

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Валиев Рашид Ринатович

АРОМАТИЧНОСТЬ И ЕЕ СВЯЗЬ С ФОТОФИЗИКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИЕЙ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ:
ПОРФИРИНОИДЫ И ГЕТЕРО[8]ЦИРКУЛЕНА

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант
доктор физико-математических наук,
доцент Черепанов Виктор Николаевич

Томск – 2019

Оглавление

Введение	5
Глава 1 Теория ароматичности. Экспериментальные и теоретические методы	15
1.1 Развитие концепции ароматичности в химии и физике.....	15
1.2 Экспериментальные методы.....	19
1.3 Теоретические методы.....	21
1.3.1 НОМА.....	21
1.3.2 ACID.....	22
1.3.3 NICS.....	23
1.3.4 Магнитно индуцированная плотность тока	24
1.3.5 Метод GIMIC.....	25
1.3.6 Антиароматические молекулы	28
1.4 Выводы по главе 1.....	30
Глава 2 Расчетные методы и модели вычисления характеристик электронных состояний и спектрально-люминесцентных свойств молекул	32
2.1 Классификация квантово-химических методов и основные используемые приближения.....	32
2.2 Квантово-химические методы, используемые для вычисления характеристик возбужденных электронных состояний молекул.....	35
2.3 Метод ХМС-QDPT2.....	38
2.3.1 Многоконфигурационный метод	38
2.3.2 Метод полного активного самосогласованного пространства.....	41
2.3.3 Статическая и динамическая электронная корреляция	43
2.3.4 Методы CASPT2 и ХМС-QDPT2	44
2.4 Вычисление матричных элементов операторов спин-орбитального взаимодействия и неадиабатичности	47
2.5 Вычисление колебательных частот и вероятностей электронно-колебательных переходов	51
2.5.1 Общие замечания	51

2.5.2	Приближение Франка – Кондона и Герцберг – Теллера	52
2.6	Вычисление констант скоростей электронных переходов	54
2.6.1	Константы скоростей электронных переходов.....	54
2.6.2	Радиационные константы скоростей электронных переходов	56
2.6.3	Безызлучательные электронные переходы	58
2.6.4	Алгоритм вычисления k_{ISC} и k_{IC} из первых принципов.....	63
2.7	Выводы по главе 2.....	70
Глава 3	Ароматичность и фотофизика порфириноидов	72
3.1	Терминология и классификация.....	72
3.2	Классические порфирины	74
3.2.1	Ароматичность классических порфиринов.....	74
3.2.2	Электронная спектроскопия и фотофизика порфина.....	77
3.3	Гетеропорфириноиды	81
3.3.1	Модифицированные порфириноиды путем введения тиено- пиррольных колец.....	81
3.3.2	Изофлорины.....	85
3.3.3	Карабпорфириноиды и карбахлорины.....	90
3.3.4	Спектроскопические и магнитные свойства антиароматических гетеропорфиринов.....	96
3.4	Расширенные порфирины	101
3.5	Модифицированные [34]октафирины двумя дитиенотиофенами	110
3.6	Выводы по главе 3.....	116
Глава 4	Магнитно индуцированные токи и фотофизика гетеро[8]циркуленов.....	118
4.1	Классификация гетеро[8]циркуленов	118
4.2	Магнитно индуцированные токи в гетеро[8]циркуленах	119
4.2	Электронно-колебательные спектры гетеро[8]циркуленов.....	125
4.3	Связь между магнитными токами и электронными переходами в гетеро[8]циркуленах	128
4.4	Фотофизические свойства гетеро[8]циркуленов	130

4.5 Влияние заместителей во внешнем периметре на ароматичность и фотофизические свойства молекул гетеро[8]циркуленов	140
4.6 Выводы по главе 4.....	150
Глава 5 Спектральные и фотофизические свойства макрогетероциклических органических и неорганических соединений, актуальных в различных приложениях оптики и наноэлектроники.....	152
5.1 BF ₂ дипирромитены	152
5.2 Электронная структура и электронные спектры поглощения молекул 3-нитроформазапов и вердазильных радикалов	156
5.3 Фотофизические свойства комплексов Alq ₃ и Ir(ppy) ₃	166
5.4 Фотофизические и спектроскопические свойства цинковых комплексов.....	168
5.5 Спектроскопические и фотофизические свойства ароматических углеводородов: бензол, полиацены, пирен.....	171
5.6 Квантово-химические вычисления эффекта термической активированной флуоресценции	176
5.7 Квантово-химические вычисления перепоглощения на длине генерации в задачах, связанных с лазерами на красителях	180
5.8 Выводы по главе 5.....	181
Глава 6 Спектральные свойства апконверсных наночастиц, покрытых слоем ароматических красителей.....	183
6.1 Апконверсные наночастицы	183
6.2 Вычисление энергий электронных состояний ионов лантанидов методом ХМС-QDPT2.....	185
6.3 Вычисление энергий электронных цианиновых красителей методом ХМС-QDPT2.....	187
6.4 Выводы по главе 6.....	189
Заключение.....	190
Список сокращений и условных обозначений.....	198
Список литературы.....	199

Введение

Актуальность работы

Макрогетероциклические молекулярные соединения, такие как порфириноиды, гетеро[8]циркулены, представляют значительный интерес в области органической электроники, биосенсорики, магнитооптики, поскольку они обладают уникальными структурными, спектральными и фотофизическими свойствами [1,2]. В силу специфической планарной структуры молекулы гетеро[8]циркуленов могут быть использованы в качестве элементарных фрагментов для построения наноструктур наподобие графена, фуллеренов [2]. При этом молекулы гетеро[8]циркуленов в основном люминесцируют в фиолетовой, синей областях оптического электромагнитного спектра, что делает их перспективными в области создания органических светодиодов. В свою очередь, молекулы порфириноидов распространены в природе и задействованы в процессе фотосинтеза, дыхательных процессах живых организмах, а также используются в технологии создания сенсоров, химическом катализе, в различных приложениях нанотехнологии [1]. Основную роль в разработке конкретных оптических или нано-устройств на базе рассматриваемых молекул играет знание их структурных, спектральных и фотофизических свойств [3].

Соотношение между вероятностями (константы скорости) излучательных и безызлучательных деактивационных процессов возбужденной электронной энергии позволяет характеризовать люминесцентные свойства молекул. В тоже время знание электронных и структурных свойств данных молекул, таких как π -электронная делокализация, индекс ароматичности, позволяет оценить их стабильность и магнитные свойства [4]. Таким образом, знание рассматриваемых свойств молекул и связей между ними позволяет решать практические задачи с целью создания тех или иных устройств.

Степень разработанности темы исследования

Анализ литературных данных к моменту постановки научной задачи, которая решается в данной работе, показал, что

– несмотря на развитие теории квантово-химических методов и в целом теоретических моделей вычисления характеристик оптических свойств молекул, адекватного и универсального алгоритма для оценки констант скоростей электронных переходов органических и металлоорганических соединений на основе неэмпирических методов квантовой химии фактически нет;

– в научной литературе фактически отсутствует теоретическое и отчасти экспериментальное знание фотофизических констант скоростей безызлучательных электронных переходов для гетеро[8]циркуленов;

– системное исследование связей между структурными, электронными, магнитными свойствами молекул гетеро[8]циркуленов с их спектроскопическими свойствами отсутствует;

– отсутствует последовательный анализ роли влияния магнитного поля на спектроскопические и фотофизические свойства антиароматических молекул порфириноидов;

– в целом исследование связи между физическими, спектроскопическими свойствами и химическим понятием «ароматичность» в полной мере отсутствует для антиароматических порфириноидов и гетеро[8]циркуленов.

Перечисленные выше нерешенные задачи и проблемы электронной спектроскопии, фотофизики и в целом молекулярной физики, а также их практическая значимость и новые алгоритмы их решения составляют и определяют актуальность исследований настоящей диссертационной работы.

Цель диссертационной работы

Целью работы является разработка новых алгоритмов решения на базе квантово-химических методов и их использование для исследования фотофизических, спектроскопических, электронных и магнитных свойств макрогетероциклических соединений для задач органической электроники, молекулярной физики, фотохимии и фотофизики.

Задачи диссертационной работы

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать и апробировать современные квантово-химические методы с целью их выбора для построения алгоритмов и моделей вычисления фотофизических констант скоростей электронных переходов, индекса ароматичности, π -электронной делокализации электронной структуры молекул.

2. Разработать алгоритм для вычисления констант скоростей электронных переходов, характеристик люминесценции органических и металлоорганических соединений из первых принципов.

3. Разработать алгоритм для исследования делокализации π -электронов, магнитных свойств, индекса ароматичности макрогетероциклических молекул на основе квантово-химических методов.

4. На основе разработанных теоретических алгоритмов исследовать и объяснить связь между характеристиками ароматичности молекул и их магнитными, спектроскопическими свойствами.

Методология и методы исследования

Методами исследования являлись методы квантовой химии, такие как теория функционала плотности, *ab initio* формализм теории связанных кластеров, конфигурационного разложения, теории Биксона-Джортнера, Плотникова для оценки констант скоростей электронных переходов в силу того, что они позволяют строить теоретические модели, проводить расчеты для оценки различных физико-химических свойств молекулярных систем. Благодаря этому можно предсказывать свойства молекул и веществ, предварительно их не синтезируя.

Положения, выносимые на защиту

1. Константы скорости внутренней и интеркомбинационной конверсий корректно вычисляются в модели Биксона-Джортнера в Герцберг-Теллеровском приближении. При этом, в качестве аппроксимации в пределах одного порядка вычисления константы скорости интеркомбинационной конверсии с одноэлектронным оператором спин-орбитального взаимодействия и константы

скорости внутренней конверсии в приближении Франка – Кондона корректны, если фактор Хуанга – Риса хотя бы для одного нормального колебания с частотой от 1000 до 3000 см⁻¹ более 0,1.

2. Основным каналом деактивации возбужденной электронной энергии первого синглетного возбужденного электронного состояния тетраокса[8]циркулена является внутренняя конверсия, а для бензоаннелированных гетеро[8]циркуленов – интеркомбинационная конверсия.

3. Наличие электронного перехода с энергией 0,9–1,6 Эв и с магнитно дипольным моментом перехода $> 5,0$ Бор в порфириноидах с закрытой электронной оболочкой обуславливает:

- антиароматичность;
- парамагнетизм во внешнем магнитном поле
- появление паратропического тока (> 10 нА/Т) во внешнем магнитном поле с величиной магнитной индукции до 1,5 Тл;
- величину константы интеркомбинационной конверсии между первым возбужденным электронным триплетным состоянием и основным синглетным порядка 10^7 с⁻¹.

4. Нейтральные гетеро[8]циркулены являются неароматичными, их дикатионные формы антиароматичны или ароматичны, а дианионные формы ароматичны.

5. В гетеро[8]циркуленах положение сильно разрешенного (15,0 Бор) магнитно-дипольного электронного перехода в инфракрасной области

электромагнитного спектра обуславливает их антиароматичность, в видимой области – их неароматичность, а в ультрафиолетовой области – их ароматичность.

6. Зависимость магнитной восприимчивости от магнитно-индуцированного тока для порфириноидов является квазилинейной.

7. Вердазильные радикалы являются неароматичными, их анионные формы антиароматичны, а катионные формы ароматичны.

8. Основным каналом тушения флуоресценции для молекул Alq_3 , и $Ir(ppy)_3$ является интеркомбинационная конверсия, а для $Zn(DFP-SAMQ)_2$ – внутренняя конверсия.

Научная новизна

1. Впервые показано, как специфическая электронная структура ароматических, антиароматических и неароматических молекул определяет их спектроскопические, магнитные свойства.

2. Впервые разработан и имплементирован универсальный алгоритм вычисления констант скоростей электронных переходов для органических и металлорганических соединений из первых принципов.

3. Впервые разработан алгоритм вычисления магнитно-индуцированных токов для сильно антиароматических молекул в рамках теории функционала плотности.

4. Впервые полным образом изучены фотофизические свойства гетеро[8]циркуленов.

Достоверность результатов

Полученные в работе научные результаты и выводы полностью согласуются с современными теоретическими представлениями в электронной спектроскопии, молекулярной физике, квантовой химии, подтверждаются согласием с имеющимися в литературе и измеренными значениями квантовых выходов флуоресценции, фосфоресценции, временами жизни синглетных и триплетных

электронных состояний, с экспериментальными и расчетными спектрами ПМР-спектроскопии, детектированию магнитно-индуцированной плотности тока, поведением молекул в химических реакциях:

– рассчитанные энергии синглетных электронных уровней методом ХМС-QDPT2 порфириноидов и гетеро[8]циркуленов согласуются с экспериментальными значениями с точностью до 5–10 %;

– вычисленные значения квантовых выходов флуоресценции порфириноидов и гетеро[8]циркуленов с использованием разработанного фотофизического алгоритма согласуются с их экспериментальными значениями с точностью до одного порядка;

– рассчитанные тензоры магнитного ядерного экранирования, химических сдвигов для порфириноидов и гетеро[8]циркуленов методом теории функционала плотности с функционалом BNLYP, методом теории возмущений Меллера – Плессета второго порядка согласуются с их экспериментальными значениями с точностью до одного порядка;

– экспериментально показано, что сильно антиароматические порфириноиды являются парамагнитными [5].

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость полученных результатов состоит в том, что:

1. Разработанный алгоритм для расчета фотофизических констант скоростей электронных переходов использует высокоточные методы квантовой химии для вычисления матричных элементов оператора неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия без экспериментальных подгоночных коэффициентов. Кроме того, в рамках данного алгоритма явно вычисляются все колебательные интегралы, которые необходимы для вычислений констант скоростей электронных переходов. Благодаря этому можно вычислять фотофизические константы характеристики переходов для любых молекул в адиабатическом приближении, причем в рамках приближений Франка – Кондона и Герцберг – Теллера.

2. Связь между электронной природой, спектроскопией и ароматичностью молекул порфириноидов и гетеро[8]циркуленов является важным вкладом в область электронной спектроскопии молекул.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что разработанный алгоритм для расчета констант скоростей электронных переходов позволяет предсказывать люминесцентные и фотофизические свойства органических и металлорганических молекул. Это позволяет решать практические задачи в области оптики и спектроскопии, предварительно не синтезируя вещества. На основе данного алгоритма создана вычислительная программа «RATES» – государственное свидетельство №2018665396 на языке Питон 2.7. Парамагнитные молекулы с закрытой электронной оболочкой достаточно редки и востребованы в различных областях магнетооптики, а также в технологии создания веществ с хорошей электрической проводимостью. Таким образом, найденные парамагнитные молекулы порфириноидов в настоящей работе могут быть востребованы в рассматриваемых областях.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, занимающихся исследованиями в области физики молекул, технологии создания лазеров, светоизлучающих диодов, фотодинамической терапии, магнетооптики.

Связь с плановыми работами

Работа выполнялась в рамках государственной поддержки ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентной способности среди ведущих мировых научно-образовательных центров: «Электронная структура и радиационные свойства молекул в инфракрасном и видимом диапазонах» (01.01.2015 – 31.12.2016), «Квантовая механика молекул и радиационные процессы» (01.01.2014 – 31.12.2014) и гранта Российского научного фонда №17-73-20012 «Новые электролюминесцентные материалы для создания высокоэффективных органических светодиодов (OLEDs)».

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: International Symposium «Spin

Chemistry and Beyond» (Stockholm, Sweden, 2013); The Fourth Moscow Solar System Symposium (4M-S3) (Москва, 2013); всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2014); Workshop on MAGnetically Induced Currents in molecules (Hanko, Finland, 2013); XVIII Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2015 (Томск, 2015); XII Международная конференция «Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул» (Томск, 2015); 2-ая Всероссийская конференция по астробиологии «Жизнь во Вселенной: физические, химические и биологические аспекты» (Москва, 2016); XXIII Международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (Иркутск, 2017); XIII Международная конференция по импульсным лазерам и применениям лазеров AMPL-2017 (Томск, 2017); XXIV International Symposium «Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics» (Томск, 2018); 3rd Workshop on MAGnetically Induced Currents in molecules «MAGIC-2018» (Kragujevac, Serbia, 2018); 34th Winter School in Theoretical Chemistry 2018 (Helsinki, Finland, 2018); Symposium between University of Helsinki and University of Copenhagen «CopenHel» (Copenhagen, Denmark, 2019), The XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (Nizhny Novgorod, 2019).

Публикации

Материалы диссертации в полном объеме опубликованы в 47 работах, в том числе 43 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертаций.

Личный вклад автора

При получении результатов настоящей работы вклад автора является определяющим и выражается в постановке решаемых задач, разработке методов, проведении непосредственных расчетов, обсуждении и интерпретации полученных в ходе исследования результатов. При творческом участии В. Н. Черепанова были апробированы формулы расчеты констант скоростей электронных переходов в рамках модели Биксона – Джортнера – Плотникова – Коноплева в приближении Франка – Кондона и получено их расширение

в Герцберг – Теллеровском приближении. Совместно с коллективом из Университета Хельсинки в лице профессора Даге Сундхольма, исследователя Хайки Флигл были исследованы серии молекул порфириноидов и разработан алгоритм расчета сильно антиароматических молекул. При непосредственном участии профессора Б. Ф. Минаева, Г. В. Барышникова из Королевского технологического университета Стокгольма была поставлена задача об исследовании ароматичности и фотофизических свойств молекул гетеро[8]циркуленов. При этом следует отметить, что все расчеты фотофизики, ароматичности данных молекул были проведены непосредственно автором. Совместно с профессором Т. Н. Копыловой, доцентом Р. М. Гадировым Томского государственного университета были теоретически и экспериментально исследованы органические красители, металлоорганические соединения, актуальные в области создания лазерных красителей, органических светодиодов (OLED). При этом все теоретические расчеты проведены непосредственно автором. Совместно с группой из Университета Буффало (США) в лице профессора П. Прассада, профессора Г. Чена и профессора Х. Огрена из Королевского технологического университета Стокгольма была поставлена задача об увеличении эффективности свечения апконверсных наночастиц, которые используются в биовизуализации за счет безызлучательного переноса энергии с ароматических красителей. С научной группой из Томского политехнического университета в лице кандидата химических наук П. С. Постникова, доктора химических наук М. Е. Трусовой и доктора химических наук, профессора М. С. Юсупова были исследованы спектроскопические и ароматические свойства молекул 3-нитроформазапов и вердазильных радикалов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 282 наименования. Полный объем диссертации – 230 страниц. Диссертация содержит 55 рисунков и 38 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложена структура и краткое содержание работы, перечислены выносимые на защиту положения.

В первой главе приведен обзор, который содержит сведения о развитии понятия «ароматичность» в физике и химии. Главным образом уделено внимание магнитному критерию, так как он является основным и общепризнанным для определения ароматичности. Отмечается вклад автора в построения алгоритма для исследования антиароматических молекул. Подробно рассмотрена схема вычисления магнитно индуцированных токов в молекулах.

Вторая глава посвящена развитию теории расчета спектроскопических и фотофизических свойств молекул. Описывается фотофизический алгоритм, предложенный автором для расчета констант скоростей электронных переходов из первых принципов.

В третьей главе рассмотрены исследования, проведенные автором в области ароматичности и фотофизики порфириноидов.

В четвертой главе рассмотрены исследования, проведенные автором в области ароматичности и фотофизики гетеро[8]циркуленов.

В пятой главе рассмотрены фотофизические и спектроскопические свойства молекул, актуальных в области технологии светоизлучающих диодов, лазерах на красителях, а также в различных приложениях нанотехнологии, полученных автором

В шестой главе рассмотрены спектральные и фотофизические характеристики ароматических молекул и апконверсных наночастиц, используемых в биовизуализации.

В заключении представлены основные заключения и выводы работы.

Глава 1 Теория ароматичности. Экспериментальные и теоретические методы

В данной главе приводится краткий исторический обзор развития концепции ароматичности, а также дается обзор экспериментальных и теоретических методов, используемых для исследования ароматических свойств молекул. В последнем параграфе отмечается вклад автора в разработку алгоритмов исследования антиароматических молекул.

1.1 Развитие концепции ароматичности в химии и физике

В начале 19 века термин «ароматичность» был введен для органических молекул с приятным запахом. Но вскоре позже был применен к классу молекул, которые отличались от алифатических молекул специфическими химическими свойствами. Главным образом речь шла о молекуле бензола. С тех времен термин «ароматичность» ассоциируется именно с молекулой бензола. Впоследствии были сделаны многие попытки объяснить необычное химическое поведение и стабильность данной молекулы в рамках теории химических связей и представлений классической физики [6]. Класс молекул с ароматическими свойствами расширялся, и со временем были выделены некоторые их общие свойства. В этой связи было достигнуто понимание, что ароматичность тесно связана с энергетической стабилизацией, эквивалентностью длин связей, склонностью к реакциям замещения, а не присоединения [6, 7]. С развитием квантовой механики термин «ароматичность» и ароматические свойства молекул были рассмотрены в рамках теории молекулярных орбиталей (МО) немецким физиком и химиком Эрихом Хюккелем в 1931 году [8, 9]. Им был сформирован знаменитый критерий ароматичности:

1. молекула должна быть циклической,
2. молекула должна быть плоской,

3. молекула должна быть полностью сопряженной (p-орбитали каждого атома лежат в кольце),

4. молекула должна иметь $4n+2$ π -электронов, где $n = 0$ или есть натуральное число.

Четвертое правило основано на том, что молекула будет более стабильна, если все связующие МО заполнены электронными парами. В этой связи число 2 указывает на то, что два электрона заполняют энергетически нижнюю МО, а $4n$ -электроны энергетически верхние МО. В случае молекулы бензола каждый атом углерода имеет sp^2 -гибридизацию атомных орбиталей (АО) и по одной p_z -АО. Таким образом, имеется 6π -электронов и поэтому бензол удовлетворяет правилу Хюккеля. Молекулы, которые не удовлетворяют отмеченному критерию, называются неароматическими.

В 1967 году Р. Бреслоу был также введен термин «антиароматичность», описывающий ситуацию, когда делокализация π -электронов приводит к дестабилизации [10, 11]. Для таких молекул можно также сформировать критерий антиароматичности на основе правил Хюккеля:

1. молекула должна быть циклической,
2. молекула должна быть плоской,
3. молекула должна быть полностью сопряженной (p-орбитали каждого атома лежат в кольце),
4. молекула должна иметь $4n$ π -электронов, где $n = 0$ или натуральное число.

Наиболее простой антиароматической молекулой является молекула циклобутадиена, у которой 4π -электрона.

Таким образом, циклические молекулы можно разделить на три вида: ароматические, неароматические и антиароматические.

Следует отметить, что правила Хюккеля выполняются в основном для простых макроциклических систем, таких как бензол, тиофен [12]. Но уже при рассмотрении ароматичности молекул с сопряженными кольцами (таких как пирен) дают неверное описание [12]. Это связано с тем, что в сложных

макрогетероциклических системах делокализация π -электронной плотности может быть достаточно необычной.

Следующим этапом развития в теории ароматичности был вклад Дж. Попла [13, 14]. В 1950-х годах он предположил, что во внешнем магнитном поле в ароматических молекулах будут индуцироваться магнитные токи, величина которых зависит от степени делокализации π -электронов. Обычно принимается, что с этого времени возник так называемый магнитный критерий ароматичности. С этого же времени развиваются экспериментальные и теоретические методы оценки ароматичности макроциклических молекул [6, 12]. В настоящее время магнитный критерий ароматичности большинством ученых мирового сообщества признается основным в силу того, что он основан на физической концепции о магнитно индуцированных токах [15]. Такие токи влияют на химические сдвиги протонов, измеряемых в ПМР спектрах. В ароматических молекулах они уменьшают внешнее магнитное поле, поэтому химические сдвиги «внешних» протонов уменьшаются, в то время как внутренних увеличиваются [13, 14]. Такие токи называются диатропическими и ароматические молекулы в основном являются диамагнитными. Наоборот, в антиароматических молекулах индуцируются так называемые паратропические магнитные токи, обусловленные состояниями электронов в возбужденных электронных состояниях [10, 11, 16]. Они приводят к противоположному эффекту.

С 1950-х годов и по настоящее время было создано множество правил определения ароматичности на основе магнитного критерия [16]. В таблице 1.1, приведена краткая характеристика развития понимания термина ароматичности и его связи с физическими и химическими свойствами молекул.

Таблица 1.1 – История развития теории ароматичности

Годы	Теории, концепции
До 1825	Ароматичность в качестве запаха вещества
До 1865	Полиуглеводороды, обсуждение стабильности, не смотря на ненасыщенность
1865	Структура бензола (Кёкуле) [17–19]
1866	Обсуждение реакций замещения и присоединения (Эрленмейер) [20]

Окончание таблицы 1.1

1910	Ароматические соединения, обсуждение диамагнетизма (Паскаль) [21]
1925	Электронный секстет и гетероароматичность (Армит-Робинсон) [22]
1931	Правила Хюккеля (Хюккель) [8, 9]
1936	Теория кольцевых токов, циркуляция свободных токов в бензольном кольце (Паулинг) [23]
1937	Диамагнетизм по Лондону, обсуждение вклада π -электронов в диамагнетизм [24]
1956	Магнитно индуцированные плотности тока и их влияния на химические сдвиги (Попл) [13, 14]
1970	Анизотропия магнитной восприимчивости (Флигайр) [25]
1980	Квантово-химические вычисления магнитных свойств: химические сдвиги, магнитная восприимчивость и тд. (Кутцельник) [26]

В настоящее время (2019 г.) принят следующий критерий ароматичности, в котором главную роль, конечно, играет магнитная часть [12]:

«Ароматичность – это проявление делокализации электронов в замкнутых контурах, либо в двух, либо в трех измерениях. Это приводит к снижению энергии, к необычным химическим и физическим свойствам, которые включают себя выравнивание длин связей, необычную реактивность и характерные спектроскопические особенности. Так как ароматичность связана с индуцированным кольцом током, то магнитные свойства особенно важны для его выявления и оценки».

В заключение данного параграфа необходимо отметить, что в настоящее время ароматичность и антиароматичность связаны именно с π -электронной делокализацией в молекулах. При этом однозначной корреляции между стабильностью и ароматичностью нет. К примеру, недавно были синтезированы сильно антиароматичные молекулы изофлоринов, которые стабильны даже в воздушной атмосфере [27]. Наоборот, некоторые дважды заряженные формы гетеро[8]циркуленов являются нестабильными, хотя при этом являются ароматическими молекулами [28]. Обычно в этой связи некоторые химики говорят о том, что концепция «ароматичности» до сих пор до конца не понята

[12]. И здесь необходимы дальнейшие исследования. В целом, как было отмечено в одном из последних обзоров по ароматичности, ароматические молекулы являются в большинстве случаев более стабильными, чем антиароматические молекулы [29]. При этом неароматические макроциклические молекулы в большинстве своем являются менее стабильными, чем ароматические и антиароматические. Однако, необходимо еще раз подчеркнуть, что строгой корреляции нет.

Рассмотрим в следующем параграфе, какие экспериментальные и теоретические методы используются в настоящее время для характеристики ароматичности, в том числе не только в качественном, но и в количественном смысле.

1.2 Экспериментальные методы

Как было уже отмечено, ароматичность связана с энергетической стабилизацией, выравниванием длин связей и магнитными свойствами, которые отличают ароматические молекулы от неароматических. В настоящее время в качестве экспериментальных методов используются спектроскопия ядерного магнитного резонанса [30], электронная спектроскопия [31], спектроскопия магнитного кругового дихроизма [32], фотоэлектронные спектры [33], спектры электронного кругового дихроизма [34], спектроскопия двухфотонного поглощения [35, 36], а также и циклическая вольтамперометрия [37, 38]. Таким образом, экспериментальные методы исследования ароматичности в основном являются спектроскопическими.

Тем не менее среди перечисленных экспериментальных методов только методы ПМР-спектроскопии широко используются и общеприняты для характеристики и предсказания индекса ароматичности [15]. Такие спектры показывают дезэкранирование и уменьшение химических сдвигов для «внешних» протонов в ароматических кольцах. Этот эффект может быть объяснен существованием только индуцированных токов в ароматических кольцах.

Внешнее магнитное поле в ЯМР-спектроскопии индуцирует магнитные токи в кольцах, которые создают магнитное поле, чей вектор магнитной индукции ориентирован в противоположную сторону по отношению к вектору магнитной индукции внешнего поля. Таким образом, суммарное магнитное поле уменьшается, что и влияет на химические сдвиги протонов. В антиароматических молекулах, наоборот, индуцированные магнитные токи увеличивают внешнее магнитное поле, и это сказывается на значениях химических сдвигов протонов. В этой связи надо отметить, что сами магнитные токи не измеряются в ПМР спектрах. Однако их величина может быть оценена косвенно через измерения магнитной восприимчивости молекул, что было отмечено автором данной работы в статье [39].

Кратко стоит отметить, что перечисленные выше экспериментальные методы оценки ароматичности, отличные от ПМР-спектроскопии, применяются не так широко. Однако методика, основанная на них, интенсивно развивается. В частности, использование спектроскопии двухфотонного поглощения основано на том, что ароматические молекулы обладают большим сечением поглощения, чем антиароматические [40]. Кроме того, антиароматические молекулы обладают весьма специфической электронной спектроскопией [41]. Конкретно возбужденные электронные состояния таких молекул имеют ультракороткое время жизни, наблюдаются низко лежащие возбужденные оптически «темные» электронные состояния [41]. К примеру, в случае молекул порфириноидов, известная интенсивная полоса в электронном спектре поглощения – полоса Sore – имеет значительно меньшую интенсивность в антиароматических порфириноидах по сравнению с ароматическими [42, 43].

В заключение данного параграфа необходимо отметить, что существуют классы молекул, где методы ПМР-спектроскопии не могут быть применены напрямую для исследования ароматичности. Например, молекула тетраокса[8]циркулена не имеет протонов во внутреннем цикле [28]. Эффект влияния магнитно индуцированных токов на химические сдвиги изотопов углерода, азота и кислорода достаточно слаб, чтобы использовать их в качестве

маркеров наличия или отсутствия магнитных токов. Для исследования таких систем могут быть напрямую только применены теоретические методы исследования ароматичности, о которых пойдет речь ниже.

1.3 Теоретические методы

Современные теоретические методы исследования ароматичности молекул основаны на использовании методов квантовой химии. В связи с этим теоретические исследования ароматичности развивались одновременно с развитием методов квантовой химии. Рассмотрим наиболее используемые теоретические модели в настоящее время для исследования ароматичности.

1.3.1 НОМА

Одним из известных теоретических методов оценки природы ароматичности является модель силы гармонического осциллятора (Harmonic oscillator modes of aromaticity – НОМА) [44]. Фактически при вычислении данного индекса можно судить, является ли исследуемое кольцо ароматичным или нет. Вычисление индекса НОМА основано на степени выравнивания длин связей при π -электронном сопряжении. Определяется данная величина по формуле [44]:

$$НОМА = 1 - \frac{\alpha_{CC}}{n} \sum_i (R_{CC,opt} - R_{CC,i})^2 + \frac{\alpha_{CN}}{n} \sum_i (R_{CC,opt} - R_{CC,i})^2. \quad (1.1)$$

здесь α_{CC} , α_{CN} , $R_{CC,opt}$ и $R_{CC,i}$ вычисляются из квантово-химических расчетов и связаны с энергетическими и структурными характеристиками исследуемого кольца молекулы. Величина n – число связей в кольце. В ароматических кольцах индекс НОМА близок к 1. В неароматических и антиароматических молекулах индекс НОМА является очень малым и может быть отрицательным. Это связано с тем, что в таких случаях положительный и отрицательный члены с суммами в (1) не компенсируют друг друга в силу того, что в кольце имеются локализованные одинарные и двойные связи.

Индекс НОМА является простым в характеристики ароматичности, но он не дает детальное и количественное сравнение ароматичности различных, к примеру, ароматических молекул [45]. Его величина может в целом указывать на то, является ли молекула ароматичной или нет.

1.3.2 ACID

Метод ACID является одним из широко используемых методов оценки ароматичности молекул на основе магнитно индуцированных токов [46, 47]. Аббревиатура ACID – это индекс анизотропии магнитно индуцированного тензора плотности тока (anisotropy magnetically induced current density tensor). Магнитно индуцированная плотность тока дается выражениями [45, 46]:

$$\vec{J} = T \cdot \vec{B}, \quad (1.2)$$

$$T_{\nu\mu} = \frac{\partial J_{\nu}}{\partial B_{\mu}}, \quad (1.3)$$

где J – магнитно индуцированная плотность тока, J_{ν} – ее компоненты, $T_{\nu\mu}$ – тензор магнитной индуцированной плотности. Величина ACID определяется, как

$$ACID = tr(T^2) - \frac{1}{n}(trT)^2, \quad (1.4)$$

где n – количество электронов. Для молекулы можно построить в пространстве величину ACID, которая не зависит от ориентации внешнего магнитного поля. Это главная особенность метода ACID, позволяющая визуализировать плотности магнитного тока, как показано на рисунке 1.1. Однако метод ACID не позволяет определять количественно π -электронную делокализацию для каждой связи молекулы [45]. Кроме того, имеются сложности при применении данного метода в расчетном смысле, а именно авторы отмечают плохую сходимость в методе самосогласованного поля при использовании больших базисных наборов [46,47].



Рисунок 1.1 – ACID-контуры для молекулы порфина

1.3.3 NICS

Другим популярным методом исследования ароматичности является метод независимых ядерных химических сдвигов (nucleus independent chemical shift – NICS) [48]. Использование метода достаточно простое. Индекс NICS – это значение химического сдвига фиктивного атома, размещенного в центре исследуемого кольца или над этим центром. Отрицательное значение величины указывает на преобладание диатропического тока в кольце или ароматичности, а положительное – на паратропический ток и антиароматичность в целом [12, 48]. Формально метод NICS и его современные модификации определяют косвенно ароматическую природу исследуемого кольца. Однако точная количественная характеристика магнитного тока, индекса ароматичности крайне неоднозначна для сложных макрогетероциклических систем, таких, как порфириноиды и гетеро[8]циркулены. Это было указано в исследованиях многих групп за последние годы [28, 49].

1.3.4 Магнитно индуцированная плотность тока

В последние годы самые современные теоретические методы исследования ароматичности вычисляют магнитно индуцированный ток напрямую сквозь любую связь в молекуле [4, 15, 50]. Таким образом, можно определить, где π -электронная плотность в большей степени делокализована, а где ее нет. Обычно в этом случае говорят об «ароматических путях», имея в виду, где π -электронная плотность больше, а где меньше.

С использованием теории возмущений можно получить выражение для плотности магнитно индуцированного тока [50]:

$$j = j^d + j^p = -\left(\frac{e^2}{m_e}\right)A\psi_0^2 - i\left(\frac{e\hbar}{2m_e}\right)\sum_{n \neq 0}(c_n - c_n^*)(\psi_n^{(0)}\nabla\psi_0 - \psi_0\nabla\psi_n^{(0)}). \quad (1.5)$$

Здесь e и m_e – заряд и масса электрона, A – векторный потенциал, ψ_0 и $\psi_n^{(0)}$ – невозмущенные волновые функции основного и возбужденного электронного состояния. Коэффициенты разложения первого порядка теории возмущений определяются, как [50]

$$c_n = \frac{\langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{\Delta E_{n0}}. \quad (1.6)$$

Здесь ΔE_{n0} – энергетическая разность между основным и возбужденным электронным состояниями, а оператор \hat{L} есть оператор углового момента. Формула (1.5) определяет составляющие магнитно индуцированного тока: j^d – диаатропическая составляющая и j^p – паратропическая. Важно отметить, что диаатропическая составляющая согласно формуле (1.5) определяется полностью основным электронным состоянием, а паратропическая часть – энергетическим положением и свойствами возбужденных электронных состояний.

Хотя вычисление магнитно индуцированной плотности тока было реализовано неоднократно, тем не менее наиболее универсальной, удобной и информативной реализацией является метод калибровочно инвариантных магнитно индуцированных плотностей тока (gauge invariance magnetically induced current density – GIMIC) [4, 45, 50]. Метод GIMIC позволяет вычислять

абсолютное значение магнитно индуцированного тока в любой точке молекулы, поэтому позволяет визуализировать плотности магнитно индуцированного тока, давать характеристику плотности данного тока сквозь любую связь количественно. В настоящее время программный пакет, в котором реализован данный метод, интенсивно развивается. Можно сказать, что на данный момент метод GIMIC является основным достоверным и мощным инструментом исследования ароматичности молекул. Именно этот метод был использован для исследования молекул порфириноидов и гетеро[8]циркуленов в настоящей работе. Рассмотрим его подробно в следующем параграфе.

1.3.5 Метод GIMIC

В методе GIMIC магнитно индуцированные плотности тока вычисляются на основе значений тензоров магнитно ядерного экранирования и электронных плотностей, которые могут быть получены путем вычисления различными методами квантовой химии [4, 45, 50]. В настоящее время существуют интерфейсы программного пакета GIMIC, которые позволяют обрабатывать выдачи профессиональных квантово-химических программных пакетов GAUSSIAN [51], TURBOMOLE [52], DALTON [53], CFOUR [54] и т.д. В связи с этим отмеченные магнитные токи могут быть вычислены в рамках теории функционала плотности с любыми обменно-корреляционными функционалами, на уровне теории связанных кластеров, с использованием теории конфигурационного взаимодействия, а также с использованием многоконфигурационных методов [45, 50].

Тензоры магнитно ядерного экранирования могут быть определены с использованием теории возмущений, как [50]

$$\sigma_{\nu\tau}^K = \frac{d^2 E}{dm_{\nu}^K dB_{\tau}} \Big|_{m_{\nu}^K=0; B_{\tau}=0} \quad (1.7)$$

Здесь E – полная энергия молекулы, m_{ν}^K – компоненты ядерного магнитного момента и B_{τ} – компоненты внешнего магнитного поля. Индекс K обозначает

номер ядра, а v, τ – относятся к декартовым координатам. Для систем с закрытой электронной оболочкой выражение (1.7) может быть записано, как

$$\sigma_{v\tau}^K = \sum_{k=\alpha,\beta} \left(\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^k \frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{dm_v^K dB_\tau} + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}^k}{\partial B_\tau} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{dm_v^K} \right). \quad (1.8)$$

Здесь $D_{\mu\nu}^k$ является матрицей электронной плотности α - и β - электронов. Величина $h_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^* \hat{h} \chi_\nu dr$ – одноэлектронные интегралы взаимодействия, где χ_ν и χ_μ являются атомными орбиталями, а \hat{h} – одноэлектронный гамильтониан. С использованием закона Био – Савара можно записать выражение связи $\sigma_{v\tau}^K$ и плотности магнитного тока [4]:

$$\sigma_{v\tau}^K = \varepsilon_{v\delta\gamma} \sum_{k=\alpha,\beta} \int \frac{(r_\delta - R_{K\delta})}{|\vec{r} - \vec{R}_K|^3} \frac{\partial J_\gamma^K}{\partial B_\tau} dr, \quad (1.9)$$

где $\varepsilon_{v\delta\gamma}$ – тензор Леви-Чевиты, \vec{R}_K – радиус-вектор ядра K , а r – координаты электронов. С использованием (1.8) и (1.9) можно получить рабочее выражение для вычисления плотностей магнитно индуцированного тока [4]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_v^K}{\partial B_\tau} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^k \frac{\partial \chi_\mu^*}{\partial B_\tau} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial m_v^K} \chi_\nu + \\ &+ \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^k \chi_\mu^* \frac{\partial \tilde{h}}{\partial m_v^K} \frac{\partial \chi_\nu}{\partial B_\tau} + \\ &+ \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}^k}{\partial B_\tau} \chi_\mu^* \frac{\partial \tilde{h}}{\partial m_v^K} \chi_\nu - \varepsilon_{v\delta\gamma} \left[\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^k \chi_\mu^* \frac{\partial^2 \tilde{h}}{\partial m_v^K \partial B_\delta} \chi_\nu \right] \end{aligned} \quad (1.10)$$

Здесь в выражениях с волной $\frac{\partial \tilde{h}}{\partial m_v^K}$ и $\frac{\partial^2 \tilde{h}}{\partial m_v^K \partial B_\delta}$ опущен общий знаменатель $|\vec{r} - \vec{R}_K|^3$.

В вычислениях величин $\sigma_{v\tau}^K$ и $\frac{\partial J_v^K}{\partial B_\tau}$ в (1.10) используются калибровочно скорректированные базисные наборы (GIAO). Они представляются в виде:

$$\chi_\nu = \chi_\nu(\vec{r}) = e^{-i/2(\vec{B} \times [\vec{R}_\mu - \vec{R}_0] \cdot \vec{r})} \chi_\nu^{(0)}(\vec{r}). \quad (1.11)$$

В выражении (1.11) \vec{R}_0 – произвольное начало при задании внешнего магнитного поля $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{R}_0$. Использование базисных наборов GIAO позволяет избежать

зависимости $\sigma_{\nu\tau}^K$ и $\frac{\partial J_{\nu}^K}{\partial B_{\tau}}$ от произвольного начала \bar{R}_0 . В этом и состоит калибровочная инвариантность данного метода.

При суммировании по вкладам от всех ядер выражение (1.10) становится независимым от позиции \bar{R}_k и магнитного момента m_{ν}^k . Таким образом, использование формулы (1.10) позволяет вычислять абсолютную величину и компоненты магнитной индуцированной плотности тока в любой точке молекулы. При этом в программном пакете GIMIC необходимо задать направление внешнего магнитного поля. Благодаря этому и использованию GIAO можно выделить паратропическую и диатропическую составляющие полной плотности j и охарактеризовать в целом природу любого кольца и макроциклической молекулы в целом. Количественная характеристика j задается в нано Амперах на Тесла или в нА/Т. При этом используется следующая общепризнанная номенклатура. Величины диатропических токов, уменьшающие внешнее магнитное поле, считаются положительными и их направление задается по часовой стрелке относительно внешнего магнитного поля, а паратропические токи имеют отрицательную величину и их направление задается против часовой стрелки. Таким образом, в антиароматических молекулах полный ток j будет отрицательным, а в ароматических – положительным. В неароматических молекулах такой ток будет около нуля. Количественную характеристику магнитных токов иллюстрируют следующие их значения для известных молекул:

- 1) в бензоле полный ток равен 11,8 нА/Т;
- 2) в циклобутadiене – 19,9 нА/Т;
- 3) в циклогексане он равен 0,2 нА/Т;
- 4) в порфине полный ток в макрокольце равен 26 нА/Т [4].

Таким образом, можно говорить о том, что порфин более ароматичен, чем бензол и т.д.

В заключение данного параграфа необходимо отметить, что методика GIMIC является чисто теоретическим мощным инструментом, которая позволяет количественно и детально характеризовать π -электронную делокализацию

в макроциклических системах через вычисления магнитно индуцированных плотностей токов. Сами же значения магнитных токов являются виртуальными или не совсем физическими. В реальности молекулы вращаются и колеблются и тем самым движения влияют на реальные значения данных токов. Тем не менее вычисление значений магнитных токов позволяет количественно характеризовать многие характеристики молекул, такие как магнитная восприимчивость, величина энергии водородных связей и даже интенсивность и наличие электронных магнитно дипольных переходов в антиароматических молекулах [4, 45]. В настоящее время основной проблемой в этой области является выбор соответствующей теории и создание алгоритмов исследования на основе вычисления магнитно индуцированных плотностей токов для конкретных систем. Особенными в этой связи являются металлоорганические соединения, теория ароматичности которых только начинает развиваться.

Обобщая перечисленные сведения о современных методах исследования ароматичности можно сказать, что теория ароматичности является одной из областей химии, где активно и широко используются физические методы как экспериментальные, так и теоретические [45].

1.3.6 Антиароматические молекулы

Исследование π -электронной делокализации антиароматических молекул началось не так давно методами квантовой химии [45]. Это связано с тем, что такие молекулы встречаются на практике значительно реже. До начала 2010-х годов физические и химические характеристики данных молекул методами квантовой химии в основном проводились группой П. Фаулера из Университета Ноттингема [55]. С 2013 года по 2019 год автором настоящей работы и группой Университета Хельсинки были исследованы широкие классы антиароматических молекул порфириноидов и гетеро[8]циркуленов [45]. Обычно отмеченные молекулы являются большими и содержат более 38 атомов. В связи с этим использование многоконфигурационных методов или теории связанных

кластеров было фактически невозможным. До 2017 года в этих исследованиях использовался метод DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP. При этом было отмечено, что вычисляемые магнитные токи в антиароматических молекулах на уровне теории DFT/B3LYP имели огромные значения около -50 нА/Т и -180 нА/Т [45]. В действительности некоторые из исследуемых молекул не должны были иметь сильную антиароматическую природу по сравнению с известными антиароматическими соединениями, такими как циклобутadiен и т.д. [56]. В 2018 году появилась возможность вычислять тензоры магнитно ядерного экранирования на уровне теории Меллера – Плессета (MP2) в программном пакете TURBOMOLE [52], начиная с версии 7.3. Автором настоящей работы было проведено исследование адекватности вычисления магнитных токов методом DFT/B3LYP [56]. В двух работах 2018 года автором были проведены вычисления магнитно индуцированных плотностей токов с различными обменно-корреляционными функционалами и проведено сравнение со значениями, полученными на уровне теории MP2 для широкого класса соединений ароматических и антиароматических порфириноидов и гетеро[8]циркуленов [56, 57]. Было показано, что в случае ароматических молекул использование метода DFT/B3LYP приводит почти к идентичным значениям при использовании метода MP2 с одинаковыми базисными наборами. Напротив, в случае антиароматических молекул DFT/B3LYP приводит к сильному завышению (на $10\text{--}30$ нА/Т) паратропической составляющей магнитного тока по сравнению с теорией MP2. При этом расчеты методом MP2 приводили к адекватным значениям тензоров магнитно ядерного экранирования и в целом к корректному описанию ароматичности. Было также показано, что в случае антиароматических молекул использование обменно-корреляционного функционала BNLYP в методе DFT приводит к идентичным результатам, полученным методом MP2 [56]. Основное отличие между BNLYP и B3LYP является использование веса или процента нелокального обмена или обмена из теории Хартри – Фока (V_{HF}). В методе B3LYP берется 30% V_{HF} , а в BNLYP – 50% V_{HF} [56]. Таким образом, 30% недостаточны для описания паратропической

части магнитного тока. Связано это с тем, что в антиароматических молекулах имеются электронные состояния, которые могут располагаться в инфракрасной области электромагнитного спектра, электронные переходы в которые имеют большой вклад магнитно дипольного электронного момента. Такие переходы плохо описываются методом DFT/B3LYP [56, 57].

В заключение данной главы следует сделать три замечания. Во-первых, во всех дальнейших главах ароматичность исследуется методом GIMIC. Во-вторых, в дальнейшем используется термин «магнитный ток», еще обозначаемый через j , который подразумевает под собой магнитно индуцированную плотность тока, выражающую в нА/Т. В-третьих, магнитные токи вычисляются фактически по теории линейного отклика. В таком случае формально можно рассматривать, что величина индукции внешнего магнитного поля равна 1 Тл.

1.4 Выводы по главе 1

1) Термин «ароматичность» молекул непосредственно связан с магнитным критерием и с магнитно индуцированными токами.

2) Экспериментально индекс ароматичности характеризуется в основном ПМР-спектроскопией. В настоящее время разиваются другие экспериментальные методы, которые являются спектроскопическими.

3) Наиболее детальной и универсальной схемой характеристики ароматических свойства молекул, π -электронной делокализации является техника вычисления магнитно индуцированных токов в программном пакете GIMIC.

4) В ароматических молекулах доминирует диатропический ток, в антиароматических – паратропический ток и в неароматических системах ток близок к нулю.

5) В рамках теории функционала плотности использование функционала B3LYP приводит к корректным значениям магнитно индуцированных токов для ароматических систем. Однако использование данного функционала приводит к завышению на 10–30 нА/Т величины j в случае сильно антиароматических

систем. Это связано с тем, что 30 % нелокального ХФ-обмена недостаточно для корректного вычисления паратропической составляющей j . В таких случаях необходимо использовать функционал BNLYP с большим ХФ-обменом (50 %).

6) Теория MP2 позволяет адекватно вычислять j для молекул любой природы, включая ароматические, антиароматические и неароматические системы.

7) Магнитно индуцированные токи связаны с ароматичностью молекулы, могут быть использованы для характеристики водородных связей, для оценки магнитной восприимчивости молекул, для характеристики и оценки магнитных дипольных электронных переходов в молекулах.

Глава 2 Расчетные методы и модели вычисления характеристик электронных состояний и спектрально-люминесцентных свойств молекул

В данной главе кратко рассмотрены основные теоретические модели и методы, которые используются в настоящее время для вычисления энергий и вероятностей электронных переходов, а также для моделирования электронных спектров поглощения и спектров люминесценции. Более подробно рассмотрен метод расширенной квазивыврожденной многоконфигурационной теории возмущений в приближении второго порядка (ХМС-QDPT2), так как именно этот метод был использован для исследования электронных состояний и спектрально-люминесцентных свойств порфириноидов и гетеро[8]циркуленов, а также и ряда других классов молекул. Рассматривается предложенная автором данной работы схема вычисления фотофизических свойств молекул из первых принципов.

2.1 Классификация квантово-химических методов и основные используемые приближения

Квантовые расчетные методы, применяемые к многоэлектронным системам, таким как молекулы, молекулярные кластеры, прошли путь развития от метода Хартри – Фока (ХФ) до современных *ab initio* методов [58]. Если с середины 20 века вплоть до начала 1990-х годов были актуальны и широко востребованы полуэмпирические методы, где высокая точность достигалась путем введения эмпирических параметров, то уже к концу 20 века их применение сильно пошло на убыль [58, 59]. Это связано с тем, что с конца 20 века, благодаря развитию вычислительной технологии (компьютеры, суперкомпьютеры, кластерные системы), стало возможным использовать метод теории функционала плотности (DFT) [60] и *ab initio* методы. Две основные цели, которые решались при использовании полуэмпирических методов, были:

1) упрощение метода ХФ путем пренебрежения некоторой части интегралов, так как в то время даже использование метода ХФ было сильно

затратным в терминах компьютерной стоимости (время и компьютерные ресурсы);

2) улучшение точности метода ХФ путем ведения эмпирических параметров или подгонок под определенные классы молекул или конкретные их свойства.

В настоящее время эти задачи являются неактуальными для вычислительной химии и можно сказать, что полуэмпирические методы используются там, где методы DFT и *ab initio* не позволяют решить поставленные задачи. Это, как правило, узкие области спектроскопии. Поэтому в современной классификации квантово-химических или расчетных квантовых методов, применяемых к молекулам, полуэмпирические методы фактически не рассматривают [61].

Глобально квантово-химические методы можно разделить на два класса: релятивистские и нерелятивистские [61]. Релятивистские методы, в которых на квантовом уровне одновременно рассматриваются молекулы и электромагнитное поле, получили распространение в 2010-е годы [62]. В таких методах основным уравнением, описывающим свойства молекулярной системы, является уравнение Дирака. Эти методы запрограммированы в современные квантово-химические пакеты DIRAC, BAGEL [63, 64]. Тем не менее в настоящее время они до сих пор являются дорогими в терминах компьютерной стоимости. Следует отметить, что их использование в большинстве случаев приводит почти к тем же результатам с той же точностью, которые можно получить для молекулярных свойств, используя нерелятивистские методы [65]. В связи с этим они так и не смогли (на 2019 год) сильно потеснить нерелятивистские методы.

В нерелятивистских методах основным уравнением, описывающим молекулярную систему, является уравнение Шредингера. Поэтому молекулы рассматриваются в рамках нерелятивистской квантовой механики. Внешние взаимодействия, к примеру, с электромагнитным полем, описываются путем введения соответствующих членов в гамильтониан молекулы и учитываются в основном по теории возмущений. Рассмотрим основные приближения, которые используются в нерелятивистских методах [58].

В большинстве случаев при решении квантово-химических задач используется **adiaбатическое приближение**, которое позволяет разделить ядерные и электронные движения. При необходимости электронно-колебательное взаимодействие можно учесть в рамках теории возмущений путем введения соответствующего члена в гамильтониан молекулы [58].

Почти всегда используется **одноэлектронное приближение** или приближение ХФ. При этом одноэлектронные волновые функции молекулы или МО разлагаются по базисным наборам ($\varphi_i = \sum_v c_{iv} \chi_v$), как правило, по гауссовским. Такое представление имеет аббревиатуру МОЛКАО (МО разлагаются формально в виде линейной комбинации АО-й, последние представляются аналитически через базисные функции). Это позволяет представить МО в аналитическом виде, применить вариационный принцип для нахождения варьируемых коэффициентов (c_{iv}), а также все возникающие интегралы вычислить аналитически в случае гауссовских функций. Следует отметить, что в основном во многих квантово-химических программах начальные варьируемые коэффициенты вычисляются в рамках простого полуэмпирического метода Хюккеля и затем подставляются в метод самосогласованного поля на первой итерации [58].

Энергия электронной корреляции или та часть электронной энергии, которая не может быть учтена в методе ХФ, вычисляется в рамках **пост-Хартри-Фоковских** методов или методов *ab initio* [58]. В методе DFT по схеме Кона – Шама обменная и корреляционная энергия вычисляется путем введения **обменно-корреляционного функционала**, и при этом полная электронная плотность молекулы также выражается через одноэлектронные плотности [60]. Последние в свою очередь раскладываются в линейную комбинацию по базисным функциям.

Методы *ab initio* также можно разделить глобально на два класса в английской терминологии: **одноконфигурационные** (single-reference) и **многоконфигурационные** (multi-reference) [66]. В первом случае при построении схем учета электронной корреляции значения варьируемых коэффициентов c_{iv} ,

полученных на уровне теории ХФ, остаются неизменными. Таким образом, принимается то, что вклад основного детерминанта ХФ в волновую функцию основного электронного состояния молекулы является доминирующим. В методах multi-reference или многоконфигурационных методах значения c_{iv} изменяются и отмеченное допущение о доминировании детерминанта ХФ является необязательным.

Широко распространены в основном три схемы учета электронной корреляции, которые могут быть применены как в single-reference, так и в multi-reference приближении:

- 1) метод конфигурационного взаимодействия (CI);
- 2) метод теории возмущений Меллера – Плессета (MP);
- 3) метод связанных кластеров (CC) [61].

Каждый из методов имеет свои пределы применимости, которые зависят в первую очередь от размера молекулярных систем и от типа решаемых задач.

2.2 Квантово-химические методы, используемые для вычисления характеристик возбужденных электронных состояний молекул

В задачах электронной спектроскопии необходимо знание энергий возбужденных электронных состояний различной мультиплетности, а также вероятностей переходов между ними. Это позволяет характеризовать и расшифровывать электронные спектры поглощения, а также судить о фотофизических свойствах исследуемых молекулярных систем [67]. Поэтому выбор наиболее точного квантово-химического метода для вычисления энергий электронных переходов и их вероятностей является ключевым для спектра данных задач. Рассмотрим современные методы, используемые в этой области.

Для вычисления характеристик энергий электронных состояний и вероятностей переходов между ними для молекулярных систем в настоящее время широко распространен в основном метод временно-зависимой теории функционала плотности (TDDFT) [60], который позволяет рассматривать системы

более 200 атомов. Использование метода TDDFT позволяет вычислять энергии синглетных электронных состояний с точностью $\sim 0,1$ эВ, а также корректно вычислять электронные электрические и магнитные дипольные моменты переходов между ними [60]. Поэтому метод TDDFT широко используется для моделирования электронных спектров поглощения. Выбирая определенный обменно-корреляционный функционал, учитывающий те или иные взаимодействия на определенных межэлектронных расстояниях, можно охарактеризовать природу электронного перехода, локализацию одноэлектронной плотности. Метод TDDFT успешно применяется для вычисления характеристик переходов с переносом заряда при выборе соответствующего обменно-корреляционного функционала, к примеру, CAMB3LYP [68]. Основным недостатком использования метода TDDFT для вычисления характеристик электронных состояний заключается в том, что его использование, как правило, приводит к сильно заниженным энергиям триплетных электронных состояний и некорректным их энергетическим положениям по отношению к синглетным электронным состояниям [69, 70]. Последнее является критично важным в задачах фотофизики. Эти недостатки, как правило, сложно устранить даже при использовании различных обменно-корреляционных функционалов, включая гибридные, мета-градиентные и т.д.

Среди методов *ab initio*, которые используются в задачах электронной спектроскопии, следует отметить методы связанных кластеров в приближении теории возмущений второго порядка (CC2) [71, 72] и метод многоконфигурационного взаимодействия (CASPT2) [73, 74]. Метод CC2 приводит к адекватным результатам вычисления энергий и вероятностей электронных переходов, к правильным относительным энергетическим положениям электронных состояний различной мультиплетности, если так называемые двухэлектронные вклады в волновые функции возбужденных электронных состояний ничтожно малы ($< 9\%$) по сравнению с одноэлектронными [71, 72]. Это условие, как правило, не всегда соблюдается. В большинстве случаев двукратные электронные вклады в разложение CC, хоть

и являются малыми (10–20 %) по сравнению с однократными вкладами, но все же дают вклад, влияющий на точность энергий [70, 75]. К примеру, в случае порфириноидов и гетеро[8]циркуленов метод CC2 приводит к завышенным энергиям синглетных электронных состояний на 0,2–0,3 эВ по сравнению с их экспериментальными значениями [70]. Поэтому метод CC2 не совсем годен для решения задач фотофизики.

В отличие от метода TDDFT и CC2, метод CASPT2 является многоконфигурационным методом и позволяет вычислять характеристики электронных состояний молекулярных систем, чьи волновые функции обладают многоконфигурационностью. В методе CASPT2 необходимо выбрать активное пространство, которое существенно влияет на результат. В ранних версиях CASPT2 наблюдалась также проблема появления в расчете неверных возбужденных электронных состояний или *intruder states* в английской терминологии [76]. Со временем эти проблемы были решены путем модификации схемы теории возмущений, используемой в данном методе. Поэтому в настоящее время более широко распространен не сам метод CASPT2, а его модификации, такие как NEVPT2 [77] и XMC-QDPT2 [78]. В этой связи следует отметить, что с начала 2000 годов по 2010 годы метод CASPT2 и его модификации не были популярны в силу того, что их использование ограничивалось только для малых молекулярных систем, хотя эти методы были запрограммированы в известные квантово-химические программные пакеты, такие как MOLPRO [79], DALTON [53], GAUSSIAN [51]. Однако, начиная с 2010-х годов, метод XMC-QDPT2 был запрограммирован в бесплатный программный квантово-химический пакет – Firefly, который позволил рассматривать на данном уровне теории большие молекулярные системы [80]. В настоящее время метод XMC-QDPT2 может быть использован для больших молекул (более 100 атомов), с рассмотрением базисных функций в количестве до 2000 и с использованием больших активных пространств вплоть до 17 электронов на 17 МО [80]. Точность вычисления энергий электронных переходов методом XMC-QDPT2 достигается порядка 0,1 эВ, другими словами является сравнимой с методом TDDFT [78]. При

этом при адекватном выборе активного пространства метод позволяет корректно определить относительные энергии синглетных и триплетных электронных состояний. Таким образом, метод ХМС-QDPT2 является наиболее успешным в решении фотофизических задач. Рассмотрим основные формулы и приближения, которые используются в методе ХМС-QDPT2.

2.3 Метод ХМС-QDPT2

Метод ХМС-QDPT2 принадлежит к классу многоконфигурационных методов (MCSCF). Рассмотрим вначале общие характеристики таких методов.

2.3.1 Многоконфигурационный метод

Волновая функция на уровне теории MCSCF записывается в виде [66]:

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_i^{CI} c_i \Phi_i. \quad (2.1)$$

Каждый детерминант Φ_i строится путем замены занятых МО на виртуальные, индексы которых здесь опущены. С использованием формализма вторичного квантования можно записать полную энергию системы [61, 66]:

$$E = \sum_{pq} \langle p | \hat{h} | q \rangle \gamma_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | rs \rangle \Gamma_{pqrs}, \quad (2.2)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_{pq} &= \sum_{ij}^{CI} c_i^* c_j \gamma_{pq}^{ij}, \\ \Gamma_{pqrs} &= \sum_{ij}^{CI} c_i^* c_j \Gamma_{pqrs}^{ij}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

которые выражаются, как

$$\begin{aligned} \gamma_{pq}^{ij} &= \langle \Phi_i | \hat{E}_{pq} | \Phi_j \rangle, \\ \Gamma_{pqrs}^{ij} &= \langle \Phi_i | \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps} | \Phi_j \rangle. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Величины γ_{pq} и Γ_{pqrs}^{ij} называются одночастичными и двухчастичными матрицами плотности. В выражениях (2.2)–(2.4), p, q, r, s обозначают индексы МО. Оператор

$\hat{E}_{pq} = a_{p\alpha}^+ a_{q\alpha} + a_{p\beta}^+ a_{q\beta}$ называется оператором сдвига. Он рождает электрон со спином вверх на орбитали p и уничтожает со спином вверх на орбитали q , рождает электрон со спином вниз на орбитали p и уничтожает со спином вниз на орбитали q , соответственно. Важно отметить, что в выражение полной энергии (2.2) коэффициенты c_i или коэффициенты конфигурационного разложения (CI) входят γ_{pq} и Γ_{pqrs} , а коэффициенты разложения МО по АО (орбитальные коэффициенты) входят в интегралы $\langle p | \hat{h} | q \rangle$ и $\langle pq | rs \rangle$. Таким образом, полная энергия зависит от двух классов варьируемых коэффициентов. В настоящее время используется следующая схема для вариации обоих классов варьируемых коэффициентов при оптимизации Ψ_{MCSCF} [66]:

$$\Psi'_{MCSCF} = e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} \Psi_{MCSCF}. \quad (2.5)$$

Оператор $e^{\hat{S}}$ воздействует на коэффициенты CI, а $e^{\hat{T}}$ – на орбитальные коэффициенты.

Рассмотрим кратко операторы, входящие в данные экспоненты. Антиэрмитовый оператор $\hat{T} = \sum_{i,j} T_{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j$ входит в выражение преобразования операторов рождения и уничтожения, которые отражают унитарные преобразования МО при вариации:

$$\begin{aligned} \hat{a}'_i &= \sum_j \hat{a}_j U^*_{ji}, \\ \hat{a}'^{+}_i &= \sum_j \hat{a}^{+}_j U_{ji}, \end{aligned} \quad (2.6),$$

и

$$\begin{aligned} \hat{a}'_i &= \sum_j e^{-\hat{T}} \hat{a}_j e^{\hat{T}}, \\ \hat{a}'^{+}_i &= \sum_j e^{-\hat{T}} \hat{a}^{+}_j e^{\hat{T}}, \end{aligned} \quad (2.7),$$

где U является унитарным, отражающим отмеченное преобразование $\varphi' = \varphi U$. Здесь φ' и φ – новый и старый набор МО. Анализ выражений (2.6) и (2.7) показывает, что $U = e^{\hat{T}}$ и, таким образом, процедура преобразований МО приводит к простому умножению слейтеровских детерминантов на экспоненциальный

оператор. Теперь рассмотрим анти-эрмитовый оператор \hat{S} . Он выглядит следующим образом [66]:

$$\hat{S} = \sum_{K \neq 0} S_{KO} (|K\rangle \langle \Psi_{MCSCF}| - |\Psi_{MCSCF}\rangle \langle K|) \quad (2.8).$$

Здесь $|K\rangle$ – ортогональное дополнение к пространству волновых функций Ψ_{MCSCF} , а S_{KO} – коэффициенты разложения. Выражение (2.8) основано на том, что каждому вектору $K\rangle$ соответствует вариационный параметр, описывающий вклад $K\rangle$ в вариацию Ψ_{MCSCF} [66]. Поэтому вариационная процедура может быть описана как унитарное вращение (преобразование) между Ψ_{MCSCF} и ортогональным дополнением.

Таким образом, проанализировано выражение (2.5), описывающее оптимизацию волновой функции Ψ_{MCSCF} . Важно отметить, что в настоящее время в разложении (2.5) можно использовать не только слейтеровские детерминанты, но также различные базисные детерминанты, такие как спин-адаптированные функции (CSF) и т.д. [66]. При этом существуют различные техники для генерации спин-адаптированных конфигураций (CSF) из базиса слейтеровских детерминантов. Одним из основных способов является graphical unitary group approach (GUGA) [66].

Полная энергия молекулы с выражением (2.5) для волновой функции Ψ_{MCSCF} будет иметь вид:

$$E(T, S) = \langle \Psi_{MCSCF} | e^{-\hat{S}} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{S}} e^{\hat{T}} | \Psi_{MCSCF} \rangle. \quad (2.9)$$

Для получения рабочих уравнений необходимо это выражение разложить в ряд, к примеру, до второго порядка:

$$E(T, S) = \langle \Psi_{MCSCF} | [\hat{H}, \hat{T}] + [\hat{H}, \hat{S}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + [[\hat{H}, \hat{S}], \hat{S}] + [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{S}] + \dots | \Psi_{MCSCF} \rangle \quad (2.10)$$

При вариации полной энергии (2.10) ее первые производные по варьируемым коэффициентам должны быть равны нулю. Отсюда можно получить рабочие уравнения:

$$\frac{\partial E}{\partial T_{ij}} = g_{ij}^o = \langle \Psi_{MCSCF} | [\hat{H}, \hat{E}_{ij}^-] | \Psi_{MCSCF} \rangle = 0 \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial E}{\partial S_{KO}} = g_K^c = 2 \langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | K \rangle = 0 \quad (2.12)$$

Уравнения (2.11), (2.12) решаются итеративным путем. Различные программные квантово-химические пакеты имеют свои схемы решения отмеченных уравнений. Наиболее удачная схема реализована в программном пакете Firefly [78].

2.3.2 Метод полного активного самосогласованного пространства

Напрямую схему с полным разложением CI (2.5) можно применить только к малым молекулярным системам. В реальных практических задачах разложение (2.5) осуществляется для ограниченного количества МО, а остальные МО входят в энергию замороженного остова, которая не варьируется в расчетах. В этом случае говорят об активном пространстве – CASSCF (complete active space self consistent field). В активное пространство входят занятые электронами МО, а также незанятые или виртуальные МО, как показано на рисунке 2.1.

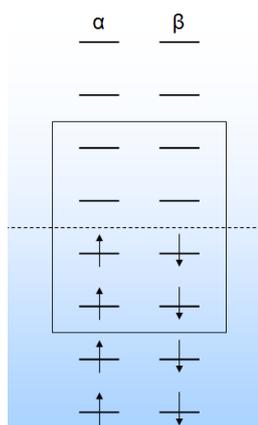


Рисунок 2.1 – Активное пространство (прямоугольник). Электроны показаны стрелками со спинами вверх и вниз. МО-ли показаны горизонтальными линиями

При этом сам метод CASSCF может быть реализован в двух версиях. Можно рассмотреть разложение (2.2) только для конкретного электронного

состояния, к примеру, $\Psi_{MCSCF_j} = \sum_i^{CI} c_{ij} \Phi_i$, где j – электронное состояние [66]. Такой метод называется state-specific (SS-CASSCF). Таким образом, можно получить МО и свойства отдельно для каждого электронного состояния. Как правило, такой вариант является наиболее быстрым. Однако в таком случае ортогональность электронных состояний не гарантируется. Наблюдаются также и технические сложности при оптимизации волновых возбужденных электронных состояний таким методом (вариационный коллапс) [66]. Более предпочтительным для рассмотрения характеристик возбужденных электронных состояний является вариант stage-averaging или SA-CASSCF. В таком варианте процедура оптимизации волновых функций проводится для всех требуемых электронных состояний одновременно. Это осуществляется за счет введения величины веса (w_i) каждого состояния в формулу (2.2) [66]:

$$E = \sum_i w_i E_i = \sum_i \sum_{pq} w_i \langle p | \hat{h} | q \rangle \gamma_{pq} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{pqrs} w_i \langle pq | rs \rangle \Gamma_{pqrs}. \quad (2.13)$$

Таким образом, вычисляемые величины γ_{pq} и Γ_{pqrs}^{ij} усредняются с помощью w_i по рассматриваемым электронным состояниям. При этом получаемые электронные состояния являются взаимно ортогональными, и достигается один и тот же набор МО, входящих в активное пространство. Величины w_i не варьируются при оптимизации волновых функций и требуют специального рассмотрения [66]. Именно вариант SA-CASSCF является наиболее предпочтительным для работы с несколькими возбужденными электронными состояниями, включая состояния с различной мультиплетностью.

Как было уже отмечено, вычисления на уровне CASSCF при использовании большинства квантово-химических программ являются дорогими в терминах компьютерной стоимости. До сих пор вычисление в таких программных пакетах, как GAUSSIAN, MOLPRO, DALTON, может быть применено только для малых молекул или с введением сильного упрощения при вычислении. В настоящее время только программный квантово-химический пакет Firefly обладает самым быстрым методом CASSCF, включая SA- и SS- версии. Это достигается за счет

ведения специфической схемы оптимизации волновых функций. В программном пакете Firefly производная полной энергии записывается в виде [81]:

$$\frac{dE}{dw_i} = \frac{\partial E}{\partial w_i} + \frac{\partial E}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial w_i} + \frac{\partial E}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial w_i} + \frac{\partial E}{\partial I} \frac{\partial I}{\partial w_i}. \quad (2.14)$$

Здесь C – коэффициенты CI, c – орбитальные коэффициенты, I – одноэлектронные и двухэлектронные интегралы с АО-функциями. Фактически при варьировании $\frac{\partial E}{\partial C}$, $\frac{\partial E}{\partial c}$ и $\frac{\partial I}{\partial w_i}$ равны нулю и остается вычислить численно только $\frac{dE}{dw_i}$. Можно

сказать, что в методе SA-CASSCF применяется вычисление градиентов для каждого индивидуального состояния $\frac{dE}{dw_i}$. Это сильно упрощает общую схему

вариационной процедуры. В настоящее время метод CASSCF может быть применим к системам с базисными функциями в количестве до 2000 и рассмотрением активных пространств до 17 электронов на 17 МО включительно.

2.3.3 Статическая и динамическая электронная корреляция

Метод CASSCF позволяет получить волновые функции для основного и возбужденных электронных состояний. Поэтому с использованием волновых функций электронных состояний можно вычислять различные матричные элементы операторов возмущения, такие как оператор неадиабатичности, оператор спин-орбитального взаимодействия, операторы дипольных моментов. Обычно такие вычисления приводят к адекватным значениям рассматриваемых матричных элементов [66, 82]. Однако вычисляемые значения энергий электронных переходов далеки от их экспериментальных значений. Связано это с тем, что в вариационную процедуру в методе CASSCF входят только те МО, которые вошли в активное пространство. Это позволяет получить верный порядок электронных уровней различной мультиплетности, которые формируются электронными переходами с МО, вошедших в активное пространство. В этом случае говорят о так называемой статической корреляции, подразумевая, что

метод CASSCF не учитывает энергетически выше лежащие электронные состояния или так называемую динамическую корреляцию [66]. Динамическая корреляция может быть учтена по схеме теории возмущений второго порядка (CASPT2) [73, 74]. Именно такая схема с рассмотрением однократных и двукратных электронных переходов между МО, не вошедшими в активное пространство на данный момент, успешно применяется. Полная теория изложения методов CASPT2 является достаточно объемной [73, 74]. Рассмотрим основные аспекты данного класса методов.

2.3.4 Методы CASPT2 и ХМС-QDPT2

Для учета динамической электронной корреляции в схеме теории возмущений необходимо выбрать корректно гамильтониан и волновые функции в нулевом порядке [66]. Различные варианты метода CASPT2 и его модификация отличаются в основном этим шагом [66]. В большинстве случаев волновые функции, полученные на уровне теории CASSCF, выбираются в качестве нулевого порядка [66]:

$$|\Psi^{(0)}\rangle = |\Psi_{MCSCF}\rangle. \quad (2.15)$$

Коррекция в первом порядке теории возмущений осуществляется действием оператора возбуждения [66]:

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \hat{E}_{ij}^{pq} |\Psi_{MCSCF}\rangle. \quad (2.16)$$

Здесь i, j – занятые МО, а p, q – виртуальные МО. При этом все конфигурационное пространство разделяется на четыре класса:

- 1) V_0 – пространство волновых функций $|\Psi_{MCSCF}\rangle$,
- 2) V_K – пространство ортогонального дополнения к V_0 ,
- 3) V_{SD} – пространство, получаемое возбуждением однократных и двукратных электронных переходов,
- 4) V_{TQ} – пространство трехкратных и четырехкратных возбуждений.

С учетом того, что функции, содержащиеся в пространстве V_K и V_{SD} , не взаимодействуют с $|\Psi^{(0)}\rangle$, то коррекция в первом порядке (first interacting space – FOIS) дается, как [66]

$$|\Psi^{(1)}\rangle = C_j |\Phi_j^{SD}\rangle, \quad (2.17)$$

коэффициенты в котором могут быть найдены путем решения уравнения [66]:

$$\sum_j C_j \langle \Phi_i^{SD} | \hat{H}_0 - E^{(0)} | \Phi_j^{SD} \rangle = - \langle \Phi_i^{SD} | \hat{H} | \Psi_{MCSCF} \rangle. \quad (2.18)$$

Здесь, \hat{H}_0 – гамильтониан в нулевом порядке и $E^{(0)} = \langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | \Psi_{MCSCF} \rangle$.

В качестве нулевого порядка гамильтониана выбирается обобщенный оператор Фока [66]:

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD}, \quad (2.19)$$

где \hat{P}_0 – проектор на пространство V_0 , а \hat{P}_{SD} – проектор на пространство V_{SD} . Далее можно вычислить коррекцию к энергии во втором порядке теории возмущений [66]:

$$E^{(2)} = \langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (2.20)$$

В этом и состоит суть метода CASPT2. Схема впервые была реализована Б. Русом [74].

Основная проблема метода CASPT2 заключается в том, что возникают ситуации, когда $E_i^{(0)} = \langle \Phi_i^{SD} | \hat{H} | \Phi_i^{SD} \rangle$ близки к $E^{(0)} = \langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | \Psi_{MCSCF} \rangle$ [66]. Это приводит к появлению неверных или лишних возбужденных электронных состояний. Существуют различные решения данной проблемы, в частности, введение энергетических сдвигов (LS-CASPT2), чтобы убрать фактически вручную intruder states [66]. Наиболее несклонными к появлению intruder states, являются методы NEVPT2 и ХМС-QDPT2. В методе NEVPT2 (n-electron valence state perturbation theory at second order) в гамильтониан нулевого порядка вводятся двухэлектронные члены [77]. При этом при вычислении волновых функций $|\Psi^{(1)}\rangle$ пространство FOIS разбивается на области по типам возбуждаемых электронов (возбуждение из активного или неактивного пространства). После этого происходит диагонализация гамильтониана в этих пространствах. Такая схема позволяет избегать intruder states, возникающих в схеме теории возмущений [77].

В зависимости от разбиения пространства в первом порядке выделяют версии NEVPT2 [77]. В настоящее время метод NEVPT2 реализован во многих программах, к примеру, в DALTON, MOLPRO. Однако, как было уже отмечено выше, имплементация данного метода на данный момент позволяет рассматривать только небольшие системы с большими активными пространствами или, наоборот, большие молекулы с малыми активными пространствами. В последнем случае теряется точность вычисляемых энергий электронных состояний в силу использования малых активных пространств.

В методе ХМС-QDPT2, реализованном в Firefly, intruder states фактически полностью устраняются с использованием специфической схемы [78]. Формально теория метода ХМС-QDPT2 связана с теорией эффективных операторов и многоконфигурационной квазивыврожденной теорией возмущений (multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory – MCQDPT), предложенной впервые Накано и соавторами в работе [83, 84]. В оригинальной теории Накано в качестве гамильтониана в нулевом порядке выбирается оператор Фока [83]:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{p,q,\sigma} f_{pq} a_{p,\sigma}^+ a_{q,\sigma} \delta_{pq} = \sum_{p,\sigma} \varepsilon_p a_{p,\sigma}^+ a_{p,\sigma}, \quad (2.21)$$

а в качестве оператора возмущения в первом порядке – оператор, связанный с операторами сдвига:

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{pq} (h_{pq} - \varepsilon_p \delta_{pq}) E_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pq} (pq | rs) E_{pq,rs}. \quad (2.22)$$

Здесь ε_p – энергия электрона p-МО. При этом оператор возмущения во втором порядке вычисляется через уравнение резольвенты [83, 84]. Модельное пространство, состоящее из векторов или функций CI, подразделяется на определенные классы, как и в случае CASPT2. А. Грановским было показано, что в оригинальной работе Накано и имплементации метода MCQPT допущена ошибка именно в уравнениях резольвенты [78]. В переформулированной и улучшенной теории MCQPT, которая имеет название расширенной (ХМС-QDPT) и ее обновленной версии (ХМС-QDPT2) фактически в качестве $\hat{H}^{(0)}$ и $\hat{H}^{(1)}$ рассматриваются те же выражения (2.21) и (2.21), однако эффективный оператор во втором порядке возмущений строится специфически с учетом только

ненулевых интегральных вкладов [78]. Это позволяет существенно сэкономить расчетное время и получить корректные значения энергий во втором порядке. Для нахождения выражения оператора $\hat{H}^{(2)}$ решается система линейных уравнений.

Метод ХМС-QDPT2 дает высокую точность вычисления энергий электронных состояний (до 0,1 эВ), позволяет получить корректное энергетическое относительное положение электронных состояний различной мультиплетности для больших и малых молекул, как было отмечено в наших работах и в серии работ других исследователей [78, 82, 85, 86]. При этом волновые функции, получаемые на уровне теории CASSCF, могут быть использованы для получения значений матричных элементов оператора неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия в рамках теории возмущений [82]. Последние величины необходимы для оценки константы скоростей электронных переходов, таких как внутренняя и интеркомбинационная конверсии. Рассмотрим в следующем параграфе методы, которые используются для вычисления матричных элементов.

2.4 Вычисление матричных элементов операторов спин-орбитального взаимодействия и неадиабатичности

В большинстве случаев в вычислениях энергий электронных состояний используются чисто спиновые (pure spin) электронные состояния [87]. Связано это с тем, что спин-орбитальными и более слабыми (спин-спиновым и т.д.) взаимодействиями пренебрегают. Это позволяет проводить систематизацию электронных состояний по спиновым мультиплетностям: синглетные и триплетные электронные состояния и т.д. Физически данное приближение обосновано тем, что спин-орбитальное взаимодействие для органических молекул и соединений, не содержащих тяжелые элементы, является малым [87]. Однако в задачах фотофизики спин-орбитальное взаимодействие ответственно за безызлучательные электронные переходы между электронными состояниями различной мультиплетности. В силу малости спин-орбитального взаимодействия

по сравнению с другими взаимодействиями, учтенными в гамильтониане, для органических молекул его можно учесть по схеме теории возмущений. В таком случае оператор спин-орбитального взаимодействия смешивает волновые функции электронных состояний и в каждом из состояний имеется примесь того или иного состояния. В настоящее время спин-орбитальное взаимодействие может быть учтено в различных моделях, использующих релятивистские теории и различные квантово-химические вычислительные методы [67, 87]. Наиболее дешевой схемой в терминах компьютерной стоимости является использование теории функционала плотности [67]. Благодаря этому могут быть получены различные характеристики между спин-смешанными состояниями, такие как электрические и магнитные дипольные электронные моменты переходов. Однако, как было уже отмечено, обычно теория функционала плотности в некоторых случаях приводит к сильно заниженным энергиям триплетных электронных состояний. Нами, в частности, было показано для молекул гетеро[8]циркуленов с гетероатомами -Ge, -Si, что использование метода теории функционала плотности приводит к неверным оценкам времен жизни флуоресценции для них в силу вычисляемых заниженных энергий триплетных электронных состояний [88]. Поэтому в этой связи предпочтительнее использовать многоконфигурационные методы.

Наиболее удачной схемой вычисления матричных элементов спин-орбитального взаимодействия является методика, реализованная Д. Г. Федоровым и С. Косеки [89] в программном квантово-химическом пакете GAMESS-US [90]. В качестве оператора спин-орбитального взаимодействия в таком методе используется оператор Паули – Брайта [89]:

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{2m^2 c^2} \left[\sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}^3} \hat{I}_{i\alpha} \cdot \hat{S}_i - \sum_i \sum_\alpha \frac{e^2}{r_{i\alpha}^3} \hat{I}_{ij} \cdot (\hat{S}_i + 2\hat{S}_j) \right]. \quad (2.23)$$

Здесь $\hat{I}_{i\alpha} = (\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha) \times \hat{P}_i$, $\hat{I}_{ij} = (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \times \hat{P}_i$, где \hat{P}_i – оператор импульса электрона, \hat{S}_i – оператор спина электрона и Z_α – заряд ядра. Через греческие индексы обозначены электронные координаты, а через латинские – ядерные. Первое слагаемое в (2.23) является одноэлектронным, а второе – двухэлектронным.

Поэтому оператор можно еще записать соответственно в следующем удобном виде:

$$\hat{H}_{so} = \hat{H}_{so}(1) + \hat{H}_{so}(1,2). \quad (2.24)$$

В работах К. Мариан было показано, что для органических молекул $\hat{H}_{so}(1)$ и $\hat{H}_{so}(1,2)$ дают сравнимый вклад, но с разными знаками [67, 87]. Поэтому в расчетах необходимо использовать оба слагаемых. Только для тяжелых элементов ($Z > 30$, где Z – заряд ядра) $\hat{H}_{so}(1)$ является доминирующей и $\hat{H}_{so}(1,2)$ можно пренебречь. В методе Федорова и Косеки матричные элементы спин-орбитального взаимодействия вычисляются на уровне теории SA-CASSCF. Следует отметить, что реализация SA-CASSCF в GAMESS-US не самая быстрая. Однако волновые функции и энергии электронных состояний возможно использовать в расчете матричных элементов \hat{H}_{so} , полученных на уровне CASSCF, XMC-QDPT2 в программном пакете Firefly [80]. В наших работах было показано, что использование энергий XMC-QDPT2 и волновых функций SA-CASSCF приводит к корректным значениям матричных элементов \hat{H}_{so} как для малых молекул, так и для больших молекул, включая соединения с лантанидами [82, 91, 92].

Адиабатическое приближение в большинстве случаев является приемлемым при вычислении возбужденных электронных состояний [58]. Неадиабатическое взаимодействие является, как правило, малым и опускается в молекулярном гамильтониане. Однако неадиабатическое взаимодействие между электронными состояниями ответственно за безызлучательные электронные переходы. Внутренняя конверсия между электронными состояниями одинаковой мультиплетности может быть описана с использованием оператора неадиабатичности в качестве оператора возмущения [58].

В настоящее время матричные элементы оператора неадиабатичности могут быть вычислены на уровне теории CASSCF в программных пакетах GAMESS-US, MOLPRO и во многих других. Наиболее успешной реализацией является имплементация в программном пакете GAMESS-US, где матричные элементы

оператора неадиабатичности могут быть вычислены для таких молекул, как порфириноиды и циркулены с числом атомов не более 50 [90]. В тоже время имеется имплементация расчета данных матричных элементов на уровне теории функционала плотности с помощью функции линейного отклика [93] в программном пакете TURBOMOLE. Расчеты матричных элементов оператора неадиабатичности (NACME) между основным электронным состоянием и n -возбужденным синглетным осуществляется по следующей формуле [93]:

$$\langle \psi_0 | \frac{\partial}{\partial R} | \psi_n \rangle = - \sum_{ia} (X - Y)_{ia} \langle \varphi_a | \varphi_i^R \rangle, \quad (2.25)$$

где ψ_0 и ψ_n – волновые функции соответствующих электронных состояний, где φ_a есть a -я МО Кона – Шама, $|\varphi_i^R\rangle$ – производная МО φ_i вдоль ядерной координаты R . Величины X и Y являются векторами из хорошо известной теории линейного отклика, которая используется в TDDFT. Фактически с использованием формулы (2.25) возможно вычислить матричные элементы первого порядка оператора неадиабатичности, которые необходимы для вычисления константы скорости внутренней конверсии. В настоящее время данный метод успешно применен к органическим и металлоорганическим молекулам [82].

В заключение данного параграфа отметим, что развитие компьютерной технологии и имплементация теоретических методов привело к возможности вычислять энергии возбужденных электронных состояний, матричных элементов спин-орбитального взаимодействия и оператора неадиабатичности, матричных элементов операторов электрически и магнитно дипольных электронных моментов переходов на уровне теории *ab initio*. Теория функционала плотности также по определению является *ab initio*, однако точное выражение обменно-корреляционного функционала никому неизвестно. В связи с этим используются различные подгоночные функционалы для его моделирования. Тем не менее, в отличие от полуэмпирических методов, метод DFT рассматривает все, возникающие в расчете, интегралы явно и они все подлежат процессу

вычисления. В связи с этим методы DFT и TDDFT являются более универсальными и фундаментальными, чем полуэмпирические методы.

2.5 Вычисление колебательных частот и вероятностей электронно-колебательных переходов

2.5.1 Общие замечания

Как было уже отмечено выше, энергии электронных переходов вычисляются с точностью $\sim 0,1$ эВ *ab initio* методами, что является в принципе достаточным для решения задач электронной спектроскопии и фотофизики. Однако помимо электронных матричных элементов в задачах электронной спектроскопии необходимо рассматривать колебательные интегралы, требующие для их вычисления знание волновых функций колебательных состояний молекул [82]. Обычно для решения колебательных задач широко используется **гармоническое приближение**. В этом случае колебательные степени свободы отделяются от вращательных и поступательных степеней свободы путем решения уравнений Эккарта и путем вычисления вторых производных потенциальной энергии вдоль нормальных координат [61, 94–96]. Так вычисляются основные колебательные частоты в количестве $3N-6$, где N – количество атомов в многоатомной нелинейной молекуле ($3N-5$ в случае линейных молекул). Точность вычисления основных колебательных частот ~ 10 см⁻¹ для частот до 1000 см⁻¹ и порядка ~ 150 см⁻¹ для частот более 1000 см⁻¹ в гармоническом приближении методами *ab initio* и DFT [58]. Это является недостаточным для решения задач колебательной спектроскопии, где исследуются спектры высокого разрешения. В некоторых случаях можно использовать теории возмущений для введения ангармонической коррекции [58]. Тем не менее для решения электронно-колебательных задач гармоническое приближение в целом является корректным и удовлетворительным [96]. Обычно использование гармонического приближения является достаточным для вычисления характеристик

и моделирования электронно-колебательных или вибронных спектров поглощения и излучения [96]. Как показывают современные расчеты, ангармонические поправки дают не более 8–10 % вклада в расчетные характеристики таких спектров [96]. Рассмотрим основные модели, которые используются для моделирования электронно-колебательных спектров молекул.

2.5.2 Приближение Франка – Кондона и Герцберг – Теллера

Наиболее распространенным приближением для моделирования вибронных спектров является приближение Франка – Кондона (ФК) [97]. Оно основано на том, что электронные переходы происходят значительно быстрее по сравнению с изменением положений ядер за время поглощения фотона. При адиабатическом рассмотрении молекула после поглощения фотона переходит в одно из электронно-колебательных состояний [61]. Матричный элемент оператора электрически дипольного момента, определяющий вероятность таких переходов в электронно-дипольном приближении, равен [61]:

$$\begin{aligned} \langle\langle \psi_i(r, R) | \vec{d}(r, R) | \psi_f(r, R) \rangle\rangle_{r, R} &= \langle\langle \varphi_i(r, R) \cdot \chi_i(R) | \vec{d}(r, R) | \varphi_f(r, R) \cdot \chi_f(R) \rangle\rangle_{r, R} = \\ &= \langle \chi_i(R) | d_{if}(r, R) | \chi_f(R) \rangle_R. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Здесь $\vec{d}(r, R)$ – электрически дипольный момент молекулы, включая электронную и ядерную части, а индексы справа у матричного элемента указывают на интегрирование по ядерным и электронным координатам, а $d_{fi}(r, R)$ – электронный матричный элемент электрически дипольного момента. Разлагая $d_{fi}(r, R)$ по ядерным координатам в ряд и сохраняя члены вплоть до первого порядка, можно получить следующую формальную запись:

$$\langle \chi_i(R) | d_{if}(r, R) | \chi_f(R) \rangle_R = d_{if}(r, R_0) \cdot \langle \chi_i(R) | \chi_f(R) \rangle_R + \frac{\partial d_{if}(r, R)}{\partial R} \Big|_{R=R_0} \langle \chi_i(R) | R | \chi_f(R) \rangle. \quad (2.27)$$

Первое слагаемое является так называемым ФК членом, а второе – Герцберг – Теллеровским (ГТ). В ФК-приближении принимается, что ядра молекулы смещаются ничтожно за время совершения электронного перехода, в связи с этим вторым слагаемым можно пренебречь (первая производная равна нулю). В таком

случае интеграл перекрывания ядерных волновых функций $\langle \chi_i(R) | \chi_f(R) \rangle_R$ называется интегралом ФК. Как было показано в нескольких работах, если $d_{if}(r, R_0)$ отличен от нуля, то в большинстве случаев приближение Франка – Кондона является приемлемым [96]. В этой связи для моделирования и анализа вибронных спектров необходимо вычислить $d_{if}(r, R_0)$ и совокупность величин $\langle \chi_i(R) | \chi_f(R) \rangle_R$ для каждой рассматриваемой основной колебательной моды или их комбинаций. Вычисления $\langle \chi_i(R) | \chi_f(R) \rangle_R$ должны проводиться в одной и той же системе ядерных координат для обеих функций. Современные квантово-химические программные пакеты позволяют вычислять $\langle \chi_i(R) | \chi_f(R) \rangle_R$ с учетом смещения положений равновесий гармонического осциллятора и с учетом поворота системы ядерных координат при переходе от одного электронного состояния к другому. В последнем случае идет речь об эффекте Душинского [98]. В публикациях автора настоящей работы и в ряде публикаций других научных групп было показано, что эффект Душинского ничтожно мал при вычислении $\langle \chi_i(R) | \chi_f(R) \rangle_R$ между низколежащими электронными состояниями для макрогетероциклических систем, таких как порфириноиды и гетеро[8]циркулены [99, 100]. Кроме того, значения энергий основных колебательных частот в таких случаях меняются незначительно. В связи с этим возможно использовать более простую модель для вычисления факторов $\langle \chi_i(R) | \chi_f(R) \rangle_R$, в которых пренебрегается эффектом Душинского и изменением основных колебательных частот. В нормальных координатах $\langle \chi_i(R) | \chi_f(R) \rangle_R$, называемыми еще факторами ФК, имеют в таком случае вид:

$$\langle \chi_i(Q_j^i) | \chi_f(Q_j^f) \rangle_{Q_j} = \frac{y_j^n \exp(-y_j)}{n!}. \quad (2.28)$$

В формуле (2.28) $y_j = \frac{1}{2} \omega_j |Q_{o_j}^f - Q_{o_j}^i|$ – фактор Хуанга – Риса (ХР), описывающий смещение положений j -го гармонического осциллятора при электронном возбуждении, а ω_j – частота соответствующего гармонического осциллятора и n – кратность возбуждения. При возбуждении нескольких гармонических

осцилляторов ФК дается в виде произведения соответствующих осцилляторов. С использованием значений ФК, $d_{if}(r, R_0)$, а также путем введения полуширины каждой линии, можно проводить моделирование электронных спектров поглощения и излучения с детальным анализом их вибронной структуры.

В сильно симметричных молекулах, таких как тетраокса[8]циркулен, порфирин и бензол, первый электронный переход имеет $d_{if}(r, R_0)$ равным нулю. Однако экспериментально в таких системах наблюдается хорошо выраженная вибронная прогрессия для данного электронного перехода. Формально появление ненулевого значения вероятности в таких случаях может быть описано выражением (2.27) с сохранением члена Герцберг – Теллера (ГТ), а также путем рассмотрения неадиабатического смешивания между вторым возбужденным синглетным электронным состоянием, где $d_{if}(r, R_0)$ – ненулевое, и первым. Современные квантово-химические программные пакеты позволяют моделировать вибронную прогрессию в ГТ-приближении на уровне теории DFT, а также и *ab initio*.

Таким образом, в настоящее время моделирование и вычисление характеристик вибронных спектров может быть проведено в ФК- и ГТ-приближениях при рассмотрении эффекта Душинского.

2.6 Вычисление констант скоростей электронных переходов

2.6.1 Константы скоростей электронных переходов

На рисунке 2.2 показана хорошо известная диаграмма Яблонского [101], которая описывает внутреннюю динамику молекулы после поглощения ею фотона электромагнитного излучения на примере электронных состояний S_1 и T_1 . После поглощения фотона молекула переходит в возбужденное электронное состояние (канал 1). После колебательной релаксации (канал 2) молекула из S_1 может перейти в основное электронное состояние по излучательному каналу (флуоресценция – канал 3) или по безызлучательным каналам (4 – внутренняя

конверсия и 5 – интеркомбинационная конверсия). Переход 6 является также радиационным (фосфоресценция) и совершается за счет спин-орбитального смешивания между электронными состояниями различной мультиплетности. Электронный переход 7 является интеркомбинационной конверсией между T_1 и S_0 .

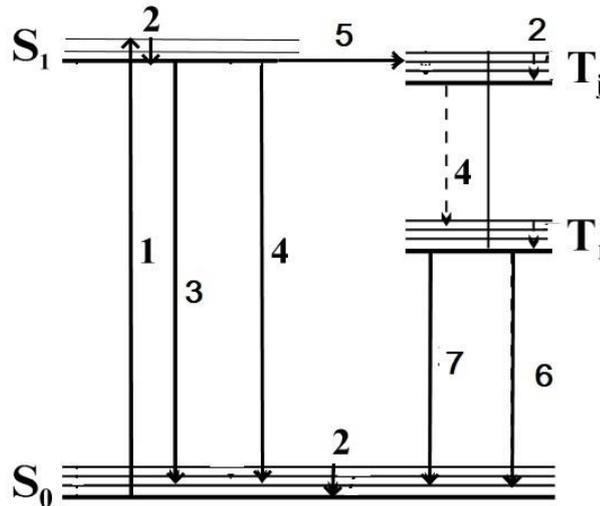


Рисунок 2.2 – Диаграмма Яблонского. Колебательные подуровни электронных состояний показаны тонкими линиями

Знание вероятностей отмеченных выше электронных переходов в молекуле необходимо для понимания ее люминесцентных свойств. Количественно люминесцентные свойства могут быть оценены с помощью таких величин, как квантовый выход флуоресценции (φ_{fl}) и фосфоресценции (φ_{phos}) [82]. Эти величины могут быть оценены экспериментально. Величины φ_{fl} и φ_{phos} могут также быть связаны с константами скоростей электронных переходов [82]:

$$\varphi_{fl} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}, \quad (2.29)$$

$$\varphi_{phos} = \frac{k_{phos}}{k_{phos} + k'_{nr}}. \quad (2.30)$$

В формуле k_{nr} и k'_{nr} – сумма констант скоростей безызлучательных электронных переходов, а k_r и k_{phos} – константы скоростей флуоресценции и фосфоресценции.

Для большинства молекул после поглощения фотона молекула в конечном итоге попадает в электронное состояние S_1 (правило Каша) [102]. Поэтому в дальнейшем, если это специально не оговорено, величины ϕ_{fl} и ϕ_{phos} подразумеваются для электронных состояний S_1 и T_1 . Зная экспериментальные значения ϕ_{fl} и ϕ_{phos} , а также полные времена жизни электронных состояний S_1 и T_1 , можно оценить суммарную константу безызлучательных электронных переходов по формуле (2.29). Однако оценить вклад конкретного безызлучательного канала (внутренняя и интеркомбинационная конверсии) в их суммарное значение экспериментально крайне сложно. В частности, только путем сложного измерения квантового выхода (ϕ_T) в каждое триплетное электронное состояние (Т) ниже S_1 можно оценить отдельно вклад k_{IC} и k_{ISC} [103]. В этой связи важно отметить, что величины k_{IC} и k_{ISC} зависят от структурных и спектроскопических свойств молекулы [82]. Поэтому знание зависимости данных величин от конкретных структурных и спектральных свойств молекул позволяет модифицировать структуру молекулы с целью усиления или уменьшения люминесцентных свойств молекулы. Очевидно, что наличие теоретического инструмента, позволяющего вычислять k_{IC} и k_{ISC} , а также k_r и k_{phos} , и в целом решать подобную задачу дает возможность моделировать и находить молекулы с требуемыми фотофизическими свойствами без их предварительного синтеза.

2.6.2 Радиационные константы скоростей электронных переходов

В настоящее время не существует особых проблем оценки констант скоростей радиационных электронных переходов. Константа скорости радиационного электронного перехода между электронными состояниями связана с разницей энергии или энергетической щелью между ними, а также с матричным элементом оператора, вызывающим данный электронный переход [82]. В случае процесса флуоресценции наиболее широко используемой формулой является ключевая формула теории Штриклера – Бергера [104]:

$$k_r = \frac{1}{1.5} E^2 \cdot f. \quad (2.31)$$

Здесь, E и f – энергия в см^{-1} и сила осциллятора данного электронного перехода. Использование формулы (2.31) позволяет с высокой точностью оценивать время жизни флуоресценции для сильно разрешенных электронных переходов. В случае слабых разрешенных электронных переходов формула (2.31) позволяет также оценивать k_r для ряда молекул порфириноидов и гетеро[8]циркуленов [82]. Важно также отметить, что в формулу (2.31) можно подставлять и экспериментальное оценочное значение силы осциллятора по формуле [105]:

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu, \quad (2.32)$$

где $\varepsilon(\nu)$ – зависимость коэффициента экстинкции от частоты (см^{-1}) для конкретной полосы в электронном спектре поглощения. Результаты расчетов также показывают, что даже для запрещенного электронного перехода в электрически дипольном приближении, можно использовать экспериментальную оценку f и вычислять k_r для таких высокосимметричных молекул, как порфин и гетеро[8]циркулены адекватно [70, 82]. С учетом того, что в настоящее время f и E вычисляются почти любыми квантово-химическими методами, то оценка k_r процесса флуоресценции не является серьезной проблемой.

Оценка k_{phos} является более нетривиальной, чем k_r , но, тем не менее, успешно решается в рамках использования теории квадратичного отклика с операторами возмущения: спин-орбитального взаимодействия (\hat{H}_{SO}) и электрически дипольного момента (\hat{M}_γ) [106]:

$$k_{phos} = \frac{64\pi^2 E^3}{3h^4 c^3} \sum_\gamma^{x,y,z} |M_\gamma(T_\gamma^\alpha)|^2, \quad (2.33)$$

где E – энергия между T_1 и S_0 , а $M_\gamma(T_\gamma^\alpha)$ определяется по формуле [106]:

$$M_\gamma(T_\gamma^\alpha) = \sum_m \frac{\langle T_m^\alpha | \hat{H}_{SO} | S_0 \rangle}{E(S_0) - E(T_m)} \langle T_1^\alpha | \hat{M}_\gamma | T_m^\alpha \rangle + \sum_n \frac{\langle S_n | \hat{H}_{SO} | T_1^\alpha \rangle}{E(T_1) - E(S_n)} \langle S_n | \hat{M}_\gamma | S_0 \rangle. \quad (2.34)$$

В (2.34) волновые функции в бра- и кет- векторах обозначены через соответствующие синглетные и триплетные электронные состояния. Расчет k_{phos} может быть проведен на уровне теории TDDFT в программном пакете DALTON и на уровне теории CC2 в программном пакете TURBOMOLE.

В заключение данного параграфа следует отметить, что вычисления k_{phos} и k_r является в принципе решенной задачей и доступно рядовому пользователю в области использования квантово-химических программ.

2.6.3 Безызлучательные электронные переходы

Расчет констант скоростей безызлучательных электронных переходов представляет собой наиболее важную и «горячую» область исследований фотофизики и квантовой химии в целом [67, 87]. До публикации работ автора в целом можно отметить, что не существовало программного пакета, который бы позволял проводить расчеты k_{IC} и k_{ISC} на уровне *ab initio*. Рассмотрим современную ситуацию в области расчета k_{IC} и k_{ISC} .

С использованием теории возмущений можно получить общее выражение для константы скорости безызлучательного электронного перехода (k_{nr}), которое носит название золотого правила Ферми [87]:

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_f \rangle \rho_f, \quad (2.35)$$

где $\langle \psi_i | \hat{V} | \psi_f \rangle$ – матричный элемент оператора возмущения, ρ_f – плотность конечных квазивырожденных вибронных состояний. Выражение (2.35) основано на том, что электронный переход необратим, совершается за счет возмущения, описываемого оператором \hat{V} . При рассмотрении спин-смешанных электронных состояний φ_i и φ_f различий между IC и ISC нет. Однако на данный момент не существует программных пакетов, которые позволяли бы рассматривать вычисление k_{nr} в базисе спин-смешанных электронных состояний. В большинстве случаев используются в качестве волновых функций нулевого порядка чисто

спиновые, адиабатические волновые функции. В таком случае в качестве операторов возмущения можно вести \hat{H}_{SO} для описания переходов между состояниями различной мультиплетности и \hat{T}_N – оператор кинетической энергии ядер, описывающий неадиабатическое взаимодействие. В таком случае выражение (2.35) можно переписать в виде:

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n \sum_k \langle \varphi_i \chi_{in} | \hat{V} | \varphi_f \chi_{fk} \rangle \delta(E_{in} - E_{fk}), \quad (2.36)$$

где φ_i и χ_{in} относятся к электронной и ядерной волновым функциям начального состояния, а φ_f и χ_{fk} – к конечным состояниям. Дельта-функция, содержащая энергии соответствующих электронных состояний, гарантирует соблюдение закона сохранения энергии. При необходимости матричный элемент $\langle \varphi_i \chi_{in} | \hat{V} | \varphi_f \chi_{fk} \rangle$ может быть разложен в ряд Тейлора по нормальным координатам. При сохранении только первого слагаемого получаем ФК-приближение, как в случае радиационных вибронных электронных переходов. Дельта-функция $\delta(E_{in} - E_{fk})$ может быть преобразована в определенных приближениях и моделях к конкретным выражениям [87]. В настоящее время широко используются модели, основанные на теории Маркуса [87, 107], модели Биксона – Джортнера – Плотникова – Коноплева [108–110], формализм квантовой молекулярной динамики [111, 112], а также ряда множества приближений, которые корректны для определенного класса молекул [113]. Наиболее продвинутым использованием для решения данной задачи с точки зрения квантовой теории, безусловно, является методика квантовой молекулярной динамики, однако она сильно ограничена размерами молекул и позволяет вычислять k_{nr} только для малых систем [111, 112]. Использование теории Маркуса в основном требует вычисления матричных элементов $\langle \varphi_i \chi_{in} | \hat{V} | \varphi_f \chi_{fk} \rangle$ в коническом пересечении электронных состояний, что также не является тривиальной задачей [87, 107]. Наиболее распространенной моделью для решения поставленных задач является модель Биксона – Джортнера. В оригинальной работе Биксона – Джортнера, опубликованной в 1968 году, суммирование в (2.36)

осуществляется по всем вибронным состояниям, суммарная энергия которой равна энергии энергетической щели между рассматриваемыми электронными состояниями [108]. Обычно использование теории Биксона – Джортнера сводится к рассмотрению выражения (2.36) с подгоночными параметрами и различными допущениями при рассмотрении дельта-функции [87].

В 1970-х годах В. Г. Плотниковым теория Биксона – Джортнера была модифицирована с детальным рассмотрением скорости колебательной релаксации [109, 110]. Основная формула теории Плотникова:

$$k_{nr} = \sum_{k,n} |V_{ik,fn}|^2 \Gamma_{fn} \left[\Delta_{if}^2 + \frac{\hbar^2 \Gamma_{fn}^2}{4} \right]^{-1}. \quad (2.37)$$

Здесь Γ_{fn} – скорость колебательной релаксации, Δ_{if} – дефект резонанса щели между k – колебательным уровнем начального электронного состояния – i и n – конечного электронного состояния – f , $V_{ik,fn}$ – матричный элемент оператора возмущения, вызывающий данный безызлучательный электронный переход. В своих работах В. Г. Плотников упростил выражение (2.37) с использованием экспериментальных данных и теоретических оценок на основе вычисления полуэмпирическими методами [109]. Главным результатом его работ является нахождение количественной зависимости между константами k_{IC} и k_{ISC} и энергетической щелями между электронными состояниями. Даная зависимость представлена в виде кривой зависимости между этими величинами в его работах [108, 109]. На основе полученных зависимостей им была проведена систематика и классификация молекул по их фотофизическим свойствам. Ключевым выводом его теории является то, что при энергетических щелях меньше 10000 см^{-1} между электронными состояниями S_1 и S_0 доминирует процесс IC, при значениях $10000 \text{ см}^{-1} < E < 20000 \text{ см}^{-1}$ процессы IC и ISC конкурируют между собой, а при $E > 20000 \text{ см}^{-1}$ доминирует процесс ISC в тушении флуоресценции [109, 110]. Однако при получении данных выводов были использованы множественные допущения. К примеру, принималось, что значения ХР факторов и промотирующих мод для целого класса молекул имеют одно и то же значение.

Предполагалось, что энергия энергетической щели в процессе ИС уходит только на колебания X-H связей, где (X = C, N и O). Рассмотрение в основном проводилось для органических молекул.

Следующий шаг в развитии теории Биксона – Джортнера был сделан научным коллективом из Томского государственного университета. Научной группой профессора Г. В. Майера и В. Я. Артюхова основная формула (2.37) была запрограммирована в программный квантово-химический пакет, где было рассмотрено только ФК-приближение [114–116]. Электронные матричные элементы, энергии электронных переходов вычислялись в рамках полуэмпирических методов со специальной параметризацией. При этом возникающие колебательные интегралы при вычислениях k_{nr} аппроксимировались подгоночными параметрами из теории Плотникова. В вычислении k_{IC} использовалось приближенное выражение, основанное на кривой зависимости колебательных факторов от E , взятой из работы В. Г. Плотникова. В вычислениях k_{ISC} факторы ФК вычислялись с допущением, что основной промотирующей модой является мода 1400 см^{-1} с фактором ХФ, равным 0,3. Главным преимуществом отмеченного программного пакета является, безусловно, очень быстрая оценка электронных матричных элементов операторов $V_{ik,fn}$ полуэмпирическим методом частичного пренебрежения нулевым дифференциальным перекрытием (INDO) [117]. С помощью данного программного пакета были получены значения k_{IC} и k_{ISC} для целого ряда органических соединений, где в принципе возможно применение метода INDO. Главными недостатками данного программного пакета является, очевидно, использование устаревшего полуэмпирического метода INDO, аппроксимация для колебательных интегралов, использование только ФК-приближения, а также пренебрежение двухэлектронной частью оператора \hat{H}_{so} . Конкретно нами было показано, что для молекул с наличием целой серии промотирующих мод такое допущение недопустимо [82]. Кроме того, программный пакет приводит к некорректным значениям k_{ISC} и k_{IC} в случае молекул порфириноидов в силу того, что энергии электронных переходов в методе INDO вычисляются некорректно

(завышение на 3000 см^{-1}) для полосы Core. Далее вычисление матричных элементов спин-орбитального взаимодействия для органических молекул должно проводиться с полным оператором \hat{H}_{so} с учетом того, что оба слагаемых в нем дают почти одинаковый вклад, но с разными знаками [87]. Таким образом, физическая оценка матричных элементов \hat{H}_{so} являлась некорректной, хотя и была успешно использована в оценки k_{ISC} в ФК-приближении. В связи с этим программный пакет в основном использовался для оценки конечных величин k_{ISC} и k_{IC} . При этом детальная оценка факторов, влияющих на их значения, таких как колебательные интегралы, промотирующие моды, реальное значение возмущающих операторов, не представлялась возможным. Тем не менее при использовании правильной равновесной геометрии молекулы и энергий электронных переходов, полученных методами TDDFT, *ab initio*, программный пакет приводит к адекватным значениям k_{ISC} и k_{IC} в ряде случаев молекул порфиринов [70].

Следует также отметить научную группу профессора К. Мариан из Университета Дюссельдорф, которая смогла провести удачную имплементацию теории Биксона – Джортнера в ГТ-приближении для вычисления значения k_{ISC} для широкого класса молекулярных соединений, включая неорганические [67]. В научном подходе данной группы используется многоконфигурационная версия теории функционала плотности для вычисления матричных элементов \hat{H}_{so} , а также вычисления колебательных ГТ факторов. В их работах впервые достоверно было показано, что необходимо рассмотрение ГТ-приближения для вычисления k_{ISC} в силу того, что оба слагаемых в \hat{H}_{so} для органических молекул дают почти равные вклады с разными знаками [67]. Впервые ими была оценена теоретически k_{ISC} для молекулы порфина [118]. В настоящее время группа К. Мариан из Университета Дюссельдорф является наиболее значимой группой в мире по разработке методов вычисления фотофизических характеристик молекул.

В заключение данной главы необходимо отметить, что вычисление энергий электронных переходов, их сил осцилляторов, констант скоростей радиационных

электронных переходов не является серьезной проблемой в настоящее время для квантовой химии. Наиболее сложной задачей до сих пор, несмотря на развитие квантово-химических методов и теоретических моделей, является вычисление обеих констант k_{ISC} и k_{IC} на одном и том же уровне теории для оценки φ_{fl} и φ_{phos} . В связи с этим следует отметить, что автором настоящей работы разработан алгоритм в 2018–2019 годах на основе теории Плотникова, который позволяет вычислять k_{ISC} и k_{IC} из первых принципов. Рассмотрим его в следующем параграфе.

2.6.4 Алгоритм вычисления k_{ISC} и k_{IC} из первых принципов

Автором настоящей работы были получены выражения для констант k_{ISC} и k_{IC} на основе формулы (2.37) в ФК- и ГТ-приближениях [82, 119]. При этом использовались следующие основные допущения.

- 1) Адиабатическое рассмотрение для электронных состояний различной мультиплетности.
- 2) Гармоническое рассмотрение для колебательных волновых функций.
- 3) Эффект Душинского мал, применимо линейное приближение, которое основано на том, что основные колебательные частоты меняются незначительно (не более 10 %) при переходе к различным электронным состояниям.

Адиабатическое рассмотрение для электронных состояний молекул является основным и адекватным для большинства задач, за исключением ряда молекул, о которых будет описано ниже. Выше было также отмечено, что гармоническое рассмотрение также является приемлемым для решения ряда колебательных задач в электронной спектроскопии. Расчеты, проводимые с учетом эффекта Душинского, показывают, что им можно пренебречь при рассмотрении энергетически низких электронных состояний [86]. Последние в основном необходимы при рассмотрении характеристик фотофизических свойств молекул.

Формулу (2.37) можно записать в более упрощенном виде, не теряя общности для вычисления k_{nr} [82, 119]:

$$k_{nr} = \frac{4}{\Gamma_f} \sum_n |V_{i0,fn}|^2. \quad (2.38)$$

Упрощение (2.38) основано на том, что Δ_{if} обычно порядка 100–200 см^{-1} , что было еще показано в работах Г. В. Плотникова, а величина Γ_{fn} около 10^{14} с^{-1} [109]. Автором настоящей работы было показано, что теоретическая оценка Γ_{fn} также приводит к величине $\sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$ для широкого ряда молекулярных соединений, включая металлоорганические с использованием формализма производящей функции теории М. Лакса [82, 120–122]. Данный подход, запрограммирован в программный пакет А. В. Щербининым, который и использовался для вычисления Γ_{fn} . Фактически данный подход позволяет детально рассматривать динамику колебательной подсистемы после электронного перехода в рамках сложного формализма волновых пакетов. С использованием значения Γ_{fn} и перехода в удобную систему единиц, связанную с обратными сантиметрами, выражение (2.38) можно записать в виде:

$$k_{nr} = 1.6 \cdot 10^9 \sum_n |V_{i0,fn}|^2, \quad (2.39)$$

где $|V_{i0,fn}|$ – матричный элемент выражается в см^{-1} , а k_{nr} – в с^{-1} . При решении колебательной задачи с выделением колебательных степеней свобод, сумму $\sum_n |V_{i0,fn}|^2$ можно записать в следующем виде для k_{ISC} и k_{IC} :

$$k_{ISC} = \frac{4}{\Gamma_f} \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}}^{E_{if} = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots + n_{3N-6} \omega_{3N-6}} \left(H_{SO}^{if} \Big|_{R=R_0} \left[\prod_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2} \right] + \sum_{j=1}^{3N-6} ht_j W_j \cdot \left[\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2} \right] \right)^2, \quad (2.40)$$

$$k_{IC} = \frac{4}{\Gamma_f} \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}}^{E_{if} = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots + n_{3N-6} \omega_{3N-6}} \left(D \prod_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2} + \left[\sum_{j=1}^{3N-6} d_j \cdot non_j \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2} \right] + \sum_j \sum_{\substack{j' \\ k \neq j \\ k \neq j'}} non_j ht_{j'} W_{j'} \cdot \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j \\ k \neq j'}}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2} \right)^2. \quad (2.41)$$

Формулы (2.40), (2.41) являются ключевыми формулами алгоритма, полученным автором настоящей работы. Формально выражения получены при разложении в адиабатическом приближении, при разложении электронных матричных элементов оператора неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия в ряд Тейлора с сохранением двух первых членов. Здесь $H_{SO}^{if}|_{\bar{R}=\bar{R}_0}$ – матричный элемент спин-орбитального взаимодействия, вычисляемый в равновесной геометрии начального электронного состояния, $E_{if} = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots + n_{3N-6} \omega_{3N-6}$ – условие выполнения закона сохранения энергии, где n_i и ω_i – кратность возбуждения и основная колебательная частота соответствующего гармонического осциллятора. Используемые величины в (2.40), (2.41) представлены отдельно:

$$W_{jj'} = - \sum_v \sum_q \sum_{v'} \sum_{q'} \left\langle \frac{\varphi_i(\bar{r}, s, \bar{R}) \partial^2 \varphi_f(\bar{r}, s, \bar{R})}{\partial R_{vq} \partial R_{v'q'}} \right\rangle_{|_{\bar{R}=\bar{R}_0}} M_v^{-1/2} M_{v'}^{-1/2} L_{vqj} L_{v'q'j'}, \quad (2.42)$$

$$D = - \sum_v \sum_q (2M_v)^{-1} \left\langle \varphi_i(\bar{r}, s, \bar{R}) \left| \frac{\partial^2}{\partial R_{vq}^2} \right| \varphi_f(\bar{r}, s, \bar{R}) \right\rangle_{|_{\bar{R}=\bar{R}_0}}, \quad (2.43)$$

$$d_j = - \sum_v \sum_q M_v^{-1/2} L_{vqj} \left\langle \varphi_i(\bar{r}, s, \bar{R}) \frac{\partial \varphi_f(\bar{r}, s, \bar{R})}{\partial R_{vq}} \right\rangle_{|_{\bar{R}=\bar{R}_0}}, \quad (2.44)$$

$$ht_j = \langle \chi_{i0_j}(Q_j) | Q_j | \chi_{fn_j}(Q_j) \rangle = \left[\frac{1}{2\omega_j n_j!} (n_j + y_j)^2 \cdot e^{-y_j} \cdot y_j^{n_j-1} \right]^{1/2}, \quad (2.45)$$

$$non_j = \langle \chi_{i0_j}(Q_j) | \frac{\partial}{\partial Q_j} | \chi_{fn_j}(Q_j) \rangle = \left[\frac{1}{2n_j!} \omega_j (n_j - y_j)^2 \cdot e^{-y_j} \cdot y_j^{n_j-1} \right]^{1/2}, \quad (2.46)$$

$$y_j = \frac{1}{2} (\omega_j) \cdot |Q_{0_j}^f - Q_{0_j}^i|^2, \quad (2.47)$$

$$W_j = \left[\sum_v \sum_q \left(\frac{\partial (H_{SO}^{if})}{\partial R_{vq}} \right)_{|_{\bar{R}=\bar{R}_0}} M_v^{-1/2} L_{vqj} \right]. \quad (2.48)$$

В выражениях (2.42), (2.43) $\left\langle \frac{\varphi_i(\bar{r}, s, \bar{R}) \partial^2 \varphi_f(\bar{r}, s, \bar{R})}{\partial R_{vq} \partial R_{v'q'}} \right\rangle_{|_{\bar{R}=\bar{R}_0}}$ – матричный элемент оператора неадиабатичности второго порядка, M_v – масса v -го атома, а L_{vqj} – матрица связи между декартовыми координатами (R_{vq}) и нормальными Q_j :

$R_{vq} - R_{0vq} = M_v^{-1/2} L_{vqj} Q_j$. В выражении (2.44) $\left\langle \varphi_i(\bar{r}, s, \bar{R}) \frac{\partial \varphi_f(\bar{r}, s, \bar{R})}{\partial R_{vq}} \right\rangle_{|_{\bar{R}=\bar{R}_0}}$ – матричный

элемент оператора неадиабатичности первого порядка. Величины ht_j и non_j представляют собой фактор ГТ и колебательный фактор оператора неадиабатичности. В 2018 году автором настоящей работы формулы (2.40), (2.41) были применены с сохранением членов только ФК-приближения d_j для k_{IC} и $H_{SO}^{if}|_{\bar{R}=\bar{R}_0}$ для k_{ISC} для широкого класса соединений [82]. При этом в $H_{SO}^{if}|_{\bar{R}=\bar{R}_0}$ использовалась только одноэлектронная часть оператора $\hat{H}_{SO}(1)$, что, в принципе, является не совсем оправданным. Суммирование $E_{if} = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots + n_{3N-6} \omega_{3N-6}$ осуществлялась по всем модам. Было показано, что в приближении ФК основной вклад в значения ФК членов в k_{ISC} и k_{IC} осуществляется за счет возбуждения мод с $y_j > 0,01$. Это сильно упрощает расчетное время метода вычисления данных констант. При этом в случае процесса IC основной вклад в значения non_j дают высокочастотные моды ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$), которые соответствуют колебаниям X-H, где X=C, N, O, что в принципе подтверждает предположение В. Г. Плотникова [109]. Таким образом, в вычислении non_j достаточно рассмотреть только моды X-H, а в выражениях для ФК-факторов $\prod_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!}\right)^{1/2}$ в k_{ISC} , $\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!}\right)^{1/2}$ в k_{IC} моды с $y_j > 0,01$. В работе автора за 2018 год необходимые матричные элементы $\langle \varphi_i(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) | \frac{\partial \varphi_f(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R})}{\partial R_{\nu q}} \rangle_{\bar{R}=\bar{R}_0}$ и $H_{SO}^{if}|_{\bar{R}=\bar{R}_0}$ вычислялись в рамках метода TDDFT и CASSCF с энергиями ХМС-QDPT2 соответственно [82]. В качестве критерия применения данного алгоритма в ФК-приближении рассматривалось условие, основанное на значениях ХР-факторов для мод с частотами $> 1000 \text{ см}^{-1}$. Если для молекулы отсутствовали моды с величиной $y_j > 0,1$ и частотой $> 1000 \text{ см}^{-1}$, то использование данного приближения было некорректным. Это было показано на примере молекулы порфина. В случае вычисления квантовых выходов φ_{fl} для молекул полиаценов также были достигнуты некорректные значения в силу того, что для данного класса соединений адиабатическое приближение является не совсем корректным.

В 2019 году автором были получены полные формулы (2.40) и (2.41) [119]. Вычисление k_{ISC} и k_{IC} проводилось для трех молекул: порфин, тетраокса[8]циркулен и пиромитен 567 (PM567). Было показано, что использование вычисления k_{ISC} и k_{IC} дает наиболее корректную характеристику люминесцентным свойствам данных молекул. В этом случае матричные элементы $\langle \frac{\varphi_i(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) \partial^2 \varphi_f(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R})}{\partial R_{vq} \partial R_{v'q'}} \rangle_{|\vec{R}=\vec{R}_0}$ и $\frac{\partial(H_{SO}^{if})}{\partial R_{vq}}|_{\vec{R}=\vec{R}_0}$ вычислялись численно на основе знания матричных элементов $\langle \varphi_i(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) \frac{\partial \varphi_f(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R})}{\partial R_{vq}} \rangle_{|\vec{R}=\vec{R}_0}$ и $H_{SO}^{if}|_{\vec{R}=\vec{R}_0}$ в двух точках. Другими словами, вычисление производных проводилось численно со смещением 0.05 Å, которое широко используется для вычисления гессианов численно.

В работе 2019 года автором были также найдены аппроксимации формул (2.40) и (2.41) с выделением ФК и ГТ-членов по отдельности [119]:

$$k_{ISC-FC} = \frac{4}{\Gamma_f} (H_{SO}^{if}|_{\vec{R}=\vec{R}_0})^2 P, P = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}}^{E_{if} = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots + n_{3N-6} \omega_{3N-6}} \prod_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2}, \quad (2.49)$$

$$k_{ISC-HT} = \sum_{j=1} (ht_j W_j \sqrt{P_j})^2, P_j = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}}^{E_{if} - n_j \omega_j = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots + n_{3N-6} \omega_{3N-6}} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2}, \quad (2.50)$$

$$k_{IC-FC} = \frac{4}{\Gamma_f} \sum_{j=1} (d_j \cdot non_j \sqrt{P_j})^2, P_j = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}}^{E_{if} - n_j \omega_j = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots + n_{3N-6} \omega_{3N-6}} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2}, \quad (2.51)$$

$$k_{IC-HT} = \frac{4}{\Gamma_f} \sum_j \sum_{j'} (non_j ht_j W_{jj'} \sqrt{P_{jj'}})^2, P_{jj'} = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}}^{E_{if} - n_j \omega_j - n_{j'} \omega_{j'} = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots + n_{3N-6} \omega_{3N-6}} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j \\ k \neq j'}}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2}. \quad (2.52)$$

Фактически в выражения (2.49)–(2.52) суммирование по модам проходит отдельно. Точность такого приближения не превышает одного порядка. При этом значения P , P_j и $P_{jj'}$ могут быть вычислены с использованием фитинговых кривых. Конкретно на основе проделанных расчетов автором было найдено, что величины P , P_j и $P_{jj'}$ зависят от энергии E_{if} и могут быть вычислены с использованием кривых, показанных на рисунке 2.3 [119].

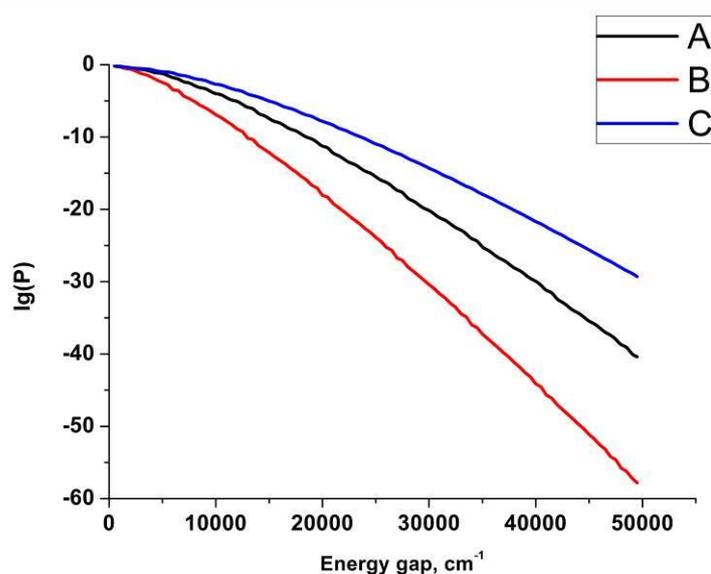


Рисунок 2.3 – Кривые для аппроксимации P , P_j и $P_{jj'}$ на основе значений факторов ХР для промотирующих мод

Использование той или иной кривой основано на колебательной структуре молекулы, а именно на значениях ХР-факторов для колебательных частот. Кривая **A** используется тогда, когда существует, по крайней мере, одна мода с частотой $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ и $0,5 > y > 0,1$. В принципе, данная кривая соответствует кривой Плотникова, полученной в его работах [109, 110]. Кривая **B** используется тогда, когда такой моды нет. Это соответствует случаю молекулы порфирина. При наличии еще целой серии мод с большими значениями ХФ $y > 0,5$ и частотами больше 1000 cm^{-1} используется кривая **C**.

Таким образом, были найдены зависимости сумм факторов ФК от значения энергетических щелей, позволяющие очень быстро оценивать значения k_{ISC} и k_{IC} из первых принципов.

Использование полных формул (2.40) и (2.41) и (2.49)–(2.52) позволило объяснить адекватные результаты, получаемые автором настоящей работы и группой Г. В. Майера, В. Я. Артюхова при вычислениях k_{ISC} с одноэлектронным оператором $\hat{H}_{so}(1)$ в ФК-приближении. При выполнении условия с наличием моды

больше 1000 см^{-1} с ХР фактором $> 0,1$ часть $\sum_{j=1}^{3N-6} ht_j W_j \cdot \left[\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2} \right]$ члена ГТ

давала такой же вклад, что и $H_{SO}^{if}(1,2)|_{\bar{R}=\bar{R}_0} \left[\prod_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2} \right]$, но с разными знаками

[119]. Поэтому рассматриваемое выше приближение с оператором $\hat{H}_{SO}(1)$ приводило к адекватному результату для k_{ISC} . Такое приближение было некорректным только для молекулы порфина, когда отмеченное условие не соблюдалось. В случае k_{IC} оба вклада k_{IC-FC} и k_{IC-HT} дают почти одинаковый вклад при соблюдении условия с наличием моды больше 1000 см^{-1} с ХФ $> 0,1$. При этом, если это условие не выполняется, вклад k_{IC-FC} значительно меньше k_{IC-HT} . Поэтому в точных расчетах необходимо использовать вычисление k_{IC} с одновременным включением ФК- и ГТ-членов.

В конце параграфа необходимо сделать два ключевых замечания о вычислениях равновесных геометрий основного и возбужденных электронных состояний. В настоящее время оптимизация геометрий S_0 , T_1 , а также возбужденных синглетных электронных состояний проводятся методами DFT и TDDFT с высокой точностью [60]. Сравнение теоретических геометрий с их экспериментальными значениями составляет порядка $0,1 \text{ \AA}$ [60], что является достаточным для дальнейшего вычисления физических и химических характеристик молекул с использованием данных геометрий. При этом, в основном используются функционалы B3LYP и PBE0 [60]. Такая же точность была достигнута почти для всех рассматриваемых молекулярных соединений в настоящей работе. Поэтому, если специально не оговорены другие условия, все полученные равновесные геометрии S_0 , T_1 и S_1 были получены с использованием метода DFT/B3LYP/def2-TZVP в программном пакете TURBOMOLE.

2.7 Выводы по главе 2

1. Точность вычисления энергий электронных переходов методами TDDFT и ХМС-QDPT2 составляет 0,1 Эв. При этом, метод ХМС-QDPT2 позволяет получить корректные относительные положения синглетных и триплетных электронных состояний. При малом проценте двукратных электронных возбуждений (< 10 %) метод СС2 также приводит к точности 0,1 Эв вычисляемых энергий электронных состояний и корректному расположению электронных состояний с различной мультиплетностью относительно друг друга.

2. Ангармонические поправки в расчеты констант скоростей радиационных и безызлучательных электронных переходов составляют 8–10 %.

3. Эффект Душинского для молекул порфириноидов и гетеро[8]циркуленов является малым, что позволяет использовать линейное приближение для вычисления факторов ФК и ГТ.

4. Для вычисления k_{ISC} и k_{IC} необходимо использовать ГТ-приближение. В случае k_{ISC} матричные элементы $H_{so}^{if}(1)$ и $H_{so}^{if}(1,2)$ в ФК-приближении дают сравнимый вклад, но с разными знаками. Поэтому адекватное значение может быть получено только с включением ГТ-члена в вычисление k_{ISC} . Однако, если в молекуле есть хотя бы одна мода с $XP > 0,1$ с частотой $> 1000 \text{ см}^{-1}$, то члены $H_{so}^{if}(1,2)$ в ФК-приближении и ГТ-член дают сравнимый вклад и тогда можно использовать ФК-приближение с $H_{so}^{if}(1)$ для оценки k_{ISC} . В общем случае ФК-член и ГТ-член k_{IC} сравнимы друг с другом, поэтому требуют совместного вычисления. Однако, если в молекуле достаточно много мод с $XP > 0,1$ с частотой $> 1000 \text{ см}^{-1}$, то как правило в этом случае k_{IC-FC} больше k_{IC-HT} . В противном случае, когда такие моды отсутствуют, то k_{IC-HT} значительно больше k_{IC-FC} .

5. Для быстрого и эффективного вычисления k_{ISC} и k_{IC} в обоих ФК- и ГТ-приближениях можно использовать фитинговые кривые, использование которых основано на знании колебательной структуры (значения XP и частот основных колебательных мод) молекулы.

6. При вычислении k_{ISC} моды X-H (X=C, N и O) дают больший вклад в матричный элемент оператора неадиабатичности, а моды с $XP > 0,01$ приводят к большему вкладу в ФК-факторы, которые также требуется вычислить для получения значения k_{ISC} .

7. В случае k_{ISC} в ФК-приближении моды с $XP > 0,1$ с частотой $> 1000 \text{ см}^{-1}$ дают наибольший вклад.

8. Оптимизация геометрий методами DFT/B3LYP и TDDFT/B3LYP является достаточной для их использования в спектроскопических вычислениях.

Глава 3 Ароматичность и фотофизика порфириноидов

Результаты исследований, отраженные в данной главе, опубликованы в работах автора [39, 56, 82, 123-131].

3.1 Терминология и классификация

Порфирины – макрогетероциклические соединения, которые содержатся в природных объектах (гемм, хлорофилл, цитохрома), а также используются в различных биомедицинских и оптоэлектронных приложениях, таких как фотодинамическая терапия, органические солнечные батареи, материалы для создания катодов в батареях [132–140]. Простейший порфирин – порфин – представляет собой четыре пиррольных кольца, которые соединены метильными мостиками. Структура порфина показана на рисунке 3.1.

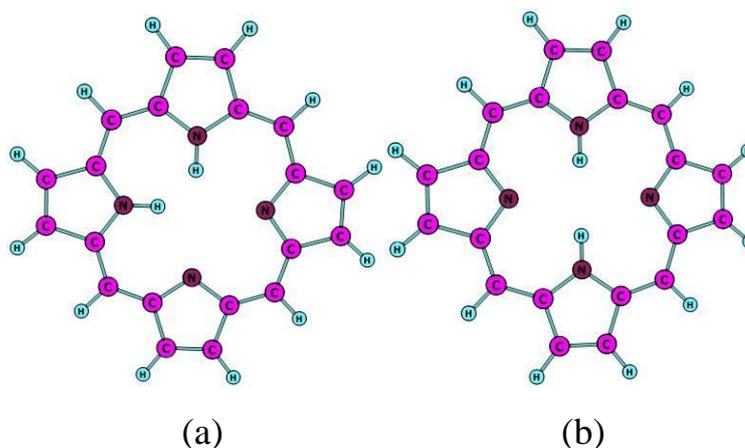


Рисунок 3.1 – Молекула порфина: (а) – цис-изомерия, (б) – транс-изомерия

Внутри порфина два протона могут локализоваться в двух разных положениях, которые определяют так называемую цис- (рисунок 3.1, а) и транс-изомерию (рисунок 3.2, б). При комнатной температуре два протона совершают круговое движение [141]. Молекула порфина в целом представляет собой академический или в основном теоретический интерес. В практических задачах важны производные порфина, которые называются порфиринами [132]. В таких

системах модификация молекулярной структуры порфина может происходить по мостиковым группам, путем введения заместителей в мезо-положения макроцикла. Могут быть также введены гетероатомы в макрокольцо. Однако основным признаком порфиринов является наличие координационного центра N_2N_4 , а также метиновых мостиков ($-CH=$) или аза мостиков ($-N=$) [132, 142].

В порфирины могут также быть введены ионы металлов в координационный центр вместо двух протонов [132]. Такие комплексы представляют собой металлопорфирины. Наиболее известные представители металлопорфиринов – гем, цинковые порфирины, порфирины с никелем, с лантанидами, а также порфирин с магнием, который содержится в молекуле хлорофилла.

Более широкое понятие порфириноиды является фактически синонимом термину порфирины, но при использовании обычно подразумевает более широкий класс молекул, которые содержат структуры порфиринового макрокольца [45]. Примеры известных порфириноидов приведены на рисунке 3.2.

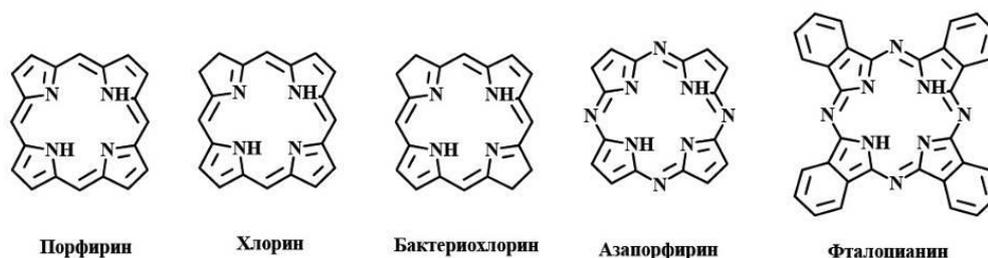


Рисунок 3.2 – Порфириноиды

Обычно к классическим порфиринам причисляют сам непосредственно порфин, молекулы хлорина и бактериохлорина [45]. Если в классические порфирины вводятся гетероатомы (S, C, O), то такой класс называется гетеропорфиринами [124]. Одним из известных и необычных представителей гетеропорфиринов являются изофлорины [123]. Такие системы обладают необычной электронной структурой. Они являются сильно антиароматическими

молекулами, что обуславливает их специфические магнитные и спектроскопические свойства, о которых будет написано ниже.

Важным является то, что введение гетероатомов, различных заместителей в порфириноиды влияет на их электронные свойства, так как приводит к изменению делокализации π -электронов в макроцикле и в локальных кольцах [45]. Фактически такая модификация меняет ароматические свойства данных молекул, которые тесно связаны с их спектроскопическими свойствами. В настоящее время синтезированы тысячи порфиринов, обладающие различными спектроскопическими и ароматическими свойствами. Рассмотрим ароматичность, спектроскопические и фотофизические свойства наиболее важных в практических и фундаментальных аспектах порфириноидов, которые были исследованы автором настоящей работы.

3.2 Классические порфирины

3.2.1 Ароматичность классических порфиринов

Как было уже отмечено, к классическим порфиринам относятся порфин, тетрафенилпорфирин, тетрабензопорфирины, азапорфирины. Обычно наряду с классическими порфиринами рассматривают и фталоцианины. Ароматичность порфина (H_2P) исследована детально в целой серии работ различных авторов [143–146], в том числе и методом GIMIC [147]. В работе автора за 2013 год исследованы детально ароматические свойства тетрабензопорфирина (H_2TBP), азапорфирина (H_2ATP) и фталоцианина (H_2Pc) методом GIMIC на уровне теории DFT/B3LYP/def2-TZVP [125]. Рассмотрим их подробно. На рисунке 3.3 приведены значения и направления магнитных токов в данных молекулах, а также в порфине (H_2P). В таблице 3.1 содержатся полученные численные величины магнитных токов методом GIMIC.

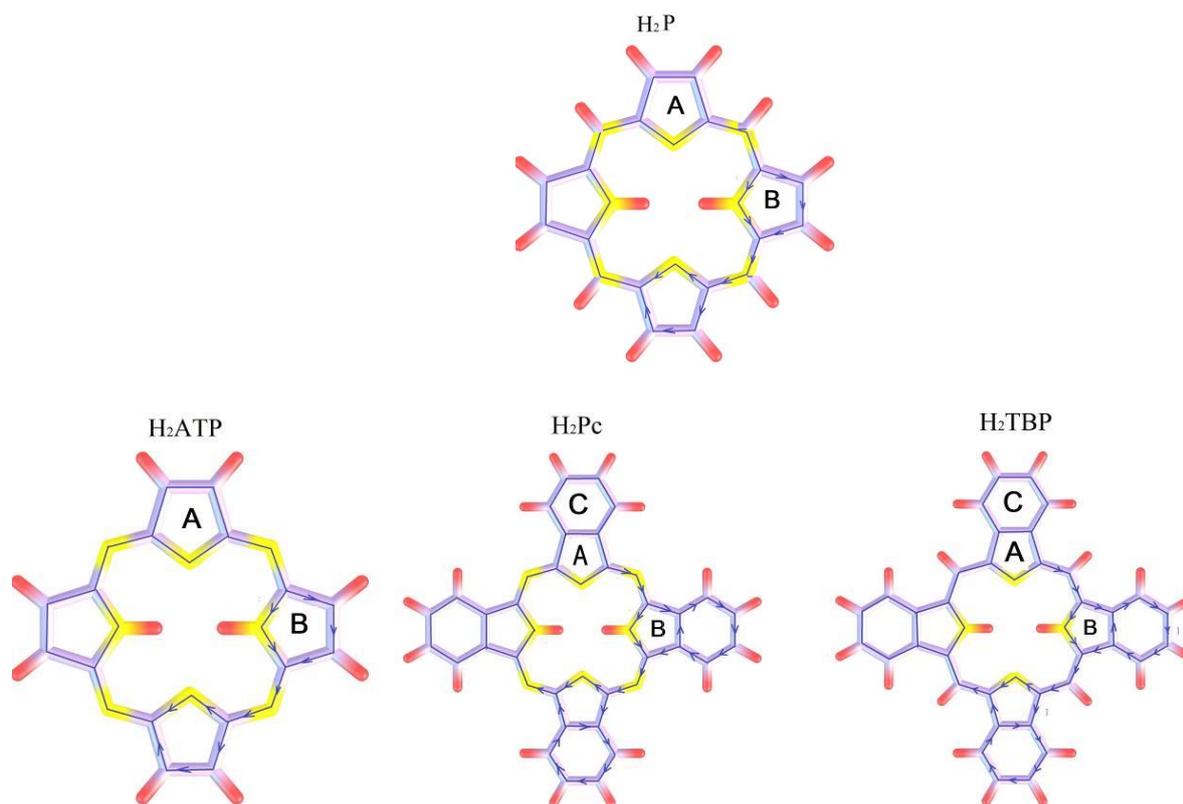


Рисунок 3.3 – Ароматические пути в классических порфиринах

В молекуле порфина содержится 20 атомов углерода и 4 азота. Формально C=C (9 связей) и C=N (2 связи) и –N–H-группа (2 связи) содержат по 2 π -электрона, которые в количестве дают 26 π -электронов. Хорошо известно, что молекула порфина является ароматической и наличие 26 π -электронов удовлетворяет правилу Хюккеля [132]. С привлечением теории резонансов можно показать, что в порфине делокализованы на самом деле 18 π -электронов [132, 147]. В связи с этим обычно классические порфирины рассматривают как системы, где делокализованы только 18 π -электронов. Однако детальное исследование методом GIMIC показывает, что в действительности делокализованы все 26 π -электронов [147]. При этом, конечно, π -электронная делокализация слабо проходит по внутренним частям пиррольных колец с –N–H-группами (таблица 3.1). Также и магнитные токи вдоль C=N–C связей или внутренней части пиррольных колец больше, чем в C=C связях. Таким образом, 8 π -электронов слабее участвуют в делокализации. Поэтому расчеты методом GIMIC согласуются и в

тоже время дополняют знание о делокализации π -электронов в порфине. Полный магнитный ток, формируемый 26π -электронами равен 27,5 нА/Т [147]. В работе [147] было показано, что полный ток фактически слабо зависит от цис- и транс-изомеризации. Поэтому здесь и в дальнейшем речь будет идти только о транс-изомерах порфириноидов.

Таблица 3.1 – Магнитные токи (нА/Т) в молекулах

Молекула	А	В	С
H ₂ P	C-N-C 15,2 нА/Т C=C 12,3 нА/Т	C-N-C 7,8 нА/Т C=C 19,4 нА/Т	–
H ₂ ATPP	C-N-C 16,3 нА/Т C=C 9,4 нА/Т	C-N-C 10,0 нА/Т C=C 15,9 нА/Т	–
H ₂ TBP	C-N-C 14,4 нА/Т C=C 5,2 нА/Т	C-N-C 1,7 нА/Т C=C 9,7 нА/Т	C=C 12,1–13,7 нА/Т
H ₂ Pc	C-N-C 14,5 нА/Т C=C 2,1 нА/Т	C-N-C 11,6 нА/Т C=C 1,1 нА/Т	C=C 11,6–14,7 нА/Т

Результаты расчетов магнитных токов для молекулы H₂ATP приводят к почти идентичным результатам: порфину по делокализации π -электронов, но с полным током 25,7–25,9 нА/Т. Таким образом, ароматичность азапорфина слабее порфина на ~ 2 нА/Т. Однако это незначительная разница. Более интересный результат получается при рассмотрении молекул H₂TBP и H₂Pc, где к пиррольным кольцам прикреплены бензольные фрагменты. В этом случае индуцируются локальные токи в бензольных кольцах. При этом полный ток в H₂Pc составляет 21,7 нА/Т, а в H₂TBP составляет 24,9–25,2 нА/Т. В системах H₂Pc и H₂TBP также делокализованы не все π -электроны в должной степени глобально, а только 18π -электронов, что согласуется с современными представлениями. Дополнительно имеется локальная π -делокализация в бензольных фрагментах, описываемая локальными магнитными токами с величинами 11,6–14,7 нА/Т, что в принципе типично для магнитных токов в бензольных фрагментах [45]. Она слабо влияет на общую глобальную π -делокализацию в H₂TBP и H₂Pc. Таким образом, в классических порфинах индекс ароматичности, описывающий π -делокализацию, почти одинаков. Все

рассматриваемые порфирины являются ароматичными почти в той же степени, что и классический представитель порфин. Важным является то, что согласно проведенным исследованиям все 26 π -электронов участвуют в процессе делокализации, хотя в разной количественной степени.

3.2.2 Электронная спектроскопия и фотофизика порфина

Классические порфирины являются сильно π -сопряженными электронными системами, которые имеют характерные электронные спектры поглощения в видимом диапазоне [132]. В силу сильного π -сопряжения при переходе в электронные возбужденные состояния геометрия классических порфиринов не сильно изменяется, что определяет малое значение стоковского сдвига ($< 100 \text{ см}^{-1}$) [132]. Типичный электронный спектр поглощения порфина показан на рисунке 3.4.

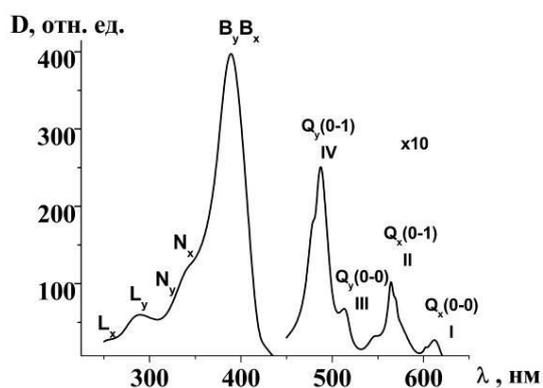


Рисунок. 3.4 – Электронный спектр поглощения порфина

В видимой области он имеет четыре слабые полосы поглощения и одну интенсивную на границе с ультрафиолетовым диапазоном, называемой полосой Соре (B_x, B_y). В принятой классификации слабые полосы обозначают, как Q_x и Q_y . Это указывает на ненулевое значение проекции электрически дипольного момента перехода вдоль оси x и y . Полоса Q_x образована электронным переходом $S_0 \rightarrow S_1$, а Q_y переходом $S_0 \rightarrow S_2$. Обе полосы поглощения имеют ярко выраженную

вибронную структуру. Волновые электронные функции возбужденных электронных состояний могут быть описаны с использованием неприводимых представлений точечной группы D_{2h} для H_2P . При этом оба первых электронных перехода слабые в электрически и магнитно дипольном приближениях [99]. В связи с этим полосы Q_x и Q_y образованы чисто электронно-колебательным взаимодействием, которое корректно описывается в ГТ-приближении [99]. Впервые детальный и обоснованный анализ вибронной структуры полос Q_x и Q_y был проведен Санторо в 2008 году [99]. Были определены промотирующие моды и проведен их анализ в ГТ-приближении.

Фотофизические свойства порфина, а также классических порфиринов экспериментально исследуется интенсивно с середины 40-х годов [132]. В настоящее время известно, что молекула порфина обладает слабой флуоресценцией на длине волны 588 нм [148], которая также слабо зависит от растворителя и $\phi_f = 0,05$ [149]. Был также измерен квантовый выход фосфоресценции $\phi_{phos} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ [149]. Теоретические расчеты энергий электронных состояний различными *ab initio* методами показывают, что ниже S_1 расположены только два триплетных электронных состояния T_1 и T_2 [67, 118]. В двух работах автора расчеты энергий электронных состояний для порфина были проведены методом ХМС-QDPT2 [82, 119]. С использованием данных результатов можно построить энергетическую диаграмму для описания деактивации возбужденной электронной энергии S_1 молекулы порфина, показанную на рисунке 3.5.

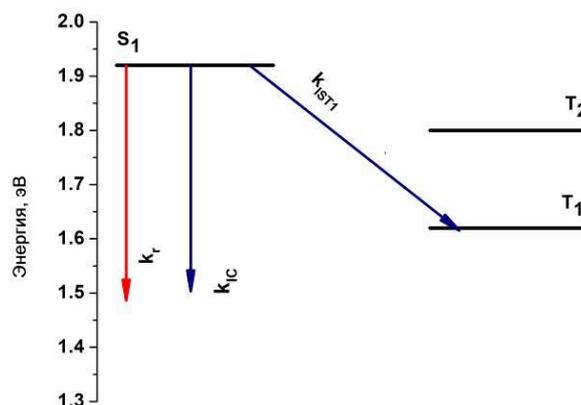


Рисунок 3.5 – Константы скоростей электронных переходов в порфирине

Деактивация возбужденной электронной энергии S_1 может происходить по трем возможным каналам:

- 1) радиационный переход, ответственный за процесс флуоресценции $k_r(S_1 \rightarrow S_0)$,
- 2) интеркомбинационная конверсия $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$,
- 3) внутренняя конверсия $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$.

Впервые оценка $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ для порфина была осуществлена в работе Перуна в 1998 году, и было показано, что значение $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1) \sim 10^7 \text{c}^{-1}$ [118]. В нашей работе за 2012 год были оценены почти все внутримолекулярные константы скоростей электронных переходов, ответственных за процессы флуоресценции и фосфоресценции [70]. Однако в этом случае был использован полуэмпирический метод для вычисления матричных элементов, входящих в $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ и $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$, а колебательные интегралы аппроксимировались кривой в работе Плотникова. В 2018 году с использованием разработанного нами алгоритма был проведен анализ колебательных интегралов, вовлекаемых в вычисления $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_1)$ и $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$, где было показано, что вычисления данных констант скоростей не может быть проведено корректно в ФК-приближении, которое было использовано нами по умолчанию в 2012 году [82].

В 2019 году нами проведено вычисление обеих констант для молекулы порфина в ГТ-приближении [119]. Результаты расчета представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Константы скоростей электронных переходов (с^{-1}) для молекулы порфина в ФК- и ГТ-приближениях. Приведены также промотирующие моды (см^{-1}) с значениями ХР фактора (y)

Молекула	ФК	ГТ
k_{ISC1}	$3 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^6$; $\sim 10^7$ [118]
k_{ISC2}	0,0	0,0
k_{IC}	$1 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^7$
k_r	$5 \cdot 10^6$	
φ_{fl}	0,99	0,08
φ_{fl} (эксп)	0,05 [149]	
$\omega(y)$	150 (0,05); 310 (0,14); 1393 (0,03)	

Как видно, ФК-приближение является некорректным для вычисления обеих k_{ISC} и k_{IC} в силу того, что занижает их значения на несколько порядков. ГТ-член в обоих случаях k_{ISC} и k_{IC} дает как минимум семь порядков, и в этом случае вычисляемое значение φ_{fl} приводит к идеальному согласию с его экспериментальным измерением. Занижение обеих констант скоростей k_{ISC} и k_{IC} связано с малыми значениями ФК-факторов, которые используются в вычислениях по формулам (2.49) и (2.51). В молекуле порфина высокочастотная мода 1393 см^{-1} имеет значение $y = 0,03$. Обычно органические молекулы, содержащие ароматические кольца имеют значения для данной моды порядка 0,1–0,3 [109]. Однако молекула порфина является достаточно «жесткой» π -сопряженной электронной системой. Об этом свидетельствует ничтожное значение стоксового сдвига ($< 100 \text{ см}^{-1}$) [132], а также то, что равновесные геометрии S_1 и S_0 фактически идентичны [70]. Последнее обуславливает малое смещение положений гармонических осцилляторов и таким образом приводит к малому значению для $y = 0,03$.

Таким образом, в случае молекулы порфина все константы скоростей электронных переходов, вовлекаемые в вычисления φ_{fl} , должны быть вычислены

в ГТ-приближении. Поэтому проведенные расчеты показывают, что в молекуле порфина так называемые спин-вибронные эффекты немалые и играют важную роль в фотофизических процессах.

Проведенные вычисления для молекулы порфина легко могут быть экстраполированы на молекулы тетрабензопорфирина и азапорфирина, где также геометрические изменения при переходе от S_1 и S_0 являются незначительными [70].

3.3 Гетеропорфириноиды

Выше было показано, что классические порфирины фактически обладают близким индексом ароматичности, что отражает их классическую 18π делокализованную электронную систему. В целом было отмечено, что все 26π -электронов участвуют в процессе делокализации электронной плотности, но в разной степени. Более интересные изменения ароматичности возникают при введении различных гетероатомов и молекулярных фрагментов в порфириновый макроцикл. Такие порфирины называются гетеропорфиринами. Рассмотрим наиболее интересные в практическом смысле гетеропорфирины.

3.3.1 Модифицированные порфириноиды путем введения тиено-пиррольных колец

В 2012 году были синтезированы необычные гетеропорфирины, где одно пиррольное кольцо замещается тиенопиррольным фрагментом [150]. Оптические и химические свойства данных молекул отличаются от классических порфиринов главным образом положением и интенсивностями полос в видимом диапазоне электромагнитного спектра поглощения. Формально эти системы имеют 20π -электронов. Согласно правилу Хюккеля, они должны быть антиароматическими молекулами. Однако экспериментальные измерения ПМР спектров показывают, что индуцированные токи в них крайне слабые, что указывает на то, что

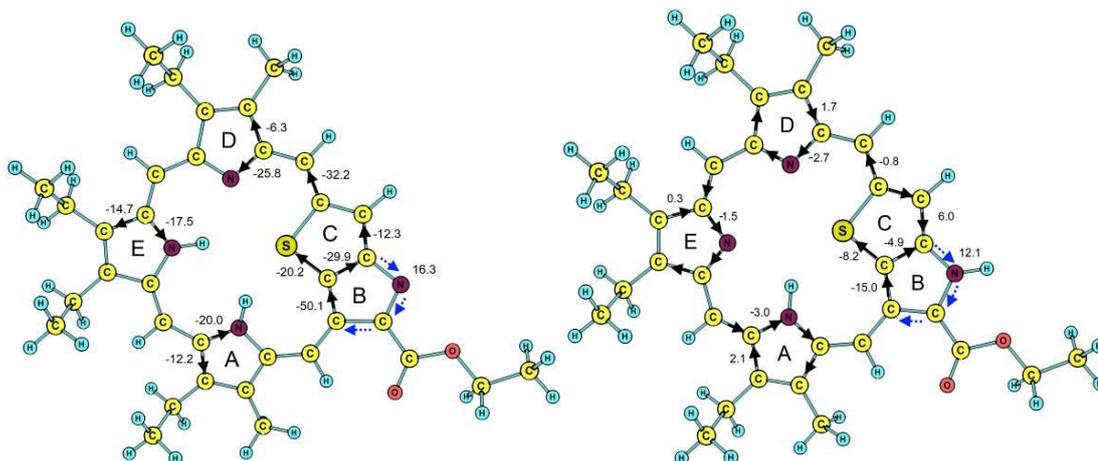
рассматриваемые гетеропорфирины являются неароматическими системами. Другой интересной особенностью данных молекул является то, что они обладают специфической таутомерией. На рисунке 3.6 представлены все возможные таутомеры данных молекул, магнитные токи, потенциальные энергии молекул по отношению к изомеру с наименьшей энергией 2-4.

Расчеты проведены на уровне теории DFT/B3LYP/def2-TZVP. Согласно распределению Больцмана, при комнатной температуре доминирует изомер 2-4, а концентрация других изомеров крайне мала (< 1 %) в смеси [124]. Поэтому в спектрах ПМР только сигналы протонов изомера 2-4 могут детектироваться. В таблице 3.3 приведены вычисленные и экспериментальные значения химических сдвигов.

Таблица 3.3 – Значения химических сдвигов протонов

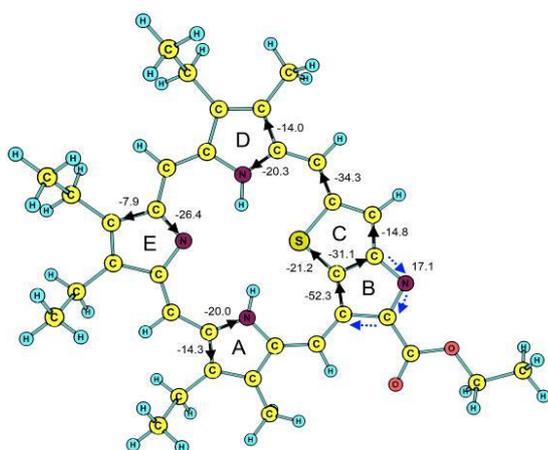
	1-2	1-3	2-3	1-4	2-4	3-4	Эксп.
H _{AB}	3,81	3,27	2,49	7,47	8,26	8,45	7,46
H _{CD}	1,46	-0,10	-1,27	6,83	6,88	6,43	6,54
H _{DE}	0,04	-0,80	-2,91	6,01	5,73	5,80	5,31
H _{AE}	-1,03	-0,70	-1,50	5,36	5,84	6,55	5,36
TH	2,99	2,37	1,60	6,55	6,67	6,56	6,62
NH _{in}	33,66	36,46	41,09	12,07	12,33	13,72	12,85
NH _{in}	33,59	36,94	37,29				
NH _{out}				7,92	8,24	8,32	8,83

Примечание: Нижние индексы указывают на принадлежность к конкретному кольцу, а в столбце Эксп. приведены экспериментальные значения химических сдвигов по отношению к тетраметилсилану, у которого тензор магнитного экранирования для протонов в методе DFT/B3LYP/def2-TZVP равен 31,91 ппм.

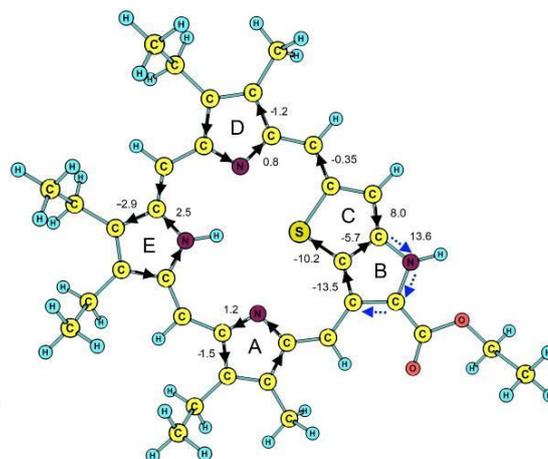


1-2 (6,0 ккал/мол)

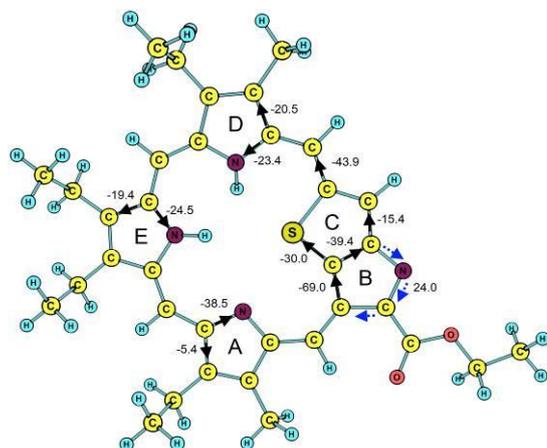
1-4 (9,7 ккал/мол)



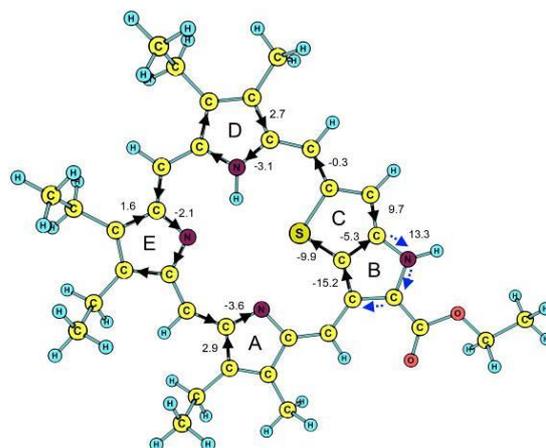
1-3 (7,4 ккал/мол)



2-4 (0,0 ккал/мол)



2-3 (12,8 ккал/мол)



3-4 (6,3 ккал/мол)

Рисунок 3.6 – Таутомеры гетеропорфиринов. Показаны также магнитные токи. В скобках приведены потенциальные энергии молекул по отношению к изомеру 2-4 с наименьшей энергией

Анализ таблицы 3.3 и рисунка 3.6 показывает, что расчетные химические сдвиги изомеров 1-4, 2-4 и 3-4 наиболее хорошо согласуются с экспериментальными значениями, так как отклонение не превышает 1 ппм, что является достаточной точностью для расшифровки и сравнения ПМР спектров. Отмеченные таутомеры являются неароматическими. Таким образом, формально 20 π -электронные системы 1-4, 2-4 и 3-4, которые должны быть антиароматическими, в реальности являются неароматическими. Доминирование таутомера 2-4 определяется теоретически самым лучшим согласием химических сдвигов протонов с их экспериментальными значениями, а также минимальным значением полной энергии. Стабилизация в данных неароматических изомерах может также достигаться за счет образования внутренней водородной связи между атомом водорода пиррольного кольца и атомом кислорода этильного фрагмента. Энергия данной связи была оценена с использованием калибровочной кривой между энергией связей и магнитной плотности тока [151]. Согласно нашим расчетам, она составляет 3-6 ккал/мол. Таким образом получена полная информация о π -электронной делокализации в данных молекулах.

Важно отметить следующий интересный феномен: таутомерия в данных молекулах значительно определяет ароматическую природу данных молекул. Конкретно изомеры 1-2, 1-3 и 2-3 являются сильно антиароматическими. При введении определенных заместителей вместо этильного фрагмента вероятность конверсии между данными двумя классами таутомеров может быть увеличена и, таким образом, это открывает возможность управления физическими и химическими свойствами данного класса молекул в силу того, что отмеченные свойства отличаются у неароматических и сильно антиароматических молекул [151]. Фактически такое управление достигается путем перескока протона с внешней части молекулы во внутреннюю.

Пример с изученными гетеропорфиринами показывает, что для исследования ароматичности молекул необходимо применение высокоточного теоретического инструмента с возможностью детальной характеристики π -электронной делокализации.

3.3.2 Изофлорины

Молекулы изофлоринов впервые были предсказаны Вудвардом в 1970 году [27]. В таких молекулах π -электронная делокализация близка к классическим порфиринам, однако в отличие от них в глобальной делокализации участвуют не 18π -электронов, а 20π . В связи с этим их можно рассматривать, как антиароматические молекулы согласно правилу Хюккеля. В большинстве случаев такие системы нестабильны и склоны к окислению. Окисление таких систем приводит к стабильным порфириноидам с 18π -электронами. Однако в 2008 году были синтезированы стабильные, не склонные к быстрому процессу окисления молекулы изофлоринов: тетраокса-изофлорин (O_2O_2) и диокса-дитиа-изофлорин (O_2S_2) [27]. В мезоположениях в таких молекулах введены пентафлуорофенилы, которые забирают или оттягивают часть электронов и тем самым стабилизируют данные молекулы, как было ранее предложено [27]. Фактически синтез данных молекул открывает новое направление в химии, связанное с синтезом планарных стабильных антиароматических молекул. Магнитные, ароматические спектроскопические свойства данных молекул нами исследованы в деталях в 2013 и в 2018 годах [39, 123, 129]. Магнитные плотности токов были вычислены методами HF/def2-TZVP, MP2/def2-TZVP, DFT/B3LYP/def2-TZVP. Энергии вертикальных электронных переходов и электрически и магнитно дипольные электронные моменты переходов были вычислены в рамках методов CC2 и TDDFT. На рисунке 3.7 представлены магнитные токи, полученные в методе DFT/B3LYP/def2-TZVP, а в таблице 3.4 приведены их полные значения, полученные в методах HF, MP2.

во внимание, что тензоры магнитного ядерного экранирования и магнитные плотности тока зависят линейно, то можно оценить истинное значение магнитной плотности тока [123]. К примеру, для порфина усредненный изотропический данный тензор внешних протонов равен 20,9 ппм, а магнитный ток – 27,5 нА/Т [147]. У O_2S_2 и O_2O_2 эти же протоны имеют значения обсуждаемого тензора 31,79 ппм и 33,5 ппм соответственно. Используя линейную интерполяцию можно получить значения магнитных плотностей токов равных -24,8 нА/Т и -30,5 нА/Т для O_2S_2 и O_2O_2 . Эти величины наиболее близки к значениям токов, полученных методом MP2. В связи с этим можно предположить, что в расчетах магнитных токов функционал B3LYP завышает паратропическую часть в силу не совсем корректного использования обменной нелокальной части, описывающей обмен ХФ. Более подробно об этом будет написано в следующих параграфах.

Таким образом, результаты расчетов показывают, что молекулы изофлоринов действительно являются сильно антиароматическими, при этом стабильны в воздушных атмосферах. Такие молекулы должны обладать весьма специфическими спектроскопическими и магнитными свойствами. Нами исследованы их электронные состояния и магнитная восприимчивость, которая отражает в полной мере их магнитные свойства. Результаты расчетов приведены в таблице 3.5. Как видно из таблицы 3.5, первый электронный переход в обеих молекулах является запрещенным в электрически дипольном приближении, но при этом сильно разрешенным в магнитно дипольном. При этом он лежит в инфракрасной области электромагнитного спектра. Такой переход является фактически темным и должен влиять на фотофизические свойства данных молекул, главным образом такие молекулы должны обладать крайне низким значением φ_f согласно формуле (2.29). Полученные результаты в принципе объясняют причину сильной антиароматичности данных молекул. Энергетически низколежащий магнитно дипольный электронный переход дает большой вклад

в паратропическую составляющую магнитного тока, а именно в члены

$$c_n = \frac{\langle n | \hat{L} | 0 \rangle}{\Delta E_{n0}}$$

в формулах (1.5), (1.6).

Таблица 3.5 – Энергии вертикальных электронных переходов в эВ, электрически и магнитные электронные дипольные моменты переходов (а.е.) и их силы осцилляторов, полученные методами TDDFT и CC2

O₂S₂				
TDDFT				
Энергии, Эв	$\langle 0 \hat{d} n \rangle$	$f_{эл}$	$\langle 0 \hat{M} n \rangle$	$f_{маг}$
1,25	0,00	0,00	5,17	0,82
3,08	1,37	0,14	0,00	0,00
3,37	0,94	0,07	0,00	0,00
3,81	3,18	0,95	0,00	0,00
4,15	3,52	1,26	0,00	0,00
CC2				
Энергии, Эв	$\langle 0 \hat{d} n \rangle$	$f_{эл}$	$\langle 0 \hat{M} n \rangle$	$f_{маг}$
0,89	0,00	0,00	4,90	0,52
2,57	0,86	0,05	0,00	0,00
2,97	0,62	0,03	0,00	0,00
3,36	0,00	0,00	0,00	0,00
3,51	2,24	0,43	0,00	0,00
O₂O₂				
TDDFT				
Энергии, Эв	$\langle 0 \hat{d} n \rangle$	$f_{эл}$	$\langle 0 \hat{M} n \rangle$	$f_{маг}$
0,83	0,00	0,00	4,92	0,49
2,57	0,99	0,06	0,00	0,00
3,09	1,01	0,08	0,00	0,00
3,74	3,87	1,37	0,00	0,00
4,10	3,52	1,24	0,00	0,00
CC2				
Энергии, Эв	$\langle 0 \hat{d} n \rangle$	$f_{эл}$	$\langle 0 \hat{M} n \rangle$	$f_{маг}$
1,26	0,00	0,00	5,20	0,84
3,20	1,81	0,26	0,00	0,00
3,66	1,55	0,21	0,00	0,00
4,03	3,71	1,36	0,00	0,00
4,57	3,46	1,35	0,00	0,00

Существенное влияние магнитного перехода на паратропическую составляющую плотности магнитно индуцированного тока позволяет заподозрить, что $S_0 \rightarrow S_1$ может определять и магнитные свойства исследуемых молекул. В связи с этим было проведено вычисление магнитной восприимчивости данных молекул [39]. Хорошо известно, что по определению магнитная восприимчивость может быть определена, как [58]

$$\chi_m = \chi_m^d + \chi_m^p = -\left(\frac{e^2 \mu_0 N_A}{6m_e}\right) \langle r^2 \rangle + \left(\frac{e^2 \mu_0 N_A}{6m_e}\right) \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle n | \hat{L}_z | 0 \rangle|^2}{\Delta E_{n0}}, \quad (3.1)$$

где $\langle n | \hat{L}_z | 0 \rangle$ – матричный элемент углового момента между электронными состояниями, а ΔE_{n0} – разность энергий между ними. В сильно антиароматических молекулах χ_m^p может быть больше χ_m^d и тогда молекулы будут парамагнитными. Вычисление χ_m для O_2S_2 и O_2O_2 было проведено в рамках методов DFT/B3LYP/def2-TZVP, HF/def2-TZVP и MP2/def2-TZVP. Результаты расчетов приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Магнитная восприимчивость (а.е.), полученная методами HF, DFT/B3LYP и MP2

Молекула	HF	DFT/B3LYP	MP2
O_2S_2	-19,2	44,4	7,11
O_2O_2	-11,6	65,9	15,8

Согласно проведенному вычислению метод MP2 приводит к положительному значению для χ_m . Как следовало ожидать, метод DFT/B3LYP завышает χ_m^p как в случае плотностей магнитно индуцированного тока. Таким образом, расчеты показывают, что молекулы O_2S_2 и O_2O_2 являются парамагнитными молекулами несмотря на то, что имеют закрытую электронную оболочку. Обычно парамагнетизм ассоциируются с открытой электронной оболочкой. Классические примеры парамагнитных молекул с закрытой электронной оболочкой являются VH , CH^+ , BeH^- [153–155] и MNO_4^- [157]. Недавно экспериментально были синтезированы молекулярные нанокольца на основе порфириноидов, которые обладают также парамагнетизмом, хоть и

имеют закрытую электронную оболочку [158–160]. В настоящее время экспериментально магнитная восприимчивость молекул O_2S_2 и O_2O_2 не измерялась. Ожидается, что такие измерения покажут парамагнетизм в силу нашего теоретического предсказания.

3.3.3 Карбапорфириноиды и карбахлорины

Другим интересным классом гетеропорфиринов являются карбапорфириноиды и карбахлорины [161]. В таких порфириноидах пиррольное кольцо перевернуто. Карбапорфирины были предсказаны в 1940-х годах [162, 163], однако синтезированы они были только в 1990 году [164–166]. В большей степени эти молекулы интересны в химическом катализе, так как их ионы металлов в комплексе с ними обладают необычными степенями окисления [161, 164]. В тоже время в силу необычной молекулярной структуры они могут обладать необычными ароматическими свойствами, связанной с π -электронной делокализацией. Нами исследованы наиболее интересные представители данного класса молекул [126–128]. Во-первых, карбапорфириноиды, в которых одно из пиррольных колец может быть заменено тиофеном [126]. Такие молекулы еще называют карбатиапорфирины. Во-вторых, были изучены ароматические свойства классических карбапорфириноидов, таких как оксибензопорфирин, бензокарбапорфирин, азулипофририн, карбахлорины и тропипорфирин [128]. Все эти молекулы обладают необычными химическими свойствами, которые отличают их от классических ароматических порфиринов [128]. В связи с этим, в-третьих, нами были сделано теоретическое предсказание молекулярных структур, которые еще не были синтезированы [127]. Ко времени публикации результатов настоящей работы исследование ароматичности было проделано только методом NICS, который показал, что почти все перечисленные карбапорфириноиды являются 18π электронными системами [161]. Однако, как известно, метод NICS может приводить к неверным результатам в исследованиях

ароматичности порфириноидов [45]. Рассмотрим результаты расчетов ароматичности данных молекул.

На рисунке 3.8 приведены результаты исследования ароматичности молекул карбапорфириноидов с замещением одного пиррольного кольца тиофеном и без него.

Молекулы I–V являются ароматичными. Однако делокализация π -электронов в них отличается. Фактически делокализация не проходит по связям с фрагментами $-\text{CH}_2$, что в принципе отражает отсутствие π -электронного сопряжения для данного атома. В молекуле VI полный ток равен 3,2 нА/Т, что связано с электронным насыщением (образованием σ -связей) как по внешним связям, так и по внутренним.

Молекулы VII и VIII являются антиароматическими, а молекула IX является ароматической. При этом молекула VIII является сильно антиароматической молекулой с $j = -76,8$ нА/Т. В настоящее время синтезированы молекулы III и V, чьи ПМР спектры были измерены [161]. Результаты расчетов химических сдвигов по отношению к тетраметилсилану хорошо воспроизводят экспериментальные значения для внешних протонов, так как отклонение не превышает 1 ппм [126]. Однако химические сдвиги внутренних протонов имеют отклонение до 3 ппм. При этом внутренние протоны молекулы III имеют химические сдвиги -6,9 ппм и -5,67 ппм, в то время, как экспериментальные значения составляют -4,84 ппм и -5,32 ппм. Это указывает на то, что реальные значения магнитных токов немного меньше. Аналогичная ситуация и с молекулой V, где значения химических сдвигов также завышены [126]. Это может быть обусловлено эффектами растворителя. Но тем не менее получаемые результаты конкретно показывают, что данные молекулы являются ароматическими.

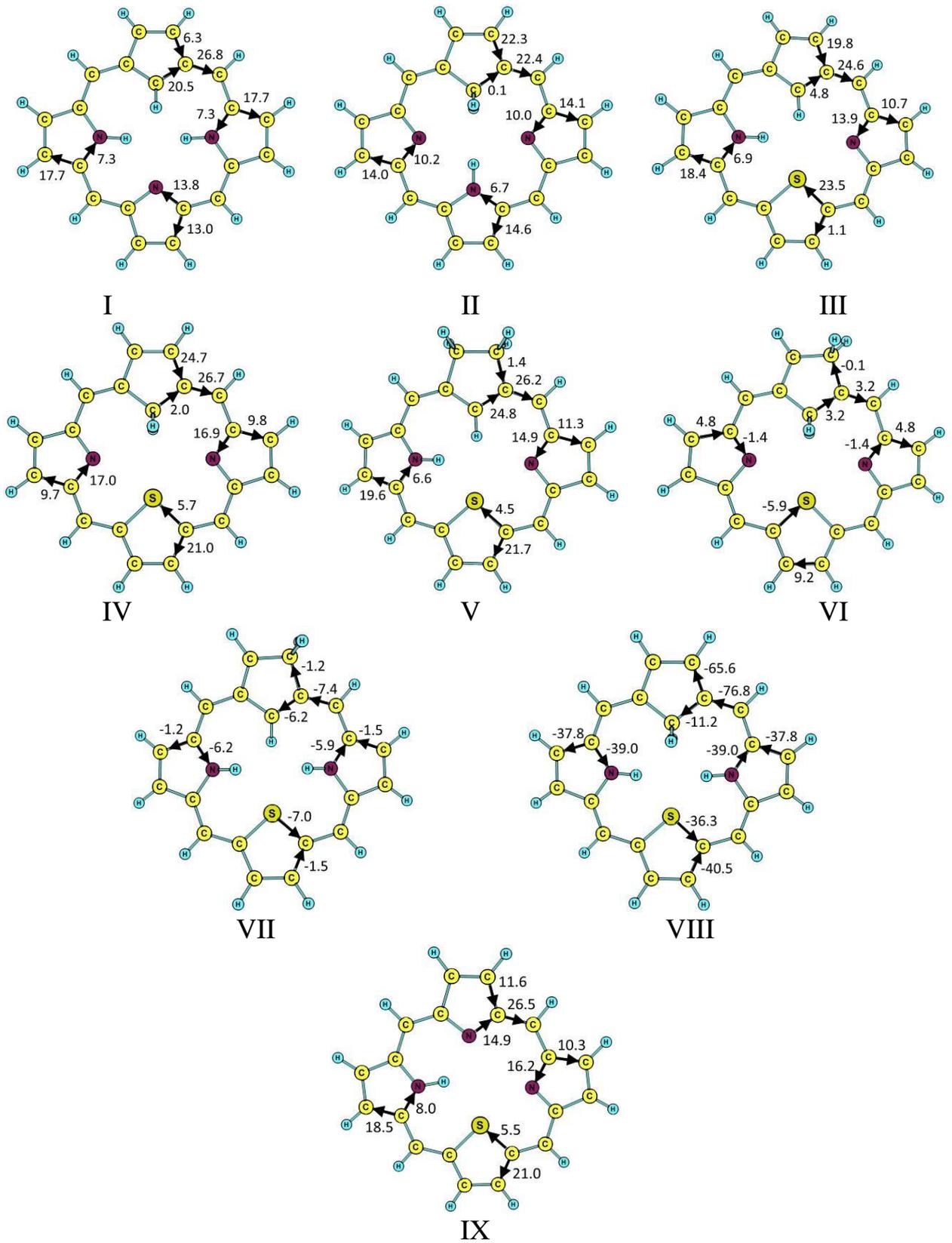


Рисунок 3.8 – Исследуемые молекулярные структуры карбапорфириноидов
и значения магнитных токов

В 2016 году нами также рассмотрены другие наиболее интересные представители карбапорфириноидов и вычислены магнитные токи для исследования ароматичности [128]. Результаты показаны на рисунке 3.9. Согласно формальному рассмотрению, предложенному в работе Ли и Лашом [166], данные молекулы должны быть ароматическими в силу того, что только 18π -электронов участвуют в делокализации. Однако проведенные расчеты показывают, что все электроны π -электроны участвуют в делокализации, как и в случае классических порфиринов. При этом в зависимости от зарядовой формы (нейтральная – I', катион – II', дикатион – III') ароматические пути могут значительно отличаться. Таким образом, формальная схема рассмотрения ароматичности на основе правил Хюккеля в порфириноидах работает только качественно, однако количественно ароматичность может быть охарактеризована только явным вычислением плотностей магнитной индуцированной плотности тока.

В 2015 году нами рассмотрена также целая серия молекул карбапорфириноидов, обладающих необычными ароматическими свойствами, которые в будущем могут быть синтезированы [127]. Результаты исследований представлены на рисунке 3.10. Молекулы I''–IV'' являются ароматическими и в классическом смысле могут рассматриваться, как 18π -электронные системы. В молекуле V'' происходит замещение $-N$ и $-N-H$ фрагментов на CH_2 формально, приводящее к добавлению 2 дополнительных π -электронов. Таким образом, молекула становится антиароматической, что согласуется с правилом Хюккеля и расчетами магнитных токов. Молекула VI'' является неароматической согласно вычислениям токов. Она содержит 20π -электронов.

Молекула VII' является наиболее интересной молекулой, так как она обладает самым большим паратропическим током, который вычислялся методом GIMIC. Ее также можно рассматривать, как 20π -электронную систему. Сильное завывшение, как было уже отмечено, связано с переоценкой паратропической части магнитно индуцированной плотности тока функционалом B3LYP. Молекулы VIII–XII являются ароматическими, хотя их индекс ароматичности заметно меньше, чем ароматичность порфина.

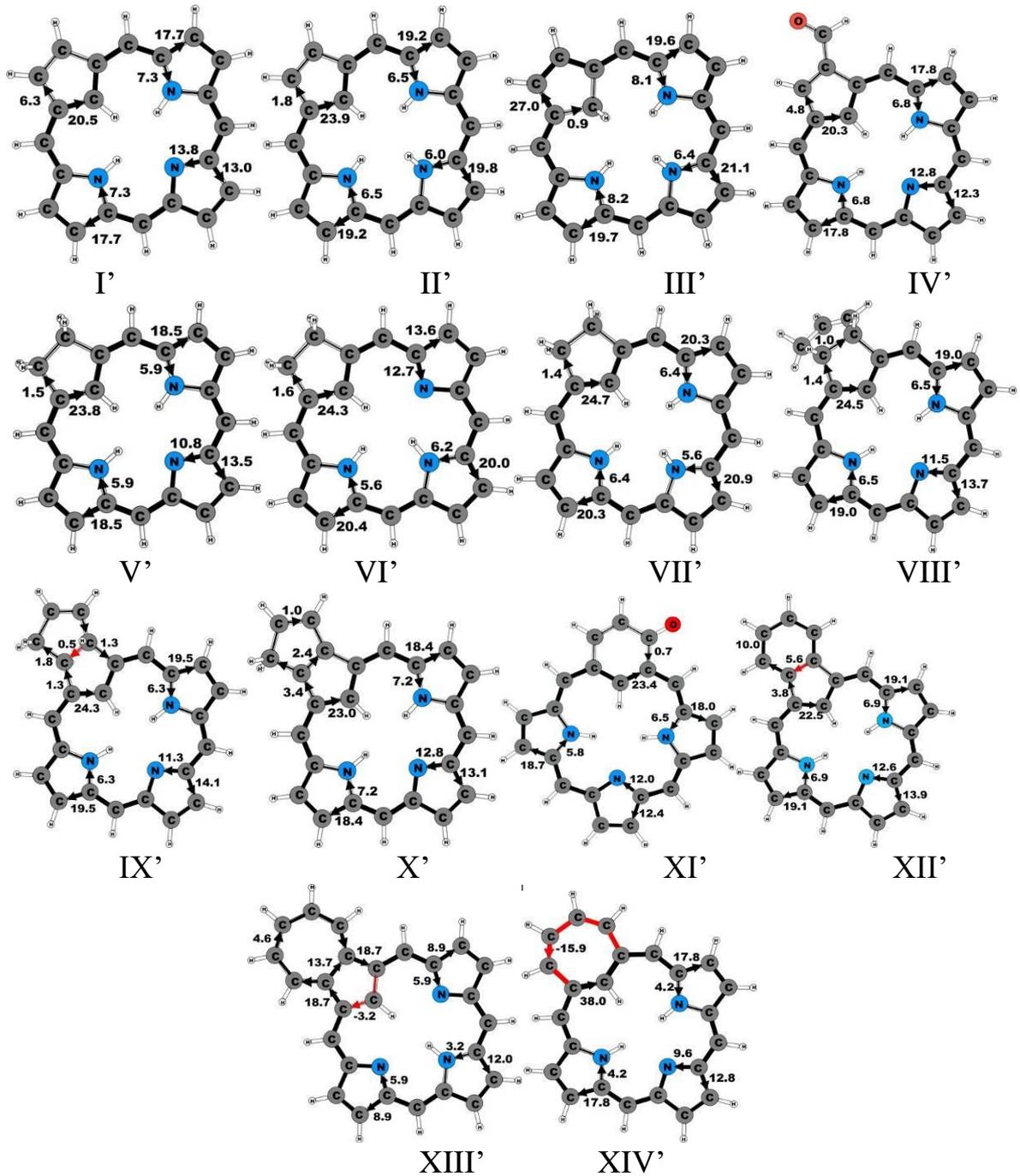


Рисунок 3.9 – Молекулы карбапорфириноидов: I' – нейтральный карбапорфирин; II' – заряженная форма I' с присоединением одного протона; III' – дважды заряженная форма I с присоединением двух протонов; IV' – карбапорфирин с заместителем C_H-O_2 ; V' – карбахлорин; VI' – таутомер карбахлорина V'; VII' – заряженная форма карбахлорина V' с дополнительным протоном; VIII' – карбахлорин с бензольным фрагментом цис-форма; IX' – карбахлорин с бензольным кольцом транс-форма VIII'; X' – карбапорфирин; XI' – оксибензопорфирин; XII' – бензокарбопофирин; XIII' – азулипофирин; XIV' – тропипорфирин

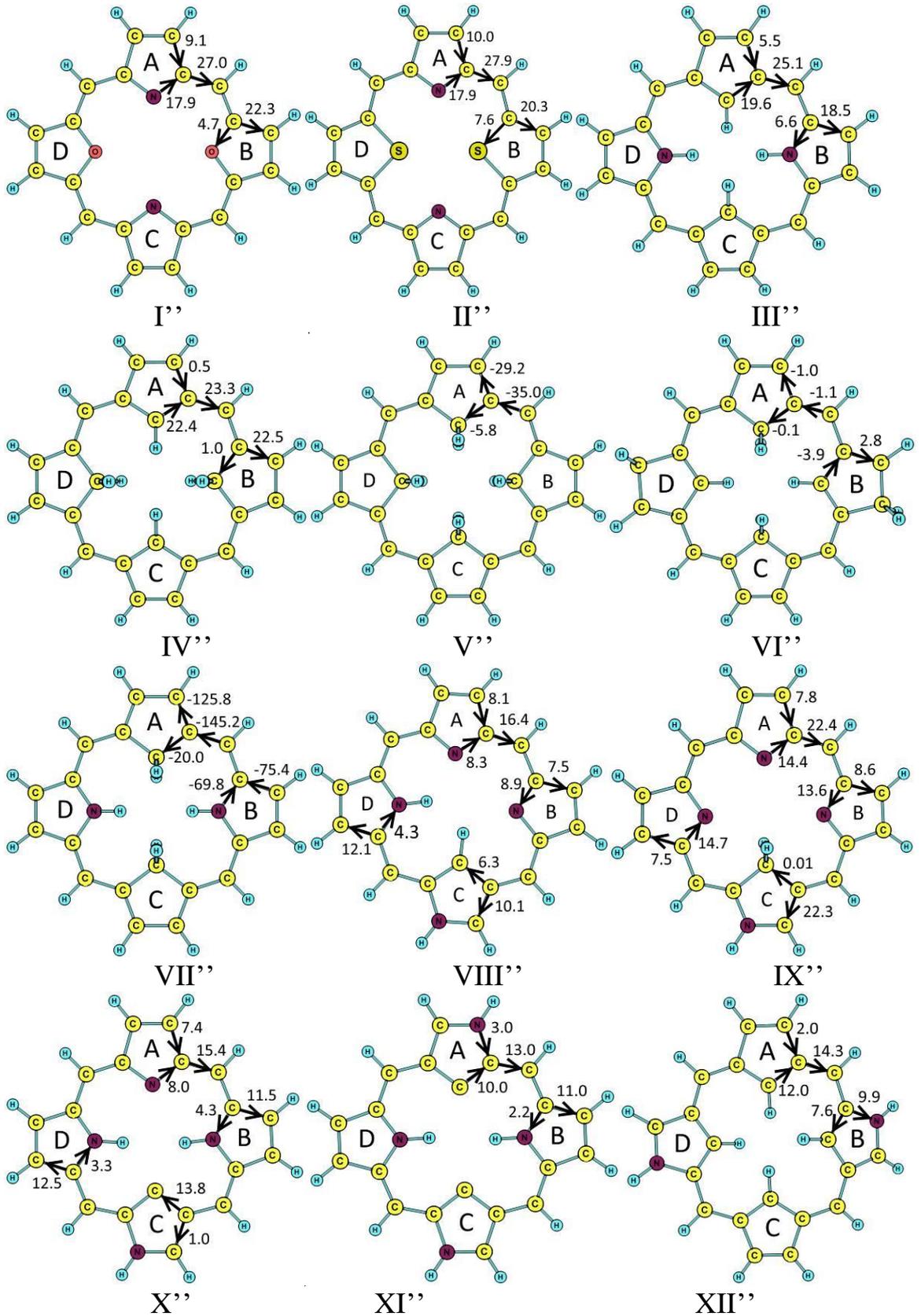


Рисунок 3.10 – Гипотетические модели карбапорфиринов и вычисленные значения магнитных токов для них

Таким образом, детальное вычисление методом GIMIC магнитных токов показывает, что карбапорфириноиды обладают различными ароматическими свойствами, при этом π -электронная делокализация значительно зависит от гетероатомов. Карбапорфириноиды могут быть ароматическими, неароматическими и антиароматическими. Наиболее интересными представителями для электронной спектроскопии, фотофизики являются, конечно, сильно антиароматические карбапорфириноиды. Нами исследованы молекулы VI'', VII, V'', VIII и молекула VII'. С учетом того, что в данных молекулах системно увеличивается магнитный ток, их спектроскопические свойства совместно с изофлоринами нами изучены различными методами CC2 и TDDFT [39, 129]. Кроме того, магнитный ток был вычислен для VI'', VII, V'', VIII и для молекулы VII' методами HF, MP2. Для удобства представления полученных результатов, а также их анализа, молекулы переобозначены латинскими буквами и представлены в следующем параграфе.

3.3.4 Спектроскопические и магнитные свойства антиароматических гетеропорфиринов

Исследуемые антиароматические гетеропорфирины обозначены, как **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** и **G**. Молекулы **A**, **B**, **C** – являются карбапорфиринами VI'', VII, V'', соответственно. Молекулы **D**, **E** являются изофлоринами O₂S₂ и O₂O₂ соответственно. Молекулы **F** и **G** являются VIII и VII'. Необходимо отметить, что молекулы **B**, **D**, **E** и **F** были синтезированы [129], а **A**, **C** и **G** еще нет.

В таблице 3.7 приведены их полные магнитно индуцированные плотности токов, полученные методами MP2/def2-TZVP и DFT/B3LYP/def2-TZVP.

Таблица 3.7 – Магнитные токи в нА/Т, вычисленные методами HF, DFT/B3LYP и MP2

Молекула	HF	DFT/B3LYP	MP2
A	-0,3	-1,1	-0,6
B	-2,4	-7,4	-4,2

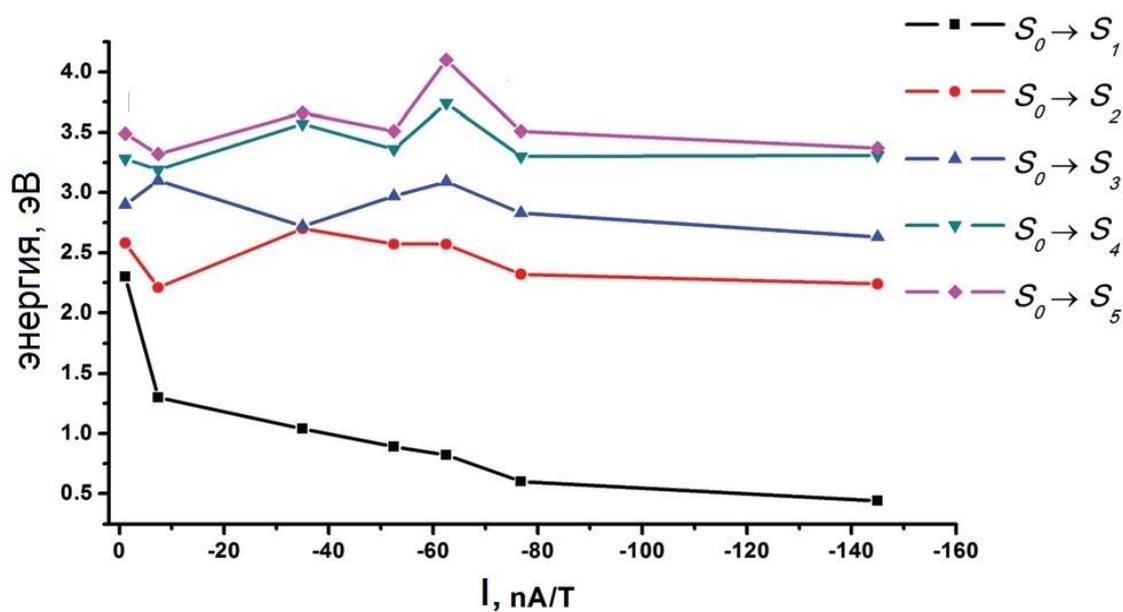
Окончание таблицы 3.7

C	-8,6	-35,0	-17,5
D	-13,9	-52,5	-28,7
E	-15,9	-62,5	-27,9
F	-18,5	-76,8	-34,9
G	-20,7	-145,0	-48,6

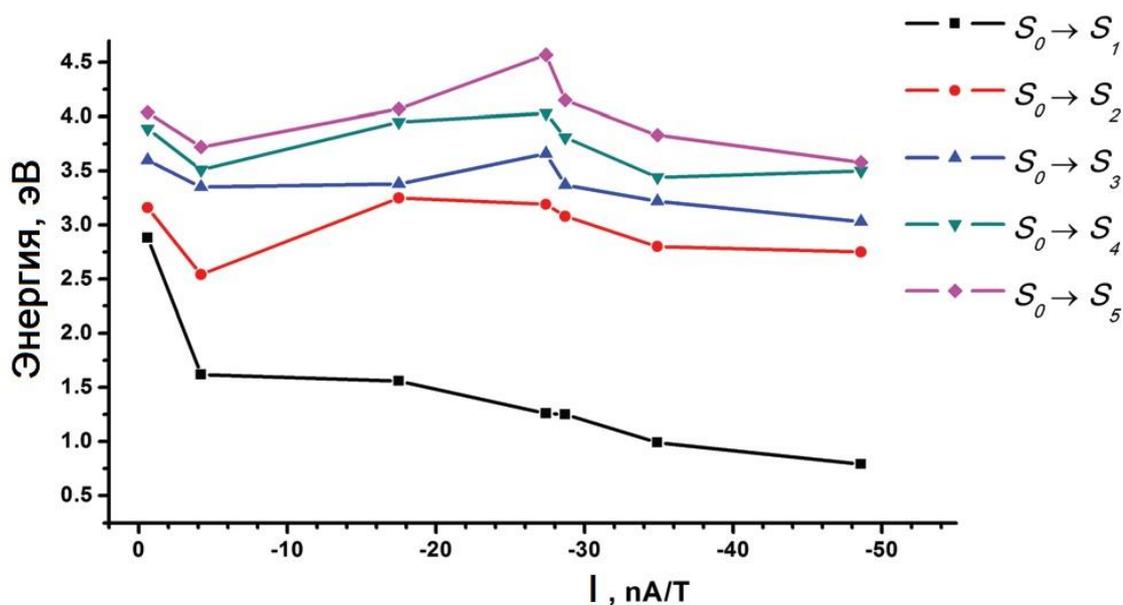
Результаты таблицы 3.7 хорошо отражают тот факт, что паратропическая составляющая завышается в методе DFT/B3LYP. При этом чем больше завышение, тем больше реальное значение паратропической составляющей. Для молекулы **A** в принципе оба метода DFT/B3LYP и MP2 приводят к близким значениям. Таким образом, полученные результаты для ароматических молекул методом DFT/B3LYP являются адекватными, корректно описывающими их электронную природу. На рисунке 3.11 представлены зависимости энергий первых пяти вертикальных электронных переходов в зависимости от магнитных токов для двух вариантов:

- 1) TDDFT/DFT,
- 2) CC2/MP2.

Как видно из рисунка 3.11, с увеличением магнитного тока энергия первого электронного перехода значительно падает. Остальные электронные переходы слабо зависят от величины магнитно индуцированной плотности тока. Результаты расчета показывают, что $S_0 \rightarrow S_1$ является сильно разрешенным магнитно дипольным электронным переходом с величиной момента ~ 5 Бор для всех рассматриваемых молекул. Таким образом, найдена корреляция между величиной магнитного тока и положением магнитно дипольного электронного перехода. В антиароматических молекулах он лежит в диапазоне 1,0–1,5 эВ.



a) TDDFT/DFT



b) CC2/MP2

Рисунок 3.11 – Зависимость энергий электронных переходов от значений магнитного тока, полученные методами TDDFT/DFT и CC2/MP2 для молекул **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** и **G**

Молекулы **C**, **F** и **G** принадлежат к точечной группе D_{2h} , а **A**, **B**, **D**, **E** к точечным группам C_2 , C_s , C_s , и D_{4h} , соответственно. Электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ может быть проанализирован путем описания симметрии МО,

формирующих его. На рисунке 3.12 показаны, МО, которые участвуют в формировании первых пяти вертикальных электронных переходов.

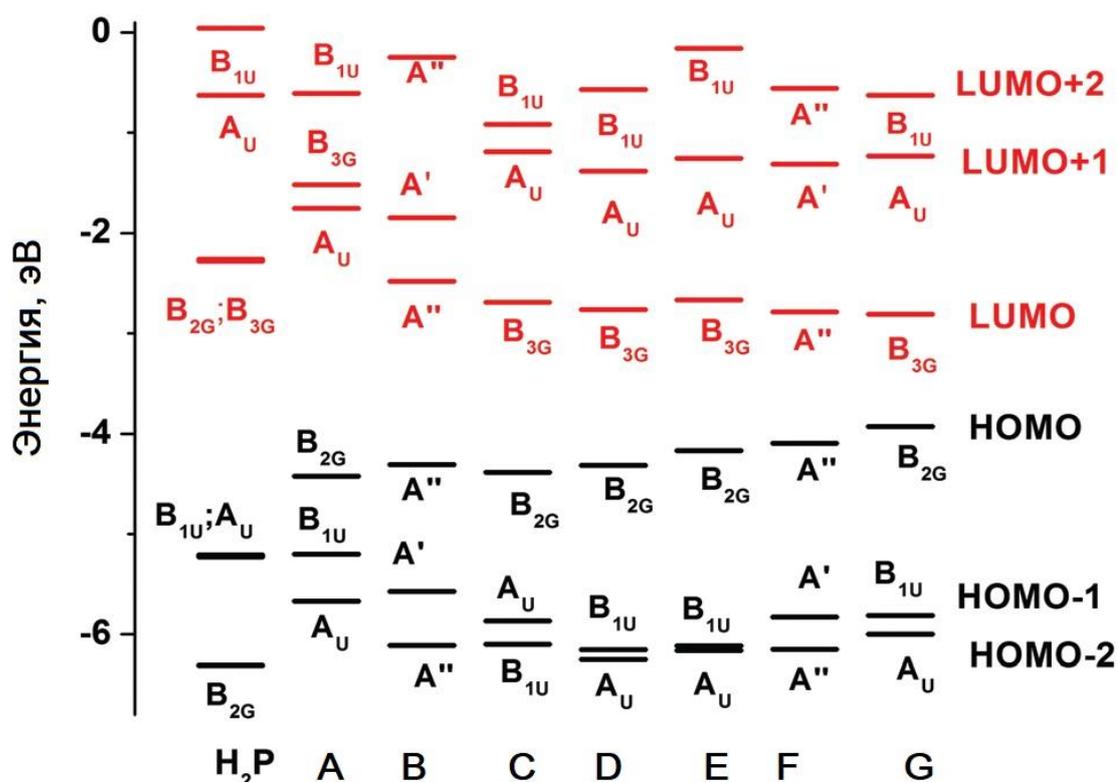


Рисунок 3.12 – Симметрия и энергии МО, которые участвуют в формировании первых пяти электронных переходов в молекулах, полученные методом TDDFT/B3LYP для молекул **A, B, C, D, E, F** и **G**

Электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ формируется с HOMO→LUMO с коэффициентом разложения 0,7 для всех молекул, но за исключением молекулы **A**, где он формируется HOMO→LUMO+1 с тем же значением коэффициента разложения. Хорошо видно, что с увеличением магнитного тока (переход от **A** к **G**) энергетическая щель между HOMO и LUMO уменьшается. При этом на рисунке 3.12 приведены также МО молекулы H₂P. Молекула H₂P может быть рассмотрена, как 18π-электронная система. При переходе к молекулам **A–G** дополнительно прибавляются два π-электрона, которые занимают LUMO молекулы H₂P и последняя становится HOMO для остальных молекул. С учетом

того, что LUMO (B_{2G}) и LUMO+1(B_{3G}) молекулы H_2P почти вырождены, энергетическая щель между HOMO и LUMO также низкая для остальных молекул. Это и обуславливает появление энергетически низкого магнитно дипольно электронного перехода. Таким образом, показана взаимосвязь между природой антиароматичности и электронными состояниями данных молекул.

Дополнительно для данной серии молекул были вычислены значения магнитной восприимчивости методом MP2/def2-TZVP. На рисунке 3.13 представлены графики зависимости магнитной восприимчивости от магнитно индуцированной плотности тока.

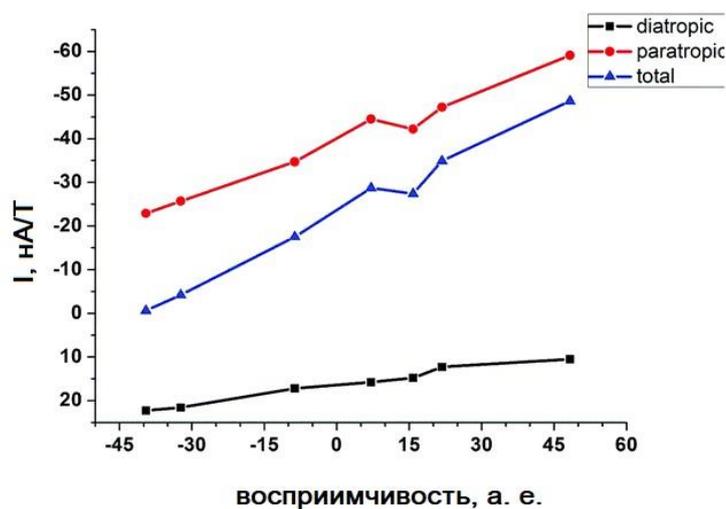


Рисунок 3.13 – Зависимость магнитного тока (нА/Т) от магнитной восприимчивости (а.е.). Каждая молекула обозначена символом. Показаны диатропическая, паратропическая составляющие и полный ток

Как видно из рисунка 3.13, зависимость между отмеченными величинами почти линейная. При этом с увеличением значения магнитного тока увеличивается паратропическая часть магнитной восприимчивости. Результаты отчетливо показывают, что молекулы **D**, **E**, **F**, **G** являются парамагнитными. Как было уже отмечено выше, это является необычным. Но с другой стороны сами электронные и спектроскопические свойства антиароматических молекул отличаются от ароматических. С учетом того, что в расчетах использовались

одноконфигурационные методы, для проверки многоконфигурационности основного электронного состояния главным образом примеси первого триплетного электронного состояния был применен метод ХМС-QDPT2 для самой антиароматичной молекулы **G** [39]. Результаты расчета показывают, что детерминант с закрытой электронной оболочкой доминирует с коэффициентом 0,94 в волновой функции S_0 . Кроме того, электронное состояние T_1 расположено на 0,52 эВ, а S_1 на 0,81 эВ выше S_0 . Таким образом, данные молекулы действительно являются парамагнитными с закрытой электронной оболочкой. К сожалению, в настоящее время не проведены экспериментальные измерения магнитной восприимчивости данных молекул. Поэтому полученные теоретические результаты являются предсказанием.

3.4 Расширенные порфирины

Расширенные порфирины содержат более 4 пиррольных колец и обладают также интересными спектроскопическими и ароматическими свойствами [167]. В работе [56] нами исследованы ароматические, спектроскопические и фотофизические свойства расширенных порфиринов: сафирина, цикло[6]пиррола, рубирина, орангарина, розарина и аметирина, структуры которых представлены на рисунке. 3.14. В работе Кима и соавторов были измерены электронные спектры поглощения и фотофизические характеристики данных молекул [40, 41]. Формально сафирин, цикло[6]пиррол, рубирин являются 22, 22 и 26 π -электронными системами соответственно. Напротив, орангарин, розарин и аметирин являются 20, 24 и 24 π -электронными системами, соответственно. Поэтому следует ожидать, что первые три молекулы являются ароматическими, а последние антиароматическими.

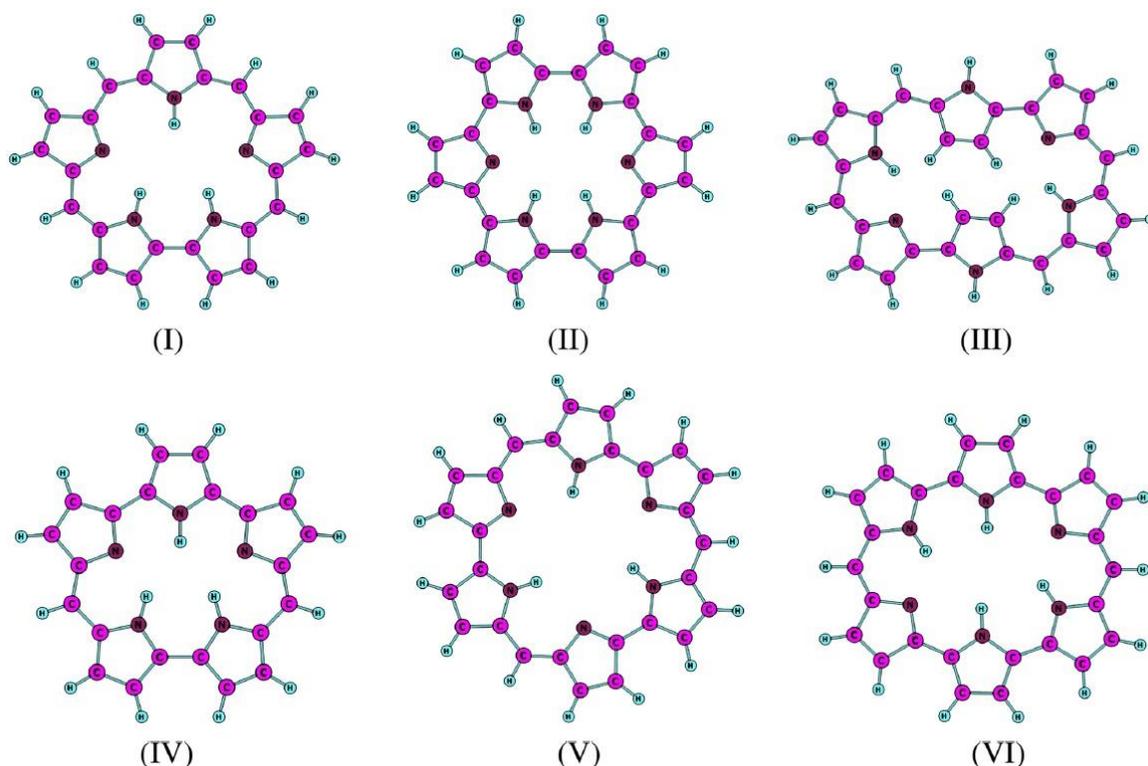


Рисунок 3.14 – Молекулярные структуры сафрина (I), цикло[6]пиррола (II), рубирина (III), орангарина (IV), розарина (V) и аметирина (VI)

С использованием метода GIMIC на уровне теории DFT с различными обменно-корреляционными функционалами с базисным набором def2-TZVP, а также с использованием MP2/def2-TZVP были вычислены магнитные токи в данных молекулах. В таблице 3.8 приведена сводная информация о полученных результатах. Как было уже отмечено, для ароматических молекул метод DFT/B3LYP приводит к адекватному описанию магнитных токов и почти дает идентичные результаты методу MP2. Только для антиароматических молекул разница существенная и составляет 5–10 нА/Т. При этом следует отметить, что использование функционалов B3LYP и BNLYP в принципе приводит к близким результатам (разница < 3 нА/Т). Кроме того, использование функционала BNLYP приводит к близкому результату к значениям, полученных MP2 для антиароматических молекул, так как разница не превышает 1–5 нА/Т.

Таблица 3.8 – Магнитные токи нА/Т, полученные в рамках теории DFT с использованием различных функционалов, а также методом MP2 для исследуемых расширенных порфиринов

Молекула	B3LYP	BHLYP	PBE0	TPSS	TPSSh	M06-2X	HF	MP2
Сафирин	28,2	30,5	29,9	28,5	29,3	32,8	25,4	50,5
Цикло[6]пиррол	23,5	26,1	24,1	22,2	23,0	27,6	29,2	23,5
Рубирин	28,9	30,0	28,8	28,0	27,5	32,7	32,9	29,3
Орангарин	-36,1	-25,9	-34,5	-40,4	-37,8	-21,5	-14,0	-30,3
Розарин	-39,7	-26,5	-37,6	-43,8	-42,3	-23,5	-12,8	-25,8
Аметириин	-30,9	-21,0	-29,3	-36,5	-33,5	-19,0	-9,5	-22,8

Таким образом, показано, что при описании π -электронной делокализации количественно сильно антиароматических молекул, можно использовать либо теорию MP2, либо наиболее дешевый вариант в терминах компьютерной стоимости – DFT/BHLYP. Результаты расчетов полностью подтвердили природу ароматичности исследуемых молекул.

Как было уже отмечено, экспериментально для исследуемых расширенных порфиринов были измерены фотофизические характеристики [40, 41]. С использованием метода ХМС-QDPT2/def2-TZVP с активными пространствами, содержащие 8 электронов на 8 МО для сафирина, цикло[6]пиррола, орангарина, розарин, 10 электронов на 9 МО для рубирина и 12 электронов на 11 МО для аметирина были вычислены энергии S_1 , S_2 и энергетически лежащих ниже S_2 триплетных возбужденных электронных состояний. Усреднение по состояниям проводилось для первых 9 энергетически низколежащих электронных состояний. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия с одноэлектронным оператором в ФК-приближении были вычислены для всех исследуемых молекул. Константа скорости электронных переходов k_{IC} была вычислена по методике, разработанной В. Я. Артюховым, где используется подгоночная кривая Плотникова для оценки колебательных интегралов [116]. Константа k_{ISC} была

вычислена в ФК-приближении с использованием матричного элемента одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия. При этом факторы ФК были аппроксимированы одной промотирующей модой 1400 см^{-1} со значением ХР фактора равным 0,3. Константа скорости k_r для радиационных электронных переходов оценивалась по формуле Штриклера – Бергера [104]. Константа k_{phos} , а также k_{IC} между спин-смешанным электронным состоянием T_1 и S_0 вычислялась по формуле [70]:

$$k_{phos}(\tilde{T}_1 \rightarrow S_0) = \sum_p \left(\frac{\langle \varphi(T_1) | \hat{H}_{so}(1) | \varphi(S_p) \rangle}{E(T_1) - E(S_p)} \right)^2 k_r(S_p \rightarrow T_0) \left(\frac{E(T_1)}{E(S_p)} \right)^3 + \sum_m \left(\frac{\langle \varphi(S_0) | \hat{H}_{so}(1) | \varphi(T_m) \rangle}{E(S_0) - E(T_m)} \right)^2 k_r(T_1 \rightarrow T_m) \left(\frac{E(T_1)}{E(T_1) - E(T_m)} \right)^3, \quad (3.2)$$

$$k_{IC}(\tilde{T}_1 \rightarrow S_0) = \sum_p \left(\frac{\langle \varphi(T_1) | \hat{H}_{so}(1) | \varphi(S_p) \rangle}{E(T_1) - E(S_p)} \right)^2 k_{IC}(S_p \rightarrow S_0) \left(\frac{E(T_1)}{E(S_p)} \right)^2 \exp\left(\frac{E(S_0) - E(T_1)}{5} \right). \quad (3.3)$$

С использованием формулы (2.29) были оценены φ_{fl} для электронных состояний S_1 и S_2 . Результаты расчетов представлены в четырех таблицах (3.09)–(3.12) и на рисунке 3.15 в виде диаграмм Яблонского.

Таблица 3.9 – Энергии синглетных электронных переходов (в эВ) и силы осцилляторов в скобках, полученными методами ХМС-QDPT2, CC2, TDDFT/B3LYP для исследуемых расширенных порфиринов

Метод/ Молекула	I(C _{2v})		II(D _{2h})		III(C _{2h})		IV(C _{2v})		V(C _{3h})		VI(C _{2h})	
	ХМС-QDPT2	1,54	(0,0002)	1,34	(0,50)	1,14	(0,04)	1,19	(0,00)	1,24	(0,00)	1,25
CC2	1,98	(0,002)	1,88	(0,33)	1,53	(0,06)	1,23	(0,01)	1,35	(0,00)	1,32	(0,00)
B3LYP	1,97	(0,002)	1,84	(0,28)	1,49	(0,04)	0,96	(0,00)	0,90	(0,00)	1,00	(0,00)
S ₁ эксп.	1,74	A ₁	1,56	B _{2u}	1,34	B _u		B ₁		A'		A _g
ХМС-QDPT2	1,91	(0,04)	1,56	(0,85)	1,69	(0,03)	2,10	(0,03)	2,05	(0,00)	2,12	(0,80)
CC2	2,27	(0,05)	2,05	(0,52)	1,90	(0,03)	2,87	(0,45)	3,01	(0,04)	2,76	(0,65)
B3LYP	2,05	(0,02)	1,87	(0,40)	1,69	(0,02)	2,46	(0,12)	2,39	(0,00)	2,27	(0,10)
S ₂ эксп.		B ₁		B _{3u}		B _u	2,25	A ₁	2,24	E'	2,08	B _u
<i>Примечание:</i> Приведены точечные группы молекул и неприводимые представления для электронных состояний.												

Таблица 3.10 – Энергии триплетных электронных переходов (в эВ), полученными методами ХМС-QDPT2, СС2, для исследуемых расширенных порфиринов

Молекула	Метод	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
I (C _{2v})	ХМС-QDPT2	B ₁ : 1,09	A ₁ : 1,56	A ₁ : 1,78	B ₂ : 1,84
II (D _{2h})	СС2	B ₁ : 1,63	A ₁ : 1,96	A ₁ : 2,13	B ₁ : 2,23
	ХМС-QDPT2	B _{1u} : 0,58	B _{2u} : 0,94	B _{3g} : 1,82	A _g : 2,10
III (C _{2h})	СС2	B _{3u} : 1,03	B _{2u} : 1,36	B _{1g} : 2,62	B _{2u} : 2,72
	ХМС-QDPT2	B _u : 0,84	B _u : 1,06	B _u : 1,24	B _u : 1,80
IV (C _{2v})	СС2	B _u : 1,24	B _u : 1,56	B _u : 1,62	B _u : 2,17
	ХМС-QDPT2	B ₂ : 0,74	A ₁ : 1,73	B ₂ : 2,47	A ₁ : 2,60
V (C _{3h})	СС2	B ₁ : 1,02	A ₁ : 2,02	B ₁ : 2,53	A ₁ : 2,91
	ХМС-QDPT2	A ₁ : 0,75	E ₁ : 1,74	E ₁ : 1,74	A ₁ : 1,85
VI (C _{2h})	CIS(D)	A ₁ : 0,86 ^b	A ₁ : 1,61	A ₁ : 1,61	A ₁ : 2,70
	ХМС-QDPT2	A _g : 0,79	B _u : 1,56	B _u : 2,40	B _u : 2,50
	СС2	A _g : 1,12	B _u : 1,90	B _u : 2,50	A _g : 3,05
<i>Примечание:</i> Приведены точечные группы молекул и неприводимые представления для электронных состояний.					

Таблица 3.11 – Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия (см^{-1}) одноэлектронного оператора Паули-Брайта, полученные в методе CASSCF с энергиями ХМС-QDPT2

Матричный элемент	I	II	III	IV	V	VI
$\langle \psi(S_0) H_{so} \psi(T_1) \rangle$	0,00	0,00	0,00	2,24	1,90	2,20
$\langle \psi(S_1) H_{so} \psi(T_1) \rangle$	3,00	2,95	2,91	0,00	1,18	0,03
$\langle \psi(S_1) H_{so} \psi(T_2) \rangle$	0,00	0,00	0,00	1,20	2,20	0,00
$\langle \psi(S_2) H_{so} \psi(T_1) \rangle$	0,00	0,00	0,00	2,40	0,00	0,00
$\langle \psi(S_2) H_{so} \psi(T_2) \rangle$	0,00	0,00	1,80	0,00	1,50	0,00
$\langle \psi(S_2) H_{so} \psi(T_3) \rangle$	0,00	0,00	0,00	0,00	1,60	0,00
$\langle \psi(S_2) H_{so} \psi(T_4) \rangle$	3,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Таблица 3.12 – Вычисленные и экспериментальные значения полных времен жизни синглетных и триплетных электронных состояний исследуемых расширенных порфиринов

Параметр	I	II	III	IV	V	VI
$\tau(T_1), \mu\text{s}$	322	476	625	0,1	1	0,1
$\tau(T_1), \mu\text{s}$ (эксп.)	14,9	16	146		0,002	
$\tau(S_1), \text{ps}$	653	609	424	178	142	196
$\tau(S_1), \text{ps}$ (эксп.)	2430	430	560			
$\tau(S_2), \text{ps}$	87	10	421	98	9,9	813
$\tau(S_2), \text{ps}$ (эксп.)				8,7	30	110
$\varphi(S_1), \%$	0,013	2,6	0,1	0,002	0	0
$\varphi(S_2), \%$	0,005	0,08	0,04	0,7	0,0001	12

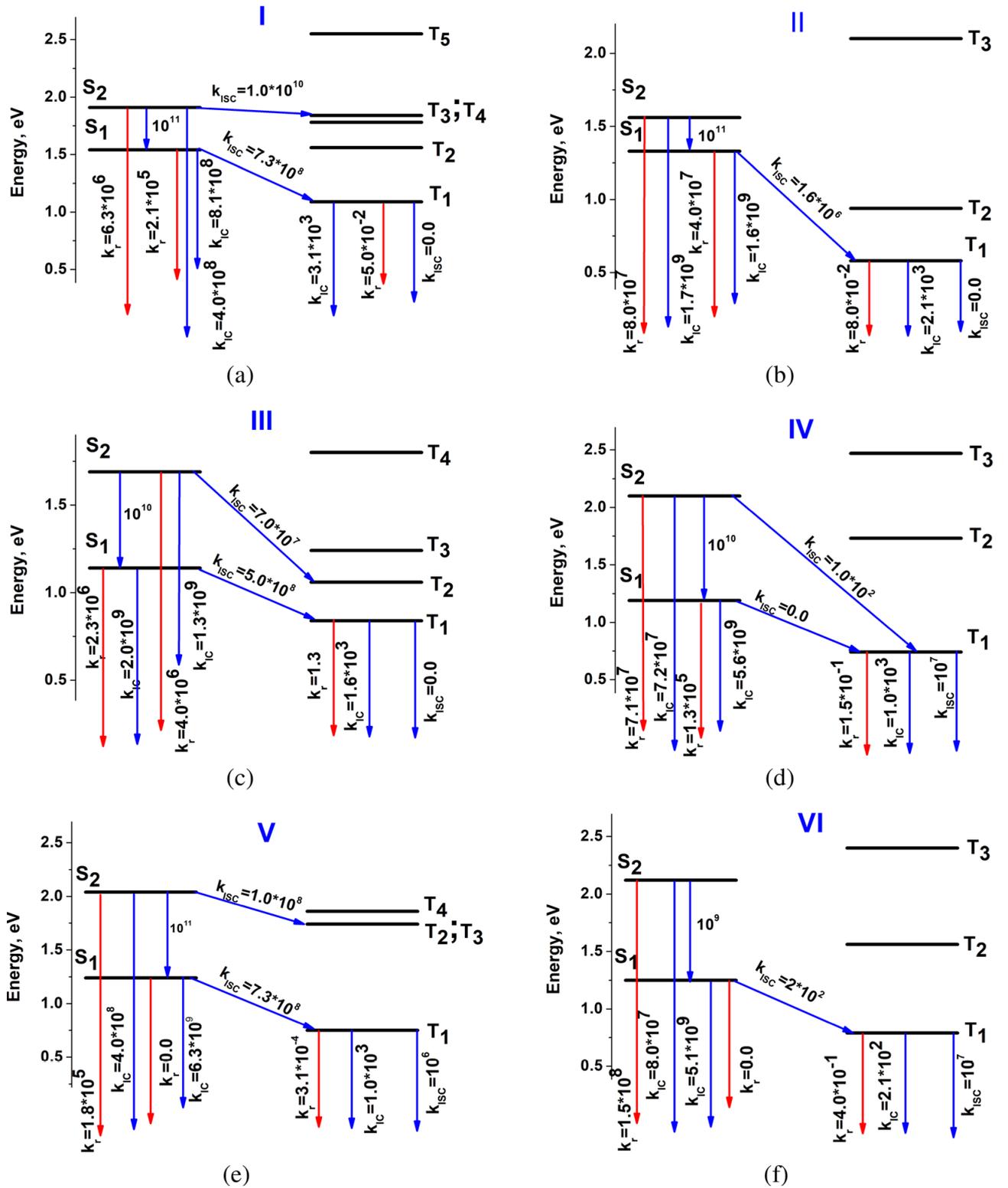


Рисунок 3.15 – Вычисленные константы скоростей электронных переходов (s^{-1}) для исследуемых расширенных порфиринов

Как видно из таблиц 3.09 и 3.10 метод ХМС-QDPT2 приводит к лучшему согласию с экспериментальными значениями для синглетных электронных состояний (расхождение до 0,15 эВ в целом), а также к близким значениям к СС2 для триплетных электронных состояний. В целом метод ХМС-QDPT2 при полном анализе для всех шести молекул дает наилучшее согласие с экспериментальными данными. В методе СС2 энергии триплетных электронных состояний получаются завышенными по сравнению с ХМС-QDPT2.

Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия в силу того, что вычислены с одноэлектронным оператором, не отражают их абсолютные значения, но в тоже время позволяют качественно судить о том, где наблюдаются их ненулевые значения. Как видно из таблицы 3.11 ненулевые матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между T_1 и S_0 имеются только у антиароматических молекул. Сравнение констант скоростей электронных переходов, описывающих разгрузку T_1 в таблице 3.12 и на рисунке 3.15, показывает, что для всех антиароматических молекул доминирует процесс $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0) \sim 10^7 \text{ c}^{-1}$. Такие большие значения нетипичны для k_{ISC} электронного состояния T_1 порфиринов и обусловлены значительно меньшим значением его энергии, чем, к примеру, в случае молекулы H_2P , где энергия $T_1 \sim 1,58 \text{ эВ}$ [132]. Авторами работы отмечается ультракороткое время жизни T_1 , которая нетипична для триплетных электронных состояний [41, 42]. Для молекулы розарина оно составляет 0,002 мкс. Теоретическая оценка приводит к 1 мкс для розарина и для двух других антиароматических молекул около 0,1 мкс. Расхождение на два порядка может указывать на то, что реальное значение $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_0)$ может быть значительно большим, в силу того, что вычисленная энергия T_1 для данных молекул может быть завышена. Но это маловероятно с учетом того, что обычно метод ХМС-QDPT2 приводит к адекватному описанию энергий для порфиринов [82]. Более вероятным являются заниженные значения матричных элементов оператора неадиабатичности, полученных в методе INDO с подгоночной кривой Плотникова. Тем не менее, результаты расчетов полного времени жизни T_1

(таблица 3.12) хорошо иллюстрируют разницу между фотофизикой ароматических и антиароматических расширенных порфиринов.

Рассмотрим деактивацию возбужденной электронной энергии состояний S_1 и S_2 данных молекул на рисунке 3.15. Для ароматических молекул сафирина, цикло[6]пиррола, рублирина флуоресценция наблюдается из S_1 с большим значением ϕ_f , чем из S_2 . Поэтому их флуоресценция подчиняется правилу Каша. Напротив, в случае антиароматических молекул орангарина, розарина и аметирина значение ϕ_f либо равно нулю для S_1 , либо является крайне низким по сравнению со значением для S_2 . В любом случае, в силу большого значения $k_{IC}(S_2 \rightarrow S_1)$ квантовые выходы за исключением молекулы аметирин для рассматриваемых антиароматических молекул крайне низки. Электронный переход $S_1 \rightarrow S_0$ является магнитно дипольным и в электрически дипольном приближении он запрещен для розарина и аметирин и является крайне слабым для орангарина. Такое наблюдалось для изофлоринов и антиароматических карбапорфиринов. Поэтому такая тенденция, судя по всему, является общей для всех антиароматических порфириноидов.

Таким образом, показано, что в случае антиароматических молекул расширенных порфиринов, присутствует энергетически низкий магнитно дипольный переход. Кроме того, время жизни T_1 для данного класса молекул является ультракоротким, что нетипично для триплетных электронных состояний молекул.

3.5 Модифицированные [34]октафирины двумя дитиенотиофенами

Другим интересным примером проявления необычной π -электронной делокализации являются модифицированные [34]октафирины двумя дитиенотиофенами, в дальнейшем ДТТ-[34]октафирины [168]. В таких системах согласно проведенным расчетам наблюдается бициклическая ароматичность. Следует сказать, что концепт бициклической ароматичности был предложен в 1967 году и описывает ситуацию, когда в неплоских молекулах существует

делокализация двух систем π -электронов, которые во внешнем магнитном поле приводят к двум независимым циркуляциям магнитно индуцированных токов [169, 170]. Однако прошло почти 50 лет к моменту первого синтеза таких систем [168]. В работе Ча и его соавторов впервые приведен синтез DTT-[34]октафиринов, которые содержат два сопряженных макрокольца, имеющие 26 и 34 π -электронов [168]. Были измерены их ПМР спектры, электронные спектры поглощения. Также было сделано предположение об ароматичности их однократно и дважды окисленных форм в дублетных и триплетных электронных состояниях. В 2018 году автором настоящей работы исследована ароматичность данных систем, включая их окисленные формы в дублетных и триплетных электронных состояниях [131]. Вычисленные значения магнитных токов, а также молекулярные структуры данных молекул приведены на рисунке 3.16.

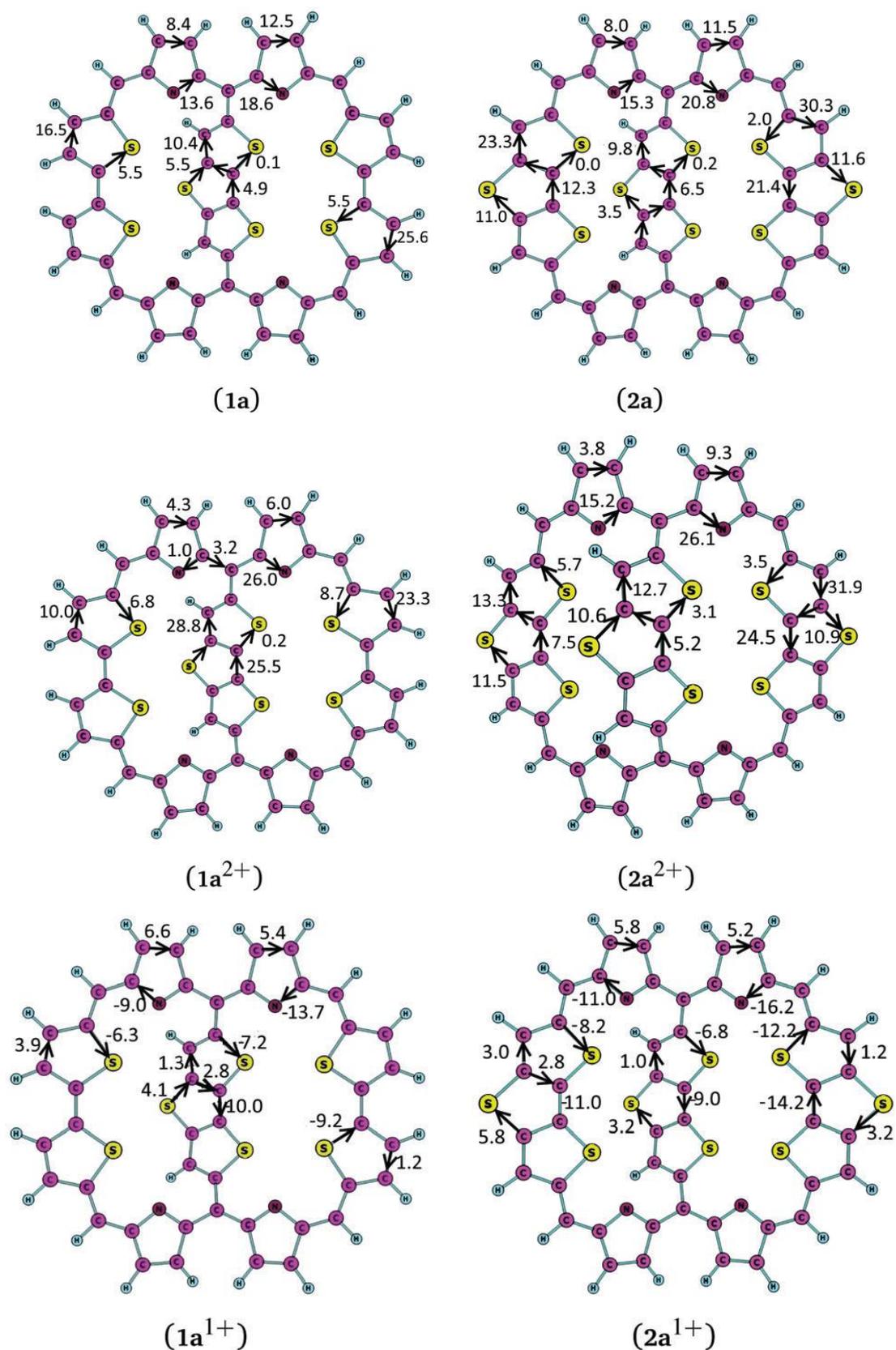


Рисунок 3.16 – Магнитные токи в молекулярных соединениях **1a** и **2a**, их дикатионы в T_1 , а также их катионы в дублетном основном электронном состоянии

Как видно из рисунка 3.16, молекулы **1a** и **2a** являются ароматическими, при этом действительно в них имеются две независимой π -электронной делокализации с токами 22 нА/Т для макрокольца и 10,5 нА/Т для малого кольца для молекулы **1a** и 19 нА/Т и 15,8 нА/Т для **2a**. Таким образом, π -электронная делокализация в данных молекулах количественно отличается. В работе Ча [168] такой же вывод был сделан на основе анализа химических сдвигов двух протонов внутри цикла, которые экранировались и дезэкранировались в зависимости от наличия или отсутствия второго малого кольца, что свидетельствует в пользу наличия двух магнитных токов в ПМР спектрах. Кроме того они предположили без измерения ПМР спектров, что ароматичность в T_1 при удалении двух электронов для обоих колец подчиняется теории Бэйрда для макрокольца и малого кольца. [168, 171, 172]. В теории Бэйрда также сформированы правила, типичные правилам Хюккеля. Если в триплетном электронном состоянии молекула имеет $4n$ электронов, то молекула является ароматичной. Однако это были лишь предположения, так как ПМР спектры не были измерены для T_1 , что в принципе является достаточно сложным [168]. Наши расчеты показывают, что молекула **1a**²⁺ имеет слабый ток в малом кольце 3,2 нА/Т, что делает ее неароматической, а в макрокольце ток равен 32 нА/Т, что указывает на ее ароматичность. Таким образом, предположение было сделано неверным. В молекуле **2a**²⁺ оба кольца являются ароматичными, что указывает на то, что данная молекула подчиняется теории Бэйрда.

Ароматичность в дублетном электронном состоянии **1a**¹⁺ и **2a**¹⁺ является достаточно сложной. Обе молекулы глобально антиароматичны. В работе Ча [168] было сделано также неверное предположение на основе анализа электронных спектров поглощения данных молекул, что **1a**¹⁺ и **2a**¹⁺ должны быть ароматичными. Два неверных предположения основывались на том, что электроны удаляются систематично по определенной схеме из макрокольца и малого кольца. Такое предположение основывалось на изменениях в электронных спектрах поглощения для данных молекул, показанного на рисунке 3.17 [168]. Конкретно авторами было предположено на основе анализа

TDDFT расчетов, что удаление одного электрона происходит из макрокольца и таким образом в нем остается 33π -электронов. Это в свою очередь отражается на падении интенсивности полосы в длинноволновой области спектра. Второе удаление электрона происходит из малого кольца и таким образом в нем остается 25π -электронов. Это в свою очередь обуславливает падение интенсивности полосы в коротковолновой области спектра.

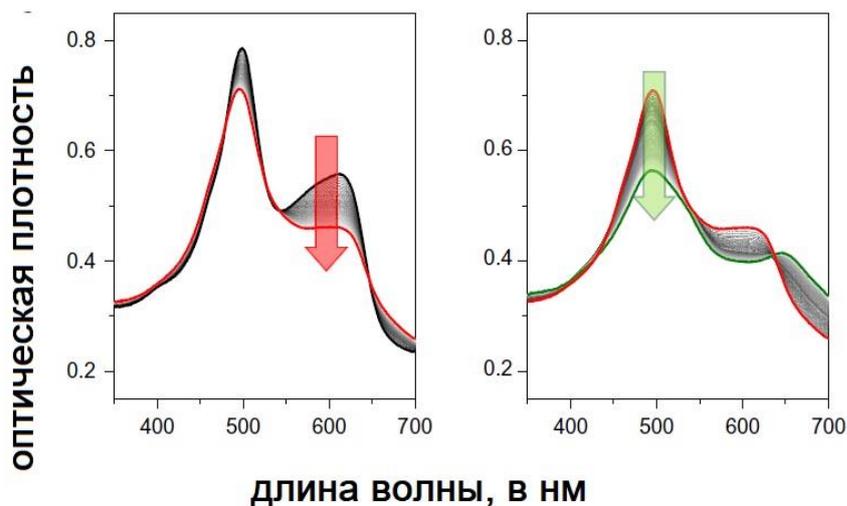
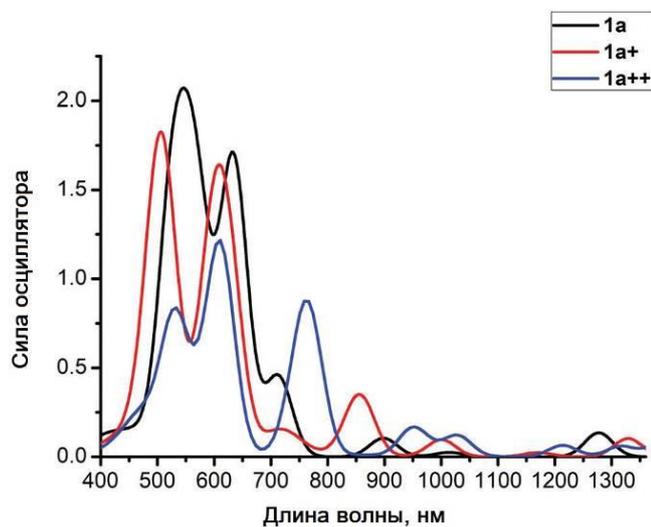


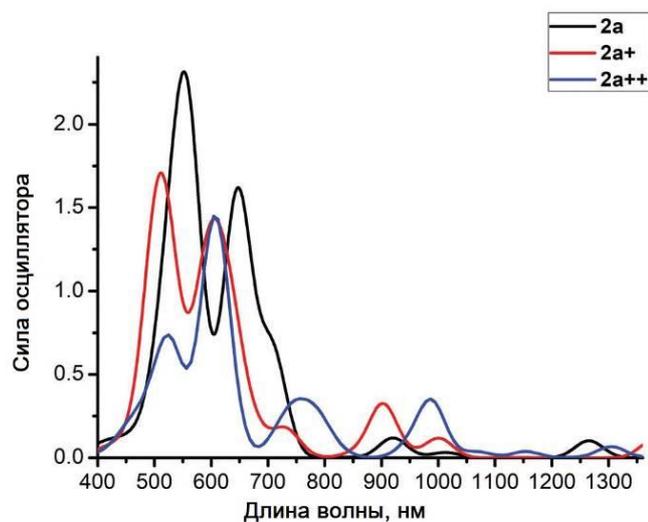
Рисунок 3.17 – Электронный спектр поглощения соединений **1a** и **2a**. Показаны изменения электронных спектров поглощения при однократном и двукратном окислении

Хорошо известно, что обычно метод TDDFT не дает адекватных значений для дважды заряженных форм, тем более триплетных электронных состояний [60, 131]. Поэтому природа электронных состояний, описываемая для триплетных и дублетных электронных состояний, может быть другая, чем получена авторами в работе [168]. В связи с этим автором настоящей работы были проведены расчеты энергий и сил осцилляторов электронных переходов методом ХМС-QDPT2 [131]. Результаты расчета показаны на рисунке 3.18. Модельные электронные спектры хорошо согласуются с экспериментальными [131]. Однако природа электронных состояний, а также количество состояний, формирующих полосы в широком диапазоне от длинноволновой до коротковолновой области,

значительно отличаются от результатов, полученных Ча и соавторами в методе TDDFT. Конкретно в расчете методом ХМС-QDPT2 показано, что более чем 20 электронных состояний необходимо учитывать для построения данных спектров. В модели Ча рассматривались только несколько электронных состояний.



(a)



(b)

Рисунок 3.18 – Модельные электронные спектры поглощения для **1a** и **2a**, а также для их однократно и дважды окисленных форм

Таким образом, было показано, что без наличия данных ПМР спектров достаточно сложно получить данные об ароматичности и в целом π -электронной делокализации молекул. В таких случаях более достоверным является использование теоретических методов вычисления магнитных токов.

3.6 Выводы по главе 3

1. Величины магнитно индуцированных токов, индексы ароматичности для классических порфириноидов являются почти одинаковыми. Такие системы являются 26π -электронными в которых все π -электроны участвуют в процессе делокализации. При этом 8π -электронов делокализованы в меньшей степени, что указывает на их классическое описание, как 18π -электронных систем. Величина $j \sim 26$ нА/Т в таких системах.

2. В молекуле порфина величины $k_{ISC-HT} = 7 \cdot 10^6$ с⁻¹ и $k_{IC-HT} = 8 \cdot 10^7$ с⁻¹, что указывает на то, что основным каналом тушения флуоресценции является k_{IC} . При этом ФК-приближение не является корректным для вычисления обеих констант в связи с тем, что максимальное значение $y = 0,03$ для моды 1393 см⁻¹. Таким образом, все константы скоростей электронных переходов, описывающих деактивацию возбужденной электронной энергии S_1 , могут быть описаны только в ГТ-приближении.

3. Магнитные токи в гетеропорфинах сильно зависят от природы гетероатомов, указывая на то, что и ароматичность, и π -электронная делокализация в них существенно отличаются. При этом изофлорины являются сильно антиароматическими молекулами.

4. В сильно антиароматических порфириноидах присутствует энергетически низкий электронный переход ($< 1,5$ Эв), имеющий магнитный момент перехода порядка 5 Бор. Такие молекулы могут быть парамагнитными во внешнем поле несмотря на то, что имеют закрытую электронную оболочку. Электронные состояния сильно антиароматических порфириноидов обладают необычно коротким времени жизни (нс).

5. Зависимость величины магнитного тока от магнитной восприимчивости является квазилинейной. Это позволяет вычислять одну величину при известных значениях другой.

6. Расширенные порфириноиды – модифицированные [34]октафирины двумя дитиенотиофенами обладают бициклической ароматичностью, приводящей

к циркуляциям двух независимых магнитных токов во внешнем магнитном поле. Их однократно и двукратно окисленные формы в дублетных и триплетных электронных состояниях не подчиняются правилам теории ароматичности Бейрда. Изменения в их электронных спектрах поглощения при окислении не может быть однозначно связано с изменением их ароматичности.

Глава 4 Магнитно индуцированные токи и фотофизика гетеро[8]циркуленов

Результаты исследований, отраженные в данной главе, опубликованы в работах автора [82, 88, 119, 173–182].

4.1 Классификация гетеро[8]циркуленов

Гетеро[8]циркулены являются представителями класса циркуленов, в которые введены пятичленные гетероциклы [2]. По сравнению с классическими циркуленами, класс гетеро[8]циркуленов более разнообразен [2]. Впервые гетероциркулены были синтезированы в 1968 году, а именно был синтезирован тетраокса[8]циркулен [184], показанный на рисунке 4.1.

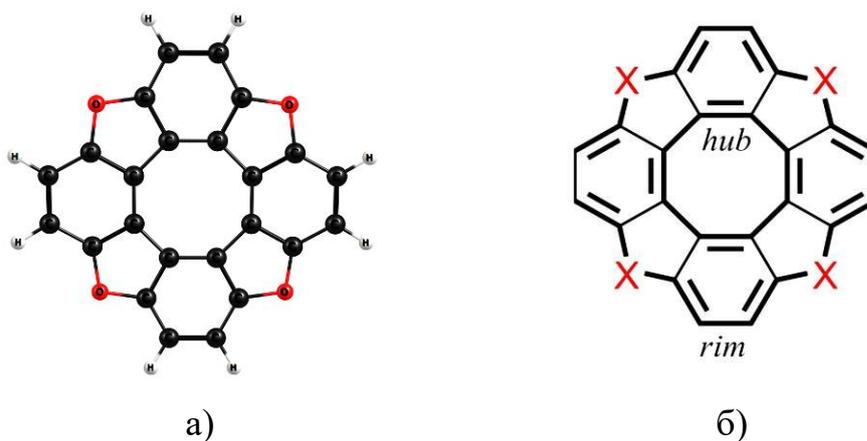


Рисунок 4.1 – Номенклатура гетеро[8]циркуленов: а) – первый синтезированный гетеро[8]циркулен – тетраокса[8]циркулен, б) – внутренний периметр – *hub*, внешний параметр – *rim*

На рисунке 4.1 показана также структура и общепринятая номенклатура для описания областей данной молекулы. Формально термин гетеро[*n*]циркулен указывает на количество атомов углерода во внутреннем цикле или в *hub*-цикле. Стоит отметить, что в 2000-х годах в области синтеза гетеро[8]циркуленов был совершен прорыв, благодаря которому были получены целые серии новых соединений в работах Ненайденко [185, 186] из России, а также Кристиансенса

из Дании [187, 188]. По сравнению с классическими циркуленами данные гетеро[8]циркулены обладали большими полезными свойствами в практическом смысле (растворимость в растворах), а также характеризовались разнообразием спектральных и фотофизических свойств. В настоящее время на базе гетеро[8]циркуленов созданы различные функциональные материалы. К примеру, они используются в технологии органических полевых транзисторов [186], дискотических жидких кристаллов [188], в технологии органических светодиодов [187, 189], а также в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии [190]. В отмеченных приложениях знания характеристик стабильности, π -электронной делокализации, фотофизических и спектроскопических свойств является важным для создания или улучшения той или ной технологии.

4.2 Магнитно индуцированные токи в гетеро[8]циркуленах

Начиная с 2014 года, нами проводятся исследования ароматичности гетеро[8]циркуленов путем вычисления магнитных токов. Простейший представитель тетраокса[8]циркулен, как почти все гетеро[8]циркулены, во внутреннем hub-цикле не имеет протонов. В связи с этим определить характеристики π -электронной делокализации в этой области молекулы путем измерения спектров ПМР не представляется возможным. Хотя проводимые расчеты до 2014 года квантово-химическими методами уже показывали, что гетеро[8]циркулены имеют весьма экзотическое электронное строение [191-193], тем не менее полная характеристика π -электронной делокализации не была достигнута. Было уже известно, что внутренний цикл (hub) является антиароматическим, в то время как внешний цикл (rim) – ароматическим. Последний стабилизирует плоскую систему гетеро[8]циркуленов. В 2014 году нами впервые были вычислены магнитные токи для целой серии гетеро[8]циркуленов, включая тиа[8]циркулен, тетраокса[8]циркулен и аза[8]циркулены. [175]. Результаты расчетов показаны на рисунке 4.2. Как видно из рисунка 4.2 в hub-цикле во всех рассматриваемых структурах

наблюдается паратропический магнитный ток, который указывает на его антиароматичность. Напротив, в *rim*-цикле наблюдается диатропический ток. При этом оба тока паратропической и диатропической природы почти равны по величине. Таким образом, в целом рассматриваемые циркулены являются неароматичными.

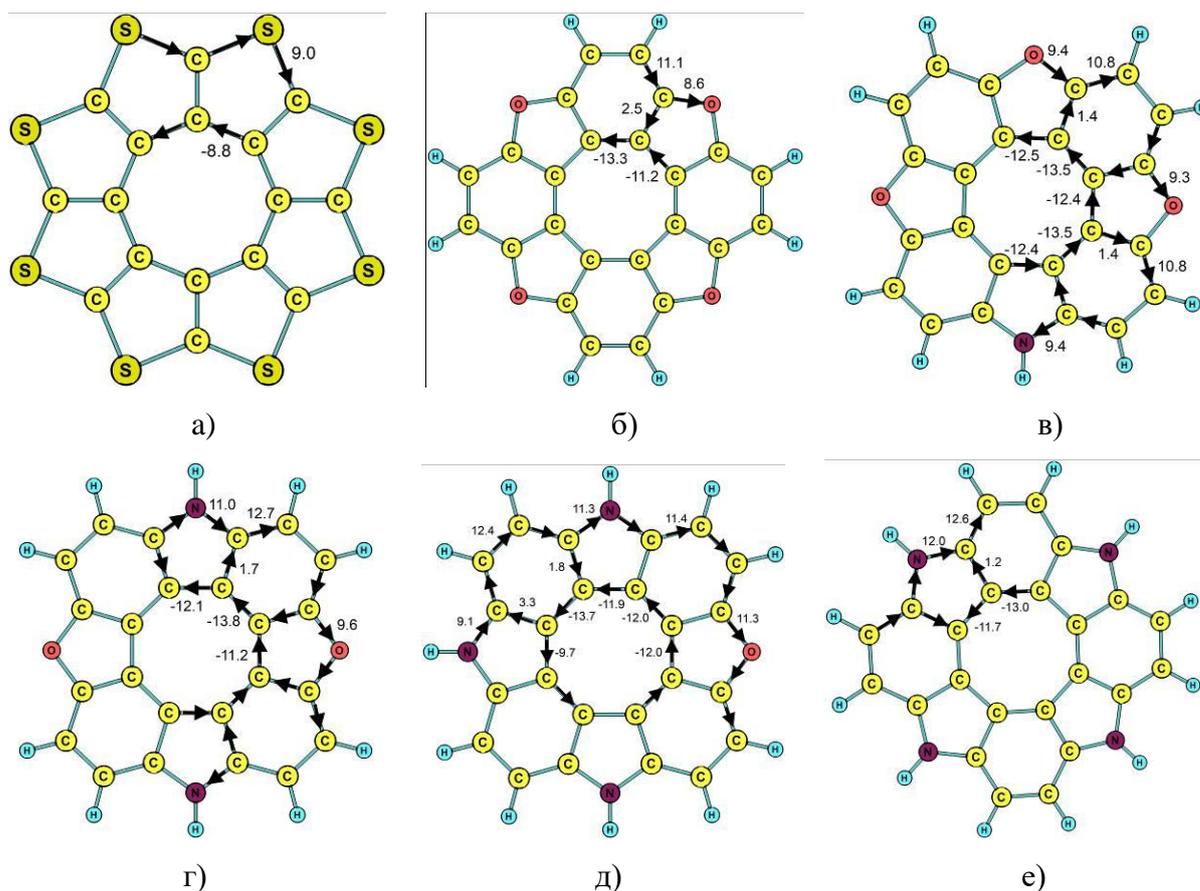


Рисунок 4.2 – Магнитные токи в гетеро[8]циркуленах: а) – тиа[8]циркулен (сульфловер), б) – тетраокса[8]циркулен, в) – аза[8]циркулен, г) – диаза[8]циркулен, д) – триаза[8]циркулен, е) – тетрааза[8]циркулен

Необходимо отметить, что в тетраокса[8]циркулене $j = -2,1$ нА/Т. При введении атомов азота в *hub*-цикл полный магнитный ток незначительно меняется, но системы в целом остаются также неароматическими.

В 2015 году были вычислены магнитные токи для гетеро[8]циркуленов с различными гетероатомами [176]. Структуры показаны на рисунке 4.3, а величины магнитных токов даны в таблице 4.1.

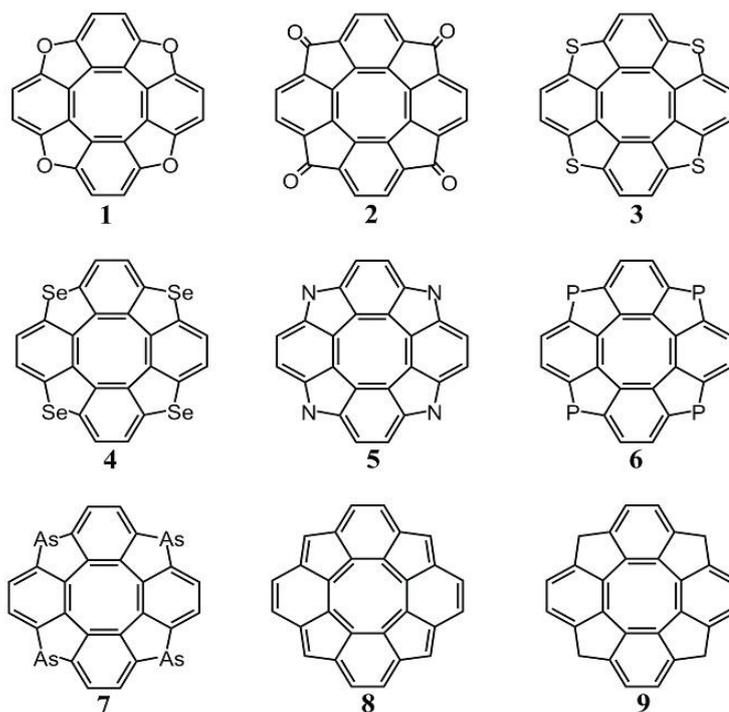


Рисунок 4.3 – Молекулярная структура гетеро[8]циркуленов с различными гетероатомами

Таблица 4.1 – Магнитные токи в гетеро[8]циркуленах с различными гетероатомами

Соединение	j , нА Т ⁻¹
1	-2
2	-4
3	<-1
4	~-1
5	-0.5
6	-2.5
7	-4
8	-40
9	-2

Как и в предыдущем случае, данные структуры имеют слабый полный магнитный ток, за исключением молекул **7** и **8**. Тем не менее, в молекуле **7** наблюдается такая же ситуация, как с молекулами на рисунке 4.2. Другими словами, данная молекулярная структура в *hub*-цикле имеет паратропический ток, а в *rim*-цикле диатропический. Молекула **8** является исключением и представляет

собой сильно антиароматическую структуру, где паратропический ток доминирует в обоих циклах.

В 2016 году нами также были рассмотрены дважды заряженные формы гетеро[8]циркуленов с различными гетероатомами [178]. Для данных соединений были вычислены магнитные токи. Структуры молекул показаны на рисунке 4.4, а вычисленные магнитные токи даны в таблице 4.2.

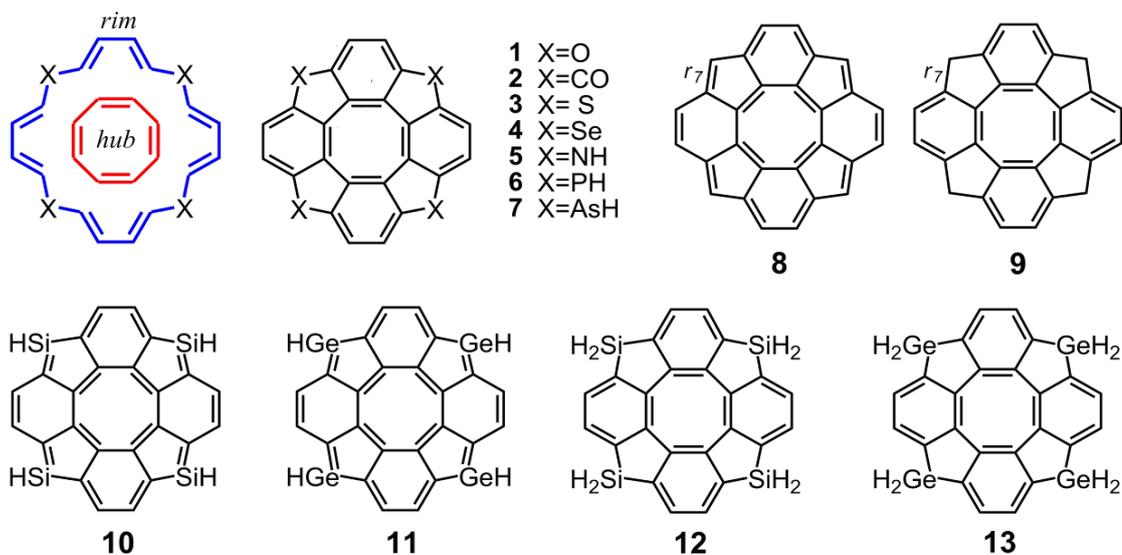


Рисунок 4.4 – Молекулярная структура гетеро[8]циркуленов с различными гетероатомами

Таблица 4.2 – Магнитные токи в гетеро[8]циркуленах с различными гетероатомами, а также их в дважды заряженных формах

Структура	Гетероатом	j , нА·Т ⁻¹		
		Заряд: -2	Заряд: 0	Заряд: 2
1	O	22	-2,1	-55
2	CO	7,8	-4	12
3	S	19,5	-1	-84
4	Se	17,3	-1	-74
5	NH	21	-0.5	-3
6	PH	17	-2.5	-66
7	AsH	15,4	-4	-8
8	CH	11,8	-40	19,6
9	CH ₂	21,9	-2	105

Окончание таблицы 4.2

10	SiH	4,0	-22,4	10,5
11	GeH	1,8	-8	11,0
12	SiH ₂	14,5	-0,9	8,5
13	GeH ₂	14,0	-0,5	9,0

Как видно из таблицы 4.2, все дианионы являются ароматическими системами, нейтральные формы, как уже обсуждалось, слабо антиароматичны или неароматичны, за исключением соединения **10**, которое является антиароматичным. Электронная природа дикатионов различна. Гетеро[8]циркулены с гетероатомами -O, -S, -Se, -NH, -PH, -AsH являются антиароматичными. Дикатионы более специфических молекулярных структур с гетероатомами -CO, -CH, -CH₂, -SiH, -GeH, -SiH₂ -GeH₂ являются ароматическими. Важно отметить, что природа магнитного тока в *rim*- и *hub*-циклах различна и показана в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Баланс магнитного тока в *rim*- и *hub*-циклах

Структура	Магнитный ток в циклах			j , нА·Т ⁻¹
	<i>rim</i> -цикл	<i>hub</i> -цикл	баланс	
1	d	p	p > d	-2.1
1²⁺	p	d	p > d	-55
1²⁻	d	d	2d	22
2	d	p	p > d	-4
2²⁺	d	d	2d	12
2²⁻	d	p	d > p	7.8
3	d	p	d ≈ p	-1
3²⁺	p	d	p > d	-84
3²⁻	d	d	2d	19.5
4	d	p	d ≈ p	-1
4²⁺	p	d	p > d	-74
4²⁻	d	d	2d	17.3
5	d	p	d ≈ p	-0.5
5²⁺	d	p	p > d	-3
5²⁻	d	d	2d	21
6	d	p	p > d	-2.5

Окончание таблицы 4.3

6²⁺	p	d	p > d	-66
6²⁻	d	d	2d	17
7	d	p	p > d	-4
7²⁺	p	d	p > d	-8
7²⁻	d	d	2d	15.4
8	p	p	2p	-40
8²⁺	d	p	d > p	19.6
8²⁻	d	p	d > p	11.8
9	d	p	p > d	-2.7
9²⁺	d	p	d > p	105
9²⁻	d	d	2d	21.9
10	p	p	2p	-22.4
10²⁺	d	p	d > p	10.5
10²⁻	d	p	d > p	4.0
11	p	p	2p	-8
11²⁺	d	p	d > p	11.0
11²⁻	d	p	d > p	1.8
12	d	p	d ≈ p	-0.9
12²⁺	d	d	2d	8.5
12²⁻	d	d	2d	14.5
13	d	p	d ≈ p	-0.5
13²⁺	d	d	2d	9.0
13²⁻	d	d	2d	14.0

Из таблицы 4.3 видно, что в дианионах **1-7, 9, 12, 13** диатропический магнитный ток присутствует в обоих циклах, а в **8, 10** и **11** только в *rim*-цикле. В нейтральных молекулах ситуация типична: в *rim*-цикле наблюдается диатропический ток, а в *hub*-цикле паратропический за исключением отмеченных уже молекул **8** и **10**, где доминирует паратропический ток в обоих циклах. В сильно антиароматических дикатионах ситуация кардинально отличается: в *rim*-цикле преобладает паратропический ток, а в *hub*-цикле – диатропический. Таким образом, нами показано, что π -электронная делокализация зависит от гетероатомов, электрического заряда в молекулах гетеро[8]циркуленов. В большинстве случаев нейтральные формы гетеро[8]циркуленов неароматичны,

их дианионы ароматичны, а дикатионы могут быть ароматичны или сильно антиароматичны. Следует отметить, что в 2019 году нами также было показано, что магнитные токи и ароматичность нейтральных гетеро[7]циркуленов типична гетеро[8]циркуленов с преобладанием паратропического тока в hub-цикле и диатропического в rim-цикле [182].

4.2 Электронно-колебательные спектры гетеро[8]циркуленов

Молекулы гетеро[8]циркуленов в основном поглощают и излучают свет в синем диапазоне электромагнитного спектра [2]. Простейший представитель гетеро[8]циркуленов – тетраокса[8]циркулен – обладает высокой симметрией (D_{4h}), что приводит к определенным запретам на электронные переходы с основного в возбужденные электронные состояния [2]. Конкретно первый электронный переход ($S_0(A_1G) \rightarrow S_1(A_2G)$) на 415 нм является запрещенным в электрически дипольном приближении. Второй электронный переход ($S_0(A_1G) \rightarrow S_2(E_U)$) находится значительно выше и является разрешенным. При этом тетраокса[8]циркулен обладает флуоресценцией на длине волны 508 нм с квантовым выходом 0,09 [196]. Аналогично в области 415 нм имеется электронная полоса поглощения. Это указывает на то, что природа флуоресценции и поглощения в этих областях являются вибронными. В 2015 году нами была применена теория Герцберга – Телера с целью исследования и моделирования электронного спектра поглощения молекулы тетраокса[8]циркулена [100, 177]. Для этих целей была использована теория функционала плотности с функционалом B3LYP и с базисным набором 6-31G(d,p). Промотирующие моды, вычисленные в ГТ-приближении для $S_0(A_1G) \rightarrow S_1(A_2G)$, показаны на рисунке 4.5.

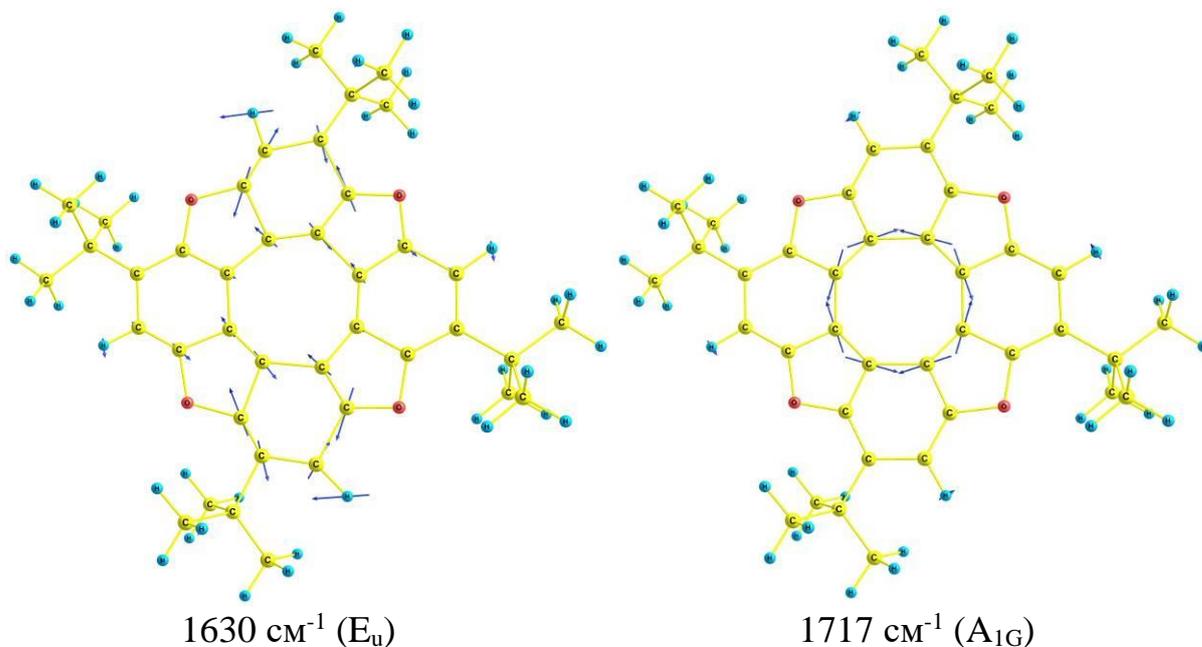


Рисунок 4.5 – Промотирующие моды тетраокса[8]циркулена с заместителями, полученные в ГТ-приближении

Как видно из рисунка 4.5, мода 1630 cm^{-1} имеет симметрию E_u , а 1717 cm^{-1} A_{1G} . При этом в ГТ-приближении мода 1630 cm^{-1} дает значимый вклад при однократном возбуждении, а также ее комбинация с 1717 cm^{-1} , что хорошо согласуется правилами отбора. Чистый электронный переход 0-0 имеет вероятность равной нулю, что не является неожиданностью.

Таким образом, благодаря проведенным расчетам, было показано, что электронный спектр поглощения тетраокса[8]циркулена имеет вибронную природу. Важно отметить также моду 1717 cm^{-1} , которая хоть и не активна в ГТ-приближении, однако в ФК-приближении имеет значительную величину $y = 0,85$. Это указывает на то, что при введении различных гетероатомов и возможно заместителей, снимающих запрет по симметрии для $S_0 \rightarrow S_1$, данная мода будет давать значимый вклад в вибронную прогрессию таких молекул с учетом того, что ее форма не сильно будет изменяться, так как она полностью локализована на hub-цикле.

Помимо электронных спектров поглощения тетраокса[8]циркулена нами были исследованы вибронные спектры поглощения гетеро[8]циркуленов представленных на рисунке 4.6 [177].

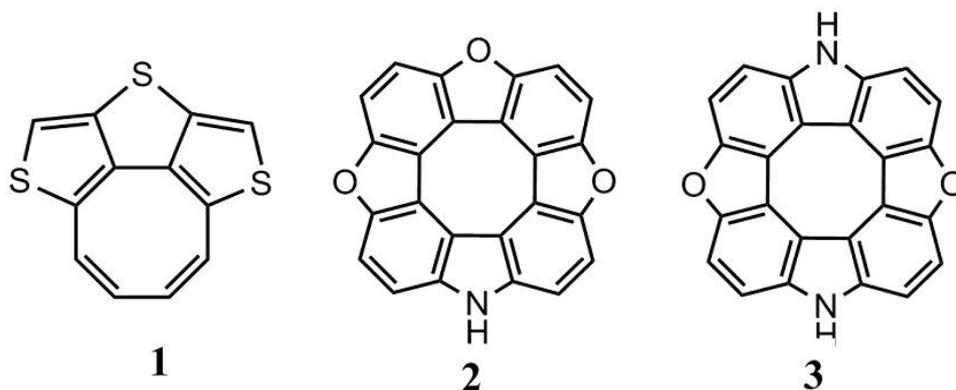


Рисунок 4.6 – Молекулярная структура: **1** – Дитиено[3,4-*b*:3',4'-*d*]тиофен-аннелированного цикло[8]тетраэна, **2** – азаокса[8]циркулена, **3** – диазаокса[8]циркулена.

В данных молекулах снимается запрет по симметрии для $S_0 \rightarrow S_1$, в связи с этим молекулы **2** и **3** интенсивно поглощают свет в диапазоне 380-450 нм, а также имеют высокие значения квантовых выходов флуоресценции [196, 197]. Результаты расчетов показывают, что ГТ-вклад в вибронную прогрессию пренебрежимо мал по сравнению с ФК-вкладом в $S_0 \rightarrow S_1$. В связи с этим мода 1700 см^{-1} (**2**) и 1686 см^{-1} (**3**) дают главные вклады в полосу $S_0 \rightarrow S_1$. Чистый электронный переход является интенсивным в **2** и **3**. Следует отметить, что, как и было указано выше, интенсивные моды молекул **2** и **3** в ФК-приближении локализованы только на hub-цикле. В соединении **1** 0-0 переход менее интенсивный по сравнению с вибронной прогрессией. Промотирующими модами являются несколько низкочастотных мод, а также и мода 1647 см^{-1} , которая также локализована на hub-цикле. Таким образом, уникальное молекулярное строение гетеро[8]циркуленов сказывается не только на их электронной структуре (π -электронная делокализация), но также и на их спектральных свойствах. В отмеченных случаях наиболее интенсивная промотирующая мода в электронных спектрах поглощения данных молекул является мода, локализованная на hub-цикле.

4.3 Связь между магнитными токами и электронными переходами в гетеро[8]циркуленах

В 2018 году нами было показано, что между j , индексом ароматичности и магнитно дипольными электронными переходами в гетеро[8]циркуленах существует зависимость [57, 181]. Было показано, что величина суммарного магнитного тока в гетеро[8]циркуленах определяется энергетическим положением наиболее интенсивного магнитно дипольного электронного перехода. Результаты представлены в таблице 4.4 на примере молекулы тетраокса[8]циркулена. Как видно из таблицы 4.4, между положением интенсивного магнитно дипольного электронного перехода и значением j имеется корреляция, которая в принципе описывается формулами (1.5) и (1.6). Когда данный электронный переход ($S_0 \rightarrow S_2$ в дикатионе) расположен ниже 1,5 эВ, то он дает значимый вклад в паратропическую составляющую j в силу малого значения энергии данного электронного перехода. В этом случае j является паратропическим с большим значением -46,1 нА/Т, что хорошо описывается членом (1.6). При увеличении энергии данного электронного перехода до 3,48 эВ ($S_0 \rightarrow S_1$ в нейтральной форме) паратропическая составляющая j уменьшается, и молекула становится неароматической. В случае дианионов энергия электронного перехода также увеличивается (до 3,65 эВ), при этом значение магнитного момента падает почти на два порядка, что приводит к малому вкладу паратропической составляющей j и таким образом к доминированию диатропической составляющей. Последнее определяет ароматическую природу дианионов.

Приведенная в таблице 4.4 корреляция характерна для целой серии молекул гетеро[8]циркуленов [26]. Таким образом, найдена связь между ароматичностью, магнитно индуцированными плотностями токов и электронной спектроскопией гетеро[8]циркуленов в различных зарядовых состояниях.

Таблица 4.4 – Энергии вертикальных электронных переходов (в Эв), магнитные моменты переходов (а.е.), полученные *ab initio* методами CC2 и ADC(2). Вычисленные значения магнитно индуцированных плотностей токов в нА/Т, полученные методом MP2/def2-TZVP

		Нейтральная	
Молекула	Переход	CC2	ADC(2)
тетраокса[8]циркулен	$S_0 \rightarrow S_1$	3,46(13,8)	3,48(12,9)
	$S_0 \rightarrow S_2$	3,64(0,0)	3,67(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_{35}$	3,64(0,0)	3,67(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_4$	3,75(0,0)	3,72(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_5$	4,54(0,0)	4,63(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_6$	4,95(0,0)	5,04(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_7$	4,95(0,0)	5,35(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_8$	5,31(0,0)	5,35(0,00)
	I (нА Т ⁻¹) MP2	-2,5	
		Дикатион	
Молекула	Переход	CC2	ADC(2)
тетраокса[8]циркулен	$S_0 \rightarrow S_1$	0,44(0,0)	0,38(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_2$	0,65(10,7)	0,53(7,90)
	$S_0 \rightarrow S_{35}$	0,98(0,0)	0,65(1,10)
	$S_0 \rightarrow S_4$	2,14(0,0)	1,87(2,22)
	$S_0 \rightarrow S_5$	2,17(0,0)	2,13(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_6$	2,73(0,40)	2,65(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_7$	2,82(0,8)	2,75(0,60)
	$S_0 \rightarrow S_8$	3,02(9,0)	2,96(7,80)
	I (нА Т ⁻¹) MP2	-46,1	
		Дианион	
Молекула	Переход	CC2	ADC(2)
тетраокса[8]циркулен	$S_0 \rightarrow S_1$	2,33(0,0)	2,44(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_2$	2,33(0,0)	2,44(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_{35}$	2,81(0,0)	3,04(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_4$	3,33(0,00)	3,26(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_5$	3,34(0,00)	3,28(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_6$	3,34(0,00)	3,28(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_7$	3,4(0,00)	3,28(0,00)
	$S_0 \rightarrow S_8$	3,55(0,2)	3,65(0,14)
	I (нА Т ⁻¹) MP2	-22,1	

4.4 Фотофизические свойства гетеро[8]циркуленов

В зависимости от электронной природы заместителей и гетероатомов молекулы гетеро[8]циркуленов имеют различный квантовый выход флуоресценции, обусловленный зависимостью фотофизических свойств от электронной природы заместителей [2]. В работах за 2016 [179], 2018 [82] и 2019 [119] годы нами были детально изучены фотофизические свойства молекулы тетраокса[8]циркулена, а также ряда бензоаннелированных гетеро[8]циркуленов. Рассмотрим в начале фотофизические свойства молекулы тетраокса[8]циркулена как главного представителя гетеро[8]циркуленов.

Как было уже отмечено выше, данная молекула имеет симметрию D_{4h} , энергии синглетных и триплетных электронных уровней, полученные методом ХМС-QDPT2, приведены на рисунке 4.7. Напомним, что $S_0(A_1g) \rightarrow S_1(A_2g)$ разрешается только за счет вибронных взаимодействий. Оценка силы осциллятора с использованием экспериментального спектра приводит к $f = 0,02$ по формуле (2.32), а радиационная константа в таком случае равна $k_r = 9 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$, которая вычислена по формуле (2.31). При этом оценка k_r проведена в геометрии S_1 [82, 119] с учетом того, что расположение уровней энергии в этом случае такое же, как и в геометрии S_0 , а энергия понижается на величину стоксового сдвига.

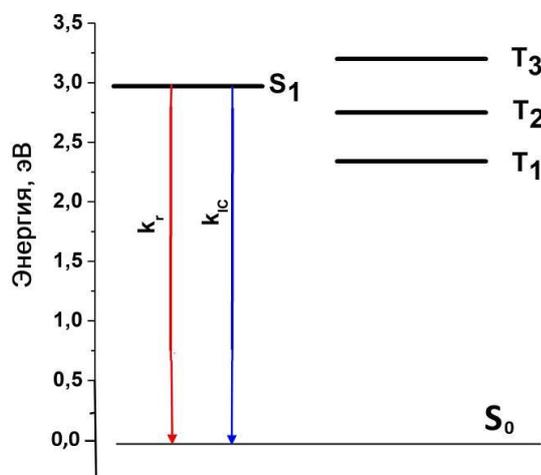


Рисунок 4.7 – Синглетные и триплетные электронные уровни в геометрии S_0 молекулы тетраокса[8]циркулена

Квантовый выход флуоресценции (φ_{fl}) тетраокса[8]циркулена равен 0,09 [196]. В связи с этим легко оценить суммарную безызлучательную константу скорости разгрузки S_1 по формуле (2.29) и она равна $k_{nr} = 9 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$. При этом следует отметить, что процесс ISC с $S_1(A_{2G})$ на $T_1(A_{2G})$ и $T_2(E_U)$ запрещен по правилам отбора и в связи с этим в ФК-приближении данные переходы запрещены. Поэтому основным каналом тушения флуоресценции является процесс IC. В связи с этим можно считать, что $k_{IC} = 9 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$. Применение метода INDO для расчета NACME в программном пакете В. Я. Артюхова приводило к значению $k_{IC} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ в геометрии S_0 [179], а в геометрии S_1 к величине $k_{IC} = 5,8 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ [194] даже с использованием энергий ХМС-QDPT2. Таким образом, были получены заниженные значения k_{IC} , что приводило к завышению φ_{fl} . В 2018 году [119] нами проанализированы причины данного отклонения и показано, что наличие моды $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ с большим значением $y = 0,84$ является причиной большого значения k_{IC} . В этой связи следует отметить, что полуэмпирический метод В. Я. Артюхова использует для оценки колебательных интегралов кривую Плотникова [109, 110]. В большинстве случаев действительно значение k_{IC} является малым по сравнению с другими каналами при энергетических щелях $> 20000 \text{ см}^{-1}$ (правило Плотникова). В теории В. Г. Плотникова рассматривалась только одна высокочастотная мода (1400 см^{-1}) с большим значением $y = 0,3-1,0$ [109, 110]. Однако в тетраокса[8]циркулене имеются 1276 см^{-1} , 1453 см^{-1} , 1536 см^{-1} и 1703 см^{-1} со значениями y 0,35, 0,19, 0,16 и 0,84, чьи возбуждения обуславливают большое значение k_{IC} . Вычисленное значение $k_{IC} = 6 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ в рамках алгоритма автора настоящей работы хорошо согласуется со значением $k_{IC} = 9 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ на основе экспериментальных значений, а оценка $\varphi_{fl} = 0,13$ близка к экспериментальному значению 0,09. В работе [119] было также отмечено, что в ГТ-приближении $k_{IC-HT} = 5 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$, поэтому этим значением можно пренебречь по сравнению с k_{ISC-FC} . Вибронное взаимодействие на процесс ISC также незначительно влияет $k_{ISC-HT} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ и таким образом основным каналом тушения флуоресценции молекулы тетраокса[8]циркулена является процесс IC.

В 2016 году на основе полуэмпирического метода INDO в программном пакете В. Я. Артюхова, а также с использованием *ab initio* метода ХМС-QDPT2 и метода CASSCF были вычислены k_{ISC} и k_{IC} для целой серии бензоаннелированных гетеро[8]циркуленов [179]. Исследованные структуры показаны на рисунке 4.8. Данные молекулы актуальны в технологии создания органических светоизлучающих диодов и благодаря проведенным вычислениям были выбраны структуры с наибольшим значением квантового выхода флуоресценции и на них были созданы в дальнейшем данные устройства [189].

Проведенные расчеты показывают, что основным каналом тушения флуоресценции для данных молекул является интеркомбинационная конверсия (структуры 7–51). При этом значение k_{IC} получается разумным с использованием вычисления NACME методом INDO. Это связано с тем, что присоединение фенильных колец к гетеро[8]циркуленам на рисунке 4.7 приводит, либо к уменьшению значения ν моды $\sim 1700\text{ см}^{-1}$, либо к полному ее исчезновению [179].

Таким образом, получены полные данные по фотофизическим свойствам гетеро[8]циркуленов, которые определяют их флуоресцентные характеристики.

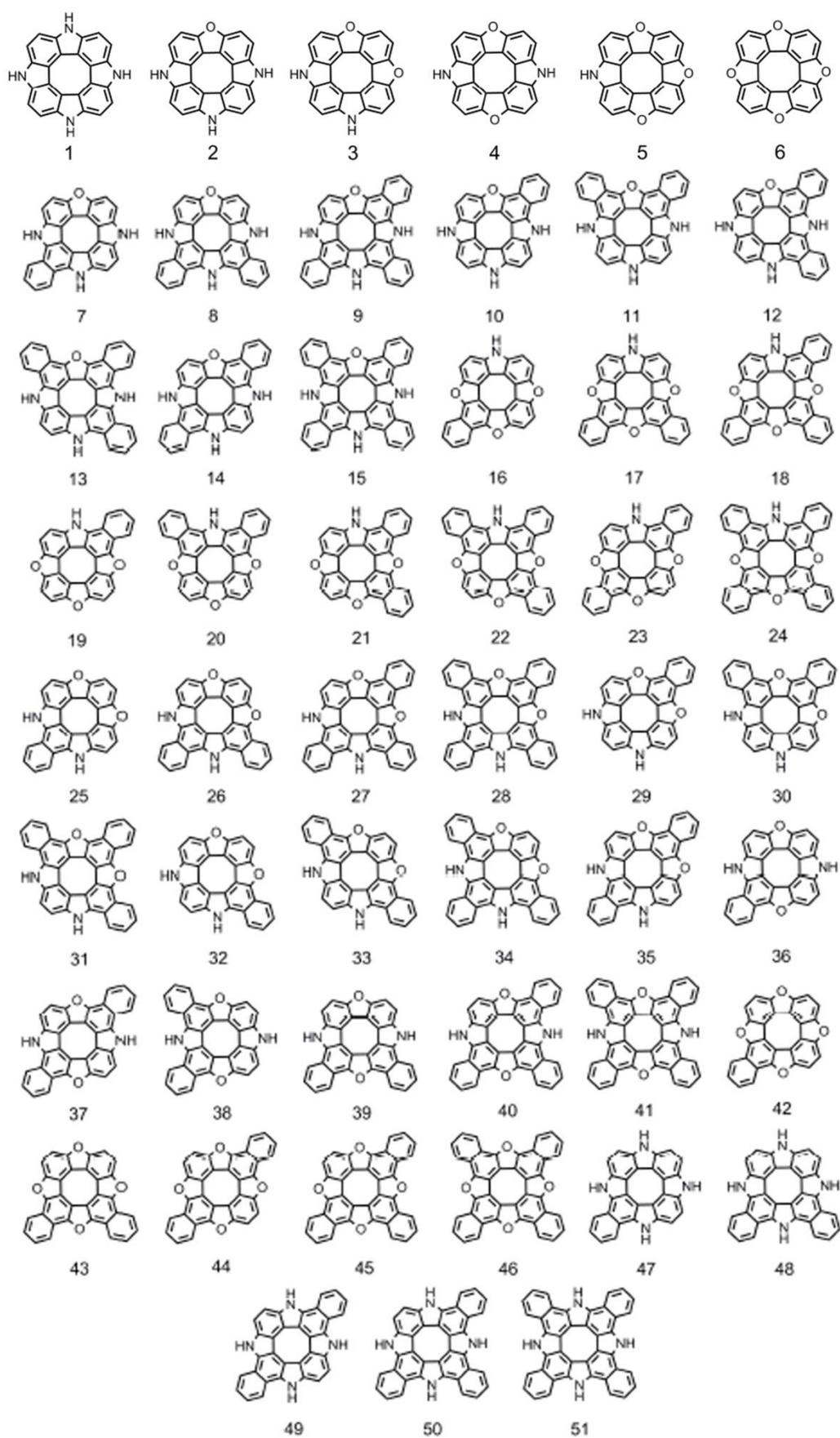


Рисунок 4.8 – Бензоаннелированные гетеро[8]циркулены

В 2019 году нами также проанализированы фотофизические свойства молекул гетеро[8]циркуленов с гетероатомами –Ge и –Se, отвечающие за их процессы флуоресценции и фосфоресценции [88, 183]. Данные молекулы впервые были синтезированы в 2017, 2018 годах и являются первыми гетеро[8]циркуленами, у которых наблюдается экспериментально фосфоресценция [190, 198]. В работе [183] нами были проанализированы их вибронные спектры. Были получены промотирующие моды методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p). Молекулярные структуры данных соединений показаны на рисунке 4.9.

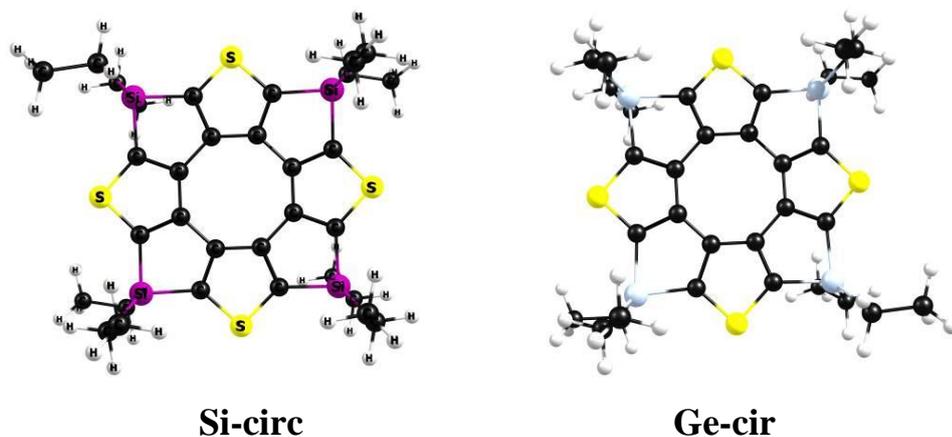


Рисунок 4.9 – Молекулярные структуры **Se-circ** и **Ge-circ**

В данных молекулах имеются этильные группы. Изначально авторами работы [190, 198] было предположено, что наличие данных групп приводит к большому значению $\sim 10^8 \text{ c}^{-1}$ для k_{IC} . В этих работах были получены данные по значениям k_{nr} исходя из экспериментальных оценок полного времени жизни S_1 , ϕ_{fl} и квантового выхода в триплетные электронные состояния (ϕ_T). При этом авторами необоснованно принималось, что ниже S_1 расположено только одно триплетное электронное состояние T_1 . На основе этих данных они оценили $k_{IC} = 6,3 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ и $k_{IC} = 2,7 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ для **Se-circ** и **Ge-circ** соответственно. В работе [183] нами была вычислена константа k_{IC} для обеих молекул с этильными группами, а также без них в ФК-приближении. Результаты расчетов показывают, что k_{IC} для обеих молекул крайне низка – 10^1 c^{-1} . Это связано с тем, что в данных молекулах

отсутствует мода $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ с большим значением $\gamma = 0,84$, которая характерна для тетраокса[8]циркулена. На рисунке 4.10 показаны смоделированные вибронные спектры поглощения и излучения данных молекул вместе с экспериментальными для полос, образованными $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_0$ электронными переходами.

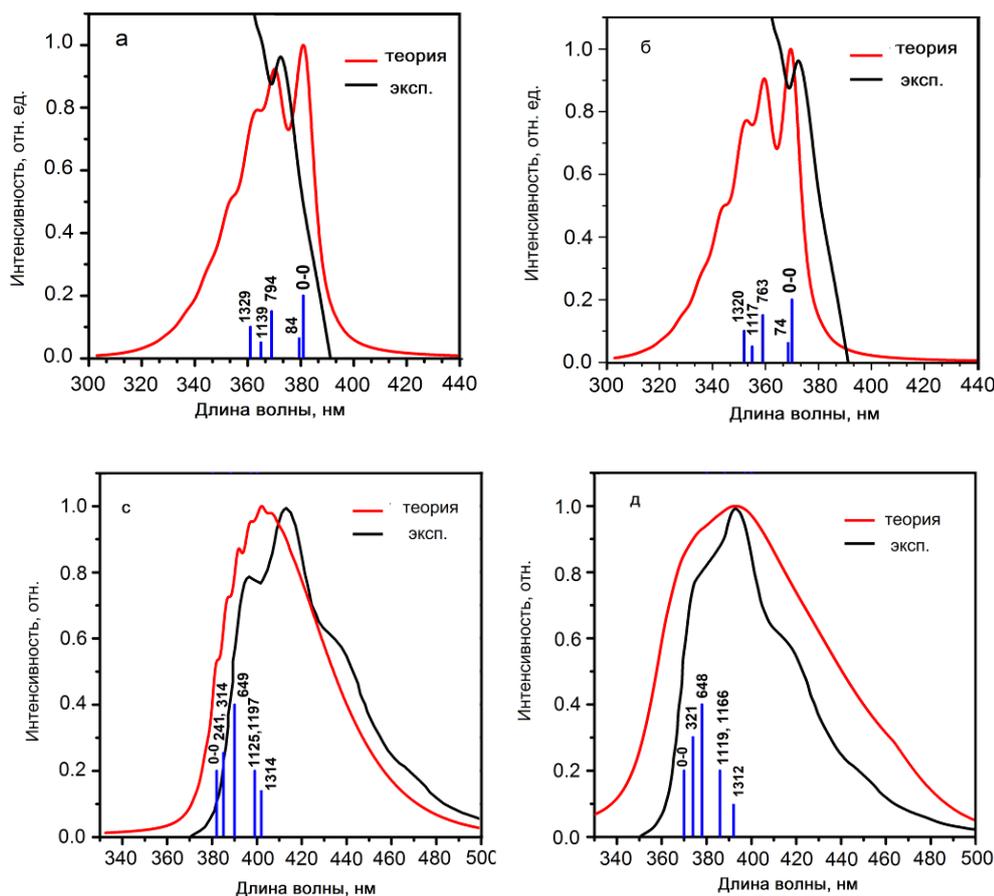


Рисунок 4.10 – Модельные и экспериментальные вибронные спектры **Se-cir** и **Ge-cir**: а) – поглощение и б) – излучение **Se-cir**; с) – поглощение и д) – излучение **Ge-cir**

Для данных вычислений была использована методика, описанная в работах [120-122]. Как видно, модельные и экспериментальные спектры хорошо согласуются друг с другом. При этом для обеих молекул **Se-cir** и **Ge-cir** отсутствует мода $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ с большим значением $\gamma = 0,84$, как было уже отмечено выше. Кроме того, в работе [183] нами было отмечено, что моды, локализованные на этильных группах, фактически не вносят существенного

вклада в вибронные спектры и тем более в значения k_{IC} . Значения k_{IC} и k_{ISC} с уровнями энергий, полученных методом ХМС-QDPT2 и с использованием алгоритма, описанной в главе 2, показаны на рисунке 4.11.

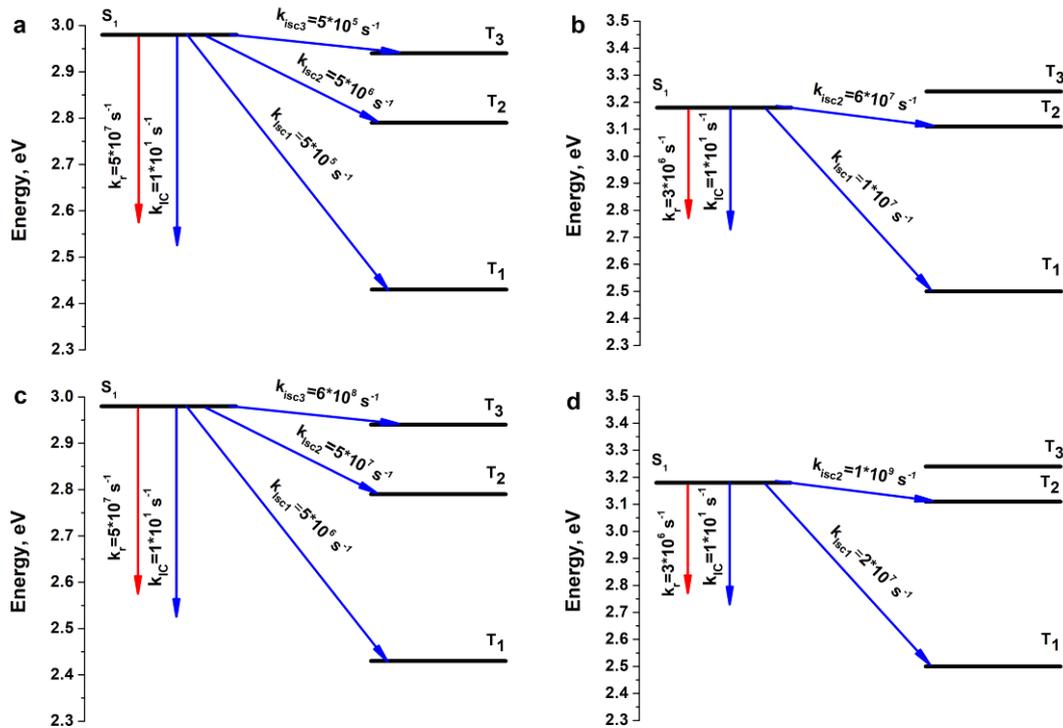


Рисунок 4.11 – Константы скоростей электронных переходов для молекул **Se-cir** и **Ge-cir**: а) и б) – ФК-приближение для **Se-cir** и **Ge-cir**; в) и г) – с учетом спин-вибронных эффектов для **Se-cir** и **Ge-cir**

Как видно из рисунка 4.11, учет спин-вибронных эффектов приводит к увеличению констант k_{ISC} . Спин-вибронные эффекты были учтены путем искажения геометрий S_1 вдоль мод, которые приводят к существенному росту матричных элементов спин-орбитального взаимодействия. Для детального объяснения спин-вибронных эффектов полученные величины также приведены в таблице 4.5, а форма промотирующих мод дана на рисунке 4.12. Форма мод для обеих молекул фактически одинакова и отличаются только частоты. Как и следовало ожидать, данные моды приводят к искажению основной плоскости молекул и тем самым к увеличению примеси n-МО в электронные состояния. Это приводит к тому, что матричные элементы спин-орбитального взаимодействия

увеличиваются на порядок. Последнее приводит к росту значений k_{ISC} . Вычисленные значения φ_{fl} в данном случае лучше согласуются с их экспериментальными значениями.

Таблица 4.5 – Вычисленные значения энергий электронных состояний, констант скоростей электронных переходов и квантовых выходов флуоресценции; матричные элементы одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия

Параметр	Без спин-вибронных эффектов		Со спин-вибронами эффектами	
	Si-circ	Ge-circ	Si-circ	Ge-circ
S_1 , эВ	3,04(0,14)	3,18(0,007)	–	–
S_1 (эксп), эВ	3,23	3,40	–	–
T_1 , эВ	2,43	2,5	–	–
T_2 , эВ	2,79	3,11	–	–
T_3 , эВ	2,94	3,24	–	–
$\langle \varphi(S_1) H_{SO} \varphi(T_1) \rangle$, см ⁻¹	0,30	2,27	0,89	3,35
$\langle \varphi(S_1) H_{SO} \varphi(T_2) \rangle$, см ⁻¹	0,08	0,58	0,21	0,13
$\langle \varphi(S_1) H_{SO} \varphi(T_3) \rangle$, см ⁻¹	0,02	0,12	0,43	0,8
k_{ISC1} , с ⁻¹	$5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^7$ с ⁻¹	$5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^7$
k_{ISC2} , с ⁻¹	$5 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^7$ с ⁻¹	$5 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$
k_{ISC3} , с ⁻¹	$5 \cdot 10^5$	–	$6 \cdot 10^8$	–
$\sum k_{ISCi}$, с ⁻¹	$6 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^9$
$\sum k_{ISCi}$ (эксп.), с ⁻¹	$4,6 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$	–	–
k_{IC} , с ⁻¹	$1 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^1$
k_{IC} (эксп.), с ⁻¹	$6,3 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^8$	–	–
k_r , с ⁻¹	$5 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^6$
k_r (эксп.), с ⁻¹	$1,3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^6$	–	–
φ_{fl}	0,90	0,02	0,07	0,003
φ_{fl} (эксп.)	0,012	0,0076	–	–

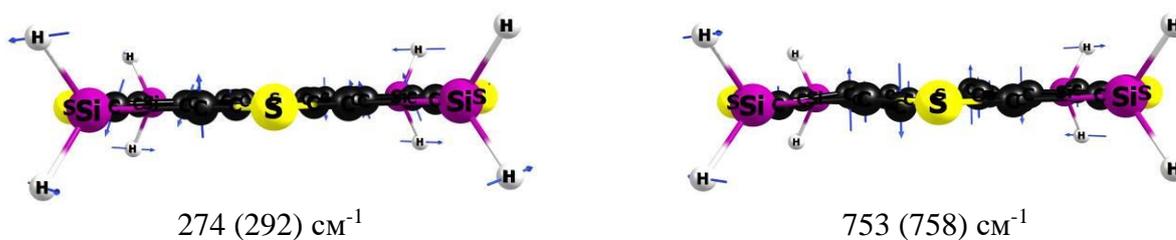


Рисунок 4.12 – Промотирующие моды (cm^{-1}), используемые для анализа спин-вибронных эффектов для **Si-circ** и **Ge-circ**, с указанными (в скобках) частотами для **Ge-circ**

Важно также отметить, что ниже S_1 расположены три триплетных электронных состояния для **Se-cir** и только два для **Ge-cir**. Это приводит к тому, что основным каналом тушения флуоресценции является процесс ISC. При этом значительная ее величина обуславливает большое значение φ_T и малое φ_f , что делает действительно перспективными данные молекулы в фотодинамической терапии в качестве фотосенсибилизаторов.

В 2019 году нами также получены полные фотофизические знания по разгрузке энергии T_1 данных молекул [88]. Для этих целей были вычислены времена жизни фосфоресценции методами CC2 и TDDFT в рамках теории квадратичного отклика. Для этого была оптимизирована геометрия T_1 обеих структур в рамках DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Результаты расчетов приведены в таблице 4.6. Как видно из таблицы 4.6, энергия T_1 завышена на 0,25–0,54 эВ методом TDDFT по сравнению с экспериментальным значением, в то время, как в случае CC2 завышение составляет 0,02–0,06 эВ или 161–484 cm^{-1} для обеих молекул. Последний результат является хорошим согласием с экспериментальными данными с учетом того, что обычно расчет энергий электронных состояний методами *ab initio* производится с точностью до 0,1 эВ [70].

Таблица 4.6 – Энергии электронных состояний молекул **Si-circ** и **Ge-circ** в см^{-1}

	Энергия T_1 в эВ		
	Метод		
Соединение	TDDFT	СС2	Эксп. [198]
Si-circ	1,72	2,28	2,26
Ge-circ	2,13	2,32	2,38
	Время жизни фосфоресценции τ_{phos} в с		
	Метод		
Соединение	TDDFT	СС2	Эксп. [198]
Si-circ	130	33	31
Ge-circ	34	1,5	1,2

Следует отметить, что времена жизни τ_{phos} , полученные методом СС2, приводят к идеальному согласию с экспериментальными данными, так как расхождение составляет 2 и 0,3 с для молекул **Si-circ** и **Ge-circ**, соответственно. С использованием метода TDDFT получаем значения τ_{phos} , которые согласуются с экспериментальными значениями в пределах одного порядка. Действительно, обычно расчет τ_{phos} методом TDDFT дает точность согласия с экспериментальным значением в пределах одного порядка [106], а эксперимент проводится с точностью 10 % [198].

Согласно таблице 4.6, время τ_{phos} соединения **Ge-circ** является в 22 (СС2) или 26 раз (эксперимент) большим по сравнению с молекулой **Si-circ**. Это связано с тем, что макроцикл **Ge-circ** является менее плоским, чем **Si-circ**, что приводит к большему нарушению правил отбора по угловому моменту группы D_{4h} и тем самым к увеличению спин-орбитального взаимодействия. Кроме того, важную роль играет эффект внутреннего тяжелого атома Ge (по сравнению с Si), если принять во внимание степенную Z^4 зависимость спин-орбитального взаимодействия от заряда ядра атома (Z) [58]. Действительно, значения матричных элементов одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия между T_1 и S_0 отличаются в ~ 4 раза ($1,9 \text{ см}^{-1}$ для германиевого циркулена и $0,53 \text{ см}^{-1}$ для кремниевого). С использованием данных значений были вычислены значения k_{ISC} между T_1 и S_0 с одной промотирующей модой 1400 см^{-1} и $u = 0,3$. Они равны $8,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ для **Si-circ** и $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ для **Ge-circ**. Таким

образом, значения k_{ISC} являются пренебрежимо малыми по сравнению с k_{phos} . Кроме того, с использованием экспериментальных значений ϕ_{phos} равных 0,0075 для **Si-circ** и 0,084 для **Ge-circ** и полных времен жизни T_1 235 мс для **Si-circ** и 98 мс для **Ge-circ** можно также оценить константу k_{IC} , которая появляется за счет того, что в T_1 есть примесь S_0 и наоборот. Оценки по формуле $1/\tau = 1/\tau_{phos} + k_{ISC} + k_{IC}$, где τ – экспериментальное полное время жизни T_1 , приводят к значениям $4,2 \text{ с}^{-1}$ для молекулы **Si-circ**, а для молекулы **Ge-circ** $9,4 \text{ с}^{-1}$. Эти данные указывают на то, что основной внутримолекулярный канал деактивации возбужденной электронной энергии состояния T_1 является внутренняя конверсия, между T_1 S_0 в силу одновременного спин-орбитального и неадиабатического смешивания их волновых функций.

Таким образом, получены все фотофизические свойства молекул **Si-circ** и **Ge-circ**, которые дают полное понимание процессов флуоресценции и фосфоресценции в данных молекулах. Как и в случае рассмотренных ранее гетеро[8]циркуленов, основным каналом тушения флуоресценции является процесс ISC. При этом наличие моды $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ с большим значением $y = 0,84$ играет ключевую роль в фотофизике молекул гетеро[8]циркуленов, приводя к значительному росту значения IC и в случае тетраокса[8]циркулена и к его полному доминированию.

4.5 Влияние заместителей во внешнем периметре на ароматичность и фотофизические свойства молекул гетеро[8]циркуленов

Присоединение различных заместителей в *rim*-цикле может приводить к изменениям ароматичности и фотофизическим свойствам молекул гетеро[8]циркуленов [173]. В 2016 году были синтезированы серии азот-алкилированные тетрабензотетрааза[8]циркуленов, которые в зависимости от заместителей имеют различное значение ϕ_{fl} [199]. При этом электронная природа заместителей может влиять на ароматичность и в целом π -электронную делокализацию в таких молекулах. В 2017 году нами были проведены квантово-

химические расчеты фотофизических и ароматических свойств данных молекул [173]. Молекулярные структуры показаны на рисунке 4.13, а результаты расчетов энергий синглетных и триплетных электронных состояний методом ХМС-QDPT2 даны в таблице 4.7. На рисунке 4.13 также приведена структура тетраокса[8]циркулена для сравнения с изучаемыми молекулами.

Как видно из таблицы 4.7, присоединение заместителей влияет на положение триплетных электронных состояний энергетически ниже S_1 . Это в свою очередь значительно влияет на суммарное значение k_{ISC} , а, следовательно, должно влиять и на значение ϕ_{fl} , что в принципе и наблюдается в эксперименте. Вычисленные значения матричных элементов одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия и k_{ISC} методом CASSCF с энергиями ХМС-QPT2, а также с оценочными значениями ФК-факторов с модой 1400 см^{-1} и $y = 0,3$ приведены в таблице 4.8. Также приведены значения k_r , вычисленные по формуле (2.31).

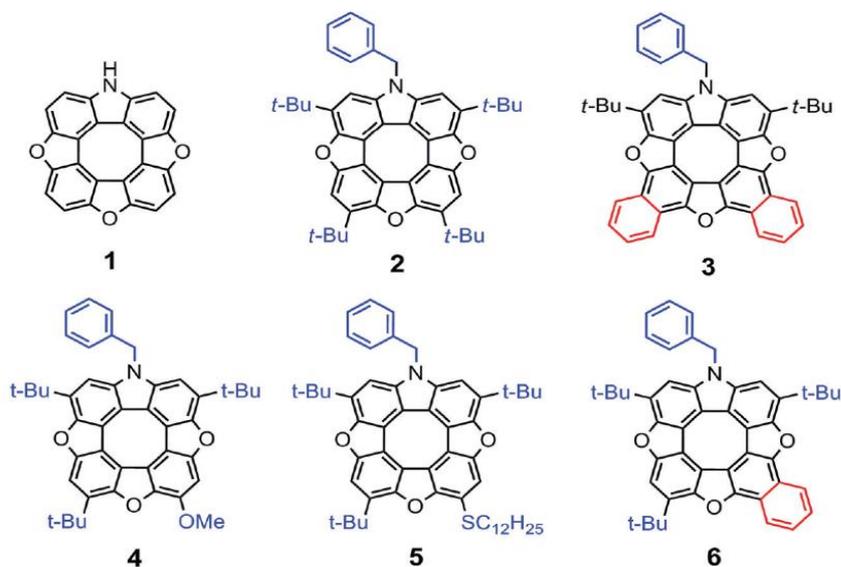


Рисунок 4.13 – Молекулярные структуры гетеро[8]циркуленов с различными заместителями во внешнем периметре

Таблица 4.7 – Энергии электронных переходов в Эв, полученных методом ХМС-QDPT2, с указанием также их экспериментальных значений

S ₁	ХМС-QDPT2	Эксп.	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
2	2,85	3,00	2,37	2,58		
3	3,47	3,23	2,66	2,88	3,15	3,28
4	3,24	3,04	2,55	3,07		
5	3,23	3,00	2,54	2,86	3,14	
6	3,4	3,25	2,59	3,2		

Таблица 4.8 – Главные фотофизические характеристики молекул 2-6

Мол.	$E(S_1)$, см ⁻¹ (f) ^b	$E(S_1)_{\text{эксп}}^c$, см ⁻¹	$E(T_1)$, см ⁻¹	$E(T_2)$, см ⁻¹	$E(T_3)$, см ⁻¹	$E(T_4)$, см ⁻¹	k_r , с ⁻¹	$\langle S_1 \mathbf{H}_{SO} T_n \rangle$, см ⁻¹	k_{ST} , с ⁻¹	$\Phi^{\text{теор}}_{\text{fl}}$	$\Phi^{\text{эксп}}_{\text{fl}}$
2	22 970 (0,2)	24 270	19 146	20 830	27 178	31 865	$7,0 \times 10^7$	1,22 (T ₁) 0,37 (T ₂)	$9,5 \times 10^7$	0,25	0,31
3	27 982 (0,2)	26 041	21 433	23 261	25 396	26 430	$1,0 \times 10^9$	0,67 (T ₁) 0,22 (T ₂) 0,07 (T ₃) 0,10 (T ₄)	$1,7 \times 10^5$ $6,3 \times 10^7$ $2,3 \times 10^6$ $1,9 \times 10^7$	0,92	0,89
4	26 115 (0,4)	24 509	20 552	24 685	27 087	28 652	$1,8 \times 10^8$	0,78 (T ₁) 0,79 (T ₂)	$1,6 \times 10^6$	0,12	0,17
5	26 020 (0,2)	24 213	20 455	23 108	25 261	27 769	$9,0 \times 10^7$	0,2 (T ₁) 0,3 (T ₂) 0,19 (T ₃)	$1,1 \times 10^5$ $2,5 \times 10^7$ $1,6 \times 10^8$	0,33	0,28
6	27 435 (0,35)	25 380	20 912	25 833	29 209	30 135	$1,8 \times 10^8$	0,8 (T ₁) 0,33 (T ₂)	$2,5 \times 10^5$ $2,2 \times 10^8$	0,45	0,67

Как видно из таблицы 4.8, вычисленные значения φ_{fl} хорошо согласуются с их экспериментальными значениями. Значения k_r также изменяются в зависимости от электронной природы заместителей.

Как было уже отмечено выше, нами также были исследованы ароматические свойства данных молекул путем вычисления магнитных токов. Результаты приведены в таблице 4.9 вместе со значениями φ_{fl} .

Таблица 4.9 – Вычисленные значения φ_{fl} и j

Структура	φ_{fl}	j , нА/Т
3	0,92	1
6	0,45	0,3
5	0,33	-3,4
2	0,25	-3,1
4	0,12	-3,7
1	0,13	-2,1

Как видно из таблицы 4.9, значение φ_{fl} систематически уменьшается при уменьшении диатропического вклада в полный магнитный ток j . В молекулах **2-6** изменение происходит благодаря бензоаннелированию и введению трет-бутильных заместителей. Фактически происходит модификация молекулы **1** такими способами. Наиболее значительное влияние на значение j , а значит на индекс ароматичности, а также на значение φ_{fl} , оказывает бензоаннелирование, а присоединение заместителей влияет на обе величины слабо. В принципе, сильное влияние бензоаннелирования на φ_{fl} в молекулах гетеро[8]циркуленах было экспериментально показано в 2015 году [200]. Отмеченное влияние бензоаннелирования обусловлено главным образом на значение k_r по отношению к суммарному значению k_{ISC} , что и приводит к росту и тем самым изменению φ_{fl} . С точки зрения теории ароматичности, бензоаннелирование увеличивает π -электронную делокализацию, приводя к росту диатропической составляющей полного магнитного тока j . В работе [173] нами также были рассмотрены гипотетические структуры с заместителями различной электронной природы. Согласно полученным результатам на индекс ароматичности и в целом

на фотофизические свойства механизм бензоаннелирования влияет существенно по сравнению с замещением в *hub*-цикле группами -CN, -COOH, -OMe, -SMe.

Таким образом, полученные новые знания о том какие именно модификации в гетеро[8]циркуленах приводят к значительному изменению их фотофизических и электронных свойств.

В 2017 году нами в деталях также исследовано влияние трет-бутильных заместителей на фотофизические свойства в тетрабензотетрааза[8]циркуленах (ТВТАС) [174]. Эти молекулярные соединения актуальны в технологии органических светодиодов [174]. Оптимизированные молекулярные структуры показаны на рисунке 4.14. Как видно из рисунка 4.14 последовательное присоединение трет-бутильных заместителей приводит к искажению макроцикла молекулы ТВТАС. В таблицах 4.10, 4.11 и 4.12 приведены энергии электронных переходов, полученные методом ХМС-QDPT2, матричные элементы одноэлектронного спин-орбитального взаимодействия, константы скоростей электронных переходов k_{ISC} и k_r .

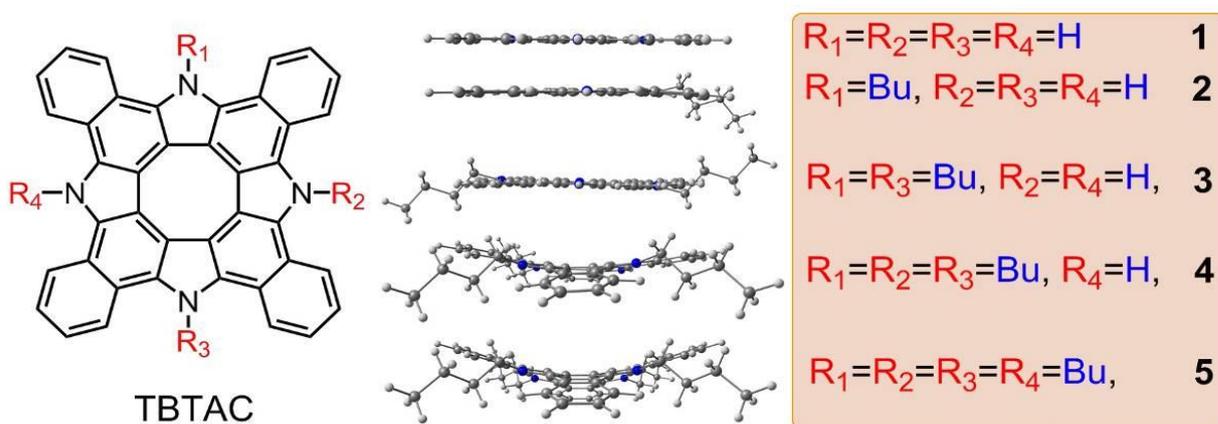


Рисунок 4.14 – Молекулярные структуры тетрабензотетрааза[8]циркуленов с последовательным замещением трет-бутильными заместителями

Таблица 4.10 – Энергии электронных переходов в см^{-1} , полученных методом ХМС-QDPT2, с указанием также их экспериментальных значений и силы осциллятора в скобках

Структура	$E(S_1)$, см^{-1}	$E(S_1)_{\text{эксп}}$, см^{-1}	$E(S_2)$, см^{-1}	$E(T_1)$, см^{-1}	$E(T_2)$, см^{-1}	$E(T_3)$, см^{-1}	$E(T_4)$, см^{-1}
1	27556 (0,44)	24213	30397 (0,64)	23800	24109	25973	27665
2	27375 (0,40)	24038	30132 (0,61)	24126	25661	27523	29285
3	25700 (0,42)	23923	29143 (0,56)	22581	23338	25092	26594
4	26100 (0,41)	23697	29224 (0,53)	23338	24976	26980	28521
5	25330 (0,22)	23640	28716 (0,90)	23900	25730	27504	28375

Таблица 4.11 – Значения матричных элементов одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия в см^{-1} , а также значения энергетических щелей в см^{-1} и количество (n) триплетов, которые расположены ниже S_1

Молекула	$\langle S_1 \mathbf{H}_{\text{so}} T_1 \rangle$	$\langle S_1 \mathbf{H}_{\text{so}} T_2 \rangle$	$\langle S_1 \mathbf{H}_{\text{so}} T_3 \rangle$	$\langle S_1 \mathbf{H}_{\text{so}} T_4 \rangle$	n	ΔE_{ST}
1	1,57	0,00	0,00	0,00	3	4185
2	1,54	0,11	0,23	0,33	2	3249
3	1,42	0,00	0,00	0,12	3	3119
4	1,39	0,11	0,10	0,08	2	2762
5	1,32	0,00	0,01	0,0	1	1430

Таблица 4.12 – Главные фотофизические характеристики молекул **1-5**

Структура	k_r , с^{-1}	k_r^{exp} , с^{-1}	$k_{S_1T_1}$, с^{-1}	$k_{S_1T_2}$, с^{-1}	$k_{S_1T_3}$, с^{-1}	k_{nr} , с^{-1}	k_{nr}^{exp} , с^{-1}	ϕ_{fl}^{theor}	ϕ_{fl}^{exp}
1	$2,2 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^8$	$0,0 \cdot 10^0$	$0,0 \cdot 10^0$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$	55 %	59 %
2	$2,0 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^7$	-	$4,0 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^8$	33 %	57 %
3	$1,9 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$	$4,2 \cdot 10^8$	$0,0 \cdot 10^0$	$0,0 \cdot 10^0$	$4,2 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$	31 %	51 %
4	$1,9 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$	$9,0 \cdot 10^8$	$3,7 \cdot 10^7$	-	$7,2 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^8$	21 %	42 %
5	$1,0 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^8$	$37 \cdot 10^8$	-	-	$37 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^8$	3 %	35 %

Как видно из таблиц 4.10–4.12, последовательное присоединение трет-бутильных заместителей приводит к различному положению триплетных электронных состояний относительно S_1 и тем самым изменяет суммарное значение k_{ISC} . При этом некоторые из матричных элементов одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия равны нулю. Значение k_r значительно не изменяется. Как было уже отмечено выше, на значение k_r в основном влияет бензоаннелирование. Важно отметить, что увеличение количества трет-бутильных заместителей приводит к росту k_{ISC} и уменьшению значения ϕ_f .

Таким образом, благодаря полученным новым знаниям, стало понятно, что бензоаннелирование влияет на значение k_r , полного магнитного тока и ароматичности, а процесс замещения такими заместителями, как трет-бутилы, приводит к росту значения k_{ISC} в молекулах гетеро[8]циркуленов. С учетом того, что данные молекулы излучают в основном в синем диапазоне, а константа k_{IC} значительно меньше по сравнению с k_r и k_{ISC} , то можно говорить о том, что полученные знания позволяют управлять фотофизическими и спектроскопическими свойствами данных молекул путем использования конкретных механизмов модификации их структур.

В 2018 году нами также исследованы в деталях влияния заместителей $R = Ph, F, Br, H, Me, OMe$ на интенсивность полос электронных спектров поглощения и ароматичность молекул тетрабензо[8]циркуленов (ТВ8С), которые также актуальны в технологии органических светодиодах [180]. Эти молекулы были синтезированы в 2016 году [201]. Молекулярная структура ТВ8С показана на рисунке 4.15.

Согласно экспериментальным данным, ТВ8С имеет две изомерные формы [201]. Структура двух изомерных форм показана также на рисунке 4.15. В форме ТВ8С-GM фрагмент нафталина формирует седло, в то время в форме ТВ8С-LM он занимает промежуточную позицию. Изомер ТВ8С-GM является глобальным минимумом, а изомер ТВ8С-LM является локальным минимумом на поверхности потенциальной энергии ТВ8С-GM.

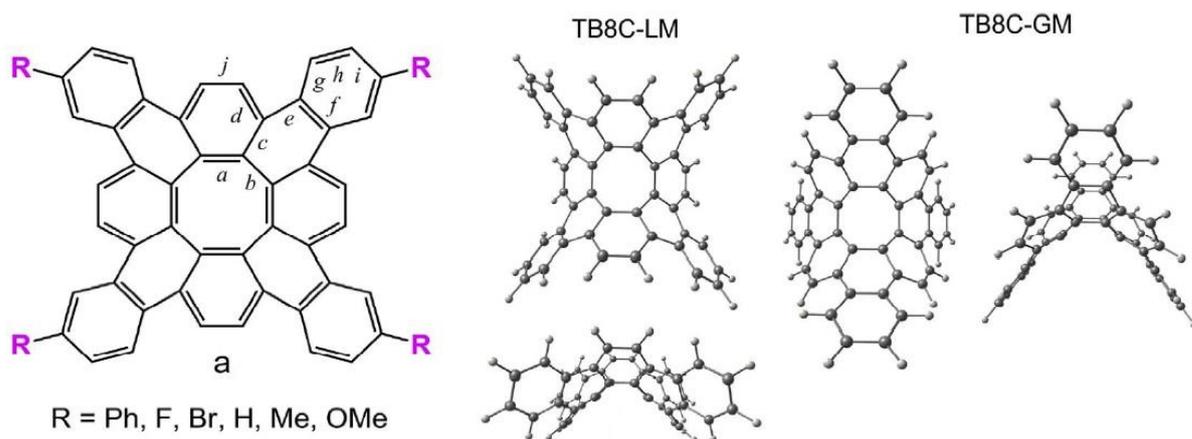


Рисунок 4.15 – Молекулярная структура TB8C с заместителями во внешнем периметре и две изомерные формы

Большой неожиданностью является то, что TB8C-GM и TB8C-LM обладают различными электронными и спектральными свойствами. Хотя в работе [201] были исследованы экспериментально их спектрально-люминесцентные свойства, объяснение отмеченному различию не было дано. В тоже время, разные спектроскопические свойства двух изомеров одного и того же соединения указывают на то, что данные соединения можно незначительно модифицировать путем введения заместителей и гетероатомов для изменения их люминесцентных свойств. Действительно, TB8C с заместителями -F (фтор), Br (бром), -Me (метил), -OMe (метоксигруппа), -Ph (фенил) обладает различными спектральными свойствами. Перечисленные исследования авторов приводят к идее о том, что соединения TB8C могут быть многообещающими объектами для их «оптического тюнинга» или изменения их оптических свойств с помощью конформационной изомеризации и контроля их индекса ароматичности. Отмеченное свойство этих молекул открывает возможность разработки дизайна оптических материалов для органической электроники путем малых структурных изменений без изменения молекулярного состава веществ. Фактически изменение оптических свойств достигается путем незначительных модификаций одного и того же соединения. В нашей работе [180] мы детально исследовали данный феномен методами квантовой химии. С использованием DFT/B3LYP/6-31G(d,p) были вычислены

энергии электронных переходов и их силы осцилляторов двух изомеров ТВ8С с различными заместителями. Помимо этого мы детально исследовали стабильность, ароматичность двух изомеров ТВ8С путем вычисления магнитных токов. Результаты вычислений и моделирования показали, что ТВ8С-LM лежит энергетически выше ТВ8С-GM на 6–7 ккал/моль и фактически не зависит от типа замещения. Энергетический барьер между двумя изомерами около 7–8 ккал/моль. В жидкой фазе в растворителе доминирует, поэтому полностью ТВ8С-GM. Мы также показали, что, несмотря на то, что ТВ8С-LM лежит выше на 7 ккал/моль, чем ТВ8С-GM в газофазном состоянии, в твердом состоянии структура ТВ8С более близка к ТВ8С-LM. Другими словами, согласно рентгеноструктурным данным и проведенным нашим расчетам ТВ8С в твердой фазе существует в некоей промежуточной форме, которая близка к ТВ8С-LM, чем к ТВ8С-GM. К сожалению, невозможно оптимизировать данную промежуточную форму (ТВ8С-PM) и при этом учесть адекватно эффект кристаллической упаковки. Таким образом, если убрать эффект кристаллической упаковки, то ТВ8С-PM автоматически перейдет в ТВ8С-GM. В нашей работе [180] также вычислен электронный спектр поглощения ТВ8С-PM, который оказался фактически идентичным ТВ8С-LM. Перечисленные полученные знания показывают, что мы имеем дело с GM-в-PM конформационной изомеризацией, которая приводит к возможности изменения оптических свойств данного соединения путем псевдовращения. Одной из главных причин появления этой возможности является то, что ТВ8С-GM имеет большую кривизну «циркуленовского седла» или молекулярной формы, чем ТВ8С-LM. Это приводит к тому, что ТВ8С-GM трансформируется в ТВ8С-PM форму, близкую к ТВ8С-LM, при наличии эффекта кристаллической упаковки или при переходе вещества в твердое состояние. При этом межмолекулярное взаимодействие стабилизирует ТВ8С-PM, препятствуя его переходу в ТВ8С-GM.

Магнитный ток в ТВ8С-GM равен $-4,5$ нА/Т, а в ТВ8С-LM – $-0,05$ нА/Т. В связи с этим можно говорить, что два изомера имеют различные электронные свойства. Первый изомер антиароматичен, а второй неароматичен. На индекс

ароматичности влияет искажение геометрии макроцикла. Это приводит также к изменению энергии $S_0 \rightarrow S_1$, и, следовательно, к изменению люминесцентных свойств ТВ8С. Результаты вычислений приведены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Энергии электронных переходов (в эВ) и их силы осцилляторов, полученные методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p)

Молекула	Переход	$\lambda_{\text{теор.}}/\lambda_{\text{эксп.}}, \text{ нм}$	f
ТВ8С-LM (R = H)	$S_0 \rightarrow S_1$	447	0,000
	$S_0 \rightarrow S_{2,3}$	416	0,128
ТВ8С-LM (R = H)	$S_0 \rightarrow S_1$	699	0,000
	$S_0 \rightarrow S_{2,3}$	503/485	0,108

Как видно из таблицы 4.13, электронный переход S_0-S_1 расположен в изомере ТВ8С-GM в длинноволновой области спектра по сравнению с ТВ8С-LM. При этом в работе [180] также показано, что положение полос поглощения $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ меняется в зависимости от заместителей на 14–60 нм. Важно отметить, что излучение ($S_0 \rightarrow S_1$) ТВ8С является крайне слабым и обусловлено электронно-колебательным взаимодействием (эффект Герцберга – Теллера). Тем не менее, введение сильных электроноакцепторных групп может привести к усилению данного перехода. Действительно, в работе [180] нами также рассмотрены были структуры, в которых во внешнем периметре к одному из фенильных колец крепится в качестве заместителя малонитрил или цианакриловая кислота. В таких случаях сила осциллятора возрастает с 0 до 0,11 для ТВ8С-LM, но является также слабой для ТВ8С-GM. Данный результат является крайне важным для использования ТВ8С в электролюминесцентных твердотельных материалах, где ТВ8С-PM имеет такие же свойства, как и ТВ8С-LM.

4.6 Выводы по главе 4

1. Молекулы гетеро[8]циркуленов являются в основном неароматическими системами со значением $j \sim -2$ нА/Т. При этом внутренний 8-углеродный цикл (hub) является антиароматическим с доминированием паратропического тока, а внешний цикл (rim) – ароматическим с доминируемым диатропическим током. Дианионы гетеро[8]циркуленов являются ароматическими системами, а дикатионы могут быть ароматическими или сильно антиароматическими системами.

2. Положение сильно разрешенного магнитно дипольного электронного перехода обуславливает в гетеро[8]циркуленах их антиароматичность. Когда он расположен ниже 1,5 Эв, это приводит к их антиароматичности и доминированию паратропического тока. Его расположение между 1,5 эВ и 3,5 Эв энергетическими диапазонами обуславливает неароматичность гетеро[8]циркуленов. При его нахождении выше 3,5 Эв и уменьшении величины интенсивности, он обуславливает их ароматичность. Причем данная корреляция не зависит от заряда гетеро[8]циркуленов.

3. Основным каналом тушения флуоресценции тетраокса[8]циркулена является внутренняя конверсия $k_{IC} = 6 \cdot 10^7$ с⁻¹. При этом k_{IC} может быть корректно описана в ФК-приближении, так как ГТ-вклад в ее значение меньше на один порядок. В бензоаннелированных гетеро[8]циркуленах основным каналом тушения флуоресценции является интеркомбинационная конверсия.

4. В гетеро[8]циркуленах важную роль играет колебательная мода, локализованная на внутреннем 8-углеродном цикле (hub) с частотой ~ 1700 см⁻¹. В ФК-приближении она дает главный вклад в вибронную прогрессию полос электронного спектра поглощения. Если ее значение $y > 0,5$, то она приводит к значительному росту значения k_{IC} , как в случае с молекулой тетраокса[8]циркулена.

5. Электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ становится разрешенным за счет электронно-колебательного взаимодействия, вовлекаемой возбуждения 1630 см^{-1} моды с симметрией E_U в молекуле тетраокса[8]циркулена.

6. Бензоаннелирование гетеро[8]циркуленов приводит к росту значения k_r и j (индексу ароматичности), а присоединение трет-бутильных заместителей увеличивает значение k_{ISC} . Эти два механизма модификации молекул гетеро[8]циркуленов позволяют управлять их фотофизическими и спектроскопическими свойствами.

7. Молекулы гетеро[8]циркуленов с гетероатомами $-Ge$ и $-Se$ могут быть использованы в фотодинамической терапии, так как обладают значительным выходом в триплетные электронные состояния. При этом значения k_{IC} для данных молекул является ничтожно малым по сравнению с k_{ISC} . Этильные заместители не играют фактически никакой роли в увеличении или изменении значений k_{ISC} и k_{IC} . При этом вычисление значений k_{ISC} может быть корректно проведено только в ГТ-приближении.

Глава 5 Спектральные и фотофизические свойства макрогетероциклических органических и неорганических соединений, актуальных в различных приложениях оптики и наноэлектроники

Результаты исследований, отраженные в данной главе, опубликованы в работах автора [82, 202–214]. В данной главе рассмотрены макрогетероциклические молекулы, на которых были апробированы методы вычисления магнитно индуцированных токов и констант скоростей электронных переходов, описанных в главах 1 и 2. Данные молекулы являются важными в технологии светоизлучающих диодов, лазеров на красителях, а также в технике создания оптических светофильтров. В связи с этим знания об их фотофизических свойствах и ароматической природе являются важными для спектроскопии и физики молекул.

5.1 BF₂ дипирромилены

Молекулы 4,4-дифлуоро-4-бор-3а, 4а-диаза-*s*-индацены (Бодипай, BF₂ дипирромилены) являются высокостабильными красителями, которые интенсивно поглощают свет, и имеют высокие значения ϕ_f [215]. Такие молекулы излучают свет в видимой области электромагнитного спектра от красного диапазона до зеленого [215–221]. В связи с этим они актуальны в технологии создания лазеров на базе красителей [215]. Наиболее известным представителем данного класса соединений является молекула 4,4-дифтор-1,3,5,7,8-пентаметил-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен (PM567), которая в настоящее время является коммерческим красителем и используется в лазерной технологии [215–221]. Фотофизические свойства молекулы PM567 исследованы экспериментальными и теоретическими методами различными авторами [223, 224]. В 2014 году в двух работах нами были исследованы возбужденные электронные состояния молекулы PM567, а также ряда других молекул BF₂ дипирромиленов [213, 214]. Молекулярная структура молекулы PM567 показана на рисунке 5.1.

Экспериментально известно, что молекула PM567 обладает значительным $\phi_{fl} = 0,9-1,0$ на длине волны 558 нм и интенсивно поглощает свет на длине волны 532 нм [214]. Таким образом, стоксов сдвиг составляет $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, что указывает на незначительное изменение геометрии при возбуждении. Действительно, в наших работах [213, 214] было показано, что геометрии S_0 и S_1 изменяются незначительно. Основной проблемой, которая связана с вычислением энергий электронных состояний для молекулы PM567 и ряда других пирромитенов, является то, что обычно одноконфигурационные методы, такие как TDDFT, приводят к их сильному завышению на 0,5–1,0 Эв [213]. В 2014 году нами были применены методы TDDFT, XCM-QDPT2 и CC2 для расчета энергий электронных состояний целой серии молекул BF_2 дипирромитенов [213]. Результаты расчетов для молекулы PM567 показаны в таблице 5.1.

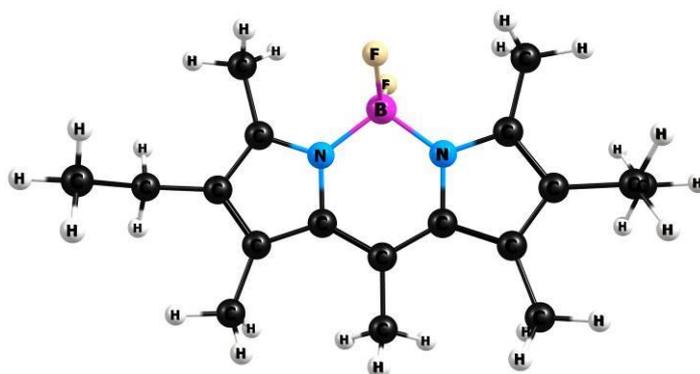


Рисунок 5.1 – Молекулярная структура молекулы PM567

Таблица 5.1 – Энергии электронных состояний, полученные методами TDDFT/B3LYP, XCM-QDPT2 и CC2

Состояния	XMC-QDPT2	TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p)	CC2	Эксперимент
S_1	2,08(0,17)	3,40	2,77(0,6)	2,30(0,2)
S_2	3,45(0,01)			3,30(0,03)
T_1	1,71		2,02	
T_2	2,29		2,95	

Как видно из таблицы 5.1, методы CC2 и TDDFT приводят к сильному завышению рассчитанных энергий. Хорошо известно, что метод TDDFT является

одноконфигурационным методом, а метод CC2 двукратные электронные возбуждения при расчете энергий электронных состояний учитывает по теории возмущений. С учетом того, что метод XMC-QDPT2 приводит к идеальному согласию с экспериментальными данными в расчете энергий, где многократные электронные возбуждения учитываются наиболее полно, то можно предположить, что двукратные электронные возбуждения являются значимыми в расчете энергий электронных состояний молекулы PM567. В нашей работе [213] было показано, что ситуация, наблюдаемая в расчетах с PM567, типична и для других молекул VF₂ дипирромитенов. Дополнительно нами были проанализированы двукратные электронные возбуждения в рамках расчетов методом CC2 и в конфигурационном разложении CASSCF для данных молекул. Результаты показывают, что доля двукратных электронных возбуждений составляет более 10 % в электронном состоянии S₁ в методе CC2, а анализ волновых функций в CASSCF показывает, что CI двукратных возбуждений равен 0,20 для целой серии молекул VF₂ дипирромитенов [213]. Эти данные доказывают, что расчет энергий электронных состояний молекул VF₂ дипирромитенов должен проводиться только с полноценным учетом данных возбуждений такими методами, как XMC-QDPT2 или другими многоконфигурационными методами. Данный вывод был неоднократно подтвержден другими авторами и обобщен П. Зу в работе за 2018 год [225]. В связи с этим в дальнейшем для изучения фотофизических свойств данного класса молекул нами был использован только метод XMC-QDPT2. В частности, в 2013 и 2014 годах мы показали с использованием метода XMC-QDPT2, что причина слабой эффективности генерации лазерного излучения лазерами на базе некоторых молекул VF₂ дипирромитенов является перепоглощение (T_i→T_j или S_i→S_j) на длине волны генерации [213, 214]. В случае молекулы PM567 такое перепоглощение отсутствует, что хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями.

В двух работах за 2018 и 2019 годы нами детально исследована фотофизика молекулы PM567 *ab initio* методом XMC-QDPT2 в рамках алгоритма, описанного в главе 2 [82, 119]. Результаты расчетов приведены в таблице 5.2. Следует

отметить, что расчеты проведены в геометрии S_1 . В этом случае ниже S_1 расположены два триплета. При этом в молекуле PM567 имеется одна промотирующая высокочастотная мода 1255 см^{-1} с $y = 0,1$. Значение $y = 0,1$ является небольшим, так как для промотирующих мод обычно значение y в этом частотном диапазоне составляет $0,2-0,4$. Это приводит к тому, что вклад k_{IC} в ГТ-приближении является большим, чем в ФК-приближении.

Таблица 5.2 – Фотофизические характеристики молекулы PM567

	ФК	ГТ
k_{ISC1}	$4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$	$1 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$
k_{ISC2}	$5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$	$8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$
k_{IC}	$7 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$	$1 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$
k_r	$4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$	
φ_{fl}	0,79	0,77
$\varphi_{fl}(\text{эксп.})$	0,9	
моды	1255 см^{-1} с $y = 0,1$	

Константы k_{ISC} , как и следовало ожидать, дают значимый вклад в основном в ГТ-приближении. Формально в 2018 году они были вычислены в ФК-приближении с одноэлектронным оператором спин-орбитального взаимодействия [82]. В таком случае они получаются сравнимыми со значениями в ГТ-приближении. Как было уже отмечено в главе 2, это связано с тем, что вклад двухэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия сравним с ГТ-вкладом, но при этом они имеют разные знаки. В этой связи следует отметить, что процесс ISC доминирует над процессом IC в тушении флуоресценции. Возбуждение мод, которые приводят к значимому вкладу в ГТ-члены k_{ISC1} и k_{ISC2} , показано на рисунке 5.2. Отмеченные моды все являются внеплоскотными колебаниями, которые приводят к росту матричных элементов спин-орбитального взаимодействия и тем самым к росту k_{ISC1} и k_{ISC2} .

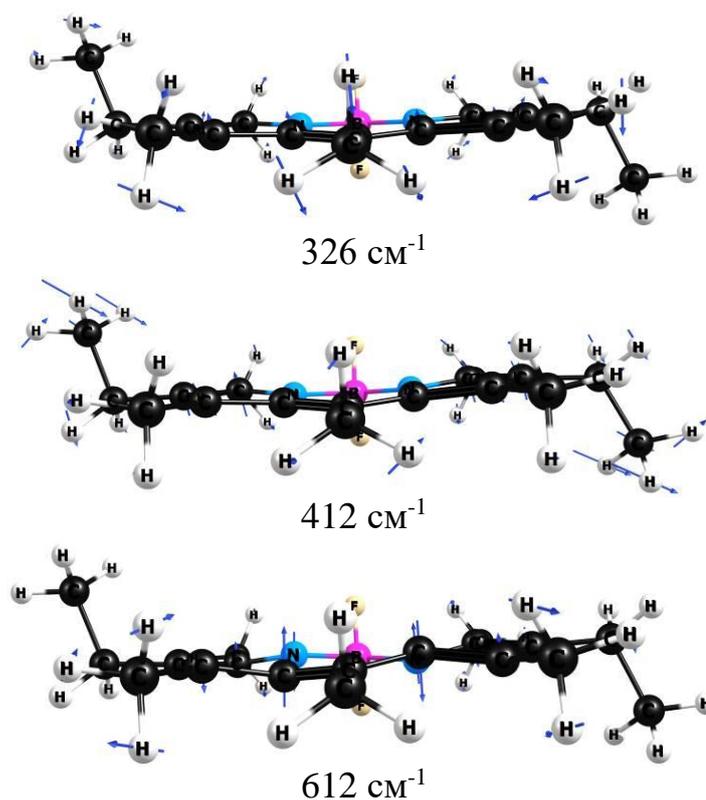


Рисунок 5.2 – Промотирующие моды в ГТ-приближении, дающие вклад в k_{ISC1} и k_{ISC2}

Таким образом, проанализированы фотофизические свойства молекулы PM567 как главного представителя класса VF_2 дипирромитенов, ответственных за процесс флуоресценции. Данная молекула не обладает фосфоресценцией за счет того, что интенсивно излучает из S_1 . Также рассмотрены причины некорректных вычислений энергий электронных переходов для данного класса соединений одноконфигурационными методами.

5.2 Электронная структура и электронные спектры поглощения молекул 3-нитроформазанов и вердазильных радикалов

Молекулы 3-нитроформазанов являются представителями класса формазанов. Эти молекулы, как и другие представители формазанов, широко используются в химии и в биотехнологии [226–230]. В области оптической технологии они используются в основном в качестве светофильтров, так как

эффективно поглощают свет в красной области электромагнитного спектра, и при этом отсутствует их люминесценция [231-233]. В 2016 году нами детально исследованы электронные спектры поглощения целой серии 3-нитроформазапов с рассмотрением их изомеров [206, 207]. На рисунке 5.3 приведена общая структура молекул 3-нитроформазапов.

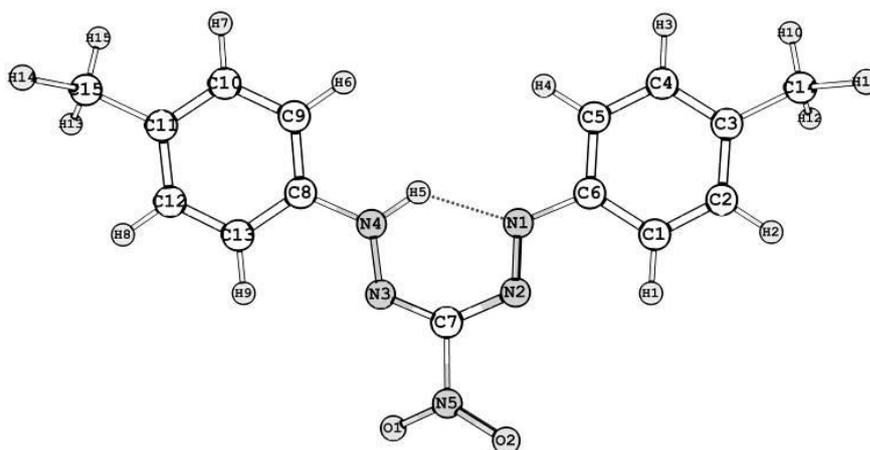


Рисунок 5.3 – Молекулярная структура 1,5-(4-метилфенил)-3-нитроформаза

В работе [207] были исследованы 1,5-арил замещенные 3-нитроформазапы, содержащие в структуре как донорные, так и акцепторные заместители. Энергии вертикальных электронных переходов вычислялись методами TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) и CC2/def2-TZVP. Результаты расчетов приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Вычисленные энергии и силы осцилляторов первого ($S_0 \rightarrow S_1$) и второго ($S_0 \rightarrow S_2$) вертикальных электронных переходов методами TDDFT и RI-CC2

Электронный переход Метод/ заместитель	$S_0 \rightarrow S_1$				$S_0 \rightarrow S_2$			
	TDDFT		RI-CC2		TDDFT		RI-CC2	
	ν , cm^{-1}	f	ν , cm^{-1}	f	ν , cm^{-1}	f	ν , cm^{-1}	F
1) -C ₄ H ₉	18817	0,0015	21302	0,004	22500 21200 ^a	0,8969	24299	1,03
2) -CH ₃	18816	0,0017	21282	0,004	22742 21500 ^a	0,7918	24560	0,92
3) -H	18650	0,0012	20301	0,003	22512 21700 ^a	0,6884	24050	0,78

Окончание таблицы 5.3

4) –Ph	18564	0,0053	21015	0,011	20624 20808 ^a	1,1099	23140	1,31
5) –Br	18583	0,0022	21055	0,005	22081 21500 ^a	0,8550	24271	1,02
6) –COOCH ₃	17988	0,0020	20526	0,004	22472 21690 ^a	0,9230	24304	1,05
7) –CN	17899	0,0019	20494	0,004	22328 21900 ^a	0,8907	24365	1,02
8) –NO ₂	17600	0,0019	20397	0,004	22540 22000 ^a	0,8668	24600	0,97
^a Положение максимума первой полосы экспериментального спектра поглощения.								

Из таблицы 5.3 видно, что теоретические и экспериментальные значения энергий хорошо согласуются друг с другом, так как их отклонение не превышает 1000 см^{-1} . Кроме того, вычисленные энергии электронных переходов и сил осцилляторов методами TDDFT и RI-CC2 также хорошо согласуются друг с другом. Первый электронный переход очень слабо разрешен, а второй формирует первую полосу электронных спектров поглощения исследуемых молекул. Исследование МО показывает, что $S_0 \rightarrow S_1$ является запрещенным, так как формируется в основном (0,7 вес) переходом электрона с σ -МО (HOMO-1) на π -МО (LUMO) для всех рассмотренных 3-нитроформазапов. Электронный переход $S_0 \rightarrow S_2$ является $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом, так как формируется в основном (0,7 вес) переходом электрона с π -МО (HOMO) на π -МО (LUMO) также для всех формазапов. Схематическое описание рассмотренных МО приведено на рисунке 5.4 для 1,5-дифенил-3-нитроформазапа. Таким образом, проведенные расчеты показывают, что причина отсутствия флуоресценции для 3-нитроформазапов является нулевая сила осциллятора для $S_0 \rightarrow S_1$. Формально, данные молекулы поглощают свет и переходят в S_2 . Далее происходит процесс IC и затем 3-нитроформазапы оказываются в S_1 состоянии, откуда уже молекула может только безызлучательно перейти в S_0 или в триплетные электронные состояния ниже S_1 .

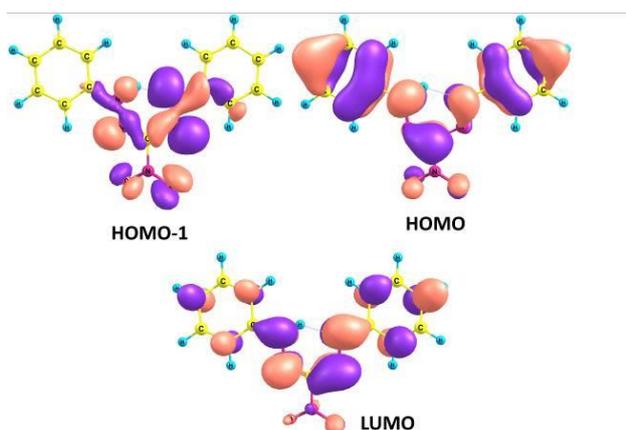


Рисунок 5.4 – Схематическое описание МО для 1,5-дифенил-3-нитроформаза

Зависимость $S_0 \rightarrow S_1$ от электронной природы заместителей является более выраженной, чем для $S_0 \rightarrow S_2$. С учетом того, что $S_0 \rightarrow S_1$ является «темным» переходом, то можно сделать вывод, что введение различных донорных и акцепторных заместителей, которые важны в определенных химических приложениях данных молекул, не сильно будет сказываться на их поглотительных свойствах.

В 2016 году нами были также рассмотрены в деталях изомеры 1,5-(4-метоксифенил)-3-нитроформаза [206]. Теоретически методом DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) были найдены восемь изомеров данной молекулы. С использованием распределения Больцмана было показано, что в растворе доминируют только два изомера, молекулярная структура которых показана на рисунке 5.5. Изомер TASC имеет энергию на 2 ккал/моль больше, чем TSSC. В связи с этим в растворе при равновесии и комнатной температуре доля изомер TSSC составляет 96,7 %, а TASC – всего 3,3 %.

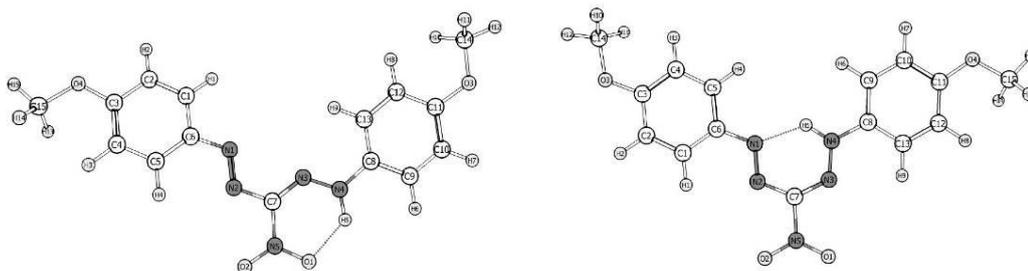


Рисунок 5.5 – Молекулярная структура изомеров TASC(слева) и TSSC(справа)

В спектрах ПМР наблюдаются сигналы протонов от двух изомеров. При этом химически их можно разделить и получить смеси с одним изомером. Вероятно, причиной такой возможности является существование большого активационного барьера при переходе из одной формы в другую. Интересным является то, что данные изомеры обладают различным цветом: TSSC обладает ярко красным цветом, а TASC имеет более розовый и блеклый цвет. Различная цветность данных изомеров обусловлена различием в их поглощательной способности. Действительно, согласно проведенным расчетам методом TDDFT/B3LYP/6-31++G(d,p) и измеренным электронным спектрам поглощения, интенсивность первой полосы, обусловленная первым электронным переходом ($f = 0,86$) TSSC почти в десять выше, чем у TASC ($f = 0,1$). При этом следует отметить, что данный 3-нитроформазаин отличается от других еще тем, что его первый электронный переход является $\pi \rightarrow \pi^*$, а второй наоборот $n \rightarrow \pi^*$. Другими словами, происходит инверсия двух электронных переходов, если учесть, что обычно для формазаинов первый является $n \rightarrow \pi^*$, а второй $\pi \rightarrow \pi^*$. При этом энергетическая щель между ними не превышает 600 см^{-1} . В связи с этим более вероятно, что при релаксации геометрии S_1 , положение электронных переходов будет таким же, как и в случае других 3-нитроформазаинов, и данная молекула не будет люминесцировать. Действительно, экспериментально люминесценция изомеров данной молекулы также не наблюдалась.

Следует отметить, что в работе [206] проводилось моделирование ПМР спектров данных изомеров методом DFT/B3LYP/6-31++G(d,p). Вычисленные значения химических сдвигов хорошо согласуются с их экспериментальными значениями, так как отклонение не превышает 1 ппм. В целом нужно отметить, что вычисление химических сдвигов методом DFT/B3LYP приводит к корректному описанию ПМР спектров также и для неароматических молекул, как в случае молекулы глюкозы и маннозы, для которых также было осуществлено нами моделирование в работе [209].

С молекулами формазаинов также связан класс стабильных вердазильных радикалов [230, 234]. Молекулы вердазильных радикалов представляют собой

циклическую структуру, где происходит π -делокализация спиновой плотности [230, 234]. Эти соединения не обладают люминесценцией, как и большинство радикальных систем, но в тоже время могут иметь экзотическую электронную структуру. На рисунке 5.6 показана молекулярная структура вердазильного радикала, где под R_i понимается положение i -го заместителя.

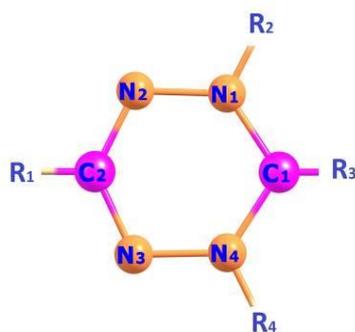


Рисунок 5.6 – Молекулярная структура вердазильных радикалов

В 2018 году нами детально исследована π -делокализация в вердазильных радикалах, а также в их окисленных и восстановленных формах путем вычисления магнитных токов [235]. В таблице 5.4 даны заместители и их положения в структуре на рисунке 5.6, которые были нами исследованы.

Таблица 5.4 – Заместители в R_1 - R_4 положениях в исследованных вердазильных радикалах

Молекула	R_1	R_2	R_3	R_4
0	H	CH ₃	O	CH ₃
1	C ₆ H ₄ OH	CH ₃	O	CH ₃
2	C ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃	O	CH ₃
3	C ₆ H ₅	CH ₃	O	CH ₃
4	C ₆ H ₄ CN	CH ₃	O	CH ₃
5	C ₆ H ₄ OH	C ₃ H ₇	O	C ₃ H ₇
6	C ₆ H ₄ CH ₃	C ₃ H ₇	O	C ₃ H ₇
7	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇	O	C ₃ H ₇
8	C ₆ H ₄ COOH	C ₃ H ₇	O	C ₃ H ₇
9	C ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ,H	C ₆ H ₅
10	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ,H	C ₆ H ₅

Окончание таблицы 5.4

11	$C_6H_4NO_2$	C_6H_5	C_6H_5, H	C_6H_5
12	$C_6H_4NO_2$	C_6H_5	H, H	C_6H_5
13	C_6H_5	C_6H_5	H, H	C_6H_5
14	$C_6H_4OCH_3$	C_6H_5	H, H	C_6H_5

В таблице 5.4 радикалы **0**, **1–8** являются 3-окса-вердализами, а **9–14** – вердазилами Куна. Первая группа соединений обладает большим потенциалом ионизации по сравнению с второй группой согласно экспериментальным данным [230, 234]. Это указывает на то, что первая группа должна быть более стабильной по сравнению со второй.

Результаты расчетов магнитных токов для соединений **3** и **9** показаны на рисунках 5.7 и 5.8. Внутри колец показан паратропический ток, а снаружи диатропический.

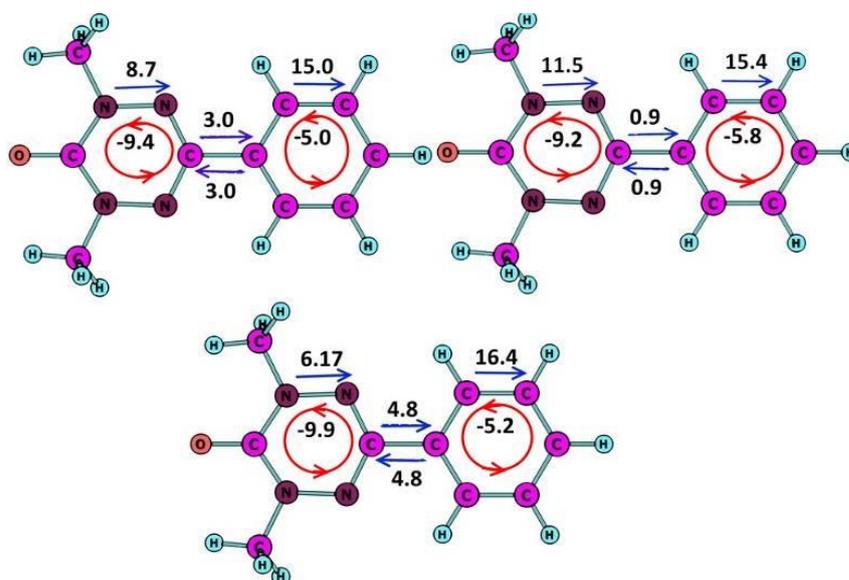


Рисунок 5.7 – Магнитные токи в радикале **3** (слева), его катионной форме (справа) и в анионной (внизу)

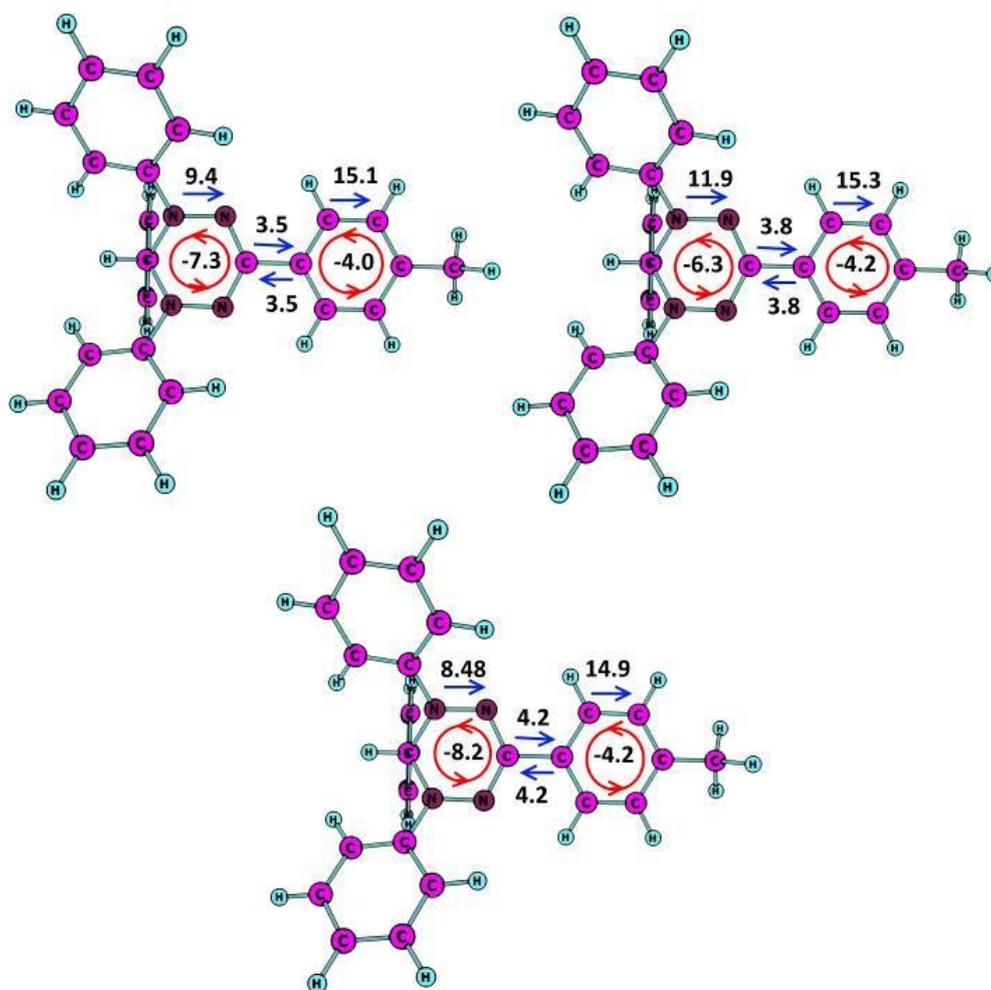


Рисунок 5.8 – Магнитные токи в радикале **9** (слева), его катионной форме (справа) и в анионной (внизу)

Как видно из рисунка 5.7, полный магнитный в вердазильном кольце в радикале **3** равен $-0,7$ нА/Т, что указывает на его неароматическую природу. В фенильном кольце данного радикала наблюдается ток $15,4$ нА/Т, что является близкой величиной к току в бензоле ($11,8$ нА/Т). При этом через связь С-С, соединяющей оба кольца, проходит ток 3 нА/Т. Дополнительно был вычислен магнитный ток внутри данной связи, что привело к неожиданному результату равному 4 нА/Т. Таким образом внутри самой С-С связи циркулирует локальный ток, что указывает на сильное взаимодействие между ними. В связи с этим, если исключить глобальный магнитный ток во всей системе, то можно показать, что локальный магнитный ток в вердазильном кольце равен $-3,7$ нА/Т. Это указывает на антиароматичность данного радикала и преобладания паратропического тока

в нем. Кроме того, сильное взаимодействие между двумя кольцами радикала **3** и существование глобального общего тока через два кольца указывает на возможность присутствия низколежащих переходов с переносом заряда. Действительно, расчеты, проведенные методом TDDFT/B3LYP/def2-TZVP, показали, что в молекуле **3** они присутствуют и фактически происходит перенос заряда с антиароматического вердазильного кольца на ароматическое фенильное кольцо.

Формально, вердазильное кольцо является 7π -электронной системой [235]. Удаление одного электрона должно приводить к 6π -электронной системе и, таким образом, к ароматичности катиона согласно правилам Хюккеля. Действительно, расчеты магнитных токов на рисунке 5.6 указывают на значение 2,31 нА/Т. Аналогично, исключая полный глобальный ток в системе можно прийти к величине 1,4 нА/Т. Таким образом, действительно катион **3** является слабо ароматической системой. При добавлении электрона формально приходим к 8π -электронной системе. Такая система ожидается антиароматичной согласно правилам Хюккеля. Действительно, магнитный ток в вердазильном кольце равен -3,73 нА/Т и с исключением глобального магнитного тока во всей системе он равен -8,5 нА/Т. Таким образом, система действительно антиароматична. Интересно отметить, что согласно экспериментальным данным, катионы данных молекул являются более стабильными, чем анионы, что в данном случае согласуется с полученными результатами [235]. Тенденция в π -электронной делокализации, наблюдаемая в системе **3**, типична целой серии соединений **1–8** и **0**. В последнем случае имеется только одно вердазильное кольцо.

В радикальном соединении **9** полный магнитный ток равен 2,1 нА/Т, что как бы указывает на его ароматичность. Однако в этом соединении также имеется глобальный магнитный ток, захватывающий всю систему, а также локальный ток в С-С. При исключении глобального магнитного тока можно показать, что локальный магнитный ток в вердазильном кольце равен -1,4 нА/Т, что указывает на слабую антиароматичность. Как и в случае радикала **3**, катион **9** является ароматическим (полный магнитный ток 5,68 нА/Т, а локальный 1,8 нА/Т), а анион

9 – антиароматический (полный магнитный ток 0,28 нА/Т, а локальный -3,9 нА/Т). Такая же тенденция сохраняется и для других радикалов Куна (**10–14**).

Таким образом, ароматичность окисленных и восстановленных форм рассмотренных вердазильных радикалов подчиняется правилам Хюккеля. Сами же радикалы являются слабо анитароматическими. При этом в 3-окса радикалах **1–8** полный магнитный ток больше, чем в случае **9–14** радикалов Куна. Дополнительно для выяснения причин различия в этих величинах нами была вычислена и визуализирована магнитно индуцированная спиновая плотность, показанная на рисунке 5.9.

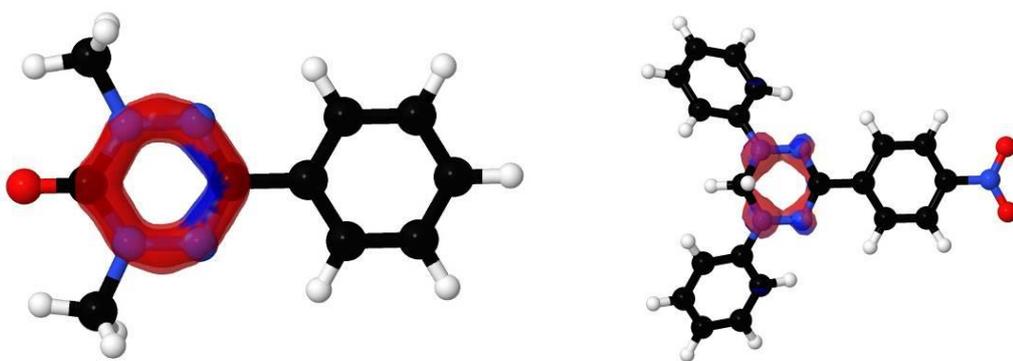


Рисунок 5.9 – Магнитно индуцированная спиновая плотность в **3** (слева) и в **9** (справа)

Как видно из рисунка 5.9, делокализация магнитно индуцированной спиновой плотности в **3** проходит по всему вердазильному кольцу, а в **9** делокализация происходит в меньшей степени. Действительно, в случае **3** приходим к величине -5,4 нА/Т, а в случае **9** к -1,4 нА/Т. Это еще раз указывает на то, что причиной большей стабильности 3-оксо радикалов является большая степень делокализации π -электронной спиновой плотности в данных молекулах, что приводит к большему потенциалу ионизации.

Таким образом, детально изучена π -электронная структура вердазильных радикалов и показано, что в них существует глобальная π -электронная делокализация, приводящая в магнитном поле к индуцированию глобального магнитного тока и существованию электронных переходов с переносом заряда.

5.3 Фотофизические свойства комплексов Alq_3 и $Ir(ppy)_3$

Молекулярный комплекс три 8-оксигидрохиолин алюминий (Alq_3) является общим и важным соединением в технологии светодиодов [236, 237]. Электрولюминесценция светодиодов, созданных на базе данного соединения, имеет флуоресцентную природу, принадлежащей Alq_3 [237]. Флуоресценция происходит на длине волны 500–520 нм [237]. Значение ϕ_{fl} в тоже время сильно зависит от природы растворителя и варьируется от 0,04 до 0,32 [238–245].

В 2018 году нами впервые проведены расчеты фотофизических свойств Alq_3 методом ХМС-QDPT2 в рамках алгоритма, описанного в главе 2 в ФК-приближении [82]. Расчеты проводились в равновесной геометрии S_1 , полученной методом TDDFT/B3LYP/def2-TZVP. При этом оценка k_{ISC} проводилась с одноэлектронным оператором спин-орбитального взаимодействия. Результаты расчета констант скоростей электронных переходов представлены на рисунке 5.10.

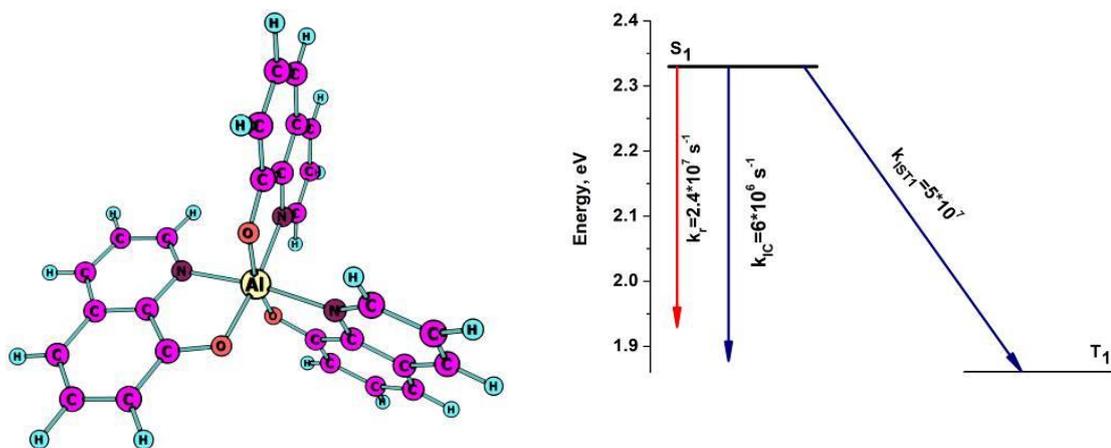


Рисунок 5.10 – Молекулярная структура и константы скоростей электронных переходов Alq_3

Как видно из рисунка 5.10, значения k_{IC} и k_{ISC} отличаются на один порядок и при этом сравнимы с k_r . Вычисленное значение ϕ_{fl} равно 0,25 и хорошо согласуется с диапазоном экспериментальных значений 0,04–0,32. Полученные результаты показывают, что k_r сравнимо с k_{ISC} . Поэтому любая деформация

геометрии S_1 , обусловленная межмолекулярными взаимодействиями, будет приводить к изменениям величины φ_{fl} в широком диапазоне, как и наблюдается в эксперименте. Промотирующими высокочастотными модами являются 1434 (0,1), 1634 (0,07); 1637 (0,29); 1659 (0,07). Здесь в скобках приведены значения y , а частоты даны в см^{-1} . Как было уже показано на примере молекулы тетраокса[8]циркулена большое количество промотирующих мод приводит к большему значению k_{IC} в ФК-приближении, чем в ГТ. В связи с этим можно считать, что полученные значения k_{IC} являются корректными.

Другим представителем неорганических молекул, который также важен в технологии светоизлучающих диодов, является неорганический комплекс три 2-фенилпиридина иридия $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ [246, 247]. В отличие от Alq_3 электролюминесценция светодиодов, созданных на базе данного соединения, обусловлена только его фосфоресценцией [246, 247]. Таким образом, следует ожидать, что величина φ_{fl} должна быть ничтожно малой. Результаты наших расчетов, приведенные на рисунке 5.11, показывают, что основным каналом тушения флуоресценции является k_{ISC} с огромным значением равным $2,3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, обусловленной значительным спин-орбитальным взаимодействием между S_1 и T_1 . Интересно отметить, что значение k_{IC} является ничтожно малым в связи с тем, что энергия S_1 лежит в диапазоне от 2,5 Эв до 3,0 Эв, где обычно доминирует процесс ISC. Кроме того, согласно проведенным расчетам, промотирующими высокочастотными модами являются 1040 (0,01); 1512 (0,14); 1615 (0,11). Здесь в скобках приведены значения y , а частоты даны в см^{-1} . По сравнению с Alq_3 , значения y у этих мод значительно ниже и это также обуславливает малое значение k_{IC} . Следует отметить, что полученное значение $2,3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ хорошо согласуется с результатами вычислений и экспериментальных оценок других авторов [248].

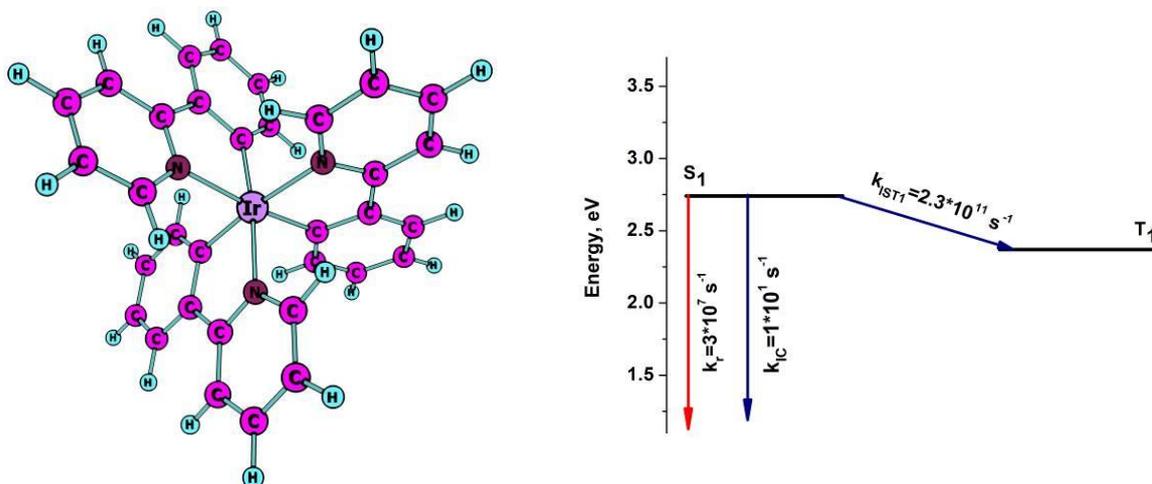


Рисунок 5.11 – Молекулярная структура и константы скоростей электронных переходов Ir(ppy)₃

Таким образом, получены фотофизические знания о важных неорганических комплексах Alq₃ и Ir(ppy)₃, актуальные в технологии светодиодов.

5.4 Фотофизические и спектроскопические свойства цинковых комплексов

Цинковые комплексы зарекомендовали себя в качестве хороших эмиттеров в технологии светоизлучающих диодов [249–253]. Согласно экспериментальным данным электролюминесценция светодиодов, созданных на базе данного соединения, обусловлена только их флуоресценцией [249–253]. Более того, атом Zn в таких соединениях играет только координирующую роль, а излучение и поглощение обусловлено электронными переходами между МО-и, локализованными на лигандах. В 2014 и 2018 годах мы детально изучили фотофизические свойства популярного в технологии светодиодов молекулярного соединения бис[8-(3,5-дифторфенилсульфаниламино)хинолината] цинка (II) (Zn(DFP-SAMQ)₂) [202, 210]. Для этих целей был использован метод ХМС-QDPT2. Молекулярная структура, фотофизические характеристики и схематическое описание МО, вовлекаемых в S₁→S₀, показаны на рисунке 5.12 и даны в таблице 5.5.

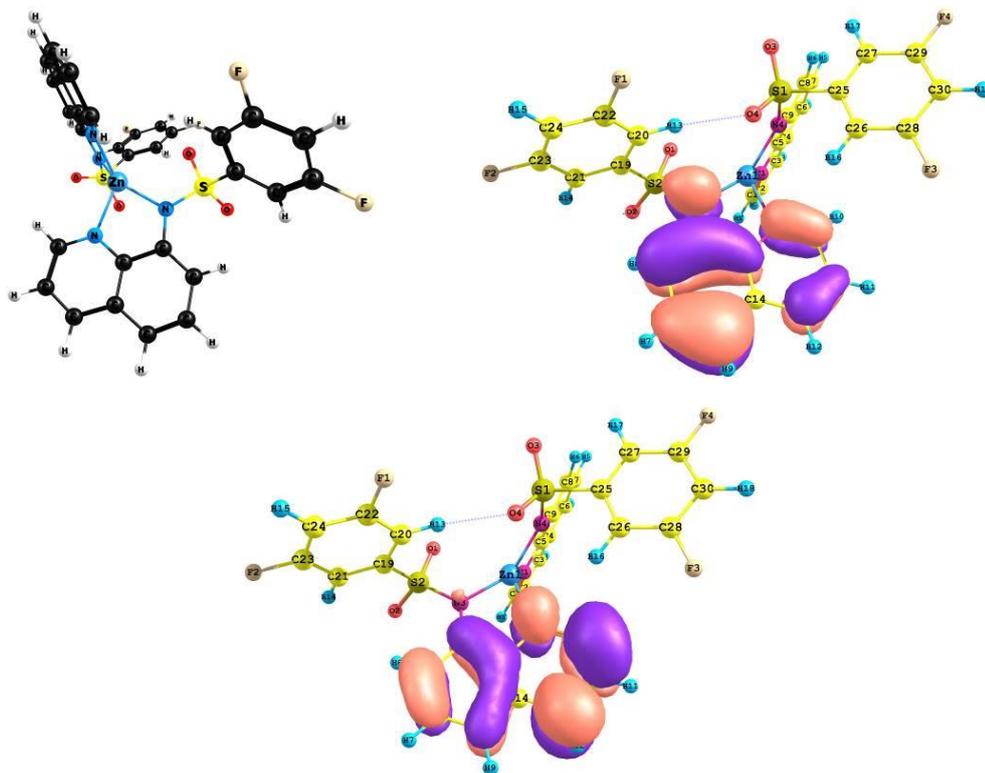


Рисунок 5.12 – Молекулярная структура $Zn(DFP-SAMQ)_2$ (слева), форма НОМО (справа) и LUMO (слева)

Таблица 5.5 – Спектроскопические и фотофизические характеристики молекулы $Zn(DFP-SAMQ)_2$

Электронные состояния и переходы	$E(f), \text{см}^{-1}$	Эксперимент, см^{-1}
$S_1 \rightarrow S_0$	19500(0,02)	20000
T_1	16800	
T_2	21400	
T_3	26000	
$\langle \Psi_{S_1} H_{SO} \Psi_{T_1} \rangle, \text{см}^{-1}$	0,05	
$k_r, \text{с}^{-1}$	$5 \cdot 10^6$	
$k_{ISC}, \text{с}^{-1}$	$5 \cdot 10^5$	
$k_{IC}, \text{с}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^7$	
ϕ_{fl}		0,3

Как видно из рисунка 5.5, НОМО и LUMO действительно локализованы только на лигандах. Электронный переход $S_1 \rightarrow S_0$ имеет коэффициент СИ равным 0,63 с НОМО на LUMO. Следует также отметить хорошее согласие теоретических

и экспериментальных значений энергий для $S_1 \rightarrow S_0$, так как отклонение составляет 500 см^{-1} . Ниже S_1 расположен только один триплет – T_1 . Важно отметить также малое значение $\langle \Psi_{S_1} | H_{SO} | \Psi_{T_1} \rangle$, равное $0,05 \text{ см}^{-1}$, вычисленное для одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия. Расчет k_{ISC} с предположением о наличии одной промотирующей моды 1400 см^{-1} с $y = 0,3$ приводит к значению $5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. В 2014 году мы еще не могли вычислять значение k_{IC} *ab initio* методами. В связи с этим нами была использована оценка k_{IC} на основе вычисленных значений k_{ISC} и k_r , а также с использованием экспериментального значения $\phi_{fl} = 0,3$. Результаты привели к значению $1,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, указывая на то, что основным каналом тушения флуоресценции в Zn(DFP-SAMQ)_2 является внутренняя конверсия.

В 2018 году нами также были рассмотрены эксиплексы Zn(DFP-SAMQ)_2 с N,N'-дифенил-N,N'-бис(альфа-нафтил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамин (далее NPD), последний используется в качестве транспортного слоя в устройствах светодиодов [202]. Для этих целей был использован метод TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p). Эксиплексы – это молекулярные комплексы, которые только существуют в S_1 . В большинстве случаев излучение эксиплексов образовано переходом с переносом заряда. Нами были найдены четыре структуры эксиплекса, три из которых имеют зарядопереносное состояние S_1 . Как и ожидалось, расчет методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) привел к заниженным значениям энергий электронных переходов [202]. Как было уже отмечено в главе 2, для коррекции расчетов энергий электронных переходов с переносом заряда необходимо использовать обменно-корреляционный функционал с большим процентом нелокального обмена. В связи с этим дополнительно были проведены расчеты TDDFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Функционал CAM-B3LYP на различных межэлектронных расстояниях использует разное значение нелокального обмена [254]. Благодаря этому позволяет в большинстве случаев корректно описать электронные энергии переходов с переносом заряда. Согласно таблице 5.5 энергия $S_1 \rightarrow S_0$ равна 20000 см^{-1} для Zn(DFP-SAMQ)_2 . Расчеты же для эксиплексов привели к значениям

в окрестности $16000\text{--}19000\text{ см}^{-1}$ методом TDDFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p), что хорошо согласуется с экспериментальным значением, равным 17860 см^{-1} .

Таким образом, изучены фотофизические свойства молекулы $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$, являющейся представителем целой серии класса цинковых комплексов, используемых в технологии светодиодов.

5.5 Спектроскопические и фотофизические свойства ароматических углеводов: бензол, полиацены, пирен

Ароматические углеводороды, такие как полиацены, пирен, представляют значительный интерес в области оптических приложений нанотехнологии [255–260]. В тоже время молекулы полиаценов являются хорошим рядом для тестирования квантово-химических методов по вычислению их ароматических и оптических свойств. Ароматические свойства молекул полиациенов с использованием технологии вычисления магнитно индуцированных токов были исследованы и описаны в работе за 2016 год [261]. В этом же году нами было исследовано детально изменение ароматичности молекулы бензола при образовании комплексов данной молекулы с молекулярным кислородом [205]. Для этих целей был применен метод ХМС-QDPT2 в расчете вычисления энергий электронных переходов и сил осцилляторов, а также MP2 для расчета магнитных токов в бензоле. Рассмотрим в деталях результаты, которые были получены в этой работе.

Формально молекула бензола является ароматической системой с 6π -электронами. Как было уже отмечено выше, значение $j = 11,8\text{ нА/Т}$ в бензоле. В жидкой фазе или в случае газообразного состояния молекула бензола может сталкиваться с молекулярным кислородом, что влияет, как на спектроскопию молекулы кислорода, так и может влиять на ароматичность бензола. Как хорошо известно, молекула кислорода имеет ненулевой магнитный момент в основном электронном состоянии, которое является триплетным. Отечественным ученым профессором Б. Ф. Минаевым было показано теоретически и затем

экспериментально подтверждено, что молекулы со значительным значением электрической поляризуемости усиливают магнитно дипольные электронные переходы в молекулярном кислороде при их столкновении за счет межмолекулярного взаимодействия [262–264]. Это введет к появлению электронных переходов с переносом заряда между такими молекулами и молекулярным кислородом [262–263]. На рисунке 5.13 показан молекулярный комплекс столкновения бензола с молекулярным кислородом и график зависимости j от межмолекулярного расстояния между ними. Как видно из рисунка 5.13, при сближении молекул магнитный ток возрастает с 11,8 нА/Т до 16,8 нА/Т на расстоянии 3,6 Å. Таким образом увеличивается π -электронная делокализация молекулы бензола. Интересным является то, что при сближении молекул на данное расстояние 3,6 Å интенсивность электронных переходов с переносом заряда возрастает, указывая на увеличение электронной плотности в бензоле. Однако при дальнейшем сближении магнитный ток падает до 3,5 Å, указывая на слабую ароматичность или даже на неароматичность системы. Это связано с тем, что при сближении меньше 3,5 Å, МО-и молекулярного кислорода и бензола сильно перекрываются и фактически образуется новая единая молекулярная система из молекулярного кислорода и бензола, которая имеет тенденцию к неароматичности.

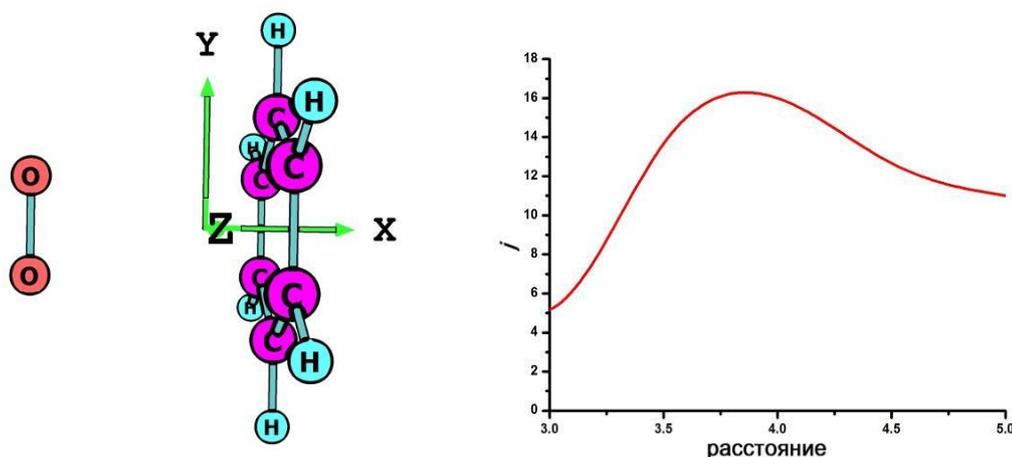


Рисунок 5.13 – Комплекс столкновения бензола с молекулярным кислородом (расстояние дано в ангстремах, а магнитный ток – в нА/Т)

Полученные выше результаты на рисунке 5.13 могут быть использованы в химических приложениях, где происходит окисление углеводов.

Как было отмечено выше, магнитные токи вычислялись для целой серии полиаценов другими авторами [261]. В 2018 году нами исследована фотофизика серии полиаценов от нафталина до гексацена с использованием алгоритма, описанного в главе 2, в ФК-приближении [82]. Особенностью данных молекул является то, что их симметрия описывается точечной группой D_{2h} . Это приводит к тому, что ненулевой вероятностью обладает только ISC процесс с S_1 на T_1 среди триплетов, которые лежат ниже S_1 . Расчеты методом ХМС-QDPT2 энергий электронных состояний показывают, что T_2 расположен очень близко к S_1 . Результаты расчетов приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Вычисленные энергии (в Эв) электронных состояний методом ХМС-QDPT2 с указанием также экспериментальных значений

Молекула	Состояние	ХМС-QDPT2	Эксперимент ^a
Нафталин	S_1	3,66(0,003)	3,86
	T_1	2,67	2,63
Антрацен	S_1	2,97(0,2)	3,3
	T_1	1,57	1,85
Тетрацен	S_1	2,7(0,1)	2,6
	T_1	1,16	1,26
Пентацен	S_1	1,9(0,1)	2,1
	T_1	0,7	0,95
Гексацен	S_1	1,6(0,1)	1,8
	T_1	0,5	0,81

^a Экспериментальные данные взяты из работы [265]

Нужно отметить, что теоретические и экспериментальные результаты хорошо согласуются друг с другом. При этом в случае молекулы нафталина, антрацена и тетрацена энергия S_1 больше 20000 см^{-1} . В работе [82] было показано, что значения k_{IC} для этих четырех молекул меньше 10^6 с^{-1} , при этом значение k_{ISC} ($S_1 \rightarrow T_1$) не превышает 10^5 с^{-1} . С учетом того, что значение k_r получается больше

10^6 с^{-1} , то это приводит к завышенным значениям в вычислениях φ_{fl} . Анализ высокочастотных промотирующих мод для рассматриваемых полиаценов приводит к большому их количеству со значительными величинами для $y > 0,3$. Это указывает на то, что ГТ-вклад в k_{IC} является значительно меньшим по сравнению с ФК-вкладом. Таким образом, ФК-приближение является корректным. Однако можно заподозрить, что одно из допущений, которое используется в данном алгоритме, описанном в главе 2, является некорректным.

Наиболее вероятным неверным допущением является то, что адиабатическое приближение для данной серии полиаценов является неверным. Если предположить, что значение $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_2)$ является ненулевым за счет неадиабатического смешивания волновых функций T_2 с S_2 , то такой переход действительно будет разрешенным. Теоретически такое смешивание было оценено в работе Г. В. Майера [266], а также в деталях в сравнениях с экспериментальными данными обсуждено в работе [267]. Конкретно показано, что процент смешивания данных состояний составляет 10 %. Это позволяет оценить значения $k_{ISC}(S_1 \rightarrow T_2)$ и корректно вычислить φ_{fl} в этом случае.

Таким образом, показано, что в случае молекул полиаценов пренебрежение неадиабатическим взаимодействием является неверным и его необходимо учитывать в расчетах фотофизических характеристик данных молекул. В дальнейшем планируется вести такую возможность в алгоритм, описанный в главе 2. Особенно является важным вести такую возможность для рассмотрения молекулы антрацена, которая используется в большинстве случаев в качестве люминофоров в тонких пленках [268, 269]. В 2014 году нами изучены все возможные димеры данной молекулы, которые могут образовываться при агрегации в тонких пленках [212]. На рисунке 5.14 показаны равновесные геометрии S_0 четырех возможных димеров антрацена, полученные методом TDDFT/B97D/6-31G(d,p). Функционал B97D содержит дисперсионную поправку, позволяющую корректно учесть межмолекулярное взаимодействие [270].

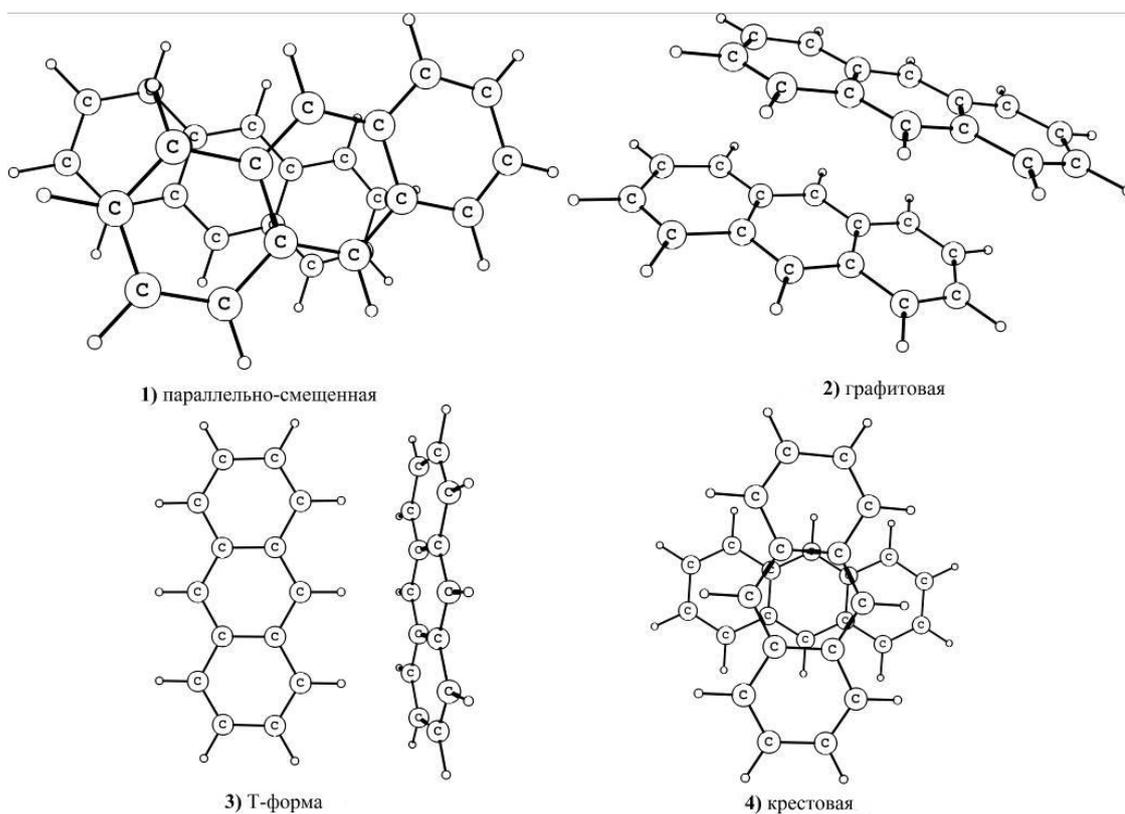


Рисунок 5.14 – Равновесные геометрии основного электронного состояния четырех димеров антрацена

Результаты расчетов показывают, что наиболее стабильной является графитовая форма с энергией связи 4390 см^{-1} . При этом все рассматриваемые димеры имеют разницу в электронных спектрах поглощения по положениям и интенсивностям. Сравнение с экспериментальным спектром поглощения показывает, что наиболее близким модельным спектром поглощения к экспериментальному обладает графитовая форма, что позволяет сделать вывод о ее доминировании. В дальнейшем при учете неадиабатического взаимодействия в описанный выше фотофизический алгоритм планируется вычислить фотофизические характеристики этого димера.

Рассмотрим также кратко результаты для молекулы пирена, которые были получены нами в работе за 2014 год [211]. В этой работе для моделирования вибронных спектров поглощения и излучения как в случае свободного пирена, так и в случае его нахождения в неорганических матрицах, нами было использовано

линейное приближение с рассмотрением факторов u наряду с методами, где полноценно учитываются эффекты Душинского и ГТ-приближение для радиационных переходов. В этой связи отметим, что результаты расчетов показывают, что эффект Душинского пренебрежимо мал даже для случаев, когда пирен рассматривался в окружении неорганических матриц. Кроме того, результаты расчетов показали, что только ХМС-QDPT2 дает корректное относительное положение двух электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$, а также приводит к хорошему согласию с экспериментальными значениями. В молекуле пирена $S_0 \rightarrow S_1$ является слабым или имеет нулевую вероятность, а $S_0 \rightarrow S_2$ сильно разрешен в электрически дипольном приближении. При этом флуоресценция наблюдается на длине волны электронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$, что указывает на ее сложный механизм. В работе [211] нами исследованы данные механизмы в ГТ-приближении. Показано, что рассмотрение ГТ-приближения не приводит к корректному описанию флуоресценции спектра пирена. В связи с этим, как в случае молекул полиаценов, можно предположить, что при рассмотрении фотофизических процессов данной молекулы необходимо рассматривать неадиабатическое взаимодействие.

5.6 Квантово-химические вычисления эффекта термической активированной флуоресценции

Класс молекул, в которых имеется близкое расположение уровней S_1 и T_1 ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$), является важным в технологии светоизлучающих диодов [271]. Как известно, при электрическом возбуждении в эмиссионном слое образуются синглетные и триплетные экситоны в светодиодах [271]. В случае органических люминофоров и люминофоров с легкими элементами в основном триплетные экситоны безызлучательно тушатся и только синглетные экситоны приводят к электролюминесценции. Только использование молекул с тяжелыми атомами, к примеру, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ позволяет активировать эффективно триплетные экситоны благодаря значительному спин-орбитальному взаимодействию. Такая ситуация

в области технологии светодиодов наблюдалась с 1987 года по 2011 год. Однако, в 2011 году впервые были синтезированы и эффективно использованы в технологии органических светодиодов молекулы, в которых расположение уровней S_1 и T_1 является очень близким ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$) [272]. В связи с этим при комнатной температуре происходит явление апконверсии, когда энергия заимствуется из среды на безызлучательный ISC переход $T_1 \rightarrow S_1$. Благодаря этому активируются триплетные экситоны, и внутренняя эффективность излучения эмиссионным слоем достигает 100 %. Такой процесс называется термически активированной флуоресценцией (TADF). Очевидно, что разработка таких материалов должна проводиться с использованием теоретических расчетов квантово-химическими методами. Последнее позволяет предсказывать люминесцентные свойства таких молекул еще до их синтеза.

В 2016–2019 годах нами были рассмотрены молекулярные соединения одновалентной меди [208], дибензотиофеновые сульфен производные (YAK) [203], в которых наблюдается эффект TADF. Помимо этого, были рассмотрены молекулы дивинилдифенил и дивинилфенантрен производные, в которых предполагалось наличие эффекта TADF [204]. Вычисления проводились с использованием метода TDDFT/CAMB3LYP/DGDZVP. В качестве медных комплексов были выбраны моноядерные комплексы меди (I), координированных с галогеном, трифенилфосфином и лигандом 4-(3,5-дифенилпиразолил-1)-6-(пиперидинил-1)пиримидином. Молекулярные структуры показаны на рисунке 5.15.

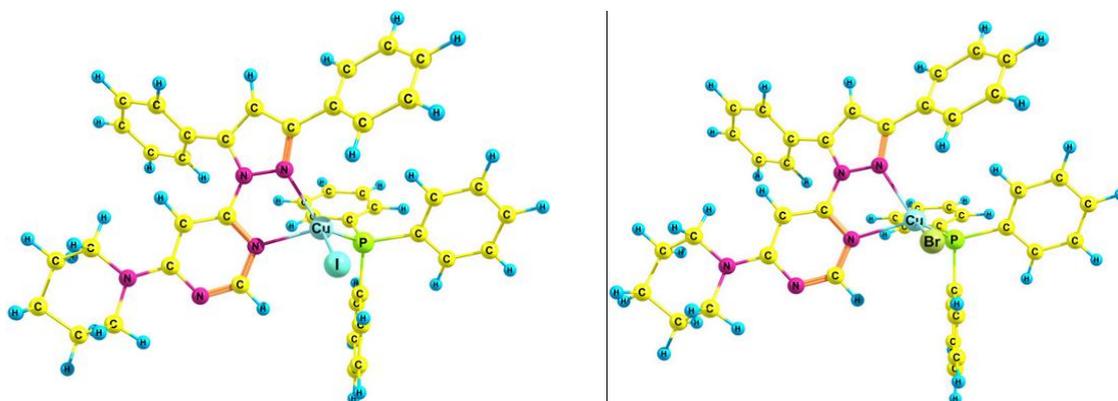


Рисунок 5.15 –Молекулярные структуры $[\text{CuLPPh}_3\text{I}]$ (слева), $[\text{CuLPPh}_3\text{Br}]$ (справа)

Как видно из рисунка 5.15, главным отличием в двух рассматриваемых структурах является наличие тяжелого атома I в первой структуре и менее тяжелого атома Br во второй. Результаты расчетов энергий электронных состояний приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Энергии вертикальных электронных переходов (в см^{-1}) и силы осцилляторов (в скобках) для $[\text{CuLPPh}_3\text{I}]$, $[\text{CuLPPh}_3\text{Br}]$, полученные в рамках метода TDDFT

Электронные состояния	TDDFT/CAMB3LYP/DGDZVP	
	$[\text{CuLPPh}_3\text{I}]$	$[\text{CuLPPh}_3\text{Br}]$
S_1	27027(0,010)	27655(0,040)
S_2	28379(0,020)	29179(0,040)
S_3	28911(0,040)	29749(0,004)
T_1	24520	24707
T_2	26691	27322
T_3	27058	27751
T_4	27312	27883

Как видно из таблицы 5.7, энергия S_1 равна $\sim 27000 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 26700 см^{-1} (375 нм) [273]. Таким образом, имеется хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными, так как отклонение не превышает 1300 см^{-1} . Отметим, что синглетные и триплетные уровни расположены близко относительно друг друга для двух комплексов, так как энергетическая щель между S_1 и T_1 не превышает 3200 см^{-1} , согласно результатам расчета TDDFT/CAMB3LYP. Однако этого недостаточно, чтобы возникал эффект TADF, где энергетическая щель между S_1 и T_1 должна быть около 1000 см^{-1} . Тем не менее, экспериментально эффект TADF для этих комплексов детектируется, поэтому можно предположить, что метод TDDFT/CAMB3LYP приводит к заниженным значениям энергии T_1 . К сожалению, в случае рассматриваемых комплексов не удалось применить метод ХМС-QDPT2. Это связано с тем, что в случае медных комплексов необходимо рассматривать достаточно большие активные пространства, включающие в себя d-АО

одновалентной меди и МО-лиганда. Несмотря на это, мы смогли вычислить матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между S_1 и T_1 с помощью метода CAS-CI, где были использованы одноконfigurационные волновые функции этих состояний, полученных в методе DFT. Результаты расчета привели к значению 231 см^{-1} в случае комплекса $[\text{CuLPPh}_3\text{I}]$ и к 2 см^{-1} для $[\text{CuLPPh}_3\text{Br}]$. Эти результаты в целом могут объяснить причину низкой эффективности светодиода, созданного на базе молекулы $[\text{CuLPPh}_3\text{Br}]$ по сравнению со светодиодом на $[\text{CuLPPh}_3\text{I}]$. Это связано с тем, что значение $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_1)$ является как минимум в 10^4 раз ниже для $[\text{CuLPPh}_3\text{Br}]$ по сравнению с $[\text{CuLPPh}_3\text{I}]$. Величина $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_1)$ непосредственно определяет эффективность процесса TADF и в целом эффективность светодиода.

В работе за 2019 год для молекул YAK были проведены расчеты $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_1)$ в рамках использования фотофизического алгоритма, описанного в главе 2. Для этих целей мы рассмотрели три молекулярные структуры, используемые в устройствах светодиодов, которые имеют различные эффективности. Молекулярные структуры показаны на рисунке 5.16, а результаты расчетов даны в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Матричные элементы одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия и константа $k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_1)$

Данные	1A	1L	2A
$\langle \Psi_{S_1} H_{so} \Psi_{T_1} \rangle, \text{ см}^{-1}$	0.03	0.03	1.10
$k_{ISC}(T_1 \rightarrow S_1), \text{ с}^{-1}$	6×10^2	8×10^{-2}	1×10^6

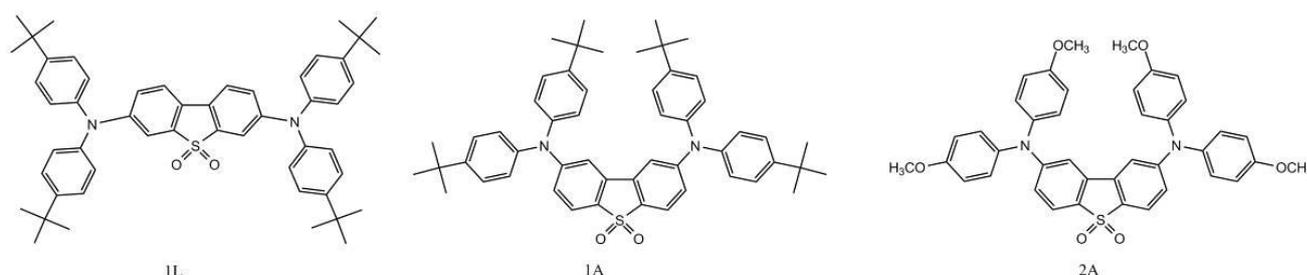


Рисунок 5.16 – Молекулярные структуры YAK: 1L, 1A и 2A

В таблице 5.8 $k_{ISC} (T_1 \rightarrow S_1)$ и $\langle \Psi_{S_1} | H_{so} | \Psi_{T_1} \rangle$ были получены с использованием метода ХМС-QDPT2. Было отмечено, что вычисляемые энергии электронных переходов хорошо согласуются с экспериментальными данными [203]. Результаты показывают, что процесс ISC $T_1 \rightarrow S_1$ наиболее эффективен для молекулы 2A по сравнению с другими молекулами по большей части из-за значения $\langle \Psi_{S_1} | H_{so} | \Psi_{T_1} \rangle$, которое больше на один порядок по сравнению с молекулами 1A и 1L. Действительно, созданные светодиоды на базе 2A обладают значительно большей эффективностью по сравнению с 1A и 1L.

Таким образом, метод ХМС-QDPT2 и созданный и описанный фотофизический алгоритм в главе 2, позволяет эффективно моделировать не только фотофизические свойства молекул, но также и характеризовать эффективность светодиодов, где используется эффект TADF. В этой связи отметим, что в работе [204] предполагалось, что в молекулах дивинилдифенил и дивинилфенантрен наблюдается эффект TADF. Однако проведенные расчеты методом ХМС-QDPT2 полностью исключили такую возможность, явно показав, что T_1 лежит значительно ниже S_1 .

5.7 Квантово-химические вычисления перепоглощения на длине генерации в задачах, связанных с лазерами на красителях

В параграфе 5.1 были рассмотрены молекулы BF₂ дипирромитенов. Как было отмечено выше, эти молекулы используются в лазерной технологии. Было отмечено, что лазеры, созданные на базе молекулы PM567, обладают высокой эффективностью. При этом в некоторых случаях наблюдается так называемое перепоглощение на длине волны генерации. Это может быть $T_i \rightarrow T_j$ или $S_i \rightarrow S_j$ электронные переходы со значительным значением f . В частности, в нашей работе было показано, что причиной низкой генерации лазера, созданного на базе одного из BF₂ дипирромитенов, является процесс перепоглощения на длине волны генерации [213]. Следует отметить, что расчеты характеристик электронных переходов между возбужденными электронными состояниями возможны только

при использовании ограниченного числа методов [213]. В этой связи следует еще раз отметить метод ХМС-QDPT2, который приводит к хорошему согласию рассчитанных теоретических значений с экспериментальными для таких переходов. В 2014 году нами также был использован данный метод для исследования причин низкой генерации молекулы хромена 13 по сравнению с хроменом 3 [273]. Лазеры, созданные на базе данных молекул, генерируют излучение в красном диапазоне и поэтому могут быть использованы в медицинских приложениях. Благодаря проведенному расчету методом ХМС-QDPT2 было показано, что действительно у молекулы хромена 13 имеются переходы $T_i \rightarrow T_j$ и $S_i \rightarrow S_j$, чьи энергии близки к длине волны генерации, у которых величина f значительно больше, чем для с хромена 3.

Таким образом, метод ХМС-QDPT2 может быть также эффективно использован для выявления причин низкой генерации лазеров на красителях, связанных с перепоглощением на длине волны генерации.

5.8 Выводы по главе 5

1. Двукратные электронные вклады в электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ составляют порядка 20 % для молекул BF_2 дипиромитенов. В связи с этим их электронные энергии могут быть вычислены корректно в рамках многоконфигурационных методов. При этом основным каналом тушения флуоресценции является интеркомбинационная конверсия.

2. Причиной отсутствия флуоресценции 3-нитроформазапов является то, что первый электронный переход является $\sigma \rightarrow \pi^*$ и имеет нулевую силу осциллятора.

3. 3-оксо вердазильные радикалы являются антиароматическими системами с магнитным током -3,7 нА/Т. Наличие глобального тока между фенильным и вердазильным кольцом обуславливает наличие низколежащих электронных переходов с переносом заряда. Анионы вердазильных радикалов являются

антиароматическими системами со значением тока $-8,5 \text{ нА/Т}$, а их катионы ароматическими $j = 1,4 \text{ нА/Т}$.

4. Делокализация спиновой плотности в 3-оксо вердазилах в 3,85 больше, чем в Кун радикалах. Это приводит к большей стабильности и большему потенциалу ионизации 3-оксо вердазилов.

5. В Alq_3 и $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ основным каналом тушения флуоресценции является интеркомбинационная конверсия.

6. Основным каналом тушения флуоресценции $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ является внутренняя конверсия со значением $1,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$

7. Для расчета квантового выхода флуоресценции молекул полиаценов необходимо учитывать неадиабатическое взаимодействие между электронными состояниями S_1 и S_2 .

8. Метод ХМС-QDPT2 и описанный фотофизический алгоритм в главе 2 могут быть использованы для оценки эффективности процесса термической замедленной флуоресценции.

Глава 6 Спектральные свойства апконверсных наночастиц, покрытых слоем ароматических красителей

Результаты исследований, отраженные в данной главе, опубликованы в работах автора [274–277]. В данной главе рассмотрены спектральные свойства апконверсных наночастиц, которые важны в биофотонике. Такие наночастицы покрывают слоем ароматических красителей, эффективно поглощающих в инфракрасной области электромагнитного спектра. В связи с этим знание спектроскопических свойств как данных красителей, так и самих апконверсных частиц является важным в задачах повышения их эффективности. Апконверсные наночастицы содержат лантаниды, моделирование электронных свойств которых является до сих пор вызовом для современной квантовой химии. В данной главе приведены результаты апробации метода ХМС-QDPT2 для данных объектов.

6.1 Апконверсные наночастицы

Апконверсные наночастицы поглощают свет в инфракрасной области электромагнитного спектра и затем излучают фотоны в видимой и даже в ультрафиолетовой области [278, 279]. Это возможно связано с тем, что в них поглощают ионы лантанидов, которые имеют долгоживущие электронные уровни [279]. Процесс преобразования энергии из инфракрасного диапазона в видимый можно описать следующим образом. Благодаря облучению фотонами инфракрасного диапазона несколько лантанидов переходят в возбужденное электронное состояние. За счет того, что уровни в лантанидах имеют большое время жизни (мс), в таких наночастицах успевает произойти безызлучательный электронный переход с одного возбужденного лантанида на другой. Таким образом, образуются лантаниды в возбужденных электронных состояниях с большей энергией, откуда происходит излучение с большей частотой света по сравнению с падающим излучением. Конечно, доля таких лантанидов мала и поэтому квантовый выход апконверсных наночастиц около 1 % [274]. И все же

этого достаточно, чтобы использовать такие апконверсные наночастицы в биофотоники в задачах биовизуализации глубоких слоев биоткани или воздействия на белки [274].

Наиболее популярной схемой является допирование лантанидов в неорганическую матрицу NaYF_4 , где происходит замещение атома Y лантанидом [278]. Следует отметить, что в самих лантанидах электронные переходы являются 4f-4f переходами и в связи с этим они запрещены по правилам четности. Ненулевая вероятность у таких переходов появляется за счет несимметричного окружения в неорганических матрицах, которое электростатически взаимодействует с ним [274]. При очень сильном взаимодействии (электрон-фононное взаимодействие) в спектрах поглощения и излучения у лантанидов появляются вибронные сателлиты [274].

Хотя вероятность поглощения фотонов ионами лантанидов в неорганических матрицах является ненулевой, все же она крайне слабая и поэтому квантовый выход излучения таких наночастиц является малым. На квантовый выход излучения влияет главным образом эффективность переноса энергии между лантанидами в неорганической матрице [274–279]. В наших работах эта эффективность была оценена по теории Ферстера [274–277]. Ионы лантанидов можно рассматривать точечными диполями и описывать взаимодействие между ними в рамках электростатического взаимодействия. Данный подход успешно нами применен и на основе данной теории были созданы наночастицы со сложной гетероструктурой, где процесс переноса энергии происходит каскадно [275].

Для увеличения эффективности поглощения излучения апконверсными наночастицами их покрывают слоем ароматических красителей, которые эффективно поглощают свет в инфракрасном диапазоне или на границе с красным диапазоном [274]. В таком случае вначале эффективно поглощает свет краситель и далее уже с красителя происходит безызлучательный перенос энергии на лантаниды в таких наночастицах. В таком случае краситель играет роли антенны и такую схему называют «антенна эффект». В большинстве случаев

используются цинаниновые красители [274]. В этой связи следует отметить, что моделирование электронных свойств цианиновых красителей является проблемой для методов квантовой химии [280]. Кроме того, и вычисление электронных уровней лантанидов также является сложной проблемой, так как требует учета релятивистских эффектов [277]. Таким образом, моделирование спектроскопических свойств апконверсных наночастиц, покрытые красителями является вызовом для методов квантовой химии.

6.2 Вычисление энергий электронных состояний ионов лантанидов методом ХМС-QDPT2

В 2016 году нами впервые были проделаны расчеты методом ХМС-QDPT2 энергий электронных состояний Yb^{3+} , Nd^{3+} и Tm^{3+} (обобщенно Ln^{3+}) в окружении матрицы NaYF_4 [277]. Для этих целей были рассмотрены три несимметричных окружения, показанных на рисунке 6.1. Для этих кластеров были вычислены энергии электронных переходов методом ХМС-QDPT2 с рассмотрением всех 4f-МО в активном пространстве. При этом для учета релятивистских эффектов в Ln^{3+} были использованы псевдопотенциалы [281]. Как известно, в Ln^{3+} спин-орбитальное взаимодействие достигает несколько сотен см^{-1} и даже тысячных см^{-1} . Расщепление электронных уровней Ln^{3+} за счет спин-орбитального взаимодействия рассчитывалась так же, как и в случае рассмотренных матричных элементов для серии молекул, описанных в предыдущих главах.



Рисунок 6.1 – Три возможных несимметричных окружения Yb^{3+}

В работе [277] нами представлены только конечные электронные спектры поглощения Ln^{3+} , так как именно они и требовались для оценки эффективности переноса энергии между красителем и Ln^{3+} . Ниже в таблицах 6.1–6.3 приведены результаты расчета энергий электронных состояний Ln^{3+} по описанной схеме, впервые. Здесь J – полный момент.

Таблица 6.1 – Энергии спин-смешанных электронных состояний Nd^{3+} в кластере, полученных методом ХМС-QDPT2

Терм	J	Теория, см^{-1}	Эксперимент, см^{-1} [282]
^4I	9/2	0-300	0
	11/2	1977-2134	1880
	13/2	4031-4243	3860
	15/2	6132-6607	5910
^4F	3/2	14037-14138	11290
	5/2	14725-14871	12330
	7/2	15769-15844	13280
	9/2	17000-17306	14570
^4S	3/2	15877-15941	13370
^2H	9/2	14725-14959	12470
	11/2	17048-17146	15800

Таблица 6.2 – Энергии спин-смешанных электронных состояний Yb^{3+} в кластере, полученных методом ХМС-QDPT2

Терм	J	Теория, см^{-1}	Эксперимент, см^{-1} [282]
^2F	7/2	0-234	0
^2F	5/2	10183-10375	10300

Таблица 6.3 – Энергии спин-смешанных электронных состояний Tm^{3+} в кластере, полученных методом ХМС-QDPT2

Терм	J	Теория, см^{-1}	Эксперимент, см^{-1} [282]
^3H	6	0	0-127
^3F	4	6518	5555-6170
^3H	5	8522	8340-8773

Окончание таблицы 6.3

^3H	4	13376	12607-13152
^3F	3	16101	14599-14770
^3F	2	17403	15190-15263
^1G	4	22023	20806-21775
^1D	2	33387	27868-28070
^1I	6	41575	34370-34746
^3P	0	43497	35372
^3P	1	44158	36231
^3P	2	44949	37973

Как видно из таблиц 6.1–6.3, нижние уровни энергий очень хорошо описываются методом ХМС-QDPT2. В целом метод позволяет адекватно спрогнозировать тенденцию в уровнях энергии.

6.3 Вычисление энергий электронных цианиновых красителей методом ХМС-QDPT2

В 2016 году нами также изучены структурные и электронные состояния молекулы из ряда цианиновых красителей, чья структура показана на рисунке 6.2 [275, 277]. Этот краситель излучает на длине волны 825 нм (12100 см^{-1}) и поглощает на длине волны 800 нм (12500 см^{-1}). Результаты расчета методами TDDFT/B3LYP, CC2 и ХМС-QDPT2 даны в таблице 6.4.

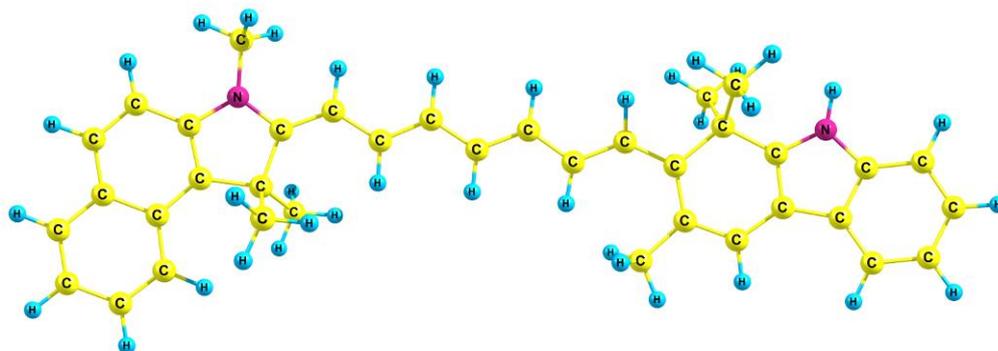


Рисунок 6.2 – Молекулярная структура цианинового красителя, используемого в качестве «антенны» в работах [275, 277]

Таблица 6.4 – Энергии электронных переходов в см^{-1} и силы осцилляторов в скобках, полученные методами TDDFT, CC2 and XMC-QDPT2 с базисным набором

State	B3LYP/6-31G(d,p)	CC2/def2-TZVP	XMC-QDPT2/6-31G(d,p) CASSCF(12,12)
S ₁	14530(2,3)	10344	9400(1,8)
S ₂	18182(10 ⁻³)	19082	18647(0,05)
S ₃	20543(0,03)	23856	22439(0,11)
S ₄	21466(0,2)	–	–
T ₁	5850	7906	7180
T ₂	12870	15218	16671
T ₃	16385	21703	19676
T ₄	17575	–	–

Как было уже отмечено выше, вычисления энергий электронных переходов методом TDDFT представляют значительную проблему [280]. Если рассмотреть данные в таблице 6.4, то можно увидеть, что в целом оба метода XMC-QDPT2 и CC2 приводят к близким друг к другу результатам и в целом хорошо согласуются с экспериментом по сравнению с методом TDDFT. С учетом того, что учет двукратных электронных возбуждений полноценно реализован в методе XMC-QDPT2, а в CC2 – в рамках теории возмущений, то можно сделать вывод о том, что завышение при использовании метода TDDFT не связано с некорректным учетом двукратных электронных возбуждений. В работе [280] было показано, что основная проблема связана с некорректным описанием, так называемой альтернативой (геометрия, взаимодействие между атомами C) в «цепочке», которая соединяет ароматические кольца в DFT. Использование различных функционалов с различным весом нелокального обмена не приводит к значительному улучшению [280]. В тоже время, согласно таблице 6.4, *ab initio* методы дают приемлемый результат при их использовании.

Таким образом, показано, что метод ХМС-QDPT2 позволяет эффективно вычислять энергии электронных переходов для цианиновых красителей со сложной специфической структурой.

6.4 Выводы по главе 6

1. Энергии электронных состояний для цианиновых красителей корректно вычисляются *ab initio* методами, такими как ХМС-QDPT2 и СС2. Причиной некорректного описания таких состояний методом TDDFT является некорректное описание электронной плотности большинством обменно-корреляционных функционалов в С-С=С связях в «цепочке», которая соединяет ароматические кольца в DFT.

2. Электронные уровни ионов лантанидов в окружении неорганических матриц могут быть корректно смоделированы методом ХМС-QDPT2 при включении в активное пространство только 4f-АО лантанидов.

Заключение

В настоящей работе рассмотрены теоретические модели исследования электронных и спектроскопических свойств молекул, основанные на квантово-химических вычислительных методах. С 2013 года по настоящее время автором настоящей работы были исследованы электронные свойства макрогетероциклических молекул, такие как π -электронная делокализация, индекс ароматичности с помощью техники магнитно индуцированных токов. Такие токи влияют на химические сдвиги протонов в спектрах ПМР. Впервые магнитно индуцированные токи были вычислены для целой серии антиароматических порфириноидов и гетеро[8]циркуленов. При этом были рассмотрены также радикальные структуры. Благодаря проделанной работе было показано, что зависимость между магнитно индуцированными токами и магнитной восприимчивостью является почти линейной. Сильные паратропические магнитно индуцированные токи обусловлены специфической электронной структурой в антиароматических молекулах, у которых присутствуют низко лежащие энергетически электронные переходы с большим магнитным моментом перехода (5–15 Бор). Некоторые из сильно антиароматических порфириноидов с закрытой электронной оболочкой являются парамагнитными. Показано, что сильно антиароматические молекулы имеют короткие времена жизни (нс) триплетных электронных состояний.

С 2013 года по настоящее время автором настоящей работы совершенствовалась методика вычисления констант скоростей безызлучательных электронных переходов. Константа k_{ISC} с 2014 по 2016 годы вычислялась с использованием матричных элементов и энергий электронных переходов, вычисленных методами *ab initio*, но с оценкой колебательных интегралов по методике В. Я. Артюхова. Аналогично до 2018 года константа k_{IC} вычислялась на основе энергий электронных переходов, полученных методами *ab initio*, однако матричный элемент NACME вычислялся полуэмпирическим методом INDO. С 2018 года автором был создан алгоритм, с помощью которого обе константы

k_{ISC} и k_{IC} вычисляются в ФК-приближении с использованием методов *ab initio* и DFT. В 2019 году автором настоящей работы данный алгоритм был расширен, и стало возможным вычислять k_{ISC} и k_{IC} в ГТ-приближении, причем достаточно быстро с использованием фитинговых кривых. К настоящему времени данный алгоритм может быть применен почти для любых молекул, где выполняются адиабатическое приближение и эффект Душинского мал. Благодаря развитию данного алгоритма с 2013 по 2019 годы и его использованию, были получены знания о фотофизических свойствах молекул гетеро[8]циркуленов, антиароматических порфириноидов, а также многих других молекул, актуальных в органической электронике и в техники лазеров на красителях. Была найдены корреляции и закономерности между электронной спектроскопией, фотофизикой молекул гетеро[8]циркуленов и антиароматических порфириноидов. Ниже даются главные выводы настоящей работы.

1. Наиболее детальной и универсальной схемой характеристики ароматических свойств молекул π -электронной делокализации является техника вычисления магнитно индуцированных токов в программном пакете GIMIC.

2. В рамках теории функционала плотности использование функционала B3LYP приводит к корректным значениям магнитно индуцированных токов для ароматических систем. Однако использование данного функционала приводит к завышению на 10–30 нА/Т величины j в случае сильно антиароматических систем. Это связано с тем, что 30 % нелокального ХФ-обмена недостаточно для корректного вычисления паратропической составляющей j . В таких случаях необходимо использовать функционал BNLYP с большим ХФ-обменом (50 %).

3. Теория MP2 позволяет адекватно вычислять j для молекул любой электронной природы, включая ароматические, антиароматические и неароматические системы.

4. Магнитно индуцированные токи связаны с ароматичностью молекулы, могут быть использованы для характеристики водородных связей, для оценки магнитной восприимчивости молекул, для характеристики и оценки магнитных дипольных электронных переходов в молекулах.

5. Точность вычисления энергий электронных переходов методами TDDFT и ХМС-QDPT2 составляет 0,1 Эв. При этом метод ХМС-QDPT2 позволяет получить корректные относительные положения синглетных и триплетных электронных состояний. При малом проценте двукратных электронных возбуждений (< 10 %) метод СС2 также приводит к точности 0,1 Эв вычисляемых энергий электронных состояний и корректному расположению электронных состояний различной мультиплетностью относительно друг друга.

6. Эффект Душинского для молекул порфириноидов и гетеро[8]циркуленов является малым, что позволяет использовать линейное приближение для вычисления факторов ФК и ГТ.

7. Для вычисления k_{ISC} и k_{IC} необходимо использовать ГТ-приближение. В случае k_{ISC} матричные элементы $H_{so}^{if}(1)$ и $H_{so}^{if}(1,2)$ оператора спин-орбитального взаимодействия в ФК-приближении дают сравнимый вклад, но с разными знаками. Поэтому адекватное значение может быть получено только с включением ГТ-члена в вычисление k_{ISC} . Однако если в молекуле есть хотя бы одна мода с $u > 0,1$ с частотой $> 1000 \text{ см}^{-1}$, то члены в ФК-приближении и ГТ-член дают сравнимый вклад и тогда можно использовать $H_{so}^{if}(1)$ в ФК-приближении для оценки k_{ISC} . В общем случае ФК-член и ГТ-член k_{IC} сравнимы друг с другом, поэтому требуют совместного вычисления. Однако если в молекуле достаточно много мод с $u > 0,1$ с частотой $> 1000 \text{ см}^{-1}$, то, как правило, в этом случае k_{IC-FC} больше k_{IC-NT} . В противном случае, когда такие моды отсутствуют, то k_{IC-NT} значительно больше k_{IC-FC} .

8. Для быстрого и эффективного вычисления k_{ISC} и k_{IC} в обеих ФК- и ГТ-приближениях можно использовать фитинговые кривые, использование которых основано на знании колебательной структуры (значения ХР и частот основных колебательных мод) молекулы.

9. При вычислении k_{IC} моды Х-Н (Х=С, N и О) дают большой вклад в матричный элемент оператора неадиабатичности, а моды с ХР $> 0,01$ приводят к большему вкладу в ФК-факторы, которые также требуется вычислить для получения значения k_{IC} .

10. В случае k_{ISC} в ФК-приближении моды с $XP > 0,1$ с частотой $> 1000 \text{ см}^{-1}$ дают наибольший вклад.

11. Величины магнитно индуцированных токов, индексы ароматичности для классических порфириноидов являются почти одинаковыми. Такие системы являются 26π -электронными в которых все π -электроны участвуют в процессе делокализации. При этом 8π -электронов делокализованы в меньшей степени, что указывает на их классическое описание, как 18π -электронных систем. Величина $j \sim 26 \text{ нА/Т}$ в таких системах.

12. В молекуле порфина величины $k_{ISC-HT} = 7 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ и $k_{IC-HT} = 8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, что указывает на то, что основным каналом тушения флуоресценции является k_{IC} . При этом ФК-приближение не является корректным для вычисления обеих констант, в связи с тем, что наибольшее $y = 0,03$ только у моды 1393 см^{-1} . Таким образом, все константы скоростей электронных переходов, описывающих деактивацию возбужденной электронной энергии S_1 , могут быть описаны только в ГТ-приближении.

13. Магнитные токи в гетеропорфинах сильно зависят от природы гетероатомов, указывая на то, что и ароматичность, и π -электронная делокализация в них существенно отличаются. При этом изофлорины являются сильно антиароматическими молекулами.

14. В сильно антиароматических порфириноидах присутствует энергетически низкий электронный переход ($< 1,5 \text{ Эв}$), имеющий магнитный момент перехода порядка 5 Бор. Такие молекулы могут быть парамагнитными во внешнем поле, несмотря на то, что имеют закрытую электронную оболочку. Электронные состояния сильно антиароматических порфириноидов обладают необычно коротким времени жизни (нс).

15. Зависимость величины магнитного тока от магнитной восприимчивости является квазилинейной. Это позволяет вычислять одну величину при известных значениях другой.

16. Расширенные порфириноиды – модифицированные [34]октафирины двумя дитиенотиофенами обладают бициклической ароматичностью, приводящей

к циркуляциям двух независимых магнитных токов во внешнем магнитном поле. Их однократно и двукратно окисленные формы в дублетных и триплетных электронных состояниях не подчиняются правилам теории ароматичности Бейрда. Изменение в их электронных спектрах поглощения при окислении не может быть однозначно связано с изменением их ароматичности.

17. Молекулы гетеро[8]циркуленов являются в основном неароматическими системами со значением $j \sim -2$ нА/Т. При этом внутренний 8-углеродный цикл (hub) является антиароматическим с доминированием паратропического тока, а внешний цикл (rim) – ароматическим с доминированием диатропического тока. Дианионы гетеро[8]циркуленов являются ароматическими системами, а дикатионы могут быть ароматичными или сильно антиароматическими системами.

18. Положение сильно разрешенного магнитно дипольного электронного перехода обуславливает в гетеро[8]циркуленах их антиароматичность. Когда он расположен ниже 1,5 Эв, это приводит к их антиароматичности и доминированию паратропического тока. Его расположение между 1,5 эВ и 3,5 Эв энергетическими диапазонами обуславливает неароматичность гетеро[8]циркуленов. При его нахождении выше 3,5 Эв и уменьшении величины интенсивности он обуславливает их ароматичность. Причем данная корреляция не зависит от заряда гетеро[8]циркуленов.

19. Основным каналом тушения флуоресценции тетраокса[8]циркулена является внутренняя конверсия $k_{IC} = 6 \cdot 10^7$ с⁻¹. При этом k_{IC} может быть корректно описана в ФК-приближении, так как ГТ-вклад в ее значение меньше на один порядок. В бензоаннелированных гетеро[8]циркуленах основным каналом тушения флуоресценции является интеркомбинационная конверсия.

20. В гетеро[8]циркуленах важную роль играет колебательная мода, локализованная на внутреннем 8-углеродном цикле (hub) с частотой ~ 1700 см⁻¹. В ФК-приближении она дает главный вклад в вибронную прогрессию полос электронного спектра поглощения. Если ее значение $y > 0,5$, то она приводит

к значительному росту значения k_{IC} , как в случае с молекулой тетраокса[8]циркулена.

21. Электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ становится разрешенным за счет электронно-колебательного взаимодействия, вовлекаемой возбуждения 1630 см^{-1} моды с симметрией E_U в молекуле тетраокса[8]циркулена.

22. Бензоаннелирование гетеро[8]циркуленов приводит к росту значения k_r и j (индексу ароматичности), а присоединение трет-бутильных заместителей увеличивает значение k_{ISC} . Эти два механизма модификации молекул гетеро[8]циркуленов позволяют управлять их фотофизическими и спектроскопическими свойствами.

23. Молекулы гетеро[8]циркуленов с гетероатомами $-\text{Ge}$ и $-\text{Se}$ могут быть использованы в фотодинамической терапии, так как обладают значительным выходом в триплетные электронные состояния. При этом значения k_{IC} для данных молекул является ничтожно малым по сравнению с k_{ISC} . Этильные заместители не играют фактически никакой роли в увеличении или изменении значений k_{ISC} и k_{IC} . При этом вычисление значений k_{ISC} может быть корректно проведено только в ГТ-приближении.

24. Двукратные электронные вклады в электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ составляют порядка 20 % для молекул VF_2 -дипиромитенов. В связи с этим их электронные энергии могут быть вычислены корректно в рамках многоконфигурационных методов. При этом основным каналом тушения флуоресценции является интеркомбинационная конверсия.

25. Причиной отсутствия флуоресценции 3-нитроформазапов является то, что первый электронный переход является $\sigma \rightarrow \pi^*$ и имеет нулевую силу осциллятора.

26. 3-оксо вердазильные радикалы являются антиароматическими системами с магнитным током $-3,7 \text{ нА/Т}$. Наличие глобального тока между фенильным и вердазильным кольцом обуславливает наличие низколежащих электронных переходов с переносом заряда. Анионы вердазильных радикалов

являются антиароматическими системами со значением тока $-8,5 \text{ нА/Т}$, а их катионы ароматическими $j = 1,4 \text{ нА/Т}$.

27. Делокализация спиновой плотности в 3-оксо вердазилах в 3,85 больше, чем в Кун радикалах. Это приводит к большей стабильности и большему потенциалу ионизации 3-оксо вердазилов.

28. В Alq_3 и $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ основным каналом тушения флуоресценции является интеркомбинационная конверсия.

29. Основным каналом тушения флуоресценции $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ является внутренняя конверсия со значением $1,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$.

30. Для расчета квантового выхода флуоресценции молекул полиаценов необходимо учитывать неадиабатическое взаимодействие между электронными состояниями S_1 и S_2 .

31. Метод ХМС-QDPT2 и описанный фотофизический алгоритм в главе 2 могут быть использованы для оценки эффективности процесса термической замедленной флуоресценции.

32. Энергии электронных состояний для цианиновых красителей корректно вычисляются *ab initio* методами, такими как ХМС-QDPT2 и СС2. Причиной некорректного описания таких состояний методом TDDFT является некорректное описание электронной плотности большинством обменно-корреляционных функционалов в С-С=С связях в «цепочке», которая соединяет ароматические кольца в DFT.

33. Электронные уровни ионов лантанидов в окружении неорганических матриц могут быть корректно смоделированы методом ХМС-QDPT2 при включении в активное пространство только 4f-АО лантанидов.

Планируется в дальнейшем ведение учета эффекта Душинского, неадиабатического смешивания электронных состояний в фотофизический алгоритм, описанный в главе 2. Эффект Душинского может быть существен для «нежестких» молекул с большим стоксовым сдвигом. Неадиабатическое смешивание электронных состояний также может быть важным для молекул

полиаценов, которые были рассмотрены в настоящей работе. Ведение отмеченных двух эффектов позволит фактически в полной мере учитывать все эффекты, которые необходимы для оценки внутримолекулярных безызлучательных электронных переходов.

Список сокращений и условных обозначений

- DFT – density of functional theory (теория функционала плотности)
- АО – atomic orbital (атомная орбиталь)
- МО – molecular orbital (молекулярная орбиталь)
- CASSCF – Complete active space self-consistent field (метод полного самосогласованного активного пространства)
- CI – conifigurational interaction (конфигурационное взаимодействие)
- CC – coupled cluster – связанные кластеры
- HF – Hartree-Fock - метод Хартри-Фока
- MP2 – теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка
- FC и ФК – Franck-Condon (Франк-Кондоновское приближение)
- НТ и ГТ – Hergberg-Teller (Герцберг-Теллеровое приближение)
- HR, ХР или γ – Huang-Rhys (Хуанг-Рис факторы)
- ХМС-QDPT2 – extended quasy degenerate multiconfigurational perturbational theory at the second order (метод расширенной квазивырожденной многоконфигурационной теории возмущений второго порядка).
- Single-reference – одноконфигурационные метод
- Multi-reference – многоконфигурационный метод
- SOC – спин-орбитальное взаимодействие
- S_n – n-е синглетное электронное состояние (n=0 основное)
- T_n – n-е триплетное электронное состояние (n=0 основное)
- j – магнитно индуцированная плотность тока
- k_{IC} – константа скорости внутренней конверсии
- k_{ISC} – константа скорости интеркомбинационной конверсии

Список литературы

1. Almedia-Marerro V. Porphyrinoid biohybrid materials as an emerging toolbox for biomedical light management / V. Almedia-Marerro, E. Winckel, E. Anya-Plaza, T. Torres, A. Escosura // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47, № 19. – P. 7369–7400.
2. Baryshnikov G. V. Electronic structure, aromaticity and spectra of hetero[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 85, № 5. – P. 455.
3. Penfold T. J. Spin-Vibronic Mechanism for Intersystem Crossing / T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 118, № 15. – P. 6975–7025.
4. Fliegl H. The gauge including magnetically induced current method / H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13, is. 46. – P. 20500–20518.
5. Peeks M. D. Aromatic and antiaromatic ring currents in a molecular nanoring / M. D. Peeks, T. D. Claridge, H. L. Anderson // *Nature*. – 2017. – Vol. 541. – P. 200–203.
6. Schleyer P. R. What is aromaticity? / P. R. Schleyer, H. Jiao // *Pure and Applied Chemistry*. – 1996. – Vol. 68, № 2. – P. 209–218.
7. Nazario M. Challenges in aromaticity: 150 years after Kekulé's benzene / M. Nazario, T. S. Lawrence // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – P. 6397–6400.
8. Huckel E. Quanstentheoretische Beitrage zum Benzolproblem / E. Huckel // *Zeitschrift fur Physik*. – 1931. – Vol. 72. – P. 310–337.
9. Huckel E. Quanstentheoretische Beitrage zum Benzolproblem / E. Huckel // *Zeitschrift fur Physik*. – 1931. – Vol. 70. – P. 204–286.
10. Breslow R. Antiaromaticity / R. Breslow // *Accounts of Chemical Research*. – 1973. – Vol. 6, № 12. – P. 393–398.
11. Breslow R. Novel Aromatic and Antiaromatic Systems / R. Breslow // *The Chemical Record*. – 2014. – Vol. 14, № 6. – P. 1174–1182.

12. Chen Z. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion / Z. Chen, C. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. Schleyer // *Chemical Reviews*. – 2005. – Vol. 105. – P. 3842–3888.
13. Pople J. A. Proton Magnetic Resonance of Hydrocarbons / J. A. Pople // *The Journal of Chemical Physics*. – 1956. – Vol. 24, is. 5. – P.1111.
14. Pople J. A. Molecular orbital theory of aromatic ring currents / J. A. Pople // *Molecular Physics*. – 1957. – Vol. 1. – P. 175–180.
15. Gomes J. A. N. F. Aromaticity and Ring Currents / J. A. N. F. Gomes, R. B. Mallion // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101. – P. 1349–1383.
16. Gershoni-Poranne R. Magnetic criteria of aromaticity / R. Gershoni-Poranne, A. Stanger // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – P. 6597–6615.
17. Kekule A. Sur la constitution des substances aromatiques / A. Kekule // *Bulletin de la Société Chimique de Paris*. – 1866. – Vol. 3. – P. 98–110.
18. Kekule A. Untersuchungen uber aromatische Verbindungen / A. Kekule // *Annalen der Chemie und Pharmacie*. – 1866. – Vol. 137. – P. 129–196.
19. Kekule A. Lehrbuch Der Organischen Chemie / A. Kekule. – Erlangen: Vlg. von Ferdinand Enke, 1866. – 488 p.
20. Erlenmeyer E. Studien uber die s. g. aromatischen Sauren / E. Erlenmeyer // *Annalen der Chemie und Pharmacie*. – 1866. – Vol. 137. – P. 327–359.
21. Pascal P. Magnetochemical researches / P. Pascal // *Annales de Chimie et de Physique*. – 1910. – Vol. 19. – P. 5–70.
22. Armit J. W. CCXI.–Polynuclear heterocyclic aromatic types. Part II. Some anhydronium bases / J. W. Armit, R. Robinson // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. – 1925. – Vol. 127. – P. 1604–1618.
23. Pauling L. The Diamagnetic Anisotropy of Aromatic Molecules / L. Pauling // *The Journal of Chemical Physics*. – 1936. – Vol. 4. – P. 673–677.
24. London F. Quantum theory of interatomic currents in aromatic compounds / F. London // *Journal de Physique et Le Radium*. – 1933. – Vol. 8. – P. 397–409.
25. Flygare W. H. Molecular Zeeman Effect of Cyclopentadiene and Isoprene and Comparison of the Magnetic Susceptibility Anisotropies / W. H. Flygare,

R. C. Benson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1970. – Vol. 92, № 26. – P. 7523–7529.

26. Kutzelnigg W. Theory of Magnetic Susceptibilities and NMR Chemical Shifts in Terms of Localized Quantities / W. Kutzelnigg // *Israel Journal of Chemistry*. – 1980. – Vol. 19. – P. 193–200.

27. Reddy J. S. Planar Meso Pentafluorophenyl Core Modified Isophlorins / J. S. Reddy, V. G. Anand // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – P. 3718–3719.

28. Hensel T. Synthesis of Heterocyclic [8]Circulenes and Related Structures / Hensel, N. Andersen, M. Plesner, M. Pittelkow // *Synlett*. – 2016. – Vol. 27. – P. 498–525.

29. Herges R. Topology in Chemistry: Designing Mobius Molecules / R. Herges // *Chemical Reviews*. – 2006. – Vol. 106, № 6. – P. 4820–4842.

30. Goff H. M. Carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of water-soluble porphyrins and metalloporphyrins / H. M. Goff // *Bioinorganic Chemistry*. – 1978. – Vol. 9, № 1. – P. 61–79.

31. Gouterman M. Spectra of porphyrins / M. Gouterman // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1961. – Vol. 6. – P. 138–163.

32. Kobayashi N. Applications of magnetic circular dichroism spectroscopy to porphyrins and phthalocyanines / N. Kobayashi, K. Nakaia // *Chemical Communications*. – 2007. – Is. 40. – P. 4077–4092.

33. Macquet J. P. X-ray photoelectron spectroscopy of porphyrins / J. P. Macquet, M. M. Millard, T. Theophanides // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – Vol. 100, № 15. – P. 4741–4746.

34. Lu H. Optically Active Porphyrin and Phthalocyanine Systems / H. Lu, N. Kobayashi // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – P. 6184–6261.

35. Lee H. Nonlinear Optical (NLO) Properties of the Octupolar Molecule: Structure–Function Relationships and Solvent Effects / H. Lee, S.-Y. An, C. Minhaeng // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol. 103, № 24. – P. 4992–4996.

36. Esipova T. V. Two-Photon Absorbing Phosphorescent Metalloporphyrins: Effects of π -Extension and Peripheral Substitution / T. V. Esipova, H. J. Rivera-Jacquez, B. Weber, A. Masunov, S. Vinogradov // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138, № 48. – P. 15648–15662.

37. Fang Y. Electrochemistry of Corroles in Nonaqueous Media / Y. Fang, Z. Ou, K. M. Kadish // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 117, № 4. – P. 3377–3419.

38. D'Souza, F. Recent advances in the electrochemistry of porphyrins and phthalocyanines / F. D'Souza // *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*. – 2002. – Vol. 6, № 4. – P. 285–288.

39. Valiev R. R. Closed-shell paramagnetic porphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53, is. 71. – P. 9866–9869.

40. Lim J. M. The photophysical properties of expanded porphyrins: relationship between aromaticity, molecular geometry and non-linear optical properties / J. M. Lim, Z. S. Yoon, J. Y. Shin, K. S. Kim, M. C. Yoon, D. Kim // *Chemical Communications*. – 2008. – Is. 3. – P. 261–273.

41. Cho S. Defining spectroscopic features of heteroannulenic antiaromatic porphyrinoids / S. Cho, Z. S. Yoon, K. S. Kim, M. C. Yoon, D. G. Cho, J. L. Sessler, D. Kim // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – Vol. 1, № 6. – P. 895–900.

42. Mori S. Aromatic and Antiaromatic Gold (III) Hexaphyrins with Multiple Gold–Carbon Bonds / S. Mori, A. Osuka // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127, № 22. – P. 8030–8031.

43. Ito T. Gram-Scale Synthesis of Nickel (II) Norcorrole: The Smallest Antiaromatic Porphyrinoid / T. Ito, Y. Hayashi, S. Shimizu, J.-Y. Shin, N. Kobayashi, H. Shinokubo // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51, is. 34. – P. 8542–8545.

44. Krygowski T. M. Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron systems / T. M. Krygowski // *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*. – 1993. – Vol. 33, № 1. – P. 70–78.

45. Fliegl H. Theoretical studies as a tool for understanding the aromatic character of porphyrinoid compounds / H. Fliegl, R. R. Valiev, F. Pichierri, D. Sundholm // Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. – 2018. – Vol. 14. – P. 1–42.

46. Herges R. Delocalization of Electrons in Molecules / R. Herges, D. Geuenich // The Journal of Physical Chemistry A. – 2001. – Vol. 105, is. 13. – P. 3214–3220.

47. Geuenich D. Anisotropy of the Induced Current Density (ACID), a General Method to Quantify and Visualize Electronic Delocalization / D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges // Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 105, № 10. – P. 3758–3772.

48. Schleyer P. R. Nucleus-Independent Chemical Shifts: a Simple and Efficient Aromaticity Probe / P. R. Schleyer, C. Maerker, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes // Journal of the American Chemical Society. – 1996. – Vol. 118. – P. 6317–6318.

49. Du D. Evaluating Shielding-Based Ring-Current Models by Using the Gauge-Including Magnetically Induced Current Method / D. Du, D. Sundholm, H. Fliegl // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2016. – Vol. 63, is. 26. – P. 93–100.

50. Sundholm D. Calculations of magnetically induced current densities: theory and applications / D. Sundholm, H. Fliegl, R. J. Berger // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2016. – Vol. 6, is. 6. – P. 639–678.

51. Gaussian Inc. Expanding the limits of computational chemistry. – Электрон. дан. – [Б. м.], [б. г.]. – URL: <http://www.gaussian.com> (дата обращения: 15.11.2018).

52. TURBOMOLE GmbH. – Электрон. дан. – [Б. м.], [б. г.]. – URL: <http://www.turbomole.com> (дата обращения: 15.11.2018).

53. Dalton and LSDalton. Two powerful molecular electronic structure programs. – Электрон. дан. – [Б. м.], [б. г.]. – URL: <http://daltonprogram.org> (дата обращения: 15.11.2018).

54. CFOUR. – Электрон. дан. – [Б. м.], [б. г.]. – URL: <http://www.cfour.de> (дата обращения: 15.11.2018).

55. Fowler P. W. Investigating the Threshold of Aromaticity and Antiaromaticity by Variation of Nuclear Charge / P. W. Fowler, D. E. Bean, M. Seed // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – Vol. 114, is. 39. – P. 10742–10749.

56. Valiev R. R. Computational studies of aromatic and photophysical properties of expanded porphyrins / R. R. Valiev, I. Benkyi, Yu. V. Konyshev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2018. – Vol. 122, is. 20. – P. 4756–4767.

57. Valiev R. R. Relations between the aromaticity and magnetic dipole transitions in the electronic spectra of hetero[8]circulenes / R. R. Valiev, G. V. Baryshnikov, D. Sundholm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20, is. 48. – P. 30239–30246.

58. Atkins P. W. *Molecular Quantum Mechanics* / P. W. Atkins, R. S. Friedman. – New York, USA: Oxford University Press Inc., 1997. – 560 p.

59. Schaefer III H. F. A history of ab initio computational quantum chemistry: 1950–1960 / H. F. Schaefer III // *Tetrahedron Computer Methodology*. – 1988. – Vol. 1, № 2. – P. 97–102.

60. Casida M. Progress in Time-Dependent Density-Functional Theory / M. Casida, M. Huix-Rotllant // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2012. – Vol. 63. – P. 287–323.

61. Helgaker T. *Molecular Electronic-Structure Theory* / T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen. – Chichester, England: Wiley, 2014. – 944 p.

62. Hedegard E. D. Relativistic Polarizable Embedding / E. D. Hedegard, R. Bust, J. Kongsted, J. M. H. Olsen, H. J. A. Jensen // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2017. – Vol. 13, № 6. – P. 2870–2880.

63. DIRAC: Program for Atomic and Molecular Direct Iterative Relativistic All-electron Calculations. – Электрон. дан. – [Б. м.], [б. г.]. – URL: <http://www.diracprogram.org> (дата обращения: 15.11.2018).

64. Brilliantly Advanced General Electronic-structure Library. – Электрон. дан. – [Б. м.], [б. г.]. – URL: <https://nubakery.org> (дата обращения: 15.11.2018).

65. Tellgren E. First-order excited state properties in the four-component Hartree-Fock approximation: the excited state electric dipole moments in CsAg and CsAu / E. Tellgren // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – Vol. 126, is. 6. – P. 064313.

66. Roos B. O. *Multiconfigurational Quantum Chemistry* / B. O. Roos, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, V. Veryazov, P. O. Widmark – Hoboken, New Jersey, USA: Wiley, 2016. – 230 p.

67. Penfold T. J. Spin-Vibronic Mechanism for Intersystem Crossing / T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 118, № 15. – P. 6975–7025.

68. Yanai T. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) / T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – Vol. 393, № 1–3. – P. 51–57.

69. Sears J. S. Communication: orbital instabilities and triplet states from time-dependent density functional theory and long-range corrected functional / J. S. Sears, T. Koerzdoerfer, C. R. Zhang, J. L. Brédas // *The Journal of Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 135. – P. 151103.

70. Valiev R. R. Computational studies of photophysical properties of porphin, tetraphenylporphyrin and tetrabenzoporphyrin / R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, V. Y. Artyukhov, D. Sundholm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14. – P. 11508–11517.

71. Christiansen O. The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2 / O. Christiansen, H. Koch, P. Jorgensen // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – Vol. 243, № 5–6. – P. 409–418.

72. Weigend F. RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency / F. Weigend M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 294, № 1. – P. 143–152.

73. Andersson K. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function / K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1990. – Vol. 94. – P. 5483–5486.

74. Andersson K. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function / K. Andersson, P. Malmqvist, B. O. Roos // *The Journal of Chemical Physics*. – 1992. – Vol. 96, is. 2. – P. 1218–1226.

75. Valiev R. R. The computational and experimental investigations of photophysical and spectroscopic properties of BF₂ dipyrromethene complexes / R. R. Valiev, A. N. Sinelnikov, V. V. Aksenova, R. T. Kuznetsova, M. B. Berezin, A. S. Semeikin, V. N. Cherepanov // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2014. – Vol. 117. – P. 323–329.

76. Lischka H. Multireference Approaches for Excited States of Molecules / H. Lischka, D. Nachtigallova, A. Aquino, P. Szalay, F. Plasser, F. Machado, M. Barbatti // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 118, № 15. – P. 7293–7361.

77. Angeli C. Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory / C. Angeli, R. Cimiraglia // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – Vol. 114, is. 23. – P. 10252–10264.

78. Granovsky A. A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: the new approach to multi-state multi-reference perturbation theory / A. A. Granovsky // *The Journal of Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 134, is. 21. – P. 214113.

79. Molpro Quantum Chemistry Software. – Электрон. дан. – [Б. м.], [б. г.]. – URL: <https://www.molpro.net> (дата обращения: 15.11.2018).

80. Introduction to the Firefly. – Электрон. дан. – [Б. м.], [б. г.]. – URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> (дата обращения: 15.11.2018).

81. Granovsky A. A. Communication: An efficient approach to compute state-specific nuclear gradients for a generic state-averaged multi-configuration self consistent field wavefunction / A. A. Granovsky // *The Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 143, is. 23. – P. 231101.

82. Valiev R. R. First-principles method for calculating the rate constants of internal-conversion and intersystem-crossing transitions / R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, G. V. Baryshnikov, D. Sundholm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20, is. 9. – P. 6121–6133.

83. Nakano H. Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions / H. Nakano // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 99. – P. 7983–7992.

84. Nakano H. MCSCF reference quasidegenerate perturbation theory with Epstein–Nesbet partitioning / H. Nakano // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – Vol. 207. – P. 372–378.

85. Romanova K. A. Ab Initio Study of Energy Transfer Pathways in Dinuclear Lanthanide Complex of Europium (III) and Terbium (III) Ions / K. A. Romanova, A. Y. Freidzon, A. A. Bagaturyants, Y. G. Galyametdinov // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – Vol. 118, is. 47. – P. 11244–11252.

86. Rukin P. S. Vibronic Bandshape of Absorption Spectra of Dibenzoylmethanoboron Difluoride Derivatives: Analysis Based on Ab Initio Calculations / P. S. Rukin, A. Y. Freidzon, A. V. Scherbinin, V. A. Sazhnikov, A. A. Bagaturyants, M. V. Alfimov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17, is. 26. – P. 16997–17006.

87. Marian Ch. M. Spin–orbit coupling and intersystem crossing in molecules / Ch. M. Marian // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. – 2012. – Vol. 2, is. 2. – P. 187–203.

88. Валиев Р. Р. Ab initio исследование фосфоресценции гетеро[8]циркуленов / Р. Р. Валиев, Г. В. Барышников, В. Н. Черепанов, Д. Сундхольм // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2019. – Т. 62, № 3 (375). – С. 21–25.

89. Fedorov D. G. Spin-orbit coupling in molecules: Chemistry beyond the adiabatic approximation / D. G. Fedorov, S. Koseki, M. W. Schmidt, M. S. Gordon // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2010. – Vol. 22, № 3. – P. 551–592.

90. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS) is a general ab initio quantum chemistry package. – Электрон. дан. – [Б. м.], [б. г.]. – URL: <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/> (дата обращения: 15.11.2018).

91. Valiev R. R. Photolysis of metal oxides as a source of atoms in planetary exospheres / R. R. Valiev, A. A. Berezhnoy, A. D. Sidorenko, B. S. Merzlikin, V. N. Cherepanov // *Planetary and Space Science*. – 2017. – Vol. 145. – P. 38–48.

92. Freidzon A. Ya. Ab initio calculation of energy levels of trivalent lanthanide ions / A. Ya. Freidzon, I. Ya. Kurbatov, V. I. Vovna // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20, is. 21. – P. 14564-14577.

93. Send R. First-order nonadiabatic couplings from time-dependent hybrid density functional response theory: Consistent formalism, implementation, and performance / R. Send, F. Fruche // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 132, is. 4. – P. 044107.

94. Eckart C. Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules / C. Eckart // *Physical Review*. – 1935. – Vol. 47, is. 7. – P. 552–558.

95. Sayvetz A. The Kinetic Energy of Polyatomic Molecules / A. Sayvetz // *The Journal of Chemical Physics*. – 1939. – Vol. 7, is. 6. – P. 383–389.

96. Baiardi A. General Time Dependent Approach to Vibronic Spectroscopy Including Franck–Condon, Herzberg–Teller, and Duschinsky Effects / A. Baiardi, J. Bloino, V. Barone // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2013. – Vol. 9, № 9. – P. 4097–4115.

97. Franck J. Elementary processes of photochemical reactions / J. Franck, E. G. Dymond // *Transactions of the Faraday Society*. – 1926. – Vol. 21. – P. 536–542.

98. Duschinsky F. The importance of the electron spectrum in multi atomic molecules. Concerning the Franck-Condon principle / F. Duschinsky // *Acta Physicochimica URSS*. – 1937. – Vol. 7, № 4. – P. 510–551.

99. Santoro F. Effective method for the computation of optical spectra of large molecules at finite temperature including the Duschinsky and Herzberg–Teller effect: The Qx band of porphyrin as a case study / F. Santoro, A. Lami, R. Improta, J. Bloino, V. Barone // *The Journal of Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 128, is. 22. – P. 224311.

100. Karaush N. N. DFT simulation of the heteroannelated octatetraenes vibronic spectra with the Franck-Condon and Herzberg-Teller approaches including Duschinsky

effect / N. N. Karaush, R. R. Valiev, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, H. Agren // *Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 459. – P. 65–71.

101. Jablonsky A. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes / A. Jablonsky // *Nature*. – 1933. – Vol. 131. – P. 839–840.

102. Braslavsky S. E. Glossary of the term used in photochemistry 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006) / S. E. Braslavsky // *Pure and Applied Chemistry*. – 2007. – Vol. 79, № 3. – P. 293–465.

103. Bachilo S. M. Determination of Triplet Quantum Yields from Triplet–Triplet Annihilation Fluorescence / S. M. Bachilo, R. B. Weisman // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – Vol. 104, is. 33. – P. 7711–7714.

104. Strickler S. J. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules / S. J. Strickler, R. A. Berg // *The Journal of Chemical Physics*. – 1962. – Vol. 37, is. 4. – P. 814–822.

105. McGlynn S. P. Molecular spectroscopy of the triplet state / S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita. – Englewood Cliffs, New Jersey, USA: Prentice-Hall, 1969. – 434 p.

106. Baryshnikov G. Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon / G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Agren // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117, № 9. – P. 6500–6537.

107. Marcus R. A. Nonadiabatic processes involving quantumlike and classicallike coordinates with applications to nonadiabatic electron transfers / R. A. Marcus // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Vol. 81, is. 10. – P. 4494–4500.

108. Bixon M. Intramolecular Radiationless Transitions / M. Bixon, J. Jortner // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – Vol. 48, is. 2. – P. 715–726.

109. Plotnikov V. G. Processes of internal conversion in aromatic impurity molecules / V. G. Plotnikov, V. A. Dolgikh, V. M. Komarov // *Optics and Spectroscopy*. – 1977. – Vol. 43, is. 5. – P. 522–527.

110. Plotnikov V. G. On the effect of spectral bandwidth of the exciting electromagnetic field on the rate of radiationless transitions / V. G. Plotnikov, G. G. Konoplev // *Chemical Physics Letters*. – 1973. – Vol. 23, № 4. – P. 541–544.

111. Fay T. P. Radical pair intersystem crossing: Quantum dynamics or incoherent kinetics? / T. P. Fay, D. E. Manolopoulos // *The Journal of Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 150, is.15. – P. 150901.

112. Nikoobakht B. Quantum dynamics study of singlet–triplet transitions in s-trans-1,3-butadiene / B. Nikoobakht, H. Köppel // *Chemical Physics Letters*. – 2016. – Vol. 651. – P. 221–232.

113. Ogiwara T. Mechanism of Intersystem Crossing of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules / T. Ogiwara, Yu. Wakikawa, T. Ikoma // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119, is. 14. – P. 3415–3518

114. Artyukhov V. Ya. A combined theoretical and experimental study on molecular photonics / V. Ya. Artyukhov, T. N. Kopylova, L. G. Samsonova, N. I. Selivanov, V. G. Plotnikov, V. A. Sazhnikov, A. A. Khlebunov, G. V. Mayer, M. V. Alfimov // *Russian Physics Journal*. – 2008. – Vol. 51, № 10. – P. 1097–1111.

115. Artyukhov V. Ya. Processes of internal conversion in polyacenes / V. Ya. Artyukhov, G. V. Maier, N. R. Rib // *Optics and Spectroscopy*. – 1997. – Vol. 82, is. 4. – P. 520–523.

116. Maier G. V. Intercombination conversion processes involving highly excited electronic states of aromatic molecules / G. V. Maier, V. Karypov, K. Bazyl, V. Ya. Artyukhov // *Optics and Spectroscopy*. – 1988. – Vol. 64, is. 5. – P. 1018–1020.

117. Pople J. A. Approximate self-consistent molecular-orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap / J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – Vol. 47. – P. 2026–2034.

118. Perun S. Singlet and triplet excited states and intersystem crossing in free-base porphyrin: TDDFT and DFT/MRCI study / S. Perun, J. Tatchen, C. M. Marian // *ChemPhysChem*. – 2008. – Vol. 9, is. 2. – P. 282–292.

119. Valiev R. R. Calculating rate constants for intersystem crossing and internal conversion in the Franck-Condon and Herzberg-Teller approximations / R. R. Valiev,

V. N. Cherepanov, R. T. Nasibullin, D. Sundholm, T. Kurten // *Journal of Chemical Physics*. – 2019. – Published online: 05 August 2019. – 5 p.

120. Yurenev P. V. Environmental Broadening of the CTTS Bands: The Hexaammineruthenium (II) Complex in Aqueous Solution / P. V. Yurenev, M. K. Kretov, A. V. Scherbinin, N. F. Stepanov // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – Vol. 114, is. 49. – P. 12804–12816.

121. Kretov M. K. Simulation of structured ${}^4T_1-6A_1$ emission band of Mn^{+2} impurity in Zn_2SiO_4 : a first-principle methodology / M. K. Kretov, I. M. Iskandarova, B. V. Potapkin, A. V. Scherbinin, A. M. Srivastava, N. F. Stepanov // *Journal of Luminescence*. – 2012. – Vol. 132. – P.2143–2150.

122. Kretov M. K. Simulating the structureless emission bands of Mn^{2+} ions in $ZnCO_3$ and $CaCO_3$ matrices by means of quantum chemistry / M. K. Kretov, A. V. Scherbinin, N. F. Stepanov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 87, is. 2. – P. 245–251.

123. Valiev R. R. Insights into magnetically induced current pathways and optical properties of isophlorins / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117, is. 37. – P. 9062–9068.

124. Valiev R. R. The aromatic character of thienopyrrole-modified 20 pi-electron porphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16, is. 22. – P. 11010–11016.

125. Valiev R. R. The influence of benzene rings on aromatic pathways in the porphyrins / R. R. Valiev, V. N. Cherepanov // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2013. – Vol. 113, is. 23. – P. 2563–2567.

126. Valiev R. R. Aromatic pathways in carbathiaporphyrins / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119, is. 7. – P. 1201–1207.

127. Valiev R. R. Predicting the degree of aromaticity of novel carbaporphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17, is. 21. – P. 14215–14222.

128. Benkyi I. New Insights on Aromatic Pathways of Carbachlorins and Carbaporphyrins Based on Calculations of Magnetically Induced Current Densities / I. Benkyi, H. Fliegl, R. R. Valiev, D. Sundholm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18, is. 17. – P. 11932–11941.

129. Valiev R. R. Optical and magnetic properties of antiaromatic porphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19, is. 38. – P. 25979–25988.

130. Valiev R. R. The connection between aromaticity of photophysical properties of expanded porphyrins [Electronic resource] / R. R. Valiev, I. Benkyi, Yu. Konyshov, H. Fliegl, D. Sundholm // 16-th V. A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry : book of abstracts. Sochi, Russia, October 01–05, 2018. – 2018. – Article number 2164. – URL: <http://www.qcc.ru/fock/htdocs/ui/book.php> (access date: 24.04.2019).

131. Valiev R. R. Bicycloaromaticity and Baird-type bicycloaromaticity of dithienothiophene-bridged [34]octaphyrins / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20, is. 26. – P. 17705–17713.

132. Dolphin D. *The Porphyrins* / D. Dolphin. – New York, USA: Academic Press, 1978. – 654 p.

133. Hiroto S. Synthesis and Functionalization of Porphyrins through Organometallic Methodologies / S. Hiroto, Y. Miyake, H. Shinokubo // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117, № 4. – P. 2910–3043.

134. Saito S. Expanded Porphyrins: Intriguing Structures, Electronic Properties, and Reactivities / S. Saito, A. Osuka // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol. 50, is. 19. – P. 4342–4373.

135. Shun J.-Y. Aromaticity and photophysical properties of various topology-controlled expanded porphyrins / J.-Y. Shin, K. S. Kim, M. C. Yoon, J. M. Lim, Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 39. – P. 2751–2767.

136. Tanaka T. Chemistry of meso-Aryl-Substituted Expanded Porphyrins: Aromaticity and Molecular Twist / T. Tanaka, A. Osuka // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117, № 4. – P. 2584–2640.

137. Shimizu S. Recent Advances in Subporphyrins and Triphyrin Analogues: Contracted Porphyrins Comprising Three Pyrrole Rings / S. Shimizu // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117, № 4. – P. 2730–2784.

138. Claessens C. G. Subphthalocyanines, subporphyrines, and subporphyrins: singular nonplanar aromatic systems / C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, M. S. Rodríguez-Morgade, A. Medina, T. Torres // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114, № 4. – P. 2192–2277.

139. Ghosh A. Electronic Structure of Corrole Derivatives: Insights from Molecular Structures, Spectroscopy, Electrochemistry, and Quantum Chemical Calculations / A. Ghosh // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117, № 4. – P. 3798–3881.

140. Shun J.-Y. An Antiaromatic Electrode-Active Material Enabling High Capacity and Stable Performance of Rechargeable Batteries / J.-Y. Shin, T. Yamada, H. Yoshikawa, K. Awaga, H. Shinokubo // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 53, is. 12. – P. 3096–3101.

141. Helaja J. NH Tautomerism in the Dimethyl Ester of Bonellin, a Natural Chlorin / J. Helaja, F.-P. Montforts, I. Kilpeläinen, P. H. Hynninen // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1999. – Vol. 64, is. 2. – P. 432–437.

142. Wu J. I. Description of Aromaticity in Porphyrinoids / J. I. Wu, I. Fernandez, P. R. Schleyer // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 135, № 1. – P. 315–321.

143. Cyranski M. K. Global and Local Aromaticity in Porphyrins: An Analysis Based on Molecular Geometries and Nucleus-Independent Chemical Shifts / M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. R. van EikemaHommes, P. Von Ragué Schleyer // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – Vol. 37, is. 1–2. – P. 177–180.

144. Osuka A. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe / A. Osuka, Sh. Saito // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47, is. 15. – P. 4330–4339.

145. Krygowski T. M. Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of pi-electron systems / T. M. Krygowski //

Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 1993. – Vol. 33, № 1. – P. 70–78.

146. Havenith R. W. A. Comparison of ring currents evaluated consistently at density functional and Hartree–Fock levels / R. W. A. Havenith, A. J. H. M. Meijer, B. J. Irving, P. W. Fowler // *Molecular Physics*. – 2009. – Vol. 107, is. 23–24. – P. 2591–2600.

147. Fliegl H. Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins / H. Fliegl, D. Sundholm // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – Vol. 77, is. 7. – P. 3408–3414.

148. Edwards L. Porphyrins XVII. Vapor absorption spectra and redox reactions: Tetraphenylporphins and porphin / L. Edwards, D. H. Dolphin, M. Gouterman, A. D. Adler // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1971. – Vol. 38, is. 1. – P. 16–32.

149. Gouterman M. Porphyrin Free Base phosphorescence / M. Gouterman, G. E. Khalil // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1974. – Vol. 53. – P. 88–100.

150. Chang Y. A 20π -Electron Heteroporphyrin Containing a Thienopyrrole Unit / Y. Chang, H. Chen, Z. Zhou, Y. Zhang, C. Schütt, R. Herges, Z. Shen // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51, is. 51. – P. 12801–12805.

151. Fliegl H. Hydrogen-bond strengths by magnetically induced currents / H. Fliegl, O. Lehtonen, D. Sundholm, V. R. I. Kaila // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13, is. 2. – P. 434–437.

152. Woodward R. B. Totalsynthese des Chlorophylls / R. B. Woodward // *Angewandte Chemie*. – 1960. – Vol. 72, is. 18. – P. 651–662.

153. Fowler P. W. Paramagnetic closed-shell molecules: the isoelectronic series CH^+ , BH and BeH^- / P. W. Fowler, E. Steiner // *Molecular Physics*. – 1991. – Vol. 74, is. 6. – P. 1147–1158.

154. Sauer S. P. A. Paramagnetism of closed shell diatomic hydrides with six valence electrons / S. P. A. Sauer, T. Enevoldsen, J. Oddershede // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 98. – P. 9748–9757.

155. Ruud K. Accurate magnetizabilities of the isoelectronic series BeH^- , BH , and CH^+ . The MCSCF-GIAO approach / K. Ruud, T. Helgaker, K. L. Bak,

P. Jørgensen, J. Olsen // *Journal of Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 195, is. 1–3. – P. 157–169.

156. Fowler P. W. The temperature-independent paramagnetism of MnO_4^- : A coupled Hartree–Fock study / P. W. Fowler, E. Steiner // *The Journal of Chemical Physics*. – 1992. – Vol. 97, is. 6. – P. 4215–4223.

157. Tamura R. Positive magnetic susceptibility in polygonal nanotube tori / R. Tamura, // *Physical Review B: Covering condensed matter and materials physics*. – 2005. – Vol. 71. – P. 45418.

158. Tellgren E. I. Non-perturbative magnetic phenomena in closed-shell paramagnetic molecules / E. I. Tellgren, T. Helgaker, A. Soncini // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 11, is. 26. – P. 5489–5498.

159. Lange K. K. A Paramagnetic Bonding Mechanism for Diatomics in Strong Magnetic Fields / K. K. Lange, E. I. Tellgren, M. R. Hoffman, T. Helgaker // *Science*. – 2012. – Vol. 337, № 6092. – P. 327–331.

160. Peeks M. D. Aromatic and antiaromatic ring currents in a molecular nanoring / M. D. Peeks, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson // *Nature*. – 2017. – Vol. 541, № 7636. – P. 200–203.

161. Berlicka A. Towards True Carbaporphyrinoids: Synthesis of 21-Carba-23-thiaporphyrin / A. Berlicka, P. Dutka, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – P. 4885–4889.

162. Aronoff S. The Porphyrin-Like Products Of The Reaction Of Pyrrole With Benzaldehyde / S. Aronoff, M. Calvin // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1943. – Vol. 8, is. 3. – P. 205–223.

163. Senge M. O. Extroverted Confusion-Linus Pauling, Melvin Calvin and Porphyrin Isomers / M. O. Senge // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol. 50, is. 19. – P. 4272–4277.

164. Pawlicki M. O-confusion approach in construction of carbaporphyrinoids / M. Pawlicki, L. Latos-Grazynski // *Chemical Reviews*. – 2006. – Vol. 6, is. 2. – P. 64–78.

165. Berlin K. Carbaporphyrins / K. Berlin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1996. – Vol. 35, is. 16. – P. 1820–1822.

166. Lash T. D. Oxypyriporphyrin, the First Fully Aromatic Porphyrinoid Macrocycle with a Pyridine Subunit / T. D. Lash, S. T. Chaney // *Chemistry: A European Journal*. – 1996. – Vol. 2, is. 8. – P. 944–948.

167. Sessler J. L. Synthetic Expanded Porphyrin Chemistry / J. L. Sessler, D. Seidel // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – Vol. 42, is. 42. – P. 5134–5175.

168. Cha W.–Y. Bicyclic Baird-type aromaticity / W.–Y. Cha, T. Kim, A. Ghosh, Z. Zhang, X. S. Ke, R. Ali, V. M. Lynch, J. Jung, W. Kim, S. Lee, S. Fukuzumi, J. S. Park, J. L. Sessler, T. K. Chandrashekar, D. Kim // *Nature Chemistry*. – 2017. – Vol. 9, is. 12. – P. 1243–1248.

169. Goldstein M. J. Symmetry, Topology and Aromaticity / M. J. Goldstein, R. Hoffmann // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – Vol. 93. – P. 6193–6204.

170. Goldstein M. J. Bicycloaromaticity. $4m + 2$, $4n$ rule / M. J. Goldstein // *Nature Chemistry*. – 1967. – Vol. 89, is. 24. – P. 6357–6359.

171. Baird N. C. Quantum organic photochemistry. II. Resonance and aromaticity in the lowest $3. \pi.. \pi^*$ state of cyclic hydrocarbons / N. C. Baird // *Journal of the American Chemical Society*. – 1972. – Vol. 94, is. 14. – P. 4941–4948.

172. Ottosson H. Exciting excited-state aromaticity / H. Ottosson // *Nature Chemistry*. – 2012. – Vol. 4, is. 12. – P. 969–971.

173. Baryshnikov G. V. A computational study of aromaticity and photophysical properties of unsymmetrical azatrioxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, B. F. Minaev, H. Agren // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 41, is. 7. – P. 2717–2723.

174. Baryshnikov G. V. Substituent-sensitive fluorescence of sequentially N-alkylated tetrabenzotetraaza[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, B. F. Minaev, H. Agren // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 41, is. 15. – P. 7621–7625.

175. Baryshnikov G. V. Aromaticity of the planar hetero[8]circulenes and their doubly charged ions: NICS and GIMIC characterization / G. V. Baryshnikov,

R. R. Valiev, N. N. Karaush, B. F. Minaev // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16, is. 29. – P. 15367–15374.

176. Baryshnikov G. V. Aromaticity of the completely annelated tetraphenylenes: NICS and GIMIC characterization [Electronic resource] / G. V. Baryshnikov, N. N. Karaush, R. R. Valiev, B. F. Minaev // *Journal of Molecular Modeling*. – 2015. – Vol. 21, is. 6. – Article number 136. – 9 p. – URL: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs00894-015-2683-4.pdf> (access date: 15.11.2018).

177. Karaush N. N. Recent progress in quantum chemistry of hetero[8]circulenes / N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, H. Agren, B. F. Minaev // *Molecular Physics*. – 2017. – Vol. 115, is. 17–18. – P. 2218–2230.

178. Baryshnikov G. V. Aromaticity of the doubly charged [8]circulenes / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, N. N. Karaush, D. Sundholm, B. F. Minaev // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18, is. 13. – P. 8980–8992.

179. Baryshnikov G. V. Benzoannelated aza-, oxa- and azaoxa[8]circulenes as promising blue organic emitters / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, N. N. Karaush, V. A. Minaeva, A. N. Sinelnikov, S. K. Pedersen, M. Pittelkow, B. F. Minaev, H. Agren // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18, is. 40. – P. 28040–28051.

180. Baryshnikov G. V. Optical tuning of tetrabenzo[8]circulene derivatives through pseudorotational conformational isomerization / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, B. F. Minaev, H. Agren // *Dyes and Pigments*. – 2018. – Vol. 151. – P. 372–379.

181. Valiev R. R. The spectroscopic and magnetic properties of antiaromatic porphyrinoids and [8]circulenes [Electronic resource] / R. R. Valiev // *The 3rd Workshop of MAGnetically Induced Currents in molecules : book of abstracts*. Kragujevac, Serbia, September 23–28, 2018. – P. 29. – URL: <https://www.pmf.kg.ac.rs/magic2018/images/Abstracts.pdf> (access date: 24.04.2019).

182. Karaush-Karmazin N. N. Impact of heteroatoms (S, Se and Te) on the aromaticity of heterocirculenes [Electronic resource] / N. N. Karaush-Karmazin, G. V. Baryshnikov, L. I. Valiulina, R. R. Valiev, H. Agren, B. F. Minaeva // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – 13 p. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/nj/c9nj02468a> (access date: 03.07.2019).

183. Baryshnikov G. V. Aromaticity and photophysics of tetrasila- and tetragerma-annelated tetrathienylenes as new representatives of the hetero[8]circulene family / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, N. N. Karaush-Karmazin, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, H. Agren // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21, is. 18. – P. 9246–9254.

184. Erdtman H. Tetranaphthocyclo-octatetraene tetra-oxide, a cyclisation product from α -naphthoquinone / H. Erdtman, H.–E. Hogberg // *Chemical Communications (London)*. – 1968. – Is. 14. – P. 773–774.

185. Chernichenko K. Yu. «Sulflower»: A New Form of Carbon Sulfide / K. Yu. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 45, is. 44. – P. 7367–7370.

186. Dadvand A. Heterocirculenes as a new class of organic semiconductors / A. Dadvand, F. Cicoira, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, R. M. Osuna, F. Rosei, V. G. Nenajdenko, D. F. Perepichka // *Chemical Communications*. – 2008. – Vol. 42, is. 42. – P. 5354–5356.

187. Nielsen C. B. Organic Light-Emitting Diodes from Symmetrical and Unsymmetrical π -Extended Tetraoxa[8]circulenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, T. K. Reenberg, P. Hammershøj, J. B. Christensen, J. W. Stouwdam, M. Pittelkow // *Chemistry: A European Journal*. – 2010. – Vol. 16, is. 44. – P. 13030–13034.

188. Eskildsen J. Substituted tetraoxa[8]circulenes—new members of the liquid crystal family / J. Eskildsen, T. Reenberg, J. B. Christensen // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2000. – Vol. 2000, is. 8. – P. 1637–1640.

189. Ivaniuk K. B. New WOLEDs based on π -extended azatrioxa[8]circulenes / K. B. Ivaniuk, G. V. Baryshnikov, P. Y. Stakhira, S. K. Pedersen, M. Pittelkow, A. Lazauskas, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, B. F. Minaev, H. Ågren // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – Vol. 5, is. 17. – P. 4123–4128.

190. Akahori S. Synthesis and Photodynamics of Tetragermatetrathia[8]circulene / S. Akahori, H. Sakai, T. Hasobe, H. Shinokubo, Y. Miyake // *Organic Letters*. – 2018. – Vol. 20, № 1. – P. 304–307.

191. Bukalov S. S. Two Modifications Formed by «Sulflower» C₁₆S₈ Molecules, Their Study by XRD and Optical Spectroscopy (Raman, IR, UV–Vis) Methods / S. S. Bukalov, L. A. Leites, K. A. Lyssenko, R. R. Aysin, A. A. Korlyukov, J. V. Zubavichus, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, M. Yu. Antipin // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112, is. 43. – P. 10949–10961.

192. Ohmae T. Cyclic tetrathiophenes planarized by silicon and sulfur bridges bearing antiaromatic cyclooctatetraene core: syntheses, structures, and Properties / T. Ohmae, T. Nishinaga, M. Wu, M. Iyoda // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132, № 3. – P. 1066–1074.

193. Gahungu G. Charge Transport Parameters and Structural and Electronic Properties of Octathio[8]circulene and Its Plate-like Derivatives / G. Gahungu, J. Zhang, T. Barancira // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – Vol. 113, is. 1. – P. 255–262.

194. Коньшев Ю. В. Фотофизические константы молекулы тетраокса[8]циркулена / Ю. В. Коньшев, В. Н. Черепанов, Г. В. Барышников, Р. Р. Валиев // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2018. – Т. 61, № 10 (730). – С. 15–19.

195. Minaev B. F. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2011. – Vol. 972, № 1–3. – P. 68–74.

196. Nielsen C. B. Azatrioxa[8]circulenes: Planar Anti-Aromatic Cyclooctatetraenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, P. Hammershøj, M. Schau-Magnussen, D. Trpcevski, T. Hensel, R. Salcedo, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow // *Chemistry: A European Journal*. – 2013. – Vol. 19, is. 12. – P. 3898–3904.

197. Hensel T. Diazadioxa[8]circulenes: Planar Antiaromatic Cyclooctatetraenes / T. Hensel, D. Trpcevski, C. Lind, R. Grosjean, P. Hammershøj, C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, B. E. Nielsen, M. Schau-Magnussen, B. Minaev, G. V. Baryshnikov, M. Pittelkow // *Chemistry: A European Journal*. – 2013. – Vol. 19, is. 50. – P. 17097–17102.

198. Serizawa Y. Synthesis of Tetrasilatetrahia[8]circulenes by a Fourfold Intramolecular Dehydrogenative Silylation of C–H Bonds / Y. Serizawa, S. Akahori, S. Kato, H. Sakai, T. Hasobe, Y. Miyake, H. Shinokubo // *Chemistry: A European Journal*. – 2017. – Vol. 23, is. 29. – P. 6948–6952.

199. Chen F. Sequential N-Alkylations of Tetrabenzotetraaza[8]circulene as a Tool To Tune Its Optical Properties / F. Chen, Y. S. Hong, D. Kim, T. Tanaka, A. Osuka // *ChemPlusChem*. – 2016. – Vol. 82, is. 7. – P. 1048–1051.

200. Plesner M. Synthesis and properties of unsymmetrical azatrioxa[8]circulenes / M. Plesner, T. Hensel, B. E. Nielsen, F. S. Kamounah, T. Brock-Nannestad, C. B. Nielsen, C. G. Tortzen, O. Hammerich, M. Pittelkow // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2015. – Vol. 13, is. 21. – P. 5937–5943.

201. Miller R. W. General method for the synthesis of functionalized Tetrabenzotetraaza[8]circulenes / R. W. Miller, S. E. Averill, S. J. Van Wyck, A. C. Whalley // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 81, is. 23. – P. 12001–12005.

202. Konyshv Yu. V. Electroluminescence of a Zinc complex exciplex with a hole-transporting material / Yu. V. Konyshv, R. M. Gadirov, R. R. Valiev, A. V. Odod, K. M. Degtyarenko, S. S. Krasnikova, I. K. Yakushchenko, T. N. Kopylova // *Russian Physics Journal*. – 2019. – Vol. 62, № 1. – P. 140–146.

203. Gadirov R. M. Thermally activated delayed fluorescence in dibenzothiophene sulfone derivatives: Theory and experiment / R. M. Gadirov, R. R. Valiev, L. G. Samsonova, K. M. Degtyarenko, N. V. Izmailova, A. V. Odod, S. S. Krasnikova, I. K. Yakushchenko, T. N. Kopylova // *Chemical Physics Letters*. – 2019. – Vol. 717. – P. 53–58.

204. Samsonova L. G. Experimental and theoretical study of photo- and electroluminescence of divinylidiphenyl and divinylphenanthrene derivatives / L. G. Samsonova, R. R. Valiev, K. M. Degtyarenko, D. A. Sunchugashev, I. N. Kukhta, T. N. Kopylova // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2017. – Vol. 173. – P. 59–64.

205. Valiev R. R. Ab initio investigation of electric and magnetic dipole electronic transitions in the complex of oxygen with benzene [Electronic resource] /

R. R. Valiev, B. F. Minaev // *Journal of Molecular Modeling*. – 2016. – Vol. 22, is. 9. – Article number 214. – 8 p. – URL: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs00894-016-3080-3.pdf> (access date: 15.11.2018).

206. Petunin P. V. General and simple method for the synthesis of 3-nitroformazan using arenediazonium tosylates / P. V. Petunin, R. R. Valiev, R. G. Kalinin, M. E. Trusova, V. V. Zhdankin, P. S. Postnikov // *Current Organic Synthesis*. – 2016. – Vol. 13, is. 4. – P. 623–628.

207. Valiev R. R. Complex study of electronic states and spectra of 3-nitroformazans / R. R. Valiev, A. K. Drozdova, P. V. Petunin, P. S. Postnikov, M. E. Trusova, V. N. Cherepanov // *Russian Physics Journal*. – 2016. – Vol. 59, № 2. – P. 197–203.

208. Valiev R. R. Electroluminescence of halogen complexes with monovalent copper: OLED devices and DFT modeling / R. R. Valiev, B. F. Minaev, R. M. Gadirov, E. N. Nikonova, T. A. Solodova, S. Yu. Nikonov, M. B. Bushuev, T. N. Kopylova // *Russian Physics Journal*. – 2016. – Vol. 58, № 9. – P. 1205–1211.

209. Stepanova E. V. The first example of a one-step synthesis of 2'-O-acetyl aryl-D-glucopyranosides / E. V. Stepanova, M. L. Belyanin, V. D. Filimonov, R. R. Valiev, M. Gruner, V. Rogachev // *Carbohydrate Research*. – 2015. – Vol. 409. – P. 36–40.

210. Valiev R. R. Theoretical and experimental investigation of photophysical properties of Zn(DFP SAMQ)₂ / R. R. Valiev, E. N. Telminov, T. A. Solodova, E. N. Ponyavina, R. M. Gadirov, M. G. Kaplunov, T. N. Kopylova // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2014. – Vol. 128. – P. 137–140.

211. Freidzon A. Ya. Ab initio simulation of pyrene spectra in water matrices / A. Ya. Freidzon, R. R. Valiev, A. A. Berezhnoy // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4, is. 79. – P. 42054–42065.

212. Valiev R. R. Theoretical investigation of the structural and spectroscopic properties of anthracene dimers / R. R. Valiev, K. B. Kopbalina, V. N. Cherepanov,

N. K. Ibraev, N. A. Mazhenov // *Russian Physics Journal*. – 2014. – Vol. 57, № 1. – P. 95–99.

213. Valiev R. R. The computational and experimental investigations of photophysical and spectroscopic properties of BF₂ dipyrromethene complexes / R. R. Valiev, A. N. Sinelnikov, V. V. Aksenova, R. T. Kuznetsova, M. B. Berezin, A. S. Semeikin, V. N. Cherepanov // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2014. – Vol. 117. – P. 323–329.

214. Valiev R. R. Lasing of pyrromethene 567 in solid matrices / R. R. Valiev, E. N. Telminov, T. A. Solodova, E. N. Ponyavina, R. M. Gadirov, G. V. Mayer, T. N. Kopylova // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – Vol. 588. – P. 184–187.

215. Loudet A. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties / A. Loudet, K. Burgess // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107, № 11. – P. 4891–4932.

216. Costela A. Laser performance of pyrromethene 567 dye in solid polymeric matrices with different cross-linking degrees / A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gomez // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 90, is. 7. – P. 3159–3166.

217. Liang F. Eight-position substitution effects on laser action of the 1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl pyrromethene-BF₂ complexes / F. Liang, H. Zeng, Z. Sun, Y. Yuan, Z. Yao, Z. Xu // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2001. – Vol. 18, is. 12. – P. 1841–1845.

218. Susdorf T. Photophysical characterization of pyrromethene 597 laser dye in silicon-containing organic matrices / T. Susdorf, D. Del Agua, A. Tyagi, A. Penzkofer, O. García, R. Sastre, A. Costela, I. García-Moreno // *Applied Physics B*. – 2007. – Vol. 86, is. 3. – P. 537–545.

219. A'lvarez M. Linear and cross-linked polymeric solid-state dye lasers based on 8-substituted alkyl analogues of pyrromethene 567 / M. A'lvarez, F. Amat-Guerri, A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, M. Liras, R. Sastre // *Applied Physics B*. – 2005. – Vol. 80, is. 8. – P. 993–1006.

220. Perez-Ojeda M. E. Unprecedented solid-state laser action from BODIPY dyes under UV-pumping radiation / M. E. Perez-Ojeda, V. Martín, A. Costela,

I. García-Moreno, I. J. Arroyo Cordoba, E. Pena-Cabrera // *Applied Physics B.* – 2012. – Vol. 106, is. 4. – P. 911–914.

221. Kopylova T. N. Investigation of characteristics of solid-state active media based on pyrromethene 567 / T. N. Kopylova, S. S. Anufrik, G. V. Mayer, T. A. Solodova, E. N. Tel'minov, K. M. Degtyarenko, L. G. Samsonova, R. M. Gadirov, S. Yu. Nikonov, E. N. Ponyavina, V. V. Tarkovskii, G. G. Sazonko // *Russian Physics Journal.* – 2013. – Vol. 55, № 10. – P. 1137–1142.

222. Costela A. Solid-state dye laser based on Coumarin 540A-doped polymeric matrices / A. Costela, I. García-Moreno, J. M. Figuera, F. Amat-Guerri, J. Barroso, R. Sastre // *Optics Communications.* – 1996. – Vol. 130, is. 1–3. – P. 44–50.

223. Momeni M. R. Why Do TD-DFT Excitation Energies of BODIPY/Aza-BODIPY Families Largely Deviate from Experiment? Answers from Electron Correlated and Multireference Methods / M. R. Momeni, A. Brown // *Journal of Chemical Theory and Computation.* – 2015. – Vol. 11, № 6. – P. 2619–2632.

224. Prlj A. Fluorescence Quenching in BODIPY Dyes: The Role of Intramolecular Interactions and Charge Transfer [Electronic resource] / A. Prlj, L. Vannay, C. Corminboeuf // *Helvetica Chimica Acta.* – 2017. – Vol. 100, is. 6. – Article number e1700093. – 9 p. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hlca.201700093> (access date: 15.11.2018).

225. Zhou P. Why the lowest electronic excitations of rhodamines are overestimated by time-dependent density functional theory / P. Zhou // *International Journal of Quantum Chemistry.* – 2018. – Vol. 118, is. 23. – Article number e25780. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.25780> (access date: 24.04.2019).

226. Sigeikin G. I. Formazans and their metal complexes / G. I. Sigeikin, G. N. Lipunova, I. G. Pervova // *Russian Chemical Reviews.* – 2006. – Vol. 75. – P. 885–900.

227. Cheng G. Dithizone modified magnetic nanoparticles for fast and selective solid phase extraction of trace elements in environmental and biological samples prior

to their determination by ICP-OES / G. Cheng, M. He, H. Peng, B. Hu // *Talanta*. – 2012. – Vol. 88. – P. 507–515.

228. Buzykin B. I. Formazans in the synthesis of heterocycles I. Synthesis of azoles (Review) / B. I. Buzykin // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2010. – Vol. 46, is. 4 – P. 379–408.

229. Buzykin B. I. Formazans in the Synthesis of Heterocycles. Part II. Synthesis of Azines / B. I. Buzykin // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2010. – Vol. 46, is. 19. – P. 1043–1063.

230. Gilroy J. B. Electrochemical studies of verdazyl radicals / J. B. Gilroy, S. D. McKinnon, B. D. Koivisto, R. G. Hicks // *Organic letters*. – 2007. – Vol. 9, № 23. – P. 4837–4840.

231. Nineham A. W. The Chemistry of Formazans and Tetrazolium Salts / A. W. Nineham // *Chemical Reviews*. – 1955. – Vol. 55, № 2. – P. 355–483.

232. Lakon G. Topographischer Nachweis der Keimfähigkeit der Getreidefrüchte durch Tetrazoliumsalze / G. Lakon // *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*. – 1942. – Vol. 60. – P. 299–305.

233. Sokolowska-Gajda J. Synthetic dyes based on environmental considerations. Part 2: Iron complexes formazan dyes / J. Sokolowska-Gajda, H. S. Freeman, A. Reife // *Dyes and Pigments*. – 1996. – Vol. 30, is. 1. – P. 1–20.

234. Brook D. J. R. Coordination Chemistry of Verdazyl Radicals / D. J. R. Brook // *Comments on Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 35, is. 1. – P. 1–17.

235. Valiev R. R. The aromaticity of verdazyl radicals and their closed-shell charged species / R. R. Valiev, A. K. Drozdova, P. V. Petunin, M. E. Trusova, V. N. Cherepanov, D. Sundholm // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 42, is. 24. – P. 19987–19994.

236. Tang C. W. Organic electroluminescent diodes / C. W. Tang, S. A. VanSlyke // *Applied Physics Letters*. – 1987. – Vol. 51, is. 12. – P. 913–915.

237. Bulovic V. Electroluminescence-1 in Semiconductors and Semimetals / V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest. – New York, USA: Academic Press, 2000. – Vol. 64, ch. 5. – 255 p.

238. Ohnsorge W. E. Fluorescence of some metal chelate compounds of 8-quinolinol—I: Effect of metallic ion and solvent on spectrum and quantum yield / W. E. Ohnsorge, L. B. Rogers // *Spectrochimica Acta*. – 1959. – Vol. 15. – P. 27–40.

239. Katsuta S. Fluorescence Enhancement of Aluminum (III) 8-Quinolinolate in the Presence of 3,5-Dichlorophenol / S. Katsuta // *Chemistry Letters*. – 1994. – Vol. 23, № 7. – P. 1239–1242.

240. Ballardini R. Phosphorescent 8-quinolinol metal chelates. Excited-state properties and redox behavior / R. Ballardini, G. Varani, M. T. Indelli, F. Scandola // *Inorganic Chemistry*. – 1986. – Vol. 25, № 22. – P. 3858–3865.

241. Tang K. C. Fluorescence Lifetime of Tris-(8-Hydroquinoline) Aluminum Thin Film and Solution / K. C. Tang, P. W. Cheng, V. Chien, C. P. Cheng, P. Y. Cheng, I. C. Chen // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2000. – Vol. 47, is. 4. – P. 875–879.

242. Bhatnagar D. C. The luminescence of oxines and metal oxinates / D. C. Bhatnagar, L. S. Forster // *Spectrochimica Acta*. – 1965. – Vol. 21, № 10. – P. 1803–1807.

243. Tang C. W. Electroluminescence of doped organic thin films / C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 65, is. 9. – P. 3610–3616.

244. Garbuzov D. Z. Photoluminescence efficiency and absorption of aluminum-tris-quinolate (Alq₃) thin films Author links open overlay panel / D. Z. Garbuzov, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – Vol. 249, № 5–6. – P. 433–437.

245. Mattoussi H. Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films / H. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merritt, Y. Iizumi, J. Kido, Z. H. Kafafi // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 86, is. 5. – P. 2642–2650.

246. Matsushita T. Relativistic study on emission mechanism in tris(2-phenylpyridine) iridium / T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2007. – Vol. 111, is. 8. – P. 6897–6903.

247. Hay P. J. Theoretical Studies of the Ground and Excited Electronic States in Cyclometalated Phenylpyridine Ir (III) Complexes Using Density Functional Theory / P. J. Hay // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2002. – Vol. 106, is. 8. – P. 1634–1641.

248. Kleinschmidt M. Intersystem-crossing and phosphorescence rates in fac-Ir(III) (ppy)₃: a theoretical study involving multi-reference configuration interaction wavefunctions [Electronic resource] / M. Kleinschmidt, C. van Wullen, C. M. Marian // *The Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 142, is. 9. – Article number 094301. – URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4913513?ver=pdfcov&journalCode=jcp> (access date: 15.11.2018).

249. Minaev B. Principles of phosphorescent organic light emitting devices / B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16, is. 5. – P. 1719–1758.

250. Ho J.-J. Power Effects in Indium-Zinc Oxide Thin Films for OLEDs on Flexible Applications / J.-J. Ho, C.-Y. Chen // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152, № 1. – P. 57–61.

251. Costa R. D. Luminescent Ionic Transition-Metal Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells / R. D. Costa, E. Orti, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51, is. 33. – P. 8178–8211.

252. Baryshnikov G. V. Structure of zinc complexes with 3-(pyridin-2-yl)-5-(arylideneiminophenyl)-1H-1,2,4-triazoles in different tautomeric forms: DFT and QTAIM study / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, A. A. Korop, V. A. Minaeva, A. N. Gusev // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 58, № 8. – P. 928–934.

253. Minaev B. F. Quantum-chemical investigation of the structure and electronic absorption spectra of electroluminescent zinc complexes / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, A. A. Korop, V. A. Minaeva, M. G. Kaplunov // *Optics and Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 114, is. 1. – P. 30–40.

254. Öztürk N. Experimental (FT-IR, Raman and NMR) and Theoretical (B3LYP, B3PW91, M06-2X and CAM-B3LYP) Analyses of PTert-Butylphenyl Salicylate / N. Öztürk, T. Özdemir, Y. B. Alpaslan, H. İ. Gökce, G. Alpaslan // Bilge International Journal of Science and Technology Research. – 2018. – Vol. 2, № 1. – P. 56–73.
255. Skotheim T. A. Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization / T. A. Skotheim, J. E. Reynolds. – Boca Raton, Florida, USA : CRC Press, 2006. – 1024 p.
256. Mullen K. Electronic Materials: The Oligomer Approach / K. Mullen, G. Wegner. – Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 1998. – 628 p.
257. Barford W. Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers / W. Barford. – New York, USA : Oxford University Press, 2005. – 278 p.
258. Smith B. Singlet Fission / B. Smith, J. Michl // Chemical Reviews. – 2010. – Vol. 110, № 11. – P. 6891–6936.
259. Smith B. Recent Advances in Singlet Fission / B. Smith, J. Michl // Annual Review of Physical Chemistry. – 2013. – Vol. 64. – P. 361–386.
260. Shukla A. Correlated theory of triplet photoinduced absorption in phenylene-vinylene chains / A. Shukla // Physical Review B. – 2002. – Vol. 65, № 12. – P. 125204.
261. Sundholm D. Analysis of the magnetically induced current density of molecules consisting of annelated aromatic and antiaromatic hydrocarbon rings / D. Sundholm, R. J. F. Berger, H. Fliegl // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18, is. 23. – P. 15934–15942.
262. Minaev B. F. Intensities of spin-forbidden transitions in molecular oxygen and selective heavy-atom effects / B. F. Minaev // International Journal of Quantum Chemistry. – 1980. – Vol. 17, is. 2. – P. 367–374.
263. Minaev B. F. MCSCF response calculations of the excited states properties of the O₂ molecule and a part of its spectrum / B. F. Minaev, V. A. Minaeva // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – Vol. 3, is. 5. – P. 720–729.

264. Schmidt R. Comment on «Analysis of mixed solvent effects on the properties of singlet oxygen ($1\Delta_g$)» [Chem. Phys. 300 (2004) 33–39] / R. Schmidt // Chemical Physics. – 2004. – Vol. 304, № 3. – P. 315–316.

265. Nijegorodov N. The dependence of the absorption and fluorescence parameters, the intersystem crossing and internal conversion rate constants on the number of rings in polyacene molecules / N. Nijegorodov, V. Ramachandran, D. P. Winkoun // Spectrochimica Acta Part A - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 1997. – Vol. 53, № 11. – P. 1813–1824.

266. Майер Г. В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул / Г. В. Майер. – Томск: Издательство Томского университета, 1992. – 271 с.

267. Pedash Yu. F. Spin-orbit coupling and luminescence characteristics of conjugated organic molecules. I. Polyacenes / Yu. F. Pedash, O. V. Prezhdo, S. I. Kotelevskiy, V. V. Prezhdo // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2002. – Vol. 585. – P. 49–59.

268. Evans R. Design and Color Response of Colorimetric Multilumophore Oxygen Sensors / R. Evans, P. Douglas // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2009. – Vol. 1, № 5. – P. 1023–1030.

269. Evans R. C. Coordination complexes exhibiting roomtemperature phosphorescence: evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes / R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom // Coordination Chemistry Reviews. – 2006. – Vol. 250. – P. 2093–2126.

270. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // Journal of Computational Chemistry. – 2006. – Vol. 27, № 15. – P. 1787–1799.

271. Wong M. Y. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes [Electronic resource] / M. Y. Wong, E. Zysman-Colman // Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29, is. 22. – Article number 1605444. – 54 p. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201605444> (access date: 15.11.2018).

272. Endo A. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes / A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98, is. 8. – Article number 083302. – URL: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3558906> (access date: 15.11.2018).

273. Minaev B. F. Computational and experimental investigation of the optical properties of the chromene dyes / B. F. Minaev, R. R. Valiev, E. N. Nikonova, R. M. Gadirov, T. A. Solodova, T. N. Kopylova, E. N. Tel'minov // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119, is. 10. – P. 1948–1956.

274. Wang X. Dye-sensitized lanthanide-doped upconversion nanoparticles / X. Wang, R. R. Valiev, T. Y. Ohulchanskyy, H. Agren, Ch. Yang, G. Chen // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46, is. 14. – P. 4150–4167.

275. Chen G. Energy-cascaded upconversion in an organic dye-sensitized core/shell fluoride nanocrystal / G. Chen, J. Damasco, H. Qiu, W. Shao, T. Yu. Ohulchanskyy, R. R. Valiev, X. Wu, G. Han, Y. Wang, C. Yang, H. Agren, P. N. Prasad // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, is. 11. – P. 7400–7407.

276. Liu H. Photon upconversion kinetic nanosystems and their optical response [Electronic resource] / H. Liu, K. Huang, R. R. Valiev, Q. Zhan, Y. Zhang, H. Agren // *Laser and Photonics Reviews*. – 2018. – Vol. 12, is. 1. – Article number 1700144. – 27 p. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/lpor.201700144> (access date: 24.04.2019).

277. Chen G. Efficient broadband upconversion of near-infrared light in dye-sensitized core/shell nanocrystals / G. Chen, W. Shao, R. R. Valiev, T. Y. Ohulchanskyy, G. S. He, H. Agren, P. N. Prasad // *Advanced Optical Materials*. – 2016. – Vol. 4, is. 11. – P. 1760–1766.

278. Chen G. Y. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics / G. Y. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, X. Chen // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114, № 10. – P. 5161–5214.

279. Zhou B. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications / B. Zhou, B. Shi, D. Jin, X. Liu // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 10. – P. 924–936.

280. Fabian J. TDDFT-calculations of Vis/NIR absorbing compounds / J. Fabian // *Dyes and Pigments*. – 2010. – Vol. 84, is. 1. – P. 36–53.

281. Dolg M. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements / M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – Vol. 90, is. 3. – P. 1730–1734.

282. The National Institute of Standards and Technology (NIST). – Электрон. дан. – [Б. м.], [б. г.]. – URL: <https://www.nist.gov> (дата обращения: 24.04.2019).