

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Р. Р. Валиева «Ароматичность и ее связь с фотофизикой и электронной спектроскопией макрогетероциклических соединений: порфириноиды и гетеро[8]циркулены», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертация Р. Р. Валиева посвящена теоретическому исследованию строения и люминесцентных свойств макрогетероциклических соединений, которые находят широкое применение в органической электронике (светодиоды), биосенсорике, магнитооптике, химическом катализе, а также могут быть использованы в качестве элементарных фрагментов для построения плоских наноструктур типа графена с уникальными, притом регулируемыми фотофизическими свойствами. Поэтому разработка теоретических методов оценки стабильности вновь синтезируемых молекул, расчёта их магнитных свойств, электронного спектра, скоростей излучательных и безызлучательных переходов является несомненно актуальной задачей для практических применений новых соединений в создании устройств с заданными свойствами.

Использованный в диссертации теоретический подход основан на применении методов квантовой химии и теории безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. Квантовая химия применяется для расчёта параметров, характеризующих строение, ароматичность, магнитные свойства, электронно-колебательный спектр соединения, а также параметры, определяющие скорости электронных переходов. В диссертации выполнена большая работа по отбору наиболее надёжных и эффективных методов расчета конкретных параметров для конкретных систем путем сравнения расчета с экспериментом в тех случаях, когда имеются экспериментальные данные. Так, например, показано, что для расчета энергий возбужденных электронных состояний можно использовать метод расширенной квазивырожденной многоконфигурационной теории возмущений в приближении второго порядка (ХМС-QDPT2). Для расчёта магнитно-индуцированной плотности тока  $j$  наиболее универсальным является метод, реализованный в пакете GIMIC вместе с теорией возмущений Меллера-Плессета второго порядка. В гл.1 показано, что  $j$  можно использовать для оценки ароматичности, магнитной восприимчивости, матричных элементов магнитно-дипольных электронных переходов и энергии внутримолекулярных водородных связей. На основании расчётов  $j$  диссертантом была установлена связь этого тока с ароматичностью и положением магнитно-дипольных переходов в гетеро[8]циркуленах.

Основные принципы теории безызлучательных переходов были ранее изложены в двух монографиях: Э. С. Медведев, В. И. Ошеров, Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах (М: Наука, 1983) и E. S. Medvedev, V. I. Osherov, Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules (Springer, Berlin, 1995). К сожалению, они ускользнули от внимания диссертанта, но использованные им работы Биксона-Йортнера и Плотникова-Коноплёва (ссылки 108-110, 114) вполне достаточны для решения поставленных задач.

В литературе имеется весьма мало расчётов констант скоростей безызлучательных электронных переходов в многоатомных молекулах ввиду чрезвычайной сложности этой задачи, а для гетеро[8]циркуленов они вовсе отсутствуют. Сложность задачи обусловлена тем, что имеется несколько факторов, существенно влияющих на физический механизм процесса и, соответственно, на выбор теоретической модели.

1. Необратимый электронный переход может осуществляться либо в так называемом статистическом пределе, когда применима модель Биксона-Йортнера, либо в промежуточном случае, когда применима модель Плотникова-Коноплёва. Статистический предел соответствует большой плотности конечных состояний. Разумеется, в многоатомной молекуле полная плотность состояний при типичных энергиях перехода в несколько электрон-вольт очень велика, но далеко не все состояния «работают» эффективно, и поэтому фактически речь идёт лишь о таких состояниях, переход в которые происходит с заметной вероятностью. Если же плотность этих «эффективных» состояний относительно мала, тогда нужно применять модель Плотникова-Коноплёва, в которой плотность состояний носит резонансный характер и описывается функцией Лоренца с шириной  $\Gamma$ , равной скорости колебательной релаксации.

2. Приближение Кондона, часто применяемое в теории радиационных переходов, - дипольный момент перехода не зависит от ядерных координат и принимается равным его значению в положении равновесия, - может не работать при безызлучательных переходах, и тогда нужно учитывать следующий член разложения по ядерным смещениям из положения равновесия (приближение Герцберга-Теллера).

3. При расчётах скоростей синглет-триплетных переходов необходимо учитывать не только одно-электронный, но и двух-электронный член в спин-орбитальном взаимодействии.

4. Из большого набора колебательных мод многоатомной молекулы необходимо выбрать так называемые «промотирующие» моды, которые дают ненулевой вклад в матричный элемент неадиабатического взаимодействия, возникающего благодаря движению ядер и вызывающего электронный переход между адиабатическими состояниями одинаковой мультиплетности, и так называемые «акцептирующие» моды, на

которые, в основном, и передаётся разность электронных энергий начального и конечного электронных состояний.

5. Вследствие большого числа колебаний непростой является задача суммирования вероятностей переходов по всем возможным распределениям энергии по модам.

В гл. 2 описаны методы расчёта электронно-колебательных спектров и скоростей электронной релаксации  $k_{nr}$ , которые далее применяются для конкретных соединений. Дан обзор квантово-химических методов и обосновывается выбор методов и приближений, наиболее адекватных для вычисления электронных энергий и матричных элементов операторов неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия (пп. 2 и 3 выше).

Общая формула (2.36) для  $k_{nr}$  принимает в статистическом пределе форму золотого правила Ферми (2.35), в которую входит некоторый средний матричный элемент взаимодействия и средняя плотность конечных состояний. В модели Биксона-Йортнера, относящейся к статистическому пределу, рассматривается примитивная система эквидистантных уровней энергии от минус до плюс бесконечности с постоянным взаимодействием. Более реалистичной является модель Плотникова-Коноплёва, относящаяся к промежуточному случаю, когда наиболее эффективные конечные состояния уширены вследствие внутримолекулярной колебательной релаксации. В этой модели плотность конечных состояний не является константой, а зависит от энергии резонансным образом (формула (2.37)), и поэтому появляется дополнительный параметр-релаксационная ширина конечного состояния  $\Gamma_f$ .

В диссертации последовательно решаются проблемы, указанные в пп. 2-5 выше, в применении к конкретным системам. В частности, найдены приближённые выражения для колебательных факторов, что сильно упрощает вычисления. На основе разработанных методов диссертантом создана вычислительная программа, в которой реализованы полученные результаты; программный пакет запатентован.

Отдельно следует сказать о гармоническом приближении. Можно считать оправданным его применение при расчёте электронно-колебательных энергий и прогрессий в спектрах, однако применение к расчётам  $k_{nr}$  должно быть ограничено относительно небольшими значениями электронной щели, поскольку с ростом щели роль ангармонизма быстро возрастает.

В гл. 3 проведен расчёт констант скоростей внутренней и интеркомбинационной конверсии в молекуле порфина из состояния  $S_1$  в состояния  $T_1$  и  $T_2$  и показано, что основным механизмом безызлучательных переходов обоих типов является именно герцберг-теллеровский, поскольку смещение равновесия основной акцепторной моды очень мало и франк-кондоновский механизм неэффективен.

В гл. 4 выполнены расчёты скоростей переходов в ряде бензоаннелированных гетеро[8]циркуленов, на основании которых был произведен отбор структур с наибольшим квантовым выходом. Найденные структуры были затем использованы для создания органических светодиодов. Было бы интересно увидеть ссылку на патент или рекламу этих устройств.

Для данного класса соединений было установлено, что основным каналом тушения является интеркомбинационная конверсия за исключением тетраокса[8]циркулена, где тушение осуществляется за счет внутренней конверсии. Это отличие объяснено наличием высокочастотной акцепторной моды с большим фактором Хуана-Риса для перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ , тогда как переходы в нижние триплетные состояния запрещены по симметрии.

В этой же главе исследуются серии таких соединений с различными заместителями по внешнему периметру. Важным результатом является установление зависимости между изменениями ароматичности и квантового выхода флуоресценции, что важно для практических применений. Другой важный результат-установление связи между типом заместителя и параметром, на который он влияет. Таким образом, появляется инструмент для создания новых устройств с заданными свойствами путём использования разных типов заместителей. Интересный результат получен для структур Si-circ и Ge-circ. Промотирующие моды, искажающие основную плоскость молекулы, резко увеличивают спин-вибронный (герцберг-теллеровский) вклад в матричный элемент перехода за счёт примешивания молекулярных орбиталей p типа, что приводит к росту скорости перехода на порядок. Тем самым продемонстрирована важность учёта этого механизма и анализа промотирующих мод, отмечавшихся выше в пп. 2-4.

В главах 5 и 6 развитый метод успешно применяется к ряду других соединений, находящих практические применения.

Замечания по оформлению диссертации.

1. На стр. 8, 97, 106, 190, 193 диссертации (а также в автореферате на стр. 5) ошибочно указана неправильная единица измерения магнитного момента перехода «бор» вместо «атомная единица», как на стр. 88 и 129.

2. В формулах 3 и 4 автореферата (2.40 и 2.41 в диссертации) для скоростей безызлучательных переходов матричные элементы операторов неадиабатичности и производной спин-орбитального взаимодействия обозначены одной и той же буквой W, что вводит в заблуждение относительно природы возмущений, смешивающих синглет с триплетом в формуле 3.

3. Опечатки в автореферате: с. 13, XF вместо XP; с. 20, «В научных работах» вместо «В наших работах»; с. 21 (в подписи к рис. 10), «с различными во внешнем

периметре» вместо «с различными заместителями во внешнем периметре»; с. 23 (в заголовке табл. 5),  $\text{см}^{-1}$  вместо эВ; в диссертации на с. 48 в формуле (2.23) во второй сумме должно быть  $j$  вместо  $\alpha$ , а после формулы должно быть  $I_{ij}$  вместо  $I_{i\alpha}$ , и переставлены «греческие» индексы с «латинскими»: «Через греческие индексы обозначены электронные координаты, а через латинские ядерные» — на самом деле наоборот).

Отмеченные выше недостатки не снижают ценности работы. Диссертация представляет собой уникальное исследование по разнообразию рассматриваемых проблем и методов их решения. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций весьма высока. Их достоверность подтверждается сравнением с многочисленными литературными данными. Новыми результатами являются установленные соотношения между структурой порфириноидов и гетеро[8]циркуленов и их спектроскопическими и магнитными свойствами, разработанные алгоритмы расчёта констант скоростей безызлучательных переходов и магнитно-индуцированных токов в этих молекулах. Практическая значимость полученных результатов подтверждается тем, что гетеро[8]циркулены используются для создания светодиодов, и проведенные расчёты позволили синтезировать новые структуры с наилучшими характеристиками. Апробация работы производит сильное впечатление количеством статей, опубликованных в ведущих отечественных и мировых изданиях, и докладов на престижных конференциях.

Диссертационная работа «Ароматичность и ее связь с фотофизикой и электронной спектроскопией макрогетероциклических соединений: порфириноиды и гетеро[8]циркулены» соответствует критериям пп. 9, установленным для диссертаций на соискание ученой степени доктора наук «Положением о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09. 2013 № 842 в действующей редакции)», а её автор, Валиев Рашид Ринатович, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04- «Физическая химия».

Официальный оппонент  
главный научный сотрудник  
лаборатории теории элементарных процессов  
федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института проблем химической физики  
Российской академии наук  
(142432, г. Московская обл., г. Черноголовка,  
пр. академика Семенова, 1;  
+7 (495) 993 57 07; office@icp.ac.ru,  
<https://www.icp.ac.ru/ru>).  
доктор физико-математических наук  
(01.04.17–Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества),  
старший научный сотрудник

Медведев Эмиль Самуилович

18 января 2021 г.

Подпись Э.С. Медведева удостоверяю



Б. Л. Психа