

# Изучение влияния инертных матриц на ИК-Фурье спектры изолированных молекул 5-бромурцила с помощью вычислительных ресурсов EGI

Белоус Л.Ф., Егупов С.А., Иванов А.Ю., Карачевцев В.А., Рубин Ю.В.

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины,  
пр. Ленина, 47, Харьков, Украина*

belous@ilt.kharkov.ua, egupov@ilt.kharkov.ua, ivanov@ilt.kharkov.ua,  
karachevtsev@ilt.kharkov.ua, rubin@ilt.kharkov.ua,

**Аннотация.** Суперкомпьютерные вычисления (HPC – High-Performance Computing) с неограниченным территориальным доступом являются одним из основных преимуществ грид-инфраструктуры. Научные расчеты с использованием HPC проводятся в Физико-техническом институте низких температур (ФТИНТ) им. Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины в традиционных для института направлениях исследований: физике высокотемпературной сверхпроводимости, физике нанокристаллов, теоретической физике, молекулярной биофизике. В докладе представлен один из проектов, выполняемых во ФТИНТ в настоящее время с помощью HPC. С целью изучения влияния инертных матриц на ИК-Фурье спектры 5-бромурцила и выбора оптимальных методов расчета многоатомных систем проведены квантово-механические расчеты кластеров, включающих молекулу 5-бромурцила и 32 атома инертного газа неона аргона или криптона. Результаты расчета показали, в частности, что при переходе от кластера неона к кластеру аргона или криптона происходит: низкочастотный сдвиг валентных колебаний в молекуле 5BrU, увеличение длины экзоциклических групп в этой молекуле, увеличение энергии взаимодействия молекулы 5BrU с окружением. Продемонстрирована перспективность функционала B3LYP-D метода DFT для расчета характеристик больших кластеров инертных газов.

## Ключевые слова

EGI, грид, квантово-механические расчеты, молекулярная биофизика, дисперсионная коррекция D3 низкотемпературные матрицы, галогенпроизводные урацила, ИК-Фурье спектры.

## 1 Введение

Современные квантово-механические программы обладают высокой степенью распараллеливания (как в smd, так и в grid системах) и позволяют рассчитывать параметры молекулярных систем с большим количеством атомов. Однако расчеты многоатомных систем сопряжены с большими затратами процессорного времени и всегда остается актуальной проблема выбора оптимального метода расчетов для определенного класса задач. Наиболее надежным обоснованием такого выбора является сравнение результатов эксперимента и расчетов. Метод низкотемпературной матричной изоляции позволяет непосредственно сравнивать экспериментальные и расчетные колебательные спектры, оценивать заселенность различных изомеров молекулярной системы.

С целью изучения влияния матричного окружения на ИК-Фурье спектры изолированных молекул 5-бромурцила (5BrU) и выбора оптимальных методов расчета многоатомных систем проведены квантово-механические расчеты кластеров, включающих молекулу 5-бромурцила и 32 атома инертного газа: атомов неона, аргона или криптона

## 2 Результаты и обсуждение

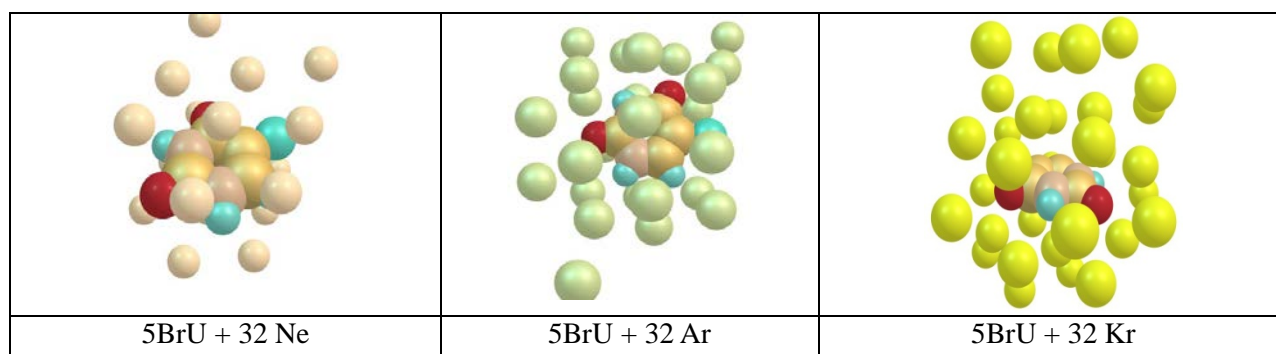
С помощью функционала M06-2x[1] и базиса 6-31++G\*\* методом DFT рассчитана пространственная структура, ИК спектры, энергетические характеристики дикето-таутомера 5BrU в окружении 32 атомов неона, аргона или криптона. Кроме того, были проведены расчеты молекулярной структуры и колебательных спектров указанных кластеров с использованием функционала B3LYP, метода DFT и базиса 6-311++G(df,pd). Для расчетов с функционалом B3LYP применялась эмпирическая дисперсионная коррекция GD3(BJ) [2,3]

Квантово-механические расчеты выполнялись с помощью программ Gaussian 09 [4.] и Firefly [5 ]. Ранее мы впервые обосновали оптимальность применения метода DFT/B3LYP и базиса 6-311++G(df,pd) для расчета колебательных спектров биомолекулярных систем с помощью статистического анализа рассогласования между расчетными и экспериментальными частотами [6-8]. Например, как показано в таблице 1, в области деформационных колебаний молекул 5-бромурацила, базис 6-311++G(df,pd) демонстрирует практически такую же статистику, как и базис aug-cc-pVTZ. Однако использование базиса 6-311++G(df,pd) в четыре раза уменьшает время компьютерного расчета [7,8]. Визуальное сравнение экспериментальных и расчетных спектров проводилось с помощью данных программы SYNСПЕС [9]. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными FTIR спектрами 5-бромурацила в аналогичных матрицах [7]. Методика получения низкотемпературных ИК-Фурье спектров была нами описана ранее [6-8 ]

**Табл. 1.** Статистические параметры рассогласования в диапазоне 1600-500 см<sup>-1</sup> между экспериментальными частотами колебательного спектра молекул 5BrU, изолированных в матрицах Ne, Ar и частотами с полиномиальной коррекцией, рассчитанными методом DFT с разными базисами и функционалами.

Параметр	$\delta_{rms}$ (см <sup>-1</sup> )		$\Delta_{max}$ (см <sup>-1</sup> )		<b>К</b>	
	Ne	Ar	Ne	Ar	Ar	Ne
Базис, степень полинома M						
	Функционал B3LYP					
aug-cc-pVDZ M=2	9.6	9.6	22.8	21.3	7	7
aug-cc-pVTZ M=2	5.6	6.1	11.2	13.0	6	6
6-311++G(df,pd) M=0	7.1	8.1	12.3	17.8	10	8
6-311++G(df,pd) M=1	6.7	7.8	10.7	16.8	9	8
<b>6-311++G(df,pd) M=2</b>	<b>4.3</b>	<b>5.1</b>	<b>9.9</b>	<b>12.0</b>	<b>4</b>	<b>2</b>
6-311++G(df,pd) <sup>A</sup> M=2	6.8	6.8	19.4	18.0	3	4
	Функционал M06-2x					
6-311++G(df,pd) M=2	7.5	8.7	14.6	20.2	6	6

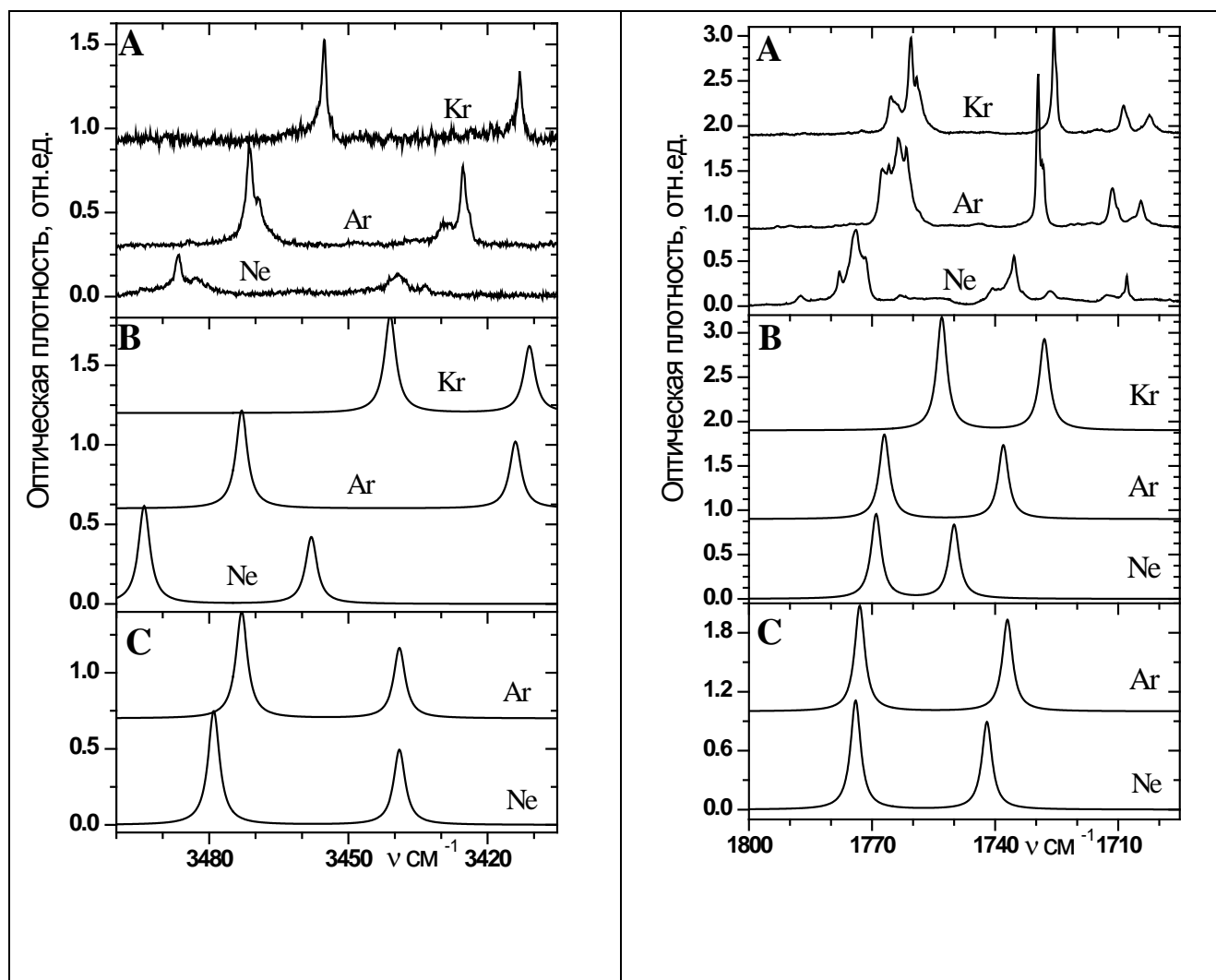
<sup>A</sup> - 5-BrU в составе кластера из 32 атомов Ne или Ar.  
 $\delta_{rms} = [(\sum(\Delta_i - \Delta_m)^2)/N]^{1/2}$  - среднеквадратичное отклонение;  
 $\Delta_{max} = \max|\Delta_i - \Delta_m|$  - максимальное отклонение;  $\Delta_m$  - среднее отклонение.  
 К - число полос с рассогласованием  $(\Delta_i - \Delta_m) > 6$  см<sup>-1</sup>.



**Рис.1.** Молекулярная структура инертных кластеров Ne, Ar и Kr с молекулой 5 –бромурацила

На рис. 1 представлены рассчитанные молекулярные структуры кластеров инертных газов с молекулой дикетоформы 5-бромурацила. Как было показано ранее [7] дикетоформа 5-бромурацила является наиболее устойчивой в газовой фазе и матрице аргона. Оптимизация молекулярной геометрии этих кластеров была проведена с помощью функционала M06-2x.

На рис.2 представлены экспериментальные и рассчитанные колебательные спектры молекул 5BrU в области  $3400-3500\text{ см}^{-1}$  (область валентных колебаний  $\nu\text{N1H}$  и  $\nu\text{N3H}$ ) и  $1700-1800\text{ см}^{-1}$  (область колебаний  $\nu\text{C2O}$  и  $\nu\text{C4O}$ ). Как видно на рис. 2, в экспериментальных спектрах при переходе от матрицы неона к матрице аргона и далее к матрице криптона происходит низкочастотный сдвиг валентных колебаний как в области  $3410-3500\text{ см}^{-1}$ , так и в области  $1700-1800\text{ см}^{-1}$ . DFT расчеты, выполненные с помощью функционала M06-2X (рис.2B), также демонстрируют низкочастотный сдвиг колебаний NH и CO групп при переходе от кластера с неоном к кластеру с аргоном или криптоном. Сдвиг расчетных частот колебаний NH групп для кластера с криптоном существенно больше, чем для аргона или неона (рис. 2). DFT расчет с помощью функционала B3LYP и дисперсионной коррекцией D3(BJ) (рис.2c) также показал небольшой низкочастотный сдвиг колебаний для кластера с аргоном по сравнению с неоновым кластером.



**Рис. 2.** Экспериментальные (A) и рассчитанные (B) и (C) колебательные спектры молекул 5BrU (проведена полиномиальная коррекция расчетных частот согласно [7]) в различных матрицах и кластерах в диапазоне частот  $3410-3500\text{ см}^{-1}$  (слева) и  $1700-1800\text{ см}^{-1}$  (справа). (B) - спектры рассчитаны методом DFT с помощью функционала M06-2X, (C) - спектры рассчитаны с помощью функционала B3LYP с дисперсионной коррекцией D3(BJ).

В табл. 2 представлены результаты расчета колебательных частот (без коррекции) валентных колебаний CO и NH групп молекул, изолированных в инертных кластерах. Совместный анализ рис.2 и таб. 2, кроме особенностей экспериментальных и расчетных спектров, указанных выше, показал, что расчеты с помощью функционала M06-2X занижают разницу частот колебаний C2O и C4O групп, особенно для кластера с неоном. Согласно расчету разность частот этих колебаний составляет  $21\text{ см}^{-1}$ , а в экспериментальном спектре она равна  $37\text{ см}^{-1}$ . Причем эта разность может быть еще выше, если учесть сдвиг частоты  $\nu\text{C4O}$  из-за резонанса Ферми, который проявляется в этой области [7]. Значительно лучше согласуются с экспериментом расчеты частот выполненные методом DFT/ B3LYP/D3(BJ). В наших расчетах с помощью функционала B3LYP/D3(BJ)

(таб.2) была получена разница в величинах частот колебаний CO групп для кластера с неоном  $32 \text{ см}^{-1}$  и для кластера аргона  $36 \text{ см}^{-1}$ . В экспериментальном спектре эта разница была соответственно  $37 \text{ см}^{-1}$  и  $38 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, совместный анализ рис.2 и табл.2 показал, что функционал B3LYP/D3(BJ) можно использовать для расчетов кластеров биомолекул с атомами инертных газов.

**Табл. 2.** Рассчитанные с помощью различных DFT функционалов частоты колебаний (без коррекции) молекул 5 бромурацила в составе инертных кластеров и сдвиги этих частот в кластерах Ar и Kr по сравнению с частотами в кластере Ne.

Freq	Ne-32		Ar-32		Kr 32
	M06-2x	B3LYP/D3	M06-2x	B3LYP/D3	
C4=O	1849	1775	1837 (-12)	1770 (-5)	1836 (-16)
C2=O	1870	1807	1867 (-3)	1806 (0)	1859 (-11)
C-H	3326	3243	3282 (-44)	3240 (-3)	3251(+24)
N3-H	3628	3608	3582 (-46)	3608 (0)	3596 (-38)
N1-H	3665	3651	3644 (-21)	3644 (-7)	3620 (-45)

Хорошо известно, что функционал M06-2x был создан для расчетов методом DFT молекулярных структур со слабыми дисперсионными взаимодействиями. Некоторые результаты расчетов молекулярной структуры 5-бромурацила в составе инертных кластеров Ne, Ar, Kr представлены в таб. 3.

**Табл. 3.** Длины связей экзоциклических групп в молекуле 5BrU в различных инертных кластерах и свободном состоянии (функционал M06-2x, базис 6-311++ G \*\*)

	Free	Ne	Ar	Kr
N1-H	1.0118	1.0107	1.0127	1.0141
N3-H	1.0156	1.0132	1.0164	1.0167
C-H	1.0841	1.0806	1.0836	1.0847
C2=O	1.2111	1.2122	1.2121	1.2127
C4=O	1.2101	1.2099	1.2113	1.2113
C5-Br	1.8592	1.8663	1.8675	1.8667

Как видно из таб.3, расчеты молекулярной структуры 5BrU в составе кластеров показали увеличение длины экзоциклических связей 5BrU в кластерах с аргоном и криптоном, по сравнению со свободной молекулой 5brU и молекулой 5BrU в кластере с неоном. Увеличение длины экзоциклических связей в молекуле обычно обусловлено увеличением энергии взаимодействия молекулы с окружающими молекулами (в данном случае с атомами инертных газов в кластере). Поэтому эти изменения структуры 5BrU коррелируют с данными таб. 4, которые показывают увеличение энергии взаимодействия в кластерах между молекулой 5-бромурацила и окружающими атомами при переходе от кластера неона к кластерам аргона и криптона

**Табл. 4.** Энергии взаимодействия (E, kcal/mol) между молекулой 5BrU и атомами инертных кластеров, рассчитанные методом DFT с помощью функционала M06-2x и базиса 6-311++G\*\*

Cluster	E (kcal/mol)
Ne	-4.77
Ar	-15.20
Kr	-21.64

Однако функционал M06-2x существенно уступает функционалу B3LYP при расчете колебательных спектров. Как видно из данных таб.1 при использовании M06-2x заметно ухудшаются все статистические параметры рассогласования между экспериментальными и расчетными частотами. В последнее время было показано, что эмпирическая дисперсионная коррекция D3(BJ) существенно расширяет возможности метода DFT [2,3]. Ранее было показано, что использование функционала B3LYP/D3(BJ) с базисом 6-311++G(df,pd) дает хорошие результаты при расчете колебательных спектров нуклеозидов [10]. В данном случае, благодаря

дисперсионной коррекции становятся возможными расчеты оптимизации геометрии и частот кластеров инертных газов с помощью функционала B3LYP-D. Следует отметить, что D3(BJ) дисперсионная коррекция выполняется достаточно быстро и не увеличивает время расчета для таких систем.

Результаты таких расчетов для кластеров 5BrU с атомами Ne и Ar демонстрируют хорошую статистику рассогласования частот для диапазона деформационных колебаний (таб. 1). Значения среднеквадратичной дисперсии и максимального отклонения для кластера несколько увеличены по сравнению со свободной молекулой (таб.1). Однако это можно объяснить случайной геометрией кластера в наших расчетах, в то время как матрица молекула 5BrU занимает полость регулярной кристаллической решетки.

### 3 Выводы

Результаты проведенных квантово-механических расчетов показали, что при переходе от кластера неона к кластеру криптона происходит низкочастотный сдвиг валентных колебаний в молекуле 5BrU, увеличение длины экзоциклических групп в молекуле 5BrU и увеличение энергии взаимодействия молекулы 5BrU с окружающими атомами.

Проведенные расчеты продемонстрировали применимость функционала B3LYP-D для расчета кластеров биомолекул с атомами инертных газов. Отмечено, что D3(BJ) дисперсионная коррекция выполняется достаточно быстро и не увеличивает время расчета для таких систем.

### 4 Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной Академии Наук Украины (грант No0110U007895), Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант No 54.1/044), а также Государственной комплексной целевой программы «Грид-инфраструктура и грид-технологии для научных и прикладных исследований». Авторы благодарят С.Г. Степаньяна за помощь в работе, а также Институт кибернетики НАН Украины, Институт монокристаллов НАН Украины, Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины и Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины за предоставленное программное обеспечение и вычислительные ресурсы. Авторы надеются на дальнейшее успешное международное сотрудничество с польским грид и благодарят его руководство за возможность использования ресурсов EGI (qcg-computing, виртуальная организация Gaussian).

### Литература

- [1] Y. Zhao, G. Donald and D. Truhlar. *J. Chem Phys.* **125**, 194101/1-194101/18, 2006.
- [2] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, **132**, 154104, 2010.
- [3] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, **32**, 1456, 2011.
- [4] M.J. Frisch, et al.: Gaussian 09, Revision A.1. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [5] A.A. Granovsky: Firefly, version 7.1G, <http://classic.-chem.msu.su/gran/firefly/>, 2009.
- [6] A. Yu. Ivanov, S. G. Stepanian, L. Adamowicz. Tautomeric transitions of isocytosine isolated in argon and neon matrices induced by UV irradiation. *J. Mol. Struct.*, 1025, 92, 2012.
- [7] A.Yu. Ivanov, Yu.V. Rubin, S.A. Egupov, L.F. Belous, V.A. Karachevtsev: Fermi resonance in Ne, Ar and Kr- matrix infrared spectra of 5-bromouracil. *Low Temp. Phys.*, 39 (6), 704–711, 2013.
- [8] А.Ю.Иванов. Особенности колебательных спектров молекул аденина в матрицах Kr, Ar, Ne. *Физика низких температур*, 39, 1405, 2013. (In Russian)
- [9] K. Irikura, Program SYNSPEC, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA, 1995.
- [10] А.Ю.Иванов. Конформационное равновесие молекул 2-дезоксиаденозина, изолированных в инертных матрицах Ar. *Физика низких температур*, 40 (6). 727–731, 2014 (In Russian)

# Study of the matrix type influence on FTIR spectra of 5-bromuracil by using EGI computing resources

Belous L.F., Egupov S.A., Ivanov A.Yu., Karachevtsev M.V., Rubin Yu.V

*B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering NAS of Ukraine, 47 Lenin Ave., Kharkov, Ukraine*

belous@ilt.kharkov.ua, egupov@ilt.kharkov.ua, ivanov@ilt.kharkov.ua,  
karachevtsev@ilt.kharkov.ua, rubin@ilt.kharkov.ua,

**Abstract.** *Supercomputing (HPC - High-Performance Computing) with unlimited territorial access is one of the main advantages of the Grid infrastructure. Scientific calculations are carried out using HPC in B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering (ILTPE) of the National Academy of Sciences (NAS) of Ukraine in the traditional for Institute areas of research: the physics of high-temperature superconductivity, the physics of nanocrystals, the theoretical physics, as well as in the molecular biophysics. The paper presents one of the projects carried out in ILTPE currently using HPC. With the purpose of studying the influence of the matrix type (structure) on FTIR spectra of 5-bromuracil (5BrU) and a choice of optimum methods of calculation on polyatomic systems quantum mechanical calculations of clusters including a molecule 5-bromuracil and 32 atoms of inert gas: of neon, of argon or krypton are carried out. Results of calculation showed, in particular, that upon the transition from the neon cluster to the cluster of argon or krypton occurs: the low-frequency shift of stretching vibrations in a 5BrU molecule, the increase of bond lengths of exocyclic groups in this molecule, the increase of the interaction energy of a 5BrU molecule with an environment occur. The availability of DFT method B3LYP-D functional for calculating the characteristics of large clusters of inert gases. was demonstrated.*

## Keywords

EGI, GRID, quantum-mechanical calculations, molecular biophysics, D3 dispersion correction, low-temperature matrixes, halogensubstituted uraciles , IR-Fourier spectra .

## 1 Introduction

Modern quantum-mechanical softwares possess the high extent of parallelization (both in smd, and in grid systems) and allow to calculate parameters of molecular systems with a large number of atoms. However calculations of polyatomic systems are interfaced to big expenses of the processor time and always there the problem of a choice of an optimum method of calculations for a certain class of tasks is actual. The most reliable justification of such a choice is comparison of experimental and calculated results . The method of low-temperature matrix isolation allows to compare directly experimental and calculated vibration spectra, to estimate the population of various isomers in molecular systems.

With the purpose of studying the influence of matrix type (structure) on FTIR spectra of 5-bromuracil (5BrU) and a choice of optimum methods for calculation of polyatomic quantum mechanical calculations systems are carried out for the clusters including 5-bromuracil molecule and 32 atoms of inert gas: atoms of neon, argon or krypton

## 2 Main part

Using M06-2x functional [1] and 6-31 ++ G \*\* basis set of DFT method, the spatial structure, IR spectra, energetic characteristics of 5BrU diketo-tautomer in the environment of 32 atoms of neon, argon or krypton are counted. Calculations of the molecular structure and vibration spectra of these systems were performed also by using B3LYP functional of DFT method with 6-311 ++ G (df, pd) basis set. Empirical dispersive correction GD3 (BJ) was applied to these calculations [2, 3]. Gaussian 09 [4] and Firefly [5] softwares were used. for carrying out of calculations. Earlier we for the first time proved the optimality of the DFT/B3LYP method application and 6-311 ++ G (df, pd) basis sets for calculation of vibration spectra of biomolecular systems, by the statistical analysis of a mismatch between calculated

and experimental frequencies [6-8]. For example, as shown in Table 1 for a 5-bromuracil, 6-311 ++ G (df, pd) basis set shows almost the same statistics, as well as aug-cc-pVTZ basis set, however reduces the time of the computer calculation [7,8] by four times. Visual comparison of experimental and calculated spectra was carried out by means of data of SYNSPEC [9] program. Calculation results of are compared with experimental FTIR spectra of 5-bromuracil in similar matrixes [7]. The technique of observing of low-temperature IR-Fourier spectra was described by us earlier [6-8]

**Tab.1.** Statistical parameters of the error in the range of 1600-500 cm<sup>-1</sup> between experimental frequencies of the vibrational spectrum of 5BrU molecules, isolated in matrices of Ne, Ar, and frequencies with polynomial correction, calculated by DFT method with different basis sets and functionals

Parameter Basis set, degree of the polynomial M	$\delta_{rms} (cm^{-1})$		$\Delta_{max} (cm^{-1})$		<b>K</b>	
	Ne	Ar	Ne	Ar	Ar	Ne
B3LYP functional						
aug-cc-pVDZ M=2	9.6	9.6	22.8	21.3	7	7
aug-cc-pVTZ M=2	5.6	6.1	11.2	13.0	6	6
6-311++G(df,pd) M=0	7.1	8.1	12.3	17.8	10	8
6-311++G(df,pd) M=1	6.7	7.8	10.7	16.8	9	8
<b>6-311++G(df,pd) M=2</b>	<b>4.3</b>	<b>5.1</b>	<b>9.9</b>	<b>12.0</b>	<b>4</b>	<b>2</b>
6-311++G(df,pd) <sup>A</sup> M=2	6.8	6.8	19.4	18.0	3	4
M06-2x functional						
6-311++G(df,pd) M=2	7.5	8.7	14.6	20.2	6	6

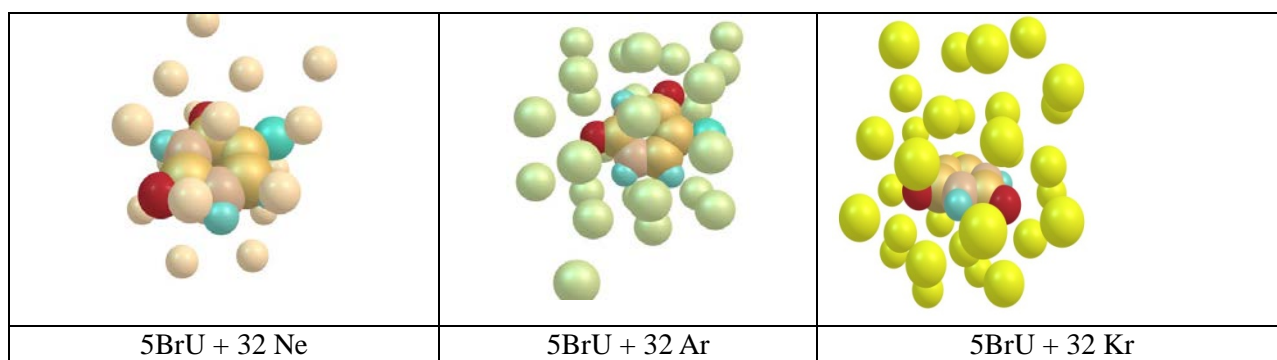
<sup>A</sup> - 5-BrU in clusters of 32 Ne atoms or Ar.

$\delta_{rms} = [(\sum(\Delta_i - \Delta_m)^2)/N]^{1/2}$  - mean square deviation,

$\Delta_{max} = \max|\Delta_i - \Delta_m|$  -Maximum deviation;  $\Delta_m$  - the average deviation

**K** – number of bands from the mismatch  $(\Delta_i - \Delta_m) > 6 \text{ cm}^{-1}$ .

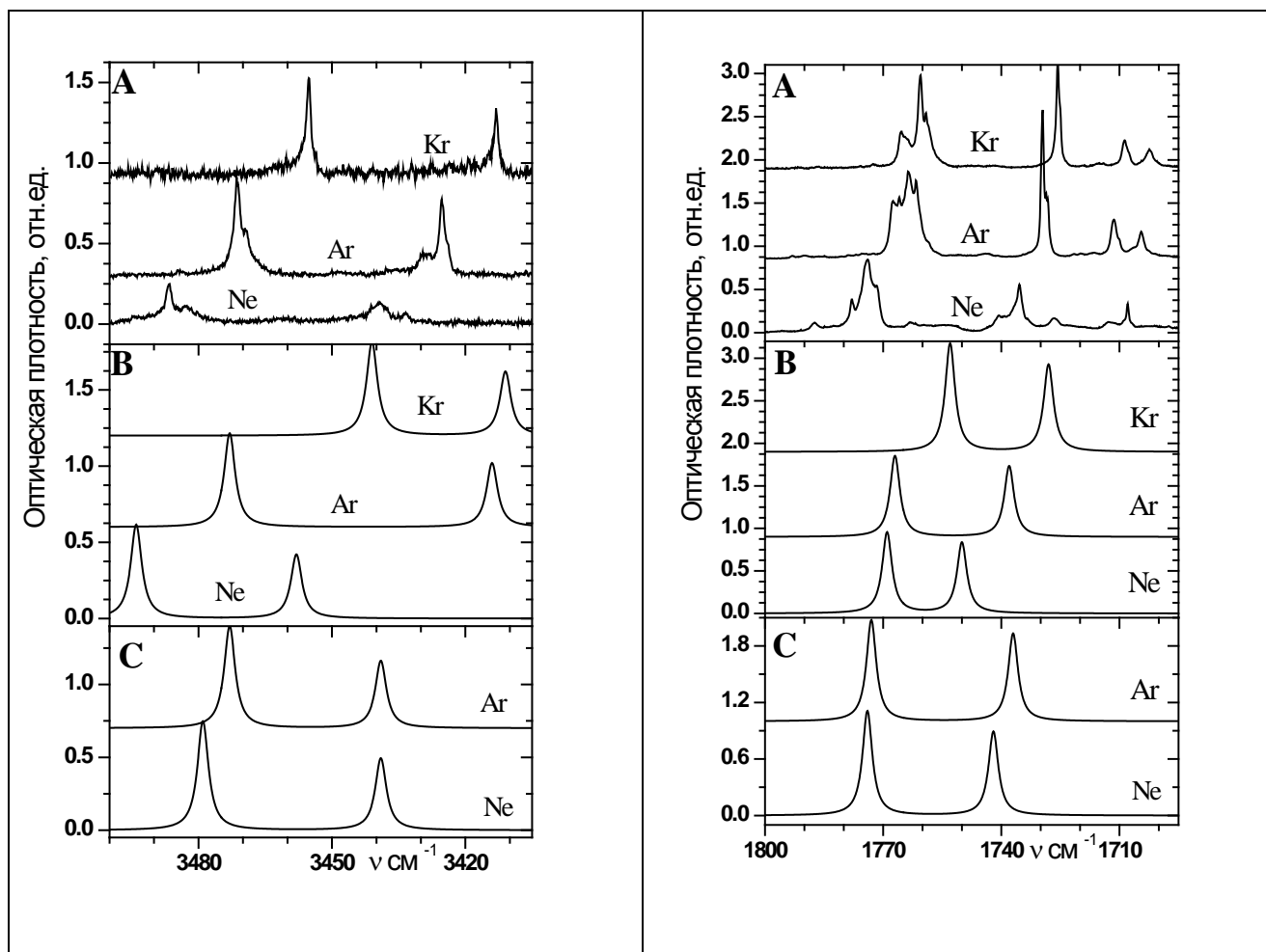
Figure 1 shows the calculated molecular structure of rare gas clusters with a molecule of 5-bromuracil diketoform. As is shown in our paper [7] 5-bromouracil diketoform is the most stable in the gas phase and in the argon matrix. These calculations were carried out by using of M06-2x functional.



**Fig.1.** Molecular structures of Ne, Ar and Kr clusters with a 5-bromuracil molecule.

Figure 2 show the experimental and calculated vibration spectra of 5BrU molecules in 3400 cm<sup>-1</sup> -3500 cm<sup>-1</sup> region (the region of  $\nu N1N$  and  $\nu N3N$  stretching vibrations) and 1700 cm<sup>-1</sup> -1800 cm<sup>-1</sup> region (the area of  $\nu C2O$  and  $\nu C4O$  vibrations). As can be seen at the transition from the neon matrix to a argon and krypton matrices in the experimental spectra the low-frequency shift occurs for stretching vibrations as in the 3410-3500 cm<sup>-1</sup> region, well as

in the region of 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Calculations performed with the help of M06-2x functional (Figure 2B) of DFT method, also show a low-frequency shift of NH and CO groups vibrations at the transition from the neon cluster to the cluster with argon or krypton. The shift of vibration frequencies calculated for the NH groups for the cluster with krypton is significantly greater than that for argon or neon clusters (see Fig. 2B). Calculations using the B3LYP functional of DFT method and the dispersion correction D3(BJ) (fig.2C) also showed a small low-frequency shift of vibration frequencies for the cluster with argon in comparison with the neon cluster.



**Fig.2.** Experimental (A) and calculated (B) and (C) IR spectra of 5BrU molecule (-adjusted according to [7]) in various matrices and clusters in the frequency ranges 3410  $\text{cm}^{-1}$  -3500  $\text{cm}^{-1}$  (left) and 1700  $\text{cm}^{-1}$  -1800  $\text{cm}^{-1}$  (right). (B) Spectra were calculated using the M06-2x functional, (C) spectra were calculated using the B3LYP D3 functional

Table 2 shows the results of the calculation for vibration frequencies of C=O and N-H groups in the 5-bromuracil molecule in the digital form (without correction). Joint analysis of Figure 2 and Table 2, in addition to the above features (characteristics) of the experimental and calculated spectra, shows that calculations using functional M06-2x marked down the vibration frequencies difference of C2=O and C4=O groups, especially for cluster with neon. According to calculations, the difference of frequencies of these vibrations is 21  $\text{cm}^{-1}$ , and in the experimental spectrum it is 37  $\text{cm}^{-1}$ . The agreement with the experiment and calculations of frequencies by DFT / B3LYP / D3 method is much better. In our calculations, using the functional B3LYP-D3 (Tab. 2) was obtained by the difference in values of the vibration frequencies of CO groups in the cluster with neon was 32  $\text{cm}^{-1}$  and in the cluster with argon was 36  $\text{cm}^{-1}$ . In the experimental spectra these differences were respectively 37  $\text{cm}^{-1}$  and 38  $\text{cm}^{-1}$ . Thus, a joint analysis of Figure 2 and Table 2 showed that the B3LYP-D3 functional can be used for the calculation of clusters of biomolecules with inert gas atoms.

It is well known that M06-2x functional was created for the DFT calculations of molecular structures with weak dispersion interactions [1]. Some results of calculations of the molecular structure of 5-bromuracil in the composition of clusters studied are presented in Table. 3



**Tab.2.** Vibration frequencies calculated using various functionals (without correction) in the 5 bromuracil molecule in clusters and shifts of these frequencies in Ar and Kr clusters compared to frequencies in Ne cluster

Freq	Ne-32		Ar-32		Kr 32
	M06-2x	B3LYP/D3	M06-2x	B3LYP/D3	
C4=O	1849	1775	1837 (-12)	1770 (-5)	1836 (-16)
C2=O	1870	1807	1867 (-3)	1806 (0)	1859 (-11)
C-H	3326	3243	3282 (-44)	3240 (-3)	3251(+24)
N3-H	3628	3608	3582 (-46)	3608 (0)	3596 (-38)
N1-H	3665	3651	3644 (-21)	3644 (-7)	3620 (-45)

**Tab.3.** Bond lengths (in Å) of exocyclic groups of 5BrU in different clusters and free state

Groups	Free	Ne	Ar	Kr
N1-H	1.0118	1.0107	1.0127	1.0141
N3-H	1.0156	1.013	1.0164	1.0167
C-H	1.0841	1.0806	1.0836	1.0847
C2=O	1.2111	1.2122	1.2121	1.2127
C4=O	1.2101	1.2099	1.2113	1.2113
C5-Br	1.8592	1.866	1.8675	1.8667

As can be seen from Table. 3, calculations of 5BrU molecular structure in clusters showed an increase in the length of exocyclic bonds 5BrU in clusters with argon and krypton, as compared with the free molecule and molecule 5BrU in a cluster with neon. Increasing the length of exocyclic bonds in the molecule is usually due to an increase in the energy of interaction of the molecule with the surrounding ones (in this case with inert gas atoms in the cluster). Therefore, these changes in the 5BrU structure correlate with the data of Tab. 4, which show an increase of the interaction energies between 5-bromouracil molecule in clusters and the surrounding atoms during the transition from neon clusters to argon and krypton ones.

**Tab.4.** Interaction energies (E,Kcal/mol) between 5BrU molecules and cluster atoms calculated by using M06-2x functional (6-31++G\*\* basis sets)

Cluster	E ,Kcal/mol
Ne	-4.77
Ar	-15.20
Kr	-21.64

However, the functional M06-2x inferior significantly B3LYP functional in the calculation of vibration spectra. As can be seen from Table 1, using M06-2x functional noticeably worse all the statistical parameters of the error between the experimental and calculated frequencies. Recently, it was shown that the empirical dispersion correction D3 (BJ) significantly expands possibilities of DFT method [2,3]. It has previously been shown that the use of functional B3LYP / D3 (BJ) with the 6-311 ++ G (df, pd) basis set gives good results in the calculation of the vibration spectra of nucleosides [10]. In this case, due to the dispersion correction, it is possible to calculate the optimization of geometry and frequency of clusters on the inert gas through the functional B3LYP-D. It should be noted that D3 (BJ) dispersion correction is performed sufficiently fast and does not increase the calculation time for these systems

Results of these calculations for 5BrU with Ne atoms and Ar clusters exhibit good error statistics for a range of frequencies of deformation vibrations (Tab. 1). Rms values of the dispersion and the maximum deviation from a cluster are slightly increased in comparison with the free molecule (Table 1). However, this can be explained with random geometry cluster in our calculations, while the molecule 5BrU in the matrix is placed in the cavity of the regular lattice.

### 3 Conclusion

Results of quantum-mechanical calculations have shown that the transition from the neon cluster to the krypton one the low-frequency shift of stretching vibrations occurs in 5BrU molecule, increasing bond lengths of exocyclic groups in

the 5BrU molecule and increase the interaction energy of 5BrU molecule with surrounding atoms. The calculations carried out have demonstrated the applicability of B3LYP-D functional to calculate clusters of biomolecules with inert gas atoms. It was noted that D3 (BJ) dispersion correction is carried out fairly quickly and does not increase the computation time for such systems.

## 4 Acknowledgments

The work was supported by the National Academy of Sciences of Ukraine (Grant №0110U007895), Fundamental Researches State Fund of Ukraine (Grant № 54.1/044), as well as the State Complex Program "Grid infrastructure and grid technologies for scientific and applied researches". Authors thank Dr S.G. Stepanian for his help, as well as the V.Glushkov Institute of Cybernetics of NAS of Ukraine, Institute for Single Crystals of NAS of Ukraine, Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine and B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NAS of Ukraine for providing software and computing resources.

The authors hope for further successful international cooperation with the Polish grid and thank its managers for the opportunity to use the resources EGI (qcg-computing, virtual organization Gaussian).

## References

- [1] Y. Zhao, G. Donald and D. Truhlar. *J. Chem Phys.* **125**, 194101/1-194101/18, 2006.
- [2] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104, 2010.
- [3] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **32**, 1456, 2011.
- [4] M.J. Frisch, et al.: Gaussian 09, Revision A.1. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [5] .A.A. Granovsky: Firefly, version 7.1G, <http://classic.-chem.msu.su/gran/firefly/>, 2009.
- [6] A. Yu. Ivanov, S. G. Stepanian, L. Adamowicz. Tautomeric transitions of isocytosine isolated in argon and neon matrices induced by UV irradiation. *J. Mol. Struct.* 1025, 92, 2012.
- [7] A.Yu. Ivanov, Yu.V. Rubin, S.A. Egupov, L.F. Belous, V.A. Karachevtsev, Fermi resonance in Ne, Ar and Kr-matrix infrared spectra of 5-bromouracil. *Low Temp. Phys.* 39 (6), 704–711, 2013.
- [8] A.Yu. Ivanov. Osobennosti kolebatel'nyh spektrov molekul adenina v matritsah Kr, Ar, Ne. *Fizika nizkih temperatur.* 39, 1405, 2013. (In Russian)
- [9] K. Irikura. Program SYNSPEC, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA, 1995.
- [10] A.Yu. Ivanov. Konformatsionnoe ravnovesie molekul 2-dezoksiadenozina, izolirovannyh v inertnyh matritsah Ar. *Fizika nizkih temperatur,* 40 (6), 727–731, 2014 (In Russian)