

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ЦЕНТР
ФОТОХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Дубинец Никита Олегович

**Многомасштабное моделирование структуры и свойств
фотоактивных слоев и интерфейсов в органических
полупроводниках**

1.3.8. – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Багатурьянц А. А.

Москва – 2023

Обозначения и сокращения.

HF – Hartree Fock, Хартри Фок

DFT — density functional theory, теория функционала плотности

TDDFT — Time dependent DFT, нестационарная теория функционала плотности

PCM — polarizable continuum model, модель поляризованного континуума

QM/MM — Quantum mechanics/molecular mechanics, гибридный подход основанный на использовании квантовой и молекулярной механики

EFP – Effective fragment potential, эффективный фрагментный потенциал

FMO – Fragment molecular orbitals, фрагментные молекулярные орбитали

TDA – Tamm-Dancoff approximation, приближение Тамм-Данкова

S_0 – Основное синглетное состояние

S_1 – Первое возбужденное синглетное состояние

HOMO – Highest occupied molecular orbital, высшая занятая молекулярная орбиталь

LUMO – Lowest unoccupied molecular orbital, низшая вакантная молекулярная орбиталь

CT – Charge transfer, перенос заряда

LE – Locally excited, локальное возбуждение

Оглавление

Введение.....	6
1. Литературный обзор.	15
1.1. Органические светоизлучающие устройства.....	15
1.2. Эксиплексы и эксимеры.....	16
1.2.1. Эксиплексы в OLED	18
1.2.2. Эксиплексы в фотовольтаике	20
1.3. Комбинированные QM/MM, QM/EFP методы.	21
1.4. Использование нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) для расчета спектроскопических свойств молекул.	24
1.4.1. Теорема Рунге-Гросса.....	25
1.4.2. Интеграл Действия.....	29
1.4.3. Временно зависящее уравнение Кона-Шема	30
1.4.4. Вывод линейного уравнения TDDFT.....	34
1.5. Метод QM/MM.....	41
1.5.1. Механическое включение.....	42
1.5.2. Квантово-механический учет электростатики.....	44
1.5.3. Классический учет поляризации	45
1.6. Метод EFP.	47
1.6.1. EFP как метод силового поля.....	48
1.6.2. QM/EFP интерфейс.....	52
1.6.3. Использование метода EFP	54
2. Методика исследований.	57
2.1. Разработка эффективного алгоритма представления исследуемых систем в виде совокупности фрагментов (руEFP)..	57
2.1.1. Автоматический поиск фрагментов.....	58
2.1.2. Расчет уточненных координат.....	60
2.1.3. Восстановление параметров разорванных связей.....	61
2.1.4. Обзор кода.....	62

2.2. Создание алгоритма для изменения параметров библиотечных EFP фрагментов в соответствии с геометриями исследуемых структур (Flexible EFP).	64
2.3. Изучение влияния способов описания окружения при моделировании структур в конденсированной среде на примере молекулы цитозина в водной среде.	66
2.4. Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов спектральных свойств и энергий возбуждения для молекулы цитозина в комплексе b-ДНК.	71
2.5. Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов транспортных свойств, синглетных и триплетных спектров для фосфоресцентного OLED допанта IrMDQ.....	76
2.6. Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере моделирования эксиплексов на границе разделов слоев ВЗРУМРМ и СВР.....	81
2.7. Теоретическое исследование эксиплексов с переносом заряда в органических фотовольтаиках.	88
3. Обсуждение результатов.	93
3.1. Разработка эффективного алгоритма представления исследуемых систем в виде совокупности фрагментов (ruEFP).	93
3.1.1. Проверка точности модели для случая низкомолекулярных димеров.	93
3.1.2. Проверка точности модели для молекулы типичного органического полупроводника.	96
3.2. Создание алгоритма для изменения параметров библиотечных EFP фрагментов в соответствии с геометриями исследуемых структур (Flexible EFP).	98

3.3. Изучение влияния способов описания окружения при моделировании структур в конденсированной среде на примере молекулы цитозина в водной среде.....	104
3.4. Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов спектральных свойств и энергий возбуждения для молекулы цитозина в комплексе b-ДНК.	108
3.5. Создание онлайн базы данных энергии возбуждения в конденсированной среде..	113
3.6. Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов транспортных свойств, синглетных и триплетных спектров для фосфоресцентного OLED допанта IrMDQ.....	115
3.7. Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере моделирования эксиплексов на границе разделов слоев ВЗРУМРМ и СВР.....	126
3.8. Теоретическое исследование эксиплексов с переносом заряда в органических фотовольтаиках.....	130
4. Заключение	133
Использованная литература.....	135

Введение.

Актуальность темы. Органические полупроводники широко используются для изготовления тонкоплёночных полевых транзисторов, солнечных батарей и органических светоизлучающих диодов. С ними связаны ожидания появления нового поколения этих устройств, обладающих привлекательными потребительскими свойствами.

Функционирование органических полупроводниковых материалов определяется их структурной организацией на молекулярном уровне. Однако, даже весьма изощренный и дорогостоящий эксперимент далеко не всегда позволяет достаточно детально описать картину процессов, происходящих на этом уровне, а также напрямую измерить важнейшие электронные, фотофизические и фотохимические свойства этих материалов.

Эти трудности можно преодолеть с использованием методов компьютерного моделирования.

Структуру, основные свойства и элементарные процессы переноса заряда и возбуждения в таких системах можно изучать теоретически, комбинируя современные методы атомистического моделирования с квантово-химическими расчетами свойств электронной оболочки молекул и с подходящим вариантом теории переноса заряда или возбуждения. Такой "многомасштабный" подход позволяет рассчитать свойства сложного материала исходя из наиболее точного квантово-механического описания его молекулярных компонент. В настоящее время технология создания устройств органической электроники достигла такого высокого уровня, что при создании новых материалов нельзя игнорировать подробности молекулярного строения вещества. Это определяет большую актуальность данной работы.

Особенно важно то, что используемые методы и подходы теоретического молекулярного моделирования могут быть легко проверены на относительно малых молекулярных системах, для которых имеются или могут быть получены надежные экспериментальные значения таких важных

величин, как потенциалы ионизации, энергии электронных переходов, колебательные спектры и другие свойства. То есть возможна прямая экспериментальная проверка надежности получаемых результатов.

Центр тяжести здесь лежит в разработке адекватных моделей сложной системы, подборе наиболее надежных методов расчета молекулярных систем с учетом ближнего и дальнего окружения, а также выборе подходящей для данного случая теории переноса заряда или возбуждения. Детальной разработке подобной методики посвящена данная работа.

Межмолекулярные взаимодействия играют важную роль во многих областях химии, биологии и материаловедения. Возможно, наиболее очевидным примером является изменение энергетических спектров и реакционной способности под действием растворителей.

В зависимости от характера может быть несколько различных видов межмолекулярных взаимодействий. Они могут включать в себя кулоновское эффекты, поляризацию, дисперсию, обменное отталкивание, перенос заряда. Как правило, некоторые из этих компонентов энергии вносят значительный вклад в полную энергию межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, важно использовать теоретический метод, который может охватить все энергии взаимодействия компонентов с приемлемой точностью.

Квантово-механические (QM) методы, использующие электронную корреляцию, такие как теория возмущения второго порядка (MP2 [1]) и метод связанных кластеров (СС [2,3]), естественно, включают все из вышеуказанных компонентов энергии взаимодействия. Также метод симметрически адаптированной теории возмущений [4,5] способен учитывать все квантово-механические энергии взаимодействия в терминах физически значимых компонентов. Тем не менее коррелированные методы квантовой механики требуют больших вычислительных ресурсов. Такие методы быстро становятся неразрешимыми для больших кластеров и, особенно, чтобы выполнять расчеты для молекулярной динамики.

Силловые поля молекулярной механики (ММ) требуют на порядок меньше вычислительных ресурсов по сравнению с методами QM. Тем не менее почти все молекулярно-механические поля сил опираются на большое количество встроенных эмпирических параметров, которые должны быть получены для каждого типа систем. Одинаковый набор параметров часто нельзя использовать для систем разного типа, тем самым усложняя сравнительные выводы. Кроме того, наиболее часто используемые молекулярно-механические силловые поля не содержат всех ключевых компонентов, обсуждаемых выше.

В связи с этим остро стоит вопрос выбора конкретного метода, позволяющего наиболее точно и быстро выполнить расчеты для систем определённого размера, включающих в себя определенные взаимодействия.

В настоящее время существуют различные подходы для расчетов параметров молекул в фотоактивных системах, в частности, способы описания структур растворителей / окружения возбуждающейся молекулы. Данные подходы строятся на представлении окружения в виде точечных зарядов, либо в виде молекулярно-механических силловых полей. Ещё одним вариантом являются так называемые «фрагментные» методы, в частности, EFP (Эффективные фрагментные потенциалы), FMO (Фрагментные молекулярные орбитали), в которых вся система делится на фрагменты, и производятся расчеты их взаимодействия.

Метод EFP является одним из перспективных, точных и менее вычислительно затратных способов описания различных систем. Он представляет собой потенциал, рассчитанный из первых принципов, в котором полная межмолекулярная энергия системы определяется как сумма электростатических (кулоновских), поляризационных (индукционных), дисперсионных взаимодействий, а также обменного отталкивания и энергии переноса заряда.

В данной работе представлен комплексный подход для разработки и тестирования методики многомасштабного моделирования структуры и свойств органических полупроводников, основанный на методе EFP, а также сравнение полученных результатов с другими комбинационными методами, таких как QM/MM (квантовая механика/молекулярная механика) и FMO.

Так как метод EFP «строит» исследуемую систему из фрагментов, которые зачастую являются одинаковыми для различных систем (бензольное кольцо, пиридиновое кольцо, ксенолы, сахара, фосфаты и др.), то для существенного ускорения вычислений рационально использовать готовые базы данных EFP параметров фрагментов. Однако, в данном случае возникает проблема для «нежестких» фрагментов, геометрия которых может существенно изменяться. Данной проблеме посвящено первое исследование, в результате которого был предложен и успешно проверен алгоритм построения EFP потенциала молекулы, основанный на ранее полученных EFP параметрах «библиотечного» фрагмента и «новой» геометрии [D1].

Следующим шагом является «эффективное» построение исследуемого комплекса из готовых фрагментных потенциалов. Для данной задачи был разработан, протестирован и автоматизирован алгоритм «склеивания» фрагментов, который автоматически использует необходимые фрагменты из базы данных, определяет химические связи между ними и позволяет учитывать EFP параметры для данных связей. Также данный вычислительный комплекс способен определить отсутствующий фрагмент исследуемой системы в базе данных, запустить расчеты для определения его EFP параметров и добавить его в базу данных [D2].

Используя данные алгоритмы, появилась возможность применения многомасштабного подхода для моделирования структуры и свойств органических полупроводников, выполнения предсказательного моделирования процесса образования эксиплексов, способных существенно улучшить свойства светоизлучающих и светопоглощающих устройств,

создания онлайн базы данных (cophagee.photonics.me) различных комплексов, включающих в себя информацию о выбранном комплексе (в частности «газо-фазные» геометрии; структуры, соответствующие различным шагам молекулярно-динамического моделирования, а также QM/MM, QM/EFP, FMO энергии возбуждения для данных структур; энергии возбуждения в газовой фазе, описанные различными квантово-механическими методами; графики распределения энергий возбуждения (т.е. спектры поглощения); статистический анализ полученных результатов, в частности средние сольватохромные сдвиги, ширины спектральных линий; и др.).

Цель диссертационной работы: разработка и тестирование методики многомасштабного моделирования структуры и свойств фотоактивных слоев и интерфейсов в органических полупроводниках.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработка эффективного алгоритма представления исследуемых систем в виде совокупности фрагментов. Автоматизация и тестирование полученного алгоритма.
2. Создание алгоритма для изменения параметров библиотечных EFP фрагментов в соответствии с геометриями исследуемых структур. Автоматизация и тестирование полученного алгоритма на примере совокупности производных муравьиной кислоты (FaOO, FaON, FaNN) .
3. Изучение влияния способов описания окружения при моделировании структур в конденсированной среде на примере молекулы цитозина в водной среде.
4. Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов спектральных свойств и энергий возбуждения для молекулы цитозина в комплексе b-ДНК.
5. Создание онлайн базы данных энергий возбуждения в конденсированной среде.

6. Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов транспортных свойств, синглетных и триплетных спектров для фосфоресцентного OLED допанта IrMDQ.
7. Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере моделирования процесса образования эксиплексов на границе разделов слоев ВЗРУМРМ и СВР.
8. Предсказательное моделирование модифицированных комплексов фуллерен + олиготиофен, способных к образованию эксиплексов с переносом заряда, что позволит существенно улучшить свойства фотовольтаических устройств на их основе.

Методы исследования. Работа выполнена с использованием теории функционала плотности (DFT) с учетом дисперсионной поправки (DFT-D) и нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT). Для моделирования структуры слоев применялось молекулярно динамическое моделирование (MD) с различными силовыми полями. Для учета ближнего окружения использовались континуальные модели среды, а также гибридная модель QM/MM. Для расчета спектральных свойств использовалась гибридная модель QM/EFP.

Новизна результатов проведенных исследований. Разработан и автоматизирован (написан скрипт) алгоритм, который представляет исследуемый комплекс в виде совокупности фрагментов для EFP расчетов, а затем склеивает данные фрагменты обратно. Данный скрипт автоматически определяет вид фрагментов, а также находит его в базе данных фрагментов, либо добавляет его. Данные операции не были реализованы в ранее применяемых аналогичных программах.

Создан и автоматизирован (написан скрипт) алгоритм для изменения EFP параметров фрагмента, который использует ранее рассчитанные EFP

параметры для газовой фазы и применяет/корректирует их на основе «реальной» геометрии. Данный алгоритм впервые был представлен в данной работе, а также является более точным, по сравнению с ранее используемыми подходами.

Была создана онлайн база данных энергий возбуждения в конденсированной среде, которая, по сравнению с аналогичными базами данных, рассматривает различные методики описания окружения, а также представляет большее число физических параметров.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный алгоритм, позволяющий представлять исследуемую систему в виде совокупности фрагментов, приводит к увеличению точности EFP расчётов. Данный алгоритм позволяет улучшить моделирование «больших» систем, состоящих из повторяющихся элементов, в частности полимеров или органических полупроводников.
2. Разработанная методика изменения EFP параметров библиотечных фрагментов позволяет существенно ускорить расчеты, а также увеличить их точность, по сравнению с ранее использованными подходами. Анализ энергетических компонентов показал, что сильные отклонения на малых расстояниях компенсируются при суммировании всех составляющих полной энергии.
3. Показана эффективность применения модифицированного QM/EFP подхода для моделирования спектральных свойств органических полупроводников, в частности, моделирования матричного слоя с допантом, а также моделирования процесса образования эксиплексов на границе разделов.
4. Предсказаны возможные пары PC61BM + [NMe₂-PPT]₆ и PC61BM + [PEDOT]₈, способные к образованию эксиплекса с переносом заряда, что

позволит существенно улучшить свойства фотовольтаических устройств на их основе.

Научная и практическая значимость. Предложенные методы компьютерного моделирования могут быть применены для расчетов спектроскопических свойств новых функциональных материалов для использования в оптических сенсорах, органической электронике и молекулярных компьютерах.

Теоретическое моделирование позволит значительно сократить затраты времени и материальных ресурсов на проведение дорогостоящих экспериментов.

Созданные методики в настоящее время применяются сотрудниками ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника».

Личное вклад автора. Все расчеты и анализ результатов проведены лично автором. Обсуждение результатов проводилось при участии научного руководителя д. х. н. профессора А.А. Багатурьянца (были поставлены цель и задачи научной работы), Л.В. Слипченко, А.Я. Фрейдзон, и А.В. Одинокова. Автором работы были освоены пакеты квантово-химических программ Gamess, Orca, Q-Chem и Gromacs, с помощью которых проводились расчеты, требуемые для достижения поставленных целей.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Используемые в работе численные алгоритмы и квантово-химические программные пакеты проверены на большом количестве задач, и опубликованы в международных журналах, цитируемые в Web of Science, Scopus и РИНЦ. Достоверность окончательных выводов подтверждается согласованностью с экспериментальными данными. Все представленные

результаты были опубликованы в рецензируемых и индексируемых международных научных изданиях.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации были представлены на международных конференциях: «CECAM-Workshop, «Computational insight into photo-induced processes at interfaces», Universität Bremen, Бремен, Германия, 2016; «Atomistic Simulation of Functional Materials (ASFM 2016)», Москва, Россия, 2016; «49 Midwest Theoretical Chemistry Conference», MSU, East Lansing, MI, США, 2017; «Energy in the Rockies» Rocky Mountain Regional Meeting ACS, Loveland, CO, США, 2017; «3-rd International Scholar Research Symposium», Purdue University, West Lafayette, IN, США, 2018; «Atomistic Simulation of Functional Materials (ASFM 2018)», Москва, Россия, 2018; «4th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2018)», Московская Область, Россия, 2018; «64-ая научная конференция МФТИ», Москва, Россия, 2021; «IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции"», Москва, Россия, 2022, а также на научных конкурсах и семинарах ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника».

По теме диссертации опубликовано 19 научных печатных работ, в том числе 7 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, и 12 тезисов в сборниках международных конференций.

Структура диссертации. Диссертация включает в себя введение, 4 главы, выводы и список цитируемой литературы, включающий 222 наименований отечественных и зарубежных источников. Работа изложена на 159 страницах и содержит 56 рисунков и 14 таблиц.

1. Литературный обзор.

1.1 Органические светоизлучающие устройства.

Органические светоизлучающие диоды (OLED) являются лидерами по коммерциализации среди органических электронных устройств. Их широкое применение в дисплеях и осветительных панелях основано на их высокой яркости и контрастности, гибкости, истинном черном цвете, относительно недорогом производстве, малом весе (без металлической и кварцевой подложки) и размерах [6–9]. В первом поколении OLED использовались флуорофоры, которые обладают низкой квантовой эффективностью (EQE), поскольку 75% электрически генерируемых экситонов терялись в неизлучающих триплетных состояниях. Напротив, в OLED второго поколения использовались фосфоресцентные люминофоры, в которых были собраны триплетные экситоны, но эти устройства страдали плохой чистотой цвета и меньшей яркостью. Наконец, OLED третьего и четвертого поколения основаны на люминофорах, которые проявляют термически активируемую задержанную флуоресценцию (TADF). В этих соединениях низшие триплетные состояния близки по энергии к низшим синглетным возбужденным состояниям. Это позволяет тепловым флуктуациям осуществлять обратный интеркомбинационный кроссинг, чтобы повторно заселить синглетное состояние из триплетного и обеспечить замедленную флуоресценцию [10].

Люминофоры TADF обычно состоят из донорной и акцепторной частей [10]. Соответственно, граничные молекулярные орбитали этих люминофоров разделены: высшая занятая молекулярная орбиталь (HOMO) расположена преимущественно на донорном фрагменте (или фрагментах), а низшая вакантная молекулярная орбиталь (LUMO) расположена преимущественно на акцепторном фрагменте (или фрагментах). Более того, донорная и акцепторная части обычно ортогональны из-за стерических затруднений, препятствующих их копланарной ориентации. Все это ослабляет перекрытие

между НОМО и LUMO и, следовательно, уменьшает разницу энергий между низшим возбужденным синглетным и низшим триплетным состояниями, что необходимо для эффективной TADF.

Обычно люминофоры TADF используются в качестве допантов, встраиваемых в аморфную органическую полупроводниковую основу. Тем не менее, нелегированные TADF OLED, в которых исходные пленки люминофоров TADF служат светоизлучающими слоями, недавно привлекли внимание из-за простоты их изготовления, лучшей стабильности и воспроизводимости в работах. [10,11,D3,D4]

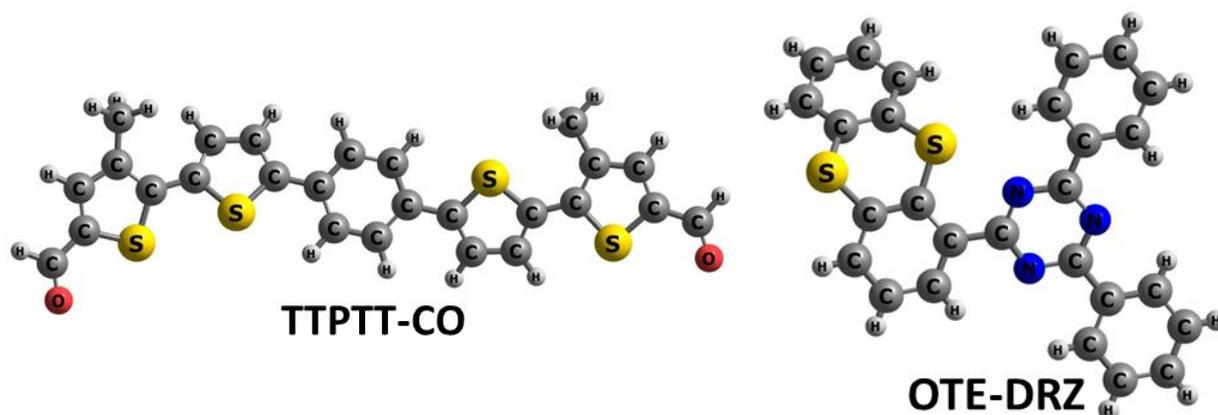


Рис. 1. Примеры нелегированных TADF люминофоров (TPTT-CO [D3] и OTE-DRZ [D4]).

1.2 Эксиплексы и эксимеры

Эксиплексы представляют собой короткоживущие гетеродимерные «возбужденные комплексы», которые стабильны в электронно-возбужденном состоянии и диссоциативны в основном электронном состоянии [12,13]. Их образование можно рассматривать как комплекс между возбужденным мономером M и вторым мономером N в основном состоянии. В идеале мономеры, представляющие собой полярные или поляризуемые частицы, способны создать комплекс с переносом заряда в возбужденном состоянии. В гомодимерном случае ($M = N$) эксиплексы называются «эксимерами», к примеру эксимер нафталина [D5].

Свойства возбужденного состояния димерных частиц уникальны по сравнению со свойствами любого мономера [14]. Стабилизирующий эффект в эксиплексах и эксимерах можно объяснить с помощью теории молекулярных орбиталей (МО). При взаимодействии двух мономеров преобладающее взаимодействие происходит между высшей занятой (НОМО) и низшей незанятой (LUMO) молекулярными орбиталями каждого вида с образованием нового набора орбиталей [15–17]. В случае двух молекул в основном состоянии результирующие вклады конструктивной и деструктивной интерференции компенсируются, что приводит к минимальной общей стабилизации или ее отсутствию. В эксимере или эксиплексе электронно-возбужденные частицы вызывают однократное занятие двух взаимодействующих орбиталей, что приводит к стабилизации за счет образования комплекса [15].

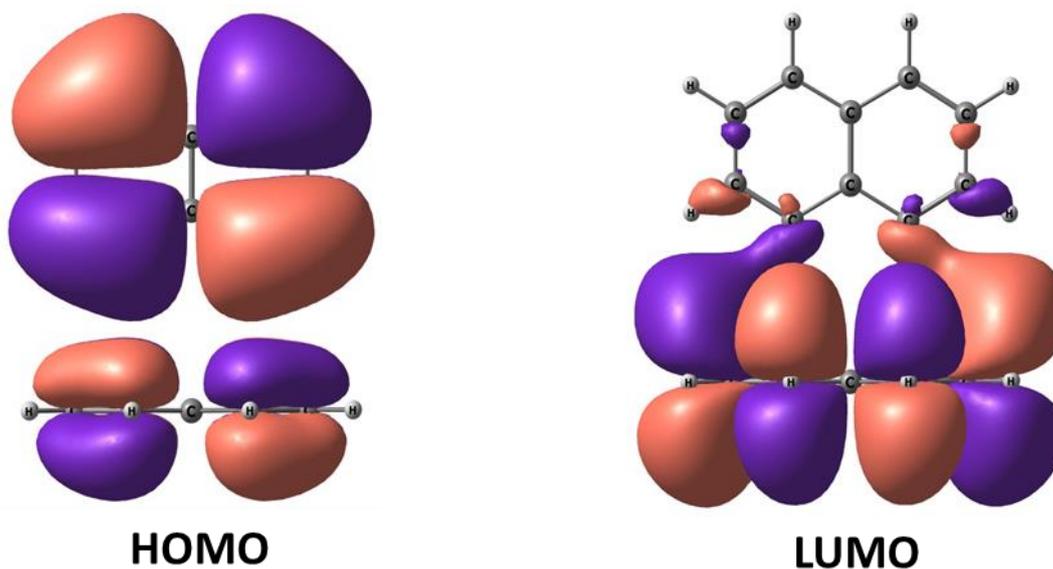


Рис. 2. Вид граничных орбиталей эксимера нафталина. [D5]

Этот эффект электронной стабилизации недолговечен, так как релаксация в основное состояние происходит быстро, в результате чего межмолекулярные силы отталкивания противодействуют относительно слабым силам притяжения. Анализ энергетического разложения энергии стабилизации эксимера/эксиплекса выявил следующие составляющие:

электростатика, отталкивание Паули, перенос заряда, экситонное взаимодействие и дисперсия Лондона [18,19].

Ароматические эксимеры были обнаружены экспериментально в спектре флуоресценции пирена в растворе циклогексана по широкой бесструктурной полосе излучения, которая возникает при более низкой энергии, чем связанное излучение мономера. С тех пор эксимеры также оказались ключевым звеном в технологической и биологической науках. Вопреки своей дурной славе как нежелательной ловушки энергии для синглетного расщепления [20], некоторые исследования показали потенциальные преимущества использования эксиплексов и эксимеров в органической электронике для внутримолекулярного переноса электронов [21] и разделения зарядов [22] или уширения эмиссии для белых органических светоизлучающих диодов [23,24].

Кроме того, эксимеры находят применение в качестве хемосенсоров [25,26], молекулярных линеек [27,28] и промышленных лазеров. Эксимеры также встречаются в биологических системах, играя роль в фотоповреждении ДНК, поскольку они могут находиться между азотистыми основаниями, такими как аденин [29] и гуанин [30].

1.2.1 Эксиплексы в OLED

Создание эксиплексообразующих систем с маловероятными безызлучательными процессами при комнатной температуре открывает многообещающий путь к созданию высокоэффективных OLED [31]. В OLED, состоящих из дырочно-транспортного слоя и электрон-транспортного слоя, неизбежно образование эксиплексов на границе этих слоев и их спектры люминесценции имеют красное смещение относительно спектров невзаимодействующих компонентов (например: TCTA и ВЗРҮМРМ [32], NPВ и PPSPP [33], TPD и ВВОТ [34], NPВ и Alq3 [35], СВР и ВЗРҮМРМ [36], ТРАФ и ВЗРҮМРМ [37], и ТНСА и FIrpic [38]). Все эти системы обладают спектрами

фотолюминесценции с максимальной интенсивностью в диапазоне 2,2–2,9 эВ, а уровень НОМО молекулы дырочно-транспортного слоя ближе к уровню LUMO молекулы электрон-транспортного слоя по сравнению с собственным LUMO.

Световое излучение, обусловленное излучательным распадом эксиплексов на границе раздела между дырочно-транспортным слоем 4,4'-бис[1-нафтил-(фенил)амино]-1,10-бифенила (a-NPD) и электронно-транспортным слоем бис(2-метил-8-хинолинато)(4-фенилфенололато)алюминия (BAIq), было обнаружено Карвелли и др.[31]. Авторы предположили образование эксиплекса с переносом заряда на границе между молекулами из соседних слоев из-за достаточно узкой щели между НОМО a-NPD и LUMO BAIq. Исследуемая структура представляла собой ITO/HIL/a-NPD/BAIq/EIL/Al, где HIL — слой инжекции дырок, а EIL — слой инжекции электронов. В этой структуре a-NPD и BAIq совместно испарялись в соотношении 1:1. В спектрах, измеренных вблизи границы раздела, обнаружена широкая полоса излучения в диапазоне 2,0–2,75 эВ с максимумом около 2,4–2,5 эВ и характерным красным сдвигом относительно полос излучения чистых слоев a-NPD и BAIq. Карвелли и др. предположили, что измеренный спектр фотолюминесценции является спектром эксиплекса a-NPD-BAIq с переносом заряда. Однако они не представили данных о структуре и свойствах эксиплекса и механизме его образования.

В статье [39] было выполнено теоретическое исследование спектроскопических свойств эксиплексов, образующихся вблизи интерфейса a-NPD/BAIq в OLED, включающее несколько этапов: (1) построение модели интерфейса с помощью МД-моделирования, (2) выделение контактирующих молекулярных пар с различной взаимной ориентацией молекул a-NPD и BAIq из пограничного слоя, 3) расчет энергий связи выделенных пар в основном и возбужденном состояниях, 4) поиск наличия СТ-состояний и расчет

соответствующих энергий переходов, 5) поиск квантово-химических методов, дающих наиболее надежные данные, сравнимые с экспериментальными [31].

1.2.2 Эксиплексы в фотовольтаике

Эксиплексы в смесях донорных и акцепторных органических полупроводников встречаются достаточно часто [40]. Их можно обнаружить по эксиплексной люминесценции, которая представляет собой сильно сдвинутую в красную область широкую бесструктурную полосу, зачастую малой интенсивности. Однако далеко не всегда эксиплексы обладают люминесценцией, поэтому можно предположить, что неизлучающие эксиплексы встречаются в таких смесях практически всегда.

Образование неизлучающих эксиплексов можно использовать в органических фотовольтаиках, основанных на смесях органических полупроводников с дырочным или электронным характером проводимости (bulk heterojunction) [41,42].

Одной из серьезных проблем органических фотовольтаиков является низкая эффективность генерации зарядов за счет рекомбинации [43]. Образовавшиеся при фотовозбуждении электрон и дырка быстро рекомбинируют за счет излучательных и безызлучательных процессов. Такие процессы особенно эффективны за счет того, что фотовозбуждение происходит в синглетное состояние, локализованное на одной из молекул (доноре или акцепторе).

При значительной силе осциллятора перехода в локальное возбужденное состояние обратный переход также весьма вероятен. Однако излучательной рекомбинации можно воспрепятствовать за счет образования эксиплексов с переносом заряда между донором и акцептором. Такое состояние супермолекулы с разделёнными зарядами может жить достаточно долго. Вдобавок, имеется вероятность перехода такого синглета с

разделенными заряда в соответствующий триплет, чье время жизни может быть ещё более долгим, а рекомбинация ещё более затруднена.

Такие долгоживущие состояния с разделёнными зарядами могут быть в дальнейшем использованы для создания разности потенциалов в фотовольтаической ячейке.

Наиболее распространенными донорами в органических фотовольтаиках являются олиготиофены [44,45], а в качестве акцепторов чаще всего используются фуллерены [46]. Тогда как олиготиофены обладают хорошим поглощением в видимой и ближней ИК области, фуллерены в этой области поглощают плохо.

1.3 Комбинированные QM/MM, QM/EFP методы.

Известно, что неоднородная среда влияет на спектральные свойства фотоактивных молекул [47–50], которые влияют на выходную связь в светоизлучающих устройствах и эффективность фотогальванических устройств [51–58].

Имеющиеся модели поляризуемых континуумов (PCM) [59–62] не дают надежного описания неоднородной среды. С другой стороны, явный квантово-механический подход для учета окружающей среды непомерно дорог. Молекулярно-механическое описание окружающей среды в рамках схемы QM/MM представляется весьма перспективным, особенно при использовании поляризуемых силовых полей. Однако молекулярно-механический подход зависит от параметризации силового поля.

Так, в работах [63–68] для моделирования ППЭ возбужденных состояний используют неэмпирические методы в комбинации с QM/MM описанием окружения хромофора. В работах [69–73] неэмпирическими методами высокого уровня (CASSCF, MCQDPT2) подробно изучены вертикальные возбуждения и изомеризация различных биологически важных хромофоров с учетом растворителя в рамках QM/MM.

Важные примеры использования метода QM/MM показаны в работах [74–78]. В этих работах с помощью метода QM/MM исследовали процесс переноса заряда в органических полупроводниках. При этом MM частью служили такие же молекулы, как и сам активный центр. В работе [79] моделировали спектры поглощения fac-Ir(ppy)_3 в аморфной пленке СВР, причем микроструктура пленки была получена с помощью QM/MM молекулярной динамики. А в работе [80] представлена основанная на QM/MM модель переноса энергии в конденсированной фазе.

Методы на основе фрагментов, такие как метод эффективных фрагментных потенциалов (EFP) [81–83] и метод фрагментных молекулярных орбиталей (FMO) [84–86], основаны на параметризации *ab initio* и, следовательно, могут систематически использоваться для анализа любого типа систем.

Одним из преимуществ метода EFP является возможность разбиения больших молекул окружения на более мелкие фрагменты [87], создание для них параметров потенциала и построение полного потенциала окружения из потенциалов фрагментов [88].

Примеры применения метода EFP для расчета спектральных и транспортных свойств систем даны в работах [89–97]. В этих работах используется квантовая химия самого различного уровня, от RHF и DFT до EOM-CC. Метод EFP, в основном, успешно справляется с моделированием свойств окружения и оставляет возможность для систематического улучшения.

Также метод EFP ранее применялся для моделирования структур и моделей связанных кластеров в жидкостях, [98–102] включая системы вода-спирт [103,104] и вода-бензол, [105] ДНК основания [106] и многие другие.

Кроме того, потенциалы EFP могут быть успешно использованы для описания взаимодействий растворитель-растворитель в поляризуемых схемах

QM / MM-типа, как было показано в ряде недавних исследований. [91–93,98,107–110]

Однако, даже работая с небольшими системами, такими как димеры, было обнаружено несколько случаев, когда газофазные структуры значительно отличаются от мономерных структур, адаптированных в взаимодействующем комплексе, с несколькими примерами, являющимися димерами с сильной Н-связью, такими как димер муравьиной кислоты или аденин- димер тимина.[99]

Проблема гибких фрагментов изящно решается в гибридных методах EFP и FMO (молекулярно-орбитальный фрагмент), [84–86,111] называемых методом эффективного молекулярного орбитального фрагмента (EFMO) [112–114]. В EFMO каждый фрагмент описывается квантово механически в рамках FMO, но нековалентные взаимодействия между фрагментами описаны на уровне EFP. Полученный в результате подход является вычислительно более эффективным и часто более точным, чем исходный метод FMO, в котором как внутри-, так и внутрифрагментные взаимодействия описываются квантово-механически. С другой стороны, EFMO улучшает основной недостаток EFP, обеспечивая гибкость внутримомера, но за счет цены, значительно увеличивающей вычислительные затраты на вычисления EFP. В частности, пересчет параметров EFP для каждой уникальной геометрии фрагмента является значительным вычислительным расходом на вычисления EFMO.

Метод EFP₁ может быть использован в совокупности с большинством квантово-механических методов. В дополнение к HF и DFT, эти методы включают в себя, зависящую от времени теорию функционала плотности (TD-DFT), метод однократно возбужденных конфигурационных взаимодействий (CIS) [109], метод многоконfigurационного самосогласованного поля (MCSCF), метод MP2 [91] и метод связанных кластеров (CC). Большинство приложений к методу EFP₁ связано с эффектами влиянием водных

растворителей на свойства и протекающие процессы в основном и электронном возбуждённом состоянии [65–67,93–96,99,102,103,115–137].

В некоторых приложениях [59,100,105,107,108,138–142] было показано, что метод EFP₂ может точно предсказать широкий спектр межмолекулярных взаимодействий от кулоновских до дисперсионных взаимодействий. Уровень точности, как правило, эквивалентен MP2, но требует на порядок меньше вычислительных мощностей [101]. Энергии взаимодействия EFP₂ часто ближе к энергиям, полученным с помощью методов CC, чем соответствующие энергии в MP2 [103,106] и значительно лучше, чем у большинства функционалов в методах теории функционала плотности, из-за наличия эмпирически определяемых дисперсионных членов.

В работе [143] представлен широкий обзор методов, основанных на фрагментации. Даны различные классификации этих методов и приведено большое количество примеров успешного их применения.

1.4 Использование нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) для расчета спектроскопических свойств молекул.

Спустя большое количество времени, после появления теоремы Рунга – Гросса, в которой заложены теоретические основы для time dependent density functional theory TD-DFT, она стала одной из самых популярных и наиболее широко используемых подходов для расчета свойств в возбужденном состоянии, от средних до больших молекулярных систем.

Традиционная DFT для основного состояния в формулировке Кона – Шема полагается на теоремы Хоэнберга – Кона и на существование невзаимодействующих систем отсчёта, электронная плотность которых равна электронной плотности реальной системы. Первая теорема Хартри – Фока устанавливает один в один соответствие между точной электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$, и точным внешним потенциалом $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, и затем определяет точную волновую функцию для основного состояния $\psi(\mathbf{r})$, точную волновую

функцию основного состояния электронной плотности $\psi[\rho](r)$. Вторая теорема НК (НК II) указывает на существование вариационного принципа, согласно которому электронные энергии системы, рассчитанные с расчетной плотностью, всегда выше, чем общая энергия, полученная с точной плотностью. Из этих двух теорем можно создать конструкцию, позволяющую решать точно задачи для теории многих тел, с использованием электронной плотности в качестве фундаментальной величины. Предположение, о существовании невзаимодействующей системы отсчета, основное состояние которой описывается одним Слейтеровским детерминантом и плотностью электронов, приводит к выводу хорошо известных уравнений Кона – Шема.

1.4.1 Теорема Рунге-Гросса.

Теорему Рунге – Гросса можно рассматривать как временно зависящий аналог первой теоремы Хоэнберга – Кона и являющейся краеугольным камнем формальных основ временно-зависящего формализма Кона – Шема. В ней говорится, что точная, временно зависящая электронная плотность $\rho(r, t)$, определяет временно зависящий внешний потенциал $V(r,t)$ до пространственной постоянной, зависящей от времени $C(t)$, и, следовательно, временно зависящую волновую функцию $\Psi(R, T)$, до временно зависящего фазового множителя. Волновая функция, таким образом, является функционалом электронной плотности

$$\Psi(r,t) = \Psi[\rho(t)](t)e^{-i\alpha(t)} \quad (1)$$

где $(d/dt)\alpha(t) = C(t)$. Плотность, также как и потенциал, должна выполнять определенные требования. Доказательство теоремы Рунге – Гросса начинается с общего нестационарного уравнения Шредингера

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r,t) = \hat{H}(r,t)\Psi(r,t) \quad (1)$$

где

$$\hat{H}(r,t) = \hat{T}(r) + \hat{V}_{el-el}(r) + \hat{V}_{el-nuc}(r) + \hat{V}(t) \quad (2)$$

$T(r)$, V_{el-nuc} и $V_{el-el}(r)$ соответствуют операторам кинетической энергии, электронно-ядерному притяжению и электронно-электронному отталкиванию. $V(t)$ является временно зависящим внешним потенциалом и определяется как сумма одночастичных потенциалов.

$$\hat{V}(t) = \sum_{i=1}^N \hat{v}(r_i, t) \quad (3)$$

N – число электронов и временных констант. Электронная плотность задаётся как

$$\rho(r, t) = \int |\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N, t)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (4)$$

В дальнейшем спиновые переменные будут опущены для ясности. Что бы доказать теорему Рунге – Гросса, нужно доказать, что две плотности $\rho^A(r, t)$ и $\rho^B(r, t)$, полученные из общего исходного состояния Ψ_0 под влиянием двух различных потенциалов $v^A(r, t)$ и $v^B(r, t)$, всегда разные, и они отличаются не только на временно – зависящую функцию, то есть

$$v^A(r, t) \neq v^B(r, t) + C(t) \quad (5)$$

Первое предположение заключается в том, что потенциалы можно разложить в ряд Тейлора, по времени в окрестности t_0

$$v(r, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k v(r, t)}{\partial t^k} \Big|_{t_0} (t - t_0)^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} v_k(r) \Big|_{t_0} (t - t_0)^k \quad (6)$$

Поскольку $v^A(r, t)$ и $v^B(r, t)$ отличаются более чем на временно – зависящую функцию, некоторые из коэффициентов разложения $v^A_k(r) = (\partial^k v^A(r, t)) / \partial t^k |_{t_0}$ и $v^B_k(r) = (\partial^k v^B(r, t)) / \partial t^k |_{t_0}$ должны отличаться более чем на константу. Следовательно, существует одно малое положительное k , такое что

$$v_k^A(r) - v_k^B(r) \neq const \quad (7)$$

Отсюда доказательство проводится в два этапа. Сначала будет показано, что плотности тока $j^A(r, t)$ и $j^B(r, t)$, соответствующие $v^A(r, t)$ и $v^B(r, t)$, всегда разные, а на втором этапе будет получено, что различные плотности тока

требуют различной плотности электронов. В общем, плотность тока определяется как

$$j(r,t) = \frac{1}{2i} [\Psi^*(r,t) \nabla \Psi(r,t) - \nabla \Psi^*(r,t) \Psi(r,t)] \quad (8)$$

По определению, текущая плотность $j(r,t)$ и электронная плотность $\rho(r,t)$ подчиняются, так называемому, уравнению непрерывности.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r,t) = -\nabla j(r,t) \quad (10)$$

в котором говорится, что изменение по времени плотности электронов в определенном объеме равно потоку плотности тока через поверхность данного объема. При этом, в начальный момент времени $t=t_0$, плотности тока и плотности электронов приведены в качестве

$$\begin{aligned} j^A(r,t_0) &= j^B(r,t_0) = j_0(r) \\ \rho^A(r,t_0) &= \rho^B(r,t_0) = \rho_0(r) \end{aligned} \quad (11)$$

и время эволюции плотности тока, $j^A(r,t)$ и $j^B(r,t)$ определяются их уравнением движения

$$\frac{\partial}{\partial t} j^A(r,t) = -i \langle \Psi(r,t) | [\hat{j}(r), \hat{H}^A(r,t)] | \Psi(r,t) \rangle \quad (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} j^B(r,t) = -i \langle \Psi(r,t) | [\hat{j}(r), \hat{H}^B(r,t)] | \Psi(r,t) \rangle \quad (13)$$

После вычитания получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} [j^A(r,t) - j^B(r,t)] = -i \langle \Psi(r,t) | [\hat{j}(r), \{\hat{H}^A(r,t) - \hat{H}^B(r,t)\}] | \Psi(r,t) \rangle \quad (14)$$

и оценка этого выражения при $t=t_0$ даёт выражение, связывающее время эволюции различных плотностей тока с внешним потенциалом

$$\frac{\partial}{\partial t} [j^A(r,t) - j^B(r,t)]|_{t=t_0} = \rho_0 \nabla (v^A(r,t) - v^B(r,t)) \quad (15)$$

Следовательно, если потенциалы $v^A(r,t)$ и $v^B(r,t)$ отличаются на $t=t_0$, правая часть уравнения (15) не может быть тождественно равна нулю, и, следовательно, плотности тока $j^A(r,t)$ и $j^B(r,t)$ будут отличаться бесконечно позднее t_0 . Мы установили взаимно однозначное соответствие между зависящим от времени потенциалом и плотностью тока. Стоит отметить, что

уравнение (15) принимает эту форму, только если уравнение (7) выполняется для $k=0$. Если целое число k , при котором уравнение (7) больше нуля, то $(k + 1)$ производная по времени, выражения $(j^A(r,t) - j^B(r,t))$, должна быть оценена при $t=t_0$, и уравнение движение должно быть применено $(k+1)$ раз.

Теперь установлено равенство между временно зависящим внешним потенциалом и временно зависящей плотности тока, но еще предстоит доказать, что различной плотности тока требуется различная плотность электронов. Для этой цели, уравнение неразрывности применяется к $\rho^A(r,t)$ и $\rho^B(r,t)$, и, при вычитании полученных уравнений и дифференцировании по времени, получим

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}[\rho^A(r,t) - \rho^B(r,t)] = -\nabla \frac{\partial}{\partial t}(j^A(r,t) - j^B(r,t)) \quad (16)$$

Подставляем в предыдущее выражение

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}[\rho^A(r,t) - \rho^B(r,t)] = \nabla[\rho_0 \nabla(v^A(r,t) - v^B(r,t))] \quad (17)$$

что соответствует требуемому соотношению между временно зависящей плотности электронов и нестационарным внешним потенциалом. Если можно показать, что правая часть этого уравнения не может быть тождественно равна нулю, то необходимо доказать, что $\rho^A(r,t)$ и $\rho^B(r,t)$ различны, если соответствующие внешние потенциалы различны. Это доказательство делается от противного при условии, что правая часть вовсе исчезает. Согласно теореме Гаусса, имеет место равенство

$$\int \rho_0 (\nabla(v^A - v^B))^2 d^3r = -\int (v^A - v^B) \nabla(\rho_0 \nabla(v^A - v^B)) d^3r + \int (v^A - v^B) \rho_0 \nabla(v^A - v^B) dS \quad (18)$$

На самом деле, поверхностный интеграл равен нулю, так как отваливается от асимптоты, по крайней мере, как $1/r$, а второй член правой части равен нулю по условию. Поскольку подынтегральное выражение неотрицательно, следует, что для всех r :

$$\rho_0 [\nabla(v^A(r,t) - v^B(r,t))]^2 = 0 \quad (19)$$

а так как ρ_0 больше нуля

$$\nabla(v^A(r,t) - v^B(r,t)) = 0 \quad (20)$$

и таким образом

$$v^A(r,t) = v^B(r,t) + const \quad (21)$$

что находится в противоречии с предположением (6). Следовательно, правая часть уравнения (17) не может быть тождественно равна нулю, и для различных, зависящих от времени внешних потенциалов $t=t_0$, можно получить различные зависящие от времени плотности электронов бесконечно позднее t_0 . При этом установлено соответствие между зависящей от времени плотности и зависящими от времени потенциалами, и, таким образом, потенциал и волновая функция являются функционалами плотности.

$$\rho(r,t) \leftrightarrow v[\rho](r,t) + C(t) \leftrightarrow \Psi[\rho](r,t)e^{-i\alpha(t)} \quad (22)$$

1.4.2 Интеграл Действия.

В предыдущем разделе было установлено взаимно однозначное соответствие между временно зависящими потенциалами и нестационарными функционалами, которое представляет собой первый шаг в развитии временно зависящей теории многих тел, с использованием плотности, как фундаментальной величины. Второе требование заключается в существовании вариационного принципа, по аналогии с временно зависящим случаем, в котором он дается в вышеописанной второй теореме Хоэнберга – Кона.

В общем, если временно зависящая волновая функция $\Psi(r,t)$ является решением временно зависящего уравнения Шредингера с начальным условием

$$\Psi(r,t_0) = \Psi_0(t) \quad (23)$$

то волновая функция соответствует стационарной точке квантово – механического интеграла действия.

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(r,t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(r,t) | \Psi(r,t) \rangle \quad (24)$$

которая является функционалом $\rho(r,t)$, вследствие доказанной выше теоремы Рунге-Гросса, то есть,

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](r,t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(r,t) | \Psi[\rho](r,t) \rangle \quad (25)$$

Следовательно, точная электронная плотность $\rho(r,t)$ может быть получена из уравнения Эйлера

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(r,t)} = 0 \quad (26)$$

когда применяются соответствующие граничные условия. Далее из уравнения (3) интеграл действия может быть разделен на две части, одна из которых является универсальной (для данного количества электронов), а другая, в зависимости от приложенного потенциала $v(r,t) = V_{el-nuc}(r) + V(r,t)$

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \rho(r,t) v(r,t) \quad (27)$$

Универсальный функционал $B[\rho]$ является независимым от потенциала $v(r,t)$ и задается

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](r,t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(r) - \hat{V}_{el-el}(r) | \Psi[\rho](r,t) \rangle \quad (28)$$

Таким образом, при изменении интеграла действия по отношению к плотности, согласно уравнению (26), может быть получена точная плотность. В следующем разделе этот стационарный принцип действия будет применяться для получения нестационарного уравнения Кона – Шема по аналогии с не зависящим от времени дубликатом.

1.4.3. Временно зависящее уравнение Кона-Шема.

По аналогии с выводом временно зависящих уравнений Кона – Шема, предполагается, что существуют временно зависящие невзаимодействующие системы отсчета с внешним одночастичным потенциалом $v_s(r,t)$, из которого плотность электронов $\rho_s(r,t)$ равна точной электронной плотности $\rho(r,t)$ реальной взаимодействующей системы. Согласно обобщению методов теоремы Рунге – Гросс Лиувеном, обеспечено существование временно зависящей системы отсчета взаимодействия друг с другом.

Невзаимодействующая система затем представлена одним Слейтеровским детерминантом $\Phi(r,t)$, состоящим из одноэлектронных орбиталей $\Phi_i(r,t)$; таким образом, его плотность задается

$$\rho(r,t) = \rho_s(r,t) = \sum_i^N |\phi_i(r,t)|^2 \quad (29)$$

При условии, что существует одночастичный потенциал $v_s(r,t)$, одноэлектронные орбитали даются как решение нестационарного одночастичного уравнения Шредингера:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r,t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r,t) \right) \phi_i(r,t) \quad (30)$$

С другой стороны, невзаимодействующая плотность, которая, по предположению, равна точной плотности, также определяется при помощи уравнения Эйлера, в котором интеграл действия изменяется по отношению к плотности. Для невзаимодействующей системы ($V_{el-el} = 0$ в уравнении (28)), функционал действия принимает следующий вид:

$$A_s[\rho] = B_s[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \rho(r,t) v_s(r,t) \quad (31)$$

где

$$B_s[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](r,t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(r) | \Psi[\rho](r,t) \rangle \quad (32)$$

и $v(r,t)$ соответствует, как обычно, временно зависящему внешнему потенциалу, как определено в формуле (4). Применяя принцип стационарного действия (уравнение (26)), получаем

$$\frac{\delta A_s[\rho]}{\delta \rho(r,t)} = 0 = \frac{\delta B_s[\rho]}{\delta \rho(r,t)} - v_s(r,t) \quad (33),$$

если теперь существует временно зависящий нестационарный одночастичный потенциал $v_s(r,t)$, который необходим для получения временно зависящего одночастичного уравнения Шредингера, то этот потенциал является уникальным функционалом плотности в силу теоремы Рунге – Гросса и может быть выражен как

$$v_s(r,t) = \frac{\delta B_s[\rho]}{\delta \xi(r,t)} \Big|_{\xi(r,t)=\rho(r,t)} \quad (34),$$

оценивается в точной плотности взаимодействия $\rho(r,t)$. Для получения более подробной информации о свойствах $B_s[\rho]$, рассматривается функционал действия взаимодействующей системы, и, в качестве первого шага, переписывают его в следующем виде

$$A_s[\rho] = B_s[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \rho(r,t) v(r,t) - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r' \frac{\rho(r,t)\rho(r',t)}{|r-r'|} - A_{xc}[\rho] \quad (35)$$

A_{xc} , так называемая "обменно – корреляционная" часть интеграла действия, и определяется как

$$A_{xc}[\rho] = B_s[\rho] - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r,t)\rho(r',t)}{|r-r'|} - B[\rho] \quad (36)$$

Если уравнение (35) вставить в стационарный принцип действия, соответствующий уравнению Эйлера, получаем

$$\frac{\delta B_s[\rho]}{\delta \rho(r,t)} = v(r,t) + \int d^3r' \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r,t)} \quad (37)$$

Это уравнение решается только с помощью точной плотности взаимодействия. Сравнение с формулой (34) дает выражение для нестационарного одночастичного потенциала

$$v_s(r,t) = v(r,t) + \int d^3r' \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r,t)} \quad (38)$$

Подставляя это уравнение во временно зависящее одночастичное уравнение Шредингера, получаем временно зависящие уравнения Кона – Шема

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r,t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(r,t) + \int d^3r' \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r,t)} \right) \phi_i(r,t) \quad (39)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r,t) = \hat{F}^{KS} \phi_i(r,t) \quad (40),$$

в которых плотность дается в соответствии с формулой (29). Временно зависящие уравнения Кона – Шема являются аналогией с временно зависящим случаем одночастичных уравнений, в которых каждый электрон

рассматривается индивидуально в области всех остальных. В них явно содержится кинетическая энергия электронов равная $-1/2 \nabla_i^2$; временно зависящих внешний потенциал $v(r,t)$ и кулоновское взаимодействие между распределением заряда всех электронов с другими электронами. По аналогии с традиционной, не зависящей от времени схеме Кона – Шема, все эффекты обмена и корреляции (явные кулоновское взаимодействие между электронами) собраны в $(\delta A_{xc}[p]) / (\delta \rho(r,t))$. С этой целью не была введена аппроксимация, и, следовательно, временно зависящая теория Кона – Шема формально точна для теории многих тел. Тем не менее, точный временно зависящий "обменно-корреляционный" функционал действия (также называемый ХС ядром) не известен, и должны быть введены для него приближения. Первое приближение, так называемое адиабатическое приближение локальной плотности (ALDA), в котором первоначально нелокальное (во времени) временно зависящие ХС ядро заменяется на временно зависящий локальное ядро, предполагая, что плотность меняется очень медленно с течением времени. Это приближение позволяет использовать стандартный локальный потенциал основного состояния ХС в рамках TD-DFT.

Временно зависящие уравнения Кона – Шема можно удобно выразить в матричной основе, скажем, M не зависящей от времени одночастичных волновых функций $\{\chi_i(r)\}$ таких, что

$$\phi_p(r,t) = \sum_j^M c_{pj}(t) \chi_j(r) \quad (41)$$

Тогда временно зависящее уравнение Кона – Шема принимает вид

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{C} = \mathbf{F}^{KS} \mathbf{C} \quad (42)$$

Здесь i -ый столбец матрицы \mathbf{C} содержит временно зависящие коэффициенты разложения $\Phi_i(r,t)$ и \mathbf{F}^{KS} является матричным представлением временно зависящего оператора Кона – Шема в данном базисе. Умножение уравнения (42) справа на \mathbf{C}^\dagger , а затем вычитание из полученного уравнения его

Эрмитовского транспонирования приводит к Дираковской форме временно зависящего уравнения Кона – Шема для плотности в матричной форме.

$$\sum_q \{F_{pq} P_{pq} - P_{pq} F_{pq}\} = i \frac{\partial}{\partial t} P_{pr} \quad (43)$$

где матрица плотности P_{pr} в целом связана с электронной плотностью через

$$\rho(r, t) = \sum_{p,q}^M c_p(t) c_q^*(t) \chi_p(r) \chi_q^*(r) = \sum_{p,q}^M P_{pq} \chi_p(r) \chi_q^*(r) \quad (44)$$

Для получения энергии возбуждения используется временно зависящий KS подход, в котором можно следовать двум различным стратегиям. Одним из возможных вариантов является распространение временно зависящей волновой функции KS во времени, что называется реальным временным TDDFT. Этот метод до сих пор имеет статус экспериментального метода, но начинает применяться в химии и биофизики, и было опубликовано несколько успешных статей.

1.4.4 Вывод линейного уравнения TDDFT.

Используя формализм матрицы плотности, показано, как энергия возбуждения получается из линейной нестационарной реакции, не зависящей от времени электронной плотности основного состояния для нестационарного внешнего электрического поля. Вначале применяется временно зависящее электрическое поле, предполагается, что система находится в своем основном электронном состоянии, которое определяется стандартным временно зависящим уравнением Кона – Шема, которое в формулировке матрицы плотности принимает следующий вид:

$$\sum_q \{F_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} F_{qr}^{(0)}\} = 0 \quad (45)$$

с идемпотентностью состояния

$$\sum_q P_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(0)} = P_{pr}^{(0)} \quad (46)$$

$F_{pq}^{(0)}$ и $P_{pq}^{(0)}$ соответствуют гамильтониану Кона – Шема и матрице плотности в невозмущенном основном состоянии соответственно. Элементы матрицы временно зависящего гамильтониана Кона – Шема даны в качестве

$$F_{pq}^{(0)} = \int d^3r \phi_p^*(r) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r - R_k|} + \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \right\} \phi_q(r) \quad (47)$$

В основе ортонормированных невозмущенных одночастичных орбиталей для основного состояния, эти матрицы просто даются как

$$F_{pq}^{(0)} = \delta_{pq} e_p \quad (48)$$

и

$$P_{ij}^{(0)} = \delta_{ij} \quad (49)$$

$$P_{ia}^{(0)} = P_{ai}^{(0)} = P_{ab}^{(0)} = 0 \quad (50)$$

Опять же мы следуем утверждению, что индексы i, j и т.п. соответствуют занятым орбиталям a, b , и т.п., соответствуют виртуальным орбиталям и p, q, r и др., относятся к общим орбиталям, а e_p является орбитальной энергией из одноэлектронной орбитали p .

Теперь проанализированы колебательное временно зависящее внешнее поле и первый порядок (линейный) теории возмущения. В общей теории возмущений волновая функция или, в данном случае, матрица плотности считается как сумма невозмущенного основного состояния и его временно зависящего изменения для первого порядка,

$$P_{pq} = P_{pq}^{(0)} + P_{pq}^{(1)} \quad (51)$$

То же самое справедливо и для временно зависящего гамильтониана Кона – Шема, что в первом приближении дается как сумма основного состояния KS гамильтониана и изменения первого порядка

$$F_{pq} = F_{pq}^{(0)} + F_{pq}^{(1)} \quad (52)$$

Подставляя уравнения (51) и (52) в нестационарное уравнение Кона – Шема (43) и собирая все члены первого порядка, получаем

$$\sum_q [F_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(1)} - P_{pq}^{(1)} F_{qr}^{(0)} + F_{pq}^{(1)} P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} F_{qr}^{(1)}] = i \frac{\partial}{\partial t} P_{pr}^{(1)} \quad (53)$$

Изменение первого порядка для гамильтониана Кона – Шема состоит из двух слагаемых. Первый вклад соответствует применению возмущения, т.е. применяется временно зависящее электрическое поле, и, как было показано, необходимо рассмотреть только один компонент возмущения Фурье, который дается в нотации к матрице как

$$g_{pq} = \frac{1}{2} [f_{pq} e^{-i\omega t} + f_{qp}^* e^{i\omega t}] \quad (54)$$

В этом уравнении матрица f_{pq} является одноэлектронным оператором и описывает детали применяемого возмущения. Кроме того, двухэлектронная часть гамильтониана Кона – Шема реагирует на изменения в матрице плотности, от которых она явно зависит. Изменения в гамильтониане KS в связи с изменением плотности приведены в первом порядке как

$$\Delta F_{pq}^{(0)} = \sum_{st} \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} P_{st}^{(1)} \quad (55)$$

таким образом, первый порядок изменения гамильтониана KS в целом задается как

$$F_{pq}^{(1)} = g_{pq} + \Delta F_{pq}^{(0)} \quad (56)$$

Обращаясь к временно зависящему изменению матрицы плотности, вызванное возмущением гамильтониана KS, то в первом приближении задается как

$$P_{pq}^{(1)} = \frac{1}{2} [d_{pq} e^{-i\omega t} + d_{qp}^* e^{i\omega t}] \quad (57)$$

где d_{pq} представляет возмущение плотности. Умножая условия на $e^{-i\omega t}$, получаем следующее выражение

$$\sum_q [F_{pq}^{(0)} d_{dr} - d_{pq} F_{qr}^{(0)} + (f_{pq} + \sum_{st} \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} d_{st}) P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} (f_{qr} + \sum_{st} \frac{\partial F_{qr}^{(0)}}{\partial P_{st}} d_{st})] = \omega d_{pr} \quad (58)$$

Условия, умноженные на $e^{i\omega t}$, приведут к комплексному сопряжению приведенного выше уравнения. Идемпотентность условия (уравнение (46)) дает выражение для первого порядка изменения матрицы плотности вида

$$\sum_q \{P_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(1)} + P_{pq}^{(1)} P_{qr}^{(0)}\} = P_{pr}^{(1)} \quad (59),$$

который ограничивает вид матрицы d_{pq} в уравнении (58) так, что занятые - занятые и вакантные - вакантные блоки d_{ii} и d_{aa} равны нулю, и только занятые - вакантные и вакантно - занятые блоки d_{ia} и d_{ai} , соответственно, вносят свой вклад и учитываются. Вспоминая диагональный характер гамильтониана невозмущенной KS и матрицы плотности, можно получить следующую пару уравнений:

$$F_{aa}^{(0)} x_{ai} - x_{ai} F_{ii}^{(0)} + (f_{ai} + \sum_{bj} \{ \frac{\partial F_{ai}}{\partial P_{bj}} x_{bj} + \frac{\partial F_{ai}}{\partial P_{jb}} y_{bj} \}) P_{ii}^{(0)} = \omega x_{ai} \quad (60)$$

$$F_{ii}^{(0)} y_{ai} - y_{ai} F_{aa}^{(0)} - (f_{ia} + \sum_{bj} \{ \frac{\partial F_{ia}}{\partial P_{bj}} x_{bj} + \frac{\partial F_{ia}}{\partial P_{jb}} y_{bj} \}) P_{ii}^{(0)} = \omega y_{ai} \quad (61)$$

где положили $x_{ai} = d_{ai}$ и $y_{ai} = d_{ia}$, следуя обычной номенклатуре. В нулевом пределе для частоты ($f_{ai} = f_{ia} = 0$), то есть в предположении, что электронные переходы происходят для бесконечно малых возмущений, и с использованием того факта, что в основе канонических орбиталей $F_{pp}^{(0)} = e_p$ и $P_{ii}^{(0)} = 1$ (уравнения (48), (49) и (50)) лежит одноорбитальное неэрмитовое собственное решение уравнения, получаем уравнение TDDFT

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \quad (62)$$

структура, которая эквивалентна TDHF. Элементы матриц A и B приведены в качестве

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (e_a - e_i) + (ia | jb) + (ia | f_{xc} | jb) \quad (63)$$

$$B_{ia,jb} = (ia | bj) + (ia | f_{xc} | bj) \quad (64)$$

где двухэлектронные интегралы даются в Малликеновском обозначении. По сравнению с TDHF определения матричных элементов отличаются только последними членами. В то время как в TDHF последние члены соответствуют

ответу на нелокальный HF обменный потенциал, который получается из их кулоновского условия, в TDDFT они соответствуют выбранному XC потенциалу, который заменяет HF обменный потенциал в KS-DFT. В приближении ALDA реакции на XC потенциал соответствует вторая функциональная производная обменно-корреляционной энергии, которую также называют XC ядром, и задается как

$$(ia | f_{xc} | jb) = \int d^3r d^3r' \phi_i^*(r) \phi_a(r) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(r) \delta \rho(r')} \phi_b^*(r') \phi_j(r') \quad (65)$$

Альтернативный подход к выводу линейных выражений для уравнений TDDFT (уравнение (62)) через зависящую от энергии плотность – функцию плотности $\chi(r, r', \omega)$ взаимодействующей системы, которая содержит всю физическую информацию о том, как точная плотность $\rho(r, \omega)$ меняется при малых изменениях внешнего потенциала $v_{ext}(r, \omega)$, был представлен Маркусом и Гроссом. Величины зависят от энергии, поскольку они соответствуют Фурье преобразованию, которое, в свою очередь, зависит от времени. Изменение плотности может также быть рассчитано с использованием невзаимодействующей системы Кона – Шема, $\chi_{KS}(r, r', \omega)$ и дается как

$$\delta \rho(r, \omega) = \int d^3r' \chi_{KS}(r, r', \omega) \delta v_s(r', \omega) \quad (66)$$

Из уравнения (66) можно формально получить точное выражение для точной функции отклика плотности взаимодействующей системы, которое получается

$$\chi(r, r', \omega) = \chi_{KS}(r, r', \omega) + \int d^3r'' \int d^3r''' \chi(r, r'', \omega) \left[\frac{1}{|r'' - r'''|} + f_{xc}(r'', r''', \omega) \right] \chi_{KS}(r''', r', \omega) \quad (67)$$

Зная, что точная функция отклика плотности имеет полюсы в точной энергии возбуждения системы, можно, начиная с уравнения (67) и через серию алгебраических преобразований, прийти к псевдосообственному значению уравнения, аналогичному уравнению (62), что дает точную энергию возбуждения. Если к тому же использовать однополюсное приближение (SPA)

и приближение ALDA, то получаем именно линейный отклик TDDFT (уравнение (62)).

Аналогично в TDHF и CIS, вводится приближение Тамма – Данкова (TDA). Опять же это соответствует пренебрежениям матрицы \mathbf{B} в уравнении (62), то есть учитывается только занятый виртуальный блок начальной матрицы \mathbf{d} (уравнение (58)). Это приводит к эрмитовому уравнению на собственное значение

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{X} \quad (68)$$

где матричные элементы матрицы \mathbf{A} по-прежнему так же определены, как в уравнении (63). Стоит отметить, что TDA / TDDFT, как правило, дает очень хорошее приближение к TDDFT. Возможная причина этого может быть в том, что DFT корреляция уже включена в основное состояние в силу XC функционала, чего нет в теории HF. Поскольку величина \mathbf{Y} амплитуд и элементы матрицы \mathbf{B} являются мерой отсутствующей корреляции в основном состоянии, они должны быть еще меньше, чем в TDDFT в TDHF и, следовательно, быть менее важным. TDDFT также более устойчиво к неустойчивости триплета, чем TDHF.

Уравнения (62), (63) и (64) представляют собой TDDFT формализм, который решается для получения энергии возбуждения ω и вектора перехода $|\mathbf{XY}\rangle$, когда невозмущенный гамильтониан \mathbf{KS} (уравнение (47)), содержит, так называемый, чистый DFT XC потенциал и также не содержит части Хартри – Фоковского обмена. Тем не менее, сейчас довольно часто включают в себя части ХФ обмена в XC потенциал, что эквивалентно использованию так называемых гибридных функционалов. Например, широко используемый функционал B3LYP, содержащий 20% HF обмена ($c_{\text{HF}} = 0,2$ в уравнении (69)). В этом случае в невозмущенном гамильтониане \mathbf{KS} появляется дополнительный член, и он принимает следующий вид:

$$F_{pq}^{(0)} = \int d^3r \phi_p^*(r) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{K=1}^M \frac{-Z_K}{|r-R_K|} + \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} - c_{HF} \int d^3r' \frac{\rho(r, r')}{|r-r'|} + (1-c_{HF}) \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \right\} \phi_q(r) \quad (69)$$

Используя этот более общий, не зависящий от времени, KS гамильтониан и, проводя аналогичные рассуждения, приходим к более общему выражению для TDDFT уравнений, которое позволяет использовать гибридные функционалы. Хотя неэрмитовое собственное значение уравнения (62) остается прежним, элементы его матрицы **A** и **B** теперь даются как

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (e_a - e_i) + (ia | jb) - c_{HF} (ij | ab) + (1-c_{HF}) (ia | f_{xc} | jb) \quad (70)$$

$$B_{ia,jb} = (ia | bj) - c_{HF} (ib | aj) + (1-c_{HF}) (ia | f_{xc} | bj) \quad (71)$$

содержащие часть из ХФ обменного потенциала, а также одного из выбранных ХС потенциалов с коэффициентом, определяемым коэффициентом c_{HF} , который определяется в гибридном ХС функционале. Сравнивая матричные элементы в TDHF и в TDDFT с формулой (71), становится очевидным, что последнее уравнение содержит TDHF и TDDFT как предельные случаи, если $c_{HF}=1$ или $c_{HF}=0$ соответственно. Другими словами, уравнение (71) соответствует линейной комбинацией уравнений для TDHF и TDDFT, и таким образом, TDHF и TDDFT совмещаются в одной гибридной схеме.

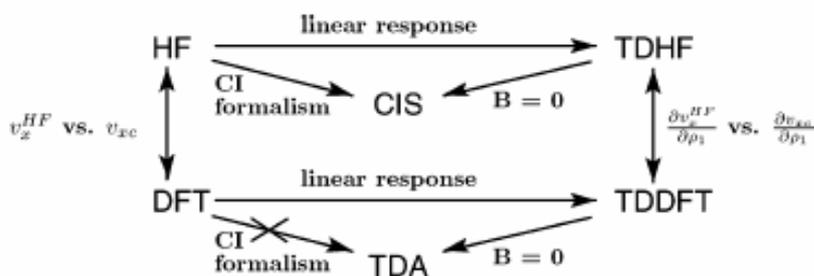


Рис.3. Схематическое изображение связи между Хартри-Фоком (HF), теорией функционала плотности (DFT), зависящим от времени Хартри-Фоком, временно зависящей DFT (TDDFT), одиночным конфигурационным взаимодействием (CIS) и приближением Тамма-Данкова к TDDFT (TDA).

1.5 Метод QM/MM.

QM/MM – это комбинация квантово-механического рассмотрения активного центра и молекулярно-механического (молекулярно-динамического) учета окружения [144,145]. Полная система подразделяется на квантово-механическую и молекулярно-механическую подсистемы.

В рамках метода QM/MM используется эффективный гамильтониан (H_{eff}), действующий на волновую функцию Ψ системы. Волновая функция зависит от координат ядер квантово-механической подсистемы R_{QM} , ядер молекулярно-механической подсистемы R_M и координат электронов r .

$$H_{eff} \Psi(r, R_{QM}, R_M) = E(R_{QM}, R_M) \Psi(r, R_{QM}, R_M) \quad (72)$$

$$H_{eff} = H_{QM} + H_{MM} + H_{QM/MM} \quad (73)$$

$$E_{eff} = E_{QM} + E_{MM} + E_{QM/MM} \quad (74)$$

Эффективный гамильтониан можно разделить на три слагаемых (уравнение (73)), отвечающих взаимодействиям внутри подсистем и между подсистемами. Рассматриваемые вклады включают полностью квантово-механический H_{QM} , чисто молекулярно-механический H_{MM} и взаимодействия между QM и MM подсистемами $H_{QM/MM}$. Аналогичным образом делится и полная энергия системы.

$$E_{eff} = \langle \Psi | H_{QM} + H_{QM/MM} | \Psi \rangle + E_{MM} \quad (75)$$

Энергии компонентов можно найти, решая уравнения самосогласованного поля (ССП) для H_{eff} . С другой стороны, полную энергию системы можно выразить как среднее значение H_{eff} . При этом чисто молекулярно-механический член, как не зависящий от координат электронов, можно вынести за знак интеграла (уравнение (75)). В этом уравнении H_{QM} – обычный гамильтониан, используемый в методах СПП (хартри-фоковский, кон-шэмовский или полуэмпирический), а E_{MM} – энергия, полученная в каком-либо классическом силовом поле. Оставшийся член $H_{QM/MM}$ представляет собой взаимодействие молекулярно-механических ядер с электронным

облаком квантово-механической подсистемы, а также отталкивание между ядрами QM и MM подсистем.

Также было обнаружено, что в квантово-механическую часть полезно добавить Леннард-Джонсовское слагаемое (уравнение (76)), чтобы лучше описать межмолекулярные взаимодействия и геометрии:

$$H_{QM/MM} = -\sum_{iM} \frac{q_M}{|r_{iM}|} + \sum_{iM} \frac{q_M Z_A}{|R_{AM}|} + \sum_{iM} \left(\frac{A_{AM}}{|R_{AM}|^{12}} - \frac{B_{AM}}{|R_{AM}|^6} \right) \quad (76)$$

где q_M – точечный заряд на MM атоме, r_{iM} – расстояние от электрона в QM части до MM атома, Z_A – заряд ядра QM атома А, R_{AM} – расстояние от QM атома А до MM атома М и A_{AM} и B_{AM} – параметры Леннарда-Джонса для взаимодействия QM атома А с MM атомом М. Критический член, позволяющий атомам QM области «видеть» MM окружение, – это первое слагаемое в уравнении (5), где суммирование идет по всем взаимодействиям между MM атомами и электронами QM части. Он представляет взаимодействие остовных электронов QM части с MM атомами. Это взаимодействие включено в QM гамильтониан в явном виде. Таким образом, электронная структура QM части может реагировать на окружение через взаимодействие с ним электронов. Последние два слагаемых в уравнении (76) добавляются к полной энергии после ССП процедуры и не влияют на распределение электронов в QM подсистеме непосредственно, но влияют на геометрию всей системы через градиенты и, как следствие, на итоговую электронную энергию в последующих циклах ССП.

1.5.1 Механическое включение.

Комбинированное QM/MM описание системы из двух молекул X и Y не вызывает проблем. Одну из молекул (X) можно описать классически, а другую (Y) квантово-механически, так что разработка QM/MM модели сводится к адекватному представлению межмолекулярного взаимодействия $E(X,Y)$. Полная энергия $E_{tot}(X,Y)$ выглядит следующим образом:

$$E_{tot}(X, Y) = E_{MM}(X) + E_{QM}(Y) + E(X, Y) \quad (77)$$

Более сложной является задача разбиения на QM и MM подсистемы молекулы, состоящей из ковалентно связанных частей.

Известен подход, основанный на фрагментных орбиталях [146]. Он включает такое преобразование атомных орбиталей “граничного” QM атома, чтобы получившиеся гибридные орбитали были коллинеарны связям этого атома. Те гибридные орбитали, которые принадлежат связям QM атома с MM атомами, исключаются из орбитального базиса QM подсистемы, а соответствующие электронные плотности выступают в качестве внешних точечных зарядов на катионном QM фрагменте. Несмотря на физическую привлекательность этого подхода, его недостатком является то, что электронная плотность исключенных орбиталей неизвестна, пока не проведен полноценный квантово-химический расчет всей системы. Для нейтральных QM систем полный заряд не удерживается равным 0, что приводит к дополнительным проблемам при расчете электростатических QM/MM взаимодействий.

Более простым решением является насыщение свободных валентностей атомами водорода (так называемые «соединительные атомы», “linkatoms”, L) и включение их в квантово-химическое описание QM фрагмента [147]. Использование соединительных атомов соответствует химически интуитивному представлению о зарядовой плотности фрагмента как части молекулы. Часто эту идею применяют тогда, когда заменяют, например, длинные боковые цепи молекулы атомами водорода, чтобы задать модельную систему, пригодную для квантово-химического расчета. В гибридных QM/MM моделях дополнительные эффекты, связанные с выброшенными боковыми цепями, включают в виде возмущения. Существуют различные реализации метода QM/MM с соединительными атомами, в частности, SurfaceIntegratedMolecularOrbital/MolecularMechanics (SIMOMM) [148–151] и ONIOM [152–158].

1.5.2 Квантово-механический учет электростатики.

Классические силовые поля, такие как MM3 и MM2, учитывают электростатику в виде связевых диполей, а многие другие поля – в виде частичных атомных зарядов. Как диполи, так и характерные заряды на атомах являются параметрами силового поля, и потому не могут быть в равной мере пригодными для любых произвольных систем. Для учета электростатики в QM/MM требуется более адекватное представление, например, с помощью замены связевых диполей на точечные заряды, полученные из электростатического потенциала молекулы (potential-derived charges, PD). Эти заряды можно в явном виде включить в гамильтониан для подсистемы Y-L:

$$\hat{H}_{el}(Y-L; X) = \hat{H}_{el}(Y-L) - \sum_i^Y \sum_j^X \frac{q^j}{r_{ij}^j} \quad (78)$$

$\hat{H}_{el}(Y-L; X)$ и $\hat{H}_{el}(Y-L)$ – электронные гамильтонианы подсистемы Y-L, соответственно, в присутствии и в отсутствии внешнего поля, генерируемого точечными зарядами q^j MM части. Следует подчеркнуть, что $\hat{H}_{el}(Y-L; X)$ не включает взаимодействий между соединительными атомами и атомами MM части.

В приближении ЛКАО включение MM зарядов изменяет элементы $h_{\mu\nu}$ остовного гамильтониана следующим образом:

$$\tilde{h}_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \sum_Y^X q_J V_{\mu\nu}^J \quad (79)$$

В результате кулоновская, или электростатическая, энергия выражается формулой:

$$E^{coul}(X, Y) = \sum_{\mu}^Y \sum_{\nu}^Y \sum_J^X P_{\mu\nu} q^J V_{\mu\nu}^J + \sum_A^Y \sum_J^X Z_A q^J V^{AJ} \quad (80)$$

Здесь $P_{\mu\nu}$ и Z_A , соответственно, элементы матрицы плотности и заряды ядер. $V_{\mu\nu}^J$ и V^{AJ} обозначают, соответственно, интегралы притяжения к ядрам и кулоновское отталкивание, описывающие взаимодействие единичного заряда на MM атоме J и электроном или остовом A в QM части. Использование модифицированного остовного гамильтониана \tilde{h} в процедуре ССП приводит к

изменению матрицы плотности $\tilde{\rho}$ и, соответственно, к другому значению энергии ССП $\tilde{E}_{QM}(Y-L)$. Этот процесс можно идентифицировать как поляризацию (индукцию) в QM области.

Выигрыш в энергии при этом составляет:

$$E^{ind}(Y) = \tilde{E}_{QM}(Y-L) - E_{QM}(Y-L) - E^{coul}(X,Y) \quad (81)$$

Таким образом, уточненная модель, включающая поляризацию QM части MM частью, содержит сумму кулоновских и индукционных членов из уравнений (80) и (81) вместо электростатической части QM/MM модели с механическим включением, тогда как ван-дер-Ваальсовские члены ($E_{MM}^{vdW}(X,Y)$) и связанные взаимодействия ($E_{MM}^{bonded}(X,Y)$) остаются прежними. Потенциальная и полная энергии системы выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} E_{pot}^B(X-Y) &= E_{MM}(X) + E^{coul}(X,Y) + E^{ind}(Y) + \\ &+ E_{QM}(Y-L) + E_{MM}^{bonded}(X,Y) + E_{MM}^{vdW}(X,Y) \\ E_{tot}^B(X-Y) &= E_{pot}^B(X-Y) + E_{LINK} \end{aligned} \quad (82)$$

1.5.3 Классический учет поляризации.

В ранее рассмотренном подходе возникает неприемлемая асимметрия описания несвязанных QM/MM взаимодействий: поляризация QM фрагмента MM частью включена, тогда как поляризация MM части QM фрагментом – нет. Очевидно, в уравнении (82) отсутствует слагаемое $E^{ind}(X)$, описывающее поляризацию MM фрагмента в присутствии электростатического поля QM части. Классическая модель, часто используемая в MD моделировании ионных систем рассматривает энергию индукции как сумму атомных вкладов

$$E^{ind}(X) = -\frac{1}{2} \sum_J \mu_\alpha^J \langle F_\alpha^J \rangle \quad (83)$$

и, таким образом, учитывает неоднородное распределение электрического поля. В контексте модели QM/MM электрическое поле можно отождествить

со средним значением оператора единичного поля. В приближении ЛКАО соответствующая компонента α в положении J выглядит следующим образом:

$$\langle F_\alpha^J \rangle = \sum_{\mu}^Y \sum_{\nu}^Y \tilde{P}_{\mu\nu} \nabla_{\alpha} V_{\mu\nu}^J - \sum_A^Y Z_A \nabla_{\alpha} V^{AJ} \quad (84)$$

Теперь нужно определить атомные дипольные моменты μ_{α}^J . Была предложена удобная модель [159], требующая всего один параметр для каждого элемента – изотропную атомную поляризуемость α^J , – и учитывающая правильное поведение поляризуемости на коротких расстояниях:

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}^I &= \alpha^I \left(\langle F_{\alpha}^I \rangle \right) + \sum_{J \neq I}^X t_{\alpha\beta}^{IJ} \mu_{\beta}^J \\ t_{\alpha\beta}^{IJ} &= v^4 T_{\alpha\beta}^{IJ} + 4(v^4 - v^3) r_{IJ}^{-3} \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (85)$$

$T_{\alpha\beta}^{IJ}$ обозначает обычный тензор диполь-дипольного взаимодействия, определяемый через матрицу вторых производных от обратных межатомных расстояний ($T_{\alpha\beta}^{IJ} = \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} r_{IJ}^{-1}$), $\delta_{\alpha\beta}$ – дельта-символ Кронекера, а v – масштабирующая функция, имитирующая поведение на малых расстояниях ($v = r_{IJ}/s_{IJ}$ при $r_{IJ} < s_{IJ}$ и $v = 1$ в остальных случаях, $s_{IJ} = 1.662(\alpha^I \alpha^J)^{1/6}$).

В работе [160] также рассматриваются различные схемы включения QM подсистемы в MM (механическую и электростатическую). Рассмотрены разнообразные схемы реализации наиболее продвинутых QM/MM моделей.

Большинство QM/MM моделей нацелены главным образом на воспроизведение правильной геометрии активного центра и его ближайшего окружения. Этого результата можно добиться даже при несбалансированной параметризации силового поля MM подсистемы за счет компенсации ошибок. Однако моделирование электронных свойств активного центра (спектров поглощения/испускания, транспортных характеристик) требует аккуратного учета взаимной поляризации активного центра и его окружения, чтобы правильно воспроизвести распределение электронной плотности активного центра. Это означает необходимость тщательного выбора QM/MM модели и используемого в ней силового поля.

1.6 Метод EFP.

В настоящее время существует две версии метода фрагментных потенциалов EFP [82,83,161,162] называемые EFP₁ и EFP₂. Энергия взаимодействия в методе EFP₁ [57] можно записать в виде:

$$E(EFP_1) = E_{coul} + E_{pol} + E_{rem} \quad (86)$$

В уравнении (86) E^{Coul} представляет собой кулоновское взаимодействие, определяемое в соответствии с мультипольным разложением, [163,164] расположенное на атомных центрах и в серединах связей. Терм поляризации E^{pol} определяется с помощью суммы тензоров локализованных молекулярных орбиталей (LMO). Тензоры сосредоточены на LMO центроидах. Третий член в уравнении (86), E^{rem} , представляет собой остаточный член, который получается путем вычитания первых двух членов от полной квантово-механической энергии взаимодействия димера воды и остатка, который представляется в функциональном виде, в зависимости выбора взаимодействия: QM-EFP или EFP-EFP. Квантово-механическая энергия взаимодействие получается с использованием метода Хартри-Фока (EFP₁/HF) или теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP, (EFP₁/DFT) [121]. В методе EFP₁/HF, E^{rem} содержит обменное отталкивание термы переноса заряда. В версии EFP₁/DFT, E^{rem} также включает ближнюю корреляцию, используя корреляционный функционал. Энергию взаимодействия в методе EFP₂ можно записать в виде

$$E(EFP_2) = E^{coul} + E^{pol} + E^{exper} + E^{disp} + E^{ct} \quad (87)$$

Первые два члена в уравнении (87) такие же, как в уравнении (86). Остальные члены в уравнении (87) отвечают за обменное отталкивание, дисперсию и перенос заряда, соответственно). Они получаются из первых принципов, так что в методе EFP₂ используются неэмпирические параметры, и, следовательно, он не ограничивается только водой. Три слагаемых в уравнении (87) (E^{Coul} , E^{pol} и E^{disp}) должны затухать, будь это большие или короткие межмолекулярные расстояния.

В то время как метод EFP₂ на порядки быстрее, чем коррелированные квантово-механические методы, он все ещё уступает по скорости расчетов большинству молекулярно-механических методов. Основной причиной этого является наличие термина переноса заряда [165], который определяется как взаимодействие между занятыми орбиталями в одном фрагменте с незанятыми орбиталями в другом. Для этого требуется посчитать большое количество приближенных двух электронных интегралов (2EIs) во всем орбитальном пространстве. Совсем недавно был разработан модифицированный подход для переноса заряда, который значительно снижает вычислительное время. До недавнего времени, только первые два компонента в уравнении (87), не были реализованы в взаимодействии между QM и EFP частями, следовательно, было ограничено изучение нескольких растворителей. Обменное отталкивание [166] и дисперсия [167] для данного взаимодействия были получены и реализованы в квантово-механических программах, и в данный момент создаются соответствующие аналитические градиенты. Эти новые разработки полностью реализованы в программе GAMESS [168,169] и частично реализованы в Q-Chem [170].

1.6.1 EFP как метод силового поля

Метод EFP появился как водный потенциал для описания эффектов воздействия гидратации на молекулы [171]. Данный водный потенциал (затем названный EFP₁), как показано в уравнении (86), содержит наиболее важные составляющие межмолекулярного взаимодействия для изучения структуры воды и её поведения. Кулоновские и поляризационные составляющие представляют собой мультипольное распределение октуполей и распределение LMO поляризаций, соответственно. Отталкивание представляется в экспоненциальной форме и вычисляется либо при помощи метода HF (EFP₁/HF) или при помощи функционала V3LYP в методе DFT (EFP₁/DFT). Дисперсия (которая является довольно малой, но, как правило,

учитываемой в воде) определяется путем подстановки EFP₁ в метод MP2. Эмпирически дисперсия в методе EFP₁/MP2 имеет вид $C_6/R^6 + C_8/R^8$. Изначально, метод EFP₁ был связан с различными другими методами, в том числе квантово-механическими методами, такими как: HF, DFT, MP2, CIS, MCSCF, MRPT₂, TD-DFT и EOM-CCSD. Метод QM/EFP₁ был использован в различных исследованиях для водных систем: определение их структур и химического равновесия, определение механизмов реакций и электронных возбуждений, а так же их динамики [172].

Популярность метода EFP₁ (EFP₁/HF и EFP₁/DFT) связана с точностью потенциала воды; простотой формы функционала, что очень важно для взаимодействия квантово-механическими методами, а также с простотой пользовательского интерфейса метода EFP₁ в программе GAMESS. Успешная реализация и применение метода EFP₁ привели к исследованиям, цель которых: обобщить данный поляризуемый водный потенциал для любого растворителя без использования эмпирической параметризации. Это обобщение подхода EFP требует переформулировки всех вычисляемых компонентов, используя существующие вычислительные компоненты для энергий взаимодействия, в том числе и отталкивания в случае дисперсии. Таким образом, недавние усилия по развитию обобщенного метода EFP (также называемый EFP₂) были сосредоточены на формулировке обменного отталкивания, переноса заряда (который неявно входит в отталкивание в методе EFP₁), дисперсии, а также взаимодействия этих компонентов с квантово-механическими энергиями взаимодействия QM/EFP.

Все члены взаимодействия в методе EFP₂ приведены в уравнении (38) [165,173]. Эти члены могут быть сгруппированы как во взаимодействие на больших расстояниях, которые зависят от расстояния как $(1/R)^n$, так и в ближние взаимодействия, которые уменьшаются по экспоненте. Кулоновское, поляризационное и дисперсионные взаимодействия на больших расстояниях, которые могут быть получены с помощью первого (кулоновские силы) и

второго (поляризация и дисперсия) членов в теории возмущения Рэлея-Шредингера. Обменное отталкивание и перенос заряда на коротких расстояниях могут быть представлены как функции межмолекулярного перекрытия.

Кулоновская часть электростатического взаимодействия, E^{Coul} , получается из использования многополюсного распределительного анализ Стоуна. E^{pol} возникает из взаимодействия ориентированных диполей на одном фрагменте с полем из мульти- или индуцированных диполей на других фрагментах. Индуцированные диполи получаются из анизотропной ЛМО поляризации. Количество точек поляризуемости равно числу связей между отдельными парами в системе. Индуцированные диполи повторяются, так что учитываются некоторые эффекты многих тел [174].

Энергия дисперсионного взаимодействия может быть представлена как разложение Лондона для обратного R , $E = \sum_n C_n/R^n$, при $n \geq 6$. Старший член, при $n=6$, соответствует мгновенному дипольно-индуцированному дипольному взаимодействию. Коэффициент разложения C_6 получается из частотно зависимой поляризации (мнимой), интегрированной по всему распределению частот [175,176]. Динамические тензоры поляризуемости получают с помощью метода HF, зависящего от времени. Кроме того, вклад членов при $n = 8$ равен трети от вклада при $n = 6$.

На коротких межфрагментных расстояниях, классическое многополярное разложение расходится, что приводит к неправильной асимптотики ($R \rightarrow 0$) кулоновских сил, поляризации и дисперсии. Для поляризационного взаимодействия, разложение многополярного расширения может привести к так называемому распаду поляризации: невозможным математически получить конечные значения самосогласованных индуцированных диполей. Чтобы избежать проблем при ближнем порядке, можно изменить в EFP кулоновские, поляризационные и дисперсионные члены при помощи затухающих функций [177]. Различные виды затухающих

функций были разработаны в течение длительного времени; в настоящее время рекомендуется использовать параметры на основе перекрытия для кулоновского и дисперсионных слагаемых, а также затухающих функций Гауссианского вида для поляризации.

Слагаемое, отвечающее обменному отталкиванию E^{exch} , является уникальным для метода EFP. Взаимодействие между фрагментами происходит в виде разложения по межмолекулярному перекрытию, ограниченном квадратичным членом [178,179]. Необходимое перекрытие и интегралы кинетической энергии для каждой пары фрагментов, которые основываются на базисном наборе и локализованных волновых функций, рассчитываются почти мгновенно.

С точки зрения квантовой механики, уменьшение энергии переноса заряда происходит за счет взаимодействий занятых орбиталей на одного фрагмента с вакантными орбиталями на другом. Слагаемое, отвечающее переносу заряда, особенно важно для полярных или ионных частиц. Данный член определяется на основе теории возмущений второго порядка для межмолекулярных взаимодействий. Оригинальная реализация переноса заряда использует канонические Хартри-Фоковские орбитали на отдельных фрагментах и многополярное разложение электростатического потенциала фрагмента. Слагаемое, отвечающее переносу заряда, требует больших вычислительных усилий и мощностей. В результате этого им часто пренебрегают. Однако, оно довольно важно для определения структуры, динамики и форм спектров [180–189]

Наличие аналитических градиентов для всех EFP слагаемых существенно облегчает прямые геометрические оптимизации малых кластеров, так же, как и методы Монте-Карло или молекулярной динамики для моделирования больших кластеров или макроскопических систем. Таким образом, метод EFP можно рассматривать как метод, полученный из первых

принципов, основанный на альтернативных классических силовых полях, для моделирования свойств молекулярных кластеров и макроскопических систем.

1.6.2 QM/EFP интерфейс.

Комбинационные QM/MM методы состоят из двух частей: квантово-механическое приближение, используемое для локаций, в которых в основном происходят химические процессы, и молекулярно-механические потенциалы, которые ввел Warshel [167,190,191] и другие [192–200], используемые для остальной части. QM/MM методы широко используются для больших систем (например, растворенного вещества в растворителе, металлоорганические комплексы с большими лигандами), которые трудно поддаются чистым квантово-механическим методами QM. EFP обеспечивает сложный интерфейс QM/EFP, похожий на QM/MM.

Кулоновские и поляризационные члены в QM/EFP рассматриваются как одноэлектронные вклады, V^{Coul} и V^{POL} , в квантово-механический Гамильтониан H^{QM} :

$$E^{QM-EFP} = \langle \psi | H^{QM} + V^{coul} + V^{pol} | \psi \rangle \quad (88)$$

Поляризация в методе QM/EFP самостоятельно определяется, при помощи последовательных двухуровневых итераций. Нижний уровень учитывает сходимость индуцированных диполей в присутствии замороженных неэмпирических волновых функций. Верхний уровень является обычным Хартри-Фоковским итерационным циклом, в котором волновая функция обновляется на основе сошедшихся значений индуцированных диполей от нижнего уровня. Сходимость процедуры двухуровневого метода дает самосогласованные индуцированные диполи и неэмпирические волновые функции.

Для потенциала воды в методе EFP₁, только член с обменным отталкиванием получается по такому же методу, что описан выше. Следовательно, энергия и градиенты для метода QM/EFP₁ полностью

разработаны и доступны в программе GAMESS. Разработка и реализация метода QM/EFP₂ являются более сложными из-за наличия сложного обменного отталкивания, дисперсии, и переноса заряда, при этом каждый из них является неэмпирически определенным. Более общий QM/EFP₂ метод имеет важное значение, так как он расширяет исследование эффектов растворителя на широкий диапазон химических и биологических проблем для всех растворителей.

QM/EFP₂ был частично реализован в программах GAMESS и Q-Chem. Данная методика позволяет использовать квантово-механические методы: CCSD(T), EOM-CCSD, TD-DFT, CIS, CIS(D), MCSCF, и мультивырожденную теорию возмущений для основного и возбужденных электронных состояний совместно с методом EFP [92,98,115]. Например, для возбужденных состояний было показано, что включение кулоновских сил и поляризации в квантово-механический гамильтониан обеспечивает большинство эффектов сольватации, таких как сольватохромные сдвиги в полярных или поляризуемых растворителях. Поляризуемая среда взаимодействует с каждым электронным состоянием по-разному, так что эффективные гамильтонианы различных состояний отличаются, в зависимости от конкретных условий V^{POL} . В настоящее время, можно либо полностью определить поляризацию среды для каждого электронного состояния, либо разделить растворитель и растворенное вещество и решить задачу на собственные значения для электронных возбужденных состояний с постоянной (замороженной) реакцией среды EFP, соответствующей его электронному состоянию. Последний подход, который, как было показано, сохраняет ортогональность электронных состояний, описывает подавляющее большинство влияний растворителя в возбужденных состояний. При необходимости, могут быть включены взаимодействия волновой функции возбужденного состояния с поляризующим окружением.

1.6.3 Использование метода EFP.

Полностью метод EFP реализован лишь в программе GAMESS. Она позволяет рассчитать полностью энергии и градиенты для метода EFP₁ для водного потенциала, для метода QM/EFP₁, а также энергию и градиент для метода EFP₂ для расчетов фрагментов. EFP₁ сопряжен с большинством методов, доступных в программе GAMESS.

Недавно метод EFP также был реализован в программе Q-Chem. Данная программа способна вычислить энергию и градиенты для всех EFP потенциалов для фрагмент-фрагментных вычислений. Электростатические, поляризационные и дисперсионные члены энергии в методе QM/EFP также реализованный в данной программе, что позволяет производить EFP вычисления в сочетании со многими методами для возбужденных состояний, доступных в Q-Chem.

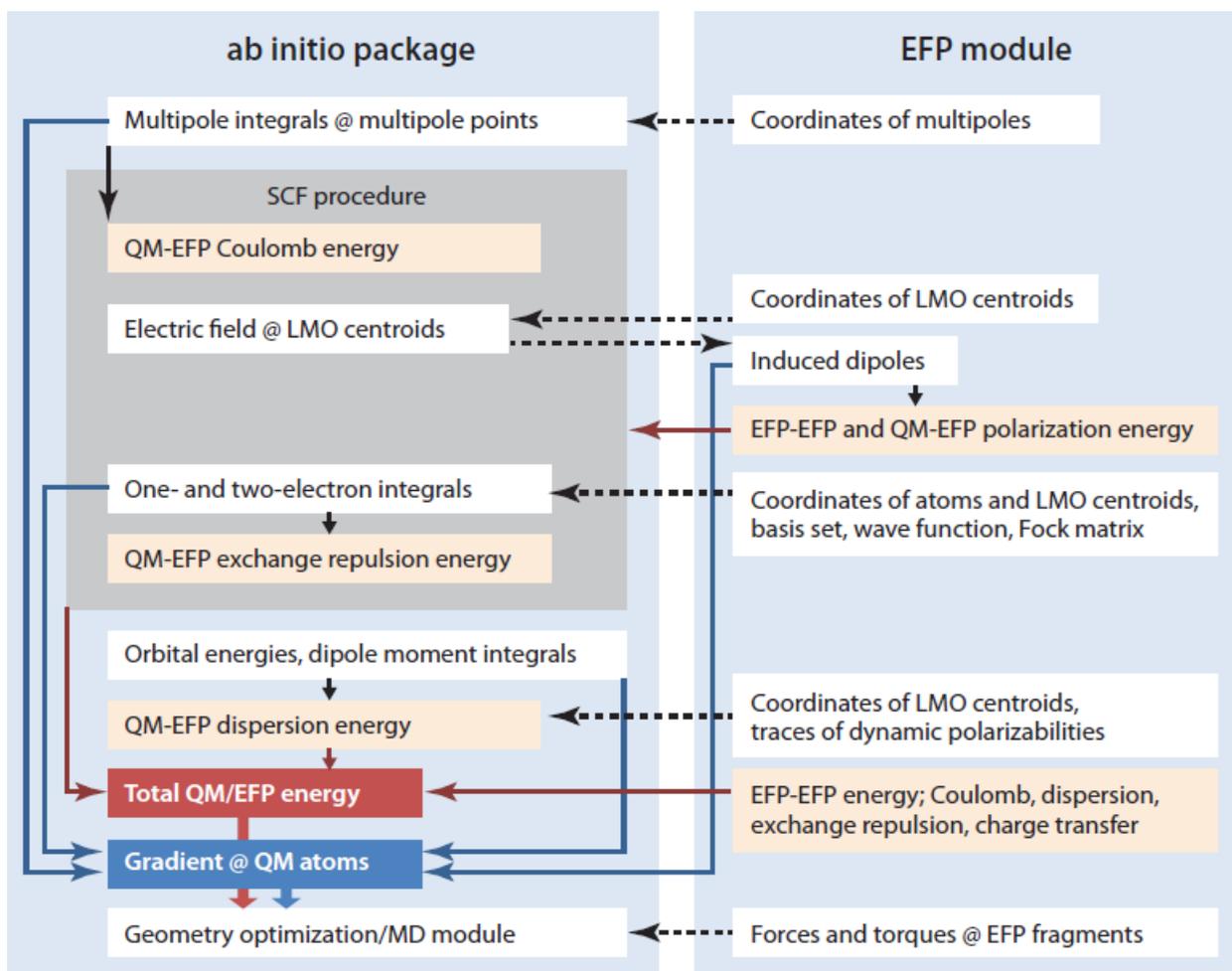


Рис.4. Интерфейс между неэмпирической моделью и EFP.

Поскольку метод EFP может быть рассмотрен в качестве точной замены классического силового поля в QM/MM моделировании, он может быть реализован как модуль с простым интерфейсом для различных вычислительных пакетов (рис. 4). Взаимодействие с различными EFP пакетам обеспечивает множество возможностей для расширения методологий, изначально разработанных для химии в газовом состоянии в конденсированной фазе и протяженных систем, без существенного увеличения вычислительной мощностей. Такой EFP модуль был разработан с использованием компонентов [201].

Эффективный потенциал для фрагмента содержит следующую информацию. Слагаемое, включающее в себя электростатические координаты атомов и середины связей, а также распределение мультиполей (заряды, диполи, квадруполь, октополи) в этих точках; в случае ближнего порядка, каждая точка должна содержать один параметр. Также входит слагаемое, отвечающее за поляризацию, содержащее координаты LMO центров и распределенных тензоров поляризуемости (с девятью компонентами каждый) в этих точках; в случае ближнего Гаусса добавляется ещё один общий параметр. Также слагаемое, отвечающее за дисперсию, состоящий из координат LMO центров и динамических тензоров поляризуемости, рассчитанных на 12 заранее определенных мнимых частотах на LMO центрах. Также слагаемое, включающее обменного отталкивания, содержащее координаты атомов и LMO центров, базисный набор, локализованную волновую функцию и матричные элементы Фока в локализованном базисе. И последнее слагаемое, отвечающее переносу заряда, состоящее из координат атомов, базисного набора, канонических или локализованных волновых функций и орбитальных энергий.

Для того, чтобы упростить использование метода EFP, обе программы: Gamess и Q-Chem обеспечивают стандартный набор эффективных потенциалов для обычных растворителей, органических молекул, и оснований

в ДНК. Эти стандартизированные эффективные потенциалы были использованы для оценки точности метода EFP, используя S22 [202] и S66 [203] наборы данных для межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Средние абсолютные отклонения (MADs) энергий взаимодействия EFP, по сравнению с методов CCSD(T), равны 0,91 ккал/моль и 0,61 ккал/моль для наборов S22 и S66, соответственно. Относительные ошибки энергий взаимодействия EFP равны 11-12%. Таким образом, точность метода EFP для описания межмолекулярных взаимодействий сравнима с MP2, а вычислительные затраты EFP на несколько порядков меньше. Метод EFP обычно превосходит многие силовые классические поля.

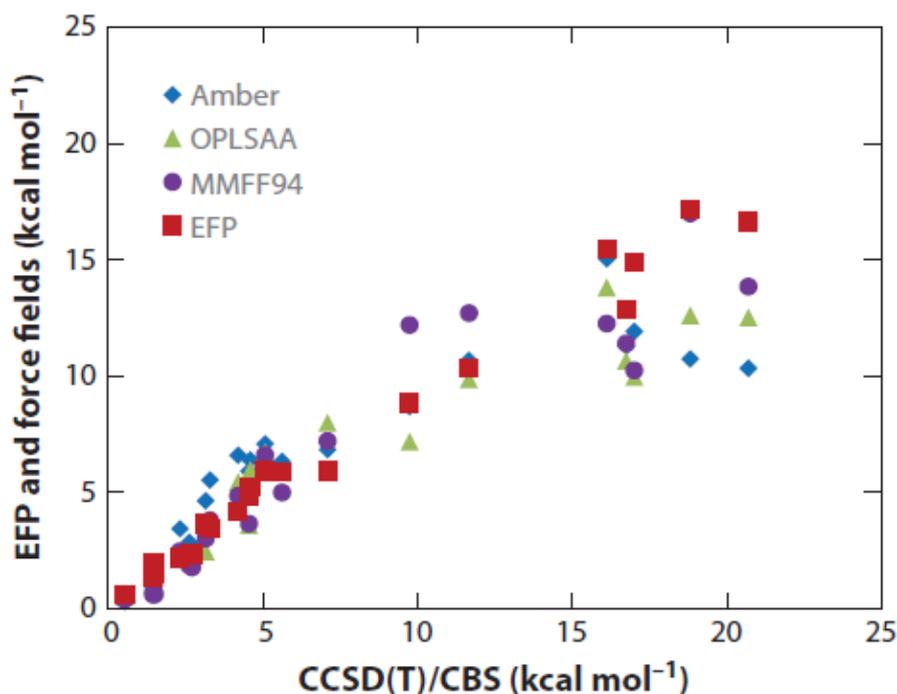


Рис 5. Сравнение метода EFP с молекулярно-механическими силовыми полями.

Формальная вычислительная ошибка метода EFP для фрагмент – фрагментного взаимодействия равна $O(N^2)$, где N - число фрагментов. Если кулоновские и дисперсионные взаимодействия будут равны 1 единице, то поляризация обойдется в две единицы, а обменное отталкивание – пять. Перенос заряда в оригинальной реализации с каноническими орбиталей обойдется в 50 единиц, но этот компонент становится все более доступным в

новой локализованной-орбитального реализации (20-30 единиц). Для систем с большим N , уменьшение ближнего обменного отталкивания и перенос заряда уменьшается до $O(N)$, используя экранирование интегралов перекрытия, в зависимости от расстояния. В итоге, общие затраты для EFP расчетов определяются электростатическими и поляризационными условиями на дальних расстояниях.

Вычислительные затраты QM/EFP обычно определяется затратами на соответствующие квантово-механические расчета в газовой фазе. Тем не менее, в системах с очень большим числом эффективных фрагментов, вычислительные затраты являются главными.

2. Методика исследований.

2.1 Разработка эффективного алгоритма представления исследуемых систем в виде совокупности фрагментов (pyEFP).

Были рассмотрены задачи эффективного «разрезания» исследуемой системы на отдельные фрагменты, представление данной системы в виде полученных фрагментов, а также создание библиотеки данных фрагментов. Для этого был создан комплекс скриптов на языке PYTHON (**pyEFP**), который автоматически прodelывают описанные процедуры. [D2]

Работа pyEFP начинается с ввода координат в формате PDB (Protein Data Bank). Окончательный результат работы - входной файл для EFP моделирования (версия EFP₂) с внешними программными пакетами. В настоящее время поддерживаются только форматы программ GAMESS US и PSI-4. Типичный алгоритм для данных программ включает в себя следующие этапы:

1. Предварительная обработка входных координат. Координаты могут быть использованы без каких-либо изменений или преобразованы в форму квазисферического кластера, где «ядро» (например, часть QM) расположено в центре и окружено оболочкой заданной толщины. Часть

системы вне этого кластера удаляется. Во время этого процесса либо молекулы в оболочке могут оставаться целыми, либо связи, соединяющие фрагменты, могут быть разорваны и «замещены» атомами водорода.

2. Поиск известных фрагментов в системе, включая автоматическую проверку базы данных и анализ связей между фрагментами.
3. Создание уточненных координат. Координаты всех атомов заменяются координатами из базы данных фрагментов, которые подвергаются соответствующим переносами и поворотами. Это обеспечивает одинаковую внутреннюю геометрию для фрагментов одного типа.
4. Построение модели EFP для всей системы. Параметры системы генерируются путем объединения параметров отдельных фрагментов с необходимыми корректировками вблизи разорванных ковалентных связей.
5. Создание и модификация базы данных. Для моделирования ранее не охваченных систем ruEFP предоставляет инструменты для создания входных файлов для расчетов параметров, анализа их выходных данных и добавления новых фрагментов в базу данных.

2.1.1 Автоматический поиск фрагментов.

В самом начале система должна быть представлена в виде набора непересекающихся фрагментов из базы данных. Это означает, что каждый тяжелый атом в системе должен быть частью одного и только одного фрагмента. Эта задача решается с использованием поисковой системы подструктуры, предоставляемой пакетом ruBel. Во-первых, алгоритм просматривает базу данных и выбирает все фрагменты, которые встречались хотя бы раз в структуре системы. Затем для всех пар фрагментов вычисляется перекрытие, определяемое как логическое значение, указывающее, имеют ли эти фрагменты одинаковые тяжелые атомы. Множество

неперекрывающихся фрагментов (если таковые существуют) определяется по этим данным с использованием поиска по всем возможным комбинациям. Если доступно несколько вариантов, алгоритм останавливается после нахождения первого.

Поиск подструктуры основан на представлении молекулы и фрагментов в базе данных при помощи SMILES (Упрощенная система ввода-вывода молекулярных входов). Хотя строки SMILES включают только тяжелые атомы, состояние протонирования и полный заряд фрагмента могут быть определены с явным определением порядков связи и зарядов тяжелых атомов.

Для получения параметров, описывающих ковалентную связь между фрагментами, а также атомами, связанными с ней, необходимо включить эту область в определение фрагмента на этапе предварительного квантово-химического расчета. Вот почему после разделения системы на фрагменты, для каждого фрагмента необходимо найти «шаблон связи», то есть вопрос, на который необходимо ответить: с какими атомами этого фрагмента связаны другие фрагменты и с какими химическими элементами они связаны? Это «шаблон связи», который служит отдельной записью в базе данных. В настоящее время поддерживаются связи с атомами углерода и азота. При предварительном квантово-химическом расчете, связь «замещается» метильной группой для первой и аминогруппой для второй.

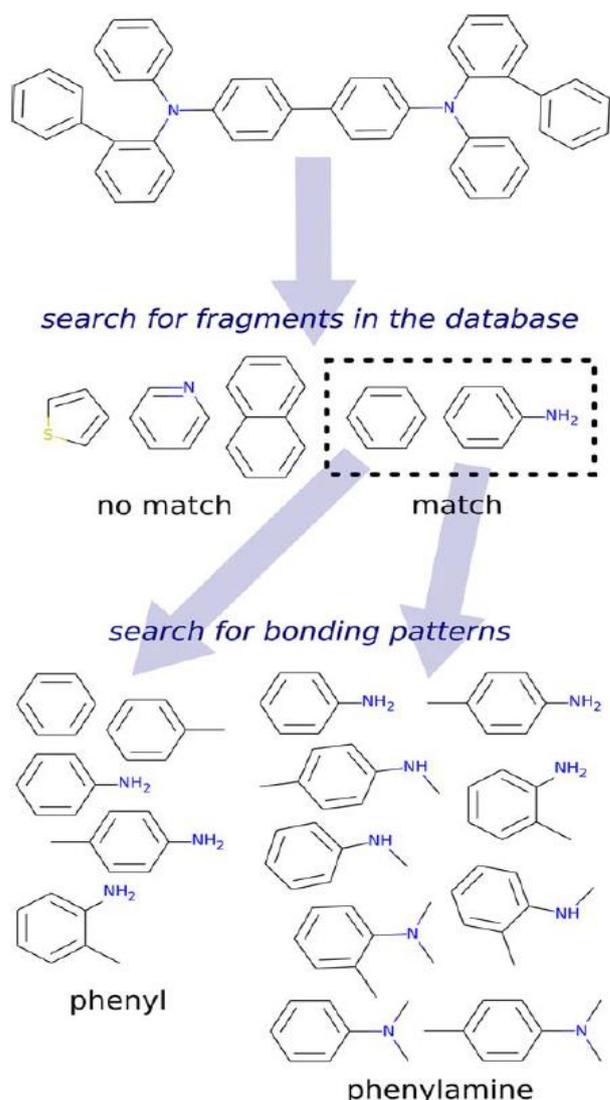


Рис. 6. Блок-схема алгоритма автоматического поиска.

2.1.2 Расчет уточненных координат.

Каждый раз, когда конкретный фрагмент встречается в системе, координаты всех его атомов заменяются координатами, взятыми из базы данных. Необработанные данные из базы данных модифицируются путем перемещения и вращения, тем самым минимизируя среднеквадратичное смещение между старыми и новыми координатами. Атомы водорода и атомы концевых групп, определяющих характер связи, не включены в подбор. Данная процедура реализует алгоритм, предложенный Кабсчем.

2.1.3 Восстановление параметров разорванных связей.

Все взаимодействия в EFP приближении определяются через положения взаимодействий с фиксированными позициями во внутренней системе отсчета фрагмента. Чтобы описать взаимодействия с участием ковалентной связи, соединяющей два фрагмента, необходимо определить новые положения и установить значения соответствующих параметров. Предполагая, что фрагменты связаны с одинарной связью (неразумно разрывать связь более высокого порядка), необходимо учитывать два положения взаимодействия: один с мультипольными моментами в средней точке связи, а другой с тензором поляризации в центроиде локализованной орбитали, также расположенным где-то недалеко от середины связи. Последняя проблема решается самым простым способом: центроид удаляется и не включается в окончательную модель EFP. В противном случае неизбежна поляризационная катастрофа, поскольку расстояние между центроидом и обоими фрагментами составляет примерно половину длины связи.

Правила параметризации для электростатики заслуживают особого внимания. Середина связи включается в определение обоих фрагментов, если принимается во внимание правильная схема соединения. Конечная модель EFP использует параметры из фрагмента с положением средней точки ближе к ее реальному значению. Основным критерием является расстояние между тяжелым атомом терминальной группы и его положением во входных координатах.

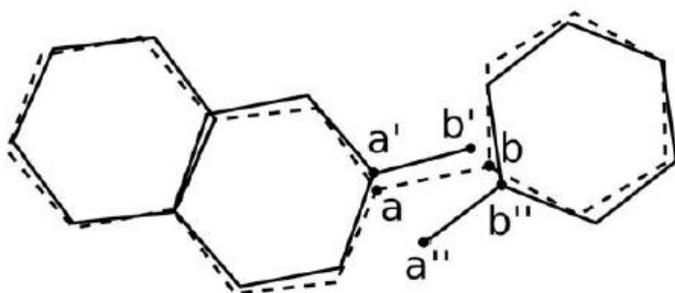


Рис. 7. Процедура восстановления межфрагментарной связи.

Следует отметить, что все другие мультипольные моменты терминальных групп удаляются, включая частичные заряды, что приводит к ненулевому общему заряду системы. Чтобы компенсировать этот эффект, полученная разность зарядов добавляется к заряду средней точки межфрагментарной связи.

2.1.4 Обзор кода.

Код ruEFP написан на python 2.7 и основан на модулях numru, openbabel и ruvel. Он был разработан и протестирован для numru 1.8.2 и openbabel python API 2.3.2, но также должен работать с другими, не очень устаревшими версиями. Код разделен на несколько утилит и дополнительных скриптов. Краткое описание входных и выходных параметров для каждой утилиты можно получить с помощью строки `–help` в качестве аргумента командной строки. В дистрибутиве есть пять файлов:

1. ruEFP.py - базовая библиотека классов и методов, работающих с моделями EFP, их вводом и выводом, обработка выходных данных для программы GAMESS US.
2. fragrepr.py - библиотека классов и методов, описывающих структуру базы данных фрагментов и представление сложной молекулы в виде объединения эффективных фрагментов, включая процедуру автоматического деления.
3. gencluster.py - инструмент для создания кластерных моделей из входных координат общего вида. Он требует других частей кода, только если молекулы не сохраняются в ходе этого процесса.
4. CreateNewFragment.py - инструмент для добавления нового фрагмента в базу данных. Входные данные представляют собой описание фрагмента в виде SMILES строк. Выходные данные представляют собой набор входных файлов для программы GAMESS US. После завершения

квантово-химических расчетов выходные данные анализируются и объединяются с базой данных.

5. `convert2EFP.py` - инструмент для генерации EFP-представления системы. Он преобразует координаты во входной файл, подходящий для дальнейшего моделирования.

Моделирование с `pyEFP` начинается с анализа химического состава интересующей системы. Пользователь должен определить список эффективных фрагментов. Если они отсутствуют в базе данных, он должен параметризовать их с помощью программы GAMESS US. Для каждой конфигурации входных координат пользователь должен указать QM часть и создать подходящую модель кластера для классического окружения. Затем, генерируются файлы, содержащие описание частей системы QM и EFP. Эти файлы могут быть использованы в дальнейших расчетах энергии или волновой функции.

База данных эффективных фрагментов выполнена в виде дерева каталогов, содержащего выходные файлы программы GAMESS US с параметрами EFP для каждого фрагмента. В корневом каталоге находится файл конфигурации, называемый *fragments*, с описанием структуры базы данных. Содержимое этого файла разделено на отдельные блоки текста, встроенные между тегами *\$frag* и *\$endfrag*. Каждый блок соответствует конкретному фрагменту. Первая строка в блоке определяет уникальное имя фрагмента, которое также является именем подкаталога, содержащего все необходимые данные. Вторая строка описывает химическую структуру фрагмента как строку SMILES. Следующие строки описывают различные модели склеивания. Каждая из этих строк начинается с целого числа, за которым следует массив имен типов связи, имеющих одинаковое количество связей. Эти имена соответствуют именам файлов с расширением *.efp*, расположенных в подкаталоге фрагмента.

2.2 Создание алгоритма для изменения параметров библиотечных EFP фрагментов в соответствии с геометриями исследуемых структур (Flexible EFP).

После создания и тестирования скриптов ruEFP, была рассмотрена задача использования библиотечных структур и EFP параметров для описания «реальной» геометрии системы, в частности для нежестких (**Flexible**) фрагментов. [D1]

В качестве исследуемых структур, из базы данных NBS6 были взяты 3 структуры: димеры муравьиной кислоты (FaOO), димеры форманида (FaON) и димеры формамидины (FaNN). Для каждого димера использовался набор полностью оптимизированных структур (CCSD(T)/aug-cc-pVDZ) с различным расстоянием между водородами. Расстояния между водородами были 3.4-10.0 Å с шагом 0.1 Å для коротких расстояний и 0.2-0.6 Å для длинных. Для сравнения использовались результаты, полученные методами CCSD(T)/CBS и SAPT2+3(CCD)/aug-cc-pVTZ.

EFP параметры были рассчитаны для одиночных электронных структур, используя квантово-механический вычислительный пакет GAMESS. Параметры включали: электростатические мультиполи (заряды, диполи, квадруполь, октуполь), вычисленные на атомах, а также на серединах связей, тензоры статистической и динамической поляризации, вычисленные на центроидах локализованных молекулярных орбиталей (LMO), локализованные волновые функции, матрицу Фока, координаты атомов и середин связей, а также координаты LMO.

Для расчетов использовался базис 6-31+G*. Так как EFP параметры имеют разную асимптотику на коротких и длинных расстояниях, в некоторых схемах использовался смешанный базис: 6-31G* для электростатики и 6-311++G(3df,2p) для остальных составляющих.

В работе использовались 4 различные схемы:

1. “optimized parameters”. Для каждой структуры в наборах для 3 различных систем были проведены расчёты EFP параметров. Данная схема является наиболее точной (согласно точности использованного EFP метода), но требует больших вычислительных затрат, а также редко может использоваться на практике.
2. “gas phase parameters”. Структуры мономеров, взятые из димеров с расстоянием 10 Å, используются в качестве газофазных структур. EFP параметры рассчитываются для данных структур. EFP фрагменты остаются неизменными. Эта стандартная схема, которую используют в настоящее время.
3. “mixed basis gas phase parameters”. Данная схема схожа со схемой 2, только использует смешанный базисный набор: 6-31G* для электростатики и 6-311++G(3df,2p) для остальных составляющих.
4. “shifted parameters”. Данная схема является гибридом схемы 1 и 2. Параметры для газофазных фрагментов рассчитывались, согласно схеме 2, Однако, данные параметры сдвинуты к координатам точкам, соответствующие полной оптимизации, как в схеме 1. На практике это означает, что EFP параметры, взятые из газовой фазы, имеют координаты, соответствующие полной оптимизации. Данная схема впервые использована в данной работе.

Также в схемах, использующих не газофазные координаты (схемы 1 и 4), необходимо учитывать вклад энергии деформации в полную энергию взаимодействия:

$$E_{rlx}^{int} = E^{EFP} + (E_{rlx}^A - E_{gas}^A) + (E_{rlx}^B - E_{gas}^B) \quad (89)$$

где $E_{rlx}^{A/B} - E_{gas}^{A/B}$ - энергия деформации, которую нужно приложить, чтобы мономер A/B изменил свою равновесную геометрию на геометрию, соответствующую данному комплексу, E^{EFP} - EFP энергия взаимодействия для димера в оптимизированной геометрии, E_{rlx}^{int} - энергия взаимодействия димера с учетом бесконечного растяжения мономеров.

2.3 Изучение влияния способов описания окружения при моделировании структур в конденсированной среде на примере молекулы цитозина в водной среде.

Следующей рассмотренной задачей, являлось определение способа описания окружения при помощи различных доступных методов, а также сравнение их точности. В качестве первоначальной “тестовой” структуры была выбрана молекула цитозина, так как является одним из 5 азотистых оснований в ДНК и РНК, и существует большое количество экспериментальных данных для данной молекулы (в частности энергии возбуждения и энергии переходов). Первоначальная оптимизированная геометрия была взята из статьи [204].

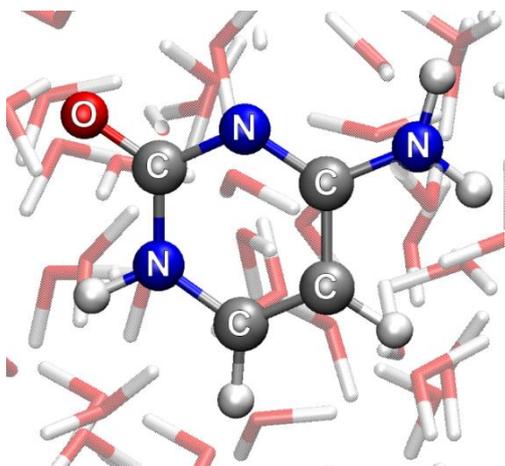


Рис. 8. Молекула цитозина.

Для первоначальной структуры произведены квантово-химические расчеты энергий возбуждения для первых 8 электронных состояний. В качестве методов расчета использовались методы: EOM-CCSD, CIS(D), TD-DFT с гибридными функционалами PBE0 и wB97xD. В качестве базисов были выбраны базисы: корреляционно-согласованный cc-pVDZ и дополненный корреляционно-согласованный aug-cc-pVDZ.

Так как при проведении квантово-химических расчетов изменяется порядок электронных состояний, была произведена процедура упорядочивания полученных значений для различных электронных состояний согласно порядку, указанному в статье [205]. При процедуре упорядочивания,

сравнивались номера молекулярных орбиталей, участвующих в переходе, вид молекулярных орбиталей, а также силы осциллятора для данных переходов. В результате были отобраны 2 первых π - π^* переходов, 3 первых n - π^* переходов, а также 1 π -“Rydberg-type”. Стоит отметить, что при использовании базиса aug-cc-pVDZ в методах EOM-CCSD и CIS(D) удалось воспроизвести лишь половину энергетических переходов, указанных в “эталонной” статье.

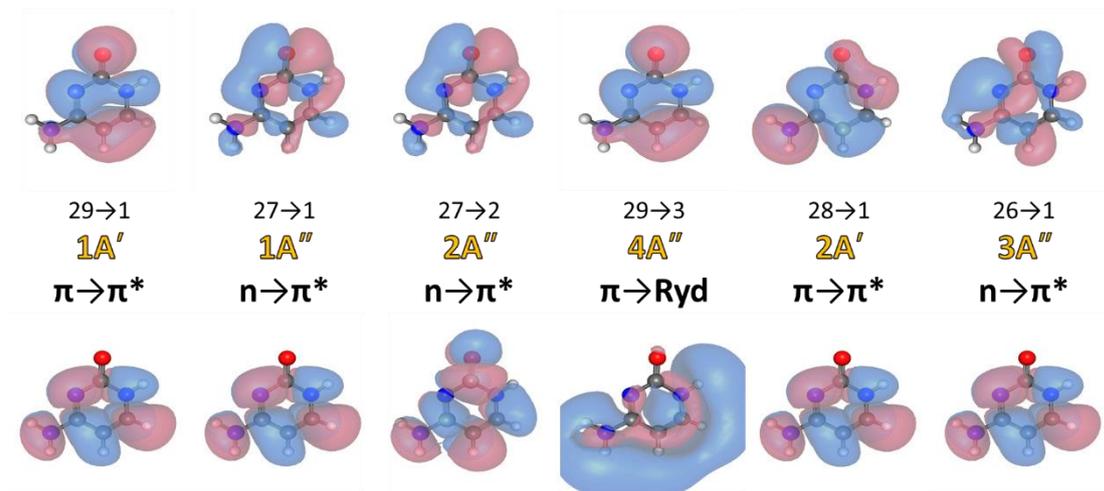


Рис. 9. Молекулярные орбитали.

Таблица. 1. Точность полученных результатов.

cc-pVDZ, eV		aug-cc-pVDZ, eV	
EOM-CCSD	0.721	EOM-CCSD	0.338
CIS(D)	1.970	CIS(D)	1.354
TD-DFT/ PBE0	0.443	TD-DFT/ PBE0	0.226
TDDFT/ wB97xD	0.747	TDDFT/ wB97xD	0.387

Был проведен анализ точности полученных упорядоченных значений энергетических переходов. Наиболее точным оказался метод TD-DFT в базисе aug-cc-pVDZ (среднее абсолютное отклонение для функционала PBE0: 0.226, функционала wB97xD: 0.387). Также метод TD-DFT показывал относительную точность и для базиса cc-pVDZ (PBE0: 0.443, wB97xD: 0.747). Чуть менее точным оказался метод EOM-CCSD (aug-cc-pVDZ: 0.338, cc-pVDZ: 0.721). Хуже по точности оказался метод CIS(D) (aug-cc-pVDZ: 1.354, cc-

pVDZ: 1.970). Исходя из полученных результатов, метод TD-DFT был выбран в качестве дальнейшего метода для проведения QM/EFP, QM/MM, QM/FMO расчетов.

Таблица. 2. Затраченное время расчета

сс-pVDZ, мин		aug-сс-pVDZ, мин	
EOM-CCSD	216	EOM-CCSD	753
CIS(D)	14	CIS(D)	100
TD-DFT/ PBE0	1	TD-DFT/ PBE0	6
TDDFT/ wB97xD	2	TDDFT/ wB97xD	13

Был проведен анализ затраченного компьютерного времени для рассмотренных методов, так как при построении базы данных с большим количеством фрагментов, данный параметр будет одним из ключевых. Наиболее быстрым вновь оказался метод TD-DFT (1-10 минут в зависимости от базиса и функционала для одного фрагмента). Более затратным оказался метод CIS(D) (14 минут для базиса сс-pVDZ и 100 минут для aug-сс-pVDZ). Наиболее затратным оказался метод EOM-CCSD (216 минут для базиса сс-pVDZ и 753 минуты для aug-сс-pVDZ). Данный анализ также показал, что метод TD-DFT является лучшим методом для дальнейшей работы.

Было проведено молекулярно-динамическое моделирование для получения различных структур цитозина в растворе (в воде). Моделирование было проведено в программном пакете GROMACS.

Была создана кубическая периодичная ячейка размером 60*60*60 Å с молекулой цитозина в центре и заполненной водой до плотности $\approx 982 \text{ кг/м}^3$. Данный размер был выбран для того, чтобы полностью учитывать все взаимодействия с водой, так как первоначальное моделирование при размерах кубической ячейки 30*30*30 Å, показало, что молекула цитозина в ходе NPT

релаксации “сдвигается” к одной из грани ячейки, вследствие чего, при наложении периодических условий, обрезается часть взаимодействий.

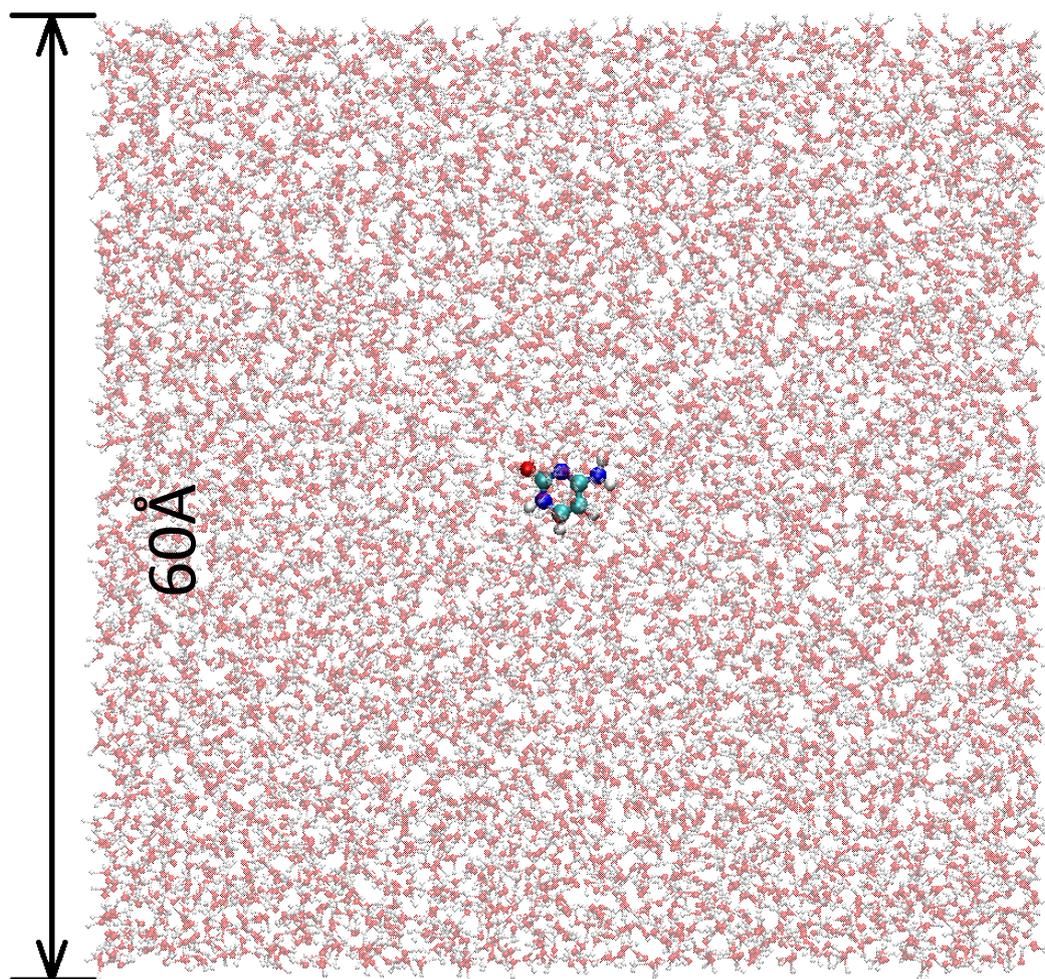


Рис. 10. Молекула цитозина в кубической ячейке 60 А.

Первым шагом молекулярно-динамическое моделирования была выполнена процедура минимизации энергии. В качестве алгоритма минимизации использовался алгоритм наименьшего спуска. В качестве силового поля, использовалось силовое поле OPLS-aa (all atom). В результате была получена ячейка с геометрией, отвечающей наименьшей потенциальной энергии.

Вторым шагом была выполнена NVT процедура для “уравновешивания” молекул воды вокруг цитозина в полученной ячейки. Процедура NVT включала в себя 100 пс моделирование, состоящей из 50000 шагов с длиной 2 фс, при постоянном поддержании температуры $\approx 300\text{K}$. В данном

моделировании использовался Berendsen термостат. В ходе моделирования были наложены условия для удержания молекулы цитозина в центре ячейки.

Третьим шагом была выполнена NPT процедура для полного “уравновешивания” молекул воды вокруг цитозина в полученной ячейке. Процедура NPT включала в себя 2 нс моделирование, состоящее из 1000000 шагов с длиной 2 фс, со средним значением давления в 1.05 бар. В данном моделировании использовался Parrinello-Rahman баростат. В ходе моделирования молекула цитозина “свободно передвигалась” внутри ячейки.

В результате молекулярно-динамического моделирования была получена траектория моделирования периодической ячейки, состоящей из молекулы цитозина в водном растворе.

Был написан скрипт на языке Python, располагающий исследуемую молекулу в центре полученной ячейки. Так как в ходе NPT процедуры молекула цитозина “свободно перемещалась” внутри ячейки, то, в результате молекулярно-динамического моделирования, в конечных геометриях молекула цитозина находилась не по центру. Скрипт использует периодичность кубической ячейки, увеличивая её размеры, и вырезает кубическую ячейку первоначальных размеров вокруг исследуемой молекулы, тем самым на выходе мы получаем ячейку с исследуемой молекулой в центре.

Из полученной в ходе молекулярно-динамического моделирования траектории для статистического анализа, начиная с 1.1 нс моделирования, до 2.0 нс моделирования, с шагом в 0.1 нс, были выделены 100 различных структур молекулы цитозина в водной среде. К данным геометриям был применен скрипт, располагающий молекулу цитозина в центре ячейки. В результате было получено 100 структур, полученных в результате молекулярно-динамического моделирования, с молекулой цитозина, находящейся в центре кубической ячейки размером ≈ 60 Å, в водной среде, состоящей из 7089 молекул воды.

2.4 Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов спектральных свойств и энергий возбуждения для молекулы цитозина в комплексе b-ДНК.

После того, как были созданы и протестированы скрипты «разрезания» системы на различные фрагменты и добавления их в базу данных (**pyEFP**), потестированы и автоматизированы алгоритмы применения библиотеки фрагментов к реальным системам (**Flexible EFP**), а также протестированы и проанализированы различные способы описания окружения, была рассмотрена задача последовательного использования разработанных скриптов и алгоритмов для более сложных систем.

В качестве объекта исследования был выбран комплекс b-ДНК (5'-D(*CP*CP*AP*GP*CP*GP*CP*TP*GP*G)-3' dna), так как согласно обзору литературы и баз данных молекул, геометрии данного комплекса, находящихся в общем доступе, имеют высокую точность (соответствие экспериментальным данным), а также в данном комплексе, цитозин находится по центру спирали. Для учета влияния окружения на полученные значения, комплекс b-ДНК была помещен в водный раствор.

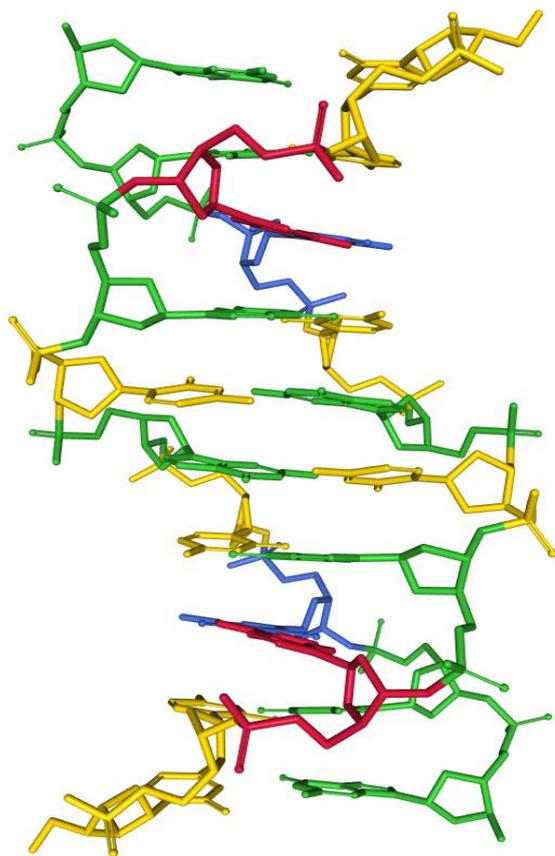


Рис. 11. Комплекс β -ДНК.

Для получения различных структур молекулы цитозина в комплексе β -ДНК в растворе (в воде) было проведено молекулярно-динамическое моделирование. В качестве вычислительного пакета, использовался программный пакет GROMACS.

Была создана кубическая периодичная ячейка размером $65 \times 65 \times 65$ Å с комплексом β -ДНК в центре и заполненная водой до плотности ≈ 982 кг/м³. Данный размер был выбран для того, чтобы полностью учитывать все взаимодействия с водой. Так как комплекс β -ДНК не является электронейтральным, в исследуемую ячейку было добавлено 18 ионов Na.

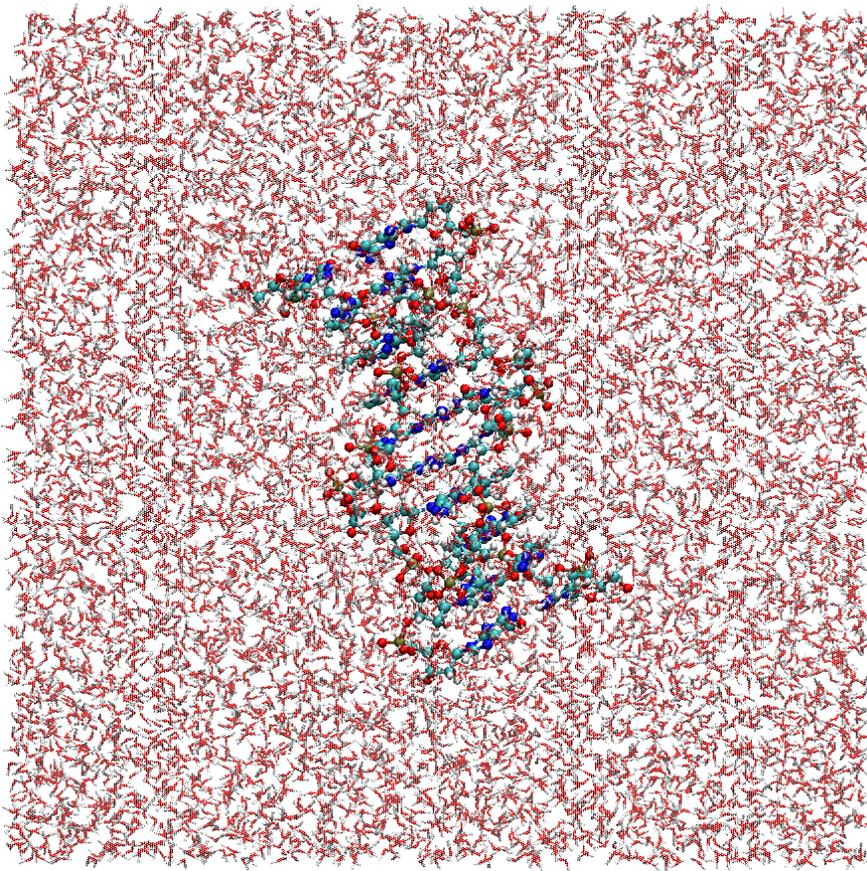


Рис. 12. МД ячейка размером 65Å, с комплексом б-ДНК по центру.

Первым шагом молекулярно-динамического моделирования была выполнена процедура минимизации энергии. В качестве алгоритма минимизации использовался алгоритм наименьшего спуска. В качестве силового поля, использовалось силовое поле Amber99. В результате была получена ячейка с геометрией, отвечающей наименьшей потенциальной энергии.

Вторым шагом была выполнена NVT процедура для “уравновешивания” молекул воды с ионами Na и комплекса б-ДНК вокруг молекулы цитозина в полученной ячейке. Процедура NVT включала в себя 100 пс моделирование, состоящее из 50000 шагов с длиной 2 фс, при постоянном поддержании температуры $\approx 300\text{K}$. В данном моделировании использовался Berendsen термостат. В ходе моделирования были наложены условия для удержания структуры б-ДНК в центре ячейки.

Третьим шагом была выполнена NPT процедура для полного “уравновешивания” молекул воды с ионами Na и комплекса б-ДНК вокруг цитозина в полученной ячейке. Процедура NPT включала в себя 2 нс моделирование, состоящее из 1000000 шагов с длиной 2 фс, со средним значением давления в 1.05 бар. В данном моделировании использовался Parrinello-Rahman баростат. В ходе моделирования комплекс б-ДНК и молекула цитозина, в частности, “свободно передвигались” внутри ячейки. В результате молекулярно-динамического моделирования была получена траектория моделирования периодической ячейки, состоящей из молекулы цитозина в комплексе б-ДНК в водном растворе с ионами Na.

Так как в ходе NPT процедуры молекула цитозина вместе с комплексом б-ДНК “свободно перемещалась” внутри ячейки, то в результате молекулярно-динамического моделирования, в конечных геометриях, молекула цитозина вместе с комплексом б-ДНК находились не по центру. Был использован ранее написанный скрипт на языке Python, располагающий исследуемую молекулу в центре полученной ячейки.

Из полученной в ходе молекулярно-динамического моделирования траектории, для статистического анализа, начиная с 1.1 нс моделирования, до 2.0 нс моделирования, с шагом в 0.1 нс, были выделены 100 различных структур молекулы цитозина в комплексе б-ДНК в водной среде. В результате было получено 100 структур, с молекулой цитозина в комплексе б-ДНК, находящейся в центре кубической ячейки размером $\approx 65 \text{ \AA}$, в водной среде, состоящей из 9136 молекул воды и 18 ионов Na.

Так как использованные в данной работе методы являются фрагментными (т.е. представляют всю систему как совокупность отдельных фрагментов), то проблема выбора способа разбиения структур на фрагменты является одной из важных. В данной работе мы использовали 2 способа разбиения: в комплексе б-ДНК каждые азотистые основания, сахара, фосфаты, а также молекулы воды и ионы Na были представлены как отдельные

фрагменты («малые» фрагменты), либо, в комплексе b-ДНК, азотистое основание + сахар + фосфат были представлены как цельный фрагмент, а также отдельно фрагменты воды и ионов Na («большие» фрагменты).

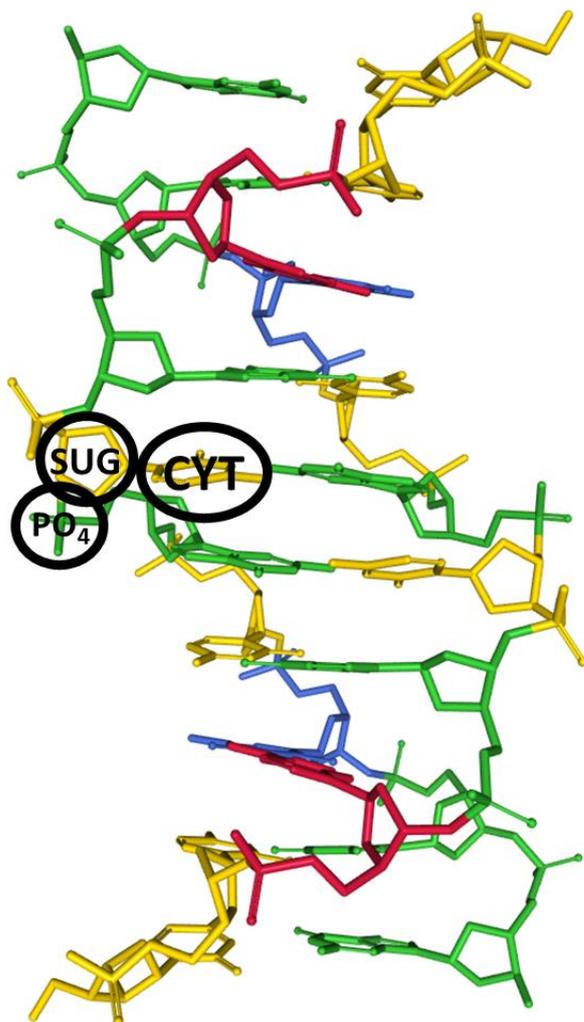


Рис 13. Разбиение комплекса b-ДНК на «малые» фрагменты.

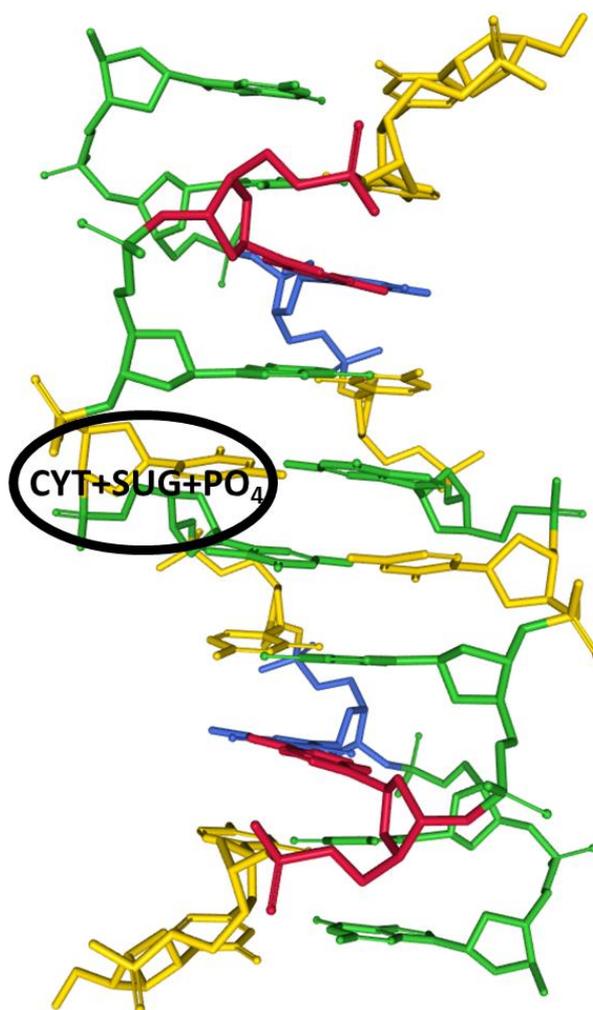


Рис 14. Разбиение комплекса b-ДНК на «большие» фрагменты.

Данные схемы были выбраны согласно статье [206], в которой были рассмотрены и проанализированы различные схемы разбиения комплекса ДНК на фрагменты.

Также одной из проблем было корректное моделирование границы между QM и MM частями, так как в комплексе b-ДНК молекула цитозина и ближайший к ней сахар связаны химической связью. Данная проблема относилась к QM/EFP и QM/MM методам расчета, так как техническая особенность данных методов требует электронейтральности QM и MM частей.

В методе FMO данная проблема решается автоматически в вычислительном пакете. Для решения данной проблемы в близлежащем, относительно молекулы цитозина, сахаре были убраны атом углерода, который находится в химической связи с атомом азота в молекуле цитозина, и атом водорода, связанный с данным углеродом. Их заряды, а также заряды на серединах связей (для случая EFP) были равномерно распределены на ближайшие атомы. Также для учёта электронейтральности молекулы цитозина, к атому азота был добавлен атом водорода.

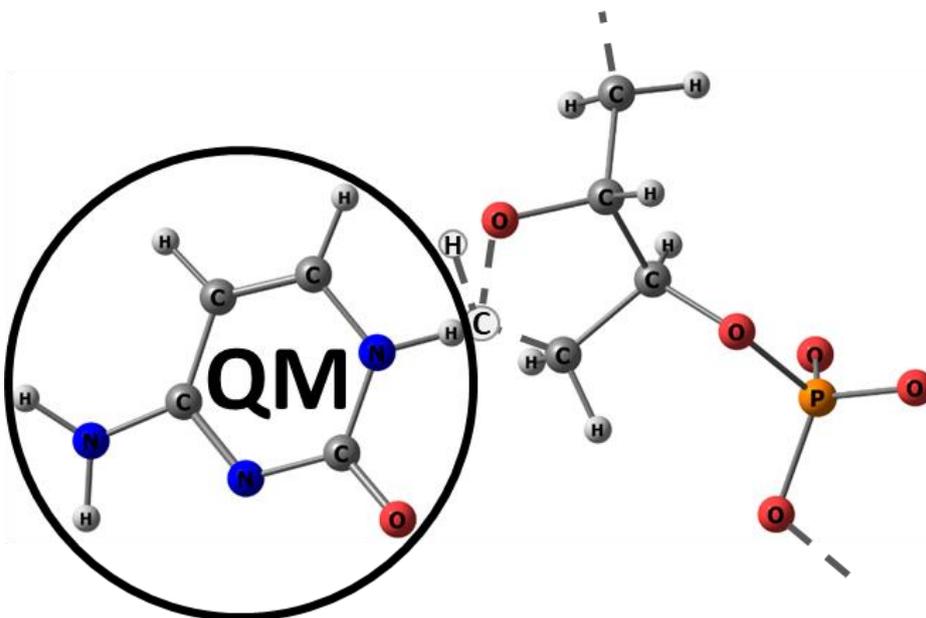


Рис. 15. Схема изменения структур на границе QM и MM частей.

2.5 Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов синглетных и триплетных спектров для фосфоресцентного OLED допанта IrMDQ.

В качестве модельного объекта (хромофора) был выбран комплекс iridium(III) ($\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$) (IrMDQ). Данный комплекс обладает высокой фосфоресценцией, что позволяет его использовать в качестве фосфоресцентного допанта в эмиссионном слое при создании OLED (Organic Light Emitted Diode) [207–209]. Его окружение представляет собой аморфную матрицу, состоящую из ароматических аминов aNPD или CBP. Данный

комплекс добавляют для увеличения фосфорисценции и для эффективного переноса экситонов на молекулу допанта.

В данной задаче было исследовано влияние учета аморфной матрицы ароматических аминов на рассчитанное положение и интенсивность длинноволновых переходов в iridium(III) complex по сравнению с расчетами, не включающими окружение. [D6]

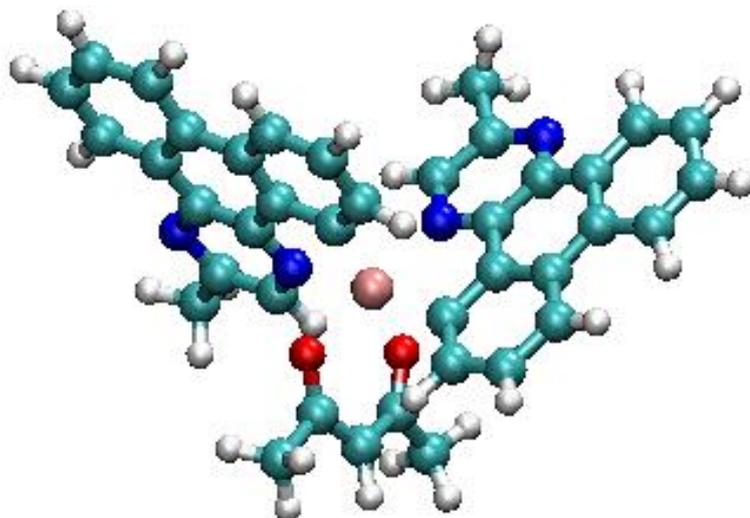


Рис. 16. Комплекс IrMDQ.

Неоднородное окружение IrMDQ в аморфном слое было смоделировано с помощью молекулярной динамики с использованием общего силового поля AMBER [210]. Параметры для комплекса Ir были получены с помощью квантово-химических расчетов (B3LYP/LANL2DZ). Окружение состояло из молекул N,N'-di(naphthalen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (aNPD) или 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP). Для этого IrMDQ был помещен в кубические ячейки, заполненные 122 молекулами aNPD или 220 молекулами CBP, соответственно. Далее для получения относительно стабильных структур для каждой ячейки была проведена процедура релаксации при постоянной температуре 900К. Затем, для получения реалистичной плотности раствора, была проведена процедура NPT релаксации при температуре 600К в баростате Берендсена. Для получения структур, соответствующих комнатной температуре, данная NPT процедура была применена повторно, но при температуре 298К. В результате молекулярно-динамического моделирования,

были получены 2 кубические ячейки, состоящие из IrMDQ в окружении aNPD и в окружении СВР, размерами 4.8 и 5.4 нм соответственно.

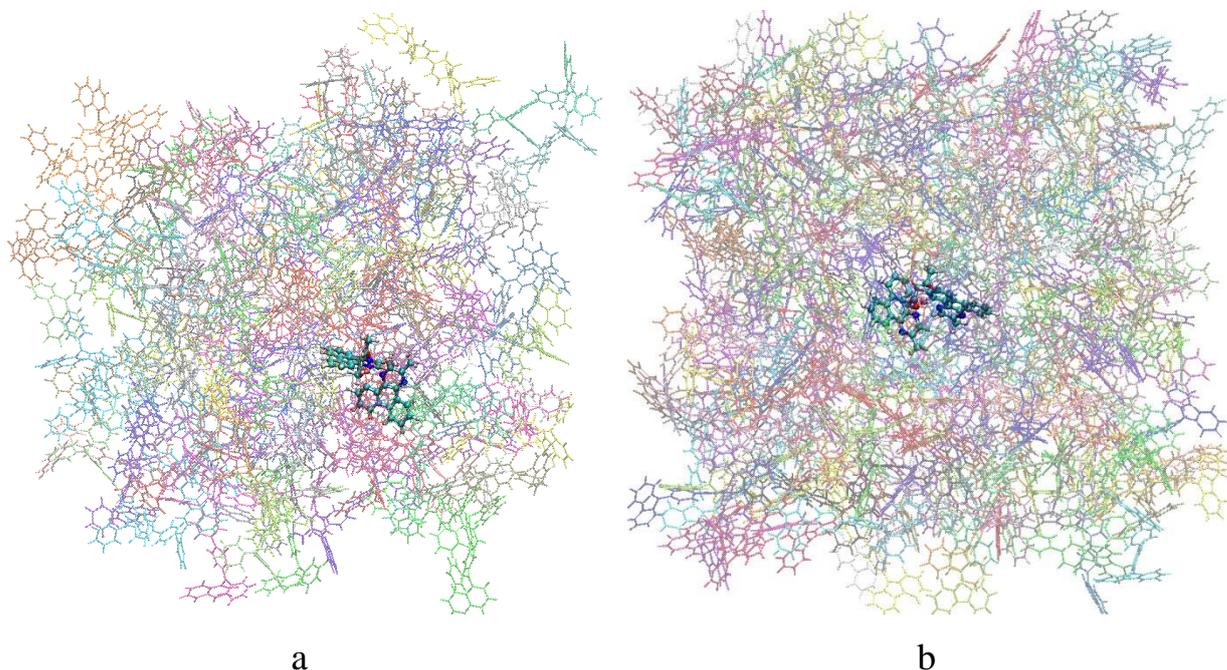


Рис. 17. Ячейки, состоящие из комплекса IrMDQ (a) с окружением aNPD молекул, 4.8 нм; (b) с окружением СВР молекул, 5.4 нм

Для статистического анализа, для каждой молекулярно-динамической ячейки, была выполнена процедура NPT релаксации при комнатной температуре с использованием баростата Berendsen длиной 500 000 шагов по 2 фс каждый. В результате были получены две 1-нс молекулярно-динамические траектории. Далее из каждой траектории были «вырезаны» 100 различных конфигураций ячейки, соответствующих 0.01 нс шагу траектории. В результате было получено 100 различных конфигураций ячейки молекулы IrMDQ в окружении aNPD и 100 – в окружении СВР.

Далее из полученных конфигураций молекулярно-динамических ячеек были «вырезаны» молекулы IrMDQ и ближайшего окружения (не более 7 Å).

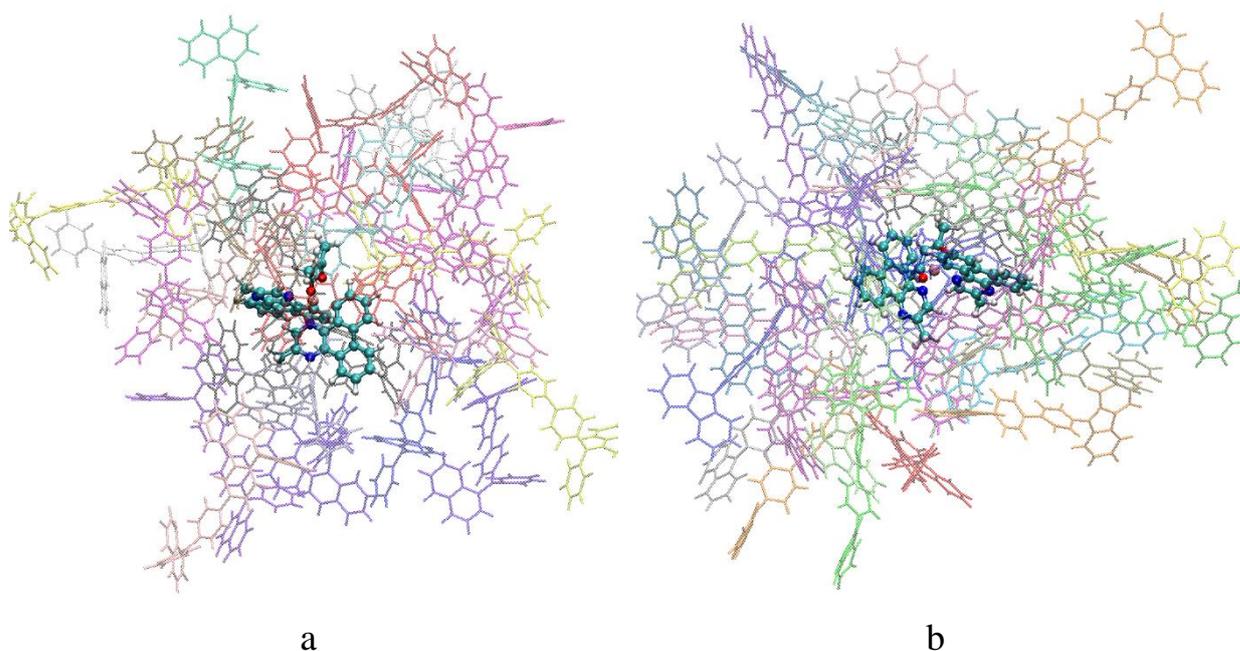


Рис. 18. Окружение комплекса IrMDQ при $R = 7 \text{ \AA}$ (a) для случая aNPD, (b) для случая CBP.

Для представления окружения в виде EFP фрагментов (в явном виде), каждая молекула aNPD была порезана на фрагменты: 4 бензола и 2 2-аминонафталина, молекула CBP: 2 карбазола и 2 бензола. Для сохранения электронейтральности фрагментов, места разрывов связей были «заткнуты» водородами.

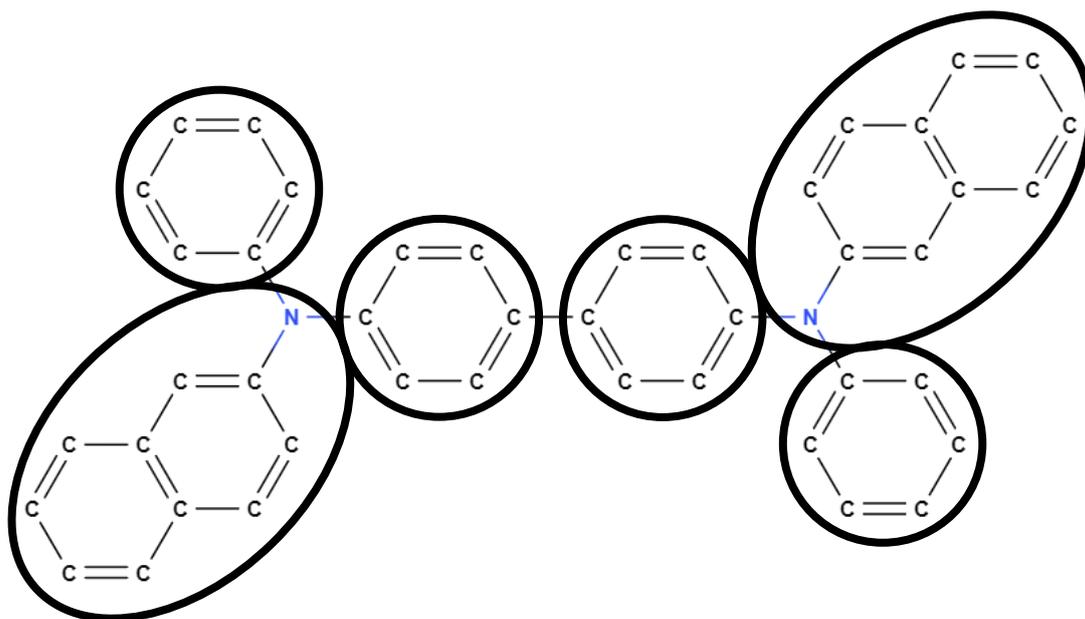


Рис. — 19. Представление молекулы aNPD в виде совокупности фрагментов.

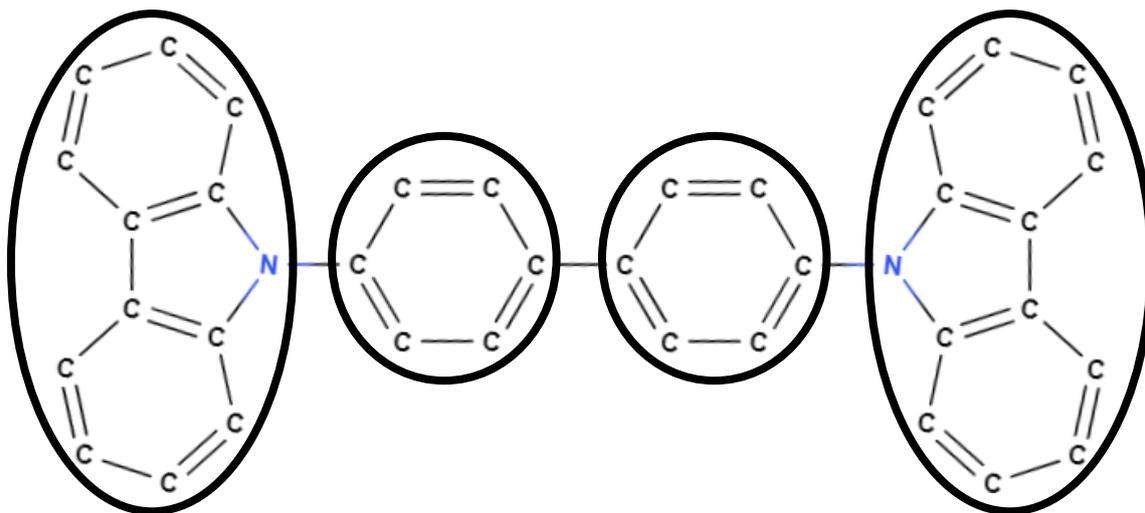


Рис. — 20. Представление молекулы СВР в виде совокупности фрагментов.

Геометрии полученных фрагментов были сооптимизированы с помощью квантовой химии (B3LYP/SVP), а сами эффективные фрагментные потенциалы были получены при помощи стандартной MAKEFP процедуры в программной комплексе GAMESS. В качестве базиса, в процедуре MAKEFP использовался 6-31G(d,p). Координаты полученных EFP параметров для каждого фрагмента были преобразованы в соответствии с координатами фрагмента в молекулярно-динамической ячейке, а все зависящие от координат параметры, были пересчитаны согласно ранее описанному алгоритму. Далее полученные фрагменты были «склеены» обратно в большие молекулы, а замещающие водороды были удалены, а их заряды были равномерно распределены между соседними атомами. Полученный фрагментный потенциал соответствовал EFP1 типу, так как он содержал в себе только электростатические слагаемые, а также слагаемые для учета статической поляризации.

Далее газофазные результаты, а также результаты с использованием поляризованной континуальной модели (PCM) с диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 3$) были сравнены с расчетами для комплекса IrMDQ (B3LYP/6-31G(d,p) со Штуттгарским RSC ECP базисом [211] для Ir) в окружении EFP фрагментов. Были рассчитаны потенциалы ионизации ($IP = E(M^+) - E(M^0)$), сродство к электрону ($EA = E(M^0) - E(M^-)$), а также энергии

низжих 5 синглетных и 5 триплетных электронных состояний в газовой фазе, в модели РСМ и в ЕFP окружении. В газовой фазе, а также в модели РСМ, процедура оптимизации геометрии комплекса IrMDQ была выполнена с использованием метода Хартри-Фока, а также метода Теории Функционала Плотности (DFT) с функционалами B3LYP и CAM-B3LYP. Расчеты триплетных состояний были проведены с/без использования поправки Tamn-Dancoff, которая используется для уточнения завышенных значений энергий триплетов, полученных при помощи метода TDDFT.

Так как геометрии комплексов IrMDQ в различных конфигурациях молекулярно-динамической ячейки существенно отличаются друг от друга, а также от газозонных и РСМ структур, аналогичные расчеты были выполнены для наборов геометрий комплекса IrMDQ, полученных в результате молекулярно-динамических моделирований, но без учета среды. Это позволяет провести различие между эффектами, вызванными деформацией отдельных молекул IrMDQ в молекулярно-динамической ячейке, и эффектами, вызванными неоднородностью окружения.

2.6 Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере моделирования эксиплексов на границе разделов слоев ВЗРҮМРМ и СВР.

В качестве исследуемых молекул были выбраны молекулы 4,6-Bis(3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl)-2-methylpyrimidine, 4,6-Bis(3,5-di-3-pyridinylphenyl)-2-methylpyrimidine (ВЗРҮМРМ) и 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (СВР). Стоит отметить, что при образовании эксиплекса из данных молекул, молекула СВР является донором, а ВЗРҮМРМ – акцептором.

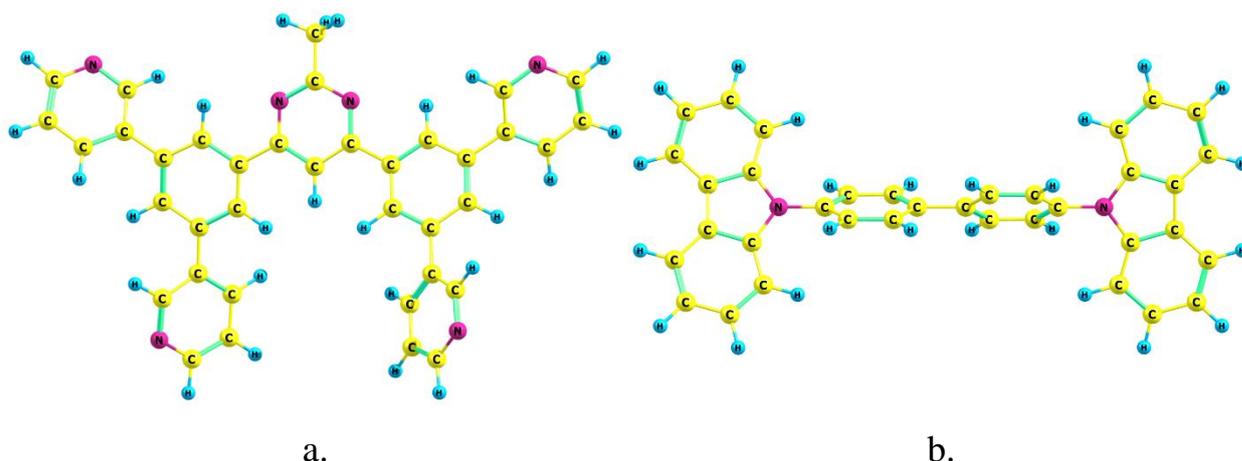


Рис. 21. Молекулы ВЗРУМРМ (а) и СВР (b).

Для каждой структуры были выполнены процедуры оптимизации геометрий, в основном и в возбужденных состояниях, при помощи метода DFT/TD-DFT с функционалом B3LYP в базисе SVp и дисперсионной поправкой D3BJ. Используя полученные геометрии, были рассчитаны полные энергии мономеров аналогичными методами в базисе SVp, а также, для сравнения, в расширенном базисе TZVp. Также были рассчитаны потенциал ионизации и сродство к электрону. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Значения потенциала ионизации, сродство к электрону и энергий максимумов спектров поглощения и флуоресценции, рассчитанные с использованием различных базисных наборов.

	SVp, эВ	TZVp, эВ
$EA_{\text{ВЗРУМРМ}}$	-0.88	-0.96
$EA = IP - E(S1)_{\text{ВЗРУМРМ}}$	3.35	3.36
$EA = IP - E(S1)_{\text{СВР}}$	2.37	2.43
$IP_{\text{СВР}}$	6.85	6.82
$\lambda_{\text{max}} (S0 \rightarrow S1)_{\text{ВЗРУМРМ}}$	4.596	4.563
$\lambda_{\text{max}} (S1 \rightarrow S0)_{\text{ВЗРУМРМ}}$	3.567	3.547

λ_{\max} (S0→S1) СВР	4.474	4.388
λ_{\max} (S1→S0) СВР	3.804	3.708

Так как полученные результаты не сильно меняются при увеличении базисных функций, то дальнейшие расчеты проводились только в базисе SVp.

Также были рассчитаны положение граничных орбиталей (HOMO и LUMO) для данных молекул. Полученные результаты показаны на рис. — 19.

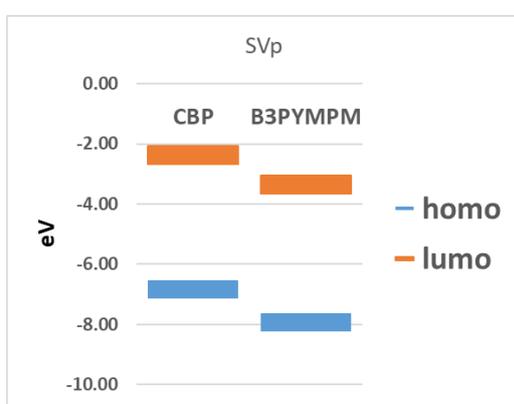
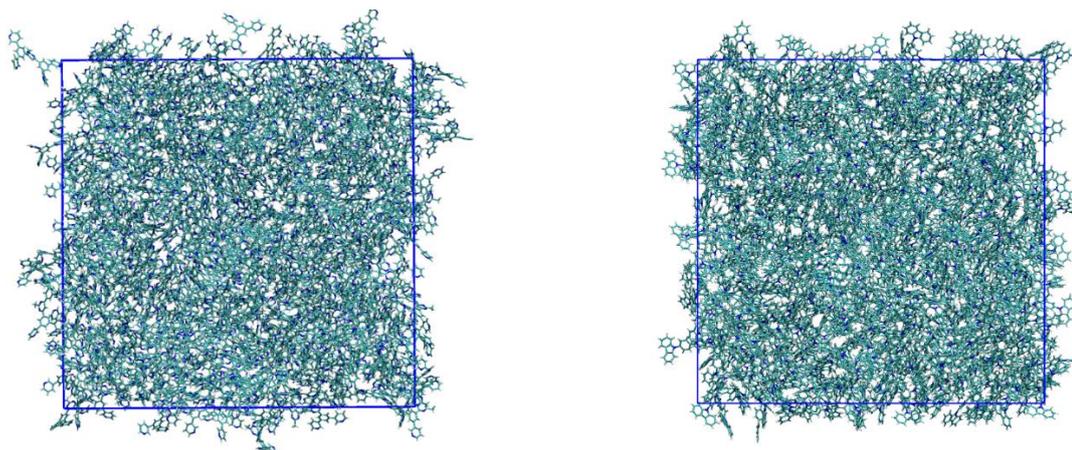


Рис. 22. Энергии граничных орбиталей молекул ВЗРҮМРМ и СВР.

Далее были выполнены молекулярно-динамические моделирования данных молекул по отдельности в программе Gromacs с использованием силового поля OPLS-aa. Для этого были смоделированы кубические ячейки размерами 10*10*5 нм, заполненные молекулами ВЗРҮМРМ (396 штук), и СВР (455 штук), соответственно. Затем для каждой ячейки были проведены процедуры минимизации геометрии, NPT релаксации при 600К (для уплотнения ячейки), а затем при комнатной температуре размером 100 000 шагов по 2 фс каждый.



a

b

Рис. 23. Виды молекулярно-динамических кубических ячеек для монослоев ВЗРУМРМ (a) и СВР (b).

Затем полученные ячейки были «склеены» друг с другом вдоль оси z, и для получившейся ячейки размером 10*10*10 нм также было проведено молекулярно динамическое моделирование. Сначала была выполнена процедура минимизации энергии, затем NPT релаксация при комнатной температуре, размером 250 000 шагов по 2 фс каждый.

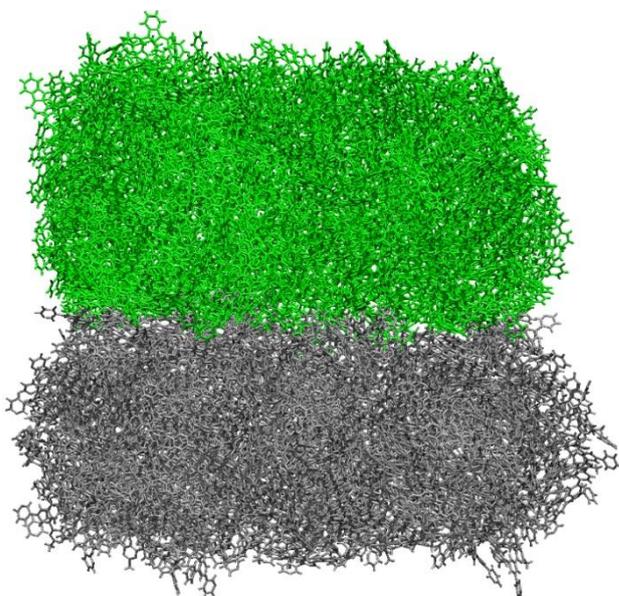


Рис. 24. Молекулярно-динамическая кубическая ячейка, моделирующая структуру интерфейса на границе слоев ВЗРУМРМ и СВР.

Для определения контактных пар на границе раздела слоев было использовано условие, при котором расстояние между 2 атомами азота молекулы СВР и 3 атомами углерода молекулы ВЗРҮМРМ не превышало 5.6 А (как показано на схеме).

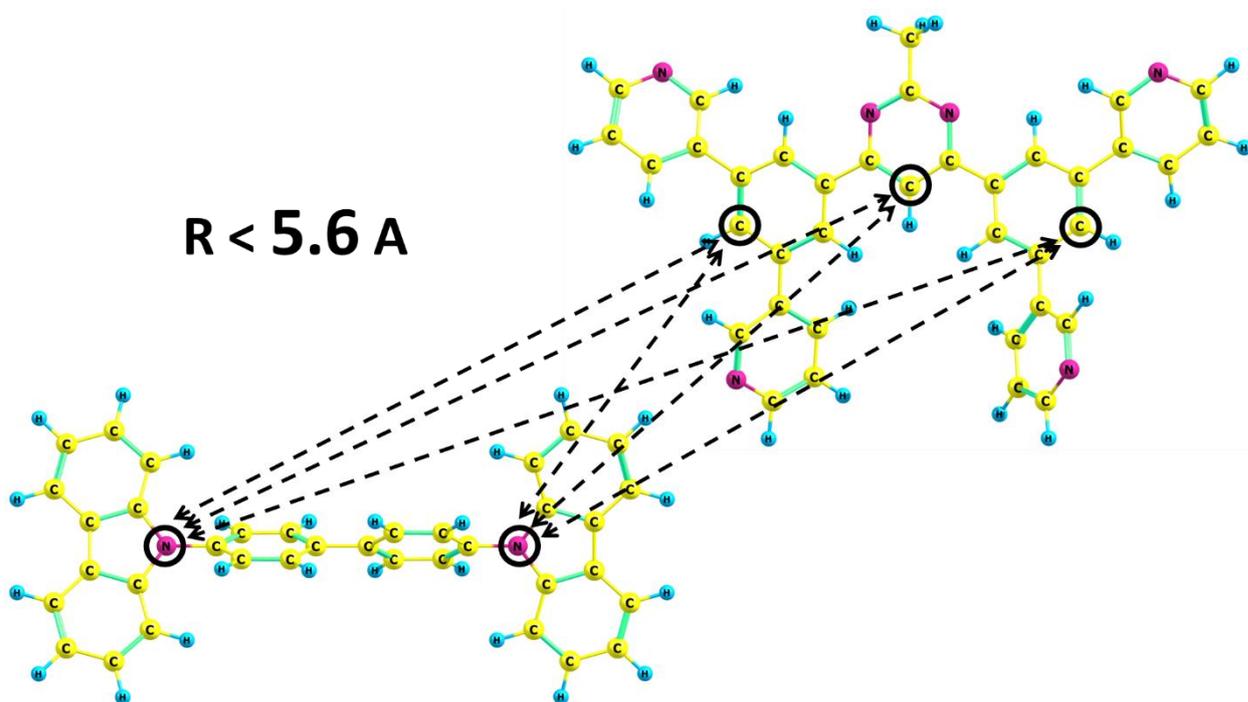
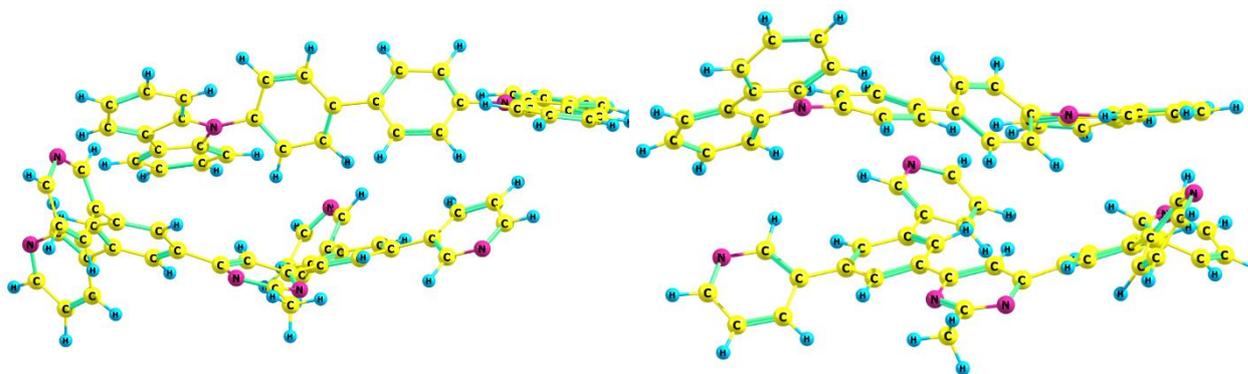


Рис. 25. Алгоритм поиска эксиплексов на границе слоев ВЗРҮМРМ и СВР.

В итоге было получено 20 пар эксиплексов молекул СВР и ВЗРҮМРМ.



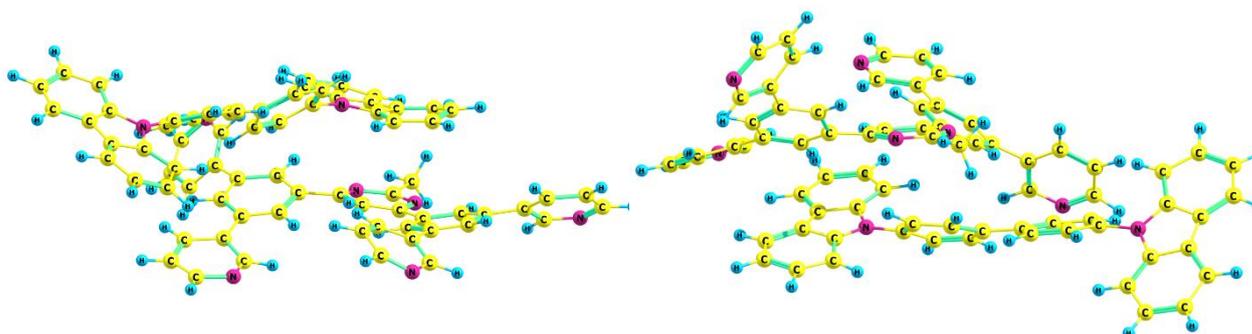


Рис. 26. Виды структур эксиплексов, полученных на границе слоев ВЗРУМРМ и СВР.

Затем для каждой пары были выполнены процедуры оптимизации геометрии для основного и возбужденного состояний при помощи метода DFT/TD-DFT с функционалом BH&HLYP в базисе SVp в газовой фазе. Используя полученные геометрии, были рассчитаны энергии связи эксиплексов, а также спектры поглощения и испускания при помощи аналогичного метода.

Также аналогичным образом были проведены процедуры оптимизации геометрий и расчет энергий связи и спектров испускания, но с неявным учетом окружения (модель PCM, $\epsilon=3$). Стоит отметить, что для возбужденного состояния модель PCM была применена только для расчета энергий связи и спектров поглощения и испускания, оптимизация геометрии происходила без учёта модели PCM.

Далее, для явного учета окружения, используя полученную молекулярно динамическую ячейку, для каждого эксиплекса было «вырезано» окружение радиусом 7Å.

Для каждого эксиплекса были выполнены процедуры оптимизации геометрии для основного и возбужденного состояний при помощи метода DFT/TD-DFT с функционалом BH&HLYP в базисе SVp методом QM/MM.

Исследуемые пары молекул были представлены в QM части, а окружение – в замороженной MM части. Используя полученные геометрии, были рассчитаны энергии связи эксиплексов, а также спектры испускания при помощи аналогичного метода.

Используя полученные в результате QM/MM расчетов структуры, были выполнены QM/EFP расчеты. Для этого каждая молекула окружения была (СВР и ВЗРУМРМ) была представлена в виде совокупности EFP потенциалов. Молекула СВР в виде 2 бензолов и 2 карбазола. Молекула ВЗРУМРМ в виде 2 бензолов, 4 пиридина и 1 пирозина.

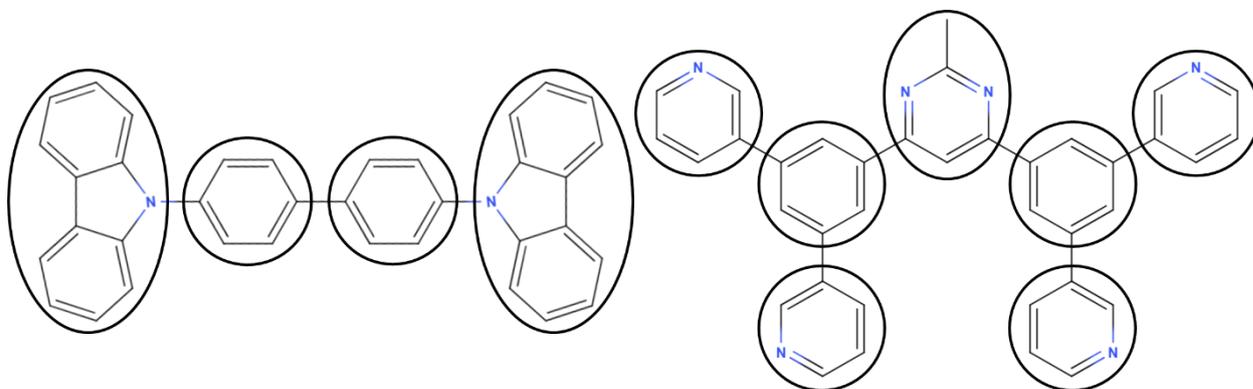


Рис. 27. Представление молекул СВР и ВЗРУМРМ в виде совокупности фрагментов

Для каждого из «образцового» фрагмента были рассчитаны EFP параметры, а затем была применена процедура преобразования EFP параметров для «реальных» геометрий фрагментов. В результате были получены 20 эксиплексов в окружении EFP фрагментов.

Далее, аналогично QM/MM расчетам, были проведены процедуры оптимизации геометрий и расчет энергий связи и спектров поглощения и испускания.

В результате были получены спектры поглощения и испускания для эксиплекса ВЗРҮМРМ/СВР, рассчитанные с различным учетом окружения.

Также, в дополнении к расчетам эксиплексов, были выполнены расчеты отдельных молекул СВР и ВЗРҮМРМ в аморфных монослоях. В качестве монослоев использовались ранее полученные молекулярно-динамические кубические ячейки размерами 10*10*5 нм заполненные молекулами ВЗРҮМРМ (396 штук) и СВР (455 штук), соответственно. Из полученных ячеек были «вырезаны» по 5 различных молекул СВР и ВЗРҮМРМ с ближайшим окружением (7А). Далее, по аналогии с эксиплексами, были выполнены QM/MM и QM/EFP расчеты спектров поглощения и испускания для данных молекул.

2.7 Теоретическое исследование эксиплексов с переносом заряда в органических фотовольтаиках.

Так как процесс образования эксиплексов улучшает характеристики органических полупроводников, (согласно литературному обзору) была рассмотрена возможность процесса образования эксиплексов с переносом заряда, которые в дальнейшем можно использовать в фотовольтаических устройствах. Как известно, значительная часть спектра солнечного света находится в ближнем ИК диапазоне, поэтому эффективность солнечных батарей определяется, главным образом, поглощением активного слоя батареи в ближней ИК области. Особенно это актуально в условиях пониженной инсоляции (в облачных регионах) или при работе фотобатарей в помещении.

В данном разделе были подобраны пары донор - акцептор с поглощением одного из полупроводников в ближней ИК области и образующей эксиплекса с переносом заряда. Такая пара донор - акцептор могла бы служить активным слоем солнечной батареи, работающей в ближней ИК области. [D7]

Наиболее распространенными донорами в органических фотовольтаиках являются олиготиофены, а в качестве акцепторов чаще всего используются фуллерены. Тогда как олиготиофены обладают хорошим поглощением в видимой и ближней ИК области, фуллерены в этой области поглощают плохо. Была исследована возможность модификации донора с целью увеличения вероятности образования таких эксиплексов, а также сдвига поглощения в ближнюю ИК область.

Для облегчения расчетов использовался модельный фуллерен, отличающийся от PC61BM заменой метилбутиратного фрагмента на метил.

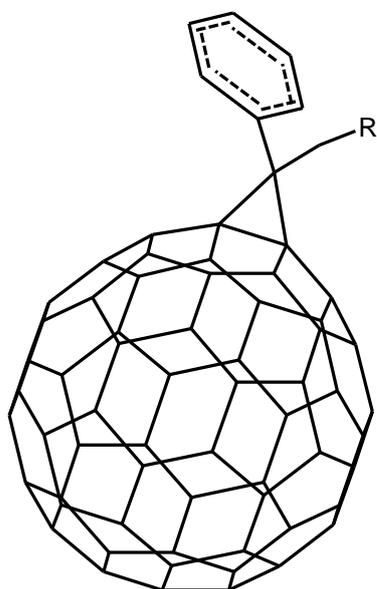
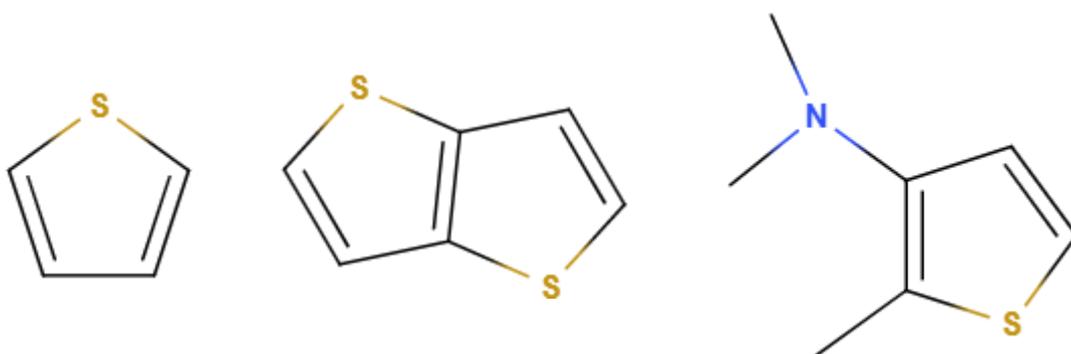


Рис. 28. Модельный фуллереновый акцептор.

Чтобы определить, каким образом следует модифицировать молекулу донора, были рассмотрены тиофеновые мономеры с различными циклами и заместителями.



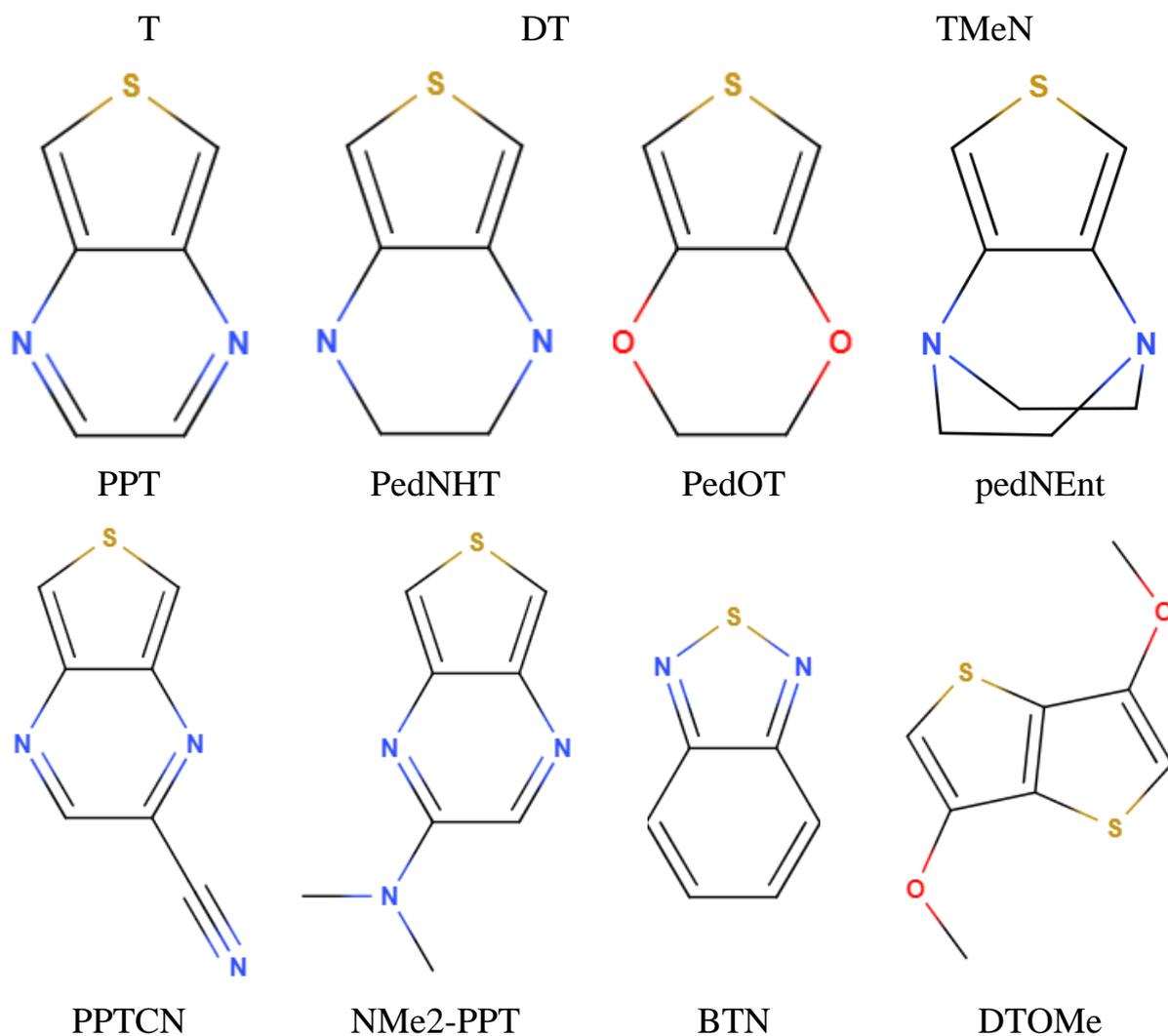


Рис. 29. Модификации тиофеновых мономеров

В качестве критерия отбора использовали энергии граничных орбиталей. Расчеты проводились методом DFT с функционалом BHHLYP в базисе 6-31+G(d,p). Энергия LUMO мономера донора должна быть не ниже энергии LUMO фуллеренового акцептора, чтобы обеспечить перенос электрона. С другой стороны, щель HOMO-LUMO должна быть достаточно маленькой, чтобы поглощение донора лежало в длинноволновой области.



Рис. 30. Энергии граничных орбиталей мономеров.

Этим критериям удовлетворяет мономер NMe₂-PPT. Для сравнения также были выбрали PEDOT и 6T.

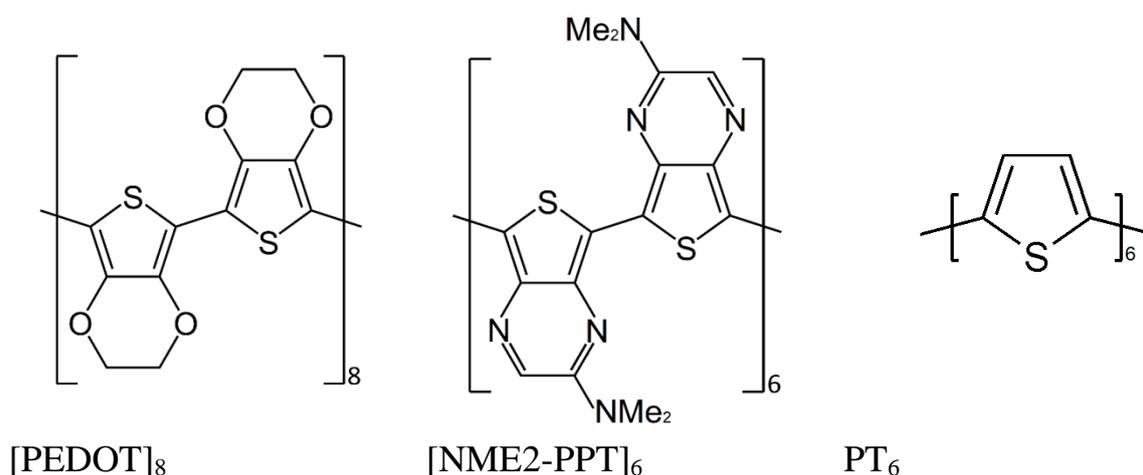


Рис. 31. Структуры олиготиофеновых доноров.

Из данных модельных доноров и акцептора были построены пары: PC61BM+[PEDOT]₈, PC61BM+[NME2-PPT]₆, PC61BM+[PT]₆. В каждой паре фуллерен был ориентирован тремя способами относительно олиготиофена: метильная группа направлена в сторону олиготиофена, фенильное кольцо направлено в сторону олиготиофена, а также оба заместителя направлены в сторону от олиготиофена.

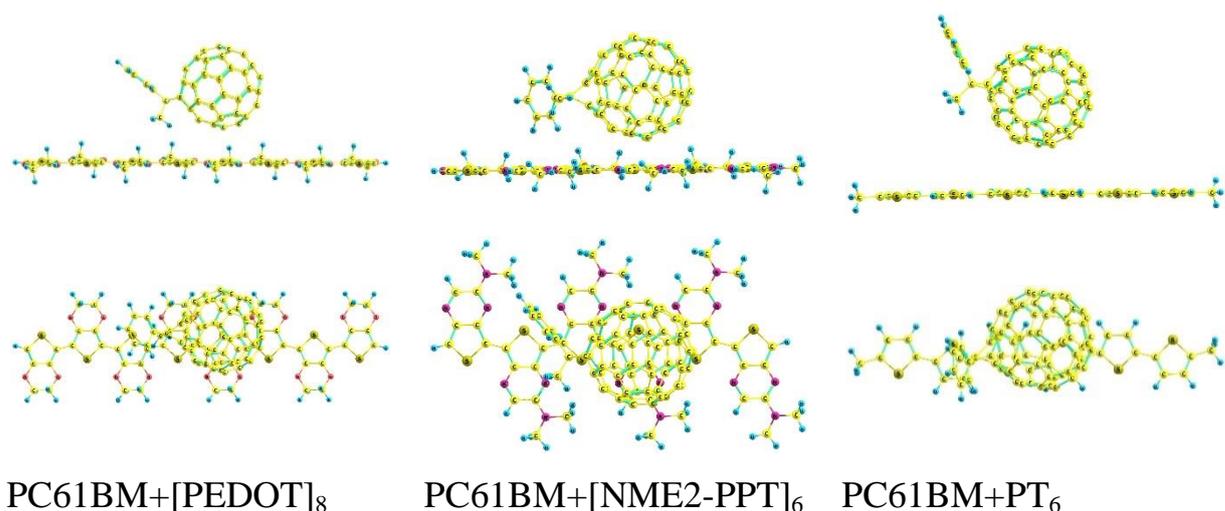


Рис. 32. Пары донор-акцептор и ориентация фуллерена относительно донора

Геометрия комплексов в основном состоянии оптимизировалась методом DFT с функционалом BHHLYP в базисе 6-31+G(d,p). Затем методом TD-DFT с тем же функционалом и базисом рассчитывались вертикальные спектры поглощения комплексов и оптимизировались низшее локально-возбужденное (LE) состояние и низшее состояние с переносом заряда (CT). Влияние окружения моделировали в рамках континуальной модели C-PCM.

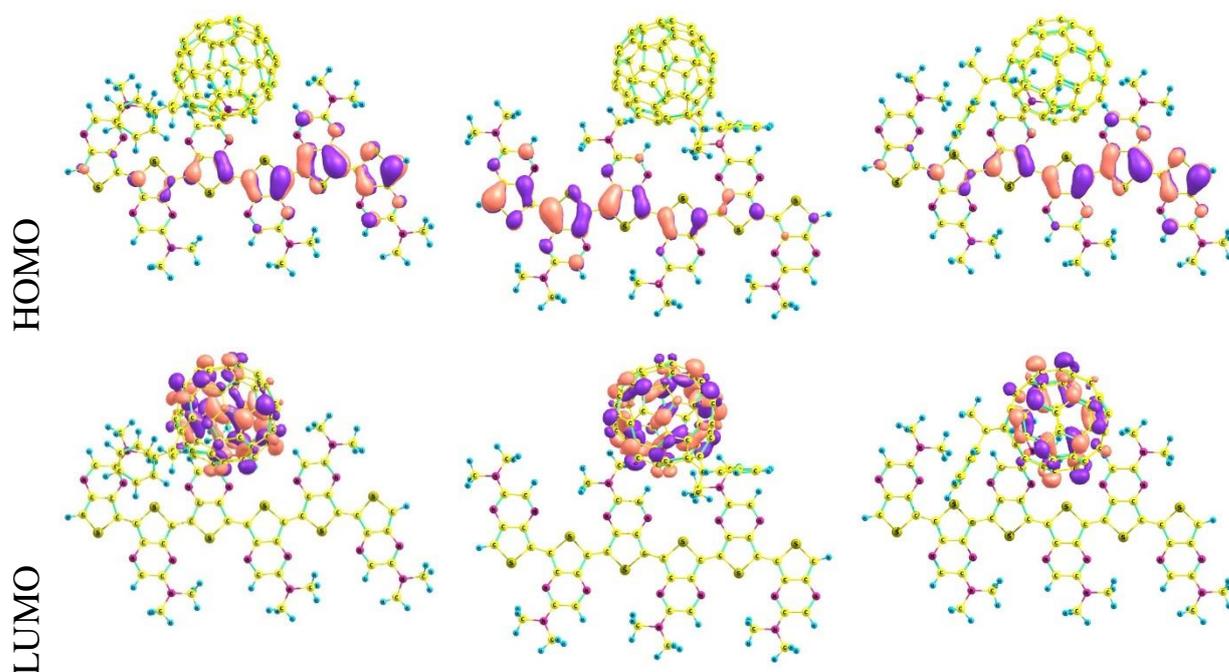


Рис. 33. Граничные орбитали PC61BM+[NME2-PPT]₆

3. Обсуждение результатов.

3.1. Разработка эффективного алгоритма представления исследуемых систем в виде совокупности фрагментов (ruEFP)

3.1.1 Проверка точности модели для случая низкомолекулярных димеров.

Чтобы проверить алгоритм разложения, нужно оценить величину искажений, внесенных этим подходом в оригинальную модель EFP. Были проведены расчеты энергий электростатического и поляризационного взаимодействия димеров, состоящих из молекул, для которых данный подход должен был показать различную точность.

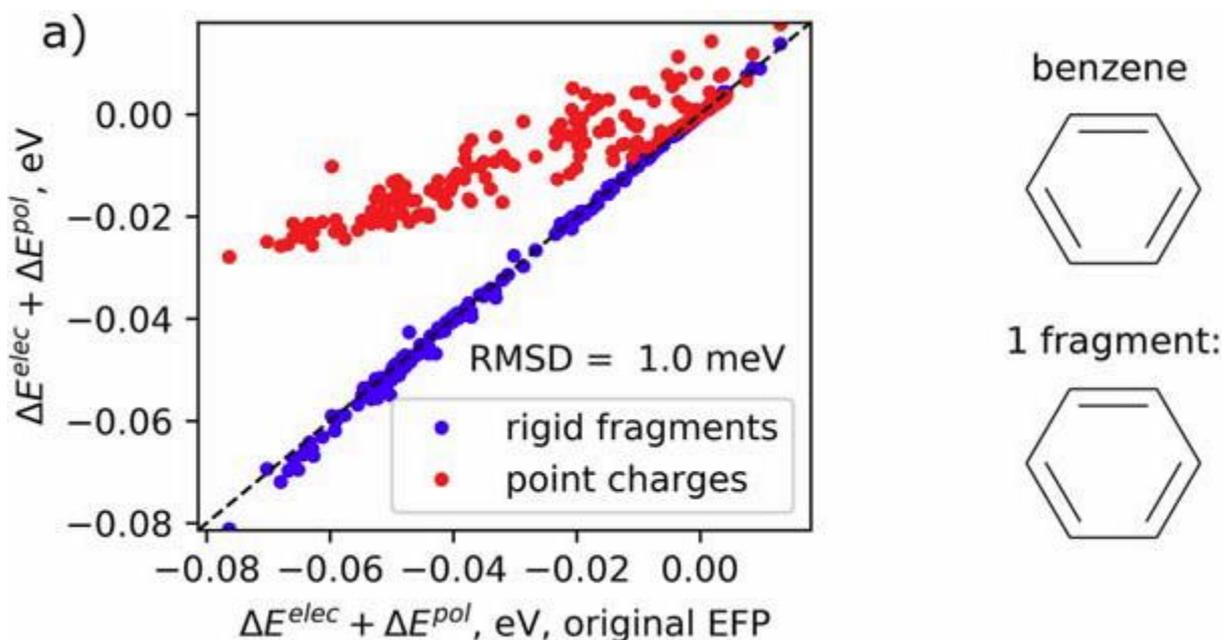


Рис. 34. Электростатическая часть энергии взаимодействия для димера бензола. Синие точки – данный алгоритм. Красные точки – значения, полученные с использованием точечных зарядов.

Первым исследованным веществом был бензол. Это ароматическая молекула без каких-либо внутренних конформационных степеней свободы, поэтому ее можно описать одним жестким фрагментом.

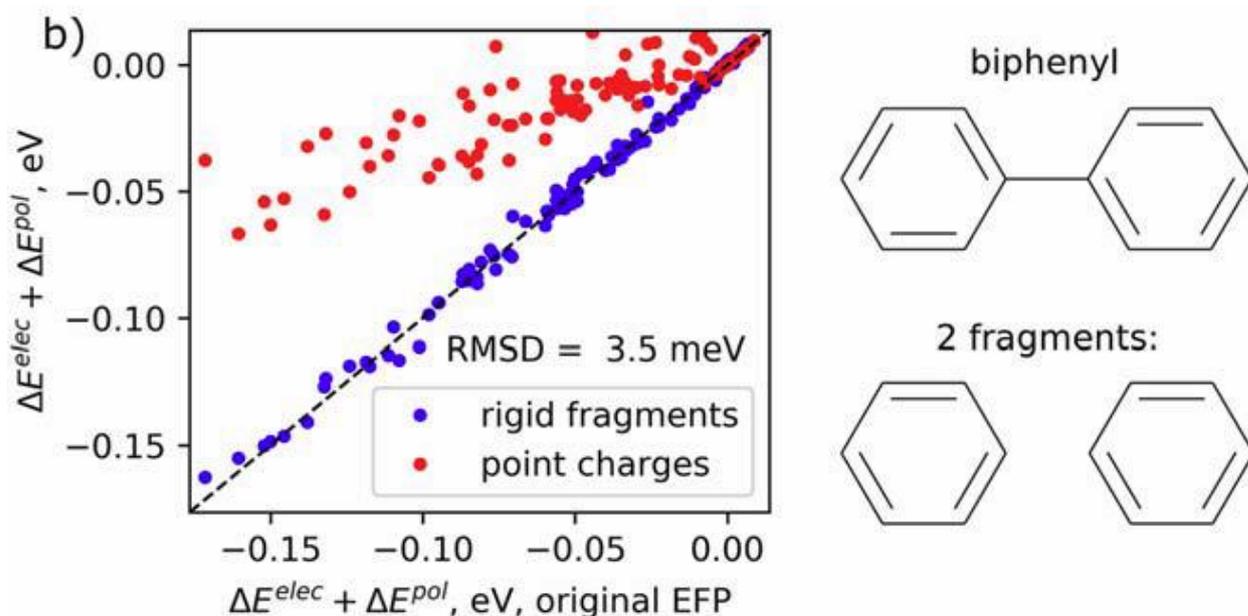


Рис. 35. Электростатическая часть энергии взаимодействия для димера бифенила. Синие точки – данный алгоритм. Красные точки – значения, полученные с использованием точечных зарядов.

Вторым веществом был бифенил. Эта молекула состоит из двух жестких фенильных колец, связанных между собой.

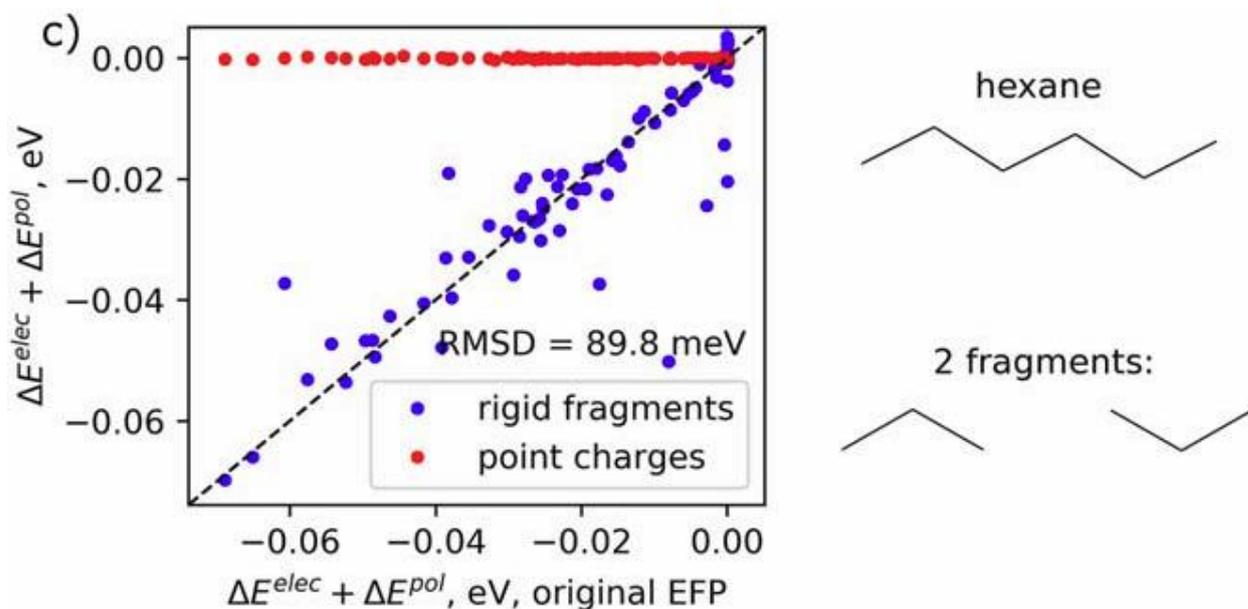


Рис. 36. Электростатическая часть энергии взаимодействия для димера гексана. Синие точки – данный алгоритм. Красные точки – значения, полученные с использованием точечных зарядов.

Третьим веществом был гексан, где несколько гибких связей могли образовывать множество конформеров.

Для каждого из этих веществ был создан ансамбль димеров в разных конфигурациях. Конфигурации были извлечены из равновесной структуры жидкости, полученной из моделирования молекулярной динамики с использованием общего силового поля GAFF. Были рассмотрены все возможные пары между молекулами в небольшом наборе моделирования, которое включало 15 (для бифенила и гексана) или 25 (для бензола) молекул. Для каждого димера была рассчитана энергия электростатического взаимодействия между компонентами с учетом поляризации. Было использовано два способа определения эффективных потенциалов фрагментов для молекул. Первый - оригинальный подход EFP, где каждая молекула рассматривалась как отдельный фрагмент, для которого EFP координаты рассчитывались с использованием его начальных координат. Вторым способом была описанная методика разложения, в которой молекула была представлена в виде комбинации предварительно вычисленных фрагментов с координатами, которые слегка корректировались в соответствии с базой данных фрагментов. Для сравнения также были рассчитаны электростатические энергии, с использованием фиксированных точечных зарядов, заимствованных из силового поля.

Для бензола данный подход к разложению работает достаточно хорошо, особенно по сравнению с точечными зарядами. Это неудивительно, поскольку молекула бензола может быть легко представлена одним жестким фрагментом. Более того, даже в этом случае сохраняется некоторая неточность, поскольку два разных способа вычисления эффективного фрагмента дают разные структуры Kekule и разные положения для центроидов локализованных молекулярных орбиталей. Это не ошибка, а скорее неопределенность, так как одна структура Kekule не может быть предпочтительнее другой. Этот эффект неизбежен в рамках подхода EFP, но соответствующие различия в энергии малы и приемлемы в большинстве приложений. Для случая бифенила отклонение рассматриваемого подхода от

исходного метода EFP все еще мало и сопоставимо с тепловой энергией при комнатной температуре. Стоит также отметить, что бифенил примерно в два раза больше бензола, поэтому ожидается, что общий масштаб энергий взаимодействия и типичная ошибка будут больше. Эти результаты показывают, что, несмотря на плохое описание электростатики вблизи соединения между фрагментами, данная модель способна давать результаты почти такого же качества. Как для бензола, так и для бифенила видно, что приближение точечных зарядов сильно недооценивает силу взаимодействия. В случае гексана ситуация иная. Разложение молекулы на два фрагмента приводит к существенным отклонениям от первоначального подхода EFP. Это показывает, что для гибких молекул, таких как гексан, данный метод не дает надежных результатов, хотя формально применим. Следует отметить, что его точность намного выше, чем точность модели точечных зарядов, которая представляется совершенно неадекватной.

3.1.2 Проверка точности модели для молекулы типичного органического полупроводника.

Было рассмотрено, как ruEFP делит молекулу на жесткие поляризуемые фрагменты для случая N,N0-di(biphenyl-2-yl)-N,N0-diphenyl-[1,10-biphenyl]-4,40-diamine (o-BPD).

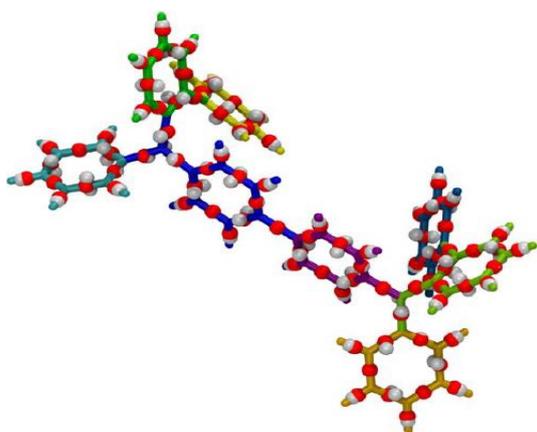


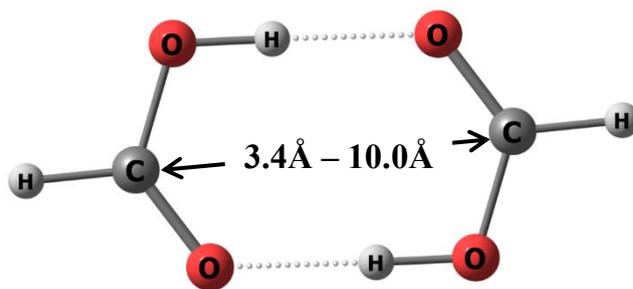
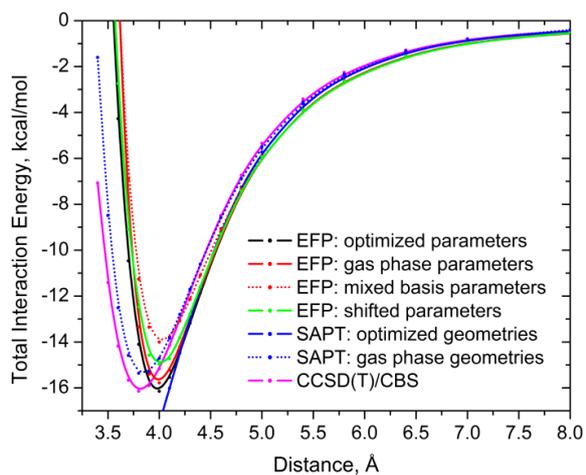
Рис. 37. Молекула o-BPD. Красным отмечены середины связи, для которых также рассчитаны EFP параметры.

Это вещество является типичным органическим полупроводником, подходящим для построения дырочного транспортного слоя.

Моделирование начиналось с определения набора фрагментов, для представления в виде EFP модели. В случае *o*-BPD он должен включать, очевидно, фенильный остаток, который встречается в молекулярной структуре восемь раз. Однако большее внимание необходимо уделять атомам азота, которые не принадлежат ни к одной ароматической системе. Невозможно сделать эффективный фрагмент из одного атома, поскольку внутреннюю систему отсчета фрагмента можно определить на основе, по меньшей мере, трех атомов, не лежащих на одной линии. Это препятствие является типичной ситуацией для органических полупроводников, где трифениламинная часть присутствует в избытке. Мы предлагаем решить эту проблему путем присоединения азота к фенильному остатку, поэтому вторым фрагментом для *o*-BPD является фениламин. Какое из фенильных колец вокруг атома азота присоединяется к нему в каждом конкретном случае, определяется порядком, в котором они выбираются процедурой фрагментации, которая может рассматриваться как случайная. Различные результаты этого выбора требуют разных моделей склеивания. Все они должны быть приняты во внимание и четко заданы в параметрах, чтобы процедура фрагментации успешно достигла своей цели.

Параметры EFP для фенильных и фениламинных фрагментов были получены с помощью программы GAMESS US. Геометрия и электронная волновая функция были рассчитаны на уровне теории HF / 6-31G *, как это было рекомендовано для применения EFP. После использования данной модели, молекула *o*-BPD была успешно представлена в виде совокупности EFP фрагментов, без потери EFP параметров на связях между фрагментами.

3.2 Создание алгоритма для изменения параметров библиотечных EFP фрагментов в соответствии с геометриями исследуемых структур (Flexible EFP).



FaOO - FaOO

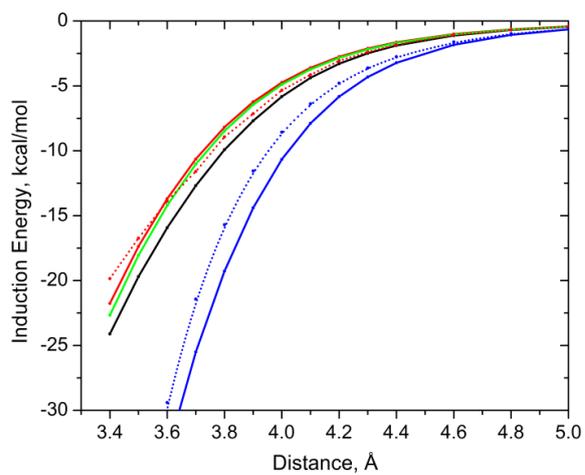
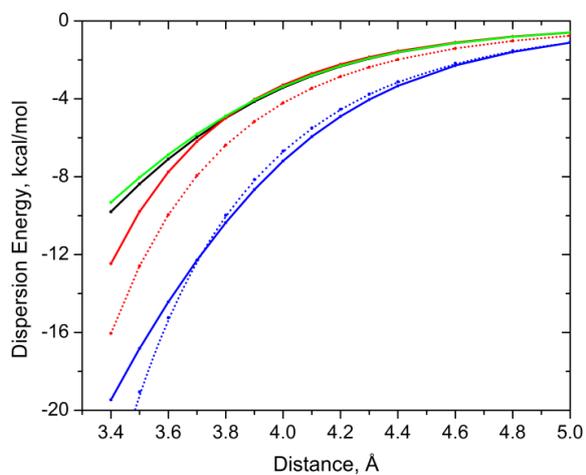
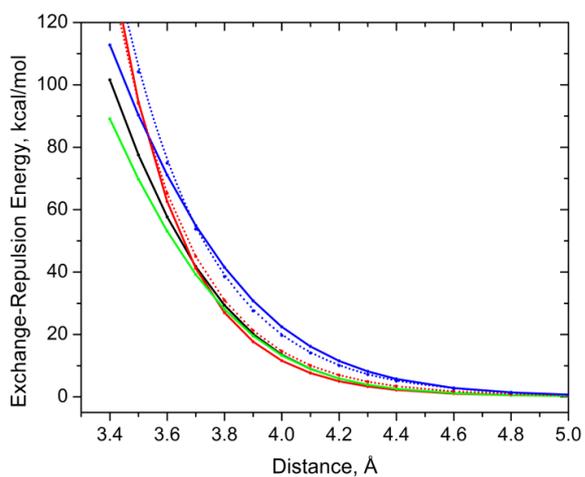
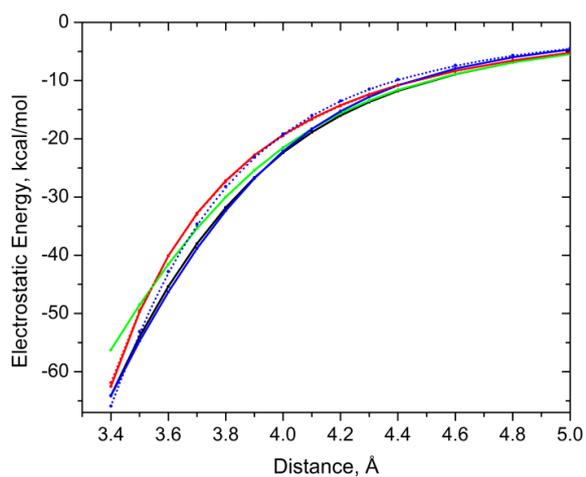


Рис 38. FaOO

Для всех димеров CCSD(T) полные энергии являются наименее связанными по отношению к SAPT и всем схемам EFP. EFP схема 1, в которой параметры пересчитаны для каждой геометрии мономера, является более связанной из всех кривых EFP и, таким образом, менее точной для всех трех димеров.

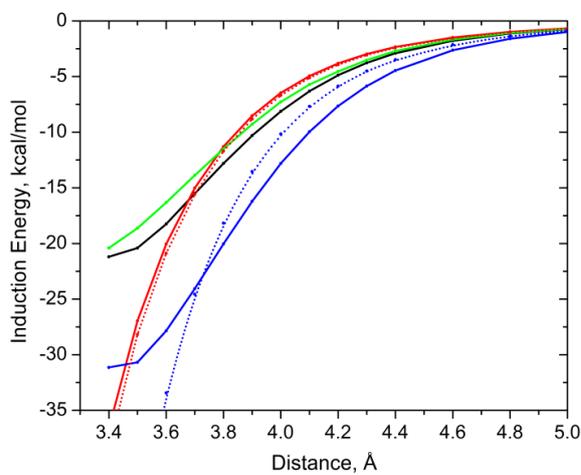
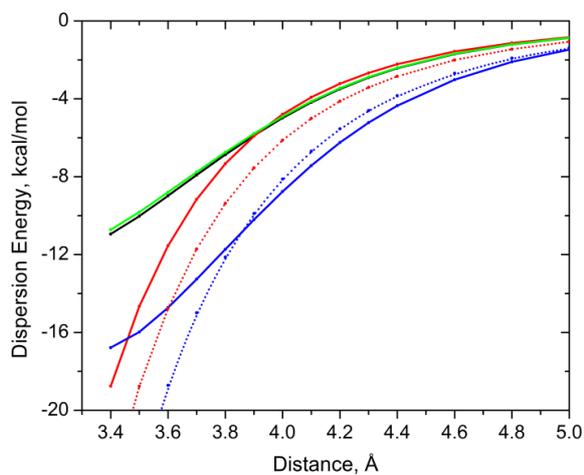
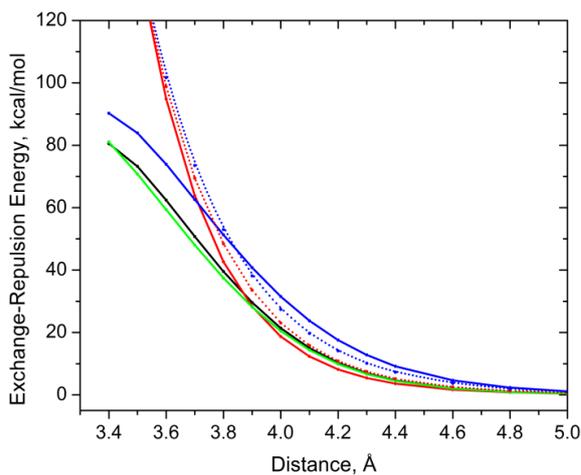
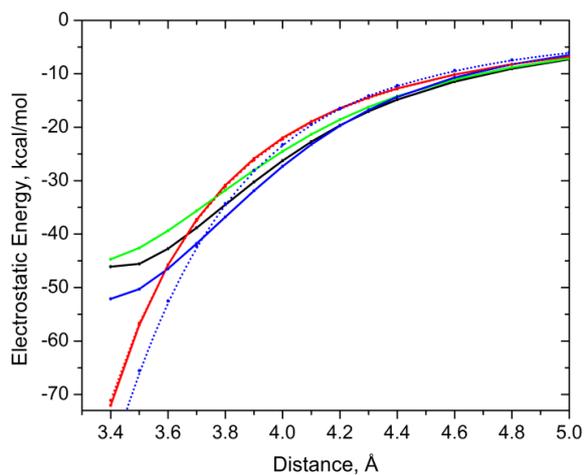
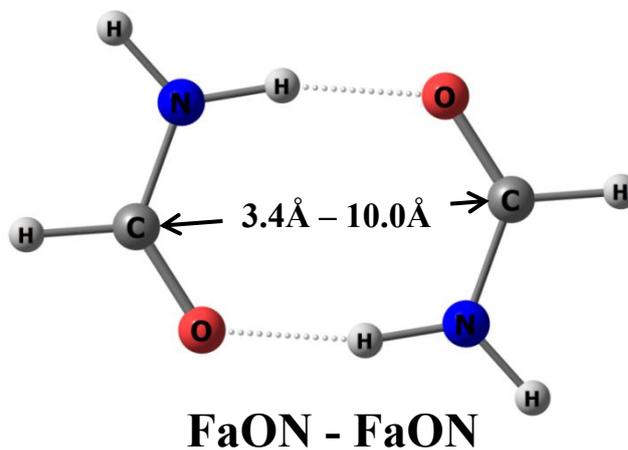
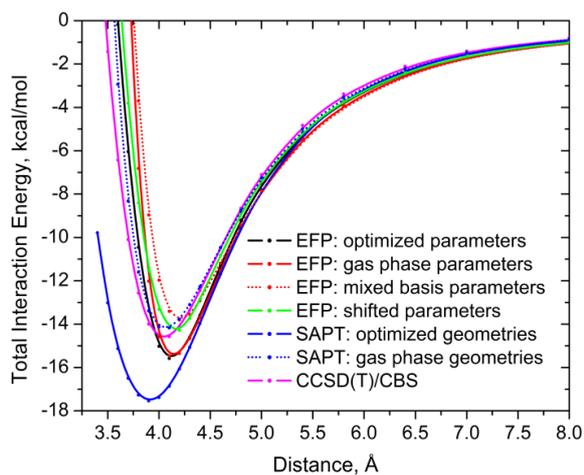


Рис 39. FaON

Схема 2 с газофазных параметров всегда ниже, чем схема 1. Кроме того, схема 3 с газофазными параметрами, полученными из смешанного базиса, ниже, чем схема 2 и ближе всего расположена к CCSD(T).

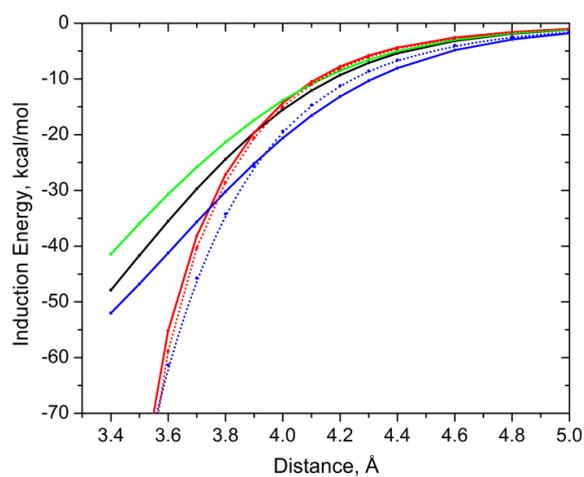
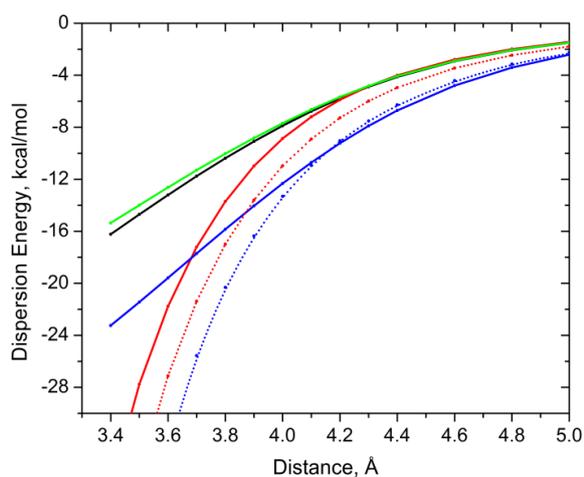
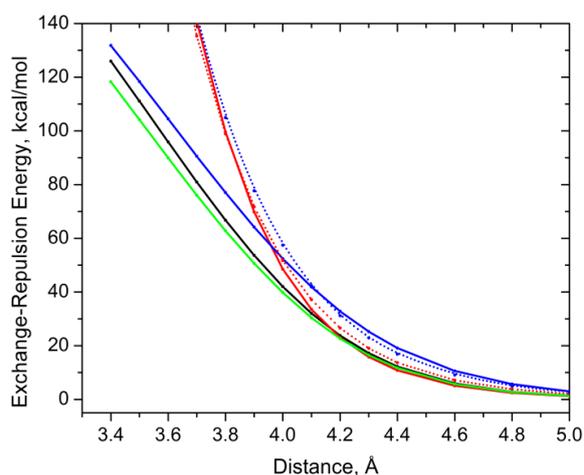
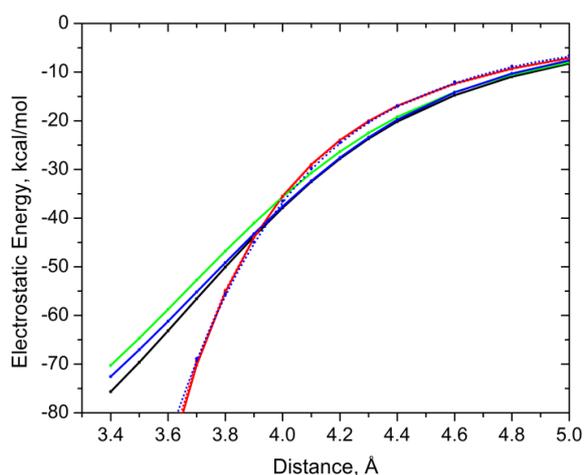
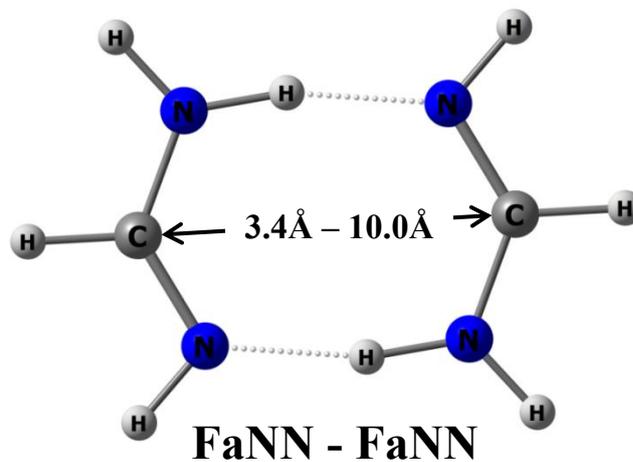
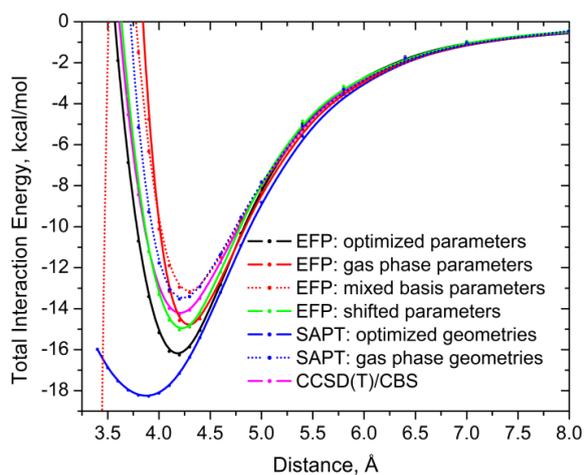


Рис 40. FaNN

Можно ожидать, что если параметры для схем 1 и 4 рассчитывать с использованием смешанного базиса, эти схемы будут более точными и, таким образом, показывают лучшее согласие с CCSD(T) энергией.

Поведение гибридной схемы 4, в которой параметры газовой фазы сдвинуты для оптимизированной геометрии фрагментов, является предметом особого интереса. Для всех димеров схема 4 ниже, чем схема 1. Таким образом, анализ полных энергий взаимодействия предполагает, что схема со смещением газофазных параметров в оптимизированной геометрии фрагмента дает точность, подобную стандартной процедуре EFP, когда параметры газовой фазы используются повсеместно.

Как хорошо известно, в комплексах с водородной связью преобладают электростатические и поляризационные (индукционные) взаимодействия, уравновешенные обменным отталкиванием, в то время как дисперсия играет несколько второстепенную роль. Это верно для трех рассмотренных димеров, несмотря на то, что относительные величины каждого слагаемых отличаются от одного димера к другому.

В целом можно заметить, что энергетические компоненты EFP, рассчитанные схемами 1 и 4 (обе основаны на оптимизированной геометрии фрагмента), ведут себя совершенно аналогично и хорошо согласуются с оптимизированными энергетическими компонентами SAPT. В большинстве случаев компоненты энергии в схеме 4 оказывались немного меньше по величине (то есть, меньшая электростатика, поляризация и дисперсия и меньшее обменное отталкивание), чем в схеме 1 с "оптимизированными параметрами". Тем не менее, для всех энергетических слагаемых, кроме электростатики, где схема 1 соответствует значениям SAPT, различия между схемами 1 и 4 меньше, чем отклонения обеих схем от кривых SAPT для оптимизированных геометрий. Схемы 2 и 3 с "газофазными параметрами" имеют качественно различные кривые энергетических компонентов. А именно, эти схемы переоценивают величину всех компонентов энергии на

коротких расстояниях, то есть, электростатика, поляризационные и дисперсионные компоненты становятся слишком большими на коротких расстояниях, а обменное отталкивание слишком сильным. Тем не менее, так как эти отклонения начинают происходить на расстояниях меньших, чем равновесное состояние (которое находится в 3,9 - 4,0 Å для этих димеров), полные энергии взаимодействия вблизи равновесия достаточно хорошо описываются в схемах 2 и 3.

Как и следовало ожидать, большой базис (на схеме 3) способствует увеличению величины поляризации, дисперсии и энергии обменного отталкивания во всех димеров. Это увеличение является самым большим (в абсолютных величинах) для обменного отталкивания, но в относительных величинах он является наиболее значимым для дисперсионных слагаемых. В результате, схема со смешанным базисом показывает несколько менее точные полные энергии взаимодействия, чем схемы с малым базисом.

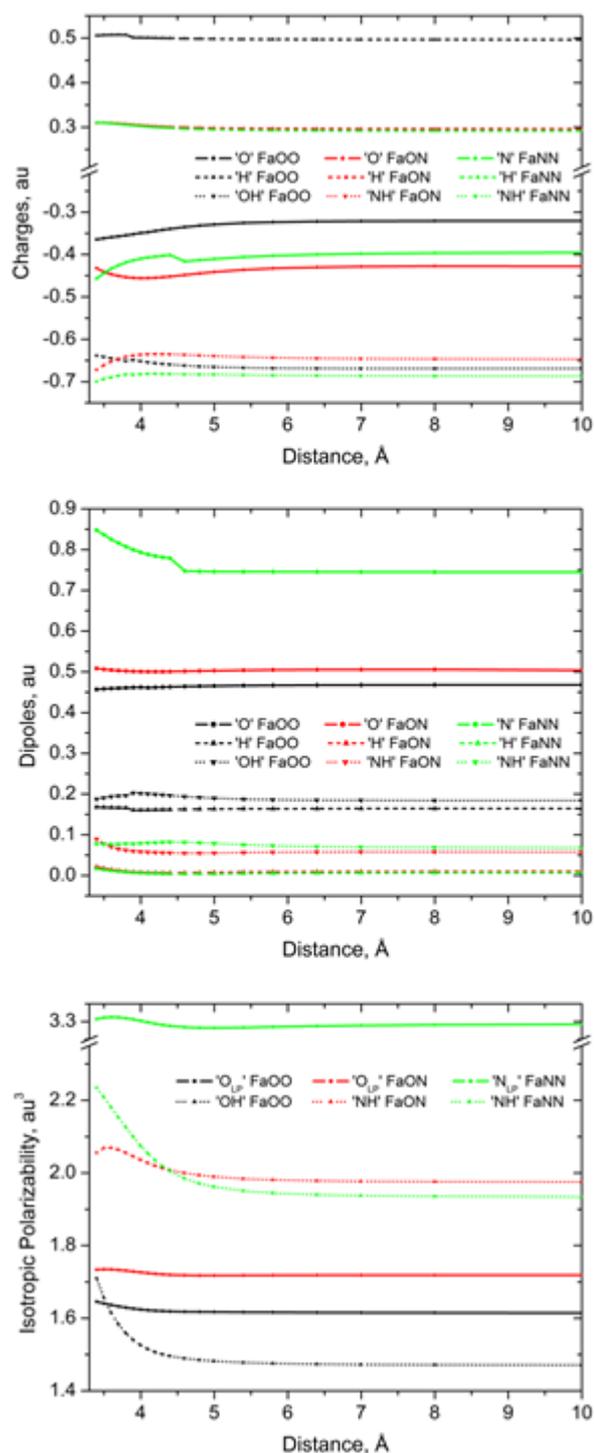


Рис. 41. Анализ монополей, диполей и изотропной поляризации.

Для лучшего понимания этой ошибки мы сделали некоторый анализ монополей, диполей и изотропной поляризации $[f(r) = (1/3) * (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})]$. Он показывает, что существуют несколько различий между результатами, полученными для мономеров и диполей на коротких расстояниях. Но также

существуют большие различия для изотропной поляризации, что вызывает большие ошибки в дисперсионных и индукционных энергиях.

3.3 Изучение влияния способов описания окружения при моделировании структур в конденсированной среде на примере молекулы цитозина в водной среде.

Таблица. 4. Энергии возбуждения, полученные различными квантово-химическими методами в базисе cc-pVDZ для молекулы цитозина.

			EOM-CCSD		CIS(D)		TD-DFT/PBE0		TDDFT/wB97xD	
			Exc. E. eV	Oscil. str.	Exc. E. eV	Oscil. str.	Exc. E. eV	Oscil. str.	Exc. E. eV	Oscil. str.
4.66	0.052	1A'	5.061	0.056	6.152	0.166	4.982	0.045	5.226	0.071
4.87	0.002	1A''	5.482	0.001	6.902	0.002	4.914	0.000	5.253	0.001
5.26	0.002	2A''	6.074	0.000	7.231	0.001	5.805	0.000	6.014	0.000
5.53	0.005	4A''	7.039	0.000	7.886	0.001	6.614	0.000	7.198	0.000
5.61	0.138	2A'	6.068	0.166	7.607	0.353	5.798	0.090	6.147	0.110
5.83	0.000	3A''	6.360	0.000			5.352	0.001	5.253	0.001

Таблица. 5. Энергии возбуждения, полученные различными квантово-химическими методами в базисе aug-cc-pVDZ для молекулы цитозина.

			EOM-CCSD		CIS(D)		TD-DFT/PBE0		TDDFT/wB97xD	
			Exc. E. eV	Oscil. str.	Exc. E. eV	Oscil. str.	Exc. E. eV	Oscil. str.	Exc. E. eV	Oscil. str.
4.66	0.052	1A'			5.963	0.169	4.881	0.054	5.104	0.079
4.87	0.002	1A''	5.406	0.003	6.874	0.002	4.917	0.001	5.252	0.002
5.26	0.002	2A''					5.733	0.000	5.993	0.000
5.53	0.005	4A''	5.571	0.004	6.285	0.012	5.434	0.005	5.902	0.006

5.61	0.138	2A'					5.651	0.086	5.973	0.116
5.83	0.000	3A''	6.268	0.000			5.350	0.001	5.861	0.000

Были выполнены QM/EFP расчеты энергий возбуждения первых 8 электронных состояний для данных 100 различных структур. Для QM подсистемы был использован метод TD-DFT с функционалом PBE0 и базисом cc-pVDZ. Полная энергия QM/EFP взаимодействия включала только электростатические слагаемые.

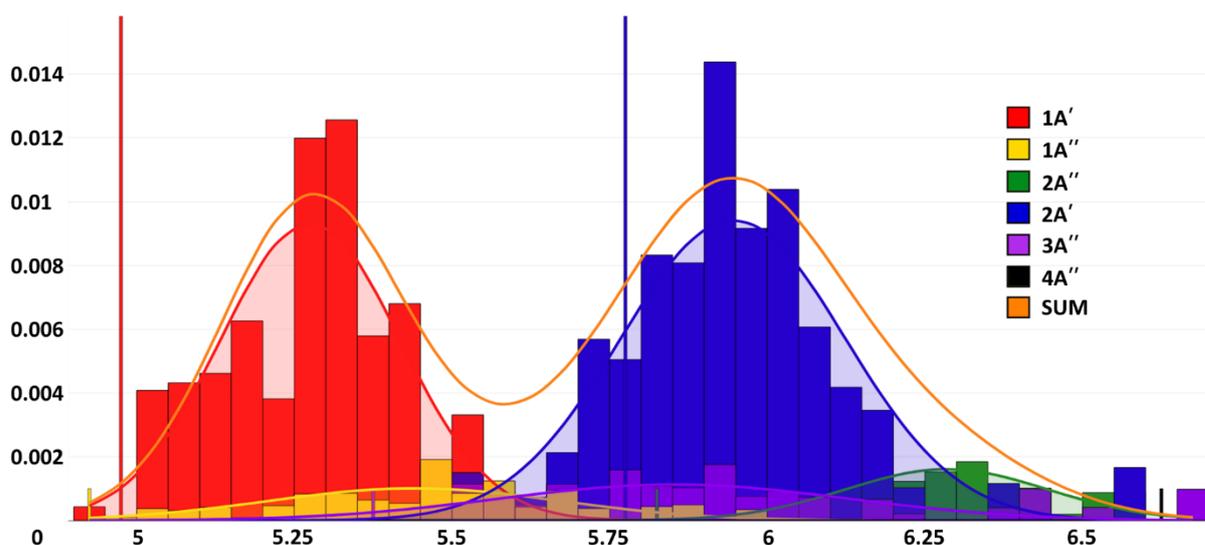


Рис. 42. QM/EFP спектры

Были выполнены QM/MM расчеты энергий возбуждения первых 8 электронных состояний для данных 100 различных структур. Для QM подсистемы был использован метод TD-DFT с функционалом PBE0 и базисом cc-pVDZ. MM подсистема была представлена в виде точечных зарядов.

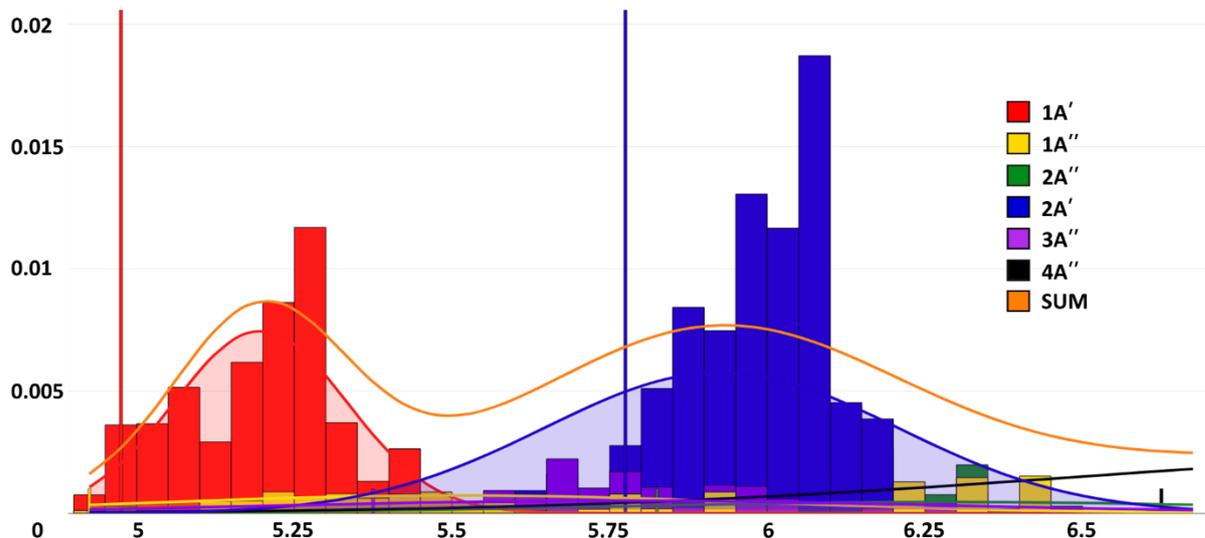


Рис. 43. QM/MM спектры

Были выполнены FMO расчеты энергий возбуждения первых 8 электронных состояний для данных 100 различных структур. Каждая структура была разбита на 7090 фрагментов (молекула цитозина + 7089 молекул воды). Был использован метод FMO1, в котором при расчете полной энергии системы не учитывается энергия взаимодействия димеров.

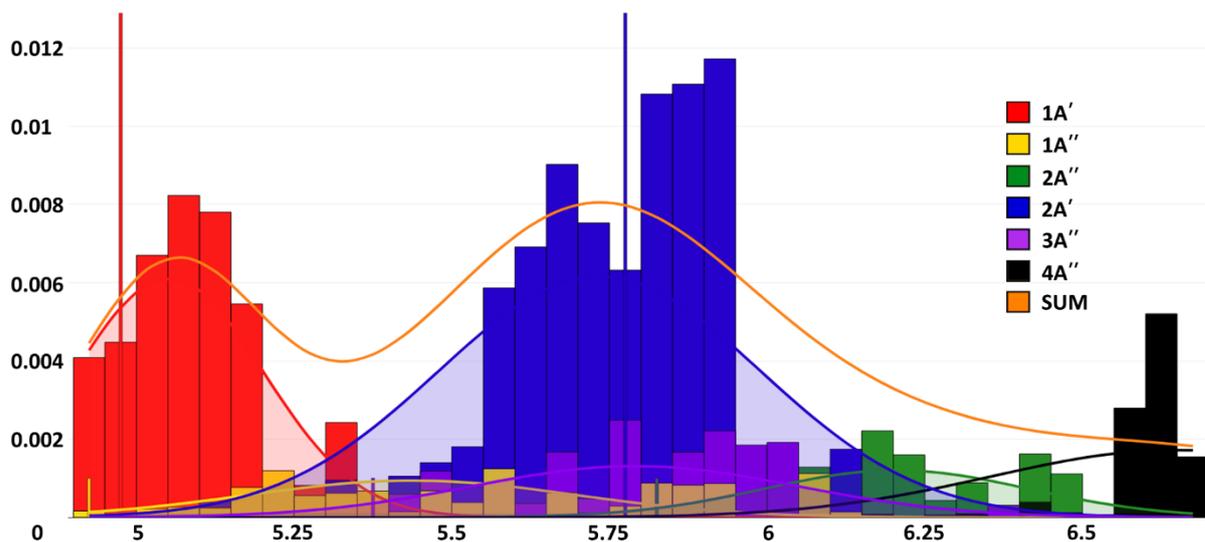


Рис. 44. FMO спектры

Таблица. 6. Статистический анализ полученных спектров.

		1A'	1A''	2A''	4A''	2A'	3A''
QM/EFP	Shift	0.268	0.502	0.454	0.697	0.123	0.475
	FWHM	0.337	0.546	0.378	0.341	0.419	0.653
	MAX	0.013	0.002	0.002	0.000	0.014	0.002
QM/MM	Shift	0.189	0.570	0.452	0.698	0.104	0.388
	FWHM	0.324	1.107	1.217	1.955	0.659	1.262
	MAX	0.012	0.002	0.003	0.001	0.019	0.002
FMO	Shift	0.045	0.498	0.375	0.008	0.089	0.413
	FWHM	0.353	0.613	0.495	0.689	0.601	0.610
	MAX	0.008	0.001	0.002	0.005	0.012	0.002

На основании полученных QM/EFP, QM/MM и FMO результатов, были построены спектры поглощения для первых 6 электронных состояний. В результате сравнения полученных спектров с экспериментальными данными, представленными в статье [205], в также с ранее проведенными QM расчетами в газовой фазе, можно сделать вывод, что наиболее точным оказался метод FMO. Для «ярких» состояний средние сольватохромные сдвиги в методе FMO находились в интервале 0.045 – 0.089 эВ, для «неярких»: 0.375 – 0.489 эВ. Ширины спектральных линий для данного метода находились в интервале 0.353 – 0.689 эВ. Как и ожидалось, менее точным оказался метод QM/MM. Для «ярких» состояний средние сольватохромные сдвиги в методе QM/MM находились в интервале 0.104 – 0.189 эВ, для «неярких»: 0.375 – 0.489 эВ. Ширины спектральных линий для данного метода находились в интервале 0.324 – 1.955 эВ. Главным минусом данного метода оказалась сильная «размазанность» спектров. Однако положительной особенностью данного метода является скорость расчетов. Среднее время QM/MM расчета для 1

структуры составляло 1.5 минуты, в то время как среднее время FMO расчёта для структуры: 6.5 часов. Компромиссным вариантом оказался метод QM/EFP. Среднее время 1 расчета составляло 1.5 часа, средние сольватохромные сдвиги для «ярких» состояний в методе QM/EFP находились в интервале 0.233 – 0.325 эВ, для «неярких»: 0.542 – 0.667 эВ. Ширины спектральных линий для данного метода находились в интервале 0.306 – 0.654 эВ. Также стоит отметить, что во время всех расчетов (QM/EFP, QM/MM, FMO) происходило смешивание молекулярных орбиталей (к примеру, орбиталей 27/28), что сильно сказывается на полученных результатах.

3.4 Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов спектральных свойств и энергий возбуждения для молекулы цитозина в комплексе b-ДНК.

Были выполнены QM/EFP расчеты энергий возбуждения первых 8 электронных состояний для данных 100 различных структур для 2 различных способов фрагментации. Для QM подсистемы был использован метод TD-DFT с функционалом PBE0 и базисом cc-pVDZ. Полная энергия QM/EFP взаимодействия включала только электростатические слагаемые. Стоит отметить, что для случая «больших» фрагментов, молекулярные орбитали, полученные данным методом, являются сильно смешанными (т.е. представляют собой совокупность нескольких орбиталей, посчитанных в газовой фазе), в следствие чего, нельзя четко отнести конкретную орбиталь к какой-либо газофазной молекулярной орбитали. В результате этого спектры поглощения для «больших» фрагментов, посчитанные методом QM/EFP не представлены в данной работе.

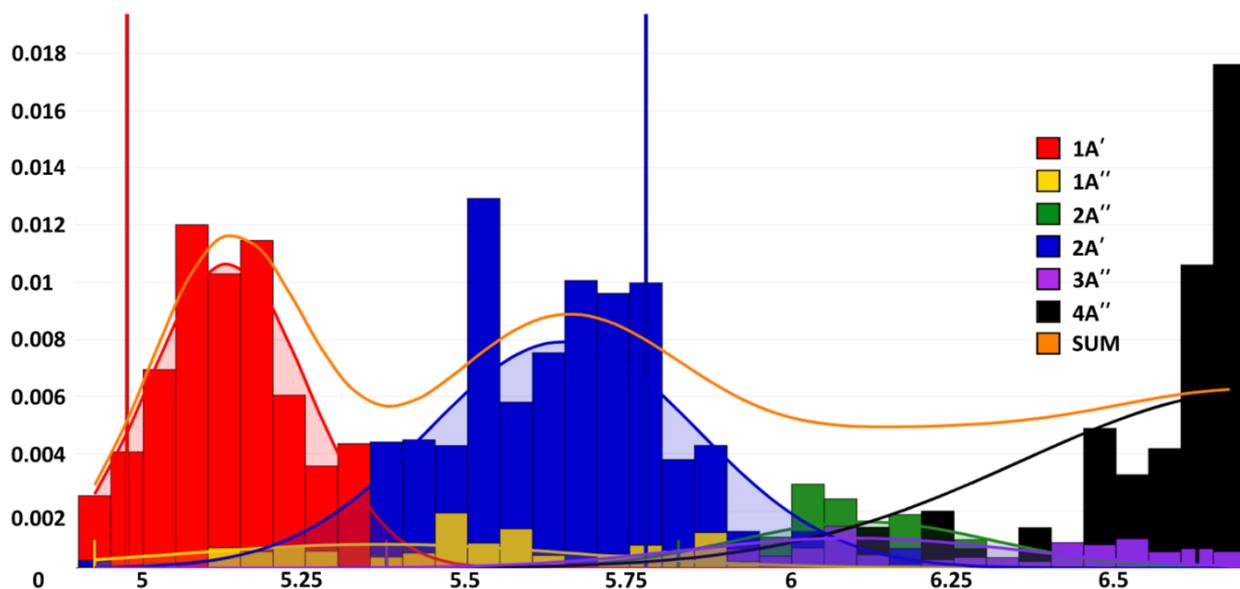


Рис. 45. Спектры поглощения, полученные методом QM/EFP для случая «малых» фрагментов.

Были выполнены QM/MM расчеты энергий возбуждения первых 8 электронных состояний для данных 100 различных структур для 2 различных способов фрагментации. Для QM подсистемы был использован метод TD-DFT с функционалом PBE0 и базисом cc-pVDZ. MM подсистема была представлена в виде точечных зарядов.

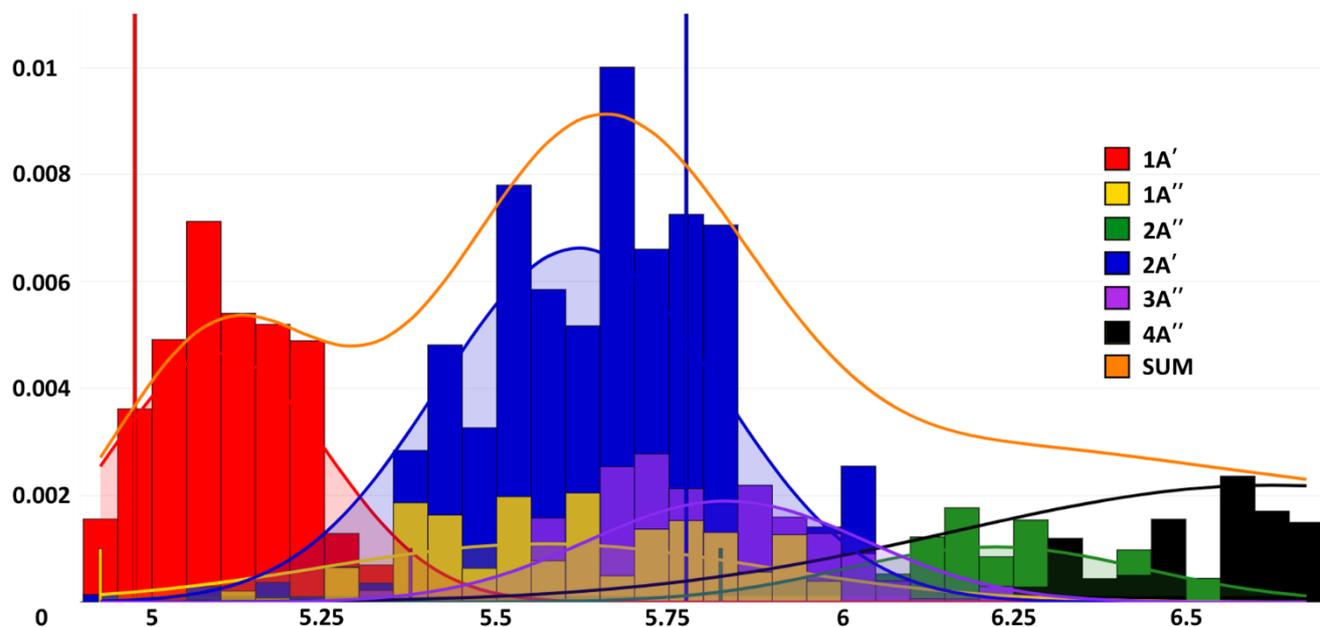


Рис. 46. Спектры поглощения, полученные методом QM/MM для случая «малых» фрагментов.

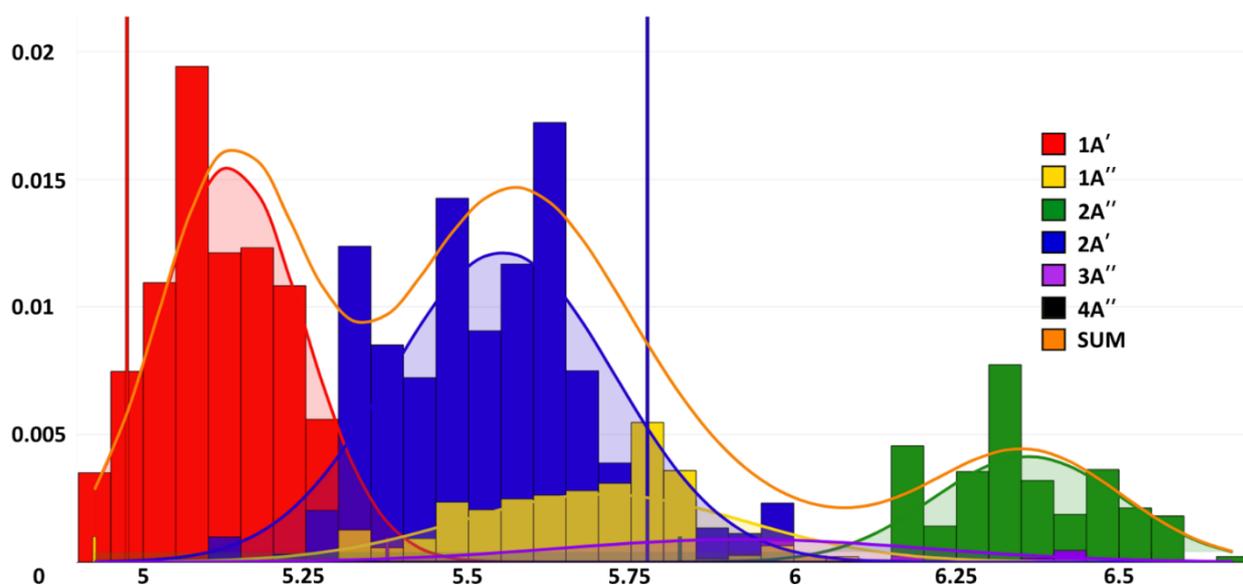


Рис. 47. Спектры поглощения, полученные методом QM/MM для случая «больших» фрагментов.

Были выполнены FMO расчеты энергий возбуждения первых 8 электронных состояний для данных 100 различных структур для 2 различных способов фрагментации. Для всей системы был использован метод TD-DFT с функционалом PBE0 и базисом cc-pVDZ. Был использован метод FMO1, в котором при расчете полной энергии системы не учитывается энергия взаимодействия димеров. Стоит отметить, что для случая «малых» фрагментов, данный метод показал сильно заниженные результаты энергии переходов (в 3-4 раза меньше, чем методы QM/EFP и QM/MM, а также чем в случае «больших» фрагментов). Для проверки корректности использования данного метода для случая «малых» фрагментов был проведен тестовый расчет для конечной структуры, полученной в результате молекулярно-динамического моделирования, с использованием функционала CAMB3LYP. Однако время выполнения единичного данного расчета превышает месяц, что свидетельствует о невозможности использования данного подхода для получения статистических сведений. В результате этого спектры поглощения для «малых» фрагментов, посчитанные методом FMO не представлены в данной работе.

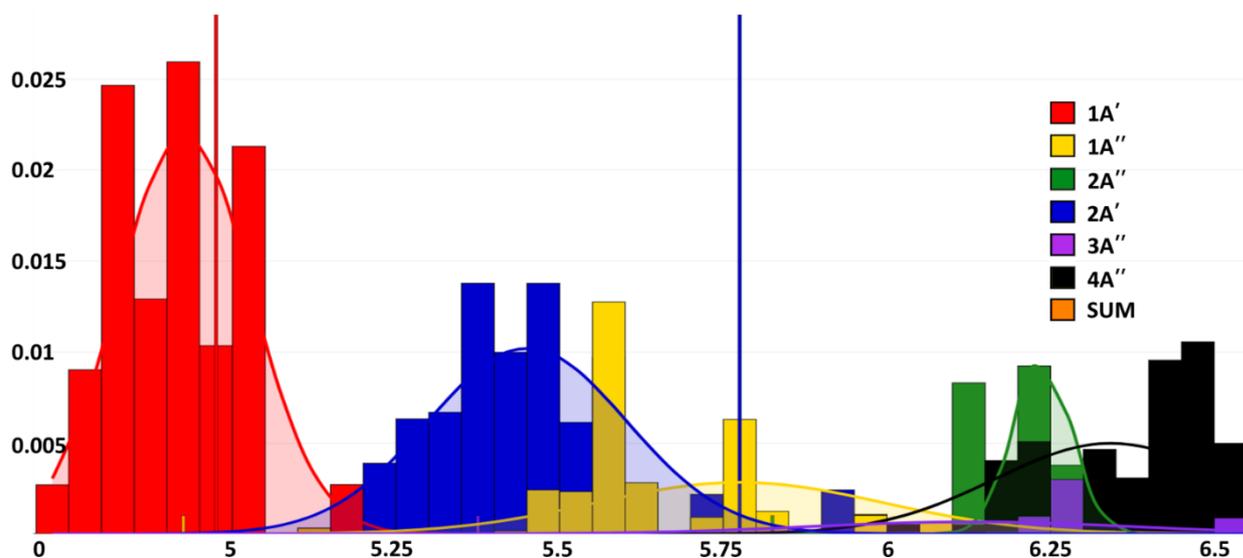


Рис. 48. Спектры поглощения, полученные методом FMO для случая «больших» фрагментов.

На основании полученных QM/EFP, QM/MM и FMO результатов, были построены спектры поглощения для первых 6 электронных состояний. В результате сравнения полученных спектров с экспериментальными данными, представленными в статье [205], а также с ранее проведенными QM расчетами в газовой фазе, можно сделать вывод, что наиболее точным оказался метод FMO.

Таблица 7. Сольватохромные сдвиги, ширины спектральных линий и максимальные значения спектральных линий, полученные для первых 6 электронных переходов при помощи методов QM/EFP, QM/MM и FMO для различных способов фрагментации.

		1A'	1A''	2A''	4A''	2A'	3A''
QM/EFP «малые» фрагменты	Shift	0.123	0.426	0.282	0.085	0.176	0.718
	FWHM	0.287	0.719	0.461	0.869	0.492	0.600
	MAX	0.012	0.002	0.003	0.018	0.013	0.001
QM/MM «малые» фрагменты	Shift	0.090	0.631	0.393	0.015	0.204	0.457
	FWHM	0.367	0.751	0.512	1.081	0.480	0.475
	MAX	0.007	0.002	0.002	0.002	0.010	0.003

QM/MM	Shift	0.126	0.766	0.530	-	0.271	0.544
«большие»	FWHM	0.266	0.515	0.342	-	0.406	0.664
фрагменты	MAX	0.019	0.005	0.008	-	0.017	0.002
FMO	Shift	0.091	0.802	0.403	0.375	0.401	0.718
«большие»	FWHM	0.279	0.554	0.250	0.615	0.397	0.539
фрагменты	MAX	0.028	0.006	0.005	0.007	0.015	0.002

Для «яркого» состояния в случае «больших» фрагментов средний сольватохромный сдвиг в методе FMO был равен 0.091 эВ, для «неярких»: 0.375 – 0.802 эВ. Ширины спектральных линий для данного метода находились в интервале 0.250 – 0.615 эВ. Как и ожидалось, менее точным оказался метод QM/MM. Для «яркого» состояния в случае «больших» фрагментов, средний сольватохромный сдвиг в методе QM/MM был равен 0.126 эВ, для «неярких»: 0.271 – 0.766 эВ в случае «малых» фрагментов, для «ярких» состояний, средние сольватохромные сдвиги находились в интервале: 0.015-0.090 эВ и 0.204-0.631 эВ для «неярких». Ширины спектральных линий для данного метода находились в интервале 0.266 – 0.664 эВ для «больших» фрагментов и в интервале 0.367 – 1.081 эВ для «малых» фрагментов. Главным минусом данного метода оказалась сильная «размазанность» спектров и проблемы при моделировании электронных переходов с участием диффузионных молекулярных орбиталей (в случае «больших» фрагментов данный электронный переход не был описан ни для одной из 100 структур). Однако положительной особенностью данного метода является скорость расчетов, а также слабая зависимость от способа фрагментации структур. Среднее время QM/MM расчета для 1 структуры составляло 1.3 минуты для «малых» фрагментов и 1.8 минуты для больших фрагментов, в то время как среднее время FMO расчёта для 1 структуры для случая «больших» фрагментов - 40 часов. Компромиссным вариантом оказался метод QM/EFP. Среднее время 1 расчета составляло 2.9 часа для «малых» фрагментов, средние

сольватохромные сдвиги для «яркого» состояния в методе QM/EFP находились в интервале 0.085-0.123 эВ, для «неярких»: 0.176 – 0.718 эВ. Ширины спектральных линий для данного метода находились в интервале 0.287 – 0.869 эВ. Также стоит отметить, что во время всех расчетов (QM/EFP, QM/MM, FMO) происходило смешивание молекулярных орбиталей (к примеру, орбиталей 27/28 для «малых» фрагментов), что сильно сказывается на полученных результатах.

3.5. Создание онлайн базы данных энергии возбуждения в конденсированной среде.

Так как разработанные модели исследования являются полностью автоматизированными и почти не требующими контроля, то была создана онлайн база данных Condensed Phase Excitation Energies Database (CoPhEE) по адресу cophagee.photonics.me. В качестве языка программирования использовался язык HTML5. Данная база данных включает различную информацию о выбранном комплексе (в частности «газо-фазные» геометрии; структуры, соответствующие различным шагам молекулярно-динамического моделирования, а также QM/MM, QM/EFP, FMO энергии возбуждения для данных структур; энергии возбуждения в газовой фазе, описанные различными квантово-механическими методами; графики распределения энергий возбуждения (т.е. спектры поглощения); статистический анализ полученных результатов, в частности средние сольватохромные сдвиги, ширины спектральной линий; и др.).

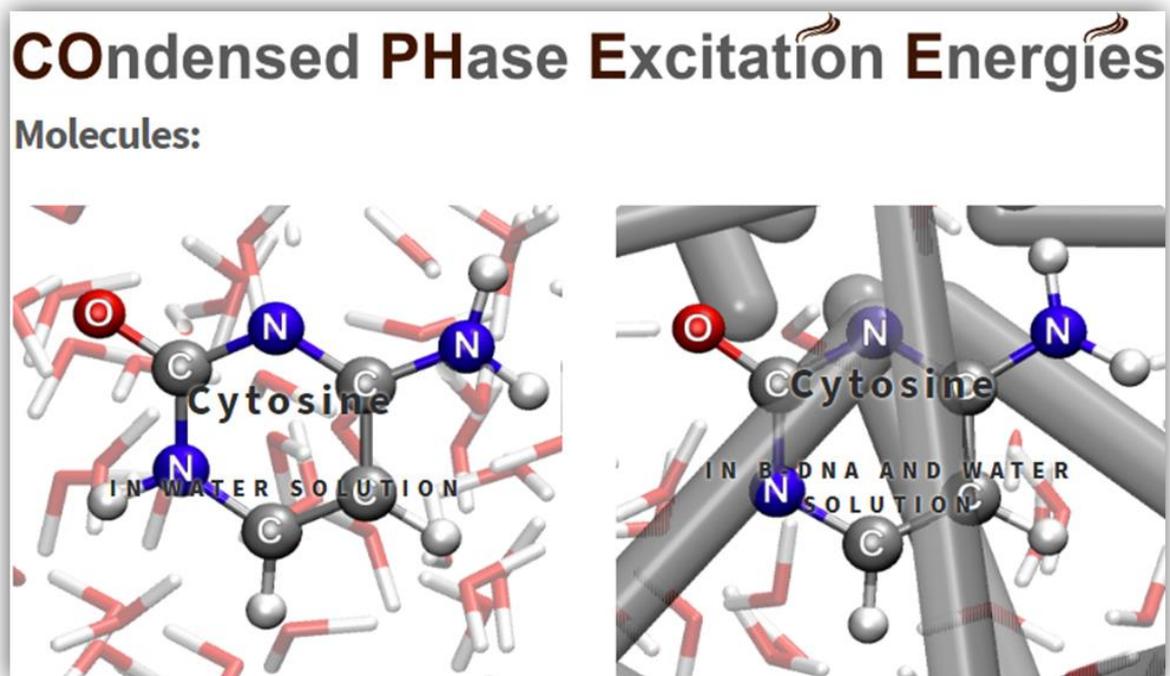


Рис. 49. Вид главной страницы базы данных.

⬇ QM/EFP .INP
⬇ QM/MM .INP
⬇ FMO .INP
⬇ ALL SNAPSHOTS

METHODS				GAS PHASE RESULTS		
	QM/EFP eV		QM/MM eV		FMO eV	
	Shift	FWHM	Shift	FWHM	Shift	FWHM
1A'	0.325	0.306	0.189	0.324	0.045	0.353
1A''	0.654	0.632	0.570	1.107	0.498	0.613
2A''	0.542	0.357	0.452	1.217	0.375	0.495
4A''	0.811	0.327	0.698	1.955	0.008	0.689
2A'	0.233	0.408	0.104	0.659	0.089	0.601
3A''	0.667	0.654	0.388	1.262	0.413	0.610

Рис. 50. Вид страницы для молекулы цитозина.

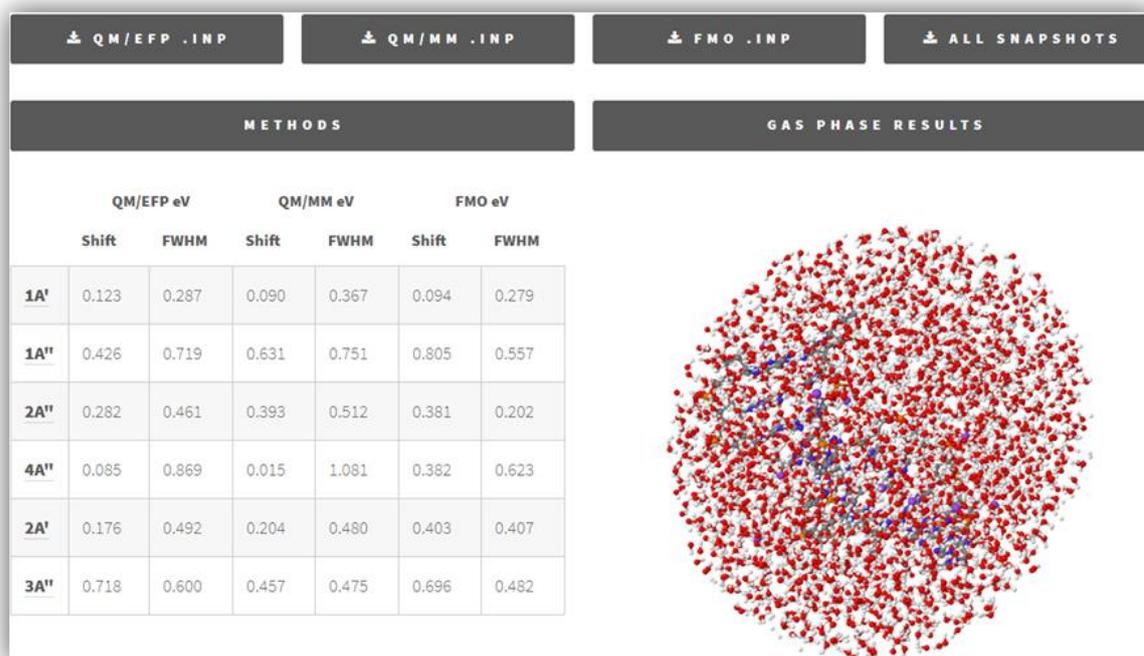


Рис. 51. Вид страницы для комплекса b-ДНК.

В настоящий момент база данных содержит полную информацию об исследованиях, связанных с молекулой цитозина в водной среде, а также молекулы цитозина внутри комплекса b-ДНК в водной среде. Результаты предстоящих исследований также будут добавлять в данную базу данных.

3.6 Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере расчетов транспортных свойств, синглетных и триплетных спектров для фосфоресцентного OLED допанта IrMDQ.

Прежде всего следует сделать некоторые замечания относительно экспериментальных данных, используемых для сравнения, и подчеркнуть, что целью данной работы было оценить влияние неоднородной среды в расчетах, а не воспроизвести экспериментальные данные (что требует имитации условий эксперимента как можно ближе) или для сравнения любого вычислительного метода с доступными экспериментами.

Опубликованные данные для сродства к электрону обычно не являются реальным сродством к электрону, полученным в экспериментах по захвату электронов (таких как обратная фотоэмиссионная спектроскопия) и не

соответствуют значениям рассчитанными для ΔSCF ($EA = E(M^0) - E(M^-)$). Вместо этого они получены путем простого вычитания оптической ширины запрещенной зоны (энергия максимума поглощения) из потенциала ионизации $EA = IP - E(S1)$. В органических полупроводниках сродство к электрону, полученное этими двумя методами, существенно различается [212]. В таблице 8 приведено реальное электронное сродство IrMDQ в газовой фазе, в неявной диэлектрической среде с $\epsilon = 3$ и в двух окружениях, aNPD и CBP. Если вместо этого использовать потенциал ионизации за вычетом оптической ширины запрещенной зоны (что соответствует вертикальной энергии возбуждения, рассчитанной в методе TDDFT), согласие между расчетным и экспериментальным сродством к электрону будет намного лучше.

Представленные спектры поглощения регистрируются в растворе CH_2Cl_2 , для которого модель среды РСМ с надлежащей диэлектрической проницаемостью является более адекватной. Тем не менее вертикальные энергии поглощения легирующей примеси в аморфной матрице играют ключевую роль в транспорте экситонов. К сожалению, до настоящего времени не было получено прямых измерений спектров поглощения IrMDQ в аморфной матрице. Поэтому данные расчеты направлены на расчет энергий синглетного и триплетного поглощения с учетом неоднородного окружения легирующей примеси.

Газофазные и РСМ расчеты дают только вертикальные значения и не дают представления о распределении целевых свойств в слое. Для оптических свойств важно знать распределение энергий перехода и силы осциллятора, которые дают ширину пика, что важно для переноса экситона. Для потенциалов ионизации и сродства к электрону данные распределения связаны со свойствами заряда. Поэтому выборка по молекулярно-динамической траектории необходима для получения реалистичных распределений исследуемых величин.

Рассчитанные спектры поглощения состоят из пяти электронных переходов в относительно узком диапазоне энергий с сильными осцилляторами. Следовательно, полоса поглощения представляет собой оболочку из отдельных пиков, неоднородно уширенных окружающей средой. В результате точное положение и высота максимума поглощения зависят от положения, высоты и ширины отдельных пиков, а не от силы осциллятора вертикальных переходов.

Таблица. 8 Потенциал ионизации и сродство к электрону, рассчитанные различными методами при помощи явного/неявного учета окружения.

	Газовая фаза	PCM ($\epsilon = 3$)	aNPD	CBP
	Потенциал ионизации, эВ			
RHF	6.217	5.493	5.893	5.592
V3LYP	6.190	5.525	6.054	5.705
CAM-V3LYP	6.554	5.892	6.384	6.039
Exp.	5.41			
	Сродство к электрону, эВ			
RHF	-0.311	0.818	-0.585	0.033
V3LYP	0.737	1.665	0.741	1.163
CAM-V3LYP	0.577	1.639	0.781	0.921
	Сродство к электрону ($E_A = IP - E(S1)$), эВ			
V3LYP	3.71	3.02	3.06	3.38
CAM-V3LYP	3.42	2.72	2.3	3.01
Exp. [213]	2.8			

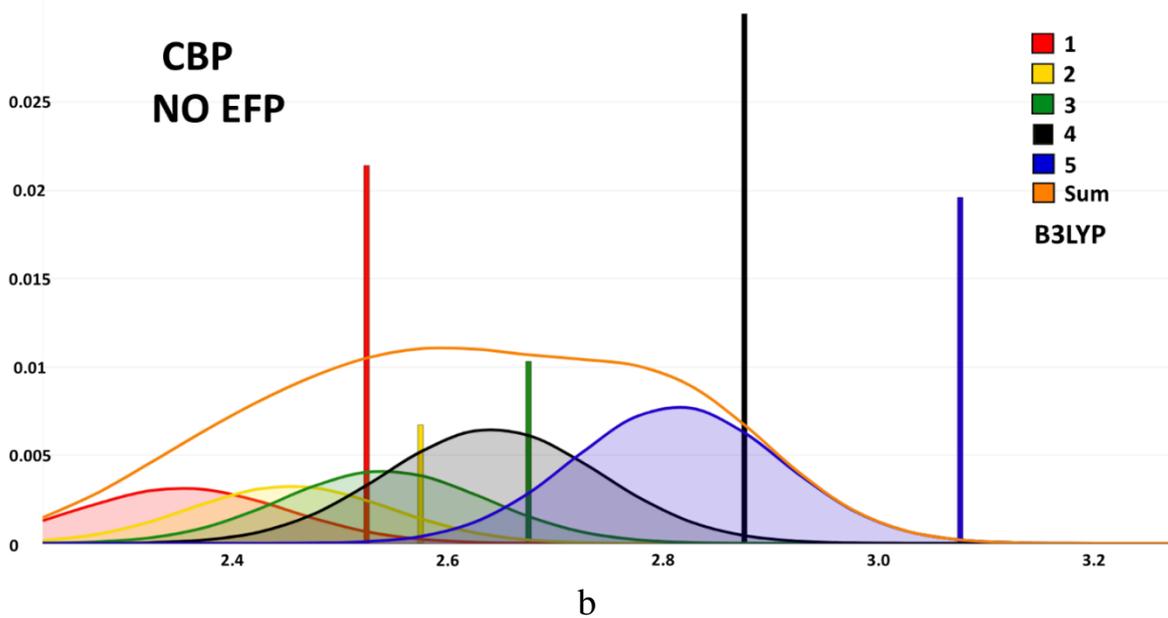
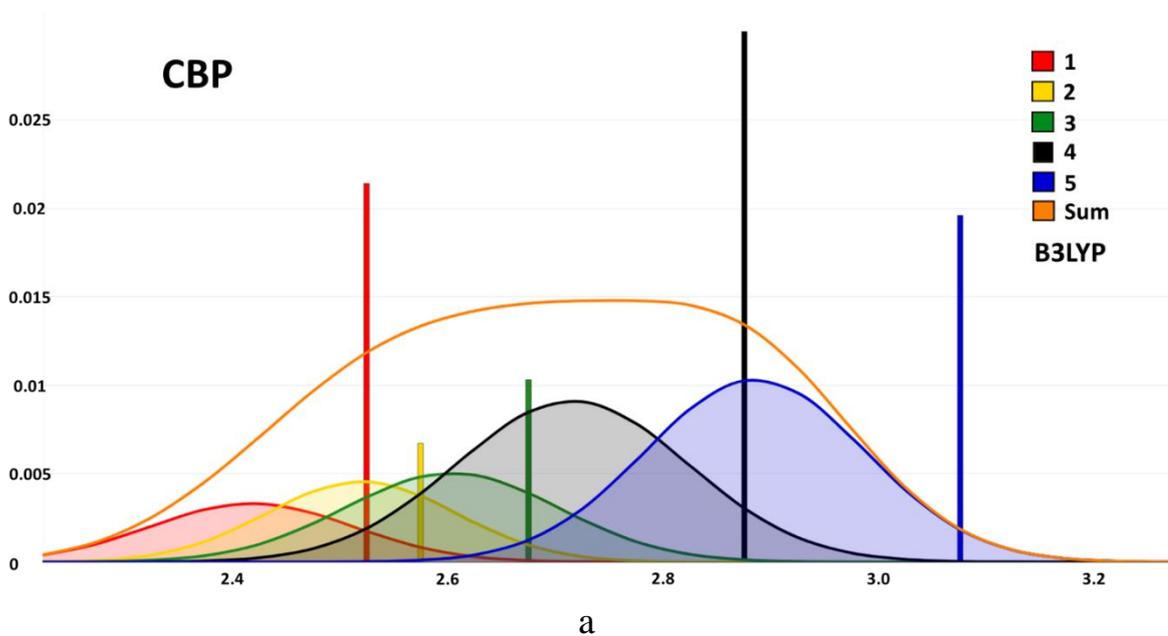
Таблица показывает, что поляризуемое диэлектрическое окружение уменьшает потенциал ионизации и увеличивает сродство к электрону, так что заряженные состояния становятся более стабильными, а щель IP-EA уменьшается. Этот эффект наиболее выражен при использовании PCM.

Таблица. 9 Синглетные и триплетные электронные переходы, рассчитанные различными методами при помощи явного/невного учета окружения.

	Электр. сост.	Газовая фаза	PCM ($\epsilon = 3$)	aNPD	CBP
		Синглет, нм			
B3LYP	1	495.2	488.4	532.2	518.0
	2	479.1	467.6	505.9	497.0
	3	461.3	450.1	485.8	480.8
	4	434.9	431.3	466.0	460.8
	5	404.2	401.3	429.9	433.5
CAM-B3LYP	1	392.7	388.0	408.6	399.6
	2	372.8	365.2	388.7	382.9
	3	346.8	340.2	371.4	366.3
	4	343.4	339.4	357.2	353.5
	5	320.3	318.0	341.6	339.5
Exp. [214]		440			
		Триплет с TDA, нм			
B3LYP	1	536.6	536.6	583.1	562.2
	2	520.6	514.7	553.7	539.3
	3	499.4	499.2	529.0	520.0
	4	479.7	469.9	502.9	498.5
	5	429.8	427.3	469.7	472.8
CAM-B3LYP	1	384.6	379.9	399.0	390.2
	2	364.1	356.4	380.2	374.9
	3	345.2	338.2	365.4	361.4
	4	337.0	333.7	352.1	348.6
	5	318.2	315.8	335.9	334.5
Exp. [215]		525			

Таблица показывает, что PCM модель вызывает небольшой синий сдвиг энергий синглетного поглощения и почти не сдвигает энергии триплетов. Энергии синглетного и триплетного поглощения, рассчитанные для неоднородных аморфных матриц aNPD и CBP, заметно смещены в красный цвет. Однако, если низкоэнергетическая полоса поглощения построена как

совокупность нескольких низкоэнергетических переходов с учетом распределения энергии перехода и силы осциллятора в каждой полосе (Рис. 33, Рис.34), максимальный общий диапазон полосы сдвигается в сторону более высоких энергий (короткие волны).



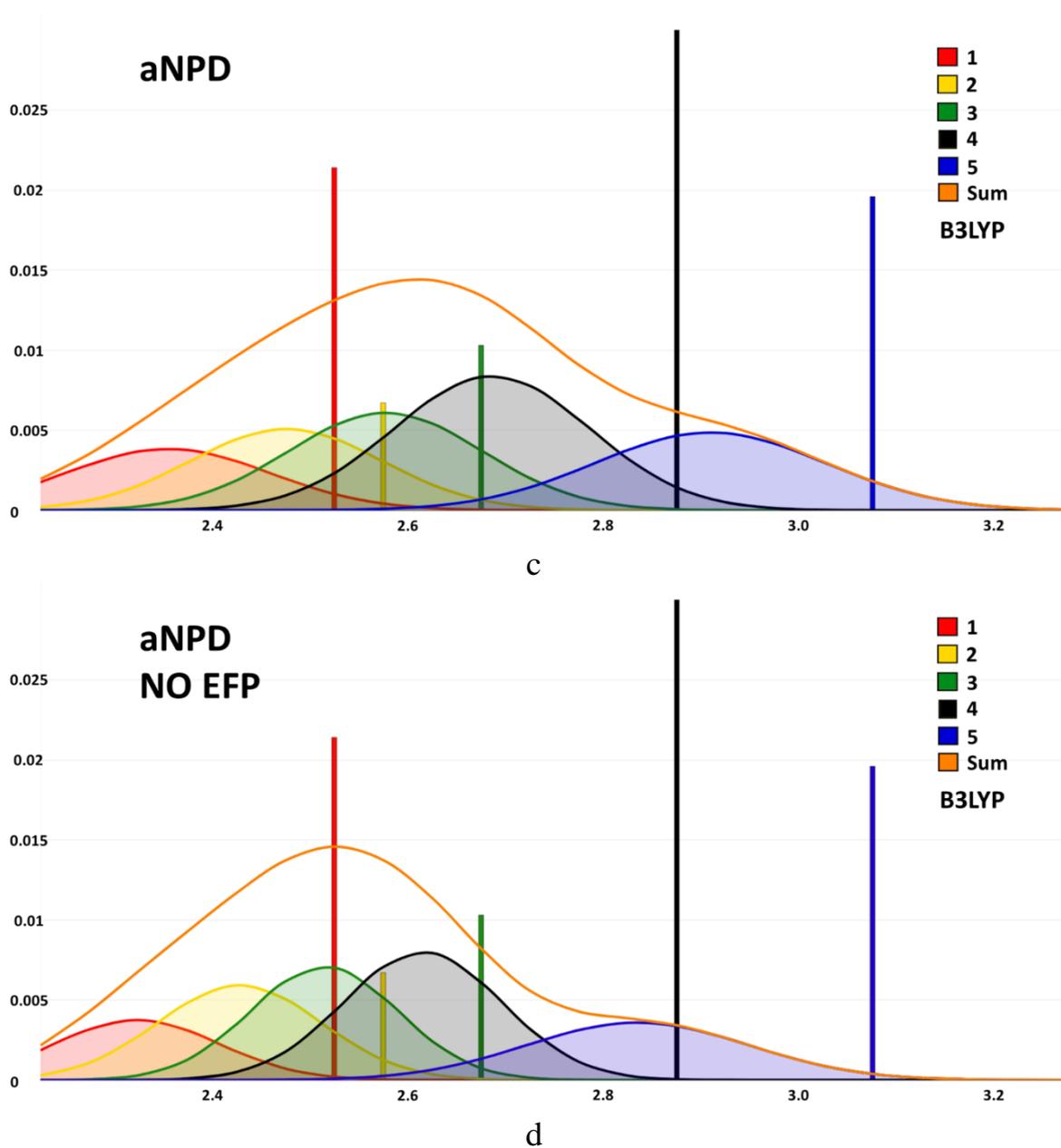
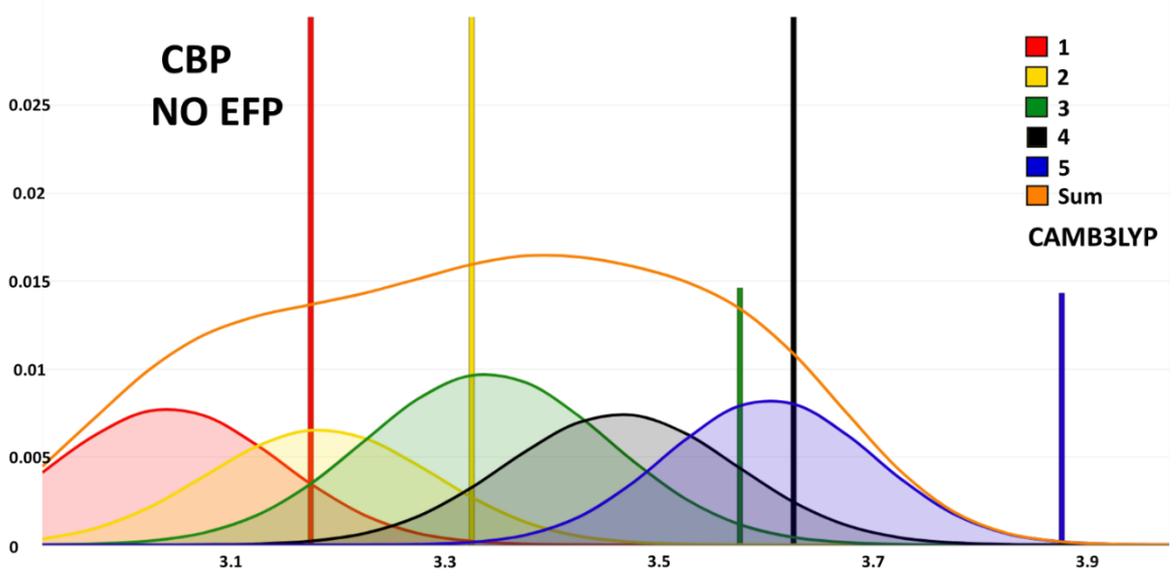
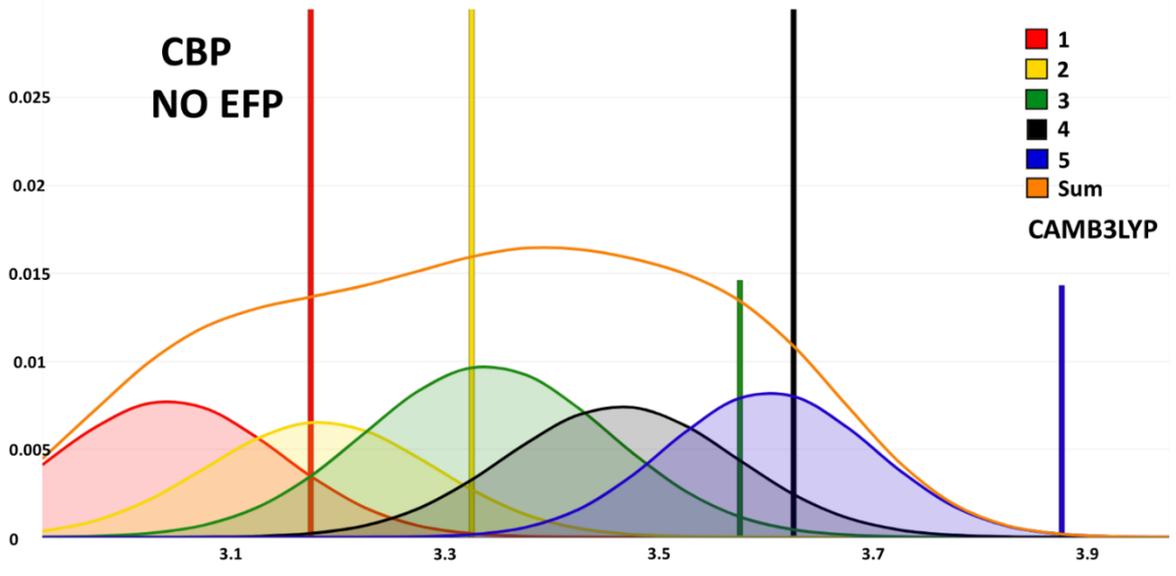


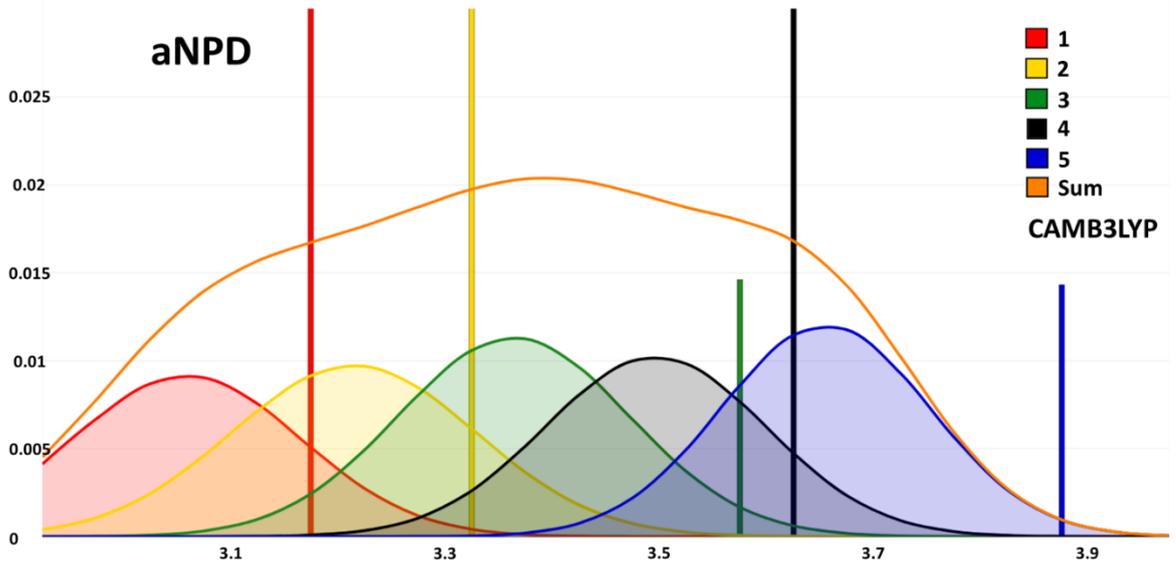
Рис. 52. Спектры абсорбции комплекса IrMDQ при геометриях, полученных в результате молекулярно-динамического моделирования (a, b) в окружении СВР молекул и (c, d) в окружении aNPD молекул, посчитанные с помощью функционала B3LYP с (a, c) и без (b, d) EFP. Тонкие линии показывают позиции и силы осцилятора соответствующих электронных переходов при газо-фазных расчетах.



a



b



c

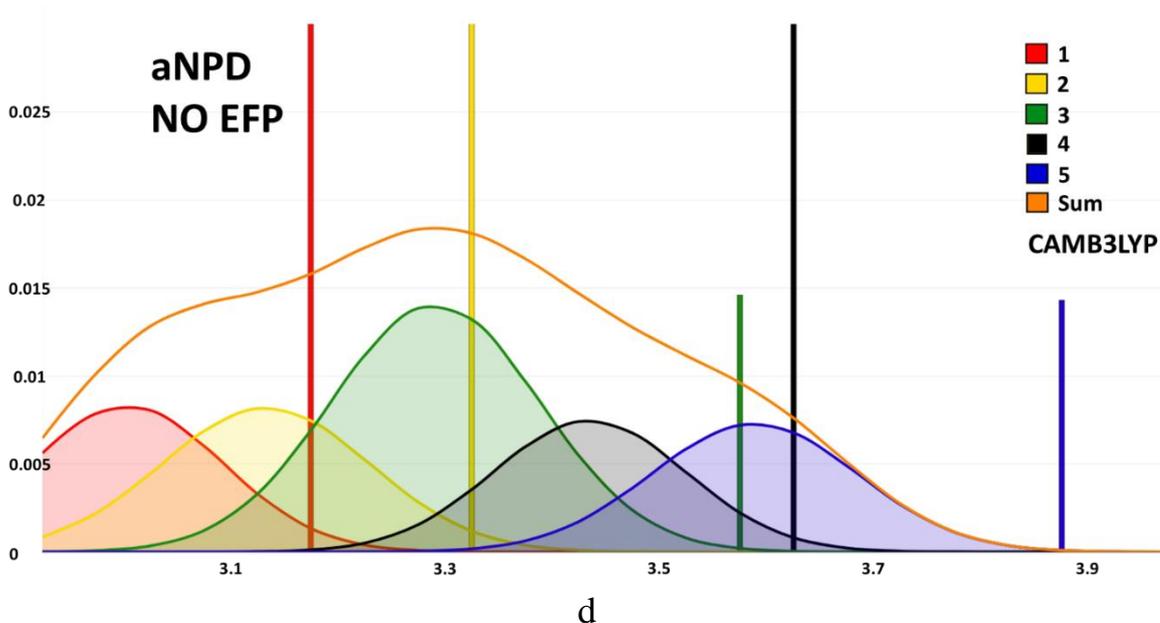


Рис. 53. Спектры абсорбции комплекса IrMDQ при геометриях, полученных в результате молекулярно-динамического моделирования (a, b) в окружении СВР молекул и (c, d) в окружении aNPD молекул, посчитанные с помощью функционала CAMB3LYP с (a, c) и без (b, d) EFP. Тонкие линии показывают позиции и силы осцилятора соответствующих электронных переходов при газо-фазных расчетах.

Возникает вопрос, происходят ли эти спектральные сдвиги из-за неоднородного поляризуемого окружения или из-за структурных искажений хромофора на геометриях, полученных в ходе молекулярно-динамического моделирования. Чтобы выяснить это, были выполнены те же расчеты спектров синглетного поглощения, принимая во внимание только структурные искажения хромофора и отсутствие среды вообще. Рис. 52, Рис. 53, Табл. 10 и Табл. 11 сравнивают спектральные полосы и сдвиги, рассчитанные с EFP и без него.

Можно отметить, что ширина линий для отдельных электронных переходов только немного увеличивается при использовании EFP метода; следовательно, уширение линии происходит в основном из-за структурных искажений хромофора. Влияние среды на спектральный сдвиг не так просто: для некоторых переходов структурные искажения смещают полосу

поглощения в красную область, а поляризуемая среда - в синюю, таким образом частично компенсируя эффект. Для других переходов структурные искажения вызывают только небольшое красное смещение, но поляризуемая среда усиливает эффект.

Таблица. 10. Сольватохромные сдвиги и ширины линий для электронных переходов комплекса IrMDQ в окружении молекул aNPD, рассчитанные с/без метода EFP.

		aNPD					
		Синглет				Триплет	
		B3LYP		CAM-B3LYP		B3LYP	CAM-B3LYP
		EFP	No EFP	EFP	No EFP		
Shift, нм	1	13.80	6.48	1.74	9.36	12.82	2.92
	2	9.77	19.82	1.19	9.06	14.40	0.34
	3	15.64	27.85	10.36	2.07	1.85	11.88
	4	9.64	22.36	5.01	1.44	9.69	3.28
	5	4.13	15.49	1.75	8.09	8.64	0.30
FWHM, eV	1	0.25	0.20	0.25	0.21	0.25	0.26
	2	0.23	0.20	0.27	0.23	0.22	0.27
	3	0.23	0.18	0.25	0.23	0.21	0.24
	4	0.24	0.19	0.24	0.21	0.21	0.24
	5	0.28	0.27	0.23	0.23	0.24	0.24

Таблица. 11. Сольватохромные сдвиги и ширины линий для электронных переходов комплекса IrMDQ в окружении молекул CBP, рассчитанные с/без метода EFP.

		CBP					
		Синглет				Триплет	
		B3LYP		CAM-B3LYP		B3LYP	CAM-B3LYP
		EFP	No EFP	EFP	No EFP		
Shift, нм	1	21.12	6.74	11.51	0.21	13.70	13.45
	2	26.92	13.45	5.68	3.96	5.08	6.28

	3	8.16	3.85	9.42	1.59	8.77	11.33
	4	1.66	11.36	2.52	4.59	11.34	2.17
	5	13.07	24.40	4.59	11.76	7.80	5.60
FWHM, эВ	1	0.22	0.23	0.24	0.25	0.22	0.24
	2	0.21	0.22	0.24	0.25	0.21	0.24
	3	0.23	0.22	0.27	0.27	0.22	0.26
	4	0.25	0.24	0.25	0.25	0.24	0.25
	5	0.24	0.23	0.25	0.23	0.23	0.25

Средняя сила осциллятора (табл. 12) и его среднеквадратичное отклонение (СКО) слегка возрастают в поляризуемой среде. Тем не менее, диапазон разброса значения и максимальная сила осциллятора заметно увеличиваются. Следовательно, общая интенсивность полос поглощения (рис. 52, рис. 53) увеличивается в поляризуемой среде.

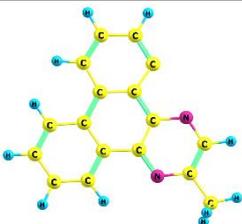
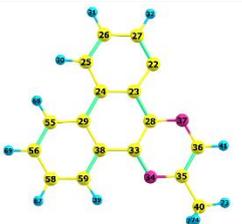
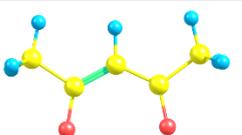
Таблица. 12. Силы осцилляторов для первых 5 синглет-синглетных переходов для комплекса IrMDQ при полном наборе MD геометрий

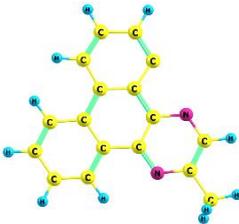
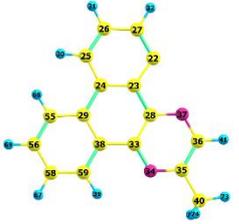
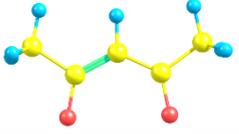
		EFP				No EFP			
		Средн	СКО	Max	Разб.	Средн	СКО	Max	Разб.
CBP									
B3LYP	1	0.016	0.010	0.072	0.072	0.015	0.009	0.059	0.059
	2	0.020	0.013	0.065	0.063	0.015	0.010	0.048	0.046
	3	0.025	0.019	0.105	0.104	0.020	0.018	0.090	0.089
	4	0.049	0.035	0.152	0.151	0.033	0.027	0.120	0.119
	5	0.053	0.030	0.137	0.132	0.038	0.027	0.110	0.108
CAM- B3LYP	1	0.056	0.013	0.100	0.066	0.040	0.009	0.068	0.046
	2	0.048	0.018	0.099	0.097	0.035	0.013	0.070	0.070
	3	0.056	0.041	0.178	0.178	0.056	0.034	0.144	0.143
	4	0.070	0.059	0.205	0.204	0.040	0.041	0.145	0.145
	5	0.056	0.040	0.176	0.175	0.040	0.030	0.129	0.129
aNPD									
B3LYP	1	0.020	0.013	0.062	0.061	0.016	0.008	0.047	0.045
	2	0.025	0.019	0.078	0.078	0.025	0.020	0.100	0.100

	3	0.030	0.024	0.104	0.104	0.027	0.022	0.092	0.092
	4	0.042	0.035	0.165	0.163	0.032	0.029	0.110	0.109
	5	0.029	0.031	0.130	0.129	0.020	0.023	0.109	0.109
CAM- B3LYP	1	0.049	0.014	0.091	0.076	0.037	0.009	0.061	0.041
	2	0.056	0.023	0.134	0.133	0.040	0.020	0.162	0.159
	3	0.061	0.042	0.159	0.159	0.069	0.040	0.160	0.160
	4	0.053	0.045	0.179	0.178	0.034	0.035	0.146	0.145
	5	0.059	0.055	0.313	0.311	0.035	0.030	0.125	0.123

Сила осциллятора зависит от диполя перехода. Однако интересно посмотреть, индуцирует ли поляризуемая среда статический диполь в хромофоре. Таблица 13 показывает, что заметные изменения в распределении электронной плотности IrMDQ не индуцируются поляризуемой средой CBP или aNPD.

Таблица. 13. Среднее значения зарядов на фрагментах комплекса IrMDQ.

	CBP				aNPD			
	EFP		No EFP		EFP		No EFP	
	Средн.	СКО	Средн.	СКО	Средн.	СКО	Средн.	СКО
B3LYP								
	-0.06	0.03	-0.07	0.03	-0.05	0.04	-0.08	0.03
	-0.10	0.03	-0.09	0.03	-0.08	0.03	-0.10	0.02
	-0.29	0.02	-0.30	0.02	-0.27	0.03	-0.29	0.02
Ir	0.45	0.03	0.47	0.03	0.41	0.03	0.47	0.03

CAM-B3LYP								
	-0.03	0.02	-0.05	0.02	-0.03	0.04	-0.05	0.03
	-0.08	0.02	-0.07	0.02	-0.06	0.03	-0.08	0.02
	-0.28	0.02	-0.29	0.02	-0.26	0.03	-0.28	0.02
Ir	0.39	0.03	0.41	0.03	0.35	0.03	0.41	0.03

3.7. Исследование практического применения полученных алгоритмов на примере моделирования эксиплексов на границе разделов слоев ВЗРУМРМ и СВР.

В результате выполненных квантово-химических расчетов, были получены следующие значения энергий связи в эксиплексах. В основном состоянии энергия связи = полная энергия комплекса СВР/ВЗРУМРМ в основном состоянии - полная энергия мономера СВР в основном состоянии - полная энергия мономера ВЗРУМРМ в основном состоянии, в возбужденном: полная энергия комплекса СВР/ВЗРУМРМ в возбужденном состоянии - полная энергия мономера СВР в основном состоянии - полная энергия мономера ВЗРУМРМ в основном состоянии. Стоит отметить, что в таблице представлены только значения для газофазного и РСМ вариантов, так как в случае QM/MM расчетов невозможно правильно определить отдельные компоненты полной энергии системы.

Таблица 14. Энергии связи различных видов эксиплексов СВР/ВЗРУМРМ.

	GAS		PCM	
	S ₀ , ккал/моль	S ₁ , ккал/моль	S ₀ , ккал/моль	S ₁ , ккал/моль
Эксиплекс 1	22.60	56.46	15.31	82.25
Эксиплекс 2	30.40	54.20	22.02	71.05
Эксиплекс 3	21.44	63.02	17.66	88.52
Эксиплекс 4	29.51	56.16	25.71	76.57
Эксиплекс 5	22.67	58.60	27.20	78.95
Эксиплекс 6	25.89	56.22	22.43	76.60
Эксиплекс 7	32.94	47.57	32.10	69.51
Эксиплекс 8	22.31	64.05	17.76	79.48
Эксиплекс 9	23.65	64.73	20.93	85.12
Эксиплекс 10	27.65	56.70	24.04	78.46
Эксиплекс 11	14.58	58.44	12.67	74.08
Эксиплекс 12	14.61	79.02	12.57	99.43
Эксиплекс 13	15.47	79.32	12.72	99.72
Эксиплекс 14	23.43	52.74	20.64	73.07
Эксиплекс 15	15.67	74.46	13.69	94.86
Эксиплекс 16	26.92	59.55	21.69	83.05
Эксиплекс 17	27.99	57.47	24.88	77.89
Эксиплекс 18	16.98	64.62	26.90	76.11
Эксиплекс 19	27.72	61.07	24.33	81.51
Эксиплекс 20	23.24	64.66	20.54	85.06

Данная таблица показывает, что для всех комплексов СВР/ВЗРУМРМ энергия связи в возбужденном состоянии существенно больше, чем в основном состоянии, что свидетельствует об образовании эксиплексов для данных комплексов.

Также были получены структуры граничных орбиталей для данных комплексов.

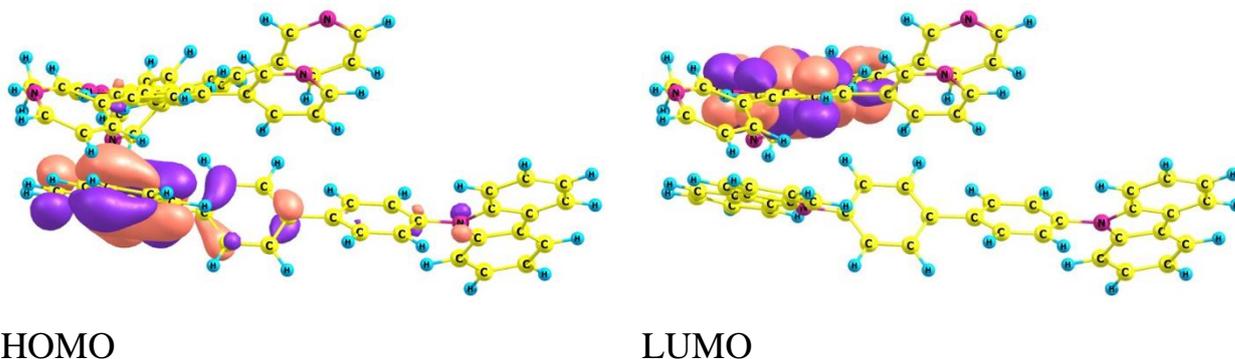


Рис. 54. Структура граничных орбиталей для эксиплекса 16.

После анализа переноса электронной плотности, можно сделать вывод, что из молекул СВР и ВЗРУМРМ образуется эксиплекс с переносом заряда, что является одним из условий применимости данного соединения в органических светоизлучающих устройствах.

Стоит отметить, что в ряде комплексов (около 20%) наблюдался локальный переход. В этом случае перераспределение заряда происходило на молекуле СВР, в остальных случаях перенос заряда происходил с молекулы СВР на ВЗРУМРМ.

На основе полученных расчетов были построены спектры флуоресценции, полученные различными методами.

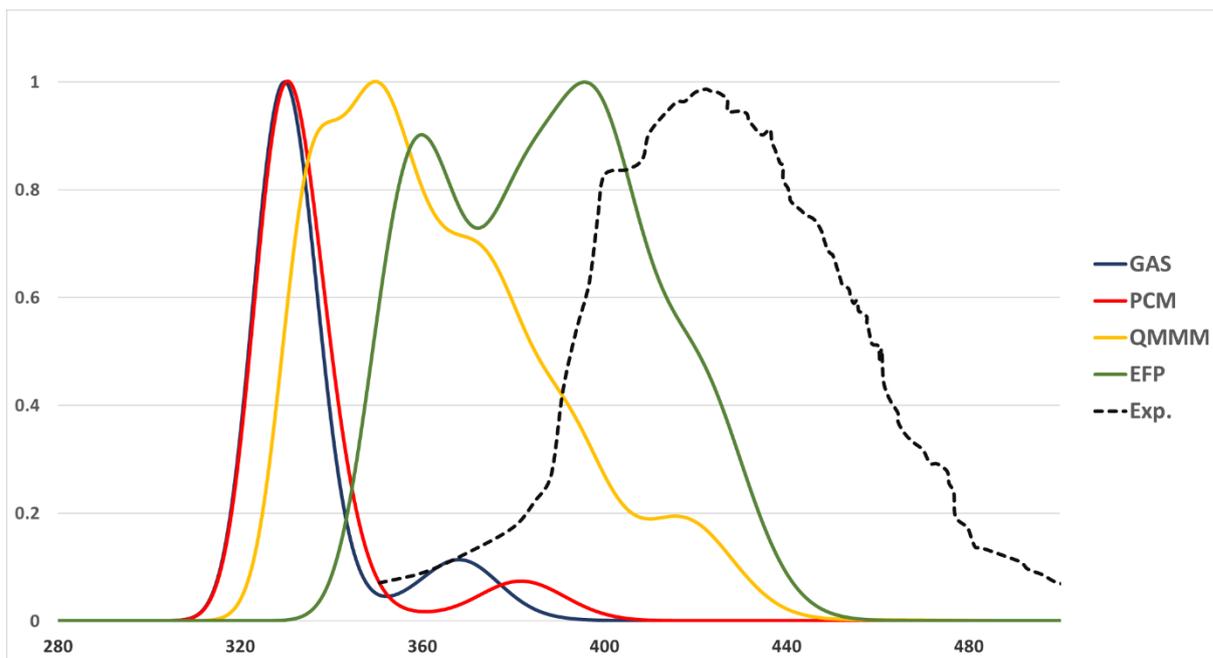
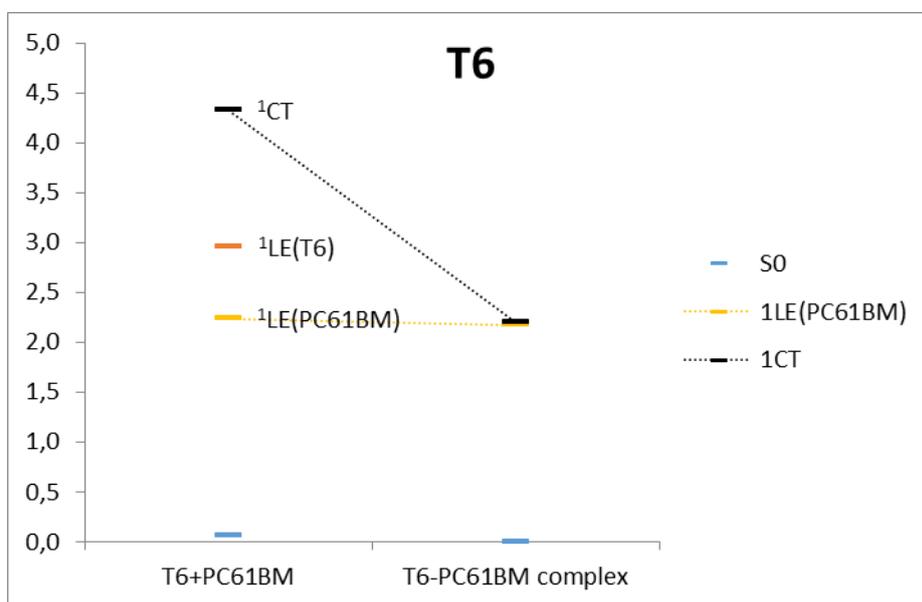


Рис. 55. Спектры флуоресценции эксиплексов СВР/ВЗРУМРМ, полученные различными методами. Пунктиром показан экспериментальный спектр.

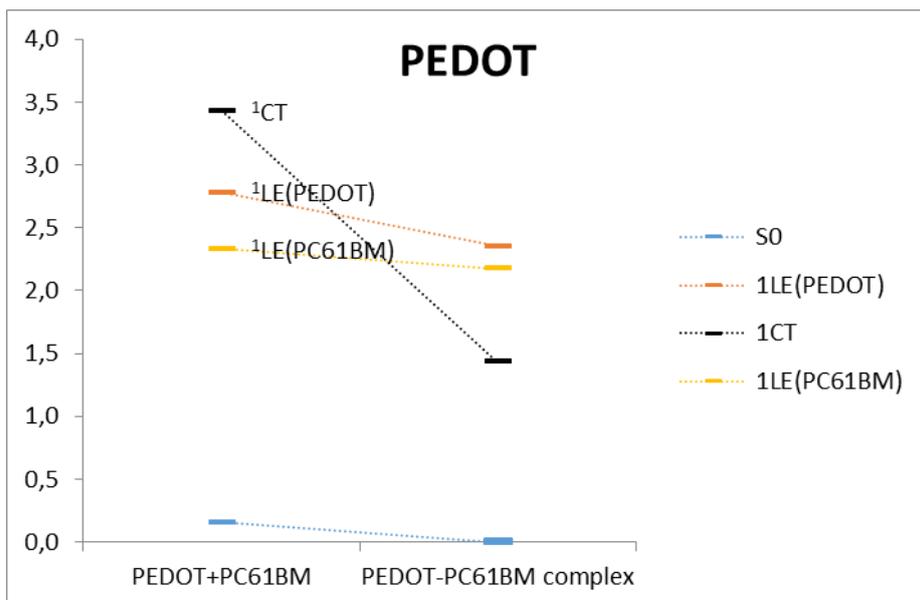
В результате анализа полученных спектров флуоресценции, можно сделать вывод, что модифицированный метод QM/EFP наиболее точно описывает спектральные свойства органических полупроводников, так как полученные значения наиболее точно совпадают с экспериментальными данными. Так же стоит отметить, что метод QM/MM довольно близко строит форму спектральной линии, в отличие от газофазного метода с/без неявным учетом окружения, так как оптимизирует геометрию заданной системы с учетом структуры ближайшего окружения, однако положение максимума спектра флуоресценции несколько отличается от экспериментальных данных, так как окружение описывается лишь на уровне точечных зарядов, в то время как в методе QM/EFP окружение описывается электростатическими, поляризационными, дисперсионными слагаемыми, а также слагаемыми отвечающими за обменное взаимодействие и перенос заряда.

3.8 Теоретическое исследование эксиплексов с переносом заряда в органических фотовольтаиках.

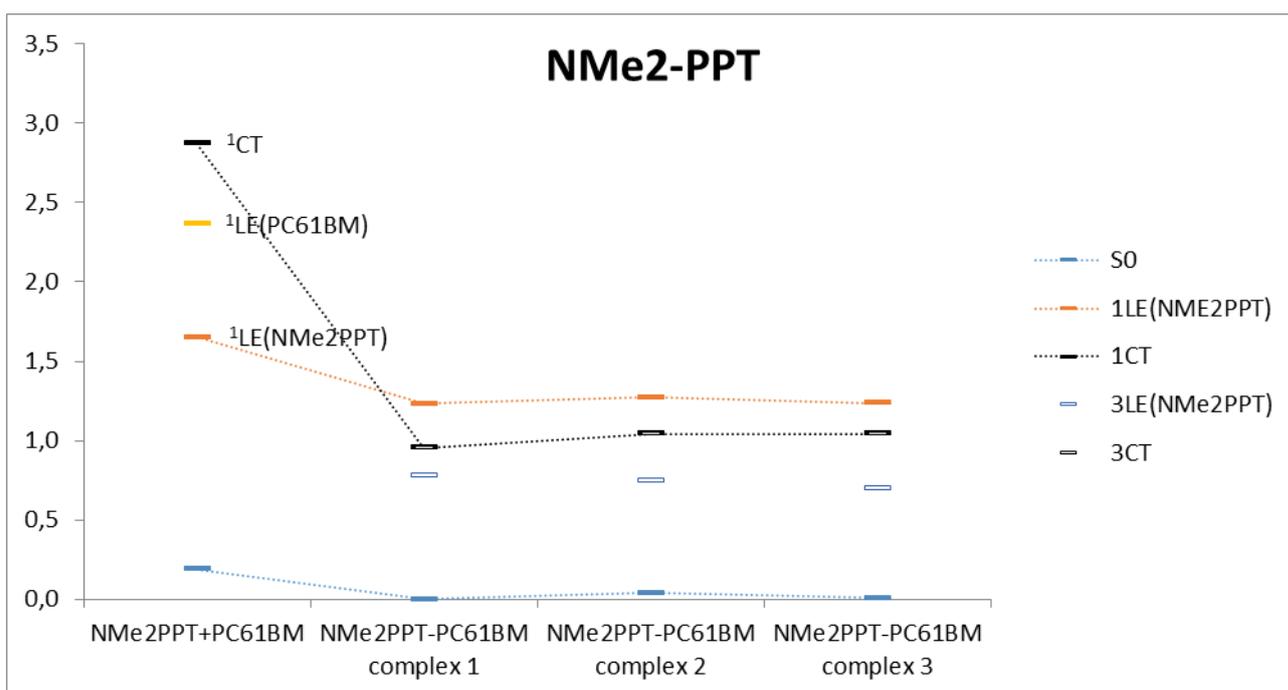
Анализ возбужденных состояний комплексов PC61BM+[T]₆, PC61BM+[PEDOT]₈, PC61BM+[NME2-PPT]₆ показал следующую картину. В комплексе PC61BM-6T при вертикальном возбуждении два низших возбужденных состояния соответствуют локальным возбуждениям на фуллерене (S1) и на 6T(S2). Состояние с переносом заряда является высоковозбужденным. Однако оптимизация геометрии возбужденных состояний приводит к тому, что фуллереновое LE и CT состояния становятся квазивырожденными (LE на 24 мэВ ниже). Поглощение этой системы лежит в синей и УФ области. Таким образом, система PC61BM-6T не удовлетворяет нашим критериям. Если вместо олигомера 6T взять 8T, результат практически не изменится.



а



b



c

Рис.56. Схема уровней PC61BM+T₆, PC61BM+[PEDOT]₈, PC61BM+[NMe2-PPT]₆.

В системе PC61BM+[PEDOT]₈ также имеются два локальных состояния с возбуждением на фуллерене и на олиготиофене, а СТ является более

высоковозбужденным. Также при оптимизации снижаются энергии состояния, локализованного на PEDOT и СТ состояния. Однако в этом случае именно СТ состояние становится значительно ниже LE состояний по энергии, что указывает на образование эксиплекса с переносом заряда. Тем не менее, поглощение этой пары лежит в синей области, поэтому PC61BM+[PEDOT]₈ также не удовлетворяет нашим критериям.

В паре PC61BM+[NME2-PPT]₆, в отличие от систем с бТ и PEDOT, низшим возбужденным состоянием является локализованное на [NME2-PPT]₆. Аналогично PC61BM+[PEDOT]₈, в этой системе также образуется эксиплекс с переносом заряда. Поглощение этой системы лежит в красной области, что уже намного больше удовлетворяет нашим критериям. Дальнейшие модификации в сторону уменьшения энергии вертикального LE перехода могут состоять в увеличении длины цепи олигомера.

Заключение.

В ходе выполнения диссертационной работы была успешно достигнута цель работы: разработка и тестирование методики многомасштабного моделирования структуры и свойств органических полупроводников, а также выполнены все поставленные задачи. На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1. Разработанный алгоритм, позволяющий представлять исследуемую систему в виде совокупности фрагментов, приводит к увеличению точности EFP расчётов. Данный алгоритм позволяет улучшить моделирование «больших» систем, состоящих из повторяющихся элементов, в частности полимеров или органических полупроводников.
2. Разработанная методика изменения EFP параметров библиотечных фрагментов позволяет существенно ускорить расчеты, а также увеличить их точность, по сравнению с ранее использованными подходами. Анализ энергетических компонентов показал, что сильные отклонения на малых расстояниях компенсируются при суммировании всех составляющих полной энергии.
3. Определено существенное влияние способа описания окружения при моделировании структур в конденсированной среде, в частности, сильная зависимость значений энергий электронных переходов и сил осциллятора. Также установлено наличие сильного сольватохромного сдвига между газофазными расчётами и расчётами, использующими комбинированные подходы. Выявлены «слабые» стороны комбинированного QM/EFP подхода, в частности, проблемы при описании молекулярных орбиталей вследствие их перемешивания.
4. Обнаружена связь между спектральными свойствами и способом представления комплекса ν -ДНК в виде совокупности фрагментов. Определены границы применения методов QM/MM, EFP и FMO.

5. Созданная база данных энергий возбуждения в конденсированной среде позволяет облегчить работу по поиску необходимых параметров рассматриваемых соединений, а также произвести сравнение различных методик расчетов.
6. Продемонстрирована зависимость способа описания окружения на потенциал ионизации, сродство к электрону, а также на спектры синглетного и триплетного поглощения. Также определено, что эффекты, вызванные окружающей средой или структурной деформацией, могут быть легко различимы, в частности, сдвиги спектров и увеличение сил осциллятора вызваны окружающей средой, а уширение полосы – структурными изменениями.
7. Показана эффективность применения модифицированного QM/EFP подхода для моделирования спектральных свойств органических полупроводников, в частности, моделирования матричного слоя с допантом, а также моделирования процесса образования эксиплексов на границе разделов.
8. Предсказаны возможные пары PC61BM + [NMe₂-PPT]₆ и PC61BM + [PEDOT]₈, способные к образованию эксиплекса с переносом заряда, что позволит существенно улучшить свойства фотовольтаических устройств на их основе.

Использованная литература.

1. Møller C., Plesset M.S. Note on an approximation treatment for many-electron systems // *Physical Review*. — 1934. — V. 46. — Issue 7. — P. 618–622.
2. Raghavachari K. et al. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories // *Chem Phys Lett*. — 1989. — V. 157. — Issue 6. — P. 479–483.
3. Bartlett R.J., Musiał M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry // *Rev Mod Phys*. — 2007. — V. 79. — Issue 1. — P. 291–352.
4. Jeziorski B., Moszynski R., Szalewicz K. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes // *Chem Rev*. — 1994. — V. 94. — Issue 7. — P. 1887–1930.
5. Moszynski R. Symmetry-adapted perturbation theory for the calculation of Hartree-Fock interaction energies // *Mol Phys*. — 1996. — V. 88. — Issue 3. — P. 741–758.
6. Huang Y. et al. Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives // *Light: Science and Applications*. — 2020. — V. 9. — Issue 1. — P. 1–16.
7. Salehi A. et al. Recent Advances in OLED Optical Design // *Advanced Functional Materials*. — 2019. — V. 29. — Issue 15. — P. 1808803.
8. Lee S.M. et al. A Review of Flexible OLEDs Toward Highly Durable Unusual Displays // *IEEE Transactions on Electron Devices*. — 2017. — V. 64. — Issue 5. — P. 1922–1931.
9. Hsiang E.L. et al. Prospects and challenges of mini-LED, OLED, and micro-LED displays // *J Soc Inf Disp*. — 2021. — V. 29. — Issue 6. — P. 446–465.
10. Cai X., Su S.J. Marching Toward Highly Efficient, Pure-Blue, and Stable Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes // *Advanced Functional Materials*. — 2018. — V. 28. — Issue 43. — P. 1802558.

11. Han J. et al. Narrowband blue emission with insensitivity to the doping concentration from an oxygen-bridged triarylboron-based TADF emitter: nondoped OLEDs with a high external quantum efficiency up to 21.4% // *Chem Sci.* — 2022. — V. 13. — Issue 12. — P. 3402–3408.
12. Birks J.B. Excimers // *Reports on Progress in Physics.* — 1975. — V. 38. — Issue 8. — P. 903–974.
13. Saigusa H., Lim E.C. Excimer formation in van der Waals dimers and clusters of aromatic molecules // *Acc Chem Res.* — 1996. — V. 29. — Issue 4. — P. 171–178.
14. Förster T. Excimers // *Angewandte Chemie International Edition in English.* — 1969. — V. 8. — Issue 5. — P. 333–343.
15. Huenerbein R., Grimme S. Time-dependent density functional study of excimers and exciplexes of organic molecules // *Chem Phys.* — 2008. — V. 343. — Issue 2–3. — P. 362–371.
16. Heissenbüttel M.C. et al. Nature of the excited states of layered systems and molecular excimers: Exciplex states and their dependence on structure // *Phys Rev B.* — 2019. — V. 99. — Issue 3. — P. 035425.
17. Shirai S. et al. Ab initio studies of aromatic excimers using multiconfiguration quasi-degenerate perturbation theory // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2011. — V. 115. — Issue 26. — P. 7687–7699.
18. Ge Q., Head-Gordon M. Energy Decomposition Analysis for Excimers Using Absolutely Localized Molecular Orbitals within Time-Dependent Density Functional Theory and Configuration Interaction with Single Excitations // *J Chem Theory Comput.* — 2018. — V. 14. — Issue 10. — P. 5156–5168.
19. Ge Q., Mao Y., Head-Gordon M. Energy decomposition analysis for exciplexes using absolutely localized molecular orbitals // *Journal of Chemical Physics.* — 2018. — V. 148. — Issue 6. — P. 5156–5168.
20. Dover C.B. et al. Endothermic singlet fission is hindered by excimer formation // *Nat Chem.* — 2018. — V. 10. — Issue 3. — P. 305–310.

21. Sung J. et al. Direct Observation of Excimer-Mediated Intramolecular Electron Transfer in a Cofacially-Stacked Perylene Bisimide Pair // *J Am Chem Soc.* — 2016. — V. 138. — Issue 29. — P. 9029–9032.
22. Ye T. et al. Effect of local and global structural order on the performance of perylene diimide excimeric solar cells // *ACS Appl Mater Interfaces.* — 2013. — V. 5. — Issue 22. — P. 11844–11857.
23. Thirion D. et al. Intramolecular excimer emission as a blue light source in fluorescent organic light emitting diodes: A promising molecular design // *J Mater Chem.* — 2012. — V. 22. — Issue 15. — P. 7149–7157.
24. Vollbrecht J. Excimers in organic electronics // *New Journal of Chemistry.* — 2018. — V. 42. — Issue 14. — P. 11249–11254.
25. Thirupathi P. et al. Pyrene Excimer-Based Peptidyl Chemosensors for the Sensitive Detection of Low Levels of Heparin in 100% Aqueous Solutions and Serum Samples // *ACS Appl Mater Interfaces.* — 2015. — V. 7. — Issue 26. — P. 14243–14253.
26. Focsaneanu K.S., Scaiano J.C. Potential analytical applications of differential fluorescence quenching: Pyrene monomer and excimer emissions as sensors for electron deficient molecules // *Photochemical and Photobiological Sciences.* — 2005. — V. 4. — Issue 10. — P. 817–821.
27. Østergaard M.E., Hrdlicka P.J. Pyrene-functionalized oligonucleotides and locked nucleic acids (LNAs): Tools for fundamental research, diagnostics, and nanotechnology // *Chem Soc Rev.* — 2011. — V. 40. — Issue 12. — P. 5771–5788.
28. Karuppanan S., Chambron J.C. Supramolecular chemical sensors based on pyrene monomer-excimer dual luminescence // *Chem Asian J.* — 2011. — V. 6. — Issue 4. — P. 964–984.
29. Ibele L.M. et al. Excimer Intermediates en Route to Long-Lived Charge-Transfer States in Single-Stranded Adenine DNA as Revealed by

- Nonadiabatic Dynamics // *Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2020. — V. 11. — Issue 18. — P. 7483–7488.
30. Improta R. Quantum mechanical calculations unveil the structure and properties of the absorbing and emitting excited electronic states of guanine quadruplex // *Chemistry - A European Journal*. — 2014. — V. 20. — Issue 26. — P. 8106–8115.
 31. Carvelli M. et al. Exciton formation and light emission near the organic-organic interface in small-molecule based double-layer OLEDs // *Org Electron*. — 2012. — V. 13. — Issue 11. — P. 2605–2614.
 32. Park Y.S. et al. Exciplex-forming Co-host for organic light-emitting diodes with ultimate efficiency // *Adv Funct Mater*. — 2013. — V. 23. — Issue 39. — P. 4914–4920.
 33. Palilis L.C. et al. Highly efficient molecular organic light-emitting diodes based on exciplex emission // *Appl Phys Lett*. — 2003. — V. 82. — Issue 14. — P. 2209–2211.
 34. Zhu W.Q., Jiang X.Y., Zhang Z.L. Exciplex formation and properties at organic solid interface in organic light emitting devices // *J Shanghai Univ*. — 2006. — V. 10. — Issue 2. — P. 156–160.
 35. Matsumoto N., Adachi C. Exciplex formations at the HTL/Alq3 interface in an organic light-emitting diode: Influence of the electron-hole recombination zone and electric field // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — V. 114. — Issue 10. — P. 4652–4658.
 36. Park Y.S., Jeong W.I., Kim J.J. Energy transfer from exciplexes to dopants and its effect on efficiency of organic light-emitting diodes // *J Appl Phys*. — 2011. — V. 110. — Issue 12. — P. 124519.
 37. Zhao J. et al. Highly efficient green and red OLEDs based on a new exciplex system with simple structures // *Org Electron*. — 2017. — V. 43. — P. 136–141.

38. Cherpak V. et al. Mixing of phosphorescent and exciplex emission in efficient organic electroluminescent devices // *ACS Appl Mater Interfaces*. — 2015. — V. 7. — Issue 2. — P. 1219–1225.
39. Anger I., Rykova E., Bagaturyants A. MD/QC Simulation of the Structure and Spectroscopic Properties of α -NPD–BAIq Exciplexes at an α -NPD/BAIq Interface in OLEDs // *ChemistrySelect*. — 2017. — V. 2. — Issue 29. — P. 9495–9500.
40. Kim H.B., Kim D., Kim J.J. Exciplex: Its nature and application to OLEDs // *Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*. — 2018.
41. Sreedhar Ram K. et al. Characterising exciton generation in bulk-heterojunction organic solar cells // *Nanomaterials*. — 2021. — V. 11. — Issue 1. — P. — 209.
42. Ng T.W. et al. Charge-transfer complexes and their role in exciplex emission and near-infrared photovoltaics // *Advanced Materials*. — 2014. — V. 26. — Issue 31. — P. 5569–5574.
43. Pivrikas A. et al. A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. — 2007. — V. 15. — Issue 8. — P. 677–696.
44. Ilmi R., Haque A., Khan M.S. High efficiency small molecule-based donor materials for organic solar cells // *Organic Electronics*. — 2018. — V. 58. — P. 53–62.
45. Song J., Bo Z. Donor materials for organic solar cell (OSC) // *Organic and Hybrid Solar Cells*. — 2014. — V. 9783319108551. — P. 53–96.
46. Ganesamoorthy R., Sathiyam G., Sakthivel P. Review: Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2017. — V. 161. — P. 102–148.
47. Masunov A.E. et al. Symmetry-Breaking in Cationic Polymethine Dyes: Part 2. Shape of Electronic Absorption Bands Explained by the Thermal

- Fluctuations of the Solvent Reaction Field // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2015. — V. 119. — Issue 26. — P. 6807–6815.
48. Ganim Z., Tokmakoff A. Spectral signatures of heterogeneous protein ensembles revealed by MD simulations of 2DIR spectra // *Biophys J*. — 2006. — V. 91. — Issue 7. — P. 2636–2646.
49. Pan C.P. et al. Correlation of tryptophan fluorescence spectral shifts and lifetimes arising directly from heterogeneous environment // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2011. — V. 115. — Issue 12. — P. 3245–3253.
50. Graf A. et al. Correlating the transition dipole moment orientation of phosphorescent emitter molecules in OLEDs with basic material properties // *J Mater Chem C Mater*. — 2014. — V. 2. — Issue 48. — P. 10298–10304.
51. Mroczek D.P., Lankevich V., Bittner E.R. How charges separate: Correlating disorder, free energy, and open-circuit voltage in organic photovoltaics // *Faraday Discuss*. — 2019. — V. 216. — P. 236–251.
52. Rancova O. et al. Origin of non-Gaussian site energy disorder in molecular aggregates // *Chem Phys Lett*. — 2017. — V. 674. — P. 120–124.
53. Nagata Y. Polarizable atomistic calculation of site energy disorder in amorphous Alq3 // *ChemPhysChem*. — 2010. — V. 11. — Issue 2. — P. 474–479.
54. Kahle F.J. et al. Does Electron Delocalization Influence Charge Separation at Donor-Acceptor Interfaces in Organic Photovoltaic Cells? // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — V. 122. — Issue 38. — P. 21792–21802.
55. Kahle F.J. et al. How to interpret absorption and fluorescence spectra of charge transfer states in an organic solar cell // *Mater Horiz*. — 2018. — V. 5. — Issue 5. — P. 837–848.
56. Bässler H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study // *physica status solidi (b)*. — 1993. — V. 175. — Issue 1. — P. 15–56.

57. Borsenberger P.M., Pautmeier L., Bässler H. Charge transport in disordered molecular solids // *J Chem Phys.* — 1991. — V. 94. — Issue 8. — P. 5447–5454.
58. Nikitenko V.R., Strikhanov M.N. Transport level in disordered organics: An analytic model and Monte-Carlo simulations // *J Appl Phys.* — 2014. — V. 115. — Issue 7. — P. 073704.
59. Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects // *Chem Phys.* — 1981. — V. 55. — Issue 1. — P. 117–129.
60. Tomasi J., Persico M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent // *Chem Rev.* — 1994. — V. 94. — Issue 7. — P. — 2027–2094.
61. Cammi R., Tomasi J. Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems: Iterative versus matrix-inversion procedures and the renormalization of the apparent charges // *J Comput Chem.* — 1995. — V. 16. — Issue 12. — P. 1449–1458.
62. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // *Chemical Reviews.* — 2005. — V. 105. — Issue 8. — P. 2999–3094.
63. Sadeghian K., Schütz M. On the photophysics of artificial blue-light photoreceptors: An ab initio study on a flavin-based dye dyad at the level of coupled-cluster response theory // *J Am Chem Soc.* — 2007. — V. 129. — Issue 13. — P. 4068–4074.
64. Levine B.G., Martínez T.J. Isomerization through conical intersections // *Annu Rev Phys Chem.* — 2007. — V. 58. — P. 613–634.
65. Levine B.G. et al. Implementation of ab initio multiple spawning in the Molpro quantum chemistry package // *Chem Phys.* — 2008. — V. 347. — Issue 1–3. — P. 3–16.

66. Martínez T.J. Insights for light-driven molecular devices from ab initio multiple spawning excited-state dynamics of organic and biological chromophores // *Acc Chem Res.* — 2006. — V. 39. — Issue 2. — P. 119–126.
67. Malaspina T., Coutinho K., Canuto S. Analyzing the $n \rightarrow \pi^*$ electronic transition of formaldehyde in water. A sequential Monte Carlo/time-dependent density functional theory // *J Braz Chem Soc.* — 2008. — V. 19. — Issue 2. — P. 305–311.
68. Chen X., Xu E., Cao Z. Theoretical study on the singlet excited state of pterin and its deactivation pathway // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2007. — V. 111. — Issue 38. — P. 9255–9262.
69. Bravaya K.B. et al. Theoretical characterization of the 1,3-diazaazulene molecule and its derivatives // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* — 2008. — V. 855. — Issue 1–3. — P. 40–44.
70. Bravaya K. et al. Molecular modeling the reaction mechanism of serine-carboxyl peptidases // *J Chem Theory Comput.* — 2006. — V. 2. — Issue 4. — P. 1168–1175.
71. Bravaya K.B. et al. Modeling photoabsorption of the asFP595 chromophore // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2008. — V. 112. — Issue 37. — P. 8804–8810.
72. Kessel L. et al. Gas-phase spectroscopy of protonated 3-OH kynurenine and argpyrimidine. Comparison of experimental results to theoretical modeling // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2007. — V. 111. — Issue 42. — P. 10537–10543.
73. Bravaya K. et al. An opsin shift in rhodopsin: Retinal S₀-S₁ excitation in protein, in solution, and in the gas phase // *J Am Chem Soc.* — 2007. — V. 129. — Issue 43. — P. 13035–13042.

74. Difley S. et al. Electronic properties of disordered organic semiconductors via QM/MM simulations // *Acc Chem Res.* — 2010. — V. 43. — Issue 7. — P. 995–1004.
75. Norton J.E., Brédas J.L. Polarization energies in oligoacene semiconductor crystals // *J Am Chem Soc.* — 2008. — V. 130. — Issue 37. — P. 12377–12384.
76. Torras J. et al. Modelling organic molecular crystals by hybrid quantum mechanical/molecular mechanical embedding // *Chem Phys Lett.* — 2008. — V. 457. — Issue 1–3. — P. 154–158.
77. Yost S.R., Wang L.P., Van Voorhis T. Molecular insight into the energy levels at the organic donor/acceptor interface: A quantum mechanics/molecular mechanics study // *Journal of Physical Chemistry C.* — 2011. — V. 115. — Issue 29. — P. 14431–14436.
78. Nelson J. et al. Modeling charge transport in organic photovoltaic materials // *Acc Chem Res.* — 2009. — V. 42. — Issue 11. — P. 1768–1778.
79. Asada T. et al. Theoretical study on the absorption spectra of fac-Ir(ppy)₃ in the amorphous phase of organic electro-luminescent devices // *Research on Chemical Intermediates.* — 2009. — V. 35. — Issue 8–9. — P. 851–863.
80. Curutchet C. et al. Electronic energy transfer in condensed phase studied by a polarizable QM/MM model // *J Chem Theory Comput.* — 2009. — V. 5. — Issue 7. — P. 1838–1848.
81. Slipchenko L. V., Gurnathan P.K. Effective Fragment Potential Method: Past, Present, and Future // *Fragmentation: Toward Accurate Calculations on Complex Molecular Systems.* — 2017.
82. Day P.N. et al. An effective fragment method for modeling solvent effects in quantum mechanical calculations // *Journal of Chemical Physics.* — 1996. — V. 105. — Issue 5. — P. — 1968–1986.
83. Ghosh D. et al. Noncovalent interactions in extended systems described by the effective fragment potential method: Theory and application to nucleobase

- oligomers // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2010. — V. 114. — Issue 48. — P. 12739–12754.
84. Fedorov D.G., Kitaura K. Extending the power of quantum chemistry to large systems with the fragment molecular orbital method // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2007. — V. 111. — Issue 30. — P. 6904–6914.
85. Fedorov D.G., Slipchenko L. V., Kitaura K. Systematic study of the embedding potential description in the fragment molecular orbital method // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2010. — V. 114. — Issue 33. — P. 8742–8753.
86. Komeiji Y. et al. Fragment molecular orbital method-based molecular dynamics (FMO-MD) as a simulator for chemical reactions in explicit solvation // *J Comput Chem*. — 2009. — V. 30. — Issue 1. — P. 40–50.
87. Odínokov A. V., Dubinets N.O., Bagaturyants A.A. Pyefp: Automatic decomposition of the complex molecular systems into rigid polarizable fragments // *J Comput Chem*. — 2018. — V. 39. — Issue 13. — P. 807–814.
88. Dubinets N., Slipchenko L. V. Effective Fragment Potential Method for H-Bonding: How to Obtain Parameters for Nonrigid Fragments // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2017. — V. 121. — Issue 28. — P. 5301–5312.
89. Defusco A. et al. Solvent-induced shifts in electronic spectra of uracil // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2011. — V. 115. — Issue 18. — P. 4574–4582.
90. Ghosh D. et al. Effect of solvation on the vertical ionization energy of thymine: From microhydration to bulk // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2011. — V. 115. — Issue 23. — P. 6028–6038.
91. Defusco A. et al. Modeling solvent effects on electronic excited states // *Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2011. — V. 2. — Issue 17. — P. 2184–2192.
92. Sok S. et al. Solvent-induced shift of the lowest singlet $\pi \rightarrow \pi^*$ charge-transfer excited state of p-nitroaniline in water: An application of the TDDFT/EFP1

- method // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2011. — V. 115. — Issue 35. — P. 9801–9809.
93. Merrill G.N., Webb S.P. The application of the effective fragment potential method to molecular anion solvation: A study of ten oxyanion-water clusters, $A-(H_2O)_{1-4}$ // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2004. — V. 108. — Issue 5. — P. 833–839.
94. Merrill G.N., Webb S.P. Anion-water clusters $A-(H_2O)_{1-6}$, $A = OH, F, SH, Cl,$ and Br . An effective fragment potential test case // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2003. — V. 107. — Issue 39. — P. 7852–7860.
95. Yurenev P. V., Scherbinin A. V., Stepanov N.F. Hybrid ab initio/EFP approach for calculating d-d absorption spectrum of hexaammineruthenium(II) ion in aqueous solutions // *Int J Quantum Chem*. — 2008. — V. 108. — Issue 14. — P. 2711–2718.
96. Kosenkov D., Slipchenko L. V. Solvent effects on the electronic transitions of p-nitroaniline: A QM/EFP study // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2011. — V. 115. — Issue 4. — P. 392–401.
97. Merrill G.N., Webb S.P., Bivin D.B. Formation of alkali metal/alkaline earth cation water clusters, $M(H_2O)_{1-6}$, $M = Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+},$ and Ca^{2+} : An effective fragment potential (EFP) case study // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2003. — V. 107. — Issue 3. — P. 386–396.
98. Smith Q.A., Gordon M.S., Slipchenko L. V. Benzene-pyridine interactions predicted by the effective fragment potential method // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2011. — V. 115. — Issue 18. — P. 4598–4609.
99. Flick J.C. et al. Erratum: Accurate prediction of noncovalent interaction energies with the effective fragment potential method: Comparison of energy components to symmetry-adapted perturbation theory for the S22 test set // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2014. — V. 10. — Issue 10. — P. 4759–4760.

100. Kemp D.D., Gordon M.S. Theoretical study of the solvation of fluorine and chlorine anions by water // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2005. — V. 109. — Issue 34. — P. 7688–7699.
101. Kemp D.D., Gordon M.S. An interpretation of the enhancement of the water dipole moment due to the presence of other water molecules // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2008. — V. 112. — Issue 22. — P. 4885–4894.
102. Brorsen K.R., Pruitt S.R., Gordon M.S. Surface affinity of the hydronium ion: The effective fragment potential and umbrella sampling // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2014. — V. 118. — Issue 49. — P. 14382–14387.
103. Hands M.D., Slipchenko L. V. Intermolecular interactions in complex liquids: Effective fragment potential investigation of water- tert -butanol mixtures // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2012. — V. 116. — Issue 9. — P. — 19417.
104. Rankin B.M. et al. Interactions between halide anions and a molecular hydrophobic interface // *Faraday Discuss.* — 2013. — V. 160. — P. 311–327.
105. Slipchenko L. V., Gordon M.S. Water-benzene interactions: An effective fragment potential and correlated quantum chemistry study // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2009. — V. 113. — Issue 10. — P. — 2092–2102.
106. Smith Q.A., Gordon M.S., Slipchenko L. V. Effective fragment potential study of the interaction of DNA bases // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2011. — V. 115. — Issue 41. — P. 11269–11276.
107. Arora P. et al. Solvent-induced frequency shifts: Configuration interaction singles combined with the effective fragment potential method // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2010. — V. 114. — Issue 25. — P. 6742–6750.
108. Minezawa N., Gordon M.S. Optimizing conical intersections of solvated molecules: The combined spin-flip density functional theoryeffective fragment potential method // *Journal of Chemical Physics*. — 2012. — V. 137. — Issue 3. — P. 034116.

109. De Silva N., Minezawa N., Gordon M.S. Excited-state hydrogen atom transfer reaction in solvated 7-hydroxy-4-methylcoumarin // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2013. — V. 117. — Issue 49. — P. 15386–15394.
110. Slipchenko L. V. Solvation of the excited states of chromophores in polarizable environment: Orbital relaxation versus polarization // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2010. — V. 114. — Issue 33. — P. 8824–8830.
111. Fedorov D., Kitaura K. The Fragment Molecular Orbital Method // *The Fragment Molecular Orbital Method*. — 2009. — P. 1–288.
112. Steinmann C., Fedorov D.G., Jensen J.H. Effective fragment molecular orbital method: A merger of the effective fragment potential and fragment molecular orbital methods // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2010. — V. 114. — Issue 33. — P. 8705–8712.
113. Pruitt S.R. et al. Fully integrated effective fragment molecular orbital method // *J Chem Theory Comput*. — 2013. — V. 9. — Issue 5. — P. 2235–2249.
114. Bertoni C., Gordon M.S. Analytic Gradients for the Effective Fragment Molecular Orbital Method // *J Chem Theory Comput*. — 2016. — V. 12. — Issue 10. — P. 4743–4767.
115. Chen W., Gordon M.S. The effective fragment model for solvation: Internal rotation in formamide // *Journal of Chemical Physics*. — 1996. — V. 105. — Issue 24. — P. 11081–11090.
116. Merrill G.N., Gordon M.S. Study of small water clusters using the effective fragment potential model // *Journal of Physical Chemistry A*. — 1998. — V. 102. — Issue 16. — P. 2650–2657.
117. Webb S.P., Gordon M.S. Solvation of the Menshutkin Reaction: A Rigorous Test of the Effective Fragment Method // *Journal of Physical Chemistry A*. — 1999. — V. 103. — Issue 9. — P. 1265–1273.
118. Bandyopadhyay P., Gordon M.S. A combined discrete/continuum solvation model: Application to glycine // *Journal of Chemical Physics*. — 2000. — V. 113. — Issue 3. — P. 1104–1109.

119. Day P.N. et al. A study of water clusters using the effective fragment potential and Monte Carlo simulated annealing // *Journal of Chemical Physics*. — 2000. — V. 112. — Issue 5. — P. — 2063–2073.
120. Bandyopadhyay P. et al. An integrated effective fragment-polarizable continuum approach to solvation: Theory and application to glycine // *Journal of Chemical Physics*. — 2002. — V. 116. — Issue 12. — P. 5023–5032.
121. Adamovic I., Gordon M.S. Solvent effects on the S N₂ reaction: Application of the density functional theory-based effective fragment potential method // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2005. — V. 109. — Issue 8. — P. 1629–1636.
122. Mullin J.M., Gordon M.S. Alanine: Then there was water // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2009. — V. 113. — Issue 25. — P. 8657–8669.
123. Mullin J.M., Gordon M.S. Water and alanine: From puddles(32) to ponds(49) // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2009. — V. 113. — Issue 43. — P. 14413–14420.
124. Netzloff H.M., Gordon M.S. The effective fragment potential: Small clusters and radial distribution functions // *Journal of Chemical Physics*. — 2004. — V. 121. — Issue 6. — P. 2711–2714.
125. Kina D. et al. Ab initio QM/MM molecular dynamics study on the excited-state hydrogen transfer of 7-azaindole in water solution // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2008. — V. 112. — Issue 40. — P. 9675–9683.
126. Kina D. et al. Ab Initio QM/MM Excited-State molecular dynamics study of coumarin 151 in water solution // *Int J Quantum Chem*. — 2009. — V. 109. — Issue 10. — P. 2308–2318.
127. Atadiñç F. et al. A quantum mechanical approach to the kinetics of the hydrogen abstraction reaction $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ // *Int J Chem Kinet*. — 2005. — V. 37. — Issue 8. — P. 53–60.
128. Ferreira D.E.C. et al. Quantum mechanical/effective fragment potential (QM/EFP) study of phosphate monoester aminolysis in aqueous solution //

- Journal of Physical Chemistry B. — 2009. — V. 113. — Issue 44. — P. 14831–14836.
129. Bandyopadhyay P. Assessment of Two Surface Monte Carlo (TSMC) method to find stationary points of (H₂O)₁₅ and (H₂O)₂₀ clusters // Theor Chem Acc. — 2008. — V. 120. — Issue 1–3. — P. 307–312.
 130. Merrill G.N., Fletcher G.D. A microsolvation approach to the prediction of the relative enthalpies and free energies of hydration for ammonium ions // Theor Chem Acc. — 2008. — V. 120. — Issue 1–3. — P. 5–22.
 131. Chandrakumar K.R.S. et al. Hydration of uranyl cations: Effective fragment potential approach // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. — 2007. — V. 807. — Issue 1–3. — P. 93–99.
 132. Petersen C.P., Gordon M.S. Solvation of Sodium Chloride: An Effective Fragment Study of NaCl(H₂O)_n // Journal of Physical Chemistry A. — 1999. — V. 103. — Issue 21. — P. 4162–4166.
 133. Yoshikawa A., Morales J.A. The onset of dissociation in the aqueous LiOH clusters: A solvation study with the effective fragment potential model and quantum mechanics methods // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. — 2004. — V. 681. — Issue 1–3. — P. 27–40.
 134. Balawender R., Safi B., Geerlings P. Solvent effect on the global and atomic DFT-based reactivity descriptors using the effective fragment potential model. Solvation of ammonia // Journal of Physical Chemistry A. — 2001. — V. 105. — Issue 27. — P. 6703–6710.
 135. Safi B., Balawender R., Geerlings P. Solvent effect on electronegativity, hardness, condensed Fukui functions, and softness, in a large series of diatomic and small polyatomic molecules: Use of the EFP model // Journal of Physical Chemistry A. — 2001. — V. 105. — Issue 49. — P. 11102–11109.
 136. Day P.N., Pachter R. A study of aqueous glutamic acid using the effective fragment potential method // Journal of Chemical Physics. — 1997. — V. 107. — Issue 8. — P. 2990–2999.

137. Song J. et al. Theoretical investigations of acetylcholine (ACh) and acetylthiocholine (ATCh) using ab initio and effective fragment potential methods // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2004. — V. 108. — Issue 51. — P. 11419–11432.
138. Adamovic I., Gordon M.S. Methanol-water mixtures: A microsolvation study using the effective fragment potential method // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2006. — V. 110. — Issue 34. — P. 10267–10273.
139. Adamovic I. et al. Modeling styrene-styrene interactions // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2006. — V. 110. — Issue 2. — P. 519–525.
140. Slipchenko L. V., Gordon M.S. Electrostatic energy in the effective fragment potential method: Theory and application to benzene dimer // *J Comput Chem*. — 2007. — V. 28. — Issue 1. — P. 276–291.
141. Smith T., Slipchenko L. V., Gordon M.S. Modeling π - π interactions with the effective fragment potential method: The benzene dimer and substituents // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2008. — V. 112. — Issue 23. — P. 5286–5294.
142. Pranami G. et al. Coarse-grained intermolecular potentials derived from the effective fragment potential: Application to water, benzene, and carbon tetrachloride // *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*. — 2009. — V. 7. — P. — 197–218.
143. Gordon M.S. et al. Fragmentation methods: A route to accurate calculations on large systems // *Chemical Reviews*. — 2012. — V. 112. — Issue 1. — P. 632–672.
144. Gao J., Thompson M. Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods, Copyright, Advisory Board, Foreword // *Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods*. — 1998. — V. 712. — P. 1–310.

145. Warshel A., Levitt M. Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme // *J Mol Biol.* — 1976. — V. 103. — Issue 2. — P. 227–249.
146. Théry V. et al. Quantum mechanical computations on very large molecular systems: The local self-consistent field method // *J Comput Chem.* — 1994. — V. 15. — Issue 3. — P. 269–282.
147. Field M.J., Bash P.A., Karplus M. A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations // *J Comput Chem.* — 1990. — V. 11. — Issue 6. — P. 700–733.
148. Shoemaker J.R., Gordon M.S. SIMOMM: An integrated molecular orbital/molecular mechanics optimization scheme for surfaces // *Journal of Physical Chemistry A.* — 1999. — V. 103. — Issue 17. — P. 3245–3251.
149. Choi C.H., Gordon M.S. Cycloaddition reactions of 1,3-cyclohexadiene on the Silicon(001) surface // *J Am Chem Soc.* — 1999. — V. 121. — Issue 49. — P. 11311–11317.
150. Jung Y., Choi C.H., Gordon M.S. Adsorption of Water on the Si(100) Surface: An Ab Initio and QM/MM Cluster Study // *Journal of Physical Chemistry B.* — 2001. — V. 105. — Issue 18. — P. 4039–4044.
151. Shoemaker J., Burggraf L.W., Gordon M.S. An ab initio cluster study of the structure of the Si(001) surface // *Journal of Chemical Physics.* — 2000. — V. 112. — Issue 6. — P. 2994–3005.
152. Maseras F., Morokuma K. IMOMM: A new integrated ab initio + molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition states // *J Comput Chem.* — 1995. — V. 16. — Issue 9. — P. 1170–1179.
153. Humbel S., Sieber S., Morokuma K. The IMOMO method: Integration of different levels of molecular orbital approximations for geometry optimization of large systems: Test for n-butane conformation and SN2 reaction: RCl+Cl-

- // Journal of Chemical Physics. — 1996. — V. 105. — Issue 5. — P. — 1959–1967.
154. Svensson M. et al. ONIOM: A multilayered integrated MO + MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels-Alder reactions and Pt(P(t-Bu)₃)₂ + H₂ oxidative addition // Journal of Physical Chemistry. — 1996. — V. 100. — Issue 50. — P. — 19357–19363.
 155. Svensson M., Humbel S., Morokuma K. Energetics using the single point IMOMO (integrated molecular orbital+molecular orbital) calculations: Choices of computational levels and model system // Journal of Chemical Physics. — 1996. — V. 105. — Issue 9. — P. 3654–3661.
 156. Dapprich S. et al. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. — 1999. — V. 461–462. — P. 1–21.
 157. Vreven T. et al. Combining quantum mechanics methods with molecular mechanics methods in ONIOM // J Chem Theory Comput. — 2006. — V. 2. — Issue 3. — P. 815–826.
 158. Vreven T., Morokuma K. Chapter 3 Hybrid Methods: ONIOM(QM:MM) and QM/MM // Annual Reports in Computational Chemistry. — 2006. — V. 2. — P. 35–51.
 159. Thole B.T. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction // Chem Phys. — 1981. — V. 59. — Issue 3. — P. 341–350.
 160. Lin H., Truhlar D.G. QM/MM: What have we learned, where are we, and where do we go from here? // Theoretical Chemistry Accounts. — 2007. — V. 117. — Issue 2. — P. 185–199.
 161. Gordon M.S. et al. The effective fragment potential method: A QM-based MM approach to modeling environmental effects in chemistry // Journal of Physical Chemistry A. — 2001. — V. 105. — Issue 2. — P. 293–307.

162. Gordon M.S. et al. Chapter 10 The Effective Fragment Potential: A General Method for Predicting Intermolecular Interactions // *Annual Reports in Computational Chemistry*. — 2007. — V. 3. — P. 177–193.
163. Stone A.J. Distributed multipole analysis, or how to describe a molecular charge distribution // *Chem Phys Lett*. — 1981. — V. 83. — Issue 2. — P. 233–239.
164. Stone A.J. Intermolecular Forces // *Molecular Liquids*. — 1984. — V. 135. — P. 1–34.
165. Li H., Gordon M.S., Jensen J.H. Charge transfer interaction in the effective fragment potential method // *Journal of Chemical Physics*. — 2006. — V. 124. — Issue 21. — P. 214108-.
166. Kemp D.D. et al. Exchange repulsion between effective fragment potentials and ab initio molecules // *Theor Chem Acc*. — 2010. — V. 125. — Issue 3–6. — P. 481–491.
167. Smith Q.A. et al. The dispersion interaction between quantum mechanics and effective fragment potential molecules // *Journal of Chemical Physics*. — 2012. — V. 136. — Issue 24. — P. 244107.
168. Schmidt M.W. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J Comput Chem*. — 1993. — V. 14. — Issue 11. — P. 1347–1363.
169. Gordon M.S., Schmidt M.W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later // *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*. — 2005. — P. 1167–1189.
170. Shao Y. et al. Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package // *Mol Phys*. — 2015. — V. 113. — Issue 2. — P. 184–215.
171. Jensen J.H. et al. Effective Fragment Method for Modeling Intermolecular Hydrogen-Bonding Effects on Quantum Mechanical Calculations // *Modeling the Hydrogen Bond*. — 1994. — V. 569. — P. 139–151.

172. Minezawa N. et al. Implementation of the analytic energy gradient for the combined time-dependent density functional theory/effective fragment potential method: Application to excited-state molecular dynamics simulations // *Journal of Chemical Physics*. — 2011. — V. 134. — Issue 5. — P. 054111.
173. Gordon M.S. et al. Accurate methods for large molecular systems // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2009. — V. 113. — Issue 29. — P. 9646–9663.
174. Li H., Netzloff H.M., Gordon M.S. Gradients of the polarization energy in the effective fragment potential method // *Journal of Chemical Physics*. — 2006. — V. 125. — Issue 19. — P. — 194103.
175. Amos R.D. et al. AB-initio prediction of properties of carbon dioxide, ammonia, and carbon dioxide...ammonia // *J Phys Chem*. — 1985. — V. 89. — Issue 11. — P. 2186–2192.
176. Adamovic I., Gordon M.S. Dynamic polarizability, dispersion coefficient C_6 and dispersion energy in the effective fragment potential method // *Mol Phys*. — 2005. — V. 103. — Issue 2–3. — P. 379–387.
177. Freitag M.A. et al. Evaluation of charge penetration between distributed multipolar expansions // *Journal of Chemical Physics*. — 2000. — V. 112. — Issue 17. — P. 7300–7306.
178. Jensen J.H., Nikkita M.S. An approximate formula for the intermolecular Pauli repulsion between closed shell molecules // *Mol Phys*. — 1996. — V. 89. — Issue 5. — P. 4772–4782.
179. Jensen J.H. Intermolecular exchange-induction and charge transfer: Derivation of approximate formulas using nonorthogonal localized molecular orbitals // *Journal of Chemical Physics*. — 2001. — V. 114. — Issue 20. — P. 8775–8783.
180. Mulliken R.S. Molecular Compounds and their Spectra. II // *J Am Chem Soc*. — 1952. — V. 74. — Issue 3. — P. 811–824.
181. Ben-Amotz D. Unveiling electron promiscuity // *Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2011. — V. 2. — Issue 10. — P. 1216–1222.

182. Zhao Z., Rogers D.M., Beck T.L. Polarization and charge transfer in the hydration of chloride ions // *Journal of Chemical Physics*. — 2010. — V. 132. — Issue 1. — P. 014502.
183. Ramesh S.G., Re S., Hynes J.T. Charge transfer and OH vibrational frequency red shifts in nitrate-water clusters // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2008. — V. 112. — Issue 15. — P. 3391–3398.
184. Cappa C.D. et al. Effects of cations on the hydrogen bond network of liquid water: New results from x-ray absorption spectroscopy of liquid microjets // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — V. 110. — Issue 11. — P. 5301–5309.
185. Robertson W.H. et al. Isolating the charge-transfer component of the anionic H bond via spin suppression of the intracuster proton transfer reaction in the NO⁻·H₂O entrance channel complex // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2002. — V. 106. — Issue 42. — P. 10010–10014.
186. Thompson W.H., Hynes J.T. Frequency shifts in the hydrogen-bonded OH stretch in halide - water clusters. The importance of charge transfer // *J Am Chem Soc*. — 2000. — V. 122. — Issue 26. — P. 6278–6286.
187. Lee A.J., Rick S.W. The effects of charge transfer on the properties of liquid water // *Journal of Chemical Physics*. — 2011. — V. 134. — Issue 18. — P. 184507.
188. Vaécha R. et al. The orientation and charge of water at the hydrophobic oil droplet - Water interface // *J Am Chem Soc*. — 2011. — V. 133. — Issue 26. — P. 10204–10210.
189. Piquemal J.P. et al. Towards a force field based on density fitting // *Journal of Chemical Physics*. — 2006. — V. 124. — Issue 10. — P. 104101.
190. Warshel A. Calculations of chemical processes in solutions // *Journal of Physical Chemistry*. — 1979. — V. 83. — Issue 12. — P. 1640–1652.

191. Luzhkov V., Warshel A. Microscopic calculations of solvent effects on absorption spectra of conjugated molecules // *J Am Chem Soc.* — 1991. — V. 113. — Issue 12. — P. 4491–4499.
192. Gao J. Hybrid quantum and molecular mechanical simulations: An alternative avenue to solvent effects in organic chemistry // *Acc Chem Res.* — 1996. — V. 29. — Issue 6. — P. 298–305.
193. Lin Y.L., Gao J. Solvatochromic shifts of the $n \rightarrow \pi^*$ transition of acetone from steam vapor to ambient aqueous solution: A combined configuration interaction QM/MM simulation study incorporating solvent polarization // *J Chem Theory Comput.* — 2007. — V. 3. — Issue 4. — P. 1484–1493.
194. Gao J., Byun K. Solvent effects on the $n \rightarrow \pi^*$ transition of pyrimidine in aqueous solution // *Theor Chem Acc.* — 1997. — V. 96. — Issue 3. — P. 151–156.
195. Thompson M.A., Schenter G.K. Excited states of the bacteriochlorophyll b dimer of *Rhodospseudomonas viridis*: A QM/MM study of the photosynthetic Reaction Center that includes MM polarization // *Journal of Physical Chemistry.* — 1995. — V. 99. — Issue 17. — P. 6374–6386.
196. Poulsen T.D. et al. The combined multiconfigurational self-consistent-field/molecular mechanics wave function approach // *Journal of Chemical Physics.* — 2001. — V. 115. — Issue 6. — P. 2393–2400.
197. Kongsted J. et al. Dipole and quadrupole moments of liquid water calculated within the coupled cluster/molecular mechanics method // *Chem Phys Lett.* — 2002. — V. 364. — Issue 3–4. — P. 379–386.
198. Kongsted J. et al. The QM/MM approach for wavefunctions, energies and response functions within self-consistent field and coupled cluster theories // *Mol Phys.* — 2002. — V. 100. — Issue 11. — P. 1813–1828.
199. Kongsted J. et al. Linear response functions for coupled cluster/molecular mechanics including polarization interactions // *Journal of Chemical Physics.* — 2003. — V. 118. — Issue 4. — P. 1620–1633.

200. Aidas K. et al. Coupled cluster calculation of the $n \rightarrow \pi^*$ electronic transition of acetone in aqueous solution // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2005. — V. 109. — Issue 35. — P. 8001–8010.
201. Gaenko A. et al. Design and implementation of scientific software components to enable multiscale modeling: The effective fragment potential (QM/EFP) method // *J Chem Theory Comput*. — 2013. — V. 9. — Issue 1. — P. 222–231.
202. Jurečka P. et al. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2006. — V. 8. — Issue 17. — P. 1985–1993.
203. Řezáč J., Riley K.E., Hobza P. Extensions of the S66 data set: More accurate interaction energies and angular-displaced nonequilibrium geometries // *J Chem Theory Comput*. — 2011. — V. 7. — Issue 11. — P. 3466–3470.
204. Schreiber M. et al. Benchmarks for electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD, and CC3 // *Journal of Chemical Physics*. — 2008. — V. 128. — Issue 13. — P. 134110.
205. Fleig T., Knecht S., Hättig C. Quantum-chemical investigation of the structures and electronic spectra of the nucleic acid bases at the coupled cluster CC2 level // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2007. — V. 111. — Issue 25. — P. 5482–5491.
206. Fukuzawa K. et al. Accuracy of the fragment molecular orbital (FMO) calculations for DNA: Total energy, molecular orbital, and inter-fragment interaction energy // *Comput Theor Chem*. — 2014. — V. 1034. — P. 7–16.
207. Schmidt T.D. et al. Evidence for non-isotropic emitter orientation in a red phosphorescent organic light-emitting diode and its implications for determining the emitter's radiative quantum efficiency // *Appl Phys Lett*. — 2011. — V. 99. — Issue 16. — P. 163302.

208. Olthof S. et al. Energy level alignment at the interfaces in a multilayer organic light-emitting diode structure // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* — 2009. — V. 79. — Issue 24. — P. 245308.
209. Meerheim R. et al. Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices // *J Appl Phys.* — 2008. — V. 104. — Issue 1. — P. 014510.
210. Sorin E.J., Pande V.S. Exploring the helix-coil transition via all-atom equilibrium ensemble simulations // *Biophys J.* — 2005. — V. 88. — Issue 4. — P. 2472–2493.
211. Cao X., Dolg M., Stoll H. Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core actinide pseudopotentials // *Journal of Chemical Physics.* — 2003. — V. 118. — Issue 2. — P. 487–496.
212. Yoshida H. Measuring the electron affinity of organic solids: An indispensable new tool for organic electronics // *Anal Bioanal Chem.* — 2014. — V. 406. — Issue 9–10. — P. 2231–2237.
213. Li Y. et al. High performance red organic electroluminescent devices based on a trivalent iridium complex with stepwise energy levels // *RSC Adv.* — 2016. — V. 6. — Issue 75. — P. 71282–71286.
214. Chang Y.L. et al. Enhancing the efficiency of simplified red phosphorescent organic light emitting diodes by exciton harvesting // *Org Electron.* — 2012. — V. 13. — Issue 5. — P. 925–931.
215. Duan J.P., Sun P.P., Cheng C.H. New iridium complexes as highly efficient orange-red emitters in organic light-emitting diodes // *Advanced Materials.* — 2003. — V. 15. — Issue 3. — P. 224–228.
- D1. Dubinets N., Slipchenko L. V. Effective Fragment Potential Method for H-Bonding: How to Obtain Parameters for Nonrigid Fragments // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2017. — V. 121. — Issue 28. — P. 5301–5312.

- D2. Odinokov A. V., Dubinets N.O., Bagaturyants A.A. Pyefp: Automatic decomposition of the complex molecular systems into rigid polarizable fragments // *J Comput Chem.* — 2018. — V. 39. — Issue 13. — P. 807–814.
- D3. Feriancová L. et al. Novel low-bandgap donor–acceptor thiophene-phenylene co-oligomers for light-emitting semiconductor devices // *Dyes and Pigments.* — 2023. — V. 215. — P. 111256.
- D4. Sosorev A.Y., Dominskiy D.I., Dubinets N.O. Charge Transport in Organic Semiconducting Crystals Exhibiting TADF: Insight from Quantum Chemical Calculations // *Crystals (Basel).* MDPI, — 2023. — V. 13. — Issue 1. — P. 1–15.
- D5. Dubinets N.O., Safonov A.A., Bagaturyants A.A. Structures and Binding Energies of the Naphthalene Dimer in Its Ground and Excited States // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2016. — V. 120. — Issue 17. — P. 2779–2782.
- D6. Dubinets, N.O. Use of effective fragment potentials for simulation of excited states in an inhomogeneous environment / N.O. Dubinets, A.Y. Freidzon, A.A. Baga-turyants // *International Journal of Quantum Chemistry.* — 2020. — V. 120. — P. 1–10.
- D7. Freidzon A.Y. Theoretical Study of Charge-Transfer Exciplexes in Organic Photo-voltaics / A.Y. Freidzon, N.O. Dubinets, A.A. Bagaturyants // *J. Phys. Chem. A.* — 2022. — V. 126. — Issue 13. — P. 2111–2118.