



Сборник тезисов

<https://chemport.ru/webconference2020/>

13 – 14 апреля 2020

Содержание

Насколько хорошо теория функционала плотности описывает спиновую плотность	2
Откуда берётся туннельное расщепление во вращательных спектрах дифенилового эфира?	3
Сопоставление результатов различных вычислительных методов для расчета возможной стабилизации гликозил-катионов	4
Dynamics of the bulk hydrated electron from many-body electronic structure theory and machine learning	5
Electronic structure for metastable electronic states	6
Complexes of Graphene with P-Core-Modified Porphyrin: Computational Studies	7
Infrared spectroscopy as a probe of electronic energy transfer	8
Квантовохимическое исследование суперосновно-катализируемой сборки тетрациклических производных фронталина из кетонов и ацетиленов	9
Сложный характер низкочастотных колебаний в основном и возбужденных электронных состояниях молекулы фурфурола	10
Молекулярные структуры димеров диамантила и оксадиамантила: экспериментальное и теоретическое исследование	11
Циклический углерод C ₁₈ : наименьший углеродный акцептор электронов	12
Cyclo[18]carbon: smallest all-carbon electron acceptor	12
Синтез перекиси водорода и окисление угарного газа – DFT и не только	13
Многоконфигурационные методы в органической электронике и фотонике	14
Разработка и поддержка квантовохимических пакетов на примере MOLCAS/OpenMolcas	15
Application of Symmetry-adapted perturbation theory (SAPT) for constructing transferable intermolecular potentials	16
Non-adiabatic transfer following an ultrafast excitation: A novel dynamical isotope effect	17
Теоретическое исследование углеродных кластеров на поверхности меди	18
Список слушателей	19

Насколько хорошо теория функционала плотности описывает спиновую плотность

Громов О.И.^а

^а Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

В рамках дискуссии о качестве описания электронной плотности с помощью современных функционалов плотности [1] особенно интересно оценить качество описания спиновой плотности. С одной стороны, этому вопросу уделяют значительно меньше внимания, с другой стороны, спиновая плотность доступна для экспериментального измерения с относительно высокой точностью. В докладе будет дан обзор современного состояния проблемы, а также результаты расчета констант сверхтонкого взаимодействия на атомах ^{14}N набора из 23 нитроксильных радикалов с помощью как широко используемых, так и относительно новых, еще не применявшихся для расчета констант СТВ функционалов плотности – GGA-функционалов: BP86, PBE, OLYP, BEEF, PBErow, meta-GGA функционалов: TPSS, M06-L, SCAN, MN15-L, PBE-GX, гибридных GGA функционалов: B3LYP, PBE0, mPW1PW, B97, B98, BHandHLYP, HSE06, B2PLYP, гибридные meta-GGA-функционалов: TPSS0, M06, M06 - 2X, MN15, SCAN0, PBE1KCIS и функционалов с поправкой на дальное действие: CAM-B3LYP и ω B97x [2]. В качестве референса использованы экспериментальные данные, а также результаты расчета методом DLPNO-CCSD.

Список литературы

1. M.Medvedev et al., *Science* **355**, 49–52 (2017).
2. O. Gromov et al., *J. Mol. Model.* **25**, 93 (2019).

Откуда берётся туннельное расщепление во вращательных спектрах дифенилового эфира?

Тихонов Д.С.,^{a,b} Фатима М.,^{a,b} Перез К.,^{a,b} Шнелль М.^{a,b}

^a *Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Notkestr. 85, D-22607 Hamburg, Germany*

^b *Institute of Physical Chemistry, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Str. 1, D-24118 Kiel, Germany*

Вращательный спектр дифенилового эфира (ДЭ, Рис. 1) состоит из переходов *b*-типа, причём каждая линия в спектре выглядит как триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1. [1] Этот туннельный паттерн традиционно приписывается внутреннему вращению фенильных групп в этой молекуле, [1] но конкретный механизм образования подобной структуры доселе был неизвестен.

Мы проанализировали требуемую группу молекулярной симметрии для решения этой проблемы. Оказалось, что симметрия наблюдаемого внутреннего вращения в ДЭ описывается циклической группой C_4 , являющейся подгруппой группы C_{16} , которая характеризует полную динамику внутреннего вращения фенильных групп. Это движение очень похоже на внутреннее вращение нитрогрупп в молекуле N_2O_5 ($O_2N-O-NO_2$). [2]

Результаты теоретического анализа были подкреплены численными расчётами динамики внутреннего вращения фенильных групп на основе двумерного стационарного уравнения Шрёдингера. Для этого соответствующая поверхность потенциальной энергии была посчитана в приближении DLPNO(TightPNO)-CCSD(T)/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVPP, после чего уравнение Шрёдингера решалось сеточными методами при помощи скрипта на языке Python. Полученная оценка туннельного расщепления (0.05 МГц) согласуется с экспериментальными значениями (например, 0.6 МГц для перехода $8_{26} \leftarrow 8_{17}$).

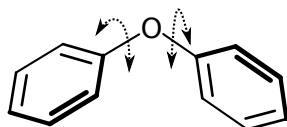


Рис. 1: Молекулярная структура дифенилового эфира (ДЭ). Стрелочками показано вращение фенильных групп.

Список литературы

1. C. Medcraft et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 25975–25983 (2016).
2. J.-U. Grabow et al., *J. Chem. Phys.* **105**, 7249 (1996).

Сопоставление результатов различных вычислительных методов для расчета возможной стабилизации гликозил-катионов

Герbst А.Г.,^а Крылов В.Б.,^а Нифантьев Н.Э.^а

^а *Лаборатория химии гликоконъюгатов, ГБУН Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук, Ленинский проспект 47, Москва, 119991, Россия*

Контроль над стереоселективностью реакций гликозилирования всё еще является задачей, не имеющей достаточно общего решения. В то же время такой контроль весьма важен, поскольку при синтезе различных биологически значимых углеводных структур критически необходимо создание гликозидных связей строго определенной конфигурации. Сложность данного вопроса связана с тем, что реакции гликозилирования по своей природе имеют тенденцию протекать по механизму, близкому к SN1, предположительным промежуточным образованием гликозил-катиона в виде ионной пары. На строение этой пары и на ее реакционную способность имеют влияние множество факторов: растворитель, природа и расположение защитных групп, температура и т.д. Анхимерное соучастие защитных групп, имеющих в своем составе, например, карбонильный атом кислорода, является одним из возможных факторов, регулирующих стереоселективность гликозилирования. В данном сообщении рассматривается сопоставление различных теоретических методов расчёта энергий такого соучастия с экспериментальными данными по стереоизбирательности гликозилирования фукофуранозидными фукопиранозидными гликозил-донорами, содержащими различные защитные группы при атоме O(3). Показано, что полуэмпирические методы и методы *ab initio*, без учета электронной корреляции занижают величины энергий содействия. Учет электронной корреляции в приближении MP2, а также расчет методом функционала плотности позволяют получить правдоподобные данные, соответствующие наблюдаемой экспериментально стереоселективности. Как ни странно, коррелирующие с экспериментом результаты могут быть получены и простейшим методом молекулярной механики.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-30017.

Dynamics of the bulk hydrated electron from many-body electronic structure theory and machine learning

Rybkin V.V.^a

^a *Department of Chemistry, University of Zurich, Switzerland*

The structure of the hydrated electron has been long a matter of debate as it evades direct experimental observation owing to the short life time and low concentrations of the species. The first molecular dynamics simulation of the bulk hydrated electron based on correlated wave-function theory (MP2) has provided conclusive evidence in favor of a persistent tetrahedral cavity made up by four water molecules, and against the existence of stable non-cavity structures [1]. However, due to extraordinary computational cost those simulations have been restricted to 5 ps, which is not enough to compute converged observable properties.

Fitting a conventional classical force field for the aqueous electron is impossible due to the presence of an extra electron without a corresponding nucleus. Alternatively, neural-network based force fields (of the Behler-Parrinello type [2]) trained on the MP2 forces are flexible enough to reproduce the effect of the solvated electron on the water structure, without taking the extra electron in account explicitly. This cheap approach reaching MP2 accuracy allowed to extend simulation times to nanoseconds and allowed for quantum dynamics within the thermostatted ring-polymer molecular dynamics formalism. In addition, spin density distributions and band gaps were calculated by hybrid DFT for a set of structures selected from force-field trajectories. As a result, a number of properties – radial distribution functions, diffusion coefficients, vibrational spectra, band structures – have been obtained with a high accuracy and interpreted.

Список литературы

1. J. Wilhelm et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 3890 (2019).
2. J. Behler et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146401 (2007).

Electronic structure for metastable electronic states

Bravaya K.^a

^a *Department of Chemistry, Boston University, 590 Commonwealth Avenue, Boston, MA 02215, USA*

Electronic states metastable with respect to electron are ubiquitous in highly energetic environments or as intermediates in the processes mediated by electron-molecule interactions. These states belong to the continuous spectrum of the Hamiltonian and as such cannot be described by using conventional quantum mechanics techniques developed for bound electronic states. One of the elegant solution that allows one to leverage the powerful machinery of the modern quantum chemistry methods and their implementation as efficient codes and adapt the methods to description of resonances is provided by non-Hermitian quantum mechanics techniques. In this talk I will present a recently developed model that combines multireference perturbation theory with complex absorbing potential method, one of the non-Hermitian quantum mechanics approaches, for description of resonances' energies and lifetimes [1].

Список литературы

1. A.A. Kunitsa et al., *J. Chem. Phys.* **146**, 184107 (2017).

Complexes of Graphene with P-Core-Modified Porphyrin: Computational Studies

Kuznetsov A.E.,^a

^a Departamento de Química, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. Santa María 6400, Vitacura, Santiago, Chile.

Since the graphene discovery in 2004, various graphene-based materials have been investigated and applied in many fields. Formation of porphyrin-graphene nanohybrids can lead to significantly enhanced photo- and electrocatalytic activity and other useful properties. Motivated by recent studies of complexes porphyrins-graphene/graphene oxide, we have performed computational studies of the complexes between graphene and P-core-modified porphyrin, ZnP(P)₄. As graphene models the H-terminated C₄₂H₁₆ and C₅₄H₁₈ were used. Calculations were performed using two DFT functionals taking into account weak interactions, wB97XD and B97D. ZnP(P)₄ was found to interact quite strongly with C₄₂H₁₆ and C₅₄H₁₈, with binding energies of ca. 27.2 (19.5 with BSSE correction) and 40.2 kcal/mol, respectively (wB97XD/6-31G* level). We found that the ZnP(P)₄ species underwent significant distortions when interacting with the C₄₂H₁₆ model (Fig. 1a) but was much less distorted upon coordination to the C₅₄H₁₈ model. Analysis of molecular orbitals (Fig. 1b), charges distribution, molecular electrostatic potentials and other electronic properties was performed, along with comparison with complexes between regular porphyrin, ZnP, and two graphene models. The core-modification of porphyrins could be promising approach to novel nanocomposites with interesting properties.

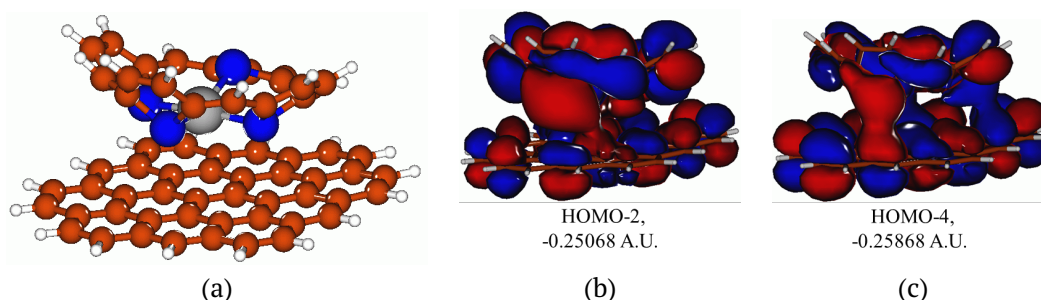


Рис. 2: Optimized structure of the ZnP(P)₄ complex with C₄₂H₁₆ (a) and two higher-lying MOs of the complex showing binding between ZnP(P)₄ and C₄₂H₁₆ (b).

Список литературы

1. K. Garg et al., *Carbon* **122**, 307–318 (2017).
2. H. Wu et al., *Electrochimica Acta* **259**, 355–364 (2018).
3. L. Zhang et al., *Dyes and Pigments* **138**, 213–222 (2017).
4. S. Fan et al., *Talanta* **160**, 713–720 (2016).
5. R. Zeng et al., *Applied Surface Science* **434**, 756–762 (2018).
6. A. Arramel et al., *Graphene* **2**, 102–108 (2013).
7. A. Kuznetsov, *Advances in Chemistry Research* **57**, 1–76 (2019).
8. A. Kuznetsov, *Chemical Physics* **469**, 38–48 (2016).

Infrared spectroscopy as a probe of electronic energy transfer

Scutelnic V.,^{a,*} Rizzo T.^a

^a *Laboratory of Molecular Physical Chemistry, EPFL, CH-1015, Switzerland,*

^{*} *Actual address: College of Chemistry, UC Berkeley, California 94720, USA*

We have combined electronic and vibrational spectroscopy in a cryogenic ion trap to produce highly resolved, conformer-selective spectra for the ground and excited states of a peptide containing two chromophores. These spectra permit us to determine the precise three-dimensional structure of the peptide and give insight into the migration of the electronic excitation from phenylalanine to tyrosine, since changes in the excited-state infrared spectra are sensitive to the localization of the electronic energy in each chromophore. The well-controlled experimental conditions make this result a stringent test for theoretical methods dealing with electronic energy transfer.

Квантовохимическое исследование суперосновно-катализируемой сборки тетрациклических производных фронталина из кетонов и ацетиленов

Орел В.Б.,^а Манжуева А.А.,^а Абсалямов Д.З.^а

^аИркутский государственный университет, Иркутск, Россия

Взаимодействие циклоалифатических кетонов с ацетиленом при температурах 60-80°C в присутствии супероснований КОН/ДМСО приводит к образованию тетрациклических производных фронталина [1], которые используются в качестве прекурсоров лекарственных средств для терапии и профилактики ВИЧ-инфекций и рака, а также как антибиотики с широким спектром действия.

Настоящее исследование было выполнено методами квантовохимического моделирования (B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* + РСМ) с целью изучения механизма сборки такого производного фронталина на примере образования 7-метил-15-метилена-14,16-диоксотетрацикло[11.2.1.0^{1,6}.0^{8,15}]гесадекана из двух молекул циклогексанона и двух молекул ацетилена. Особое внимание было уделено конформационной изомерии и диастереомерии ключевых интермедиатов и продукта.

Было показано, что диастереомеры как промежуточного полукетала, так и конечного продукта сборки энергетически близки, и это может быть одним из факторов, объясняющих образование смеси диастереомеров. Иницирующая и завершающая реакции винилирования являются наиболее экзотермическими стадиями на пути сборки тетрациклогексадекана. Тепловой эффект реакции составляет $\Delta H = -46.8$ ккал / моль, относительно исходных реагентов. Образование SRSRS-диастереомера тетрациклогексадекана кинетически и термодинамически наиболее выгодно и происходит через промежуточные стадии превращения SS-диастереомера 1,5-дикетона (он образуется с $\Delta G^\ddagger = 20.0$ ккал/моль) в SRSRS-диастереомер полукетала с барьером $\Delta G^\ddagger = 14.8$ ккал/моль с последующим внутримолекулярным O-винилированием с барьером $\Delta G^\ddagger = 9.0$ ккал/моль. Стадия этинилирования 1,5-дикетона в этом случае определяет диастереомерный состав смеси.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00033).

Сложный характер низкочастотных колебаний в основном и возбужденных электронных состояниях молекулы фурфурола

Батаев В.А.,^a Годунов И.А.^a

^a Химический факультет МГУ, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3., Москва, 119991 Российская федерация

Ранее мы показали, что в молекулах некоторых альдегидов торсионное колебание (вращение формильной группы СНО) может иметь сложную форму, обусловленную особенностями поверхности потенциальной энергии (ППЭ) [1,2]. А в случае ароматических и гетероциклических альдегидов была найдена кинематическая взаимосвязь внутреннего вращения и неплоского (веерного) колебания СНО группы [3,4]. В докладе представлены результаты исследования строения и колебательной динамики молекулы фурфурола в основном и низших возбужденных $n\pi^*$ состояниях методом CASSCF/def2-TZVPP. Для молекулы в $^1n\pi^*$ состоянии построены сечения ППЭ разной размерности (1, 2 и 3) по координатам, отвечающим движениям большой амплитуды (внутреннему вращению, пирамидальному искажению СНО фрагмента и неплоскому деформационному колебанию СНО группы). С использованием этих сечений линейным вариационным методом были рассчитаны энергии колебательных уровней и соответствующие колебательные волновые функции.

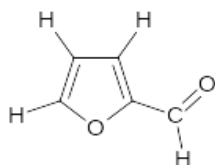


Рис. 1: Молекула фурфурола (s-транс-конформер)

Показано, что молекула фурфурола имеет в $^1,^3n\pi^*$ -состояниях плоскую равновесную структуру. Однако поворот формильной группы сопровождается сильным пирамидальным искажением карбонильного фрагмента. Степень этого искажения зависит от угла поворота формильной группы (угла внутреннего вращения). Кроме указанной взаимосвязи двух колебаний (обусловленной формой ППЭ), наблюдается сильная кинематическая связь внутреннего вращения и неплоского деформационного СНО-колебания, обнаруженная нами ранее для фурфурола в основном электронном состоянии. Только учет этих трех движений в рамках трёхмерной колебательной задачи позволяет получить наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных [5] частот.

Список литературы

1. O.S. Bokareva et al., *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 2719–2731 (2008).
2. O.S. Bokareva et al., *Comput. Theor. Chem.* **119**, 8–16 (2019).
3. I.A. Godunov et al., *J. Phys. Chem.* **118**, 10159–10165 (2014).
4. V.A. Bataev et al., *Spectrochim. Acta A* **161**, 155–161 (2016).
5. R. Zwarich et al., *J. Chem. Phys.* **63**, 4565–4577 (1975)

Молекулярные структуры димеров диамантила и оксадиамантила: экспериментальное и теоретическое исследование

Вишневецкий Ю.В.^a

^a *Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie,
Universitätsstr. 25, 33615 Bielefeld, Germany*

В последние десятилетия наблюдается бурное развитие методов квантовой химии. Становится возможным делать расчеты всё более сложных и крупных молекулярных систем в различных агрегатных состояниях. При этом предполагается (иногда небезосновательно), что точность таких расчетов так же растет. Такую возможность дает, среди прочего, учет дисперсионных взаимодействий. Однако любая теория требует экспериментальной проверки. В нашей лаборатории в Университете г. Билефельд мы занимаемся структурной химией и, в частности, имеем возможности для проведения экспериментальных электронографических исследований для газофазного состояния вещества [1]. Недавно нашим коллегам удалось получить димер диамантила (Рис. 1) и охарактеризовать его структуру в кристалле [2]. Как и ожидалось, в этой молекуле исключительно длинная центральная одинарная связь С–С. Однако удивительным был факт прочности этой связи – вещество стабильно в относительно широком диапазоне температур и даже может быть сублимировано. Считается, что за исключительную стабильность этого вещества отвечают именно дисперсионные взаимодействия, которые притягивают фрагменты молекулы друг к другу. Эти же взаимодействия оказывают большое влияние на длину центральной связи. Так как имеющаяся структура в кристалле может быть искажена из-за эффектов упаковки, нами было проведено исследование этой молекулы в газовой фазе методом электронографии. Также было исследовано новое вещество – димер одного из изомеров оксадиамантила (6,6'-бис-(3-оксадиамантан), Рис. 1). Параллельно с этим были проведены расчеты структур этих молекул используя различные квантово-химические приближения. Полученные экспериментальные результаты [3] дали возможность понять, какие теоретические методы имеют наибольшую точность для данных молекул. Однако, некоторые особенности структуры не удалось воспроизвести ни в одном расчете.

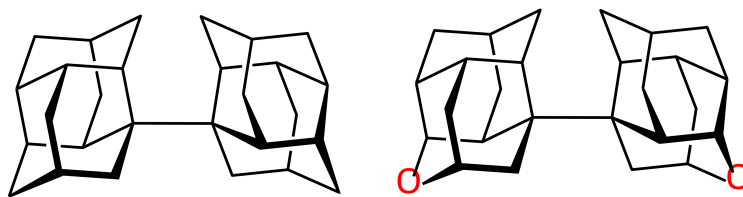


Рис. 1: Структура молекул димеров диамантила (слева) и оксадиамантила (справа)

Список литературы

1. C. Reuter et al., *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **71**, 1–13 (2016).
2. P. R. Schreiner et al., *Nature* **477**, 308–311 (2011).
3. A. A. Fokin et al., *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 16696–16707 (2017).

Циклический углерод C₁₈: наименьший углеродный акцептор электронов

Стасюк А. ^a

^a *Affiliation: Institute of Computational Chemistry and Catalysis (IQCC), Department of Chemistry University of Girona C/M. Aurèlia Capmany, 69. 17003 Girona, Spain*

Недавно ученые из Швейцарии и Великобритании синтезировали и описали новую циклическую молекулу одной из аллотропных модификаций углерода, состоящую из 18 атомов углерода (Kaiser et al. Science, 2019, 365, 1299). Эта молекула обладает сильными электронно-акцепторными свойствами, схожими с фуллереном C₆₀, и представляет интерес для наноэлектроники. С помощью квантово-химических расчетов мы изучили электронные свойства молекулы C₁₈ и ее комплексов с электронно-донорными партнерами в основном и возбужденном состоянии. Мы показали, что использование DFT функционала с большой долей ХФ-обмена приводит к полииновой структуре C₁₈ с чередующимися тройными и одинарными связями, что хорошо согласуется с экспериментом и высокоточными CCSD расчетами. Мы установили, что в комплексах молекулы C₁₈ с типичными донорами электронов нижнее возбужденное состояние представляет собой состояние с разделенными зарядами, образованное переносом электрона от партнера к молекуле C₁₈. Таким образом, молекула C₁₈ является наименьшим акцептором электронов, состоящим только из атомов углерода. Поскольку C₁₈ обладает большей энергией внутренней реорганизации по сравнению с фуллереном C₆₀, реакции электронного переноса с относительно высокой движущей силой будут заменены с инвертированного на нормальный режим Маркуса при замене C₆₀ на C₁₈.

Cyclo[18]carbon: smallest all-carbon electron acceptor

Stasyuk A. ^a

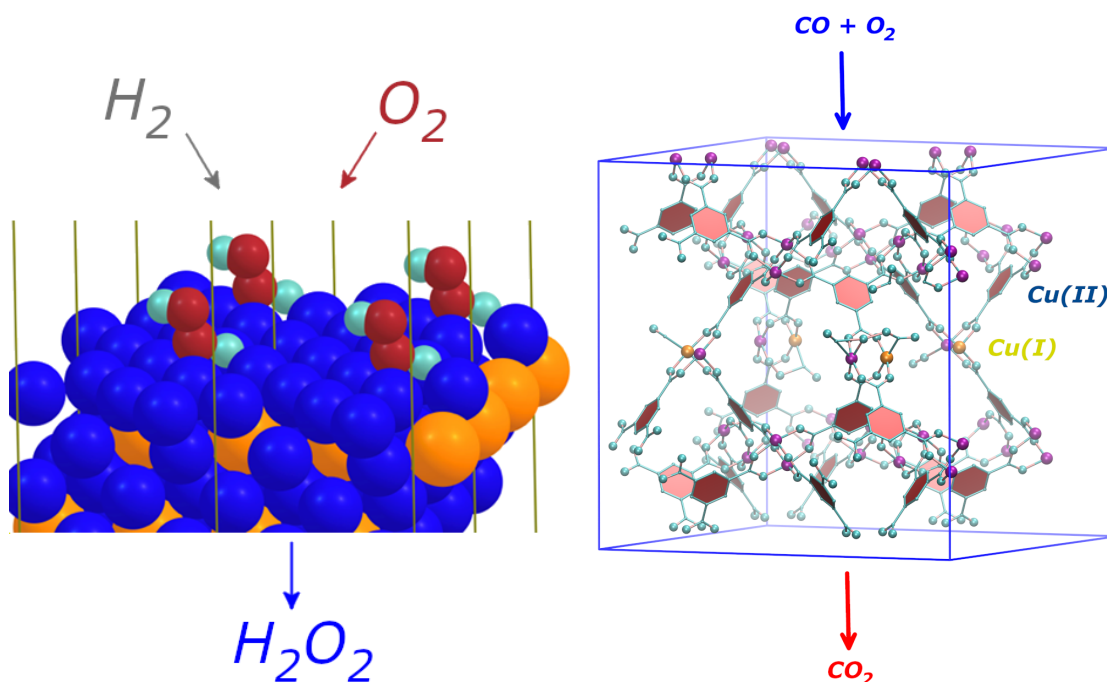
^a *Affiliation: Institute of Computational Chemistry and Catalysis (IQCC), Department of Chemistry University of Girona C/M. Aurèlia Capmany, 69. 17003 Girona, Spain*

Very recently, a new stable allotropic form of carbon, cyclo[18]carbon, has been synthesized and experimentally studied (Kaiser et al. Science, 2019, 365, 1299). This C₁₈ molecule demonstrates strong electron acceptor properties similar to the C₆₀ and is of potential interest for nanoelectronics. In this work, we report a computationally study of the ground and excited state properties of C₁₈ and its complexes with several electron-donating molecules. We demonstrate that a high amount of the exact (HF) exchange in the DFT functional leads to a polyynic structure of C₁₈ with alternating triple and single bonds, in agreement with experiment and high level CCSD calculations. We show that in complexes of C₁₈ with typical electron donors, the lowest excited states are charge separated states formed by electron transfer to C₁₈. This makes C₁₈ to be the smallest all-carbon electron acceptor reported so far. Because C₁₈ exhibits a larger internal reorganization energy as compared to fullerene C₆₀. ET reactions with relatively high driving force will be shifted from the inverted to the normal Marcus regime when replacing C₆₀ by C₁₈.

Синтез перекиси водорода и окисление угарного газа – DFT и не только

Шарапа Д.И.^а

^а Институт Исследований и Технологий Катализа, Технологический институт Карлсруэ, Эггенштайн-Леопольдсхафен, 76344, Германия



Первая часть доклада будет посвящена биметаллическим катализаторам на основе палладия для прямого синтеза пероксида водорода из элементов. Разработка новой технологии малотоннажного синтеза перекиси водорода «на месте» является перспективной ввиду увеличения рынка данного «зеленого» окислителя, экономической невыгодности традиционной антрахиноновой технологии для малотоннажных производств и проблем с логистикой/транспортировкой перекиси от крупных заводов к мелким потребителям. Данная работа представляет собой коллаборацию групп, занимающихся синтезом наночастиц, спектроскопией в условиях процесса (operando), технологией микрореакторов и квантохимическими расчетами. С применением DFT нами было объяснено влияние примесных атомов на изменение размеров ячейки металла в атмосфере с избытком водорода [1], а также показано ингибирующее влияние примесных атомов на нежелательные процессы (диссоциацию O–O связи) на (100) поверхности интерметаллида палладия [2].

Во второй части доклада будет рассмотрен процесс низкотемпературного (100K) окисления монооксида углерода на металл-органической каркасной структуре (MOF) – HKUST-1. Вопреки предыдущим работам нами было продемонстрировано, что наблюдаемая в эксперименте реакция не может происходить на идеальной структуре HKUST-1. В то же время ключевая стадия процесса на дефектной решетке MOF (DE-MOF) не может быть корректно описана однодетерминантными методами (включая DFT). С применением CASSCF(5×4) на этом участке нам удалось найти путь реакции хорошо согласующийся с экспериментальными данными. [3]

Список литературы

1. Д.Доронкин, Д.Шарапа и др. На рецензировании.
2. В подготовке.
3. Wang, W., Sharapa, D.I., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* DOI: 10.1002/anie.202000385 (2020)

Многоконфигурационные методы в органической электронике и фотонике

Фрейдзон А.Я.^{a,b}

^a Центр Фотохимии РАН, ул. Новаторов 7а, Москва, 119421 Российская Федерация

^b Научно-Исследовательский Ядерный Университет МИФИ, Каширское ш. 31, Москва, 115409 Российская Федерация

Для органической электроники и фотоники типичны задачи поглощения/испускания света, разделения/рекомбинации/переноса зарядов, а также химических превращений молекул в возбужденных и заряженных состояниях. Хотя обычно для их решения применяют относительно дешевые и быстрые методы функционала плотности, пригодные для массовых расчетов, точность и, главное, качественная правильность полученных таким образом результатов оставляет желать лучшего. В частности, DFT переоценивает степень переноса заряда в протяженных системах, занижает энергии состояний с переносом заряда, и дает разные ошибки для состояний различной природы. Это может привести к неверным оценкам вероятностей безызлучательных процессов и, как следствие, неверной кинетической картине.

Многоконфигурационные методы, такие как CASSCF/XMCQDPT, обеспечивают качественно правильное и достаточно точное описание интересующих нас процессов. В частности, за счет усреднения матрицы плотности по состояниям с разной локализацией заряда или возбуждения, можно получить неискаженное описание локализации заряда и экситона в протяженных системах. Также можно получить сбалансированное описание состояний различной мультиплетности и орбитальной природы, что позволит перейти к надежному расчету констант скоростей безызлучательных процессов. Таким образом, многоконфигурационные методы дают более глубокое понимание механизма процессов, протекающих в изучаемых системах.

В данной лекции я обрисую проблемы, требующие многоконфигурационного рассмотрения, дам основы методов CASSCF и XMCQDPT и приведу примеры применения многоконфигурационной квантовой химии к задачам органической электроники и фотоники.

Список литературы

1. H. Lischka et al., *Chem. Rev.* **118**, 7293–7361 (2018).
2. A. A. Granovsky, *J. Chem. Phys.* **134**, 214113 (2011).
3. A. A. Granovsky, *J. Chem. Phys.* **134**, 231101 (2015).

Разработка и поддержка квантовохимических пакетов на примере MOLCAS/OpenMolcas

Верязов В.^a

^a Теоретическая Химия, Университет Лунда, POB 124, Lund 22100, Sweden

Разработка и поддержка больших программных пакетов, использующихся в современной квантовой химии, требует новых подходов — начиная от организации взаимодействия между разработчиками до использования различных стандартных программных средств для разработки программ и их поддержки. Проект MOLCAS был создан в начале 90х годов, и с тех пор завоевал признание как один из ведущих пакетов для многоконфигурационных расчетов. В 2017 году большая часть кода была выпущена под лицензией LGPL под названием OpenMolcas.

Доклад кратко отражает основные характеристики пакета MOLCAS с научной точки зрения. Основной темой является обзор программных средств и организационных решений, использующихся в MOLCAS и OpenMolcas.

Список литературы

1. V. Veryazov et al., *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 626–635 (2004).
2. F. Aquilante et al., *J. Comp. Chem.* **37**, 506–541 (2016).
3. F. Aquilante et al. “Modern Quantum Chemistry with [Open]Molcas”, *J. Chem. Phys.* (in press) (2020).

Application of Symmetry-adapted perturbation theory (SAPT) for construction of transferable intermolecular potentials

Shirkov L. G.,^a

^a Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, ul. Uniwersytetu Poznań skiego 8, 61-614, Poznań

Symmetry-adapted perturbation theory (SAPT) is an effective tool for the calculation of the intermolecular interaction E_{int} of van der Waals complexes [1]. It is intended to kill two birds with one stone, providing accurate E_{int} free of basis set superposition error and decomposition of E_{int} into various physically-meaningful terms such as electrostatics, exchange, induction, and dispersion. The computationally cheap variety of SAPT, based on the density functional theory, DFT-SAPT [2], is often used for the calculation of E_{int} and construction of analytical potential energy surfaces for the complexes, for which the employment of the accurate *ab initio* supermolecular methods is a computational challenge [3-4]. The parameters of the constructed potentials must be transferable to a wide class of molecular complexes without the need of electronic structure calculations for a given complex, providing almost *ab initio* accuracy. Such potentials can be then used to interpret the numerous experimental spectroscopic, scattering and thermochemistry data.

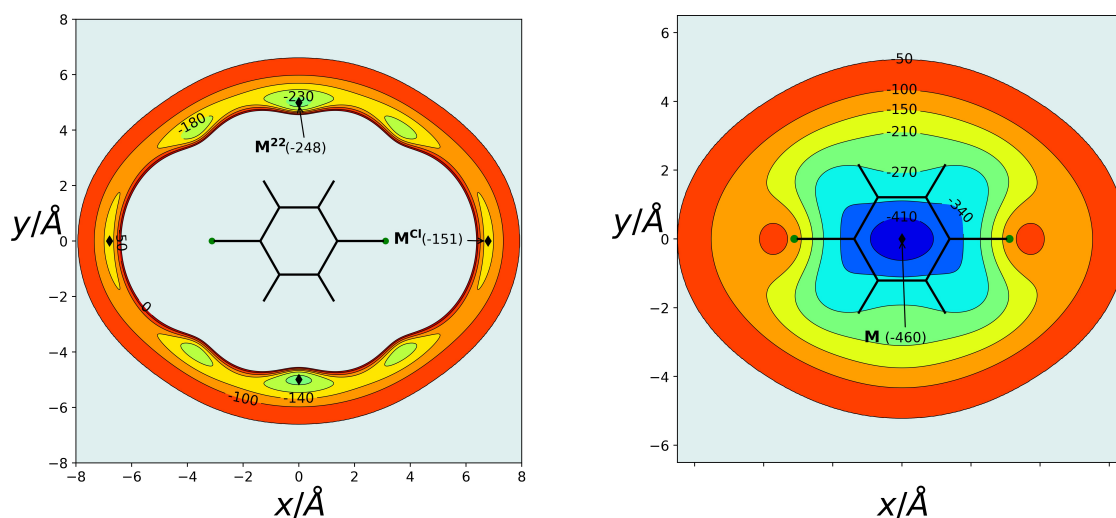


Рис. 1: Contour plots of *para*-dichlorobenzene-Ar PES complex in $z=z_e$ and xy planes.

Bibliography

1. B. Jeziorski et al., *Chem. Rev.* **94**, 1887 (1994).
2. G. Jansen, *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **4**, 127 (2013).
3. J. Makarewicz et al., *J. Chem. Phys.* **150**, 074301 (2019).
4. L. Shirkov et al., *J. Chem. Phys.* **150**, 074302 (2019).

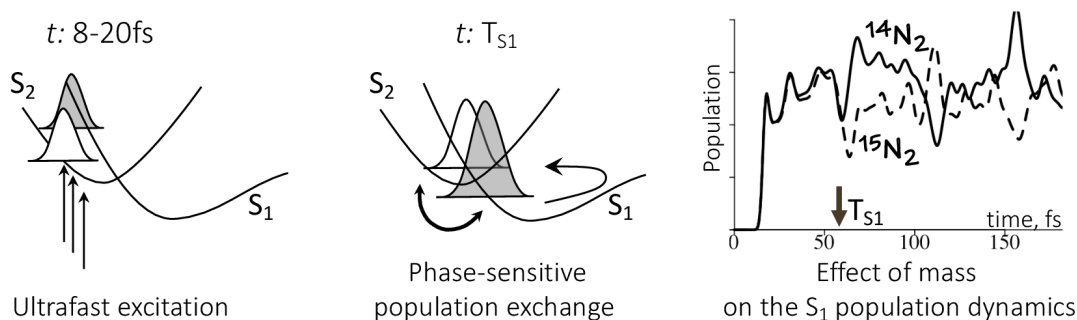
Non-adiabatic transfer following an ultrafast excitation: A novel dynamical isotope effect

Komarova K.G.,^a Remacle F.,^b Levine R.D.^a

^a *The Fritz Haber Center for Molecular Dynamics and Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel*

^b *Theoretical Physical Chemistry, UR MolSys B6c, University of Liège, B4000 Liège, Belgium*

Ultrafast laser pulses have a wide spread in energy providing coherent population of multiple electronic states within one molecule. As dynamics unfolds the pumped wave packets reach the region of the strong non-adiabatic coupling and exchange their population. We describe both numerically and analytically new and essentially quantum effect in the non-adiabatic transfer following an ultrafast excitation. We discuss the dynamics in the manifold of bound singlet states of N_2 and dissociative states of LiH. The effect originates from the quantal interference between the nuclear wavepackets evolving on two coupled electronic potentials. It is not limited to the light nuclei, like the effect of tunneling, and is dynamical in nature.



The key point is that the non-adiabatic transfer takes place between two or more already populated electronic states. In this novel type of initial state the non-adiabatic amplitude exchange between the coupled electronic states strongly depends on isotopic composition and in the case of bound electronic potentials on the history of the dynamics. We show that isotope substitution can lead to an opposite direction of the transfer, therefore can be used as a tool to control the pathway of the photochemical reaction.

Список литературы

1. J. Ajay et al., *PNAS* **115**, 5890–5895 (2018).
2. K.G. Komarova et al., *J. Chem. Phys.* **151**, 114308 (2019).
3. K.G. Komarova et al., *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* DOI: 10.1088/1361-6455/ab84c7 (2020)

Теоретическое исследование углеродных кластеров на поверхности меди

Попов И.,^а Шарапа Д.^а

^а *Институт Исследований и Технологий Катализа, Технологический институт Карлсруэ, Эггенштайн-Леопольдсхафен, 76344, Германия*

Одним из наиболее успешно и широко применяемых методов синтеза графена является метод химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition CVD) на поверхностях переходных металлов. В качестве прекурсоров используют газовые смеси алканов с водородом и инертным носителем (аргон), реже применяются добавки кислорода. Несмотря на то, что в литературе представлено большое количество экспериментальных исследований CVD на металлах различной природы, наиболее удачным с точки зрения качества получаемого графена является медь.

Развитие экспериментальной методики CVD графена требует фундаментального понимания процессов, происходящих на каждой стадии роста. Поскольку применение только экспериментальных методов не позволяет достоверно установить детали механизмов роста, возникает потребность в сопутствующих теоретических исследованиях. Настоящая работа посвящена квантовохимическому (КХ) исследованию элементарных процессов, происходящих на поверхности меди в ходе химического осаждения графена.

Работа состоит из двух частей. Первая часть посвящена расчетам энергий адсорбции, барьеров диффузии и реакционных барьеров для малых углеродных кластеров методом PAW-DFT с функционалами BEEF-vdW и PBE-D3 в программном пакете VASP.

Вторая часть направлена на разработку, параметризацию и тестирование гибридного полуэмпирического КХ метода, позволяющего решить проблему критического роста времени расчета DFT с размером системы. Предлагаемый подход основан на переработанной теории Ньюнса-Андерсона-Гримли и теории возмущений в формализме функций Грина.

Список слушателей

Участник	Аффилиация
Вадим Алексеев	ИТМО
Данил Архипов	Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН
Зульфия Бажанова	НИВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова
Данила Белов	Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет
Наталья Борисова	Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Ксения Брилинг	École polytechnique fédérale de Lausanne
Юлия Вельмискина	РХТУ им. Д.И. Менделеева
Наталья Гельфанд	—
Александр Генаев	—
Денис Завелев	ИНХС РАН
Всеволод Захаров	—
Леонора Йочева	—
Адиль Кабылда	Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Анастасия Козленко	—
Артем Кокорин	—
Артем Куницын	ИНЭОС РАН
Николай Лобанов	—
Александр Локтев	—
Михаил Медведев	Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Елизавета Муханова	Южный федеральный университет
Анатолий Обжиров	МФТИ
Евгений Панкратьев	Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
Елизавета Петрусевич	Politechnika Wroc lawska
Александр Погонин	Ивановский государственный химико-технологический университет
София Преснухина	—
Александр Пупеза	Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Мария Савенкова	—
Вусал Салманов	Санкт-Петербургский Политехнический университет
Юрий Тарасов	РТУ МИРЭА
Алексей Трепецкий	—
Владимир Туровцев	—
Дилара Фархутдинова	—
Геннадий Хворых	—

Организаторы:

- Dr. Дмитрий Шарапа, Karlsruhe Institut für Technologie
- Dr. Денис Тихонов, Deutsches Elektronen-Synchrotron
- Dr. Леонид Ширков, Adam Mickiewicz University
- Dr. Сергей Баронов, владелец и администратор ChemPort.Ru