов захвата в системе Na@Ar: SS, TV и HV, получающихся при удалении, соответственно, одного, четырёх и шести атомов из решётки твёрдого аргона. Для каждого из указанных сайтов построена кластерная модель, состоящая из внутренней (подвижной) области, включающей различное число (до 400) ближайших атомов аргона, и внешней области, атомы в которой при расчётах фиксировались. Численные эксперименты показали, что учет только ближайшего окружения вносит наиболее значимый вклад в наблюдаемую триплетную структуру и уширение полос поглощения. Был проведен анализ нормальных колебаний трех модельных сайтов, включающих только атом натрия и первый координационный полиэдр соответствующего сайта захвата. Показано, что за триплетную структуру полосы поглощения системы Na@Ar отвечают только колебания симметрии T_{2g} или T_1 , соответственно, в случае сайтов кубической (SS, HV) или тетраэдрической (TV) симметрии. Остальные нормальные колебания в большей или меньшей степени вносят вклад только в уширение полосы.

Наиболее подробно нами исследован сайт захвата HV, в котором имеется только один набор нормальных колебаний симметрии T_{2g} с большим значением фактора Хуанга-Рис. Это позволило осуществить для данной системы также и более сложный «квантовый» подход к расчёту спектра. Показано, что рассчитанный этим методом спектральный профиль достаточно хорошо согласуется по форме с экспериментальной полосой поглощения, отвечающей т.н. «красному» сайту захвата системы Na@Ar.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-13-01466).

First principles thermodynamics of oxygen vacancies in thin perovskite films

E. A. Kotomin^{1,2}, D. Gryaznov¹, T.S. Bjørheim³

¹*Institute of solid state physics, University of Latvia, Riga, Latvia*

²*Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany*

³*Dept. of Chemistry, University of Oslo, Norway*

BaZrO₃ perovskite membranes have attracted considerable attention for potential applications in electrochemical devices such as solid oxides fuel cells (SOFC), sensors and hydrogen pumps, due to high proton conductivity and good chemical stability. Doping with trivalent cations results in the formation of charge-compensating oxygen vacancies, and subsequent exposure to humid atmosphere leads to incorporation of protons through dissociative absorption of H₂O. Yttrium doped BaZrO₃ (BZY) is considered currently as one of the most promising HTPCs, thanks to an optimal chemical stability under high temperature operational conditions and an elevated proton conductivity.

In this study, we combined first principles calculations in the linear combination of atomic orbitals (LCAO) approach employing the hybrid HF-DFT PBE0 functional and plane wave GGA-PBE method for investigation of the structural, electronic and vibrational properties of neutral and charged oxygen vacancies in the bulk [1] and in ultrathin BaZrO₃ films [2]. Non-stoichiometric, two-dimensional symmetrical (001)-terminated slabs (BaO and ZrO₂ terminations), with a number of atomic layers ranging from 3 to 7 were modeled; corresponding to a free standing film with a thickness of few nm. Vibrational properties were calculated within the harmonic approximation and the finite displacements method by numerical evaluation of the dynamical hessian matrix elements through the first derivative of atomic energy gradients [3].

The main focus was placed on the charge density redistribution in different slab planes, and the lattice vibrations contribution to the defect Gibbs formation energy. Special attention was paid to the spatial confinement effects in the thermodynamics of oxygen vacancies in ultrathin films. According to our calculations, the charge state of the defect has a considerable effect on the Gibbs formation energy at finite temperatures. However, the structural, electronic and vibrational properties of both neutral and fully charged oxygen vacancies in the center of BaZrO₃ (001)-oriented free-standing ultrathin films are only slightly affected by a film thickness and more affected by the termination or central plane chemical composition.

A considerable deviation from the bulk properties occurs only in extremely thin films made of just 3-atomic planes and corresponding to the thickness of a single unit cell (0.4 nm). That is, the confinement effects for oxygen vacancies in BaZrO₃ thin films (and probably in other analogous partly covalent ABO₃ perovskites) are very short-range.

[1] T.S. Bjørheim, M. Arrigoni, D. Gryaznov, E.A. Kotomin, J. Maier, PCCP **17**, 20765 (2015)

[2] M. Arrigoni, T.S. Bjørheim, E.A. Kotomin, J. Maier, PCCP **18**, 9902 (2016)

[3] M. Arrigoni, E.A. Kotomin, J. Maier, Isr. J. Chem. **57**, 509 (2017).

Molecular structure and conformational behavior of cyanocyclohexane

L.E. *Kuzmina*, S.A. *Shlykov*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

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

For several years an extensive study of saturated six-membered heterocyclic compounds has been carried out¹. The conformational axial-equatorial equilibrium of cyanocyclohexane NC-C₆H₁₁ was studied by Raman, IR, NMR and microwave spectroscopy and quantum chemical (QC) calculations²⁻⁵.

In this study, we report the conformational analyses of cyanocyclohexane using detailed QC calculations and gas electron diffraction (GED). The geometry and vibrational calculations were performed using DFT (with B3LYP, B3LYP-D3 and M062X functionals) and MP2 methods with the 6-311G** and cc-pVTZ basic sets. The B3LYP method predicts the equatorial form to be $\Delta G = G_{ax} - G_{eq} = 0.57 - 0.72$ kcal/mol more stable than the axial one, while the M602X calculations give opposite situation with ΔG values -0.21 to $+0.02$ kcal/mol. From the GED data the ratio of two conformers at T=303 K was found to be Eq:Ax=68(5):32(5)%, corresponding to $\Delta G^\circ = 0.29(13)$ kcal/mol.

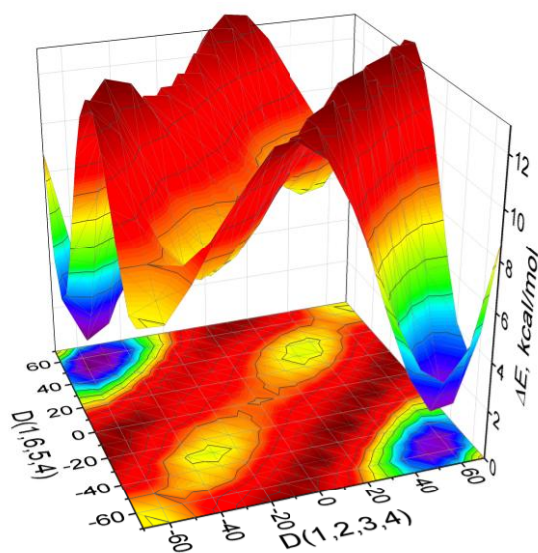


Fig. 1. 3-D presentation of calculated (M062X/6-311G**) relative energy surface of cyanocyclohexane, shown as a function of two dihedral angles

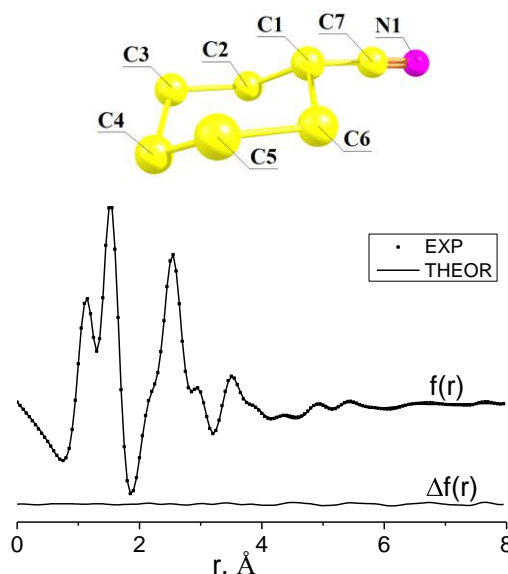


Fig. 2. Experimental (dots) and calculated (solid lines) radial distribution curve for cyanocyclohexane

Figure 1 presents a 3-D relative energy surface of the cyanocyclohexane molecule that was obtained by changing two opposite dihedral angles of the ring in small steps.

Theoretical, for the refined conformer mixture of Eq:Ax=68(5):32(5)%, and experimental radial distribution curves along with their difference Exp-Theor are given in Figure 2.

¹Zheng C., Subramaniam S., Kalasinsky V.F., Durig J.R. *J. Mol. Struct.* 2006, **785**, 143.

²Durig J. R., Ward R. M., Conrad A. R., Tubergen M. J., Nelson K. G., Groner P. & Gounev T. K. *Mol. Struct.*, 2010, **967**(1), 99-111.

³Rickborn B. & Jensen F. R. *The J. Org. Chem.*, 1962, **27**(12), 4606-4608.

⁴Raber D. J., Jr, Johnston M. D. & Schwalke M. A. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, **99**(23), 7671-7673.

⁵Sigolaev Y. F., Semenov S. G. & Belyakov A. V. *Rus. J. of General Chem.*, 2013, **83**(5), 932-937.

Ab Initio Calculation of Energy Levels of Trivalent Lanthanide Ions

I. A. Kurbatov^{1*}, *A. Ya. Freidzon*^{2,3},

¹ Far Eastern Federal University

² Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences

³ National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

*e-mail: kurbatov.dvfu@gmail.com

The energy levels of Ln^{3+} ions are known to be only slightly dependent on the ion environment. This allows one to predict the spectra of f - f transitions in Ln^{3+} complexes using group theory and simple semiempirical models: Russel–Saunders scheme for spin-orbit coupling, ligand-field theory for the splitting of the electronic levels, and Judd–Ofelt parameterization for reproducing the intensity of f - f transitions. Nevertheless, a fully *ab initio* computational scheme employing no empirical parameterization and suitable for any asymmetrical environment of Ln^{3+} would be instructive. Here we present such a scheme based on the multireference SA-CASSCF/XMCQPDT2/SO-CASSCF (state-averaged complete active space SCF, quasi-degenerate perturbation theory, and spin-orbit CASSCF) approach for trivalent lanthanide ions from Ce^{3+} ($4f^1$) to Yb^{3+} ($4f^{13}$).

To achieve the most accurate results, we analyse the factors that influence the accuracy of the calculation: basis set size, state averaging scheme, and including low-spin states into the calculation of high-spin ions (e.g., triplets for septet–quintet gaps in f^6 or f^8 configurations). Our calculated energy levels agree well with the experimental values. We have shown that low-lying highest-spin and second-highest spin states are reproduced very well, while for higher-lying states the accuracy of the calculation decreases. The procedure was verified by calculating optical emission spectra of $\text{NaYF}_4\text{:Eu, Tb}$; YAG:Eu, Tb ; and $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bpm}$ (bpm is 2,2'-bipyridine, acac is acetylacetonate, and YAG is yttrium aluminium garnet). For these compounds ligand-field induced electric-dipole transition intensities were calculated.

We found some important factors that determine the accuracy of the calculation: (1) basis set size affects the accuracy, but Quadruple-Zeta quality is sufficient, and in some cases it can be replaced by Triple-Zeta quality set; (2) there is an optimal number of averaged states ensuring the trade-off between the need to include more states interacting with the target states and deterioration of the state-averaged wavefunction with respect to description of the target states; (3) Low-spin states interacting with the target states should be included.

Calculation of optical spectra of lanthanide compounds $\text{NaYF}_4\text{:Eu, Tb}$, YAG:Eu, Tb , and $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bpm}$ showed that the calculated spectra are very sensitive not only to the nearest environment of the central ion, but to the next coordination spheres as well. At the same time, the quality of description of the ligands (e.g., polarization functions in the second coordination sphere) only slightly affect the transition intensities. The calculated spectra satisfactorily agree with the experimental data.

The calculations were performed using the computational facilities of Institute of Chemistry, Far Eastern Division of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok. Design of computer experiments was supported by the Russian Science Foundation (project № 14-43-00052). Calculations were supported by the Ministry of Science and Education of Russian Federation, project no. 16.5904.2017/BCh. Analysis of computational results was supported by the Competitiveness Program of National Research Nuclear University “MEPhI”.

Сравнительные характеристики дипептида α -Ala- α -Ala в газовой фазе и в воде

М.С. Курбатова^{1*}, В.П. Баранников¹, Н.И. Гиричева²

¹Институт химии растворов им Г.А. Крестова, Российская академия наук, г. Иваново

²Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии

*e-mail: msk@isc-ras.ru

В настоящей работе выполнены квантово-химические расчеты [DFT/B97D/6-311++G(2d,2p)] молекулярной и цвиттер-ионной форм дипептида α -Ala- α -Ala в газовой фазе и в воде с целью выяснения влияния воды, рассматриваемой в приближении диэлектрического континуума, на электронные характеристики молекулы.

Для геометрической оптимизации был выбран наиболее устойчивый конформер α -Ala- α -Ala, в котором группы $-\text{CH}_3$ располагаются по разные стороны относительно остова молекулы (рис.1). Известно, что в газовой фазе аминокислоты, так же как и пептиды, существуют в молекулярной форме. Попытка оптимизировать свободную от окружения цвиттер-ионную структуру исследуемого дипептида (взятую из кристалла¹) не привела к успеху. В результате оптимизации цвиттер-ионная форма переходила в молекулярную с существенным понижением энергии (≈ 20 ккал/моль). Однако в водной среде происходит стабилизация цвиттер-ионной формы.

Расчеты с учетом растворителя выполнены с использованием модели предельной поляризации Томаси – РСМ (Tomasi's Polarized Continuum Model). Данная модель является одним из наиболее распространенных методов учета неявной сольватации. На рис. 1 представлены оптимизированные структуры молекулярной и цвиттер-ионной форм дипептида α -Ala- α -Ala с учетом полярного окружения. В рассматриваемых структурах геометрия центрального фрагмента С-NH-CO-C отличается незначительно. Энергия цвиттер-иона в водной среде оказалась ниже на 12.8 ккал/моль, чем энергия молекулярной формы.

Для цвиттер-ионной формы α -Ala- α -Ala, находящейся в полярной среде, характерно возникновение значительного дипольного момента ($\mu=26.6$ Д) и изменение его направления по сравнению с его направлением в молекулярной форме (рис. 1), дипольный момент которой составил $\mu=3.4$ Д.

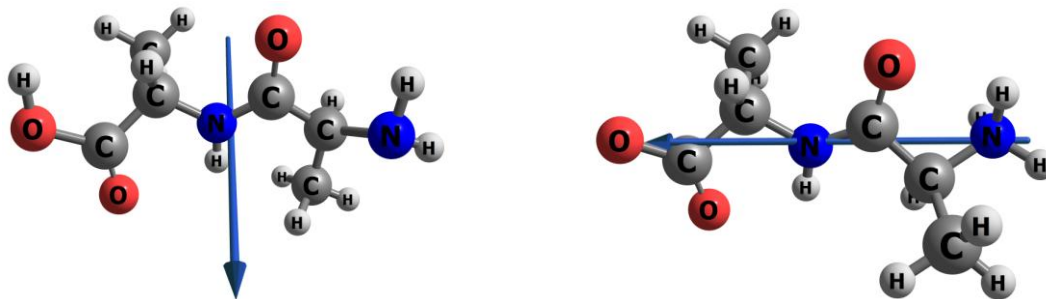


Рис. 1. Оптимизированные структуры молекулярной (слева) и цвиттер-ионной (справа) форм дипептида α -Ala- α -Ala с учетом неявной сольватации

Таким образом, молекулярная форма дипептида α -Ala- α -Ala может существовать и в газовой фазе, и в полярной среде, в то время как цвиттер-ион стабилизируется только в присутствии полярного растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-43-03003 р_центр_a).

¹Cambridge Structural Database <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>

Quantum-chemical and atomistic modeling of the organic chromophores and chromophore-containing polymer materials with nonlinear-optical properties

A.I. Levitskaya^{*}, *O.D. Fominykh*, *A.A. Kalinin*, *M.Yu. Balakina*
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,
Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences

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

The organic polymer materials with quadratic nonlinear-optical (NLO) properties have a number of advantages in comparison with their inorganic analogs. NLO activity of such materials depends on the number and quality of chromophores introduced into it, because chromophores determine the quadratic response at the molecular level. Therefore, the design of new chromophores, characterized by high values of the first hyperpolarizability, plays a crucial role in this area of research. Atomistic modeling in combination with quantum-chemical calculations of the chromophores' electrical properties allows one to perform preliminary "computer experiments", the results of which are used to develop new NLO polymer materials.

The aim of this work consisted in the directed design of electrooptic chromophores with condensed heterocyclic fragments, epoxyamine oligomers with chromophore-containing fragments of various structures introduced into the side chains, and based on them composite materials with binary chromophores by the quantum chemistry and molecular modeling methods. The first stage of this work was devoted to modeling and characterization of two new classes of dipolar chromophores. The first class included the molecules based on the 3,7- divinylquinoxaline-2-on (**VQonV**) π -electron bridge with dimethylaniline (**DMA**) donor and various cyano-containing acceptor groups. In the course of the investigation of these chromophores the effect of the regioselectivity of the attachment the donor and acceptor groups to the π -electron bridge and the effect of rotational isomerism on the values of first hyperpolarizability by the example of the **DMA-3-VQonV-TCP** chromophore were considered. The second class of chromophores includes molecules with indolizine donor group, divinylthiophene, divinylbisthiophenic, octatetraene and 3,7-divinylquinoxaline-2-on π -electron bridges. In this case, the regioselectivity of the addition of the indolizine donor and 5-dicyanomethylene-2-oxo-4-cyano-2,5-dihydropyrrol-3-yl (**TCP**) acceptor to the proposed bridges was also studied.

The second stage of this work was devoted to atomistic modeling of molecular systems based on epoxy-amine oligomers with NLO active chromophore-containing fragments of different structures in the side chain. Within the framework of this part of the work, the structure-property relationship of epoxy-amine oligomers based on Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) and *p*-aminobenzoic acid with chromophore-containing fragments in the side chain was modeled and established. The influence of the length of the spacer on the NLO characteristics and the local mobility of the chromophore-containing fragments in the side chain was studied. Using the results of molecular dynamics, the data of the experiment on dielectric spectroscopy of NLO material based on DGEBA and *p*-aminobenzoic acid with chromophore-containing fragments and short spacer in the side chain are analyzed. Also, epoxy-amine oligomers based on DGEBA and *p*-aminobenzoic acid with chromophore containing dendritic fragments in the side chain and composite systems with binary chromophores based on these oligomers were investigated.

Thus, the design of effective NLO-active systems was carried out both at the molecular and mesoscopic levels, accompanying each stage of the development of NLO materials.

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

Antimitotical activity of novel functionalized colchicine analogues. A molecular docking study

A.A. Maleev, S.Yu. Bukhvalova, A.Yu. Fedorov, S.K. Ignatov

N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University
e-mail: maleev.alexandr@yandex.ru

Colchicine (Figure 1) is the main representative of the family of colchicine alkaloids, which has a unique biological property to bind to the special fragment of the tubulin macromolecule (colchicine site), preventing the formation of microtubules and, as a consequence, the mitosis of tumor cells. Because of the high nonspecific toxicity, colchicine can not be used in the treatment of cancer. Therefore, one of the main tasks of medicinal chemistry is the search for and synthesis of molecules similar to colchicine and possessing higher antitumor activity.

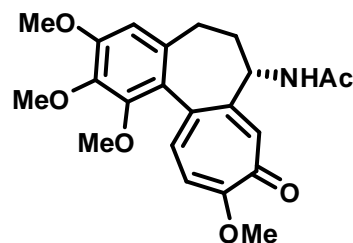
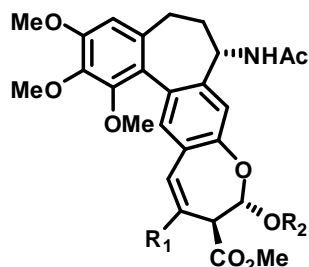


Figure 1

To assess the biological activity of colchicine analogues, we studied the coordination ability of more than 30 [2H, 3H]oxepinoalcolchicinoids to the colchicine site of tubulin using the method of molecular docking. All calculations were performed with the Autodock 4.2 program [1] using the AutoGrid software to create a docking area and the MGLTools 1.5.6 shell for initial data preparation and visualization. Each docking run was carried out using the genetic algorithm LGA (200 conformations,



- 1) $R_1 = \text{Pr}$, $R_2 = \text{Bu}$
- 2) $R_1 = \text{Pr}$, $R_2 = \text{Et}$
- 3) $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{Bu}$
- 4) $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{Et}$
- 5) $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{Me}$

25000000 calculations per each conformation). The α - and β -subunits of the stathmin-like domain 1SA0.pdb [2] were taken as the source protein structure. The geometry of alcolchicinoid molecules was optimized using Gaussian 03 [3] by DFT at the B3LYP/6-31G(d,p) theory level. The highest binding energies were found for colchicinoids **1**, **2**, **3**, **4** and **5** (Figure 2) and ranged from 9.42 kcal/mol (**5**) to 9.98 kcal/mol (**1**) (see Table). These compounds are synthesized, their structure is confirmed by the method of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. At the moment, their activity is being investigated by biological methods.

Figure 2

25000000 calculations per each conformation). The α - and β -subunits of the stathmin-like domain 1SA0.pdb [2] were taken as the source protein structure. The geometry of alcolchicinoid molecules was optimized using Gaussian 03 [3] by DFT at the B3LYP/6-31G(d,p) theory level. The highest binding energies were found for colchicinoids **1**, **2**, **3**, **4** and **5** (Figure 2) and ranged from 9.42 kcal/mol (**5**) to 9.98 kcal/mol (**1**) (see Table). These compounds are synthesized, their structure is confirmed by the method of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. At the moment, their activity is being investigated by biological methods.

Table. The calculated binding energies of the derivatives **1-5** to the amino acid residues of the colchicine-binding site.

Entry	ΔG^0_{bind} , kcal/mol	Amino acid residues involved in the formation of hydrogen bonds with the ligand
colchicine	-8.66	Val α 181
1	-9.98	Val α 181, Ser α 178
2	-9.78	Val α 181, Ser α 178
3	-9.87	Asn α 101
4	-9.45	Asn α 101
5	-9.42	Asn α 101

This work was supported by RFBR (project No. 17-03-00912)

1. G.M. Morris, R. Huey, W. Lindstrom, M.F. Sanner, R.K. Belew, et al. *Journal of Computational Chemistry*, **2009**, *30*, 2785–2791.
2. R.B. Ravelli, B. Gigant, P.A. Curmi, I. Jourdain, S. Lachkar, A. Sobel, M. Knossow. *Nature*, **2004**, *428*, 198–202.
3. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

Low-lying states of uranium monocarbide and mononitride molecules: ab initio multi-reference insights

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

Belarusian State University, Faculty of Physics, Minsk, Belarus

*e-mail: meniailava@bsu.by

Uranium carbides and nitrides are promising materials for using as nuclear fuel for fast reactors due to high thermal conductivity, higher density of metal atoms (in comparison with uranium oxides), less radiotoxicity, etc. Previously, the values of equilibrium internuclear distances and some molecular constants of UC and UN molecules were obtained in studies on the basis of DFT calculations^{1,2} and the non-empirical CASPT2 approximation³.

In this study, firstly, complete calculations of the potential energy curves of the low-lying states for the UC (Fig. 1) and UN molecules are performed. For the calculations the CASSCF/XMCQDPT2⁴ approximation was used. To take into account spin-orbit coupling (SOC) we used one-electron Pauli – Breit operator. On the basis of *ab initio* calculations we predicted the molecular spectroscopic constants and other characteristics for the vibronic states. The Stuttgart relativistic ECP80 for uranium atom and TZ-basis sets for uranium, carbon and nitrogen atoms were used in our calculations. The active space for the CASSCF calculations was 8 electrons in 10 orbitals for uranium monocarbide and 7 electrons in 9 orbitals for mononitride. The SA-procedure was done for 18 low-lying quintet ($S = 2$) states for UC and for 10 doublet ($S = 1/2$) и 10 quartet ($S = 3/2$) states for UN molecule. The calculations were performed pointwisely for the internuclear distances ranging 1.90–8.00 Å for UC and 1.90–8.00 Å for UN.

At the dissociation limits the energies of the lowest excited UC states relatively to the ground state are⁵: 16.4, 43.4 and 620.3 cm^{-1} . The corresponding calculated energies of the low-lying terms relatively to the ground state at the distance of 8.0 Å are: 21.1, 57.2 and 751.3 cm^{-1} . These data indicate that our calculations are in good agreement with experimental energies. For the ground state ($\Omega = 3$) we obtained the equilibrium internuclear distance $R_e = 2.12$ Å and dissociation energy $D_e = 28156$ cm^{-1} .

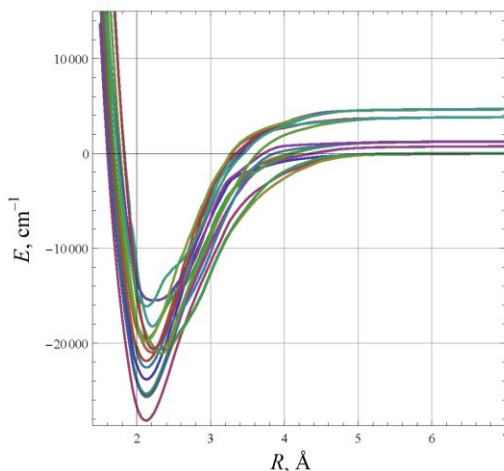


Fig. 1. Calculated at the CASSCF(8,10)/XMCQDPT2 + SOC level of theory low-lying terms of the UC molecule in the range from 1.90 to 8.00 Å

¹X. Wang. *J. Chem. Phys.* 2011, **134**, 244313.

²G. P. Kushto. *J. Chem. Phys.* 1998, **108**, 7121.

³A. Pogány. *J. Chem. Phys.* 2016, **145**, 244310.

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

⁵NIST Atomic Spectra Database, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.

Energetics of proton transfer in coordination cavity of C₁₈N₂₁H₃S₆ macroheterocycle

A.P. Merlyan, V.V. Veretennikov, E.N. Ivanov, Ya.E. Filippova*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

*e-mail: Ivanov.isuct@gmail.com

We have considered six possible tautomers of C₁₈N₂₁H₃S₆ (Fig. 1) in our theoretical study, one with one proton transferred from N–H bond of 4H-pyrrolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole to a nitrogen atom in one of the neighboring thiadiazole rings (structure N_{t1}N₂N₃, subscript refers to an atom on which proton is transferred to), three with two protons transferred (structures N₁N₂N₅, N₁N₃N₄, N₁N₃N₅) and one with all three protons at the thiadiazole moieties (structure N_{t1}N₃N₅). All structures possess planar equilibrium geometries. Relative energies of the tautomers calculated at B3LYP/pcseg-2 level are listed in Table 1.

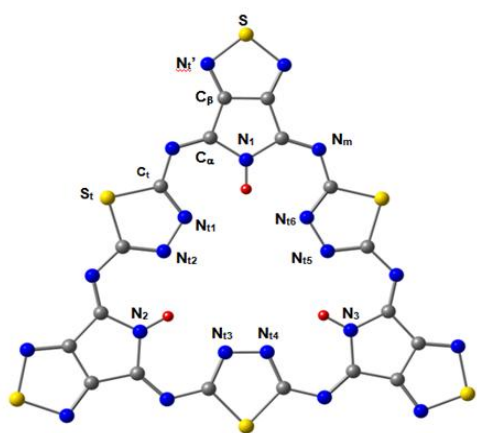


Fig. 1. Molecular structure of the C₁₈N₂₁H₃S₆ macrocycle (main tautomer S6).

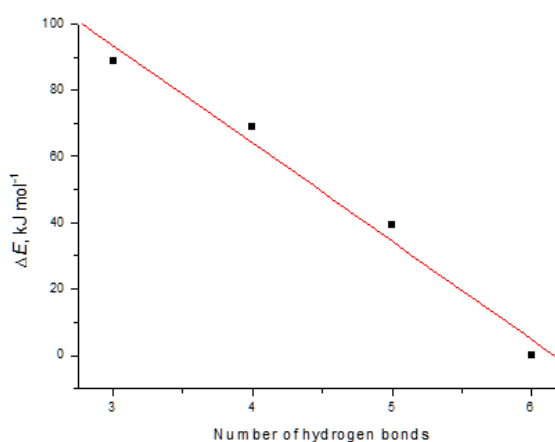


Fig. 2. Relative energy vs. number of intramolecular H-bonds in the most favorable structures (S6, N_{t1}N₂N₃, N₁N₃N₅, N_{t1}N₃N₅).

The differences in energies between N₁N₃N₅ and N_{t1}N₂N₃ (~30 kJ/mol) are of similar magnitude to the relative energy of N_{t1}N₂N₃ compared to S6 (~39 kJ/mol). The energy difference between N_{t1}N₃N₅ and N₁N₃N₅ is lower, *ca.* 20 kJ/mol.

It is possible to calculate the energy difference *per* one broken hydrogen bond (which should be approximately equal to the H-bond energy) by dividing the relative energy ΔE by the difference in the number of H-bonds between corresponding tautomers. For example, in the case of N_{t1}N₂N₃ structure it will be $\sim 39/1 = 39$ kJ/mol.

Table 1. Relative energies of the considered tautomers and number of intramolecular H-bonds.

Structure	S6	N _{t1} N ₂ N ₃	N ₁ N ₂ N ₅	N ₁ N ₃ N ₄	N ₁ N ₃ N ₅	N _{t1} N ₃ N ₅
ΔE , kJ/mol	0	39.2	85.4	129.3	68.8	88.7
Number of H-bonds	6	5	4	4	4	3

The authors are thankful for support to Russian Science Foundation (grant № 17-73-10198).

Structure and electronic properties of polymeric composites based on titanium dioxide nanoparticles. DFT and DFTB study

V.S.Naumov¹, A.S. Loginova¹, S.K. Ignatov¹, T. Frauenheim²

¹N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University,

²Bremen Center for Computational Materials Science, University of Bremen

* email: vsnaumov@yandex.ru

Titanium dioxide based materials (poly-TiO₂ gels, hydrated titanium dioxide, solid state copolymers) are considered today among the most promising photocatalytic systems. The UV-induced reversible one-electron transition $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ provides catalytic activity of such materials. The active sites formed by the electron-transition catalyze oxidation reactions useful in oxidation of various organic and inorganic environment contaminants and in organic synthesis. Other applications of such materials are solar cells, photoelectrochromic materials and chemical sensors. Recently, a new optically transparent solid state organic-inorganic copolymer TiO₂/HEMA (HEMA – hydroxyethyl methacrylate) doped by Au or Ag nanoparticles was synthesized. This copolymer contains (TiO₂)_{poly} nanostructures embedded into organic polymer matrix with the coordinated nanoparticles of noble metals working as a trap for photons and expanding the light absorption range. The molecular structure of such materials has a strong influence on the properties of the material and defines the area of their further use. The key issue for the development of photocatalytic materials is the question about structure of the solid hybrid copolymers and its influence on the mechanism and characteristics of the photocatalytic activity. In this study the structure of [Ti_nO_m(OEt)_i(OEMA)_k] particles was studied as a model of titanium dioxide in organic polymeric matrix. The DFTB calculations with DFTB+ software and trans3d parameters were used for the calculations of large systems (clusters including decades of Ti-atoms) when the DFT calculations are impractical. The applicability of the DFTB calculations for the TiO₂/HEMA systems has been performed by the comparison with DFT calculations of small model clusters. It was shown that DFTB theory gives the geometry of inorganic part of clusters that is very close to DFT geometry. For example, the difference of Ti-O bond length between the DFT and DFTB calculations is less than 0.02 Å and decreases with the cluster growth. Calculations of electronic structures of clusters shows that DFTB calculated HOMO-LUMO gaps are close to experimental band gap values for the bulk-phases (about 3.0-3.2 eV), and lower than the HOMO-LUMO gaps obtained by DFT (4.4 eV for big clusters and 5.6 eV for small clusters). The typical difference between HOMO-LUMO gap values calculated by DFT and DFTB for the big systems is about of 1.4 eV. This allows using DFTB theory for the scaled calculations of TiO₂/HEMA systems. The calculations show also differences between the clusters with various titanium dioxide structural motifs: linear, flat, cubic and spherical fragments of rutile- and anatase-type lattices, and the structures of TiO₂/HEMA clusters surrounded with organic molecules. Details of the structure and size effects on the electronic properties of clusters are discussed.

The study supported by RFBR (project № 17-03-00912) and DAAD. VSN and ASL are grateful to Bremen University for the fellowship support.

Mechanism of the phase transition to conducting state in hydrogen at high pressures

G.E. Norman^{1,2,3,*}, *I.M. Saitov*^{2,1,3}

¹National Research University Higher School of Economics

²Joint Institute for High Temperatures of RAS

³Moscow Institute of Physics and Technology (State University)

*e-mail: genri.norman@gmail.com

An idea is introduced that ionization of H₂ molecules takes place at the fluid-fluid phase transition in warm dense hydrogen/deuterium (WDH) with formation of molecular ions H₂⁺ and H₃⁺. Ab initio molecular dynamics and density functional theory with the VASP plane-wave code are used. Proton-proton pair correlation functions (PCF) $g(r)$, conductivity and pressure are calculated. The results are averaged over the set of equilibrium configurations. The approach is a conventional one. However, three PCF treatment procedures are applied to reveal a nature and character of the phase transition.

(1) PCF varies slowly with the density in the range of distances larger than 2Å. However, the situation changes drastically for distances smaller than 2Å. The values of the PCFs first local maxima $g(r_{\max 1})$ and first local minima $g(r_{\min 1})$ are changed dramatically in the narrow density range. To emphasize the character of $g(r)$ changes, plots of $g(r_{\max 1})/g(r_{\min 1})$ are obtained. Strongly pronounced jumps for T = 700, 1000, and 1500 are clear indications of the phase transition since they take place at the same densities where small density jumps are observed.

(2) The value of $r_{\max 1}$ is equal to the interatomic distance $d_{\text{H}_2} = 0.74\text{\AA}$, in the H₂ molecule. The value of $r_{\min 1}$ is close to the interatomic distances $d_{\text{H}_2^+} = 1.06\text{\AA}$, and $d_{\text{H}_3^+} = 0.92\text{\AA}$, in the molecular ions H₂⁺ and H₃⁺. Let $g_1(r)$ and $g_2(r)$ are PCF's which are the closest to the phase transition before and after it. It is shown that $\Delta g(r) = g_2(r) - g_1(r)$ is close to zero for $r > 2\text{\AA}$. The function $\Delta g(r)$ has a deep minimum at $r = d_{\text{H}_2}$ and a strongly pronounced maximum in the range of r from $d_{\text{H}_3^+}$ to $d_{\text{H}_2^+}$. It means that the number of H₂ molecules decreases and molecular ions H₂⁺ and H₃⁺ appears at the phase transition.

(3) The ratio of the second maxima and minima $g(r_{\max 2})/g(r_{\min 2})$ varies smoothly with the density. It turns out that the PCF's obtained can be modeled for r larger than 2Å, by the soft sphere PCF's at number densities which are equal to the total number density of H₂, H₂⁺ and H₃⁺. The latter value remains close to the constant one at the phase transition. The repulsion “diameters” is close to the theoretical estimate.

A two-step mechanism is suggested. The first stage is related to the partial ionization of H₂ molecules at the phase transition with formation of the molecular ions H₂⁺. The second stage is a reaction of H₂ molecules and H₂⁺ ions to form H₃⁺ ions. The nature of the phase transition combines the ionization and the structure transformation.

Strong ionization during the fluid-fluid phase transition in WDH distinguishes it from the Brazhkin-type liquid-liquid phase transitions. It can be related to the Norman-Starostin plasma phase transition prediction. However, it differs from it by inherent structural changes. The transition in WDH is an exceptional case.

The study has been funded by the Russian Academic Excellence Project '5-100'.

Классификация стабильных сайтов захвата димеров в матрице инертного газа

Г.К. Озеров¹, Д.С. Безруков^{1,2}, А.А. Бучаченко^{1,2}

¹Сколковский институт науки и технологии
²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

В основе метода матричной изоляции лежит процесс включения и фиксации исследуемой молекулы в большом избытке инертной матрицы. В таких системах удается предотвратить ряд процессов, свойственных спектроскопии в жидкости или газовой фазе, что открывает возможности изучения слабосвязанных систем. Несмотря на химическую инертность матрицы структура ближайшего окружения внедренной молекулы (сайта захвата) может существенно влиять на изучаемые характеристики, в частности, как было показано ранее¹, для слабосвязанных комплексов металл-металл изменение частоты колебания может достигать 50% от невозмущенной молекулы. Трудность интерпретации таких результатов заключается в частности в том, что в литературе отсутствует описание возможных сайтов захвата малоатомных металлических кластеров.

В рамках этой работы были изучены наиболее типичные структуры стабильных сайтов захвата димера металла матрицей аргона. Для описания парных взаимодействий использовались модельные потенциалы Леннарда-Джонса, параметры которых варьировались в широком диапазоне, выбранном на основе экспериментальных данных. Свойства кристаллической матрицы аргона моделировались сферическим кластером с фиксированными граничными атомами и подвижной внутренней областью, размер которой зависел от энергии взаимодействия внутренних атомов и димера с атомами поверхности. Термодинамически стабильные системы определялись с использованием подхода, предложенного в работах^{1,2}. Полученные последовательности структур при каждом потенциале U_{Me2} сравнивались по норме сортированных массивов расстояний между атомами каждого кластера и классифицировались методом дальнего соседа. Из последовательности полученных кластеризаций была выбрана небольшая подпоследовательность (от 100 до 200 кластеров), представляющая основные типичные структуры в каждой области параметров потенциалов. Пример полученного распределения типов сайтов захвата от значений параметров потенциалов представлен на Рис. 1.

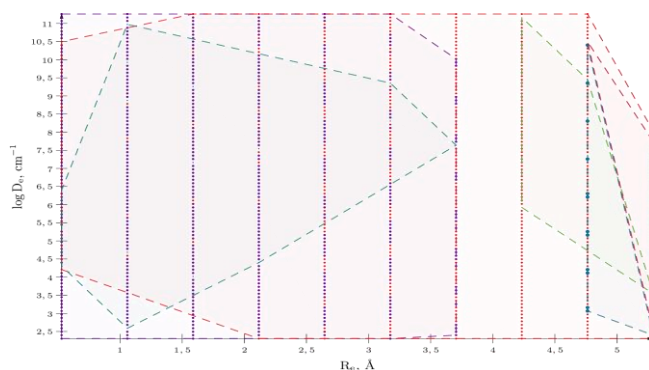


Рис 1.

Распределение типов сайтов захвата по De и Re

Полученные распределения типов геометрий сайтов захвата удобны при анализе экспериментальных данных и дальнейшем моделировании влияния матрицы на спектр дисперсионно связанного димера металла¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 17-13-01466.

¹Kleshchina N.N., Korchagina K.A., Bezrukov D.S., Alexei A.A. Buchachenko, *J Phys Chem A*. 2017, **121**(12), 2429-2441.

²Tao L.G., Kleshchina N. N., Lambo R., Buchachenko A.A., Zhou X.G., Bezrukov D.S., Hu S.M., *J Phys Chem*. 2015, **143**(17), 174306-174501.

Электронные спектры поглощения конформеров 1-(N-фенил)аминонафталин-8-сульфокислоты

Первухина Н.В. *, Федоров М.С.

Ивановский государственный университет

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

1-аминонафталин-8-сульфокислота и её производные являются важными объектами промышленной химии и служат основой для синтеза красителей, моющих средств и многих фармацевтических препаратов, к которым относятся, например, фенотион и фенобарбитал. Так же проявляют высокую биологическую активность её производные. Кроме того они обладают способностью к флуоресценции, а так же могут быть использованы для синтеза различных флуоресцентных соединений, в частности 1,8-нафтосультама и его производных.

На характер электронных спектров органических соединений оказывают влияние различные факторы, такие как влияние растворителя, возможность существования соединения в различных формах и т.д. Для многоатомных молекул, имеющих несколько нежёстких торсионных координат и, как следствие, имеющих несколько конформеров, важную роль может играть структура и соотношение конформеров.

В данной работе выполнено теоретическое изучение электронных спектров поглощения двух конформеров свободной молекулы 1-(N-фенил)аминонафталин-8-сульфокислоты (ФАНСК), которые отличаются положением группы –ОН относительно фрагмента –NH–Ph (рис. 1). Нами были использованы методы квантовой химии уровня DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p), расчёты выполнены в программе Gaussian09.

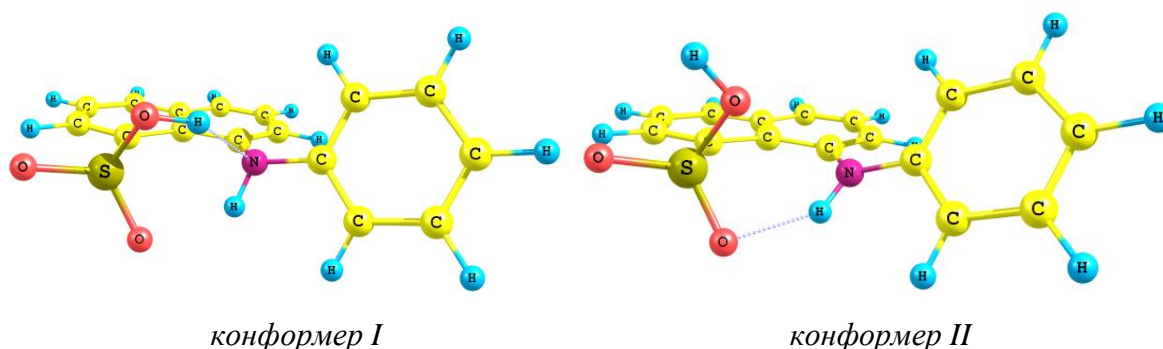


Рис.1. Геометрическое строение конформеров свободной молекулы ФАНСК для конформеров I и II

Табл.1. Характеристики электронных спектров поглощения конформеров молекулы ФАНСК

	λ_{\max} , нм	f	ΔE , eV	Основной переход
конформер I	352.92	0.0941	3.513	ВЗМО→НСМО
конформер II	452.76	0.0804	2.738	ВЗМО→НСМО

Как видно из таблицы 1, максимальная длина волны в спектре поглощения двух конформеров значительно отличается, разница составляет 100 нм, значения силы осциллятора близки. Отметим, что в обоих случаях переход осуществляется ВЗМО→НСМО. Таким образом, при условии смены преобладающего конформера, возможно сильное смещение λ_{\max} в спектре поглощения. Подобный эффект выражен гораздо ярче, чем эффект влияния растворителя для многих органических молекул.

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

Excited state dynamics in nanoscale materials for solar energy harvesting

O. V. Prezhdo

University of Southern California, Department of Chemistry, Los Angeles, CA 90089, 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.^{1,2} The talk will focus on photo-initiated charge and energy transfer in several classes of nanoscale materials. Examples include semiconducting and metallic quantum dots, hybrid organic/inorganic perovskites, graphene, MoS2 and related two dimensional materials, sensitized TiO2, etc.³⁻¹² Photo-induced charge and energy transfer, Auger-type processes, 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.

This work was supported in part Russian Science Foundation, project No.14-43-00052, base organization Photochemistry Center RAS.

-
1. Akimov, A. V.; Prezhdo, O. V. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, (11), 4959-4972.
 2. Wang, L. J.; Akimov, A.; Prezhdo, O. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, (11), 2100-2112.
 3. Jankowska, J.; Long, R.; Prezhdo, O. V. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, (7), 1588-1597.
 4. Li, W.; Liu, J.; Bai, F. Q.; Zhang, H. X.; Prezhdo, O. V. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, (6), 1270-1278.
 5. Tong, C. J.; Geng, W.; Prezhdo, O. V.; Liu, L. M. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, (9), 1997-2004.
 6. Wei, Y. Q.; Li, L. Q.; Fang, W. H.; Long, R.; Prezhdo, O. V. *Nano Lett.* **2017**, 17, (7), 4038-4046.
 7. Zhou, Z. H.; Liu, J.; Long, R.; Li, L. G.; Guo, L. J.; Prezhdo, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, (19), 6707-6717.
 8. Jankowska, J.; Prezhdo, O. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, (4), 812-818.
 9. Long, R.; Casanova, D.; Fang, W. H.; Prezhdo, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, (7), 2619-2629.
 10. Long, R.; Fang, W. H.; Prezhdo, O. V. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, (7), 3797-3806.
 11. Pal, S.; Nijjar, P.; Frauenheim, T.; Prezhdo, O. V. *Nano Lett.* **2017**, 17, (4), 2389-2396.
 12. Long, R.; Prezhdo, O. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, (1), 193-198.

Atomistic Modeling of the Ternary System Montmorillonite – Modifier - Polyamide-6

A.S. Skomorokhov^{1,2*}, A.A. Knizhnik^{1,2}, B.V. Potapkin^{1,2}

¹NRC Kurchatov Institute

²Kintech Lab Ltd.

*e-mail: antonskomorokhov@gmail.com

Polymer clay-containing nanocomposites have improved mechanical and barrier properties and inflammability, so they are actively used in the industry¹. In this work we studied the properties of the interfacial region focusing on analysis of structural parameters such as density, bonds orientation and vector to the second neighbor orientation. Interfacial region was found to have layered structure. We estimated Young's modulus of these layers showing that the closest to the clay surface is approximately two times harder than bulk

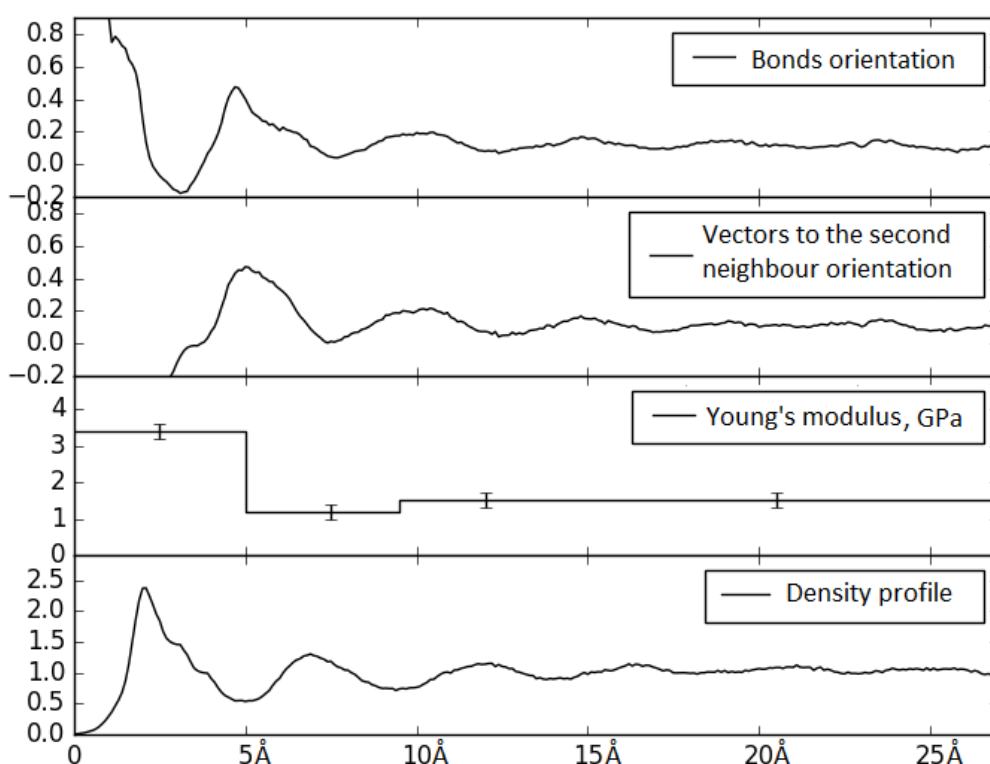


Fig. 1. Properties of the interlayer polymer vs. distance from the clay surface

polymer while other layers have the same Young's modulus as pure polymer. A possible explanation of the first polymer layer hardening might be that polymer chains near the clay surface are aligned in the plane parallel to the filler particles. There is no such strong orientation in other polymer layers. We also calculated atomic mobility showing it to be different for atoms located near the interface and far away from it, so we can conclude that atoms near the interface are strongly constrained and atoms far from the clay surface have the same mobility as in the pure polymer. All these analyses allow us to estimate the thickness of the interfacial region (as equal to that where all manifestations of the layered structure disappear) which doesn't exceed 15 Å.

¹Alexandre M., Dubois P. *Mater. Sci. Eng.* 2000, 28(1-2), 1–63.

Composite ab initio thermochemistry of lanthanum and lutetium trihalides

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

The chemistry of lanthanides is known to be dominated by the +3 oxidation state, and the most common derivatives are ionic salts, such as trihalides. These are of particular interest in the development of technological routes for obtaining pure metals and semiconductor materials, as well as in laser optics. Despite the availability of numerous investigations and reviews on various properties of lanthanide trihalides, accurate atomization energies of these compounds have been absent from the literature so far. Nowadays, however, this can be remedied by applying a composite approach incorporating up-to-date theoretical techniques that efficiently address basis set, electron correlation, and relativistic effects.

This contribution reports the results of a systematic study on the atomization enthalpies of closed-shell lanthanide trihalides LnX_3 ($\text{Ln} = \text{La, Lu}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$). The first step of the composite approach implies using the coupled cluster singles, doubles, and perturbative triples, CCSD(T), method within the frozen core (fc) approximation, i.e., only valence electrons are included in the correlation treatment. Utilizing large correlation-consistent all-electron basis sets of triple- and quadruple-zeta quality with subsequent extrapolation to the complete basis set (CBS) limit ensures that convergence with respect to basis set size is reached. The second step tackles the outer-core-valence (CV) correlation effect (namely that of the $4d$ La, $3d$ Br, and $4d$ I shells) with the weighted core-valence triple-zeta quality basis sets. The next step deals with accounting for spin-orbit (SO) effects. The first-order effects (SO1) are taken from accurate experimental data on the atomic zero-field splittings, whereas the second-order ones (SO2) are calculated at the average-of-configuration self-consistent field level of theory with the relativistic four-component Dirac-Coulomb Hamiltonian. Finally, zero-point energy corrections (ΔZPE) are estimated using the vibrational frequencies recommended in the literature.

Table 1. Theoretical vs. experimental atomization enthalpies, $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, of the LnX_3 molecules ($\text{Ln} = \text{La, Lu}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) and breakdown of theoretical contributions

	LaF ₃	LaCl ₃	LaBr ₃	LaI ₃	LuF ₃	LuCl ₃	LuBr ₃	LuI ₃
CCSD(T)(fc)/TZ	460.4	355.7	318.9	274.3	453.5	351.5	313.6	267.6
CBS-TZ	8.7	12.4	12.1	11.8	8.3	10.9	10.7	10.3
ΔCV	1.0	0.9	3.5	4.5	–	–	2.8	4.0
ΔSO1	–3.0	–4.3	–12.3	–23.5	–4.6	–5.9	–14.0	–25.2
ΔSO2	0.1	0.1	0.5	1.9	0.1	0.2	0.6	2.1
ΔZPE	–2.7	–1.7	–1.2	–0.9	–3.0	–1.9	–1.3	–1.0
Final $\Delta_{\text{at}}\text{H}^\circ_0$, theory	464.5	363.1	321.5	268.1	454.3	354.8	312.4	257.8
Expt.	464.5(26)	365.4(18)	320.5(29)	269.1(26)	455.9(34)	349.3(31)	311.2(37)	

The theoretical atomization enthalpies are in excellent agreement with the available experimental data (Table 1). The applied approach proved to be very efficient due to its capability to yield highly accurate results at low computational costs.

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. 4.3232.2017/4.6).

Несимметрично замещенные порфирины. Влияние природы заместителей на энергии граничных орбиталей

*К.М. Солдатова**, А.И. Смирнова, Н.И. Гиричева, Н.В. Усольцева
Ивановский государственный университет
*parrabola@mail.ru

Порфирины наряду с производными фталоцианина являются перспективными материалами в связи с возможностью их применения в органических тонких пленках как элементов для создания приборов органической наноэлектроники и фотовольтаики.

Для создания солнечных батарей каскадного типа с повышенной эффективностью преобразования световой энергии в электрическую необходимо установление значений энергий граничных орбиталей и ширины запрещенной зоны для определения последовательности расположения низкомолекулярных органических соединений в фотоактивном слое солнечных элементов каскадного типа.

Данная работа посвящена расчету и анализу зависимостей энергии граничных орбиталей и их разницы ΔE в зависимости от длины углеводородного радикала. В качестве объектов исследований выбраны симметрично замещенный 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)порфирин (соединение **1**) и мезо-алкоксиарил-замещенные порфирины А₃В-типа с различными заместителями во фрагменте «В» (соединения **2–4**).

Квантово-химические расчеты для указанных соединений выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP/6-311++G**. Для всех молекул проведена полная геометрическая оптимизация.

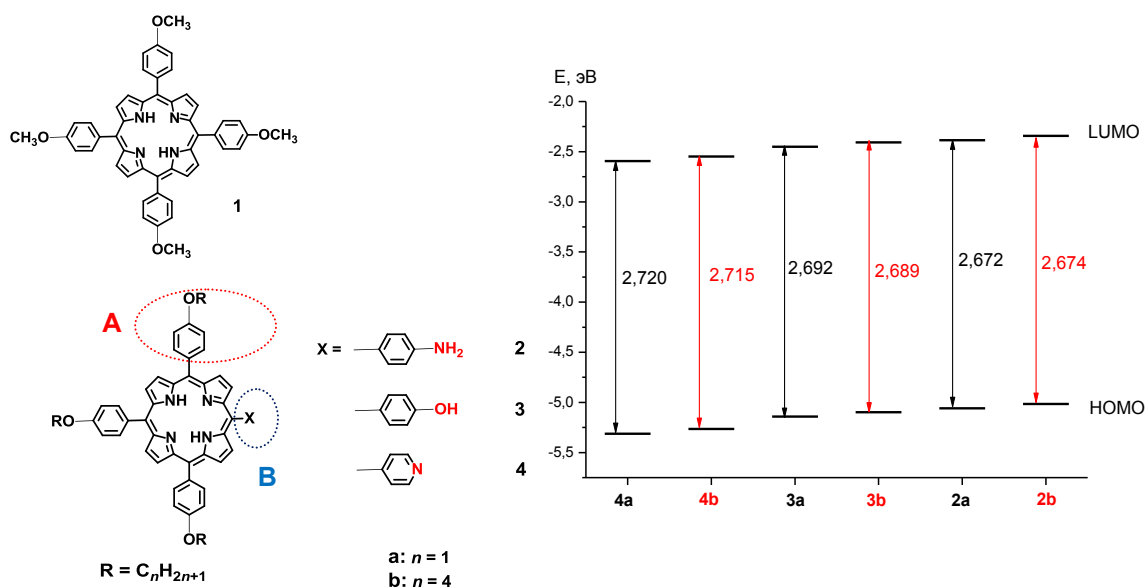


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых порфиринов **1–4** и энергии граничных орбиталей для метокси- и бутилокси-гомологов соединений **2-4**

Установлено, что удлинение углеводородной цепи алкоксильных заместителей практически не влияет на энергии граничных орбиталей и величину ΔE .

В то же время природа заместителя X определяет величину дипольного момента соединения, ширину запрещенной зоны и ее положение на энергетической шкале. Следовательно, введение заместителей X может быть использовано для модификации параметров фотовольтаических устройств.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ (грант №16.1037.2017/4.6)

Modelling of charge transport in ultrathin layers of disordered organics

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

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

*e-mail: vladronik@yandex.ru

Disordered organic semiconductors are the subject of intensive investigations due to applications in light-emitting diodes¹, photovoltaic devices² and other basic elements of electronics. Charge carrier transport, being characterized by mobility in general, is one of the basic processes, determining parameters of electronic devices. Time of flight method, which is the well-known experimental technique of mobility measurements^{3,4}, meets great difficulties, being applied to the films of thicknesses less than 100 nm (the typical values for the active layers in organic electronic devices), because the penetration length of the light exceeds this value. However, the method of charge carrier's generation by the use of a very thin (about 10 nm) dye generation layer has been proposed⁴. Meanwhile, the drift mobility in these thin films, can differs considerably from the "true" mobility, which measures in layers thicker than 1 μm , due to variety of reasons⁵.

Results of various non-stationary experimental methods show the decrease of the drift mobility along with the increase of the film thickness. The numerous reasons can be, for example, the following: 1) the morphology of the film can be thickness-dependent due to special alignment of organic molecules in the vicinity of electrode; 2) energetic relaxation of charge carriers, in the case if initial energetic distribution is far from equilibrium, so that equilibration occurs in course of transport, and the equilibration time exceeds the time of flight. At last, a carrier has not enough time to be captured in deep states in the course of the transit, if the layer is rather thin and the disorder is rather large⁵. This circumstance can also result in the decreasing mobility along with the increasing thickness, and the drift mobility exceeds the value, predicted by the theory of quasi-equilibrium transport, even if the initial energy distribution of charge carriers is quasi-equilibrium. In this work we perform calculations of transient current and drift mobility in time-of-flight conditions, by the use of various analytic approximations, derived previously. Proceeding from the notion that the carrier may not meet sufficiently deep traps during the time of flight, a new simplified analytic approximation is proposed.

This work was supported by the "Improving of the competitiveness" program of the National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute).

¹Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Burroughes J.H., Marks R.N., Taliani C., Bradley D.D.C., Dos Santos D.A., Brédas J.L., Lögdlund M., Salaneck W.R. *Nature* 1999, **397**, 121–128.

²Mozer A.J., Sariciftci N.S. *C.R.Chimie* 2006, **9**, 568-577.

³Borsenberger P.M., Weiss D.S. *Organic photoreceptors for xerography*. Boca Raton: CRC Press 1998, 799

⁴Lupton J.M., Samuel I.D.W., Beavington R., Frampton M.J., Burn P.L., Bä ssler H. *Phys.Rev. B* 2001, **63**, 155206

⁵Nikitenko V.R., Sannikova N.A., Sukharev V.M., Strikhanov M.N. *Physics Procedia* 2015, **72**, 444–449

Atomistic modeling of polymer materials on the basis of epoxyamine oligomers with chromophore-containing dendritic fragments in the side chain

A.V. Sharipova^{*}, *O.D. Fominykh*, *M.Yu. Balakina*

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry KSC RAS

^{*}e-mail: a.v.sharipova@yandex.ru

Polymeric materials with non-linear optical (NLO) response to the applied electric field have attracted attention of researchers during the last two decades. Molecular sources of the NLO activity are organic chromophores incorporated into polymer material, which should have noncentrosymmetric structure to exhibit quadratic nonlinearity. This is achieved by chromophores orientation in the electric field applied to the polymer heated up to the glass transition temperature. It is important to develop effective temperature-time orientation protocols to receive optimal NLO response, so we need information about local mobility of chromophores and various groups in polymer chains.

In the course of the presented work local and cooperative molecular mobility of model epoxy-based oligomers with dendritic chromophore-containing fragments were studied using molecular modeling methods. Here we considered oligomers with chromophore-containing dendritic fragments covalently attached to the bearing chain through aminobenzoate group as a spacer, dendritic fragments differing by the length of the group, tethering chromophores to the branching center; ethyl (OAB-DF1) and hexyl (OAB-DF2) tether groups are considered.

Simulations were carried out both for one oligomer in the MacroModel program¹ in the MMFF94s force field, and for a set of oligomers packed in an amorphous cell using Desmond program² in the OPLS3 force field. Modeling in a cell allows us to consider a molecular system with a density close to the real one, and to take into account steric hindrances experienced by polymer chains due the environment in the course of dynamics.

Using molecular modeling the glass transition temperatures, T_g , of polymers were estimated. The value of T_g for OAB-DF1 system is 423 K, and for OAB-DF2 it is 394 K, which is in agreement with the data obtained from the DSC experiment: 422 K and 380 K, respectively.

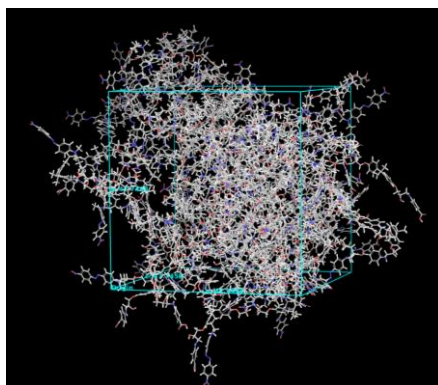


Fig. 1. Polymer OAB-DF2 packaged in amorphous cell

It was confirmed that azochromophore mobility (determining NLO properties) occurs at temperature somewhat higher than that at which segmental mobility starts. Thus, the poling process must be performed at a temperature above T_g of the polymer.

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

¹ Schrödinger Release 2017-1: MacroModel, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2017.

² Schrödinger Release 2017-1: Desmond Molecular Dynamics System, D.E. Shaw Research, New York, NY, 2017. Maestro-Desmond Interoperability Tools, Schrödinger, NY, 2017.

Нейтральные гексамеры воды в газовой фазе: влияние ориентационной изомерии на концентрации и термодинамические параметры

Е. А. Широкова^{1}, С. К. Игнатов¹, А. Г. Разуваев¹*

¹Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

*e-mail: ekashirokova@gmail.com

На основе расчёта термодинамических функций 133 ориентационных изомеров $(\text{H}_2\text{O})_6$, различающихся сеткой водородных связей, определены концентрации гексамеров воды в газовой фазе. Рассмотрена выборка из 96 изомеров $(\text{H}_2\text{O})_6$ конформации *book*, 27 изомеров типа *cage*, 10 изомеров *prism*, структуры которых выбирались с помощью оригинальной программы, генерирующей ориентационные изомеры для данного «скелета» кислородных атомов. Для всех рассматриваемых изомеров проведена полная оптимизация геометрии, расчёт колебательных частот и ТД функций методами DFT (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. При оптимизации геометрии исходных структур получено 5 типов кислородных «скелетов», два из которых отличаются от начальных конформаций *book*, *cage*, *prism* (Рис. 1).

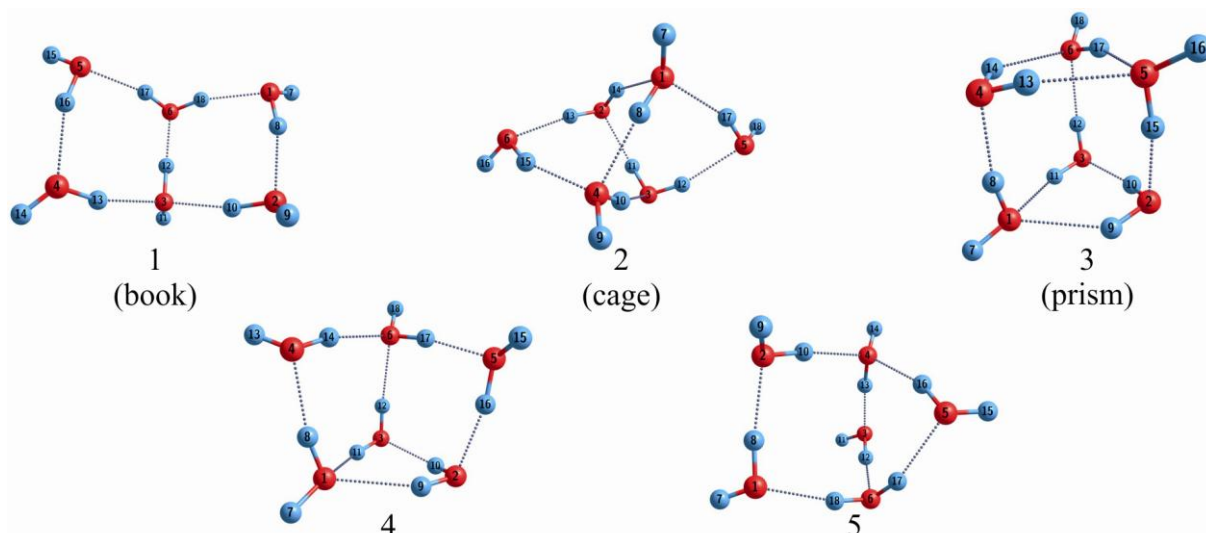


Рис. 1. Типы кислородных «скелетов», полученные при оптимизации геометрии исходных структур

Наличие структур 4 и 5, обычно не относимых к числу наиболее устойчивых изомеров $(\text{H}_2\text{O})_6$, можно объяснить перестройкой гексамера в более низкоэнергетичный кольцевой пентамер (атомы кислорода 1, 2, 4, 5 и 6), дополнительно соединённый водородными связями с ещё одной молекулой воды (атом кислорода 3). Согласно проведённым расчётам, концентрации гексамеров в газовой фазе при $T = 298 \text{ K}$ составляют $1.86 \cdot 10^4$, $1.63 \cdot 10^2$, $4.21 \cdot 10^1$, $2.74 \cdot 10^2$, $3.81 \cdot 10^3$ молекул/см³ для изомеров 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно. Показано, что существование большого числа изомерных мультимолекулярных комплексов воды вносит существенный вклад в их концентрацию в газовой фазе, и при расчёте концентраций кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n > 2$ необходимо учитывать явление ориентационной изомерии. Стандартный подход, в котором концентрация рассчитывается лишь для наиболее энергетически выгодной структуры, приводит к занижению концентрации на 1–2 порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00912).

Строение и молекулярные характеристики Н-комплексов из производных бипиридина с алкилоксикоричной кислотой

Е.М. Чернова¹, К. Е. Шпилевая^{2}, Н.И. Гуричева¹*

¹Ивановский государственный университет, кафедра органической и физической химии

²Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра физики
*31ksenia@mail.ru

Бипиридин (акцептор водородной связи) и его производные используются для создания супермолекул, обладающих либо линейной, либо нелинейной структурой в зависимости от вида мостика между двумя пиридиновыми фрагментами.

В данной работе рассмотрены свойства Н-комплексов: $A \cdots B \cdots A$, $A \cdots C \cdots A$, $A \cdots D \cdots A$, $A \cdots E \cdots A$: п-н-пропилоксикоричной кислоты (А) с 4,4'-бипиридином (В), 1,2-бис(4-бипиридил)этаном (С), 1,2-бис(4-бипиридил)этаном (D) и азопиридином (Е).

При проведении компьютерного моделирования использован метод DFT/B97D с базисом 6-311++G** (программа Gaussian 09).

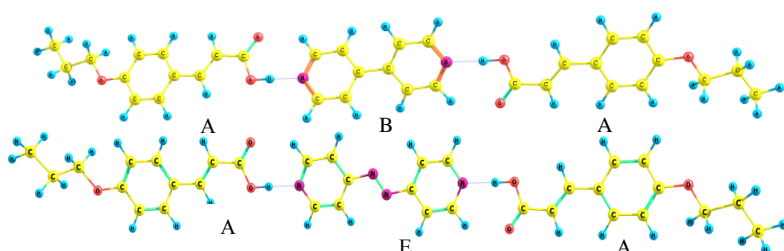


Рис.1. Геометрическое строение комплексов $A \cdots B \cdots A$ и $A \cdots E \cdots A$. Комплексы $A \cdots D \cdots A$ и $A \cdots C \cdots A$ имеют аналогичную структуру

Все комплексы имеют стержнеобразную структуру, отношение длины к ширине в них практически одинаково (≈ 7). Наибольшие значения элементов тензора поляризуемости наблюдаются вдоль оси x ($\alpha_{xx} = 950 - 1095$), совпадающей с направлением директора системы, наименьшие же значения поляризуемости можно наблюдать в направлении оси z ($\alpha_{zz} = 265 - 280$), перпендикулярной плоскости системы.

Таблица 1. Энергии образования комплексов и основные характеристики межмолекулярной ВС в Н-комплексах

Н-комплекс	$-\Delta E_{\text{комп.}}$ ккал/моль	$-\Delta E_{\text{ммв.}}$ ккал/моль	$r(\text{H} \cdots \text{N})$, Å	$r(\text{O} \cdots \text{H})$, Å	$\angle \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$, °
$A \cdots B \cdots A$	23.8	26.9	1.732	1.011	178.7
$A \cdots C \cdots A$	24.3	27.9	1.715	1.014	178.7
$A \cdots D \cdots A$	24.0	27.4	1.724	1.012	178.8
$A \cdots E \cdots A$	23.2	26.2	1.740	1.009	178.2

Энергии водородных связей во всех комплексах близки, однако, можно ожидать что комплексы $A \cdots C \cdots A$ и $A \cdots D \cdots A$ будут прочнее, чем комплексы $A \cdots B \cdots A$ и $A \cdots E \cdots A$ о чем свидетельствуют параметры водородных связей, представленные в таблице 1.

Рассмотренные комплексы, благодаря анизотропии электронных и геометрических параметров и прочности межмолекулярных ВС, представляют системы, способные к проявлению ЖК свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект № 4.7121.2017/8.9).

Local Exchange Approach to the Calculations of T_c of Dilute Magnetic Semiconductors

V.G.Yarzhemsky^{1,2}

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

²Moscow Institute of Physics and Technology

e-mail: vgyar@igic.ras.ru

A multiscale DFT and atomic Hartree-Fock method for calculation of T_c in dilute magnetic semiconductors¹ is expanded to take into account local exchange interaction for all atomic functions on magnetic center. Densities of states (see Figure 1.) and T_c were calculated for $\text{Ga}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{As}$. The results are in reasonable agreement with experimental values. In this approach exchange integrals are calculated exactly making use of atomic Hartree-Fock wavefunctions and angular momentum coupling technique and DOS are calculated making use of DFT package. Since present DFT packages use ultrasoft atomic potentials, the Hubbard parameters used in DFT calculations should be estimated relative to average of configuration values. As the result Hubbard parameters become smaller in magnitude and can have negative signs. According to our calculations part of DOS of Mn3d-electrons is strongly hybridized with the valence band at Fermi level. On the other hand the larger part of d- DOS is separated from this part and has a maximum at -2.7 eV.

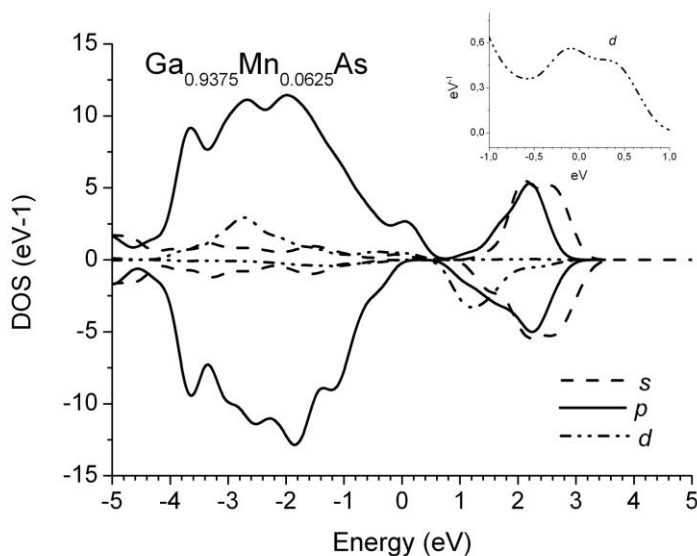


Fig. 1. Theoretical s-, p- and d- DOS of $\text{Ga}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{As}$

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

¹Yarzhemsky, V.G.; Murashov, S.V.; Izotov A.D.; *Inorganic materials*, **2016**, 52(2), 89–93

15th Russian Symposium FAMMS-2018 “Foundations of atomistic multiscale modeling and simulation”

G.E.Norman^{1,2}, V.V.Stegailov^{2,1}, A.V.Timofeev^{2,1}

¹National Research University Higher School of Economics

²Joint Institute for High Temperatures RAS

*e-mail: genri.norman@gmail.com

The 15th Russian Symposium will be held from 15 to 26 August in New Athos, Abkhazia.

The specificity of the Symposium involves consideration of a wide range of issues in which dynamics processes in condensed matter are analyzed at the molecular level and multiscale approaches are used to connect molecular processes with macroscopic approaches. Processes operating on individual photons are also included. The interdisciplinarity of the Symposium allows us to consider the common positions of tasks related to different fields of science: physics, chemistry, biology, engineering and computer science. The presentation of original works is carried out only in the form of oral reports. The official language is Russian.

The Symposium topics are

- classical molecular dynamics,
- quantum atomistic modeling,
- Monte Carlo methods in statistical thermodynamics and physical kinetics,
- multiscale approaches based on atomistic simulations,
- science of quantum information / News of quantum mechanics.

Two features of the Symposium:

- 1) Time for the reports is regulated in accordance with the rating, wishes of the speakers and the organizing committee. Time for reasonable questions aren't limited. Co-authors can make additions after the speaker's answers. There were meetings, when the interesting discussions turned out to be longer than the reports themselves.
Coffee and tea are available continuously.

Presenters are encouraged to make a public introduction to report.

- 2) Since 2005, the quality of the reports (originality and value of content + clarity + presentation) is evaluated at the fractional-five-point system by a jury composed of the audience the best speakers at previous symposia. A rating of the best speakers reported on the closing of the Symposium. A participant that is not included in the rating, can find out their assessment from the jury secretary.

The best speakers on nominations by students, postgraduates, young PhDs are determined on the basis of the rating.

Organizing committee.

Co-chairs: Fortov V.E., Norman G.E., Stegailov V.V. (Moscow).

Vice-chairs: Timofeev A.V. (Moscow), Dautia F.T. (New Athos).

More information about the Symposium can be found on the website <http://jiht.ru/afon18>.

Absorption lineshape analysis within nuclear-ensemble approximation of the rhodamine heterodimer based on molecular dynamics in complex media.

*P. S. Rukin*¹, *K. G. Komarova*², *F. Remacle*²

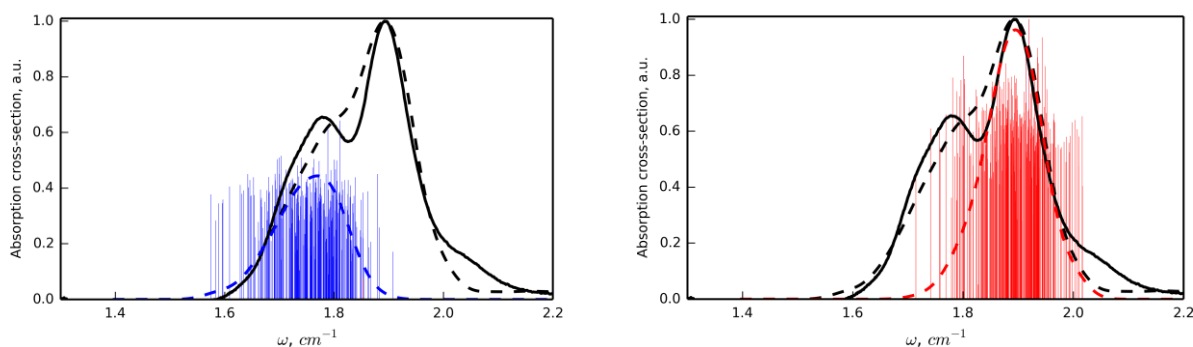
¹ Photochemistry Center RAS, Federal research center Crystallography and Photonics RAS

² University of Liege, Liege 4000, Belgium,

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

Specific covalent linking of the RHO–TAMRA to the DNA scaffold allows to restrict the number of possible conformations of the heterodimer¹: the relative position of monomers on the DNA strand is known and the distance of the chromophore from DNA is confined by the length of the linkers. Using molecular dynamics simulations with different initial conditions, for the current design we obtain two types of the dimeric structures stable within 60ns. The lowest energy conformer (D1) have the orientation of the phenyl substituent in RHO with *ortho*-sulfo-group located inside the dimer subspace and TAMRA phenyl substituent with linker located outside the dimer subspace.

For D1 was applied nuclear-ensemble approximation with the sampling based on localization of natural transition orbitals (NTO). Using 8ns MD trajectory run of the conformer D1 tethered on DNA with solvent and counter-ions taken into account we build our ensemble with samples taken sequentially each 20 ps (400 samples). For each sample only chromophore with linkers and nearest to the anion groups water molecules (within distance < 2.5Å) were taken for TDDFT/ CAMD-B3LYP/6-311(d,p) calculations of excitation energies and oscillator strengths with the universal solvation model SMD to built the absorption profile averaged over the ensemble. The line shape was constructed by convoluting vertical electronic transitions of each snapshot with Gaussian function on the energy domain with half width at half maximum of 250 cm⁻¹



¹M. Cipolloni, B. Fresch, I. Occhiuto, P. Rukin, K. G. Komarova, A. Ceconello, I. Willner, R. D. Levine, F. Remacle and E. Collini Coherent electronic and nuclear dynamics in a rhodamine heterodimer–DNA supramolecular complex Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, DOI:10.1039/C7CP01334E

Теоретические исследования электронных спектров 1,8-нафтосультама и его замещенных: время жизни возбужденных состояний

О.А. Суворова, М.С. Федоров

Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет

*e-mail: fms1989@mail.ru

Подобные классы соединений обладают возможностью флуоресценции, что может определить ряд направлений их практического использования. Они используются в производстве красок и красителей, в биологии и медицине, в гидрологии и экологии, могут применяться в качестве компонентов активных сред лазеров на красителях, а также используются в криминалистике в оперативно-розыскной деятельности.

Одна из важнейших характеристик соединений способных к флуоресценции – это время жизни возбужденных состояний. В данной работе выполнено теоретическое моделирование (B3LYP/6-311++G**) электронных спектров соединений 1,8-нафтосультама и его замещенных. На основании полученных данных было рассчитано время жизни возбужденных состояний, используя следующую формулу:

$\tau = 1.499/(f \cdot E^2)$, где E – энергия возбуждения (см^{-1}), f – сила осциллятора¹. Результаты приведены в таблице.

Табл. 1. Результаты расчета времени жизни для соединений 1,8-нафтосультам и его замещенных

Заместитель	Форма соединений	$\Delta E, \text{см}^{-1}$	f	$\tau, \text{нс}$
X=H R=H	молекулярная	29572.08	0.0761	22.5
	анионная	21814.24	0.0517	60.9
X=H R=I	молекулярная	27455.35	0.1041	19.1
	анионная	21799.72	0.0745	42.3
X=H R=CH ₃	молекулярная	28598.42	0.0865	21.2
	анионная	21046.28	0.0666	50.8
X=H R=N(CH ₃) ₂	молекулярная	25250.69	0.0830	28.3
	анионная	21794.88	0.0642	49.2
X=H R= CF ₃	молекулярная	30085.94	0.1069	15.5
	анионная	23442.12	0.0744	36.7

Из таблицы видно, что природа заместителя значительно влияет на время жизни возбужденных состояний. Время жизни анионных форм соединений гораздо больше, чем молекулярных.

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

¹Kadali Chaitanya, Xue-Hai Ju, and B. Mark Heron *Theoretical Study on the Light Harvesting Efficiency of Zinc Porphyrin Sensitizers for DSSCs*. 14-15.

Моделирование спектра красителя Нильского Красного в матрице ксерогеля двуокиси кремния

А.Д. Матвеева¹, А.Я. Фрейдзон^{1,2}, А.А. Багатурьянц^{1,2}

¹ Центр фотохимии РАН

²Национальный исследовательский ядерный институт «МИФИ»

На свойства сенсорных систем на основе флуоресцентных сольватохромных красителей влияет взаимодействие молекул красителя с поверхностью подложки. Поэтому моделирование спектральных свойств индикатора с учетом его взаимодействия с подложкой является актуальной задачей. Основная задача данного исследования состояла в разработке эффективной вычислительной методики для моделирования взаимодействия хромофора с подложкой. Рассматриваемая модель хемосенсора представляет собой краситель Нильский Красный, адсорбированный на матрице силикагеля за счет водородных связей (при этом возможны три различных координации – рис.1). Исследуемые фрагменты окиси кремния, используемые в качестве подложки, были вырезаны из кристаллической решетки и аморфной поры, построенной с помощью молекулярной динамики и РМЗ, а также имели разный размер. В данной работе были оценены сдвиги спектров поглощения, LE- и ТИСТ-люминесценций. Для расчета использовался метод эффективных фрагментных потенциалов (EFP) в программном пакете GAMESS с функционалом PBE0 в базисе 6-31G(d,p).

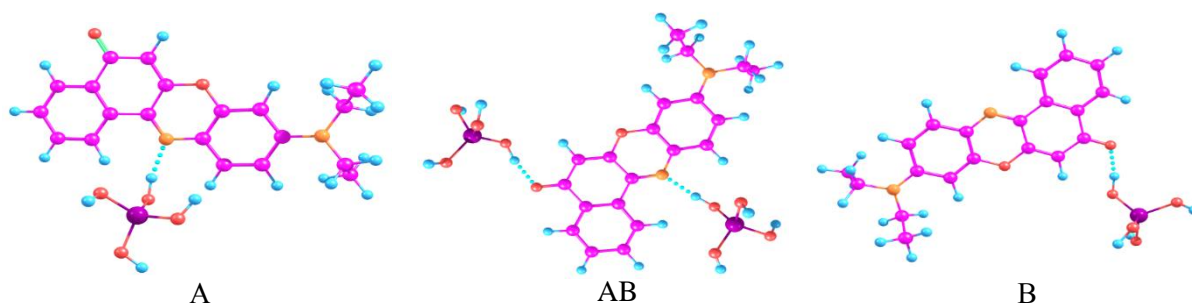


Рис. 1. Типы координации кластеров: А – образует Н-связь с акридиновым азотом, В - с карбонильным кислородом, АВ - с акридиновым азотом и карбонильным кислородом.

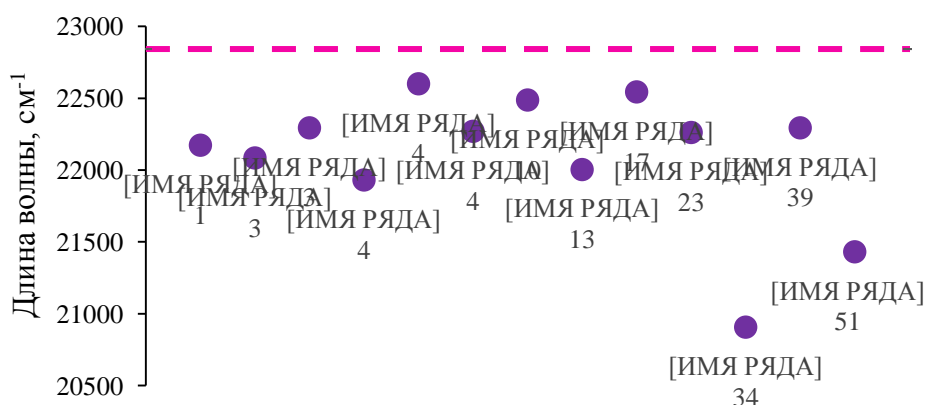


Рис. 2. Спектр поглощения красителя (координация по типу А).