

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ «МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТОМОГРАФИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

КУРГАНСКИЙ ИВАН ВИКТОРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОВОЗБУЖДЁННЫХ ТРИПЛЕТНЫХ
СОСТОЯНИЙ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ 1,8-
НАФТАЛИМИДА И ДИПИРРОМЕТЕНА МЕТОДОМ ЭПР С
ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ**

1.3.17 Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., проф. РАН Федин Матвей Владимирович

Новосибирск, 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	18
1.1 Основы ЭПР-спектроскопии фотовозбуждённых парамагнитных состояний	18
1.1.1 Спиновый гамильтониан триплетов	18
1.1.2 Спиновый гамильтониан радикальных пар.....	23
1.2 Процессы фотовозбуждения без изменения спина	26
1.2.1 Базовые принципы	26
1.2.2 Процесс переноса заряда	28
1.3 Механизмы интеркомбинационной конверсии и их проявления в ВР ЭПР-спектрах.....	31
1.3.1 Спин-орбитальное взаимодействие.....	31
1.3.2 Спин-вибронные взаимодействия	40
1.3.3 Переходы в системах со слабой связью между неспаренными электронами (РП и СПЗ).....	44
1.4 Эффекты спиновой релаксации в спектрах ВР ЭПР	49
1.4.1 Основы спиновой релаксации в трёхуровневой системе.....	49
1.4.2 Анизотропная релаксация	51
1.4.3 Химический обмен между триплетами	52
1.5 Анизотропия фотовозбуждения	56
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	59
2.1 Особенности пробоподготовки.....	59
2.2 Экспериментальная установка (ЭПР-спектрометр)	60
2.3 Обработка и интерпретация ВР ЭПР-спектров.....	61
2.4 Квантовохимические расчёты (при интерпретации результатов ВР ЭПР-спектроскопии).....	62
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СОПЗ-ИКК В НОВЫХ ДОНОРНО-	

АКЦЕПТОРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА	63
3.1 Введение.....	63
3.2 Семейство Д-А соединений Нафталимид-Антрацен (NI-An)	64
3.2.1 Введение.....	64
3.2.2 Результаты вспомогательных методов	65
3.2.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии.....	70
3.2.4 Заключение	76
3.3 Семейство Д-А соединений Периленбисимид-Антрацен (PBI-An).....	79
3.3.1 Введение.....	79
3.3.2 Результаты вспомогательных методов	80
3.3.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии.....	86
3.3.4 Заключение	90
3.4 Семейство Д-А соединений Периленбисимид-BODIPY (PBI-BDP) ...	93
3.4.1 Введение.....	93
3.4.2 Результаты вспомогательных методов	94
3.4.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии.....	100
3.4.4 Заключение	106
3.5 Выводы.....	108
ГЛАВА 4. ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННАЯ ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ И ОБМЕН МЕЖДУ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ТРИПЛЕТАМИ В НОВЫХ Д-А СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ НАФТАЛИМИДА	110
4.1 Введение.....	110
4.2 Молекула Нафталимид-Феноксазин (NI-PXZ)	111
4.2.1 Введение.....	111
4.2.2 Результаты вспомогательных методов	111
4.2.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии.....	117

4.3 Выводы.....	122
ГЛАВА 5. СПИНОВЫЙ КОНТРОЛЬ РЕКОМБИНАЦИИ ЗАРЯДОВ В СПЕКТРАХ ВР ЭПР НОВЫХ Д-А СОЕДИНЕНИЯХ ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА	124
5.1 Введение.....	124
5.2 Семейство молекул Родамин-Нафталиндиимид (Rho-NDI).....	125
5.2.1 Введение.....	125
5.2.2 Результаты вспомогательных методов	126
5.2.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии.....	133
5.3 Выводы.....	138
ГЛАВА 6. ПОНИЖЕНИЕ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ И УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ У ГЕЛИЦЕНА BODIPY	141
6.1 Введение.....	141
6.2 Производные BODIPY с искажённой π -структурой	142
6.2.1 Введение.....	142
6.2.2 Литературные данные и данные вспомогательных методов.....	142
6.2.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии.....	147
6.3 Выводы.....	149
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	151
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. Фотовозбуждённые в триплетное состояние молекулы (*T) востребованы во многих областях науки и техники: в фотодинамической терапии рака, в фотокатализе и фотохимии, в том числе при производстве водорода и фотовосстановлении CO₂. Также фотовозбуждённые триплеты нашли применение в молекулярной электронике (например, как новые OLED-материалы) и спинтронике, в квантовой информатике [1]. Возрастает их роль как спиновых меток для биологических приложений. Во всех этих областях применение *T имеет свои особенности, но для каждой из них важно изучение механизмов образования триплетов, включая методы их определения, а также изучения спиновой динамики *T.

В фотодинамической терапии, например, а также в фотокатализе и фотохимии, *T часто используются как фотосенсибилизаторы, т.е. молекулы-агенты, поглощающие энергию излучения и передающие её реагентам или каталитическим центрам. В фотодинамической терапии они используются для генерации синглетного кислорода (¹*O). В фотокатализе и фотохимии фотосенсибилизаторы передают энергию катализаторам или реагентам, либо же сами могут быть использованы в качестве катализаторов. Но о какой бы области применения фотосенсибилизаторов не заходила речь, к ним, помимо прочих, отдельных для каждого случая требований, можно применить следующие общие требования:

- Долгое время жизни фотовозбуждённого состояния — здесь триплетное состояние подходит наилучшим образом, так как его релаксация в основное синглетное состояние (S₀) запрещена по спину;
- Поглощение света на определённой длине волны;
- Низкая реакционная способность в невозбуждённом состоянии (сюда же

можно отнести низкую темновую токсичность — критический параметр для фотодинамической терапии);

- Высокий квантовый выход триплетного состояния (для триплетных фотосенсибилизаторов);
- Как можно более низкая стоимость синтеза фотосенсибилизатора — для обеспечения массового производства.

Поглощение света на определённой длине волны особенно важно в фотодинамической терапии, которая требует длин волн $\lambda = 650 — 900$ нм. Это обеспечивает возможность бороться со злокачественными новообразованиями глубоко под кожей. Важную роль длина волны облучения может играть и в фотокатализе и фотохимии. Потребность в подборе длины волны, вызывающей S-T переход, под конкретную задачу означает, что необходимо обеспечить переход в *T производных как можно большего числа хромофоров.

Обеспечение разнообразия молекул, переходящих в *T — возможный ответ также и на ограничение реакционной способности. Для обеспечения же низкой темновой (в отсутствии облучения) токсичности следует, кроме этого, отказаться ещё от использования тяжёлых атомов — распространённого метода увеличения эффективности интеркомбинационной конверсии (ИКК, англ. ISC). Следовательно, надо найти другие механизмы S-T перехода, обеспечивающие высокий квантовый выход *T. Отказ от тяжёлых металлов в составе фотосенсибилизаторов обеспечит дополнительно снижение стоимости их синтеза. Для наиболее эффективной реализации данных требований необходимо детальное понимание того, как молекулярная структура влияет на эффективность S-T взаимодействия.

Ещё одно важное применение *T — органические светодиоды (OLED). Одно из наиболее перспективных направлений разработки новых OLED – использование молекул, демонстрирующих эффект термически активированной замедленной флуоресценции. Такой подход позволит использовать для генерации света

электрон-дырочные пары, встретившиеся как в синглетном, так и триплетном состоянии, что выгодно отличает его от использовавшихся ранее подходов на основе флуоресценции (задействуются только пары в синглетном состоянии). Также этот подход выгодно отличается от другого подхода на основе фосфоресценции меньшим временем люминесценции и более дешевым синтезом – OLED на основе фосфоресценции в основном требуют использования драгоценных металлов, таких как платина, иридий и золото.

Термически активированная замедленная флуоресценция – эффект обратной интеркомбинационной конверсии с возбуждённого триплетного на возбуждённое синглетное состояние с последующей флуоресценцией. Существующая модель [2] предполагает вовлечение в этот процесс *S (возбуждённое синглетное состояние) в дополнение к *T , а также состояния с разделением заряда (CPЗ, англ. CSS – charge separated state). Переход из одного состояния в другое сопровождается сложной спиновой динамикой, включающей спин-вибронные взаимодействия между термами и зависящей как от геометрии, так и от активированных колебаний молекулы. В связи с этим дальнейшее развитие OLED на основе термически активированной замедленной флуоресценции требует развития методов изучения спиновой динамики *T и связанных с ним состояний, изучения его спиновой плотности.

Выше описано только два применения *T из возможных, но уже сейчас можно утверждать, что дальнейшее их применение в технологиях потребует развития методов наблюдения за их спиновой динамикой и её анализа.

От этого выиграют, конечно, и другие упомянутые применения *T : связь наблюдаемой спиновой динамики *T с молекулярной структурой позволит использовать их как спиновые зонды на транспорт электронов в перспективных молекулярных проводках или органических полупроводниках, включая элементы органической фотовольтаики. Также это позволит использовать *T в качестве молекулярных кубитов и изучать процессы синглетного деления.

Одним из наиболее развитых методов изучения спиновой динамики парамагнитных состояний молекул является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Один из методов ЭПР-спектроскопии, который позволяет изучать процессы на характерной временной шкале нано-микросекунд — времяразрешённая спектроскопия ЭПР (ВР ЭПР). С помощью ВР ЭПР-спектроскопии можно изучать такие характеристики триплетного состояния, как его релаксацию, куда входят гибель триплетного состояния и переходы между триплетными подуровнями; расщепление в нулевом поле и его электронную спиновую поляризацию (то есть относительную заселённость триплетных подуровней). Полученные данные можно анализировать дальше, получая такую информацию о спиновой динамике $*T$, как существование и скорость обмена его с другими парамагнитными состояниями, механизмы его образования и гибели, информацию о переносе спиновой плотности в молекуле между различными её частями.

Таким образом, данная работа посвящена изучению проявления спиновой динамики в спектрах ВР ЭПР $*T$ новых соединений хромофоров без участия тяжёлых атомов — её зависимости от структуры молекулы и взаимодействия с другими её возбуждёнными состояниями.

Степень разработанности темы исследований.

На момент написания диссертации известны работы, описывающие участие $*T$ в процессах, лежащих в основе различных областей науки и техники: фотодинамической терапии рака [3–5]; фотокатализа и фотохимии [6–10], в том числе производства водорода [11–15] и фотовосстановления CO_2 [16–18]. Также описана роль $*T$ в молекулярной электронике (включая разработку OLED-материалов), спинтронике [2; 19–35] и в квантовой информатике [1]. Ведётся разработка методов применения $*T$ в качестве спиновых меток для биологических приложений [36; 37]. Свойства фотосенсибилизаторов, необходимые для использования, например, в фотодинамической терапии также описаны [4; 38–42].

Теория интеркомбинационной конверсии в соединениях хромофоров без тяжёлых атомов активно развивается с 60-х годов XX века [43–45].

Также с середины XX века активно развиваются методы ЭПР-спектроскопии [46–48]. В настоящее время они активно применяются для определения делокализации спиновой плотности в парамагнитном состоянии [21; 25; 49–51], его спиновой динамики [52; 53], включая обмен спиновой плотностью между несколькими состояниями [54; 55] или её перенос [56].

Метод стационарной ВР ЭПР-спектроскопии также хорошо разработан [46; 47; 57; 58], известны его применения для изучения спиновой динамики $*T$, образованной по различным механизмам интеркомбинационной конверсии [58–61]. Среди них СОПЗ-ИКК (интеркомбинационная конверсия (ИКК), индуцированная спин-орбитальным взаимодействием (СО) при переносе заряда (ПЗ)) [62] и РП-ИКК [63; 64] (так называемый радикально-парный механизм интеркомбинационной конверсии) в Д-А диадах, СО-ИКК (интеркомбинационная конверсия, индуцированная спин-орбитальным взаимодействием) в монохромофорных соединениях [65], в том числе усиленная искажением π -системы молекулы и понижением её симметрии [66].

При этом, однако, число изученных комбинаций хромофоров, демонстрирующих каждый из механизмов интеркомбинационной конверсии ограничено. Ещё меньше работ, в которых для изучения спиновой динамики $*T$ использовалась ВР ЭПР-спектроскопия. Слабо изучены также важные эффекты, связанные со спиновой динамикой $*T$. Например, мало работ посвящено изучению конкуренции нескольких механизмов интеркомбинационной конверсии в рамках одной молекулы [67]. Только недавно были опубликованы первые работы по исследованию спиновой динамики соединений, проявляющих эффект термически активированной замедленной флуоресценции [68; 69]. Редки работы по исследованию спиновой динамики долгоживущих состояний с переносом заряда (СПЗ) в компактных Д-А диадах [63; 64; 70; 71].

Цель данной работы, таким образом, – изучение механизмов формирования *T и сопутствующих возбуждённых парамагнитных состояний (в т.ч. СПЗ) в молекулярных системах, интеркомбинационная конверсия в которых происходит без участия тяжёлых атомов, методом ВР ЭПР-спектроскопии. В качестве таких систем выбраны соединения на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена. Для достижения поставленной цели решались следующие *задачи*:

- Определить механизмы формирования и взаимодействия с другими фотовозбуждёнными состояниями *T в компактных донорно-акцепторных (электрона) диадах (Д-А диадах) с ортогональной геометрией на основе указанных хромофоров, в том числе в диадах, демонстрирующих эффект термически активированной замедленной флуоресценции.
- Подтвердить механизм интеркомбинационной конверсии в гелиценовых комплексах, где за счёт понижения симметрии молекулы снимается запрет на некоторые спин-электронные переходы.
- Охарактеризовать спиновую динамику СПЗ в Д-А диадах, в которых реализуется спиновый контроль рекомбинации заряда (Рез, англ CR, charge recombination).

Научная новизна работы заключается в следующих результатах, касающихся спиновой динамики формирования и дальнейшей эволюции *T и связанных состояний новых соединений хромофоров на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена, полученных методом ВР ЭПР-спектроскопии с привлечением данных других экспериментальных и теоретических методов:

- Обнаружены соединения, в которых конкурируют два механизма интеркомбинационной конверсии: СОПЗ-ИКК и СО-ИКК в семействе Д-А диад NI-An; РП-ИКК и СОПЗ-ИКК в РВИ-BDP.
- Предложен простой подход к анализу спин-поляризованных ВР ЭПР-спектров с химическим обменом между несколькими парамагнитными состояниями диады, одно из которых — *T .

- Продемонстрировано, что в Д-А диадах спиновый контроль рекомбинации может достигаться при относительно слабом обменном взаимодействии ($J/\sim 30$ МГц) в спин-коррелированной радикал-ионной паре (ионной РП), то есть в состоянии с разделением заряда.
- Подтверждено, что в изученной гелиценовой производной BODIPY эффективность интеркомбинационной конверсии увеличивается за счёт понижения симметрии π -сопряжённой системы молекулы.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные выводы о спиновой динамике формирования и дальнейшей эволюции *T в новых соединениях хромофоров типа Д-А и хромофоров с искажённой π -системой могут в дальнейшем быть использованы при дизайне новых фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и для методов повышения частоты излучения на основе триплет-триплетной аннигиляции. Например, обнаруженные случаи конкуренции механизмов интеркомбинационной конверсии могут быть востребованы при разработке её детальной теории или методов расчётов её эффективности.

Выводы о спиновой динамике долгоживущего ПЗ состояния в новых компактных Д-А соединениях могут использоваться для разработки новых соединений для фотокатализа.

Предложенный подход к описанию ВР ЭПР-спектров с химическим обменом между триплетными состояниями, а также его наблюдение в Д-А диаде, демонстрирующей эффект термически активированной замедленной флуоресценции, могут быть использованы при разработке новых соединений для OLED, основанных на этом эффекте.

Методология и методы исследования включали эксперименты с помощью ВР ЭПР-спектроскопии и подходы к интерпретации её результатов. Моделирование экспериментально полученных ВР ЭПР-спектров проводилось с помощью пакета программ EasySpin для MatLab. Анализ спиновой динамики

молекул проводился на основе данных ВР ЭПР-спектроскопии, полученных автором лично, с привлечением данных других методов, предоставленных нашими коллегами. В число последних входили оптические методы (времяразрешённая нано- и фемтосекундная оптическая спектроскопия (нс-ЛИФ и фс-ЛИФ), стационарная оптическая спектрофотометрия в диапазоне ультрафиолетового(УФ)-видимого излучения), методы квантовохимических расчётов, электрохимические исследования и рентгеноструктурный анализ.

Достоверность выводов и результатов обеспечивалась апробированным подходом к проведению экспериментов с использованием современных экспериментальных установок, воспроизводимостью получаемых результатов, теоретическим анализом результатов с использованием современных расчетных подходов. Результаты работы согласуются с данными комплементарных методик и ранее полученными литературными данными.

Положения, выносимые на защиту.

- 1) В донорно-акцепторных (Д-А) диадах антрацен(An)-нафталимид(NI) конкурируют два механизма интеркомбинационной конверсии. При малых расстояниях между донором и акцептором доминирует интеркомбинационная конверсия за счёт **спин-орбитального** взаимодействия в процессе переноса заряда (СОПЗ). При увеличении расстояния возрастает роль интеркомбинационной конверсии за счёт **спин-орбитального** взаимодействия отдельно на каждом из хромофоров (СО-ИКК). При этом вклад СОПЗ-ИКК проявляется только при двугранных углах между плоскостью фенильного мостика и плоскостью NI-фрагмента, близких к 90°.
- 2) В Д-А соединениях фенилбисимид(PBI)-An интеркомбинационная конверсия протекает по механизму СОПЗ-ИКК, а нижнее триплетное состояние локализуется на PBI-фрагменте. При этом в исследованных сериях соединений PBI-борон-дипиррометен (BODIPY, BDP) и PBI-An имеет место анизотропия скоростей гибели триплетных подуровней.

- 3) В Д-А диадах PBI-BDP конкурируют радикально-парный (РП) и СОПЗ механизмы интеркомбинационной конверсии. Преобладание одного из указанных механизмов определяется двугранными углами между плоскостями донора и акцептора. Нижнее триплетное состояние во всех случаях локализуется на PBI-фрагменте.
- 4) В Д-А диаде нафталимид(NI)-феноксазин(PXZ) происходит химический обмен между локализованным на NI триплетным состоянием и состоянием с разделением заряда. Наличие химического обмена между этими состояниями указывает на возможность реализации термически активированной замедленной флуоресценции в диаде NI-PXZ.
- 5) Спиновый контроль рекомбинации заряда в семействе диад родамин(Rho)-нафталиндиимид(NDI) реализуется при относительно слабом обменном взаимодействии ($J/\sim 30$ МГц).
- 6) В молекуле hely-BDP делокализация спиновой плотности триплетного состояния на расширенную π -систему приводит к увеличению эффективности интеркомбинационной конверсии по сравнению с немодифицированной молекулой BDP вследствие понижения симметрии π -системы.

Личный вклад автора. Все эксперименты ВР ЭПР-спектроскопии, их обработка, теоретические расчеты и интерпретация были проведены автором лично либо с его участием. Автор участвовал в постановке задачи, разработке плана исследования и в обсуждении результатов, а также принимал непосредственное участие в написании статей по теме публикации.

Все исследуемые соединения, результаты других экспериментальных методов, а также часть результатов квантовохимических расчётов были предоставлены соавторами статей, указанных ниже в списке публикаций – статьи были написаны в рамках коллаборации, собранной проф. Цзяньчжаном Жао из Технологического Университета города Далянь (КНР). При упоминании этих

результатов будут даны ссылки на статьи с участием автора, где они были более подробно изложены. Вклад каждого соавтора в опубликованные работы указан в соответствующих главах диссертации.

Часть квантовохимических расчётов была выполнена автором лично.

Публикации.

Материалы диссертации вошли в 6 статей, опубликованных в высокорейтинговых международных рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК.

1. Chen, K.; **Kurganskii, I. V.**; Zhang, X.; Elmali, A.; Zhao, J.; Karatay, A.; Fedin, M. V. Intersystem Crossing and Electron Spin Selectivity in Anthracene-Naphthalimide Compact Electron Donor-Acceptor Dyads Showing Different Geometry and Electronic Coupling Magnitudes / K. Chen [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2021. – Vol. 27. – № 27. – P. 7572-7587. [doi: 10.1002/chem.202100611](https://doi.org/10.1002/chem.202100611)
2. Rehmat, N.; **Kurganskii, I. V.**; Mahmood, Z.; Guan, Q. L.; Zhao, J.; Xing, Y. H.; Gurzadyan, G. G.; Fedin, M. V. Spin–Orbit Charge-Transfer Intersystem Crossing in Anthracene–Perylenebisimide Compact Electron Donor–Acceptor Dyads and Triads and Photochemical Dianion Formation / N. Rehmat [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2021. – Vol. 27. – № 17. – P. 5521-5535. [doi: 10.1002/chem.202005285](https://doi.org/10.1002/chem.202005285)
3. Chen, X.; Rehmat, N.; **Kurganskii, I. V.**; Maity, P.; Elmali, A.; Zhao, J.; Karatay, A.; Mohammed, O. F.; Fedin, M. V. Efficient Spin–Orbit Charge-Transfer Intersystem Crossing and Slow Intramolecular Triplet–Triplet Energy Transfer in Bodipy–Perylenebisimide Compact Dyads and Triads / X. Chen [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2023. – Vol. 29. – № 61. – P. e202302137. [doi: 10.1002/chem.202302137](https://doi.org/10.1002/chem.202302137)
4. Zhang, X.; Liu, X.; Taddei, M.; Bussotti, L.; **Kurganskii, I.**; Li, M.; Jiang, X.; Xing, L.; Ji, S.; Huo, Y.; Zhao, J.; Di Donato, M.; Wan, Y.; Zhao, Z.; Fedin, M. V. Red

- Light-Emitting Thermally-Activated Delayed Fluorescence of Naphthalimide-Phenoxazine Electron Donor-Acceptor Dyad: Time-Resolved Optical and Magnetic Spectroscopic Studies / X. Zhang [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2022. – Vol. 28. – № 37. – P. e202200510. [doi: 10.1002/chem.202200510](https://doi.org/10.1002/chem.202200510)
5. Xiao, X.; **Kurganskii, I.**; Maity, P.; Zhao, J.; Jiang, X.; Mohammed, O. F.; Fedin, M. A long-lived charge-separated state of spiro compact electron donor–acceptor dyads based on rhodamine and naphthalenediimide chromophores / X. Xiao [et al.] // Chemical Science. – 2022. – Vol. 13. – № 45. – P. 13426-13441. [doi: 10.1039/D2SC04258D](https://doi.org/10.1039/D2SC04258D)
 6. Dong, Y.; Kumar, P.; Maity, P.; **Kurganskii, I.**; Li, S.; Elmali, A.; Zhao, J.; Escudero, D.; Wu, H.; Karatay, A.; Mohammed, O. F.; Fedin, M. Twisted BODIPY derivative: intersystem crossing, electron spin polarization and application as a novel photodynamic therapy reagent / Y. Dong [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – Twisted BODIPY derivative. – № 14. – P. 8641-8652. [doi: 10.1039/D1CP00948F](https://doi.org/10.1039/D1CP00948F)

Апробация результатов. Результаты работы представлялись на следующих конференциях: X International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets" (Новосибирск, Россия, 9-14 июля 2023 года); X International Voevodsky Conference "Physics And Chemistry Of Elementary Chemical Processes" (VVV-2022) (Новосибирск, Россия, 5-9 сентября 2022 года); ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021 (Осака, Япония (on-line конференция), 20-27 августа 2021 года).

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических

превращений»; *п. 4* «Энергетическая динамика и селективное заселение электронных, колебательных и вращательных состояний; обмен и передача энергии между различными состояниями внутри молекулы и межмолекулярный энергетический обмен; релаксация внутренней энергии в кинетическую и в энергию решетки; особенности энергетической динамики в газах, кластерах, жидкостях, твердых телах и межфазных границах; энергетика химических реакций и механизмы запасания энергии в молекулах» и *п. 5* «Поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; методы динамических траекторий и статические теории реакций; туннельные эффекты в химической динамике; превращение энергии в элементарных процессах и химические лазеры; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; когерентные процессы в химии, когерентная химия – квантовая и классическая; спиновая динамика и спиновая химия; фемтохимия; спектроскопия и химия одиночных молекул и кластеров; экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики» паспорта специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Структура и объём работы. Работа состоит из введения, литературного обзора, четырёх глав результатов, заключения, которое содержит основные результаты и выводы работы, и списка литературы. Работа изложена на 170 страницах, содержит 50 рисунков, 16 таблиц и цитирует 173 источника.

Благодарности. Автор благодарит проф. Федина Матвея Владимировича за его неоценимую помощь, поддержку и наставление. Также автор выражает благодарность Веберу Сергею Леонидовичу, Мельникову Анатолию Романовичу и Иванову Михаилу Юрьевичу за создание и помощь с настройкой ВР ЭПР-спектрометра; всему коллективу МТЦ СО РАН и лаборатории ЭПР в особенности. Кроме того, автор благодарит проф. Цзяньчжана Жао и коллектив лаборатории тонкой химии технологического университета города Далянь (КНР) за

возможность работы над интересными научными проектами. А также, благодарит всех участников коллаборации, собранной проф. Ц. Жао, за их вклад в работы, результаты которых представлены в данном труде.

Отдельно благодарит всех своих учителей, деканат физического факультета НГУ и отдельно кафедру химической физики ФФ НГУ.

Особую благодарность автор выражает своей семье за их любовь и поддержку.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основы ЭПР-спектроскопии фотовозбуждённых парамагнитных состояний

1.1.1 Спиновый гамильтониан триплетов

Триплетным называется состояние системы двух неспаренных электронов, в котором обменное взаимодействие настолько велико, что хорошим квантовым числом становится не спин отдельного электрона, а суммарный спин пары ($S = 1$, $m_S = \{-1, 0, +1\}$).

В отсутствие внешнего магнитного поля спиновый гамильтониан триплета записывается следующим образом [46; 58]:

$$\hat{H} = \vec{S}\hat{D}\vec{S}, \quad (1)$$

где \hat{D} – тензор расщепления в нулевом поле (англ. – zero field splitting), \vec{S} — суммарный спин парамагнитной системы. В общем случае он включает в себя вклады двух различных по природе, но неразличимых в ЭПР-спектроскопии взаимодействий: дипольного взаимодействия неспаренных электронов и спин-орбитального взаимодействия ($\hat{H} = \vec{S}D_{dip}\vec{S} + \vec{S}D_{soc}\vec{S}$). В системах, которые будут нами обсуждаться, полагается, что спин-орбитальное взаимодействие вносит пренебрежимо малый вклад в расщепление в нулевом поле, поэтому обсуждение соответствующего члена мы опустим [47; 65; 72]. Обсудим подробнее диполь-дипольное слагаемое.

В квантовой механике дипольное взаимодействие двух спинов электронов записывается следующим образом [46; 47; 65]:

$$\hat{H}_{dip} = g_1 g_2 \beta^2 \left\{ \frac{\vec{s}_1 \vec{s}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{s}_1 \vec{r})(\vec{s}_2 \vec{r})}{r^5} \right\}, \quad (2)$$

где \vec{r} – радиус-вектор (в квантовомеханическом смысле), соединяющий электроны; \vec{s}_1 и \vec{s}_2 – операторы их спинов; g_1 и g_2 – их g-факторы; β – магнетон Бора. Усреднение проводится по пространственной волновой функции электронов (угловые скобки). Гамильтониан (2) можно привести к тензорному виду, если взять \hat{D} -тензор в виде [46]:

$$\hat{D} = g_1 g_2 \beta^2 \left\langle \frac{1}{r^5} (r^2 \delta_{ij} - 3x_i x_j) \right\rangle. \quad (3)$$

Тогда $\hat{H}_{dip} \propto \vec{s}_1 \hat{D} \vec{s}_2$. Так как след тензора \hat{D} приведёт к одинаковому смещению по энергии всех триплетных подуровней, то тензор следует взять бесследовым, т. е. принять, что $D_{XX} + D_{YY} + D_{ZZ} = 0$ ($tr(\hat{D}) = 0$), а значит \hat{H}_{dip} можно переписать в терминах суммарного спина системы в случае триплета, то есть в виде ур. (1). [46; 47]. Кроме того, равенство нулю $tr(\hat{D})$ означает, что он может быть полностью определён только двумя скалярными параметрами. Принято брать их в виде [65]:

$$D = \frac{3}{2} D_{ZZ}, \quad (4)$$

$$E = \frac{1}{2} (D_{XX} - D_{YY}).$$

Гамильтониан дипольного взаимодействия через них выражается следующим образом [58]:

$$\hat{H}_{dip} = D \left(S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (S_X^2 - S_Y^2). \quad (5)$$

Вид указан в собственных осях \hat{D} .

При этом соотношение параметров D и E отличается тем же произволом, что и маркировка координатных осей. Наиболее распространены две конвенции, касающиеся этого. В обоих принято, чтобы $|E| < \frac{1}{3}|D|$. Однако одна требует, чтобы эти параметры были разного знака ($-\frac{1}{3}D \leq E \leq 0$) [65; 73], а другая, чтобы они были одного знака ($0 \leq E \leq \frac{1}{3}D$) [74]. В рамках этой диссертационной работы мы

будем придерживаться последней. В результате $|D_{ZZ}| \geq |D_{YY}| \geq |D_{XX}|$ и относительно структуры простого полициклического углеводорода (на примере антрацена) будут расположены, как показано на Рисунке 1. Последнее можно заключить из вида ур. (3). Более точно они были рассчитаны, например, в работе [75] и использованы в работах [47; 62; 65]. Однако в указанных работах использовалась другая конвенция для знака E/D . Поэтому изображённые в них оси X и Y \hat{D} -тензора следует поменять местами.

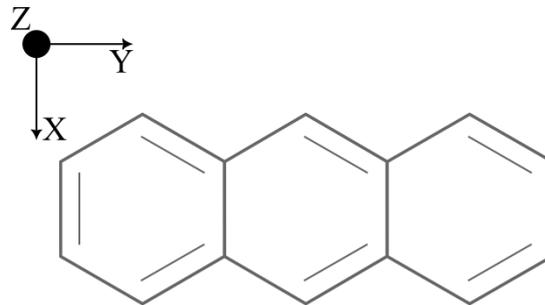


Рисунок 1. Оси \hat{D} -тензора антрацена согласно конвенции о знаке E/D , используемой в рамках текущей работы

Собственные функции гамильтониана (1) [58]:

$$\begin{aligned} |T_X\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\alpha\alpha\rangle + |\beta\beta\rangle), \\ |T_Y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}(|\alpha\alpha\rangle + |\beta\beta\rangle), \\ |T_Z\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle); \end{aligned} \quad (6)$$

α и β — спиновые функции, соответствующие различным проекциям спина $1/2$ на ось Z \hat{D} .

При помещении триплета во внешнее магнитное поле его спин-гамильтониан преобразуется к виду, записанному в осях \hat{D} :

$$\hat{H} = \beta \vec{B}(\theta, \phi) \hat{g} \vec{S} + \vec{S} \hat{D} \vec{S}; \quad (7)$$

ϕ и θ — углы единичного вектора направления магнитного поля в системе координат \hat{D} . Графически зависимость уровней энергии триплета от величины магнитного поля (B) показана на Рисунке 2[76].

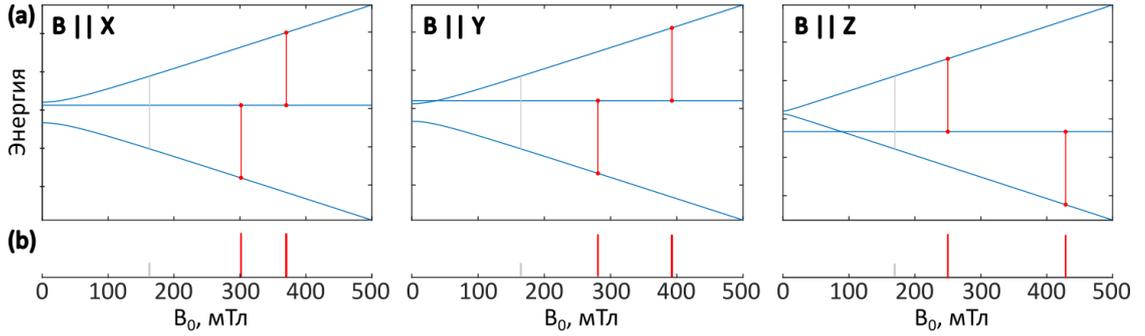


Рисунок 2. (а) Диаграмма зависимости уровней энергии триплета от магнитного поля. На рисунке указано направление магнитного поля в молекулярной системе координат. (б) Проявление линии в спектре ЭПР (интенсивности условны). Графики получены с помощью функции `levelsplot` пакета программ `EasySpin` для `MatLab` [76].

При $B \gg D$ собственными функциями системы станут [58]:

$$\begin{aligned} |T_+\rangle &= |\alpha'\alpha'\rangle, \\ |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha'\beta' + \beta'\alpha'), \\ |T_-\rangle &= |\beta'\beta'\rangle; \end{aligned} \quad (8)$$

α' и β' — проекции спина на ось поля \vec{B} . Собственные функции \hat{D} (6) преобразуются к виду (8) по правилу:

$$\begin{pmatrix} T_{+1} \\ T_0 \\ T_{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(-\cos\theta\cos\phi + i\sin\phi) & \frac{1}{\sqrt{2}}(-\cos\theta\sin\phi - i\cos\phi) & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta \\ \sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & \cos\theta \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\cos\theta\cos\phi + i\sin\phi) & \frac{1}{\sqrt{2}}(-\cos\theta\sin\phi - i\cos\phi) & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_X \\ T_Y \\ T_Z \end{pmatrix}, \quad (9)$$

которое просто является комбинацией перехода к новым осям и переобозначения собственных функций системы [58].

В ЭПР-спектроскопии наблюдаемыми параметрами, однако, являются не состояния системы, а переходы между ними. В силу правил отбора для магнитодипольных переходов (эффект Зеемана), переходы между состояниями с разными проекциями спина разрешены только, если $|\Delta m_S| = 1$ [77]. Следовательно, наиболее интенсивными будут переходы $|T_0\rangle \leftrightarrow |T_+\rangle$ и $|T_0\rangle \leftrightarrow |T_-\rangle$, показанные на Рисунке 2 красным. В слабых магнитных полях поле \vec{B} перестаёт быть осью квантования системы и разрешаются переходы $|\Delta m_S| = 2$ [47] (Рисунок 2(серые линии)), которые называются переходами в половинном поле.

Так как вероятности переходов вверх и вниз по энергии совпадают, интенсивность перехода будет пропорциональна разности населённостей нижнего и верхнего подуровней. В ЭПР-спектроскопии обычно наблюдают за поглощением энергии, поэтому интенсивность перехода определяется как $N_{low} - N_{up}$. При бoльцмановской (равновесной) населённости подуровней для одной ориентации молекулы (или в монокристалле) мы будем наблюдать два перехода, показанные на Рисунке 2(b).

Проинтегрировав сигналы переходов по ориентациям во внешнем магнитном поле изотропно распределённых молекул, мы получим спектр, показанный на Рисунке 3. На рисунке отмечены позиции перехода в половинном поле и переходов, соответствующих в конвенции $0 \leq E \leq \frac{1}{3}D$ ориентациям магнитного поля вдоль соответствующих осей тензора \hat{D} .

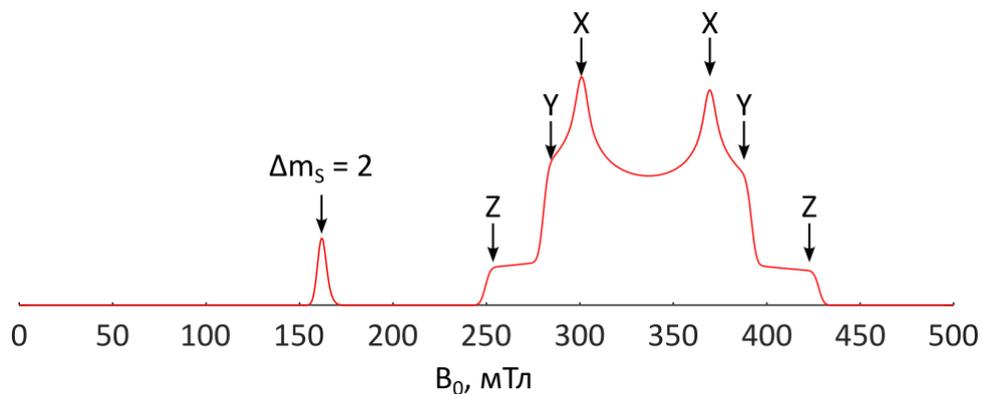


Рисунок 3. Пример ЭПР-спектра порошка триплетных молекул. График получен с помощью функции `repper` пакета программ `EasySpin` для `MatLab`[76].

Этот спектр, как уже было сказано, соответствует равновесной населённости триплетных подуровней. В случае *Т нас будут интересовать спектры неравновесно заселённых подуровней, но их характерный вид будет показан, когда будут обсуждаться механизмы заселения триплетных подуровней молекул (1.3.1.2).

В действительности спиновый гамильтониан системы двух спинов должен содержать член $\hat{H}_{exch} = J\vec{s}_1\vec{s}_2$, где J – обменное взаимодействие, но в случае

сильного обмена, который обсуждается в этой главе, он задаёт разницу в энергии между триплетным ($|T_0\rangle$) и синглетным состояниями [46]. Так как переход $\Delta S = 1$ запрещён [77], в спектре ЭПР обменное взаимодействие никак проявляться не будет, поэтому здесь этот член опущен. Однако, в случае, когда обменное взаимодействие слабо, его влияние на спектр может быть значительным. Этот случай мы рассмотрим в следующей главе.

1.1.2 Спиновый гамильтониан радикальных пар

В предыдущей главе мы рассмотрели основы ЭПР-спектроскопии триплетных молекул, т.е. таких пар неспаренных электронов, обменное взаимодействие между которыми достаточно сильно и приводит к тому, что в спектрах видны только переходы между триплетными подуровнями. Такой случай реализуется, например, когда орбитали неспаренных электронов локализованы примерно в одних и тех же пространственных координатах.

В данной работе, однако, будут возникать ситуации, когда орбитали электронов пары значительно разнесены в пространстве. Один из таких случаев — состояние с разделением заряда (СРЗ, англ. CS-state, CSS) в диаде донор-акцептор электрона (Д-А). Подробнее процесс разделения заряда будет обсуждаться в последующих главах (1.2.2).

В этой главе мы сосредоточимся на описании ЭПР-переходов в слабосвязанной паре спинов (напр. бирадикале или радикальной паре (РП)).

В случае слабого обменного взаимодействия между спинами оно будет заметным образом влиять на спектр ВР ЭПР. Гамильтониан системы в таком случае следует переписать как [46; 65]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \beta \vec{B} \hat{g}_1 \vec{s}_1 + \beta \vec{B} \hat{g}_2 \vec{s}_2 + \vec{s}_1 \sum_i \hat{A}_i I_i + \vec{s}_2 \sum_j \hat{A}_j I_j + \\ & + \frac{1}{4} \frac{g_1 g_2 \beta^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) (3S_Z^2 - S(S+1)) - J \hbar \left(\frac{1}{2} - \vec{s}_1 \vec{s}_2 \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь θ — угол между радиус-вектором \vec{r} , соединяющим парамагнитные центры, и внешним магнитным полем спектрометра (\vec{B}). \vec{s}_1 и \vec{s}_2 — спины радикалов пары, \vec{S} — её суммарный спин. Последнее слагаемое описывает обменное взаимодействие между спинами, предпоследнее — первый член в разложении дипольного взаимодействия в приближении точечных диполей [46; 65]. Его также удобно записать в виде: $\hat{H}_{dip} = \epsilon(\theta) (3S_Z^2 - S(S+1))$.

Если пренебречь сверхтонким взаимодействием (СТВ, $\hat{A}_i I_i$ в ур. (10)), собственные уровни энергии гамильтониана (10) будут выглядеть следующим образом [46; 78]:

$$\begin{aligned} \frac{E_1}{\hbar} &= \frac{1}{2} (\omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{2} J + \frac{1}{4} \epsilon(\theta), \\ \frac{E_2}{\hbar} &= -\frac{1}{4} \epsilon(\theta) + \frac{1}{2} \sqrt{\left(J - \frac{1}{2} \epsilon(\theta) \right)^2 + (\Delta\omega)^2}, \\ \frac{E_3}{\hbar} &= -\frac{1}{4} \epsilon(\theta) - \frac{1}{2} \sqrt{\left(J - \frac{1}{2} \epsilon(\theta) \right)^2 + (\Delta\omega)^2}, \\ \frac{E_4}{\hbar} &= -\frac{1}{2} (\omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{2} J + \frac{1}{4} \epsilon(\theta). \end{aligned} \quad (11)$$

Для удобства уравнения записаны через резонансные частоты радикалов пары (ω_1 и ω_2) и их разность ($\Delta\omega$). Кроме того представленная запись отличается от записи в работах [46; 78], так как для удобства мы взяли определение обменного, используемое в пакете программ для моделирования ЭПР-спектров EasySpin для MatLab [65; 76]. Собственные функции через функции триплета в высоком магнитном поле можно записать как [46; 65; 78]:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |T_{+1}\rangle; \\ |2\rangle &= -\sin\alpha |S\rangle + \cos\alpha |T_0\rangle; \\ |3\rangle &= \cos\alpha |S\rangle + \sin\alpha |T_0\rangle; \\ |4\rangle &= |T_{-1}\rangle; \end{aligned} \quad (12)$$

где угол α определяется следующим образом:

$$\operatorname{tg}2\alpha = \frac{\Delta\omega}{J - \frac{1}{2}\epsilon}. \quad (13)$$

Интересно взглянуть на то, как состояния системы, описываемые уравнениями (12) и (13) будут меняться при увеличении магнитного поля. Эта зависимость показана на Рисунке 4.

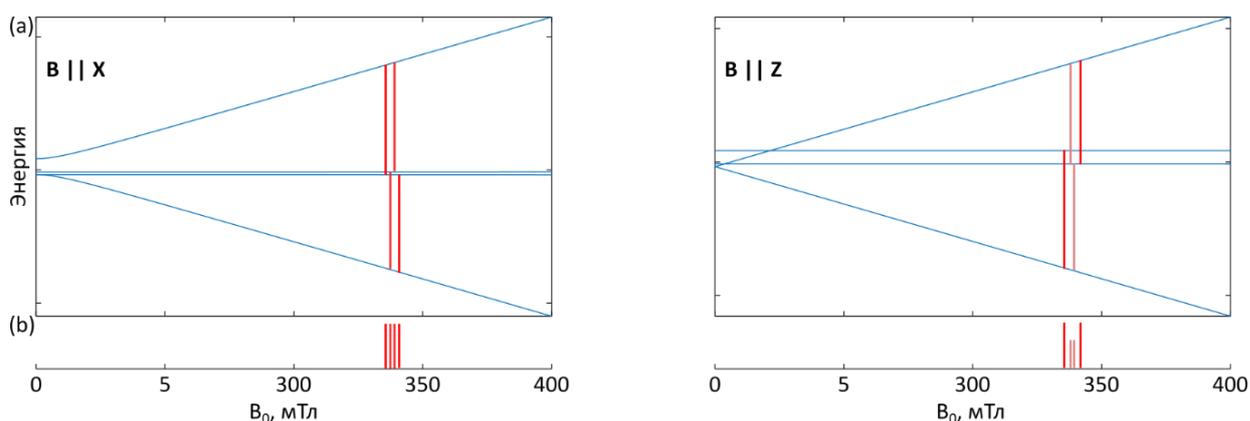


Рисунок 4. (а) Диаграмма зависимости уровней энергии РП от магнитного поля. На рисунке указано направление магнитного поля в молекулярной системе координат. Масштабы энергий и полей изменены для наглядности (б) Проявление линий в спектре ЭПР (интенсивности условны). Графики получены с помощью функции `levelsplot` пакета программ `EasySpin` для `MatLab`[76].

Важно, что магнито-дипольный переход возможен только между состояниями, одно из которых содержит функции $|T_+\rangle$ или $|T_-\rangle$, а другое – функцию $|T_0\rangle$. Таким образом, в ЭПР-спектре наблюдаются переходы $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ и $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$; $|4\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ и $|4\rangle \leftrightarrow |2\rangle$. При этом интенсивности линий в спектре зависят как от населённости уровней, так и от вкладов $|T_0\rangle$ в функции $|2\rangle$ и $|3\rangle$ радикальной пары [46; 78], т.е. пропорциональны $\sin\alpha$ и $\cos\alpha$ соответственно.

Важно заметить, что спектр слабовзаимодействующей пары спинов ($\{|J|, |\epsilon|\} \ll |\Delta\omega|$) будет зависеть, в том числе, и от обменного взаимодействия между электронами. ВР ЭПР-спектр РП может принимать вид, показанный на Рисунке 5.

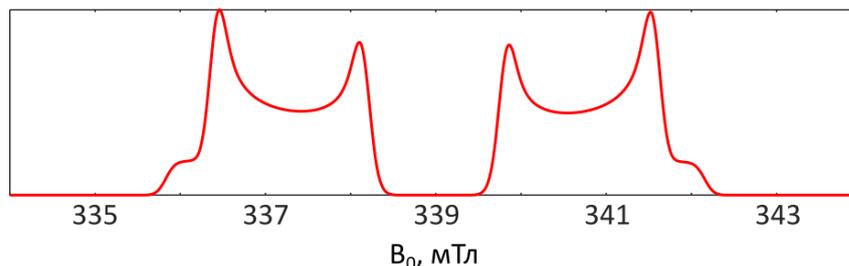


Рисунок 5. Пример ЭПР-спектра порошка РП. График получен с помощью функции `pprreg` пакета программ `EasySpin` для `MatLab`[76].

Стоит отметить также, что знак J только из спектров ВР ЭПР определить невозможно — переопределение населённостей подуровней системы может дать одинаковый спектр при разных знаках J . С точки зрения теории знак J для ПЗ тоже определить простым образом невозможно (без применения точных квантовохимических расчётов) — в случае, когда неспаренные электроны разнесены в пространстве, знак J может быть любым [79].

1.2 Процессы фотовозбуждения без изменения спина

1.2.1 Базовые принципы

При поглощении фотона молекулой происходит заселение состояния, соответствующего энергии этого фотона. Переход под влиянием излучения возможен, только если разность уровней энергии начального ($|i\rangle$) и конечного ($|f\rangle$) состояний совпадают с энергией фотона (условие резонанса, $h\nu = |E_i - E_f|$). Вероятность перехода при этом определяется матричным элементом взаимодействия состояний электронов с излучением. Основной вклад здесь, как правило, вносит дипольное излучение [77; 80]. Кроме того на вероятность перехода оказывают влияние фактор Франка-Кондона, который отражает вероятность совпадения ядерных конфигураций, а также степень пространственного

перекрывания молекулярных орбиталей состояний $|i\rangle$ и $|f\rangle$ [80]. Для фотовозбуждения дипольным излучением также важно, что спин молекулы в процессе должен сохраняться ($\Delta S = 0$) [77; 80].

После возбуждения светом происходит процесс релаксации системы по электронным уровням. Быстрее остальных в большинстве случаев происходит процесс, называемый внутренней конверсией. Это процесс вызван вибронным взаимодействием — смешиванием электронных функций за счёт колебаний молекул. Скорость внутренней конверсии упрощённо можно описать в следующем виде [80; 81]:

$$k \propto \frac{\langle \psi_1 | P_{vib} | \psi_2 \rangle^2}{\Delta E_{12}^2} \times \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle^2. \quad (14)$$

Первый множитель описывает вибронное взаимодействие, второй — перекрытие колебательных волновых функций (условное обозначение, соответствующее фактору Франка-Кондона).

Фактор Франка-Кондона пропорционален степени перекрывания плотности начальных колебательных состояний и конечных — взвешенной плотности состояний Франка-Кондона (ρ_{FC}). В высокотемпературном режиме, когда все моды колебаний, важные для перехода, лежат ниже kT , ρ_{FC} можно записать в виде [82]:

$$\rho_{FCW} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(\Delta E + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right]; \quad (15)$$

λ — энергия реорганизации системы «молекула + растворитель», ΔE — разница энергий между минимумами двух термов. Из этой формулы следует, что вероятность перехода между двумя состояниями находится в обратной зависимости от ΔE — правило интервала энергий (energy gap law). Стоит, однако, учитывать, что уравнение (15) верно для термов, центры которых по координате реакции практически совпадают. В случае, если они серьёзно расходятся, может наблюдаться ситуация, когда скорость перехода будет увеличиваться с ростом разницы энергий ΔE [82; 83]. Этот случай похож на теорию Маркуса переноса электрона, описанную в следующей главе (см. 1.2.2).

Так как внутренняя конверсия — это самый быстрый из электронных переходов в системе, то все процессы в электронно-возбуждённой системе — хим. реакции и другие электронные переходы, включая люминесценцию, — происходят с нижних триплетных и синглетных состояний молекулы — правило Каши [80]. Однако оно применимо только, если нет сильных запретов на переход в нижнее по энергии возбуждённое состояние. Такой запрет может быть вызван, например, когда молекулярные орбитали, участвующие в переходе, слабо перекрываются в пространстве. Этот случай будет рассмотрен в следующей главе.

1.2.2 Процесс переноса заряда

Если в молекуле два её электронно-возбуждённых термина пространственно не перекрываются или перекрываются не полностью, мы имеем дело с процессом переноса заряда. Перенос заряда в молекуле при этом может быть полным или неполным [84]. Неполный перенос заряда в терминах молекулярных орбиталей может означать, что одна из изменяющихся при переходе орбиталей делокализована по всей молекуле, а другая локализована на одной из её частей. Процесс полного переноса заряда называется также процессом разделения заряда (PЗ, англ.: CS). Наконец процесс, обратный переносу заряда, называется рекомбинацией заряда.

Перенос заряда чаще всего описывается в модели Маркуса: в ней он представляет собой элементарную реакцию неадиабатического перехода между терминами, координата реакции для которой — обобщённая координата ядер атомов комплекса и молекул растворителя [80; 85]. Скорость процесса ПЗ в этой модели описывается уравнением:

$$k_{et} = \frac{2\pi^{3/2}V^2}{h(\lambda k_B T)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right]. \quad (16)$$

Здесь ΔG — разница энергий Гиббса между кривыми потенциальной энергии термов реагента и продукта (ЛВ, локализованное возбуждённое (англ. localized excited, LE) и СПЗ, состояние с переносом заряда); λ — энергия реорганизации молекул и растворителя, V — матричный элемент электронного взаимодействия термов, зависящий, в том числе, от степени пространственного перекрытия молекулярных орбиталей, между которыми переносится электрон. Если ΔG и V — характеристики самой молекулы, то λ — характеристика растворителя и зависит от его полярности [80]. Следовательно, о переносе заряда в системе можно судить по зависимости, например, её спектра оптического поглощения от полярности растворителя.

Наиболее часто используемый метод определения параметров состояния с разделением заряда — циклическая вольтамперометрия (цикловольтамперометрия). Получаемые с её помощью параметры донора и акцептора с описанными параметрами ПЗ-состояния соотносятся по формуле Веллера [85–87].

Важным следствием теории Маркуса является наличие так называемой инвертированной области Маркуса, которая достигается, если $\Delta G > \lambda$. С одной стороны, её экспериментальное обнаружение стало доказательством верности самой модели. С другой, её можно использовать для контроля времени жизни СПЗ [85; 88; 89]. Для этого нужно добиться ситуации, когда переход $S_1 \rightarrow {}^1\text{ПЗ}$ (синглетное СПЗ) будет лежать в нормальной области, а переход ${}^1\text{ПЗ} \rightarrow S_0$ — в инвертированной.

Достигнуть этого, как видно из ур. (16) можно двумя способами — либо увеличивая энергии S_1 и ${}^1\text{ПЗ}$ термов, увеличивая одновременно и ΔG для ${}^1\text{ПЗ} \rightarrow S_0$ перехода, либо уменьшая энергию реорганизации λ . Первого можно добиться, подбирая хромофору с областью поглощения в коротковолновой оптической области. Второго — используя, например, симметричные структуры. В частности, фуллерен C_{60} в качестве акцептора электрона или метил-замещённую структуру в

донор-акцепторной системе. Важно, однако, учитывать, что квантовое туннелирование существенно уменьшает время жизни ПЗ-состояния в инвертированной области, относительно того, что предсказывает теория Маркуса [85].

Другие важные способы продления времени жизни ПЗ-состояния — ослабление матричного элемента электронного взаимодействия V увеличением расстояния между донором и акцептором электрона. Однако уменьшая величину V , мы не только снижаем скорость рекомбинации, но и скорость процесса разделения заряда. Один из способов решить эту проблему — использовать каскадный перенос электрона между несколькими донорами и акцепторами. Таким образом электронное взаимодействие (V) конечных донора и акцептора будет пренебрежимо мало [85; 90].

Отдельно стоит отметить, что в ур. (16), строго говоря, надо включить ещё взаимодействие спиновых функций. Это приводит к запрету по спину на переход из СПЗ в основное состояние другой мультиплетности. Для молекул с основным синглетным состоянием (S_0) этого можно достичь, заселяя изначально триплетное СПЗ ($^3\text{ПЗ}$) с триплетного подмножества уровней ($T_n \rightarrow ^3\text{ПЗ}$) (с оговоркой, что триплет и синглет могут быть несобственными состояниями для гамильтониана радикал-ионной пары (ионной РП, англ: spin-correlated radical ion pair, SCRIP), которым часто и является СПЗ. То есть такой способ лучше всего работает в системах с сильным обменным взаимодействием) [85; 89].

1.3 Механизмы интеркомбинационной конверсии и их проявления в ВР ЭПР-спектрах

1.3.1 Спин-орбитальное взаимодействие

1.3.1.1 Теория

Мы рассмотрели фотофизические переходы между состояниями с одинаковыми спиновыми числами. Такие переходы всегда разрешены по спину [80] и нет необходимости отдельно рассматривать спиновое взаимодействие его уровней. Однако, если фоторелаксация молекул проходит только с участием разрешённых по спину переходов, мы не сможем применять для её изучения методы ЭПР — все состояния её будут (для большинства молекул) синглетными.

Поэтому особый интерес представляют пути образования триплетных состояний (T_n) и радикальных пар (РП), которые видны в ЭПР. А также их типичные проявления в ВР ЭПР-спектрах.

Обсудим вначале формирование триплетных состояний. Большинство изученных переходов между синглетными (S_n и 1P_3) и триплетными состояниями — такие переходы со сменой мультиплетности называются интеркомбинационной конверсией (ИКК, англ. ISC), — происходят посредством спин-орбитального взаимодействия (\hat{H}_{SO}) [80]. Оно возникает в релятивистской теории Дирака [77]. В рамках молекулярной физики его можно записать в виде [82; 83]:

$$\hat{H}_{SO}^{BP} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left(\sum_I \sum_i \frac{Z_I}{r_{I,i}^3} (\hat{r}_{I,i} \times \hat{p}_i) \cdot \hat{s}_{I,i} - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{Z_I}{r_{j,i}^3} (\hat{r}_{j,i} \times \hat{p}_i) \cdot (\hat{s}_{I,i} + 2\hat{s}_j) \right). \quad (17)$$

В этом уравнении I — номера ядер, i и j — электронов; Z_I — потенциалы ядер (зарядовые числа), $\hat{r}_{I,i} \times \hat{p}_i$ — орбитальный момент электрона i относительно ядра I , а $\hat{r}_{j,i} \times \hat{p}_i$ — его орбитальный момент относительно другого электрона (j), \hat{s}_i — его

спин. Гамильтониан (17) можно упростить до следующего вида (одноцентровое приближение) [82; 83]:

$$\hat{H}_{SO}^{eff} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_I \sum_i \frac{Z_I^{eff}}{r_{I,i}^3} \hat{l}_{I,i} \hat{s}_{I,i}, \quad (18)$$

где $Z_{I,l}^{eff}$ обозначает эффективный заряд ядра для электрона i с учётом его экранирования другими электронами, $\hat{l}_{I,i}$ — орбитальный момент электрона относительно I -го ядра.

Для дальнейшего обсуждения, однако, его удобно принять в виде [44; 80]:

$$\hat{H}_{SO} = \zeta_{I,i} \hat{L}_i \hat{S}_i. \quad (19)$$

А скалярное произведение векторных операторов $\hat{L}_i \hat{S}_i$ можно переписать в виде:

$$\hat{L} \hat{S} = \hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_z \hat{S}_z. \quad (20)$$

Из вышесказанного можно заключить, что интеркомбинационная конверсия посредством \hat{H}_{SO} приведёт к одновременному изменению спинового и орбитального момента электрона. Вследствие этого в процессе интеркомбинационной конверсии будет выполняться закон сохранения момента ($\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$) — базовый физический принцип, вытекающий из постулата об изотропии пространства [91].

Если не обращаться к операторной алгебре и описать процесс СО-ИКК из основных принципов, момент J будет сохраняться, когда квант изменения спинового момента S будет сопровождаться квантом изменения орбитального момента L . То есть для одного e^- в случае отдельного атома переход $m_S = -1/2 \rightarrow m_S = +1/2$ должен сопровождаться переходом, например, $p_x \rightarrow p_y$ [80; 83].

Этот принцип лежит в основе известного принципа Эль-Саеда: скорость интеркомбинационной конверсии выше у переходов, в результате которых изменяется тип орбитали [43; 92]. То есть переход $^1\pi, \pi^* \rightarrow ^3n, \pi^*$ происходит быстрее, чем переход $^1\pi, \pi^* \rightarrow ^3\pi, \pi^*$. Соответственно, и переход $^1n, \pi^* \rightarrow ^3\pi, \pi^*$ идёт быстрее, чем переход $^1n, \pi^* \rightarrow ^3n, \pi^*$ [43; 80; 92]. n и π — обозначения МО плоских

молекул с π -сопряжённой структурой. n обозначает несвязывающую МО [93], π — антисимметричную относительно плоскости молекулы МО. n -орбиталь возникает при включении гетероатома в структуру хромофора [94].

Но прежде чем раскрыть их подробнее, обратимся к одному важному экспериментальном факту, связанному с правилом Эль-Саеда: в литературе известны примеры, когда увеличение эффективности интеркомбинационной конверсии происходит при замене в соединении атома кислорода на атом серы [95]. Зарядовое число серы $Z(S) = 16$ (ср. $Z(O) = 8$) не настолько велико, чтобы это приводило к заметному увеличению \hat{H}_{SO} (ср. (18)). Следовательно, для объяснения эффекта нужно искать другую модель. В работе [95] было предположено, что атом серы в соединении изменит порядок близлежащих триплетных уровней. И если, например, в соединении без серы (с кислородом) по энергиям уровни располагались как $E_{1\pi,\pi} > E_{1n,\pi} > E_{3n,\pi}$ и переход был запрещён по правилу Эль-Саеда, то в соединении с серой уровни расположатся в порядке $E_{3n,\pi} > E_{1n,\pi} > E_{3\pi,\pi}$, и переход станет разрешён.

Известно, что вероятность переходов между разными квантовомеханическими состояниями должна удовлетворять правилу отбора по симметрии [91]:

$$\Gamma(\psi_i) \times \Gamma(\hat{V}) \times \Gamma(\psi_f) = \Gamma(A). \quad (21)$$

Здесь Γ обозначает неприводимое представление, ψ_{if} — начальное и конечное состояние системы, \hat{V} — оператор перехода между ними, A — абсолютно симметричное представление в группе рассматриваемой симметрии.

Волновые функции, состояния которых описываются, в том числе, спиновым числом, описываются в двойных группах симметрии [91; 96], работа с которыми достаточно сложна. Однако если рассматривать только переходы между различными состояниями, рассмотрение переходов посредством \hat{H}_{SO} можно сильно упростить до точечных групп симметрии, воспользовавшись теоремой Вигнера-

Эккарта [96]:

$$\Gamma(\phi_i) \times \Gamma(\hat{l}) \times \Gamma(\phi_f) = \Gamma(A), \quad (22)$$

где остаются только ϕ_{ij} — орбитальные части волновых функций электронной оболочки молекулы, и \hat{l} — орбитальный момент электрона.

С другой стороны, для перехода синглет — триплет можно воспользоваться тем, что спиновые части волновых функций триплетного состояния T_x, T_y, T_z аналогичные собственным функциям \hat{D} -тензора соответствуют вращениям вокруг соответствующих осей [94]. Следовательно, запись правила отбора по симметрии для \hat{H}_{SO} перехода можно упростить до вида:

$$\Gamma(\phi_S) \times \Gamma(S) \times \Gamma(\hat{H}_{SO}) \times \Gamma(\phi_T) \times \Gamma(T) = \Gamma(A), \quad (23)$$

где теперь $\phi_{S/T}$ — орбитальные части волновых функций синглета и триплетта, S и T — их спиновые компоненты. Также важно учесть, что неприводимые представления \hat{H}_{SO} и S абсолютно симметричные ($\Gamma(A)$).

Из этого правила отбора вытекает интересный метод повышения эффективности СО-ИКК [66].

Чтобы его продемонстрировать, рассмотрим переходы между состояниями с разными спинами, но принадлежащими одному неприводимому представлению группы симметрии молекулы. Такими, например, в большинстве случаев будут T_1 и S_1 состояния. Произведение характеров неприводимого представления на себя всегда будет содержать полностью симметричное неприводимое представление группы [91]. Следовательно, чтобы произведение содержало характер абсолютно симметричного неприводимого представления, к нему должно относиться и одно из неприводимых представлений компоненты псевдовектора (их можно узнать, например, из общедоступных таблиц характеров неприводимых представлений различных групп симметрии). Это значит, что в молекулах, структуры которых принадлежат, например, к группам C_s и C_2 правило будет выполняться и СО-ИКК будет разрешена [66]. Стоит однако напомнить, что правило отбора по симметрии не единственное для интеркомбинационной конверсии [44]. И разрешённые им

переходы могут быть запрещены исходя из других принципов. С точки же зрения ВР ЭПР интересно влияние этого правила на поляризацию спектра. Его мы обсудим в соответствующем параграфе (1.3.1.2).

Интеркомбинационная конверсия возможна не только из S_n (чаще всего S_1) состояния, но и из $^1\Pi$. Основных механизмов перехода тут два. Один (СОПЗ-ИКК) мы обсудим сейчас, второй (РП-ИКК) в одной из следующих глав (1.3.3). Аббревиатуры также будут раскрыты ниже.

В интересующем нас в этой главе переходе (СОПЗ-ИКК) главную роль вновь будет играть спин-орбитальное взаимодействие. Мы отметили выше, что переход со сменой спинового числа S может быть разрешён, если полный момент системы (J) сохраняется. Для этого необходимо, чтобы квант изменения S электрона при его переходе между термами сопровождался квантом изменения его орбитального момента l . Именно этого мы достигаем при $^1n, \pi^* (^1\pi, \pi^*) \rightarrow ^3\pi, \pi^* (^3n, \pi^*)$ переходах (правило Эль-Саеда). Но аналогичного эффекта мы можем достичь в молекулах типа донор-акцептор (электрона, Д-А), в которых плоскости донора и акцептора ортогональны (Рисунок 6) [62; 82].

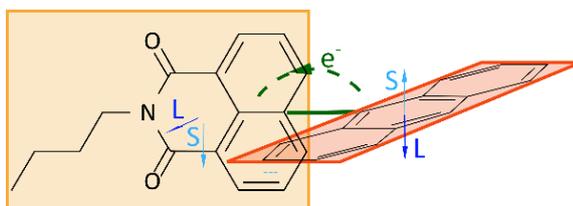


Рисунок 6. Диаграмма СОПЗ-ИКК перехода в диаде с ортогональными плоскостями донора и акцептора (электрона)

Важно также, чтобы обменное взаимодействие в такой системе также оставалось достаточно большим — в ином случае с большей эффективностью будет протекать РП-ИКК. В случае же, когда все условия выполнены, при рекомбинации заряда будет возникать ситуация, когда квант изменения S будет сопровождаться квантом изменения l (на примере атомных р-орбиталей мы видели, что это соответствует повороту на $\pi/2$ вокруг оси). В результате, интеркомбинационная конверсия будет разрешена [62; 82]. Интеркомбинационная

конверсия за счёт спин-орбитального взаимодействия в процессе переноса заряда обозначается СОПЗ-ИКК (от англ. spin-orbit charge transfer ISC, SOCT-ISC).

Эффективность СОПЗ-ИКК определяется, таким образом:

- степенью электронного взаимодействия термов ${}^1\Pi_3$ и T_n (в т.ч. степень перекрывания орбиталей, участвующих в переходе);
- торсионным углом между донором и акцептором (включена в матричный элемент спинового \hat{H}_{SO} -перехода);
- Разницей энергий термов (ΔE), которая входит в фактор Франка-Кондона (см. ур. (15) в 1.2.1).

Заметим, что ортогональность орбиталей сильно сказывается на интеграле их перекрывания. А значит, делая геометрию молекулы ортогональной (в обсуждаемом смысле) мы, увеличивая матричный элемент $\langle {}^1CT | \hat{H}_{SO} | T \rangle$, снижаем скорость процесса переноса заряда [97]. А это уже приводит к уменьшению Φ_{SOCT} (квантового выхода СОПЗ-ИКК). Отметим, что в уравнениях вместо ${}^{2S+1}\Pi_3$ для обозначения СПЗ мы используем $|{}^{2S+1}CT\rangle$.

СОПЗ-ИКК – процесс, локализованный, как правило, в пределах атомов связи донора и акцептора. Как известно, молекулярные орбитали можно рассматривать в некотором приближении как линейную комбинацию атомных орбиталей — теория МОЛКАО. В её терминах для матричного элемента действия спин-орбитального взаимодействия на орбитальную компоненту волновой функции электрона можно записать (в случае перехода между электронно-возбуждёнными термами) [44; 98; 99]:

$$V_{SO} = \langle \phi_j | \zeta_i(r) \vec{l}_i | \phi_k \rangle \delta_{ab} - \langle \phi_a | \zeta_i(r) \vec{l}_i | \phi_b \rangle \delta_{kj}, \quad (24)$$

где ϕ обозначают атомные орбитали, а ζ_i – вероятность нахождения электрона на i -м атоме.

Наконец, обратимся снова к уравнению (18). Можно заметить, что на величину матричного элемента \hat{H}_{SO} -перехода влияет зарядовое число ядра, на

котором происходит переход [80; 83]. Следовательно, включение в систему атома тяжёлого элемента может увеличить квантовый выход триплета в ней [80; 83]. Это называется эффектом тяжёлого атома. Более того, примерно такого же эффекта можно добиться просто добавлением соединения тяжёлого атома в раствор с интересующим хромофором [92].

1.3.1.2 Проявление в спектрах ВР ЭПР

В предыдущем параграфе мы кратко рассмотрели, от чего зависит эффективность переходов, которые индуцируются \hat{H}_{SO} . Рассмотрим теперь, как из спектра ВР ЭПР можно получить информацию о спиновой динамике таких переходов.

В первую очередь вспомним, что в наиболее широко распространённых методах ЭПР-спектроскопии исследования проводятся в достаточно высоких магнитных полях (X-диапазон — ~ 300 мТл, Q — ~ 1300 мТл). Следовательно, чтобы для триплета собственным с хорошей точностью можно было считать базис $\{T_{+1}, T_0, T_{-1}\}$ (ур. (8)). Для спин-орбитального взаимодействия, как мы видели выше, рассматривать переходы удобнее в базисе вида $\{T_x, T_y, T_z\}$ (ур. (20)). Функции этого базиса явным образом связаны с геометрией молекулы, и остаётся только определить, как будет меняться населённость триплетных подуровней при переходе из молекулярной в лабораторную систему координат. На практике применяется именно такой подход [58; 65; 85]. Переход между базисами можно осуществить по формуле (9).

Населённости уровней $\{T_{+1}, T_0, T_{-1}\}$, которые определяются из населённостей состояний $\{T_x, T_y, T_z\}$ по формуле [58]:

$$\begin{aligned}
p_{T_{+1}T_{+1}} &= |\langle T_X|T_{+1}\rangle|^2 p_X + |\langle T_Y|T_{+1}\rangle|^2 p_Y + |\langle T_Z|T_{+1}\rangle|^2 p_Z, \\
p_{T_0T_0} &= |\langle T_X|T_0\rangle|^2 p_X + |\langle T_Y|T_0\rangle|^2 p_Y + |\langle T_Z|T_0\rangle|^2 p_Z, \\
p_{T_{-1}T_{-1}} &= |\langle T_X|T_{-1}\rangle|^2 p_X + |\langle T_Y|T_{-1}\rangle|^2 p_Y + |\langle T_Z|T_{-1}\rangle|^2 p_Z,
\end{aligned}
\tag{25}$$

с $p_{T_{+1}T_{+1}} = p_{+1}$ и т. д. обозначаящими искомые населённости, можно найти по правилу:

$$\begin{aligned}
p_{+1} = p_{-1} &= \frac{1}{2} p_X (\cos^2 \theta \cos^2 \phi + \sin^2 \phi) + \frac{1}{2} p_Y (\cos^2 \theta \sin^2 \phi + \cos^2 \phi) + \frac{1}{2} p_Z \sin^2 \theta, \\
p_0 &= p_X \sin^2 \theta \cos^2 \phi + p_Y \sin^2 \theta \sin^2 \phi + p_Z \cos^2 \theta.
\end{aligned}
\tag{26}$$

Форма спектра тогда будет задаваться формулой [100; 101]:

$$G_{\pm}(B_0) = \frac{1}{4\pi} \int \int \sin \theta d\theta d\phi (\pm p_{\pm 1} \mp p_0) f(B_0 - B_{res}), \tag{27}$$

где B_0 обозначает внешнее поле спектрометра, $f(B_0 - B_{res})$ описывает форму резонансной линии с центром в B_{res} ; θ и ϕ – углы, задающие положение вектора \vec{B}_0 в молекулярной системе координат или в системе координат \hat{D} -тензора (система координат, связанная с его собственными осями). Таким образом, зная соотношение скоростей заселения триплетных подуровней, например, в системе координат \hat{D} -тензора, можно определить вид спектра ВР ЭПР. При заселении, например, исключительно состояния T_Z^{ZFS} спектр ВР ЭПР (СО-тип электрон-спиновой поляризации) выглядит следующим образом (Рисунок 7):

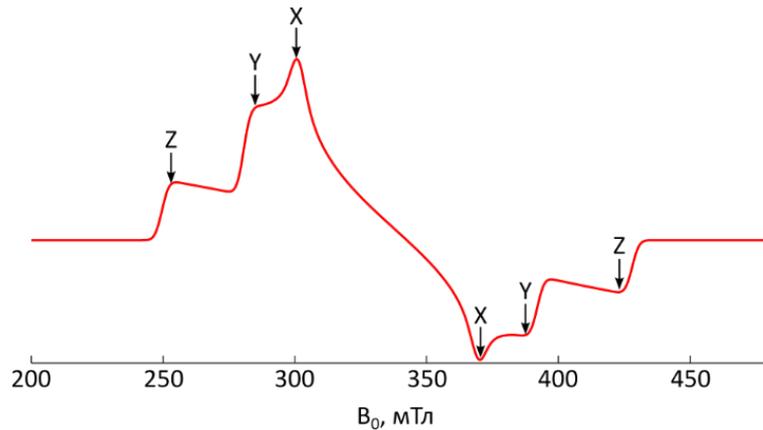


Рисунок 7. Пример ЭПР-спектра порошка спин-поляризованного триплет. D и $E > 0$, $[p_X : p_Y : p_Z] = [0 : 0 : 1]$. График получен с помощью функции `perreg` пакета программ `EasySpin` для `MatLab`[76].

Относительные же скорости заселения определяются механизмом интеркомбинационной конверсии.

Отдельно отметим (см ур. (27)), что интенсивность сигнала ЭПР определяется не отдельными населённостями подуровней $\{T_{+1}, T_0, T_{-1}\}$, а их разностями. При этом при смене системы координат смысл не поменяется и в контексте ЭПР-спектроскопии правильнее рассуждать об отношении приведённых населённостей $[p_x : p_y : p_z] = [p_x^0 - p_{min}^0 : p_y^0 - p_{min}^0 : p_z^0 - p_{min}^0] / p_{max}^0$, где $p_{max}^0 = \max\{p_x^0 - p_{min}^0, p_y^0 - p_{min}^0, p_z^0 - p_{min}^0\}$, $p_{min}^0 = \min\{p_x^0, p_y^0, p_z^0\}$, и p_i^0 — как раз настоящие населённости состояний.

Выше показано, каким образом диагональные элементы матрицы плотности проявляются в спектре ЭПР. Теперь определим, как они соотносятся со спиновой динамикой в различных типах СО-ИКК. Аналогично предыдущему параграфу, начнем рассмотрение с отдельного атома р-элемента. Действие оператора \hat{H}_{SO} в виде можно разбить на два отдельных шага: на его действие отдельно на спиновую и координатную части волновой функции электрона. Для оператора \hat{l}_z в таком виде ненулевым окажется только матричный элемент перехода $\langle p_x | \hat{l}_z | p_y \rangle$. Для сопутствующего ему оператора \hat{s}_z ненулевым будет матричный элемент $\langle S | \hat{s}_z | T_z \rangle$. То есть, если переход при участии спин-орбитального взаимодействия можно представить как вращение вокруг оси Z молекулы, то заселять такая СО-ИКК будет $|T_z\rangle$ -подуровень триплета.

Заметим, что в уравнении (20) оси можно выбирать произвольным образом, исходя из удобства расчётов: можно привязать системы координат к оси молекулы или к осям тензора \hat{D} .

Для СОПЗ-ИКК переходы в таком случае можно представить как вращения вокруг оси связи Д и А в диаде. При этом заселяться будут соответствующие ей триплетные подуровни [62; 65; 82; 83].

Рассмотрим теперь интеркомбинационную конверсию между термами, координатные части волновых функций которых принадлежат одинаковым неприводимым представлениям. Мы показали ранее (см 1.3.1.1), что такие

переходы возможны, если в этой точечной группе симметрии хотя бы один компонент вектора принадлежит абсолютно симметричному неприводимому представлению. Но это же означает, что именно компоненты \hat{H}_{SO} вдоль этих осей будут отвечать за интеркомбинационную конверсию. И заселяться будут состояния базиса $\{T_X^{SO}, T_Y^{SO}, T_Z^{SO}\}$, соответствующие им. Чтобы определить, как будет происходить заселение состояний в базисе $\{T_X^{ZFS}, T_Y^{ZFS}, T_Z^{ZFS}\}$, нужно привести систему координат к нужному виду [66]. Последнее верно и для всех аналогичных переходов, описанных выше.

1.3.2 Спин-вибронные взаимодействия

1.3.2.1 Теория

Описанные в главе 1.3.1 переходы были рассмотрены в приближении Борна-Опенгеймера (адиабатические термы). Однако при фотовозбуждении часто скорости смещения ядер становятся сравнимы со скоростями движения электронов, и неадиабатические поправки вносят существенный вклад во взаимодействие термов (похожую ситуацию мы рассматривали в 1.2.1) [82]. В итоге наблюдаются интеркомбинационная конверсия в молекулах, где, из принципов, описанных в 1.3.1 она формально запрещена [44; 82; 94].

Представим \hat{H}_{S-T} взаимодействия S и T состояний, с учётом неадиабатического вклада [44]:

$$\hat{H}_{S-T} = \hat{H}_{SO}(r, Q) + \hat{H}_{NBO}. \quad (28)$$

Здесь Q обозначает ядерные координаты, r – электронные. Матричный элемент взаимодействия $|S_i\rangle$ и $|T_j^\lambda\rangle$ можно преобразовать далее к форме Герцберга-Теллера [44; 82; 94]:

$$\begin{aligned}
V_{SO}^{ij} = & \langle \Psi_{S_i} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_j}^\lambda \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\partial \langle \Psi_{S_i} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_j}^\lambda \rangle}{\partial Q_{\alpha}} Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{\partial^2 \langle \Psi_{S_i} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_j}^\lambda \rangle}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} Q_{\alpha} Q_{\beta} + \\
& + \sum_k \frac{\langle \Psi_{S_i} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_k}^\lambda \rangle \langle \Psi_{T_k}^\lambda | \hat{T}_N | \Psi_{T_j}^\lambda \rangle}{E_{T_k} - E_{S_i}} + \sum_k \frac{\langle \Psi_{S_i} | \hat{T}_N | \Psi_{S_k} \rangle \langle \Psi_{S_k} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_j}^\lambda \rangle}{E_{S_k} - E_{T_j}}.
\end{aligned} \tag{29}$$

Здесь \hat{T}_N — оператор неадиабатического взаимодействия. Первый (I) член в уравнении отвечает прямому спин-орбитальному взаимодействию, второй (II) и третий (III) относят к спин-вибрационным взаимодействиям, а к спин-вибронному относят члены четыре (IV) и пять (V)[2; 43; 68; 82; 102]. Спин-вибрационное взаимодействие — следствие того, что и термы и \hat{H}_{SO} зависят, в том числе, от ядерных координат, движение которых может либо изменить вид гамильтониана, либо изменить симметрию взаимодействующих состояний, примешав, например, к ${}^1\pi, \pi^*$ функции ${}^1\sigma, \pi^*$ -характер. Тем самым переход разрешается по правилу Эль-Саеда. Его скорость будет пропорциональна степени вибрационного смешивания [44]. Спин-вибронные же члены в этом разбиении соответствуют уже вибронному смешению термов, которое пропорционально разнице энергий между ними (см. 1.2.1). При этом действие последних четырёх слагаемых экспериментально не различимо [2; 82], поэтому интеркомбинационная конверсия с их участием часто объединяют в одну группу — спин-вибронную интеркомбинационную конверсию.

В итоге был получен матричный элемент спин-вибронных переходов. Для скорости интеркомбинационной конверсии с его учётом, а также с учётом Франк-Кондоновских интегралов, можно записать [44; 82]:

$$\begin{aligned}
k_{ISC}^{FC} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \hat{H}_{SO} | \psi_i \rangle|_{Q_0}^2 \sum_k |\langle \chi_{fk} | \chi_{ia} \rangle|^2 \delta(E_{ia} - E_{fk}); \\
k_{ISC}^{FC/HT} &= \frac{4\pi}{\hbar} \Re \left(|\langle \psi_f | \hat{H}_{SO} | \psi_i \rangle|_{Q_0} \times \right. \\
&\times \left. \sum_k \left[\langle \chi_{fk} | \chi_{ia} \rangle \sum_{\alpha} \frac{\partial \langle \psi_f | \hat{H}_{SO} | \psi_i \rangle}{\partial Q_{\alpha}} \Big|_{Q_0} \langle \chi_{fk} | Q_{\alpha} | \chi_{ia} \rangle \delta(E_{ia} - E_{fk}) \right] \right); \tag{30}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{ISC}^{HT} &= \frac{2\pi}{\hbar} \Re \left(\sum_k \left[\sum_{\alpha} \frac{\partial \langle \psi_f | \hat{H}_{SO} | \psi_i \rangle}{\partial Q_{\alpha}} \Big|_{Q_0} \langle \chi_{fk} | Q_{\alpha} | \chi_{ia} \rangle \right. \right. \\
&\left. \left. \sum_{\beta} \frac{\partial \langle \psi_f | \hat{H}_{SO} | \psi_i \rangle}{\partial Q_{\beta}} \Big|_{Q_0} \langle \chi_{fk} | Q_{\beta} | \chi_{ia} \rangle \delta(E_{ia} - E_{fk}) \right] \right);
\end{aligned}$$

где \Re обозначает реальную часть выражения. В зависимости от доминирующего члена в ур. (30) можно получить более простые формулы [82], что, однако, выходит за пределы целей данной работы.

В дополнение, температура в предположении больцмановского распределения по колебательным подуровням начального состояния может быть учтена следующим образом (ур. (31) записано для первого ряда ур. (30), для остальных (спин-вибронных членов) аналогично) [82]:

$$k_{ISC}^{FC} = \frac{2\pi}{A\hbar} |\langle \psi_f | \hat{H}_{SO} | \psi_i \rangle|_{Q_0}^2 \sum_a \sum_k \exp\left(-\frac{E_{ia}}{k_B T}\right) |\langle \chi_{fk} | \chi_{ia} \rangle|^2 \delta(E_{ia} - E_{fk}); \tag{31}$$

$A = \sum_a e^{\frac{E_{ia}}{k_B T}}$ – стат. сумма для распределения по колебательным подуровням, k_B – постоянная Больцмана.

Спин-вибронные взаимодействия (для простоты дальнейшего обсуждения мы их тоже объединим) вносят значительно больший вклад в фотофизику органических молекул: ими обусловлена интеркомбинационная конверсия в таких, например, часто используемых соединениях, как нафталин [44], антрацен [65], порфирина (без тяжёлого атома в центре) [82]. В последнее время появились работы, указывающие на их значительный вклад в процессы термически активированной замедленной флуоресценции. Как минимум последнее важно с точки зрения практического применения Д-А диад, проявляющих эффект термически

активированной замедленной флуоресценции [2; 68; 102].

1.3.2.2 Проявление в спектрах ВР ЭПР

Обратимся теперь к влиянию различных спин-вибронных слагаемых на поляризацию ВР ЭПР спектра, т.е. к селективности заселения триплетных подуровней спин-вибронными взаимодействиями.

На селективность заселения подуровней в первую очередь влияют доступные симметрии колебаний молекул. Для антрацена, например, за счёт вибраций, принадлежащих неприводимому представлению b_{1u} и a_u группы D_{2h} разрешаются переходы между S_n ($^1\sigma, \pi^*$) и подуровнями t_x (b_{1u}) и t_y (a_u) T_1 ($^3\pi, \pi^*$) – обе эти оси лежат в плоскости молекулы. Интеркомбинационная конверсия по невозмущенному \hat{H}_{S_0} между этими уровнями в антраcene запрещена по симметрии [94].

С другой стороны, вибрации могут менять характер орбитальных частей волновых функций молекулы. Исходя из этого, для плоской π -сопряжённой молекулы было показано, что из подуровней $\{|T_x\rangle, |T_y\rangle, |T_z\rangle\}$ (6) её T_1 -состояния (определённых в нулевом поле) в S_0 быстрее всего будут переходить те, что соответствуют осям, лежащим в плоскости молекулы [44]. Скорости переходов при этом задаются уравнением:

$$k_2^\lambda = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_p \left| \frac{\partial \langle T_1^\lambda | \hat{H}_{S_0} | S_0 \rangle}{\partial Q_p} \right|^2 |\langle \chi_{fk} | \chi_{ia} \rangle|^2. \quad (32)$$

Здесь сохраняются обозначения, принятые в ур. (30). Спин-вибронные взаимодействия и спин-вибрационные взаимодействия более высокого порядка авторы [44] отбрасывают, ссылаясь на то, что пропорциональный разнице энергий знаменатель в них делает их вклад пренебрежимо малым по сравнению с ур. (32).

В конечном счёте, для молекул с ПЗ-состояниями можно получить

зависимости поляризации ЭПР-спектра от доминирующего члена в СО-ИКК [68]:

- В случае преобладания прямого СО-ИКК (см. ур. (29), (30)) будет заселяться триплетный подуровень, соответствующий вращению вокруг связи донора и акцептора — причину этого мы обсуждали в 1.3.1.2
- В случае, когда преобладает спин-вибрационное взаимодействие между $^1\text{ПЗ}$ и $^3\text{ЛВ}$ состояниями, заселяться будут уровни, соответствующие осям \hat{D} -тензора, лежащим в плоскости конечного триплета ($^3\text{ЛВ}$) ($^{2S+1}\text{ЛВ}$, напомним, — локализованное возбуждённое состояние)
- В случае спин-вибрационного взаимодействия $^1\text{ПЗ}$ состояния с состоянием $^3\text{ПЗ}$ через промежуточное $^3\text{ЛВ}$ происходит перераспределение населённостей на состояния триплета, соответствующие осям, ортогональным плоскости локализации $|T_1\rangle$ — это результат того, что внутренняя конверсия сохраняет проекции спинов.

Часто простых правил для определения влияния структуры молекулы и её динамики на поляризацию недостаточно. Для таких случаев, а также для тех, когда нужны более точные зависимости, можно использовать методы квантовой химии — в настоящее время есть множество подходов к расчётам СО-ИКК [82; 83].

1.3.3 Переходы в системах со слабой связью между неспаренными электронами (РП и СПЗ)

\hat{H}_{SO} — не единственное взаимодействие, смешивающее состояние с разными значениями спина S ; ранее (1.1.2) мы видели, например, что суммарный спин перестаёт быть хорошим числом в случае слабого взаимодействия пары спинов (РП). Там же были рассмотрены гамильтониан такой системы и соответствующие положения резонансов. Рассмотрим теперь, чем будут определяться интенсивности переходов в этом случае.

Во-первых, в упомянутой главе мы обсудили ЭПР переходы в РП. Осталось неясным только, как будут заселяться подуровни пары. Известно, однако, что перенос заряда со сменой спина менее вероятен, чем с его сохранением [89]. Следовательно, считается, что спин S в таком переходе сохраняется, и можно полагать заселённости подуровней РП пропорциональными заселённостям подуровней состояния, из которого разделение заряда произошло. То есть выражать их через параметры p_S , либо $\{p_{T_{+1}}, p_{T_0}, p_{T_{-1}}\}$ [45; 65; 78; 103]. В итоге, для интенсивностей переходов между состояниями РП (ур. (12) в 1.1.2) можно записать следующие выражения:

$$\begin{aligned}
 I_{12} &= \left((\sin^2 \alpha p_S + \cos^2 \alpha p_{T_0}) - p_{T_{+1}} \right) \cdot \cos^2 \alpha, \\
 I_{13} &= \left((\cos^2 \alpha p_S + \sin^2 \alpha p_{T_0}) - p_{T_{+1}} \right) \cdot \sin^2 \alpha, \\
 I_{24} &= \left(p_{T_{-1}} - (\sin^2 \alpha p_S + \cos^2 \alpha p_{T_0}) \right) \cdot \cos^2 \alpha, \\
 I_{34} &= \left(p_{T_{-1}} - (\cos^2 \alpha p_S + \sin^2 \alpha p_{T_0}) \right) \cdot \sin^2 \alpha.
 \end{aligned} \tag{33}$$

Угол α задаётся ур. (13) в 1.1.2.

Если РП предшествовало синглетное состояние, то все интенсивности переходов будут равны и пропорциональны $\frac{1}{2} \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha$. Спектр ЭПР будет иметь вид (Рисунок 8(a)):

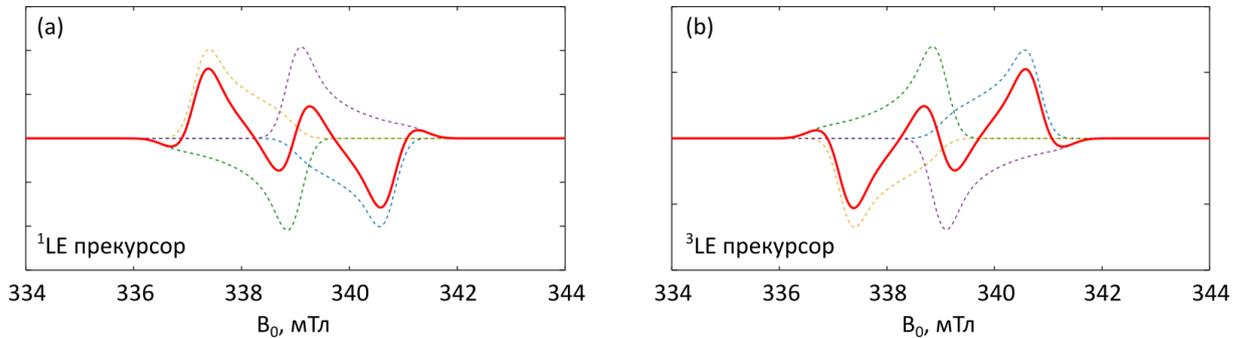


Рисунок 8. Пример ЭПР-спектра порошка РП (а) заселённой с $^1\text{ЛВ}$ и (б) с $^3\text{ЛВ}$ состояния. Пунктиром отдельно показаны РП переходы (ср. Рисунок 4). График получен с помощью функции `repper` пакета программ `EasySpin` для `MatLab` [76].

В случае триплетного прекурсора предполагается, что спиновая релаксация происходит много быстрее образования РП. Следовательно, триплетные подуровни триплета-прекурсора можно полагать с хорошей точностью одинаково заселёнными. Населённости будут соответственно пропорциональны $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3} \sin^2 \alpha$, $\frac{1}{3} \cos^2 \alpha$, $\frac{1}{3}$. Спектр такой пары имеет вид, показанный на Рисунке 8(b).

Однако такой сигнал будет виден, когда рекомбинация ПЗ-состояния в триплет запрещена, что чаще всего означает, что оно лежит ниже любого из них. Кроме того, важно, чтобы и рекомбинация в $|S_0\rangle$ занимала достаточно долгое время — условия на это мы обсуждали выше (1.2.2). В случае же, когда хотя бы одно из триплетных $^3\text{ЛВ}$ -состояний лежит ниже ПЗ-состояния, в ВР ЭПР-спектре будет наблюдаться именно оно. У спектра ЭПР такого триплета при этом будет особый тип поляризации, значительно отличающийся от спектра СО-ИКК триплетов. Такой механизм образования триплета называется РП-ИКК (радикал-парная интеркомбинационная конверсия, англ. radical pair intersystem crossing) [58; 65; 67; 104]. Соответствующие ему типы электрон-спиновой поляризации будем для краткости обозначать РП-типами.

При таком механизме интеркомбинационной конверсии можно выделить два типа поляризации. Первый напрямую проистекает из описанного выше в главе 1.1.2 взаимодействия в РП. Мы видели, что в описанной модели в сильном магнитном поле смешиваются состояния $|S\rangle$ и $|T_0\rangle$ если J много меньше ЭПР-кванта [67]. Следовательно и заселяться при этом будет $|T_0\rangle$ подуровень итогового триплета — считается также, что спиновая рекомбинация сохраняет спин системы [65].

Тип поляризации ЭПР спектра в этом случае — $(a, e, e, a, a, e) / (e, a, a, e, e, a)$ (a — абсорбция СВЧ-излучения, e — эмиссия) в зависимости от знака D и расположения триплетных подуровней в нулевом поле. Понять, как формируется такой тип поляризации, можно из Рисунка 9(a): заселение только центрального $|T_0\rangle$ подуровня приведёт к одинаковым по интенсивности ЭПР-переходам вверх и вниз

по энергии. В итоге спектр порошка будет состоять из двух вкладов с разными знаками.

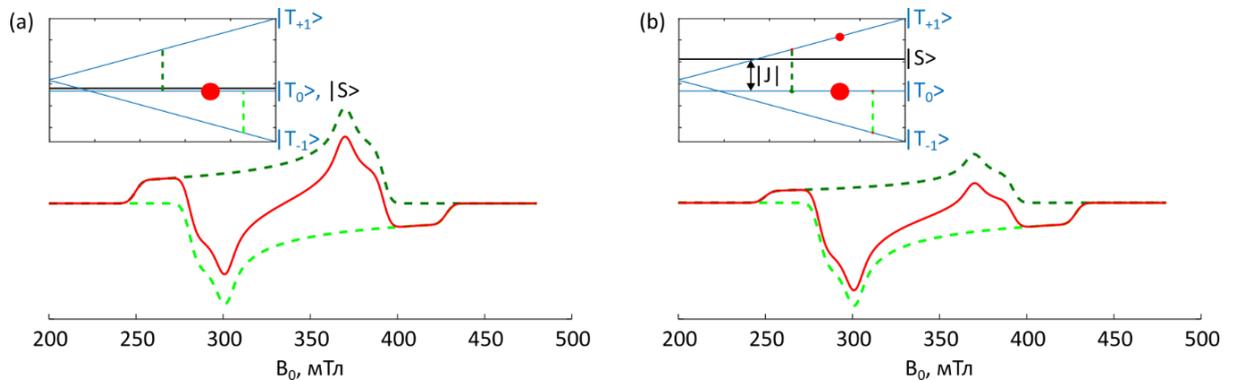


Рисунок 9. Пример ЭПР-спектра РП-ИКК триплета (а) с заселением только $|T_0\rangle$ состояния и (b) со смешанной $|T_0\rangle/|T_{+1}\rangle$ -поляризацией. Пунктиром показаны отдельные переходы. График получен с помощью функции реперг пакета программ EasySpin для MatLab[76].

Обсуждая СО-ИКК, мы говорили, что при смене спина должен изменяться другой магнитный момент, что обеспечивает сохранение суммарного момента импульса системы. Тогда изменение m_s электрона сопровождалось изменением его же m_l – проекции момента вращения на выделенную ось \hat{H}_{SO} , который, соответственно, смешивал состояния с разными значениями этих величин. В случае РП-ИКК сопровождать изменение m_s одного из электронов пары может либо изменение во взаимодействии с магнитным полем (g-механизм), либо изменение спина ядра, связанного с этим электроном, вместе с соответствующим сверхтонким взаимодействием (СТВ-механизм) [80]. В случае $|S\rangle - |T_0\rangle$ переходов эти взаимодействия приводят к изменению фазы спинов в паре.

Второй тип поляризации – асимметричный, как, например, показано на Рисунке 9(b) [67; 104]. По аналогии с рассуждением выше, этот спектр можно разбить так же на два, но уже неравных вклада. В случае, показанном на Рисунке 9(b), это соответствует заселению одновременно $|T_0\rangle$ и $|T_{+1}\rangle$ подуровней. Иногда встречаются спектры с одновременно заселёнными $|T_0\rangle$ и $|T_{-1}\rangle$ подуровнями или с заселением только $|T_{+1}\rangle$ ($|T_{-1}\rangle$) подуровня.

Интересно в таком случае выяснить, как может происходить заселение

$|T_{+1/-1}\rangle$ подуровней пары. Во-первых, если РП живёт достаточно долго ($\tau \gg T_1$ (время спин-решёточной релаксации)), то на них может перейти населённость $|T_0\rangle$ подуровня по тем же механизмам, что приводят к спин-решёточной релаксации в ЭПР [80]. В таком случае изменение m_s электрона пары сопровождается изменением m_s в спиновом окружении. Во-вторых, за счёт анизотропных частей тензоров \hat{g} и \hat{A} (тензор сверхтонкого взаимодействия) может произойти смешивание состояний $|T_{+1/-1}\rangle$ и $|S\rangle$ и перенос электронной плотности между ними [67; 104; 105]. Эффективность перехода в этом случае обратно-пропорциональна разнице энергии между ними, то есть в высоком магнитном поле переход произойдёт, если $|J|$ порядка ЭПР-кванта (Рисунок 9(b)). Какой из двух уровней заселяется при этом, определяется знаком обменного взаимодействия (J): при $J < 0$ – $|T_{+1}\rangle$, при $J > 0$ – $|T_{-1}\rangle$ [67; 104]. Для обменного взаимодействия здесь мы используем форму как в ур. (10).

Наконец, обратимся к форме линии на Рисунке 9(b). Считается [106], что она получается, когда в ансамбле молекул наблюдается разброс по величине $|J|$. Таким образом, при малых $|J|$ энергия состояния $|S\rangle$ оказывается ближе к $|T_0\rangle$, и происходит $|S\rangle - |T_0\rangle$ смешивание с последующей рекомбинацией ПЗ-состояния и заселением соответствующего подуровня $^3\text{ЛВ}$ -состояния. При больших же значениях $|J|$ ($|J| \sim 10$ МГц, расщепление триплетных подуровней в ЭПР-эксперименте), аналогично происходит заселение $|T_{+1}\rangle$ ($|T_{-1}\rangle$).

Ранее [106] подобный разброс $|J|$ был подробно исследован для диады с длинным линкером. Было показано, что он вызван разбросом по расстояниям между донором и акцептором в паре, обеспеченным гибкостью линкера.

1.4 Эффекты спиновой релаксации в спектрах ВР ЭПР

1.4.1 Основы спиновой релаксации в трёхуровневой системе

Помимо формы ВР ЭПР-спектра (зависимость поглощения от магнитного поля) важная информация о спиновой динамике системы содержится в кинетиках его релаксации (зависимость сигнала от времени при фиксированном значении магнитного поля).

Для двухуровневой системы уравнение для кинетики ВР ЭПР можно получить из решения уравнений Блоха [46; 47]. Между тем, для трёхуровневой системы такое рассмотрение не будет применимо, так как её динамику уже неверно исследовать в векторном представлении (модель, в которой разница населённостей спиновых уровней сопоставляется с вектором магнитного момента и его движением) которое было использовано Блохом в его системе уравнений. Чтобы получить уравнение для кинетики в этом случае, в первую очередь нужно решить уравнение на релаксацию матрицы плотности [53; 107]:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\hat{K}\vec{p} - \hat{W}\vec{p}. \quad (34)$$

В нём возникают два важных параметра: \hat{K} – матрица, которая описывает скорость гибели триплетных подуровней, о которой мы поговорим позднее (1.4.2); и \hat{W} – матрица, которая описывает времена переходов между подуровнями. Последняя — не что иное, как обычная спин-решёточная релаксация [108]. $\vec{p} = [p_{+1}, p_0, p_{-1}]$ обозначает населённости уровней в высоком магнитном поле ($|T_{+1}\rangle$, $|T_0\rangle$, $|T_{-1}\rangle$) (см. 1.3.1.2).

Матрицы выглядят следующим образом:

$$\hat{K} = \begin{bmatrix} k_{+1} & 0 & 0 \\ 0 & k_0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{-1} \end{bmatrix}, \quad (35)$$

$$\hat{W} = \begin{bmatrix} w_{+1,0} + w_{+1,-1} & -w_{0,+1} & -w_{-1,+1} \\ -w_{+1,0} & w_{0,+1} + w_{0,-1} & -w_{-1,0} \\ -w_{+1,-1} & -w_{0,-1} & w_{-1,+1} + w_{-1,0} \end{bmatrix}. \quad (36)$$

В высоких магнитных полях можно с хорошей точностью положить $w_{+1,0} = w_{0,+1} = w$ — их скорости переходов пропорциональны разнице энергий между ними, и при таких полях они практически совпадают. Кроме того в высокотемпературном режиме можно принять равными и скорости переходов вверх и вниз по энергии — они различаются больцмановским множителем ($w_{0,+1} = e^{-\frac{E_{0,+1}}{k_B T}} \cdot w_{+1,0}$, для второго перехода аналогично), который при $T \approx 80$ К в условиях ЭПР-эксперимента X-диапазона ($f_{MW} \sim 10$ Гц) будет порядка $\sim 1,0005$ [53; 107; 108]. Двухквантовыми переходами при рассмотрении также можно пренебречь ($w_{+1,-1} = w_{-1,+1} = 0$). Тогда уравнение (34) принимает простой вид [53; 107]:

$$\frac{dp_{+1/-1}}{dt} = -(w + k_{+1/-1})p_{+1/-1} + wp_0; \quad (37)$$

$$\frac{dp_0}{dt} = -(w + k_{+1/-1})p_0 + wp_{+1} + wp_{-1}.$$

Его решение:

$$p_{-}(t) = \left[p_{-}(0) \pm \frac{\Delta k}{3w} p_{+}(0) \right] \exp(-3wt) \mp \frac{\Delta k}{3w} p_{+}(0) \exp(-k_T t), \quad (38)$$

где введены разность населённостей $p_{-} = (p_{+1} - p_0)$ или $(p_0 - p_{-1})$, и p_{+} — их сумма. Верхние знаки относятся к уравнению для первой разности, нижние — для второй. $\Delta k = \frac{1}{3}(k_{+1/-1} - k_0)$ и $k_T = \frac{1}{3}(2k_{+1/-1} + k_0)$. В случае быстрой релаксации ($w \gg k$) к уравнению (38) следует добавить слагаемое $p_{-B}(t) = p_{-B}(0) \exp(-k_T t)$, соответствующее больцмановскому равновесию.

Отметим, что в этом рассмотрении не учитывается то, что в стационарном ВР ЭПР-эксперименте мы наблюдаем за релаксацией поперечной компоненты намагниченности (M_y для двухуровневой системы). В случае двухуровневой

системы это приводит к тому, что спад сигнала ЭПР определяется одновременно временами продольной и поперечной релаксации [109].

1.4.2 Анизотропная релаксация

В предыдущей главе мы рассмотрели, как описываются кинетики релаксации ЭПР-сигнала, в том числе в случае, когда времена жизни триплетных подуровней различны. В этой главе опишем некоторые модели, описывающие возникновение анизотропии релаксации подуровней. При этом рассматривать пока мы будем только те случаи, когда в системе не происходит никаких химических превращений, в том числе реакций переноса.

Последнее означает, что мы рассматриваем переходы $|T_1\rangle \leftrightarrow |S_0\rangle$. Можно выделить два их вида — излучательные переходы (фосфоресценция) и безызлучательные [80]. Безызлучательные переходы в этом случае мало чем отличаются от безызлучательных переходов, описанных выше (1.3.1), за исключением лишь того, что разница энергии $\Delta E_{T_1-S_0}$ в большинстве известных молекул велика. Из этого вытекает два следствия [80]:

- Единственным взаимодействием, которое может смешать состояния с разными спиновыми числами остаётся \hat{H}_{S_0}
 - Это значит, что будут применимы все те же заключения, которые были сделаны в соответствующих главах выше (см. 1.3.1.1, 1.3.2.1). Более того, часто принципы СО-ИКК выводились именно для случаев $|T_1\rangle \leftrightarrow |S_0\rangle$ безызлучательной релаксации
- Для активации $|T_1\rangle \leftrightarrow |S_0\rangle$ перехода, то есть для существования ненулевого Франк-Кондоновского интеграла между ними, необходимо, чтобы в молекуле были доступны высокоэнергетические колебания. Последние, как правило, характеризуются также высокой амплитудой.

Излучательные дипольные переходы $|T_1\rangle \leftrightarrow |S_0\rangle$ запрещены по спину [77; 110]. Однако запрет на излучательные переходы снимается в двух случаях:

- Если излучение имеет не электро-дипольный, а магнито-дипольный или электро-квадрупольный характер [77; 110].
 - Однако частота возникновения таких фотонов крайне мала [110].
- Если в $|T_1\rangle$ есть примесь $|S_n\rangle$ состояния. При этом наиболее частый механизм их смешивания снова \hat{H}_{SO} [110].
 - Из чего следует, что правила отбора для различных триплетных подуровней будут теми же, что обсуждались выше (см. 1.3.1.1, 1.3.2.1) [44; 94; 110].

Если при этом учесть, что эффективность фосфоресценции по последнему механизму часто оказывается выше, то именно его правила отбора будут важны в рамках данной работы.

Какой ещё вывод можно сделать из того, что гибель $*T$ происходит по тем же принципам, что и его рождение? Вспомним, например, что во всех матричных элементах оператора \hat{H}_{SO} стоит один и тот же множитель, пропорциональный $\propto Z^4$ (ур. (17) в 1.3.1.1). Это приводит к тому, что введение в систему тяжёлого атома не только увеличит эффективность генерации $*T$, но и скорость его гибели.

1.4.3 Химический обмен между триплетами

Описанные выше подходы к описанию кинетик ВР ЭПР, применимы, когда время жизни наблюдаемого парамагнитного состояния много больше периода колебания СВЧ-волны ($\tau_{life} \gg \tau_{EPR}$). То есть $\tau_{life} \gg 0,1$ нс при частоте СВЧ-излучения порядка 10 ГГц. В этом случае поляризация ЭПР-спектра содержит в себе информацию о пути его образования, причём время последнего процесса может быть $\tau_{birth} \gg \tau_{EPR}$. Кинетики ВР ЭПР, с другой стороны, несут информацию

о его превращениях, но только если эти процессы занимают достаточно долгое время ($\tau_{trans} \gg \tau_{EPR}$). Очевидно, что в случае $\tau_{life} \ll \tau_{EPR}$ сигнал ЭПР наблюдать невозможно. Возможен, однако, ещё один случай: $\tau_{trans} < \tau_{EPR}$, но сигнал при этом виден достаточно долгое время (для всего сигнала выполняется $\tau_{life} \gg \tau_{EPR}$).

Последняя ситуация соответствует так называемому химическому обмену между парамагнитными состояниями. Примеры такого обмена — химические реакции, в том числе реакции переноса электрона; обмен спиновых состояний при столкновениях; молекулярные движения — вращения молекул, псевдовращения (эффект Яна-Теллера), реакции изомеризации [46; 47; 111]. Уравнения на формулы для спина $S = 1/2$ можно получить, решив модифицированные уравнения Блоха. В этом случае получим [46]:

$$\begin{aligned} \frac{dG_A}{dt} &= i(\omega_A - \omega_0)G_A - \frac{G_A}{T_{2,A}} - i\omega_1 M_A^0 - \frac{G_A}{\tau_A} + \frac{G_B}{\tau_B}, \\ \frac{dG_B}{dt} &= i(\omega_B - \omega_0)G_B - \frac{G_B}{T_{2,B}} - i\omega_1 M_B^0 + \frac{G_A}{\tau_A} - \frac{G_B}{\tau_B}, \end{aligned} \quad (39)$$

решение которого:

$$G = G_A + G_B = -i\omega_0 M_0 \frac{1 + \tau P_A \eta_B + \tau P_B \eta_A}{P_A \eta_A + P_B \eta_B + \tau \eta_A \eta_B}. \quad (40)$$

За G обозначена комплексная поперечная намагниченность центра A , B или суммарная всей системы соответственно, за M_0 — равновесная продольная намагниченность. T_2 обозначает время спин-спиновой релаксации, τ_A и τ_B — характерные времена жизни в состояниях A и B . P_A и P_B — вероятности найти частицу в соответствующем состоянии: $P_i = \frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_j}$. Параметр η для i -го центра задаётся следующим образом: $\eta_i = \frac{1}{T_{2i}} - i(\omega_i - \omega)$. ω_A и ω_B при этом обозначают резонансные частоты центров, ω_0 — частоту СВЧ-излучения, а ω_I задаётся его интенсивностью [112]. Только, как обсуждалось выше (1.4.1), модифицированные уравнения Блоха в оригинальном варианте не подходят для изучения эволюции систем со спином $S > 1/2$.

Для этой ситуации в случае обмена между двумя состояниями было предложено другое решение [54]. Оно даёт соответственно для нулевых членов разложения для суммы и для разности населённости обменивающихся состояний:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_{ii}}{\partial t} &= -R(\rho_{ii} - \rho_{jj}) - \sum_j K_{ij} (\rho_{ii} - \rho_{jj}), \\ \frac{\partial \sigma_{ii}}{\partial t} &= -(2k + R)\sigma_{ii},\end{aligned}\quad (41)$$

где $\rho = \rho_A + \rho_B$ — сумма матриц плотности состояний A и B в представлении взаимодействия, $\sigma = \rho_A - \rho_B$ — их разность, $\rho = \rho_A + \rho_B$ обозначает сумму населённости в состоянии термического равновесия. k задаёт скорость перехода между состояниями. K_{ij} через неё, а также разность гамильтонианов двух состояний V_{ij} и частоты переходов между двумя уровнями их усреднённого гамильтониана ω_{ij} ($\omega_{ij} = H_{0,ii} - H_{0,jj}$) определяется как $K_{ij} = 4k|V_{ij}|^2 / (4k^2 + \omega_{ij}^2)$. Если учесть, что в ЭПР эксперименте для резонансных линий $\omega_{ij} \approx 9,8$ ГГц (X-диапазон), а величину V_{ij} для триплета можно для оценки взять $V_{ij} \approx 0,5$ ГГц, то из уравнения можно заключить, что заметное влияние на релаксацию населённости триплетных подуровней химический обмен окажет, если $k \gtrsim 0,1$ нс⁻¹.

Если обмен происходит намного быстрее спин-решёточной релаксации ($k \gg //R//$), то для формы линии можно воспользоваться решением модифицированных уравнений Блоха. Для спин-поляризованной системы можно получить следующее выражение:

$$G_{ij} = \frac{-i\omega_1[2k+R_{ij}-i(\omega_{ij}-\omega_0)]}{(k+R_{ij}-i\Delta\omega_{ij}^+)(k+R_{ij}-i\Delta\omega_{ij}^-)} (\rho_{ii} - \rho_{jj}), \quad (42)$$

где $\Delta\omega_{ij}^{+/-} = \omega_{ij} \pm \nu_{ij} - \omega_0$, и ν_{ij} обозначают частоты гамильтониана \hat{V} . Для переходов между триплетными гамильтонианами, при этом, можно сразу их заменить на $\omega_{\pm 1,0} = \pm\omega + 3d/2$, $\omega_{+1,-1} = 2\omega$, $\nu_{\pm 1,0} = \pm\Delta\omega + 3\Delta d_0/2$ и $\nu_{+1,-1} = 2\Delta\omega$, воспользовавшись заменами $\omega = (\omega_A + \omega_B)/2$, $\Delta\omega = (\omega_A - \omega_B)/2$ и $d = (d_{A,0} + d_{B,0})/2$, $\Delta d_0 = (d_{A,0} - d_{B,0})/2$, где $d_0 = D(\cos^2\theta - 1/3) + E\sin^2\theta\cos 2\phi$ для гамильтонианов состояний A и B . Аналогичный подход можно использовать

для описания формы линии системы, в которой обмен происходит между большим числом состояний. Например, для ЭПР-спектров систем с динамическим эффектом Яна-Теллера (псевдовращениями) [111].

Таким образом, для формы линии *Т в случае химического обмена можно сделать замечания аналогичные известным для химического обмена в двухуровневой системе [46]:

- Если $|\omega_A - \omega_B| \ll k$ (быстрый обмен), то обменивающиеся линии сольются в одну, находящуюся в их «центре масс» ($\omega_{av} = \omega_A P_A - \omega_B P_B$, где P_i – вероятности найти систему в соответствующем состоянии) — произойдёт обменное сужение линий.
- Если $|\omega_A - \omega_B| \gg k$ (медленный обмен), то спектр будет состоять из тех же линий, но их уширение изменится на величину, зависящую от скорости обмена — будет наблюдаться обменное уширение линий.
- Форма линии приобретёт Лоренцевский характер, что видно, например, из вида уравнения (42).

Кинетические уравнения (41) можно упростить, если рассматривать динамику именно *Т. Например, \hat{H}_{SO} практически диагонален в молекулярной системе отсчёта, связанной с \hat{D} . На временах $t \gg k^{-1}$ когеренции, связанные с переходом из молекулярной системы координат в представление взаимодействия исчезнут. Аналогичное преобразования можно с хорошей точностью использовать и для других механизмов образования *Т. В итоге населённости подуровней триплета в высоком магнитном поле будут равны:

$$\{n_{+1}(0), n_0(0), n_{-1}(0)\} = \{p/2, -p, p/2\}, \text{ где} \quad (43)$$

$$p = p_z(\cos^2\theta - 1/3) + p_{xy}\sin^2\theta\cos 2\phi;$$

p_z и p_{xy} обозначают продольную и поперечную компоненты начальной поляризации в молекулярной системе координат или системе координат \hat{D} -тензора. Если теперь ввести параметры:

$$n_n = \langle S_z \rangle = n_{+1} - n_{-1}, \quad (44)$$

$$n_m = \langle S_z^2 \rangle = n_{+1} + n_{-1} - 2n_0,$$

которые отвечают, соответственно интегральной и мультиплетной поляризациям, для их релаксации из ур. (41) можно получить:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_n}{\partial t} &= -(K_1 + 2K_2)n_n + K_\Delta n_m - (n_n - n_B)/T_1, \\ \frac{\partial n_m}{\partial t} &= -[3K_1 + (2/T'_1 + 1/T_1)/3]n_m + 3K_\Delta n_n, \end{aligned} \quad (45)$$

где:

$$\begin{aligned} K_2 &= K_{+1,-1} \approx \frac{k|\Delta d_2|^2}{\omega^2}, \\ K_1 &= (K_{0,-1} + K_{+1,0})/2 \approx \frac{4k|\Delta d_1|^2}{\omega^2}, \\ K_1 &= (K_{0,-1} - K_{+1,0})/2 \approx \frac{12k|\Delta d_1|^2 d}{\omega^3}, \end{aligned} \quad (46)$$

а d_1 и d_2 определяются как: $d_1 = \left[\frac{D}{2} \sin 2\theta - E \sin \theta (\cos \theta \cos 2\phi + i \sin 2\phi) \right] / \sqrt{2}$ и $d_2 = \left[D \sin^2 \theta + E \left((1 + \cos^2 \theta) \cos 2\phi + 2i \cos \theta \sin 2\phi \right) \right] / 2$, и их разность аналогично такой же для d_0 (см. выше).

Важные следствия полученных в [54] уравнений — то, что вследствие обмена в спектре ЭПР триплета можно наблюдать:

- Появление сигнала суммарной поляризации, знак которой совпадает со знаком перехода в низком магнитном поле. Это значит, что спектр перестанет быть симметричен относительно центра за счёт возникновения строго эмиссионной/абсорбционной добавки.
- Заметную анизотропию релаксации с возможной инверсией поляризации.

1.5 Анизотропия фотовозбуждения

В главах, посвященных спектрам ВР ЭПР (см. 1.1.1, 1.1.2, 1.3.1.2, 1.3.2.2), мы

показали, что интенсивность и положение резонансной линии зависят от ориентации молекулы во внешнем магнитном поле. В итоге были получены формулы для расчёта порошковых ЭПР-спектров для разных населённостей подуровней и типов поляризации (ур. (27)). Если речь идёт о фотовозбужденных молекулах, в этих формулах не хватает ещё одной важной зависимости от ориентации молекулы в лабораторной системе координат.

Известно, что осциллирующее электромагнитное поле падающего на молекулу излучения (фотона) создаёт осциллирующий дипольный момент в ней, и, если частоты совпадают, приводит к его поглощению и переходу молекулы в возбуждённое электронное состояние [77; 92]. Следовательно, каждому электронному переходу можно сопоставить векторную величину — дипольный момент перехода (μ , англ. TDM). Вероятность перехода в таком случае определяется скалярным произведением поляризации падающего излучения (\vec{E}) и дипольного момента перехода [65; 92; 101; 113]:

$$p_{opt} = (\mu, \vec{E})^2 \propto \cos^2 \nu. \quad (47)$$

То есть вероятность фотовозбуждения пропорциональна $p \propto \cos^2(\nu)$, квадрату косинуса угла между этими векторами. В лабораторной системе координат (связанной с вектором внешнего магнитного поля \vec{B}_0) его можно записать в виде (48) (углы φ , θ и χ — углы Эйлера перехода из лабораторной системы координат в молекулярную систему координат). Причём зависимость от χ исключается аналитически, что приводит к удобной формуле [65]:

$$p_{opt}(\theta, \varphi) = \int (\mu, E)^2 d\chi = \frac{1}{2} (\mu_x^2 + \mu_y^2) (E_x^2 + E_y^2) + \mu_z^2 E_z^2, \quad (48)$$

где x , y и z — оси лабораторной системы координат. Изотропное фотовозбуждение в терминах этого уравнения (ур. (48)) можно описать как $p_{opt}^{iso} = 2p_{opt,\perp} + p_{opt,\parallel}$, где $p_{opt,\perp}$ и $p_{opt,\parallel}$ означают, соответственно, возбуждение волной, поляризованной перпендикулярно и параллельно постоянному магнитному полю спектрометра [113].

Полученное уравнение — основное для метода магнетофотоселекции, который совмещает в себе методы оптической фотоселекции (зависимость поглощения света от поляризации излучения) и электронного парамагнитного резонанса. В то же время большинство ВР ЭПР-экспериментов проводится с неполяризованным светом. Однако и такая геометрия не означает изотропного фотовозбуждения — направление лазерного луча (\vec{k}) задаёт выделенное направление в системе. При этом молекулы, у которых $\vec{\mu} \parallel \vec{k}$, не могут перейти в возбуждённое состояние. Если переписать в таком случае изотропное возбуждение относительно \vec{k} , то можно получить уравнение для фотовозбуждения неполяризованным светом [65; 113]:

$$\begin{aligned} p_{opt,unpol} &= \frac{1}{2}(1 - p_k(\phi, \theta)), \\ p_k(\phi, \theta) &= \frac{1}{2}(\mu_x^2 + \mu_y^2)(k_x^2 + k_y^2) + \mu_z^2 k_z^2. \end{aligned} \quad (49)$$

Однако и изотропное фотовозбуждение не всегда можно исключить даже для лазера и поляризованного света: изотропным источником в этом случае будет отражённый свет (от стенок установки и в растворителе). Его можно учесть, добавив в уравнение изотропное фотовозбуждение с некоторым весом [101]:

$$p_{opt} = \kappa p_{pol/unpol} + (1 - \kappa) p_{iso}. \quad (50)$$

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Особенности пробоподготовки

Изученные соединения были синтезированы в лаборатории тонкой химии (рук. – проф. Ц. Жао) Технологического университета города Далянь, КНР. Их чистота была подтверждена стандартными методиками. Их исследования проводились без дальнейшей химической модификации в том виде, в котором они были получены.

Все образцы были исследованы в замороженных растворах стеклюющихся растворителей. Используемые растворители для каждого из образцов будут указаны в ходе обсуждения результатов их исследования. Требование на стеклование важно, чтобы обеспечить равномерное распределение вещества по объёму растворителя, избежать агрегации и других участков повышенной концентрации вещества вместе с сопровождающими их эффектами в спектрах ЭПР: от дипольного уширения линий до влияния обменного взаимодействия между соседними спинами. Кроме того, в отсутствие стеклования возможны эффекты, связанные с нежелательным рассеянием света и внутренними отражениями света в кристалле.

Чтобы обеспечить равномерное распределение фотовозбужденных и, как следствие, ЭПР-активных частиц по образцу, концентрация исследуемого вещества в растворе подбиралась так, чтобы поглощение на оптической длине ампулы (внутренний диаметр $d = 2,8$ мм) не превышало $A \leq 1$ ($T = 10^{-A}$). Спектры поглощения образцов определялись на спектрофотометре Agilent Technologies Cary 60 (УФ-Видимый диапазон).

Полученный для каждого вещества в результате раствор помещался в кварцевую ампулу, из которой путём процедуры заморозка-откачка (~ 3-5 циклов

на роторно-пластинчатом форвакуумном насосе) удалялся кислород, так как он уменьшает время жизни фотовозбуждённых частиц, времена их спин-решёточной и фазовой релаксации. На заключительном этапе ампулы запаивались водородной горелкой.

2.2 Экспериментальная установка (ЭПР-спектрометр)

ВР ЭПР-спектры были получены на установке, собранной в лаборатории ЭПР-спектроскопии МТЦ СО РАН Вебером С. Л., Ивановым М. Ю., Мельниковым А. Р., Гореликом В. Р. Спектрометр может работать в режиме ВР ЭПР и стационарного ЭПР. Недавно установка была модернизирована для ограниченной работы в импульсном режиме.

Образец помещается в резонатор Bruker md5, куда подаётся излучение с СВЧ-моста BRUKER ER046-MRPTW X-диапазона (9,7 ГГц). Для контроля за параметрами СВЧ используется частотомер, цифровой осциллограф и контроллер СВЧ-моста Bruker ER 040 R. Магнитное поле обеспечивается электромагнитом и выставляется контроллером поля Bruker В-Н 15. Точность определения магнитного поля — 2 Гс.

Фотовозбуждение производится импульсным Nd-YaG лазером LOTIS-ТП, луч которого направляется призмами в отверстие в криостате, центрированное с аналогичным отверстием в резонаторе.

Другим цифровым осциллографом регистрируются кинетики изменения поглощения СВЧ-излучения в резонаторе, соответствующие изменению поперечной компоненты намагниченности фотовозбуждённого образца — изменению сигнала ЭПР. На осциллографе кинетики усредняются и сохраняются на ПК. Этот же ПК управляет контроллером поля, получает параметры эксперимента с частотомера и термоконтроллера LakeShore Model 335. Управление

экспериментом, запись и обработка результатов до недавнего времени (и для большей части результатов работы) осуществлялись программой fsc2 (автор — Йенс Торринг), модернизированной Михаилом Юрьевичем Ивановым и Анатолием Романовичем Мельниковым для работы с нашей установкой. В настоящее время для этих целей используется другая программа — Atomize, разработанная Анатолием Мельниковым.

Система охлаждения состоит из гелиевого криостата, к которому по линии поступает азот. Поток азота обеспечивается насосом низкого вакуума. За контроль температуры отвечает термоконтроллер LakeShore Model 335, одна из термопар которого расположена вблизи образца, ведущая термопара — внизу резонатора. Вакуум в рубашках линии и криостата обеспечивается турбомолекулярным насосом Pfeifer HiCube 80 Eco. Возможна также перестройка системы охлаждения для работы с жидким гелием.

2.3 Обработка и интерпретация ВР ЭПР-спектров

Обработка спектров производится с использованием пакета для работы с ЭПР-спектрами EasySpin для MatLab [76]. Последующая интерпретация производится с опорой на известные структуры молекул, их энергетических уровней и переходов между ними полученных нашими коллегами по результатам других экспериментальных и теоретических методов (далее – вспомогательных методов).

2.4 Квантовохимические расчёты (при интерпретации результатов ВР ЭПР-спектроскопии)

Для квантовохимических расчётов, выполненных автором, использовался пакет программ Orca 5.0 [114]. Расчёты проводились с использованием гибридных функционалов CAM-B3LYP [115] и B3LYP [116; 117] в том виде, в котором они представлены в Orca 5.0; использованы базисы 6-311G(d) [118] и def2-TZVPP [119]. Квантовохимические расчёты, которые были проведены соавторами работы, описаны отдельно в подпунктах «Результаты вспомогательных методов».

В рамках расчётов, проведённых автором, определялась ориентация \hat{D} -тензоров молекул относительно их структуры в приближениях, которые использованы в Orca 5.0 для указанных методов расчётов [120]. В расчёт была включена только спин-спиновая компонента \hat{D} , которая определялась при ограниченной спиновой плотности, полученной из единожды заселённых неограниченных натуральных орбиталей (опция D_{SS} UNO в модуле `ernmr` Orca). Структуры молекул предварительно были оптимизированы для их основных состояний, так как эксперименты ВР ЭПР-спектроскопии проводились в стеклованных растворах, полученных в результате шоковой заморозки. Структурные изменения молекул в них считаются минимальными.

Для визуализации результатов расчётов использовалась программа Avogadro [121].

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СОПЗ-ИКК В НОВЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА

3.1 Введение

Компактные диады и полиады π -сопряжённых молекул-хромофоров — перспективные системы для получения *T . Этому способствуют такие их характеристики, как:

- Низкая стоимость синтеза (по сравнению с молекулами с интеркомбинационной конверсией, основанной на эффекте тяжёлого атома и РП-ИКК) [99].
- Темновая токсичность, зависящая только от выбранных хромофоров (если эффективность интеркомбинационной конверсии увеличена за счёт тяжёлого атома, последний также влияет на токсичность соединения [38; 39; 99]).
- Долгое время жизни *T [99].
- Теоретически возможное заселение только одного из подуровней в нулевом поле (6) T_1 -состояния [62; 83] – это может быть использовано в квантовой информатике или в методах, использующих гиперполяризацию для усиления сигнала (ДПЯ, применения в спин-мечении и др.).

Однако в Д-А диадах интеркомбинационная конверсия может протекать по нескольким механизмам (см. 1.3 и [60; 68]), каждый из которых характеризуется собственным типом спиновой поляризации ВР ЭПР-спектра.

В то же время, для управления эффективностью образования *T важно точно определять механизмы его образования — это позволяет понимать, как модифицировать систему для управления квантовым выходом триплета, а также понимать, при каких условиях эффективность интеркомбинационной конверсии будет снижаться. Чтобы определить механизмы интеркомбинационной конверсии,

приводящие к формированию *Т в молекуле, необходимо точно сопоставить параметры электрон-спиновой поляризации ВР ЭПР-спектров с каждым из них. Взаимосвязь параметров поляризации – спиновой селективности заселения триплетных подуровней, другими словами, – и механизма интеркомбинационной конверсии также может быть востребована в квантовой информатике и методах усиления сигнала гиперполяризацией. Здесь, однако, фокус уже сместится к получению *Т с необходимой населённостью подуровней.

В связи с этим важно продолжать накопление экспериментальных данных по спиновой селективности и зависимости механизма интеркомбинационной конверсии от молекулярной структуры в компактных Д-А системах. Для решения этой задачи нами с нашими коллегами в коллаборациях под руководством профессора Цзяньчжана Жао из Технологического Университета города Далянь (КНР) синтезируются потенциальные СОПЗ-ИКК молекулы с различной геометрией взаимного расположения и различными комбинациями π -систем, в том числе системы с включением хромофоров, проявляющих интеркомбинационную конверсию без модификаций структуры (например, антрацена).

3.2 Семейство Д-А соединений Нафталимид-Антрацен (NI-An)

3.2.1 Введение

Нами были исследованы молекулы типа нафталимид (акцептор)-антрацен (донор) (NI-An) в нескольких вариантах компоновки молекул (Рисунок 10): 9-An-NI с замещением по 4-му положению NI и 9-му An – такая геометрия должна ограничивать возможные конформации по двугранному углу между компонентами молекулы в окрестности 90°. Для сравнения с 9-An-NI была изучена молекула 2-

An-NI, в которой стерические ограничения ослабляются, и молекула имеет более плоскую геометрию.

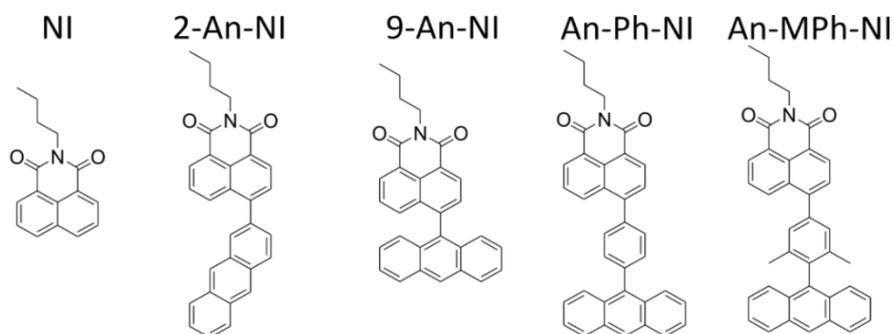


Рисунок 10. Химические структуры диад NI-An [122].

Кроме этих двух соединений были изучены диады NI-An с фенильными линкерами: An-Ph-NI и An-MPh-NI. An-MPh-NI отличается метильными группами на фенильном кольце, которые обеспечивают ортогональную конфигурацию плоскостей NI и MPh. Эти соединения интересны тем, что в молекуле возникает два двугранных угла, которые могут повлиять на протекание СОПЗ-ИКК: \angle NI-Ph/MPh и \angle Ph/Mph-An.

3.2.2 Результаты вспомогательных методов

Для обсуждения результатов ВР ЭПР-спектроскопии нельзя обойтись без данных других экспериментальных и теоретических методов исследования. Так как фокусом данной работы является именно ЭПР-спектроскопия, в этой и аналогичных последующих главах мы приведём только основные выводы, полученные нашими коллегами с помощью других методик. Подробнее их можно будет изучить в опубликованных нами с нашими коллегами статьях, ссылки на которые будут приведены. Подробности касательно обсуждаемых в данной главе соединений можно найти в работе [122].

Представленные в этой главе соединения были синтезированы К. Ченом из

группы профессора Ц. Жао (Технологический университет города Далянь, КНР). Также К. Ченом были проведены представленные в главе спектрофотометрические исследования и исследования спектров флуоресценции. Электрохимические исследования и исследования методом лазерного импульсного фотолиза (ЛИФ) наносекундного диапазона (нс-ЛИФ) проведены им вместе с С. Чжан (также из группы проф. Жао). Они же провели измерения квантового выхода синглетного кислорода. Анализ результатов этих методов был проведён профессором Ц. Жао. Обсуждаемые в этой части главы квантовохимические расчёты также были проведены в группе проф. Жао. Спектры ЛИФ фемтосекундного диапазона (фс-ЛИФ) были получены и проанализированы А. Каратаем и проф. А. Эльмали из Университета Анкары (Турция).

Предположения о структурах молекул, описанные выше, были подтверждены методами кристаллографии и квантовохимических расчётов [122]. Для 9-An-NI, например, квантовохимические расчёты дают торсионный угол $\angle \text{NI-An} = 81^\circ$, что хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [122]. Оптимизированные для основного состояния 9-An-NI и других соединений геометрии представлены на Рисунке 11(I), расчёты проводились на уровне B3LYP/6-31G(d) в программе Gaussian 09W [123]. Там же (Рисунок 11(II)) даны кривые потенциальной энергии в зависимости от $\angle \text{NI-An}$.

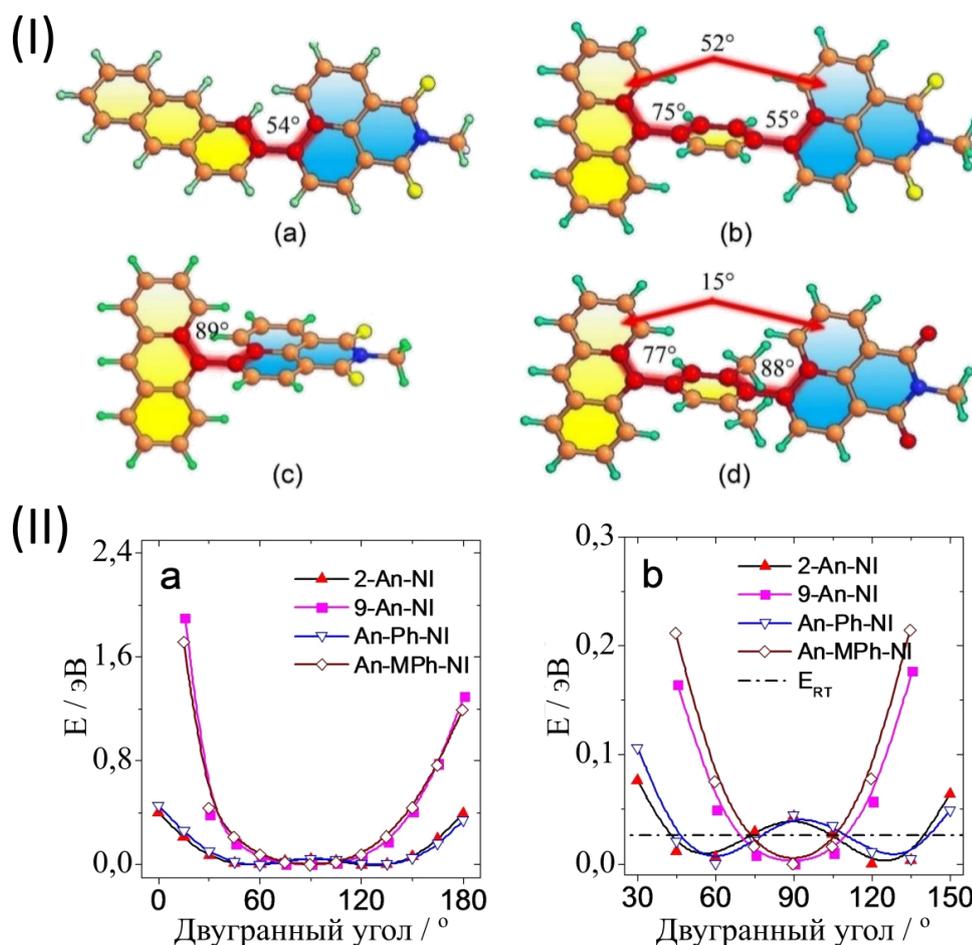


Рисунок 11. (I) Оптимизированные геометрии основного состояния (состояние S_0) (a) 2-An-NI, (b) An-Ph-NI, (c) 9-An-NI, (d) An-MPh-NI, рассчитанные методом DFT//B3LYP/6-31G(d) с использованием Gaussian 09 W [123]. Также представлены двугранные углы с-соединений. (II) Поверхности потенциальной энергии основного состояния (a) 2-An-NI, 9-An-NI, Ph-An-NI и Ph-MPh-NI, рассчитанные тем же методом. Для 2-An-NI, 9-An-NI варьировался двугранный угол между плоскостями An и NI для изучения энергий основного состояния. Для An-Ph-NI и An-MPh-NI – двугранный угол между 9-фенил-антраценом и NI-компонентой; (b) увеличенный низкоэнергетический диапазон вставки (a). Результаты получены группой проф. Жао (см. выше) [122].

Также в квантовохимических расчётах были определены молекулярные орбитали (Рисунок 12) и спиновые плотности T_1 -состояний молекул (Рисунок 13). Последние выполнены методом TDDFT на том же уровне квантовохимических расчётов.

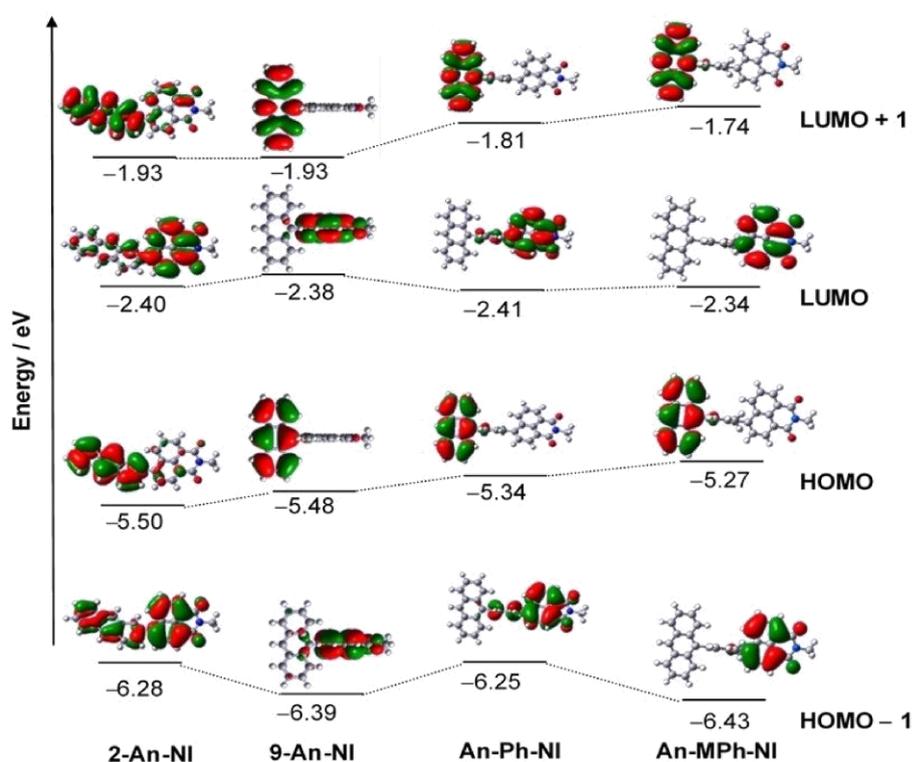


Рисунок 12. Избранные граничные молекулярные орбитали 2-An-NI, 9-An-NI, An-Ph-NI и An-MPh-NI. Энергия молекулярных орбиталей указана в эВ. Рассчитано методом DFT на уровне B3LYP/6-31G(d) с использованием программы Gaussian 09 W [123] (изолинии = 0,02). Расчёты проведены для оптимизированных геометрий основного состояния. Результаты получены группой проф. Жао (см. выше) [122].

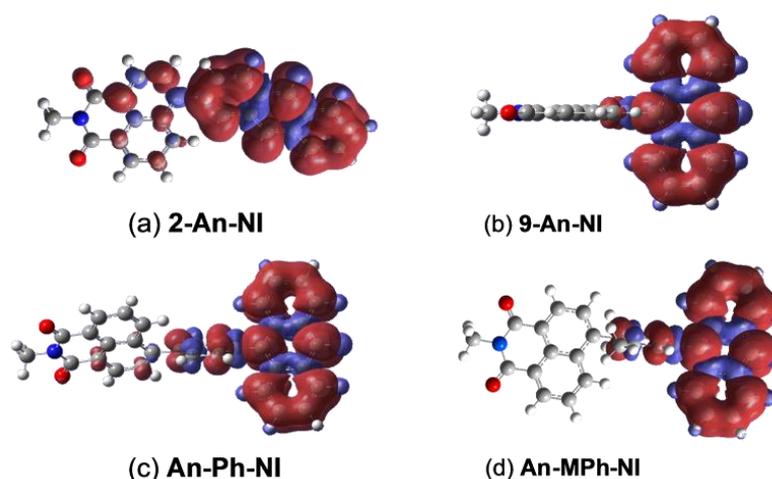


Рисунок 13. Поверхности спиновой плотности триплетного возбужденного состояния (a) 2-An-NI; (b) 9-An-NI; (c) An-Ph-NI; (d) An-MPh-NI в оптимизированной геометрии триплетного состояния T_1 , рассчитаны методом TDDFT на уровне B3LYP/6-31G(d) с использованием Gaussian 09 W [123]. Результаты получены группой проф. Жао (см. выше) [122].

На рисунке 13 важно то, что во всех соединениях спиновая плотность состояния T_1 в основном локализована на An-компоненте. Таким образом, следует ожидать в ВР ЭПР-спектрах сигналы с характерными для An параметрами тензора \hat{D} [62]. В то же время степени пространственного перекрытия НОМО и LUMO диад предполагают, что наибольшая эффективность процесса переноса заряда будет у 2-An-NI, наименьшие — у диад с фенильным линкером (An-Ph-NI и An-MPh-NI).

Результаты расчётов с хорошей точностью совпадают с данными оптических методов. В спектре УФ-видимого поглощения [122], например, видны интенсивные полосы переходов $S_0 \rightarrow ^1P_3$, пропорциональные степеням перекрытия НОМО и LUMO на Рисунке 12. На наличие ПЗ в диадах, кроме того, указывают результаты флуорометрии и анализа стоксовского сдвига по схеме Липперта-Матага [122]. Важно также, что максимумы полос спектров поглощения УФ-видимого диапазона соединений Ph-An и Ph-NI находятся на $\lambda_{\text{abs}}(\text{Ph-An}) = 367$ нм и $\lambda_{\text{abs}}(\text{Ph-NI}) = 353$ нм.

Для оценки эффективности интеркомбинационной конверсии (или квантового выхода триплетов, Φ_T) в молекулах были измерены квантовые выходы генерации синглетного кислорода в растворах Φ_Δ . Самый высокий Φ_Δ демонстрирует 9-An-NI. Интересно, что и An-MPh-NI показывает значения выше среднего по группе.

Спектры наносекундного импульсного флэш-фотолиза (нс-ЛИФ) подтвердили локализацию T_1 -состояний на An-компонентах [122].

Для оценки скоростей переходов и времён жизни короткоживущих переходных состояний был использован импульсный флэш-фотолиз с фемтосекундным разрешением (фс-ЛИФ). Время интеркомбинационной конверсии в NI составило 15,7 пс, что сравнимо с литературными данными ($\tau_{\text{ISC}}(\text{NI}) \sim 10 - 20$ пс [124]). Время жизни S_1 антрацена — $\tau_{S_1}(\text{An}) = 2,34$ нс, что можно отнести к характерному времени интеркомбинационной конверсии в нём. Из литературы известно, что $\tau_{\text{ISC}}(\text{An}) \sim 3,3$ нс [125]. Характерные времена процесса

разделения заряда в диадах, при этом, в полярном дихлорметане находятся в диапазоне $\tau_{CT} \sim 118 - 668$ фс. В неполярном толуоле эти времена больше и находятся в пределах $\tau_{CT} \sim 8 - 35$ пс, что всё ещё значительно превышает скорость СО-ИКК в An и примерно совпадает со скоростью СО-ИКК в NI. Времена переходов в различных растворителях суммированы в Таблице 1.

Таблица 1. Времена переходов в Д-А диадах NI-An в различных растворителях. Характерные времена процессов разделения заряда (τ_{CS}) и рекомбинации заряда (τ_{CR}) определены методом фс-ЛИФ спектроскопии, времена жизни триплетных состояний – методом нс-ЛИФ спектроскопии. Результаты получены нашими коллегами по коллаборации, авторство указано выше в этой части главы [122].

Процесс	τ_{CS} , пс		τ_{CR} , нс	τ_T , мкс
	ДХМ**	ТОЛ**	ДХМ**	ДХМ**
Р-ль				
9-An-NI	0,38	8	—*	438
2-An-NI	0,12	35	2,33	323
An-Ph-NI	0,67	13	—*	428
An-MPh-NI	0,51	16	—*	437

* Превосходит временной диапазон спектрометра. ** ДХМ – дихлорметан; ТОЛ – толуол.

3.2.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии

Обратимся теперь к результатам ВР ЭПР-спектроскопии. Нами были получены спектры исследуемых диад и спектр NI, все в стеклованном толуоле.

С точки зрения формы линии, самые простые спектры у 9-An-NI и 2-An-NI (Рисунок 14(b, c)) — это обычные спектры поляризованных триплетов. При этом параметры \hat{D} (Таблица 2) с хорошей достоверностью указывают на локализацию триплетов на их An-компоненте. Последнее согласуется с результатами нс-ЛИФ и квантовохимических расчётов.

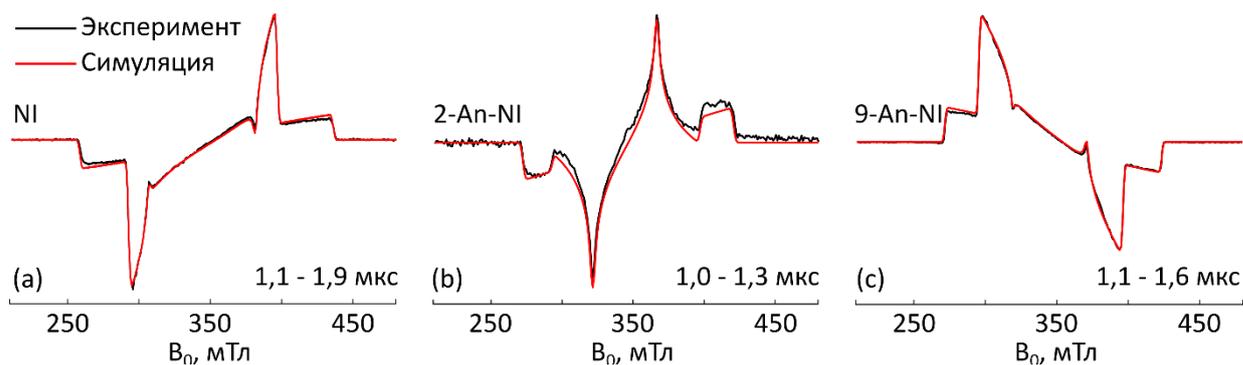


Рисунок 14 Спектры ВР ЭПР (a) NI, (b) 2-An-NI и (c) 9-An-NI, записанные в стеклованном толуоле при 80К. Красные линии - симуляции ВР ЭПР-спектров с наилучшими параметрами (Таблица 2). $\lambda_{ex} = 355$ нм, диапазоны интегрирования (отсчёт от инициации кинетики сигнала ЭПР) 3-х мерных ВР ЭПР-спектров указаны на рисунке.

Типы электрон-спиновой поляризации диад— (*aae-ae*) у 9-An-NI и (*ea*) у 2-An-NI, — в обоих случаях отличаются от типа поляризации чистого антрацена — (*eee-aaa*). Это, с учётом показанного другими методами протекания процесса переноса заряда в диадах, предполагает СОПЗ-ИКК механизм образования обоих T_1 -состояний, но мы вернёмся к этому позже.

Таблица 2. Параметры симуляции ВР ЭПР-спектров соединений NI-An

Соединение	Сигнал	D, МГц	E, МГц	[$p_x : p_y : p_z$]
Антрацен [62]	—	2181	247	[1 : 0,76 : 0]
NI	—	2472	135	[0,19 : 1 : 0]
2-An-NI	—	2069	273	[1 : 0,28 : 0]
9-An-NI	—	2119	228	[0,75 : 0 : 1]
An-Ph-NI	Sys1(NI)	2476	134	[0,14 : 1 : 0]
	Sys2(An)	2144	250	[1 : 0,76 : 0]
An-MPh-NI	Sys1(NI)	2476	134	[0,14 : 1 : 0]
	Sys2(An)	2144	250	[1 : 0,76 : 0]
	Sys3	2084	232	[0,32 : 1 : 0]

Формы линий спектров An-Ph-NI и An-Mph-NI сложнее — в них явно можно выделить больше шести пиков канонических ориентаций, чего не может быть в случае простого триплетного состояния (Рисунок 15). Так как двугранные углы между всеми плоскостями π -сопряжений An-Ph-NI заметно меньше 90° , можно предположить, что его спектр состоит из сигналов чистых NI и An. И это предположение с хорошей достоверностью воспроизводится при моделировании спектра — в модели использованы литературные параметры An [62] и параметры моделирования спектра NI (Рисунок 14(a)). Расщепление в нулевом поле An-сигнала в спектре An-Ph-NI меньше, чем у чистого An, что однозначно видно по расстоянию между его пиками, и что хорошо согласуется с результатами квантовохимических расчётов. Согласно им, спиновая плотность T_1 распределена не только на An-компоненту диады, но и на фенильный мостик (Рисунок 13).

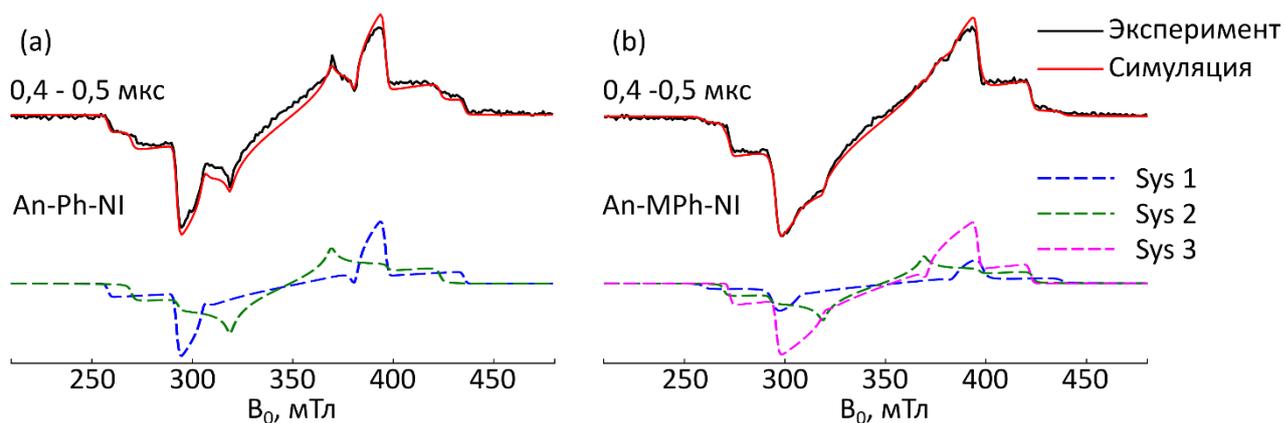


Рисунок 15. Спектры ВР ЭПР An-Ph-NI (a) и An-MPh-NI (b) в стеклованном толуоле при 80 К и их симуляции с использованием двух или трёх вкладов с различными параметрами. Sys 1" – $^3\text{JВ}$ незамещённого NI, а "Sys 2" - $^3\text{JВ}$ незамещённого антрацена (см. Таблицу 2). $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ нм}$; диапазоны интегрирования (отсчёт от инициации кинетики сигнала ЭПР) 3-х мерных ВР ЭПР-спектров указаны на рисунке.

Избыточные по отношению к спектру простого триплета пики канонических ориентаций в ЭПР-спектре An-MPh-NI прослеживаются не так явно, однако видны. При этом можно показать, что его спектр не может быть смоделирован как простая сумма сигналов чистых An и NI. Необходимо добавить к ним ещё одну компоненту (Рисунок 15). Исходя из результатов других методов, можно предположить, что она соответствует СОПЗ-ИКК *Т, локализованному на An-компоненте. Этот вывод может быть подтверждён также эффективными параметрами населённостей триплетных подуровней (Таблица 2) — в выбранном расположении осей \hat{D} относительно структуры молекулы (задаётся знаками параметров D и E , см. 1.1.1) линкеру между компонентами диады соответствует ось Y \hat{D} -тензора. Следовательно, СОПЗ-ИКК заселение *Т приведёт к преобладанию p_Y над остальными параметрами поляризации — в точности, как видно из параметров моделирования спектра.

Отметим, однако, что на рисунке приведён лишь один из вариантов симуляции. Из-за недостаточной различимости канонических пиков в спектре An-MPh-NI набор параметров, которые варьируются для поиска его оптимальной симуляции, избыточен. С равным качеством моделирования, например, спектр может быть разбит на сумму двух сигналов. Достоверно можно сказать лишь то,

что за формирование наблюдаемого набора $*T$ в нём отвечают не только характерные для его отдельных компонент типы СО-ИКК, но и тип СО-ИКК перехода, возникающий в результате их объединения в диаде. Например, СОПЗ-ИКК. Также можно исключить РП-ИКК в паре, так как в спектре не наблюдается следов характерного для неё типа поляризации ($aee-aae / eaa-eea$) (см. 1.3.3).

Вернёмся снова к спектрам 9-An-NI и 2-An-NI и рассмотрим их с позиции населённостей триплетных подуровней. В первую очередь обратимся к поляризации 2-An-NI: её спектр моделируется с преимущественной заселённостью $|T_X^{ZFS}\rangle$ -подуровня \hat{D} с небольшим вкладом $|T_Y^{ZFS}\rangle$ -подуровня. Именно такие параметры электрон-спиновой поляризации предсказывает теория СОПЗ-ИКК при рассмотрении из простых геометрических соображений — ось связи компонент диады соответствует суперпозиции осей X и Y \hat{D} чистого An при положительных параметрах D и E (ср. Рисунок 1 и Рисунок 11). То есть параметры электрон-спиновой поляризации свидетельствуют в пользу СОПЗ-ИКК механизма заселения $*T$ 2-An-NI.

Конкурировать по скорости с СОПЗ-ИКК (определяется скоростью переноса заряда) в этом соединении может только СО-ИКК на NI-компоненте (см. гл. 3.2.2). В случае триплет-триплетного переноса энергии [56; 65], опять же из простых геометрических соображений — сравним соотношение осей тензора \hat{D} An и осей NI, лежащих в его плоскости (Рисунок 11, см. 1.3.2.2), — заселяться могут все подуровни T_1 , локализованного на An. Следовательно, отличить такой механизм заселения T_1 диады сложно только из обсуждаемых данных. Можно только сказать, что в этом случае p_X и p_Z были бы примерно равны, и, учитывая специфику определения населённостей по спектрам ВР ЭПР (1.3.1.2), это бы приводило к более выраженному преобладанию p_Y . То есть можно говорить о ещё одном слабом аргументе в пользу СОПЗ-ИКК в 2-An-NI.

Однако, если за формирование T_1 отвечают оба механизма, триплет-триплетный перенос энергии с NI и СОПЗ-ИКК, мы не сможем только по ЭПР-

спектру отличить такую ситуацию от заселения только по СОПЗ-ИКК механизму. А она тоже возможна, так как скорости этих процессов в толуоле совпадают. Нужны дополнительные исследования.

Обратимся теперь к диаде 9-An-NI. Тип поляризации её ЭПР-спектра воспроизводится при преимущественном заселении $|T_X^{ZFS}\rangle$ и уже $|T_Z^{ZFS}\rangle$ собственных состояний \hat{D} . СОПЗ-ИКК, если взять за основу оси \hat{D} в An (Рисунок 1), должен приводить к доминированию как раз p_x над остальными параметрами поляризации. С другой стороны, триплет-триплетный перенос энергии с NI, опять же из аналогичных предыдущему случаю соображений, должен приводить к заселению $|T_X^{ZFS}\rangle$ и $|T_Z^{ZFS}\rangle$. То есть снова эти два случая неразличимы с позиции ВР ЭПР.

Можно дополнительно рассмотреть заселение через СО-ИКК на An. Однако в этом случае должна быть подавлена p_z компонента поляризации. Это не соответствует экспериментальным результатам.

Таким образом, для определения механизмов заселения T_1 -состояния диады 9-An-NI также требуются дополнительные исследования.

Для этого, в первую очередь, важно точнее определить оси тензора \hat{D} диады. Самым простым методом для этого могли бы быть квантовохимические расчёты, которые, однако, на уровне DFT расчётов и расчётов с гибридными функционалами часто приводят к ошибкам и в параметрах, и в осях тензора \hat{D} [56]. Другие методы определения осей — эксперименты в жидких кристаллах и магнетофотометрия.

Так как на скорость ПЗ и, соответственно, СОПЗ-ИКК влияет полярность растворителя, для определения его вклада в формирование *Т диад серия их ВР ЭПР-исследований будет продолжена в растворителях с другой полярностью.

3.2.4 Заключение

Формирование *Т в диадах с переносом заряда было изучено на примере молекул NI-An (9-An-NI, 2-An-NI, An-Ph-NI и An-MPh-NI). Обе компоненты этих диад (и An, и NI), при этом, по отдельности способны формировать *Т.

Во-первых, мы показали, что диады, разделённые длинным мостиком, могут переходить в *Т независимо как за счёт СО-ИКК на их компонентах (это относится и к An-Ph-NI, и к An-Mph-NI), так и вследствие рекомбинации заряда по СОПЗ-ИКК механизму (An-MPh-NI). Если сравнить геометрии этих молекул, то можно заключить, что на эффективность СОПЗ-ИКК влияет не угол между плоскостями основных компонент диады — An и NI, в данном случае, — а торсионный угол в месте перехода между двумя молекулярными орбиталями, участвующими в переносе заряда. В случае An-MPh-NI это угол между плоскостью фенильного мостика и NI-компоненты. И именно такой результат получается из теории МОЛКАО, если рассматривать только одноцентровые интегралы в матричном элементе перехода, индуцированного спин-орбитальным взаимодействием (1.3.1). Это важное наблюдение, так как в хромофорах, состоящих только из лёгких атомов, двухцентровый интеграл (2-й член в ур. (17)) может вносить существенный вклад в спин-орбитальное взаимодействие[82]. Предсказать его влияние на спиновую поляризацию *Т сложнее.

Во-вторых, мы показали, что в диадах с малыми расстояниями между компонентами, в которых СОПЗ-ИКК по скорости конкурирует с СО-ИКК на одной из компонент, одного ВР ЭПР-эксперимента для определения механизмов формирования *Т недостаточно. Как минимум, требуется серия ВР ЭПР-экспериментов в растворителях с разной полярностью, если позволяет растворимость соединений, так как эффективность СОПЗ-ИКК от неё существенно зависит. Такую серию экспериментов мы планируем провести для диад NI-An. Тем

не менее полученные другими методами времена интеркомбинационной конверсии на NI и времена процессов ПЗ в описываемых диадах указывают именно на СОПЗ-ИКК механизм в них (Рисунок 16).

Таким образом, для определения типа СО-ИКК к стандартной ВР ЭПР-спектроскопии с изотропным распределением молекул необходимо добавить результаты методов, селективных по молекулярным ориентациям: эксперименты по магнетоселективности (1.5) [35] или в жидких кристаллах. Также обсуждение можно дополнить данными квантовохимических расчётов, точность расчёта \hat{D} которых на данном этапе их развития, однако, недостаточна [56]. Исследования в этом направлении будут нами продолжены.

На основе имеющихся на настоящий момент результатов можно построить упрощённую диаграмму Яблонского, представленную на Рисунке 16.

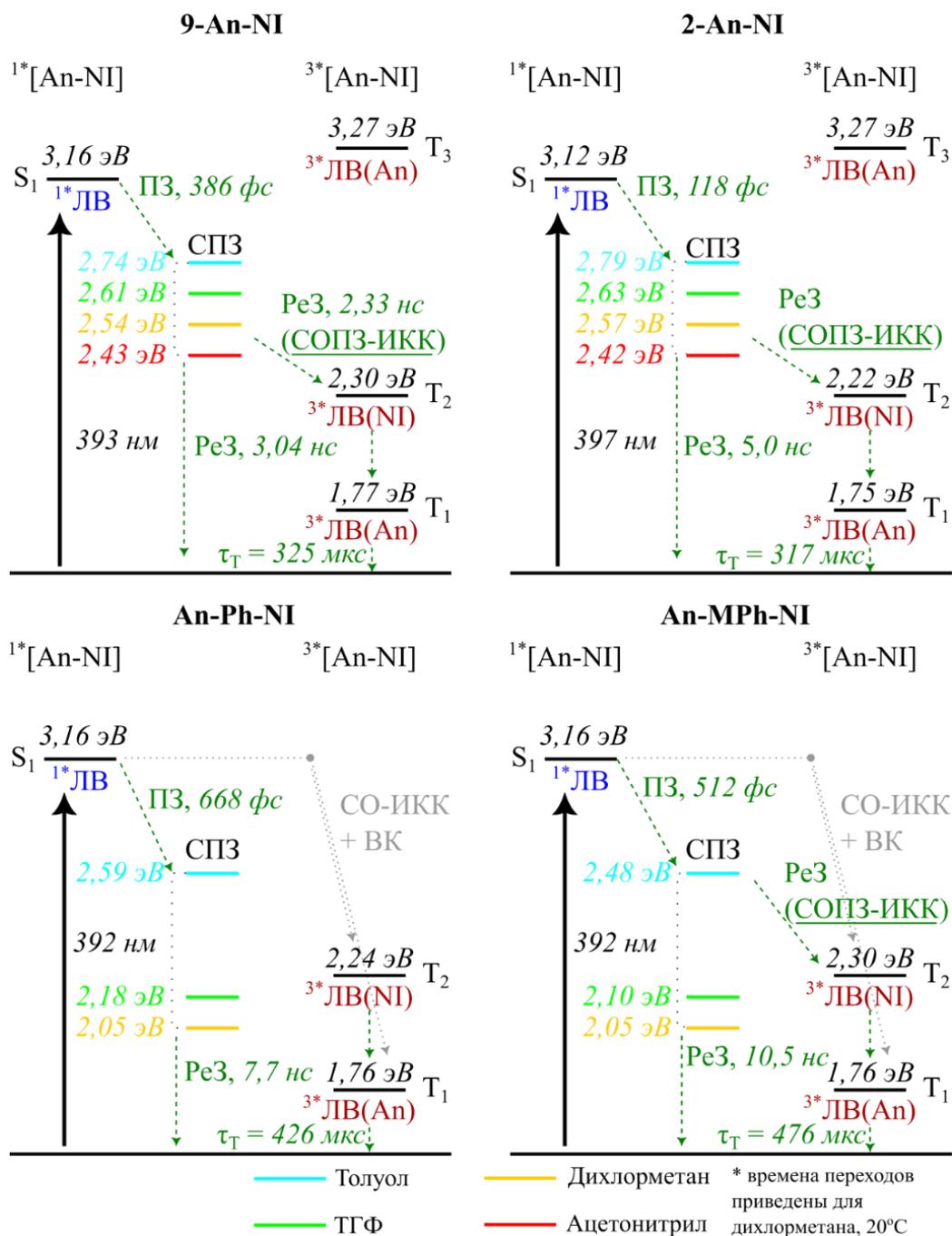


Рисунок 16. Упрощённые диаграммы Яблонского для соединений NI-An. Уровни энергий $^1\text{ЛВ}$ -состояний – среднее значение энергий поглощения и испускания ЛВ; уровни энергий СПЗ – среднее значение энергий поглощения и испускания СПЗ; энергии $^3\text{ЛВ}$ -состояний рассчитаны методом TDDFT (Gaussian 09W [123]). Времена переходов определены методами фс-ЛИФ (ПЗ – перенос заряда, РеЗ – рекомбинация заряда), нс-ЛИФ (τ_T , время жизни триплета). На рисунке времена переходов представлены для растворов в дихлорметане 20°C, времена переходов во всех рассмотренных растворителях см. в Таблице 1. Часть результатов, представленных на рисунке получена нашими коллегами по коллаборации, имена указаны в начале 3.2.2 [122].

3.3 Семейство Д-А соединений Периленбисимид-Антрацен (PBI-An)

3.3.1 Введение

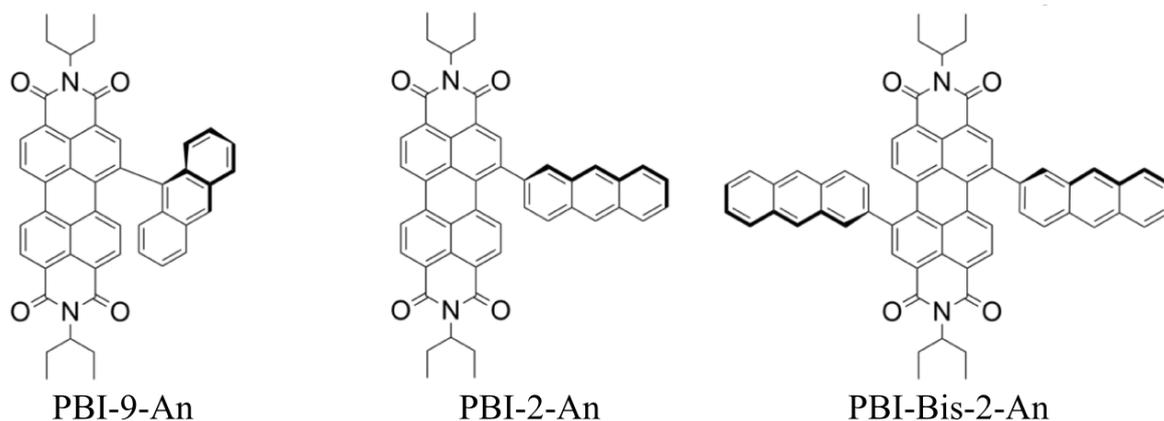


Рисунок 17. Химические структуры молекул периленбисимид-антрацен (PBI-An)

Периленбисимид (PBI) – востребованный в технологиях и научных исследованиях флуорофор. Благодаря таким свойствам, как оптическая и термостабильность, высокий молярный коэффициент поглощения, обратимые окислительно-восстановительные свойства и осуществимая химия дериватизации, он и соединения на его основе применяются в таких областях, как фотовольтаика [126], искусственный фотосинтез [127] и исследования переноса заряда в молекулах [128; 129].

Однако большинство предыдущих исследований фокусировалось на флуоресценции соединений PBI. Свойства его триплетных состояний остаются слабоизученными.

Ранее была изучена фотофизика диад PBI-Cz (Cz – карбазол) [130] и PBI-PTZ [131] (PTZ – фенотиазин), с присоединением донора к боковым положениям PBI, однако свидетельств их перехода в триплетное состояние не наблюдалось. Предполагается, что это связано с использованием эффективных доноров электронов, приводящим к слишком низким энергиям ПЗ-состояний этих

соединений. Последнее же снижает вероятность найти триплетное состояние в его окрестности. Соответственно, разность энергий между ПЗ-состоянием и $^3\text{ЛВ}$ -состоянием будет большой, что, согласно ур. (15) и (30), снижает вероятность интеркомбинационной конверсии между ними.

Чтобы избежать этого, нашими коллегами из группы профессора Ц. Жао было предложено использовать менее эффективный донор в составе Д-А соединений на основе РВІ. Один из таких доноров – антрацен (An). В рамках этой главы будет рассмотрена фотофизика диад этих хромофоров РВІ-2-An и РВІ-9-An, отличающихся положением замещения в антраcene, а также триады РВІ-Bis-2-An. Их молекулярные структуры представлены на Рисунке 17. Ожидается, при этом, что разные положения замещения донора и их разное количество приведёт к отличиям в геометрии Д-А соединений, и, как следствие, электронном взаимодействии между донором и акцептором.

Важно отметить, что энергия T_1 -состояния антрацена также может способствовать увеличению эффективности интеркомбинационной конверсии. $E(^3\text{An}^*) = 1,7 \text{ эВ} > E(^3\text{РВІ}^*) = 1,2 \text{ эВ}$, следовательно в их соединениях $^3\text{ЛВ}_n(\text{An})$ может быть доступно для интеркомбинационной конверсии на него из ПЗ-состояния.

Также интересно, что интеркомбинационная конверсия наблюдается в диадах РВІ-PTZ с большими расстояниями между донором и акцептором и замещением по азотному положению в РВІ [63]. Это в свою очередь подтверждает гипотезу о влиянии энергии ПЗ-состояния на эффективность интеркомбинационной конверсии в соединениях РВІ.

3.3.2 Результаты вспомогательных методов

В этой части главы, как и в аналогичных частях других глав, кратко изложены результаты, полученные и интерпретированные нашими коллегами по коллаборации, собранной проф. Ц. Жао (Технологический Университет г. Далянь, КНР). Представленные здесь соединения были синтезированы Н. Ремат из группы профессора Ц. Жао. Также ей были проведены представленные в главе спектрофотометрические исследования и исследования спектров флуоресценции. Электрохимические исследования и исследования методом лазерного импульсного фотолиза (ЛИФ) наносекундного диапазона (нс-ЛИФ) проведены ей вместе с З. Махмудом (также из группы проф. Жао). Ими же проведены измерения квантового выхода синглетного кислорода. Анализ результатов этих методов был проведён профессором Ц. Жао. Группой проф. Жао также получены представленные в главе результаты квантовохимических расчётов. Спектры фс-ЛИФ были получены и интерпретированы проф. Г. Гурзядяном (Технологический Университет г. Далянь, КНР). Ц. Гуань и проф. Й. Синг (Ляонинский педагогический университет, г. Далянь, КНР) предоставили результаты рентгеноструктурного анализа.

Присоединение РВІ к антрацену в разных положениях действительно приводит к различиям в их геометриях: согласно DFT-расчётам (Рисунок 18) двугранные углы в соединениях составляют $\angle\text{РВІ-An (РВІ-2An)} = 55^\circ$; $\angle\text{РВІ-An (РВІ-Bis-2An)} = 59^\circ$; $\angle\text{РВІ-An (РВІ-9An)} = 76^\circ$. Кроме того, полученные в квантовохимических расчётах углы РВІ-9An близки к углам, которые дает метод рентгеноструктурного анализа (Рисунок 19) [132].

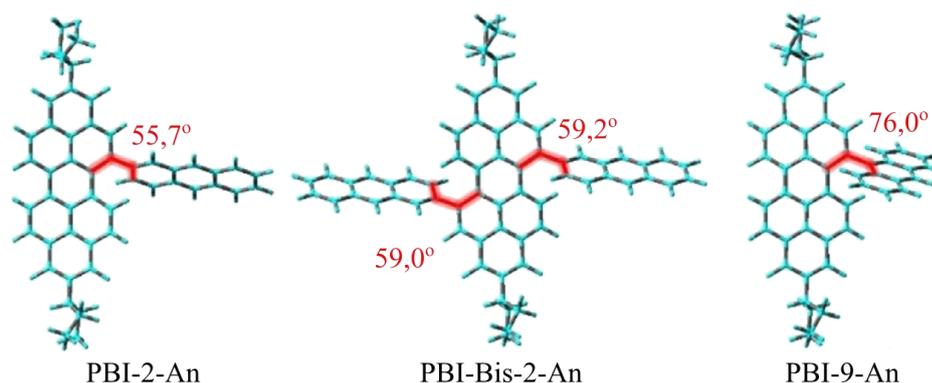


Рисунок 18. Оптимизированные геометрии основного состояния (S_0) соединений PBI-An. Расчеты проводились на уровне CAM-B3LYP/6-31G(d) в программе Gaussian 09W [123]. Представлены двугранные углы между плоскостями PBI и An (\angle PBI-An). Результаты получены в группе проф. Жао (см. выше) [132].

Интересно, что из квантовохимических расчётов также следует, что геометрия PBI-фрагмента диад отличается от плоской [132]. Его искажение можно охарактеризовать двугранным углом между его фенильными кольцами (приведены, например, на Рисунке 19). Квантовохимические расчёты дают следующие углы для каждой из диад: \angle Ph-Ph (PBI-2-An) $\leq 14^\circ$; \angle Ph-Ph (PBI-Bis-2-An) $\leq 12^\circ$; \angle Ph-Ph (PBI-9-An) $\leq 17^\circ$. Углы PBI-9-An вновь были верифицированы данными рентгеноструктурного анализа [132].

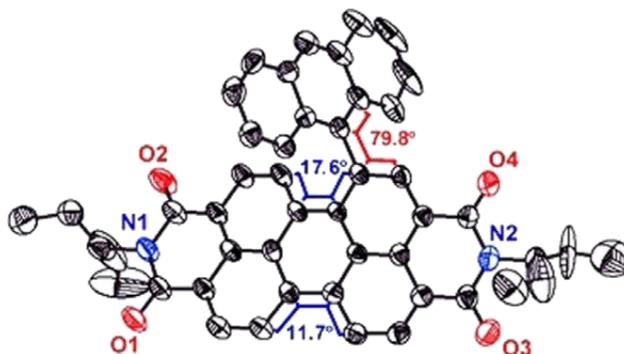


Рисунок 19. Молекулярная структура PBI-9-An полученная методом рентгеноструктурного анализа. На рисунке обозначены двугранные углы между плоскостями донора и акцептора; и углы между фенильными группами ядра PBI, характеризующие его искажение. Результаты получены в группе проф. Й. Синг (см. выше) [132].

Так как известно (см. главу 1.3.1), что искажение π -сопряжённой системы может привести к эффективной интеркомбинационной конверсии, то на последнем пункте важно остановиться отдельно. Ранее эффективная интеркомбинационная

конверсия наблюдалась в производных PBI с отклонением от плоской геометрии [133; 134]. Однако в диадах PBI-PXZ, у которых PBI-компонента также изогнута, заселения триплета не наблюдалось [131]. Более того, если рассмотреть Φ_{Δ} взятых для сравнения соединений (PBI-Ph и PBI-Bis-Ph), то в растворах с ними он окажется значительно меньше, чем максимально наблюдаемые Φ_{Δ} исследуемых Д-А соединений – у PBI-9-An, например, он достигает $\Phi_{\Delta} = 86\%$ в зависимости от полярности растворителя. В то же время $\Phi_{\Delta}(\text{PBI-Ph}) = 18\%$, $\Phi_{\Delta}(\text{PBI-Bis-Ph}) = 7\%$ [132], и влияние полярности растворителя на этот их параметр значительно меньше, чем в случае Д-А диад (PBI-2-An и PBI-9-An, см. Таблицу 3). Тем не менее это не исключает вклада этого типа интеркомбинационной конверсии в формирование триплетов диад. Более детальный экспериментальный анализ возможен с привлечением метода ВР ЭПР-спектроскопии (см. 3.3.3).

Таблица 3. Квантовый выход синглетного кислорода (Φ_{Δ}) в растворах производных PBI. 2,6-дийодо-BODIPY был использован в качестве стандарта ($\Phi_{\Delta} = 83\%$ в дихлорметане). Результаты получены в группе проф. Жао (см. выше) [132].

Соединение	Φ_{Δ} , %	
	Гексан	Толуол
PBI-2-An	39	57
PBI-Bis-2-An	23	26
PBI-9-An	86	49
PBI-Ph	18	15
PBI-Bis-Ph	7	8

Квантовохимические расчёты также предсказывают различную степень перекрытия граничных молекулярных орбиталей исследованных молекул (Рисунок 20): тогда как LUMO во всех молекулах группы локализована на PBI, НОМО в них, при основной доле своей электронной плотности, локализованной на An, по-разному перераспределяется на PBI. В PBI-9-An этим перераспределением можно пренебречь. В других же двух соединениях, с замещением по второму положению антрацена, перераспределение НОМО на PBI-компоненту более значимо. Это предсказание подтверждается экспериментально. Различие в степени перекрытия граничных молекулярных орбиталей – предположительная причина

того, что в спектрах оптического поглощения соединений с замещением по 2-му положению антрацена (PBI-2-An и PBI-Bis-2-An) наблюдается красное смещение полос поглощения относительно незамещённых PBI и An, в то время как у PBI-9-An этого не происходит. Разная же степень перекрывания граничных орбиталей может привести к разной величине электронного взаимодействия ПЗ-состояния и ${}^1L_{B1}$ (V_{DA}^*). То есть, как и предсказывалось, положение замещения на антраcene влияет на конформацию Д-А соединения и, как следствие, на электронное взаимодействие.

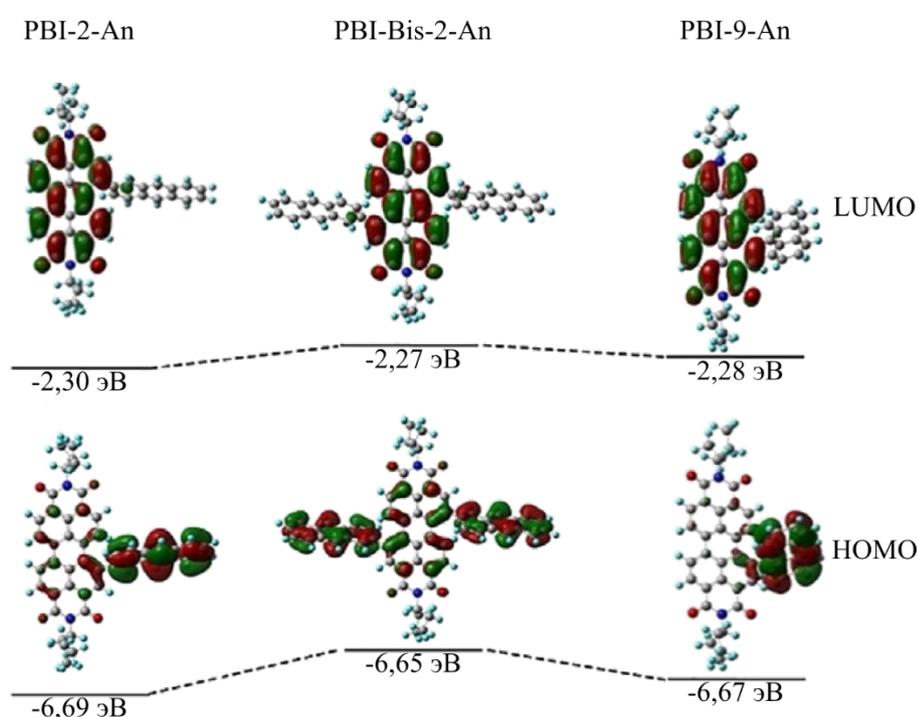


Рисунок 20. Граничные молекулярные орбитали соединений PBI-An и их энергии. Расчеты проводились на уровне SAM-B3LYP/6-31G(d) в программе Gaussian 09W [123]. Результаты получены в группе проф. Жао (см. выше) [132].

Также нашими коллегами было рассчитано значение V_{DA} соединений (взаимодействие S_0 и ПЗ-состояния) по полосам ПЗ-состояния в спектрах флуоресценции исследуемых соединений [89; 135]. Полученные величины представлены в Таблице 4. Можно отметить, что эта величина у PBI-9-An меньше, чем у остальных соединений группы, что может быть следствием как раз различной степени перекрывания HOMO и LUMO, обсуждавшейся выше. Однако, сравнивая

величины V_{DA} (S_0 -СПЗ взаимодействие) Д-А соединений с различными донорами, нельзя говорить о соотношении V_{DA}^* ($^1L_{B1}$ -СПЗ взаимодействие) в них. Оно лишь может дать косвенную информацию о нём, если допустить, что электронные плотности S_0 и $^1L_{B1}$ схожи. А именно V_{DA}^* определяет эффективность ПЗ.

Таблица 4. Рассчитанные величины электронного взаимодействия ПЗ и основного состояний соединений PBI-An. Результаты получены в группе проф. Жао (см. выше) [132].

Соединение	PBI-2-An	PBI-Bis-2-An	PBI-9-An
V_{DA} , эВ	0,19	0,20	0,17

В контексте данного обсуждения важно отметить, что интенсивность пика ПЗ-состояния в спектрах флуоресценции зависит от полярности растворителя. Это и позволяет соотнести эту полосу с ПЗ-состоянием, то есть заключить, в первую очередь, что фотоиндуцированный перенос заряда имеет место в обсуждаемых молекулах.

Если величину V_{DA}^* ($^1L_{B1}$ -СПЗ взаимодействие) соединений PBI-An нельзя сравнить с Д-А производными PBI с более сильным донором (PTZ [131]), то энергии ПЗ-состояний в них (рассчитанные с использованием уравнения Веллера [86; 87] на основе вольтамперограмм соединений) сравнить можно. Энергетические характеристики ПЗ-состояний соединений PBI-An приведены на Рисунке 24 [132]. При сравнении их с энергетикой ПЗ-состояний диад PBI-PTZ [131] отмечается, что энергии ПЗ-состояний PBI-An либо сравнимы (в гексане), либо значительно выше. То есть энергия ПЗ-состояния действительно была изменена использованием более слабого донора и варьировалась положением присоединения к нему акцептора (PBI).

Ещё важнее то, что у соединений PBI-An триплетное состояние наблюдалось в нс-ЛИФ спектрах исследуемых соединений. Кроме того, на заселение 3T указывает и Φ_{Δ} соединений, которые в некоторых растворителях значительно превосходят квантовые выходы соединений, в которых An заменён на фенильную группу (см Таблицу 3).

Времена жизни триплетных состояний также были определены по данным нс-ЛИФ спектроскопии (Рисунок 24). Отмечается, что они значительно превосходят времена жизни платиновых ($\sim 0,3$ мкс)[136; 137] и иридиевых (~ 20 мкс)[138] комплексов PBI. Времена процессов переноса и рекомбинации заряда тоже были определены, по данным фс-ЛИФ спектроскопии (см. Рисунок 24).

Касательно триплетного состояния, отмечается также, что результаты нс-ЛИФ спектроскопии (характерные пики $T_1 \rightarrow T_n$ переходов в спектрах) и DFT расчётов (Рисунок 21) (спиновой плотности T_1) помещают его на PBI-компоненту исследованных соединений.

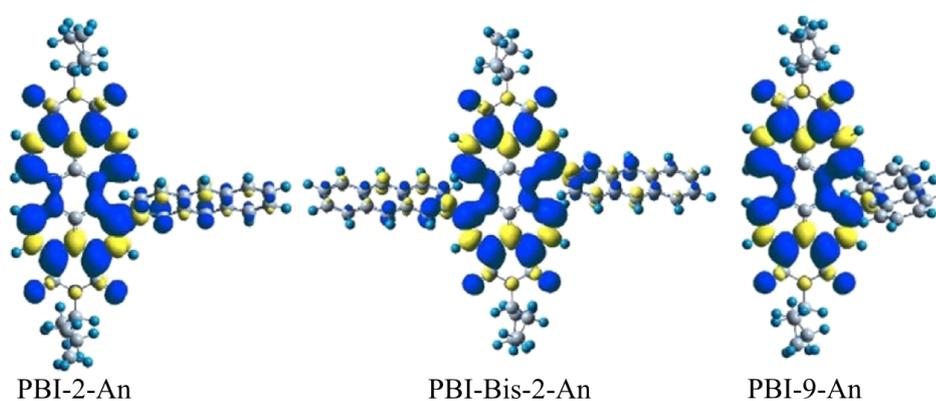


Рисунок 21. Поверхности электронной спиновой плотности нижнего триплетного состояния PBI-An. Расчёт проведен на уровне SAM-B3LYP/6-31G(d) в программе Gaussian 09W [123]. Результаты получены в группе проф. Жао (см. выше) [132].

Ещё одно важное свойство обсуждаемых соединений – вторичная фотоионизация PBI в молекуле PBI-Bis-2-An ($PBI^{2-\bullet}$ -Bis-2-An), наблюдаемая в присутствии триэтанолamina (эффективный донор) в растворе [132]. Это важно, так как считается, что анионы - потенциально лучшие восстановители, чем нейтральные хромофоры [139].

3.3.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии

Для уточнения механизма формирования *T и подтверждения локализации

состояния T_1 мы изучили ВР ЭПР-спектры соединений РВІ-2-Ап и РВІ-Bis-2-Ап. Полученный нами ВР ЭПР-спектр соединения РВІ-9-Ап слишком сложен для однозначной интерпретации, поэтому обсуждаться не будет. Мы предполагаем, что сложность его обусловлена плохой растворимостью образца. Подобрать же растворитель, подходящий для ЭПР-эксперимента, нам не удалось.

Обратимся к ВР ЭПР-спектрам РВІ-2-Ап и РВІ-Bis-2-Ап (Рисунок 22). Спектры были записаны в стеклованной смеси растворителей толуол/2-Ме-ТГФ (3/1, v/v) при 80 К. Фотовозбуждение производилось 2-й гармоникой Nd-YaG лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм). Полученные спектры были численно смоделированы с параметрами, представленными в Таблице 5 при помощи пакета программ EasySpin для MatLab [76].

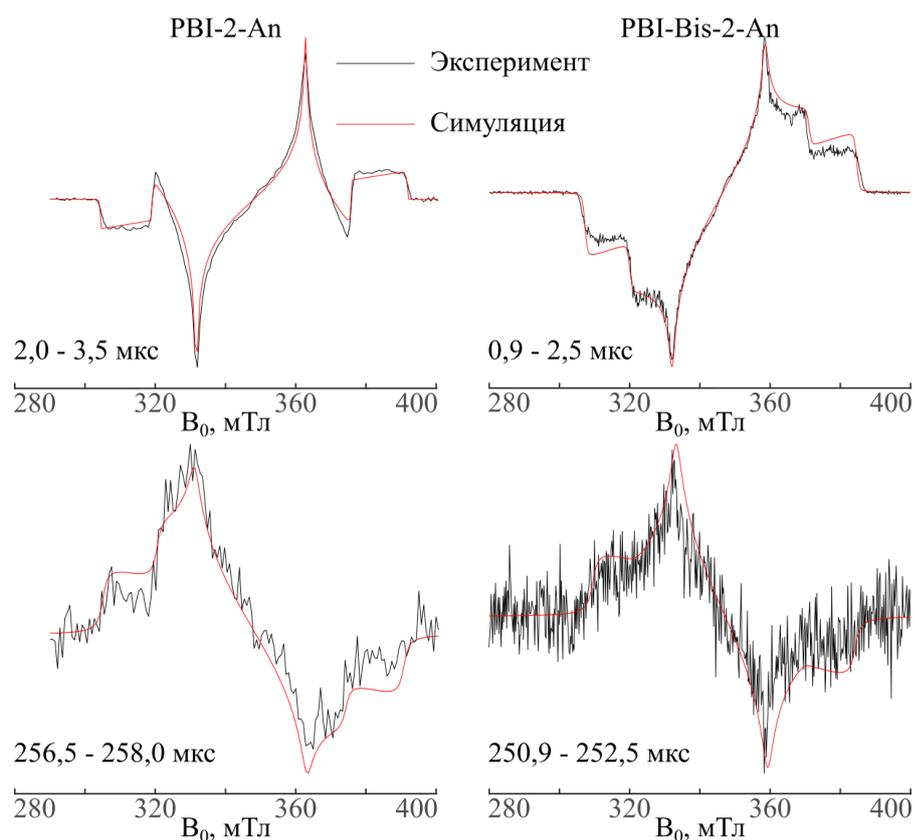


Рисунок 22. Экспериментальные ВР ЭПР-спектры (черные линии) соединений в стеклованном растворе толуол/2-Ме-ТГФ (3:1, v/v) при 80 К и их моделирование (красные линии). Фотовозбуждение проводилось наносекундным импульсным лазером при $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм (частота повторения 10 Гц); диапазоны интегрирования (отсчёт от инициации кинетики сигнала ЭПР) 3-х мерных ВР ЭПР-спектров указаны на рисунке.

Таблица 5. Параметры симуляции ЭПР-спектров соединений, представленных на Рисунке 22. Моделирование выполнено при помощи пакета программ EasySpin для MatLab [76].

Соединение (<i>промежуток интегрирования</i>)	[D, E], МГц	[px : py : pz]
PBI-2-An (2,0 – 3,5 мкс)	[1218; 118]	[1 : 0.12 : 0]
PBI-2-An (256,5 – 258,0 мкс)	[1196; 101]	[0 : 0.16 : 1]
PBI-Bis-2-An (0,9 – 2,5 мкс)	[1092; 116]	[1 : 0.81 : 0]
PBI-Bis-2-An (250,9 – 252,5 мкс)	[1049; 107]	[0 : 0.51 : 1]

Из параметров в Таблице 5 можно заключить, что наблюдаемое в ВР ЭПР-спектрах состояние локализовано на PBI-компонентах в обеих молекулах. Сравним для этого параметры \hat{D} -тензора исследуемых молекул и соединения PBI ($D = 1166$ МГц [63]), и чистого антрацена ($D = 2180$ МГц [140]). Видно, что параметры расщепления в нулевом поле последнего значительно больше представленных в Таблице 5.

Обратимся к параметрам электрон-спиновой поляризации молекул PBI-2-An и PBI-Bis-2-An. Можно заметить, во-первых, что типы поляризации молекул (*eae-aea* у PBI-2-An и *eee-aaa* у PBI-Bis-2-An) однозначно исключают РП-ИКК механизм заселения *Т. Во-вторых, полученные параметры спиновой поляризации (Таблица 5) *Т соединений соответствуют СОПЗ-ИКК механизму: если предположить, что оси \hat{D} -тензора $^3\text{ЛВ(PBI)}$ относительно структуры молекулы расположены также, как и у $^3\text{ЛВ(An)}$ (ср. Рисунок 1), то в случае СОПЗ-ИКК будет преимущественно заселено $|T_X^{ZFS}\rangle$ -состояние – в этом предположении именно ось X соответствует оси связи донор-акцептор. Важно, однако, что оси \hat{D} , полученные в квантовохимических расчётах (Orca 5.0.2, B3LYP/6-311G(d)), наоборот, противоречат указанной картине (Рисунок 23). Согласно им оси донор-акцептор соответствует ось Y тензора \hat{D} . Последнее ещё раз указывает на важность достоверного определения осей \hat{D} для однозначного определения механизма интеркомбинационной конверсии. Понимание же механизма критически важно для

управления Φ_T – стерические ограничения, например, увеличивают эффективность СОПЗ-ИКК, но понижают квантовый выход интеркомбинационной конверсии, индуцированной спин-вибранными взаимодействиями (см. 1.3.2.1 и [68; 82]).

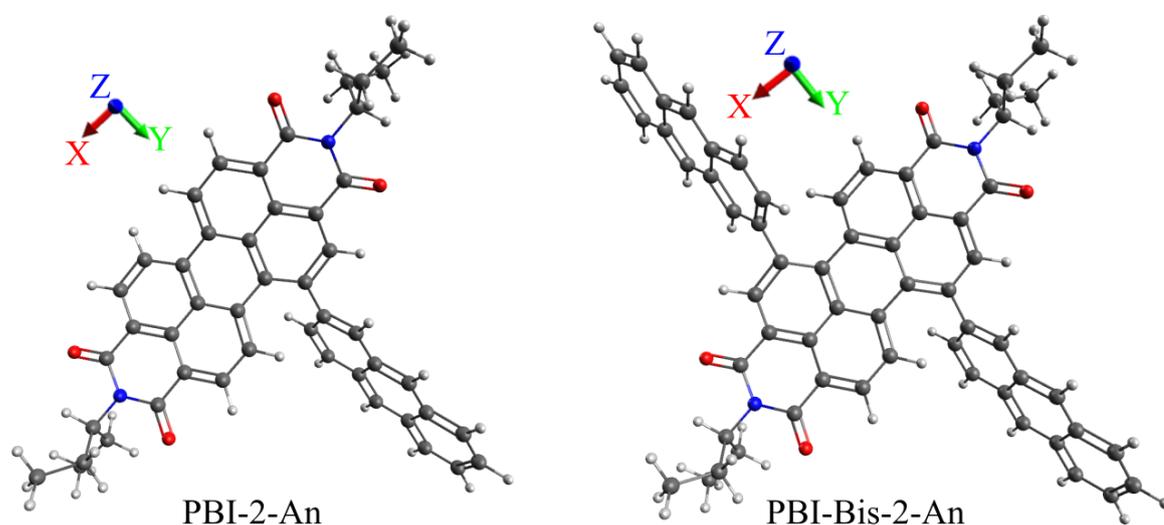


Рисунок 23. Оси тензоров \hat{D} относительно молекулярных структур PBI-2-An и PBI-Bis-2-An, рассчитанные при помощи программы Orca 5.0.2 методом B3LYP с базисом 6-311G(d). В расчёт была включена только спин-спиновая компонента \hat{D} , которая определялась при ограниченной спиновой плотности, полученной из единожды заселённых неограниченных натуральных орбиталей (опция DSS UNO в модуле eprnmr Orca) [114; 120]. Геометрии оптимизированы методом B3LYP с базисом 6-31G(d) (Orca 5.0.2) для основных (S_0) состояний молекул.

Добавим, что интеркомбинационная конверсия за счёт искривления π -системы PBI-компоненты исключается результатами других методов (см. главу выше). Кроме того, квантовохимические расчёты проведённые нашими коллегами методом TDDFT (CAM-B3LYP/6-31G, Gaussian09W [123]) показывают, что энергии $^3\text{ЛВ}$ состояний, локализованных на PBI-фрагменте, значительно отличаются от энергии аналогичного синглетного состояния. Это тоже подвергает сомнению такой механизм интеркомбинационной конверсии.

Кроме того, интересно, что параметры электрон-спиновой поляризации PBI-2-An (с одним донором) и PBI-Bis-2-An (с двумя донорами) заметно отличаются. У второго вклад p_Y заметно больше.

Будущие исследования с привлечением экспериментальных и достоверных расчётных методов определения собственных осей \hat{D} , а также учитывающие

влияние спин-вибронных взаимодействий, могут уточнить механизм интеркомбинационной конверсии в РВІ-2-Ап и РВІ-Bis-2-Ап. Кроме того, возможно, они смогут пролить свет на отмеченные различия их электрон-спиновой поляризации. Исходя из совокупности имеющихся на настоящий момент данных мы предполагаем, что интеркомбинационная конверсия в Д-А соединениях РВІ-2-Ап и РВІ-Bis-2-Ап происходит по СОПЗ-ИКК механизму.

Другая особенность спектров РВІ-2-Ап и РВІ-Bis-2-Ап – эволюция их формы с течением времени (Рисунок 22, внизу). При этом тип поляризации меняется с *eaе-aea* на *y* у РВІ-2-Ап и *eee-aaa* у РВІ-Bis-2-Ап на *aaa-eee* у обеих молекул – эффективно их можно смоделировать в модели *Т с СО-типом поляризации, используя соответствующие параметры из Таблицы 5. Отметим, что полученные в этой модели параметры электрон-спиновой поляризации соответствуют преимущественному заселению $|T_Z^{ZFS}\rangle$ -состояния. Предварительно можно предположить, что такая поляризация – результат анизотропной релаксации триплетных подуровней при наименьшей скорости гибели состояния $|T_Z^{SOC}\rangle$ (отличия обозначений триплетных подуровней см. в 1.3.1.2). Для более точного описания процесса релаксации разрабатывается программа, описывающая эволюцию электрон-спиновой поляризации, обладающая достаточным быстродействием для эффективного поиска параметров релаксации системы.

3.3.4 Заключение

Таким образом, мы показали, что в Д-А соединениях РВІ-Ап происходит интеркомбинационная конверсия; то есть использование более слабого донора в Д-А соединении может действительно увеличить Φ_T в нём. Это следует, в том числе, из факта регистрации ВР ЭПР-спектров соединений РВІ-Ап (РВІ-2-Ап и РВІ-Bis-2-Ап). Кроме того, результаты и ВР ЭПР-спектроскопии, полученные нами, и

результаты, полученные нашими коллегами с использованием других методов, согласуются в том, что нижние триплетные состояния молекул локализованы в основном на их РВІ-компонентах. Однако в том, что касается механизма интеркомбинационной конверсии, результаты разных методов приводят к различным заключениям.

Зависимость, например, Φ_{Δ} от полярности растворителя указывает на участие процесса переноса заряда в интеркомбинационной конверсии. При этом, исходя из типа электрон-спиновой поляризации, наблюдаемого в спектрах ВР ЭПР, можно отбросить РП-ИКК механизм перехода. Таким образом остаётся возможной только СОПЗ-ИКК. Однако параметры поляризации в таком случае, если определённые методом DFT (Огса 5.0.2, B3LYP/6-311G(d)) оси \hat{D} верны, должны соответствовать преимущественному заселению $|T_Y^{ZFS}\rangle$ -состоянию. Параметры же поляризации из компьютерного моделирования спектров РВІ-2-Ап и РВІ-Bis-2-Ап соответствуют интеркомбинационной конверсии, индуцированной спин-орбитальным взаимодействием, с наибольшей вероятностью заселения $|T_X^{ZFS}\rangle$ -состояния. Последнее, однако, соответствует случаю, когда оси тензора \hat{D} $^3\text{ЛВ(РВІ)}$ расположены относительно структуры молекулы так же, как у антрацена (Рисунок 1).

Так как влиянием искажения π -системы РВІ на интеркомбинационную конверсию можно пренебречь, для отдельного рассмотрения остаётся ещё только вероятность, что на неё оказывают влияния спин-вибронные взаимодействия (1.3.2). Проверка этой гипотезы – тема дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

В настоящий же момент по совокупности результатов различных методов исследования фотофизики молекул можно построить следующие упрощённые диаграммы Яблонского фотопереходов в молекулах РВІ-Ап (Рисунок 24). СОПЗ-ИКК механизм приведён на диаграмме, как имеющий наибольшее количество аргументов в свою пользу.

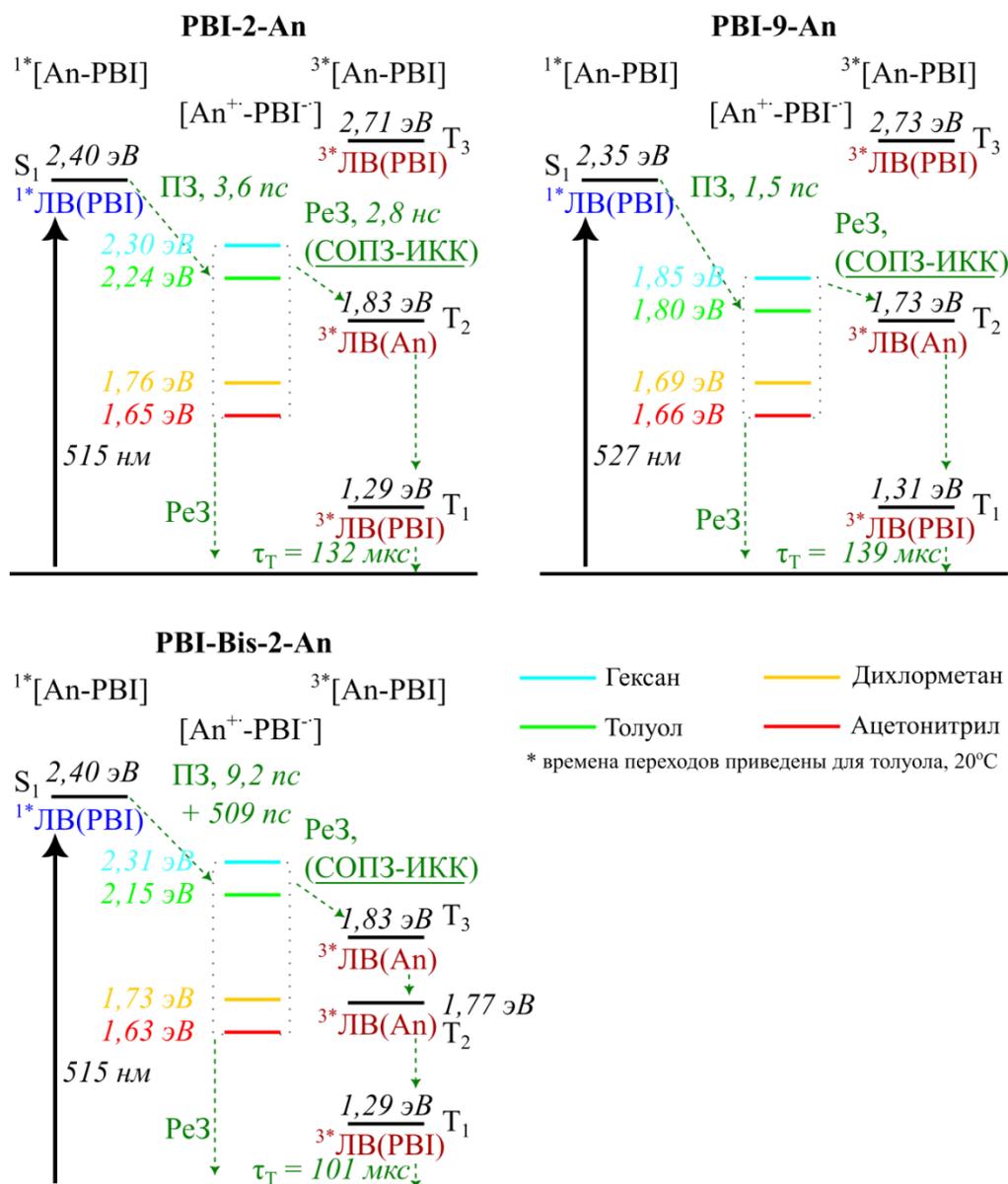


Рисунок 24. Упрощённые диаграммы Яблонского для соединений PBI-An. Уровни энергий $^1\text{ЛВ}$ -состояний – точки пересечения нормированных спектров оптического поглощения и эмиссии флуоресценции; уровни энергии ПЗ-состояний определены методами электрохимии; энергии $^3\text{ЛВ}$ -состояний оценены методом TDDFT в толуоле (CAM-B3LYP/6-31G, Gaussian09W [123]). Времена переходов определены методами фс-ЛИФ (ПЗ – переноса заряда и РеЗ – рекомбинации заряда, т.е. СОПЗ-ИКК) и нс-ЛИФ (τ_T). На рисунке времена переходов представлены для растворов в толуоле при 20°C, скорости переходов в других растворителях не измерялись. Часть Результаты, представленных на рисунке получена нашими коллегами по коллаборации, авторство указано в начале 3.3.2 [132].

3.4 Семейство Д-А соединений Периленбисимид-BODIPY (PBI-BDP)

3.4.1 Введение

Как было показано в работах [141] и [132], эффективной интеркомбинационной конверсии в Д-А соединениях на основе PBI можно добиться, уменьшая величину электронного взаимодействия между ПЗ и $^1\text{ЛВ}_1$ состояниями (V_{DA}^*), уменьшая вместе с этим и разницу энергий между ПЗ и $^3\text{ЛВ}_n$ состояниями. Для того, чтобы детально изучить влияние расстояния между донором и акцептором, а также введения фенильных (Ph) групп между ними на Φ_{T} , нашими коллегами из группы проф. Жао (Технологический Университет г. Далянь, КНР) были синтезированы Д-А соединения периленбисимид(PBI)-BODIPY(BDP) (Рисунок 25). Как и антрацен ранее, BODIPY – слабый донор электронов с энергией T_1 -состояния превосходящей энергию T_1 -состояния PBI ($E_{\text{T}}(\text{BDP}) \approx 1,65 \text{ эВ}$ [142] $>$ $E_{\text{T}}(\text{PBI}) = 1,2 \text{ эВ}$ [131]). Таким образом мы не только сможем исследовать влияние встроенной между слабым донором и акцептором фенильной группы на протекание интеркомбинационной конверсии, индуцированной переносом заряда, но и увеличить количество комбинаций хромофоров, в которых она была детально изучена.

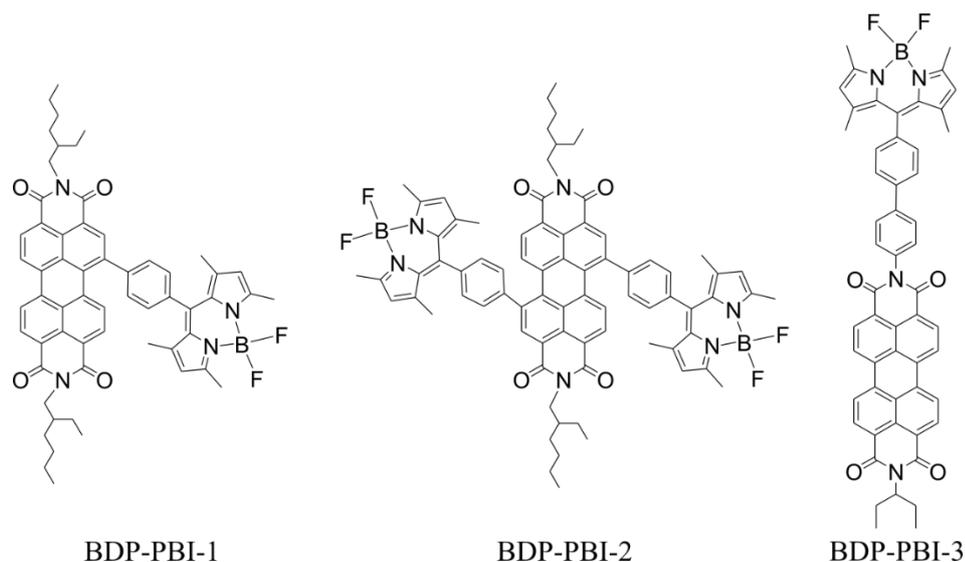


Рисунок 25. Химические структуры молекул периленбисимид-BODIPY (PBI-BDP)

3.4.2 Результаты вспомогательных методов

В этой части главы, как и в аналогичных частях других глав, кратко изложены результаты, полученные и интерпретированные нашими коллегами по коллаборации, собранной проф. Ц. Жао (Технологический Университет г. Далянь, КНР). Представленные здесь соединения были синтезированы Н. Ремат из группы профессора Ц. Жао. Также ей совместно с С. Чэнь (из той же группы) были проведены спектрофотометрические исследования, исследования спектров флуоресценции, электрохимические исследования и исследования нс-ЛИФ. Ими же проведены измерения квантового выхода синглетного кислорода. Анализ результатов этих методов был проведён профессором Ц. Жао. В группе проф. Жао были также проведены обсуждаемые в этой части главы квантовохимические расчёты. Спектры фс-ЛИФ были получены и интерпретированы проф. А. Каратаем и проф. А. Эльмали (Университет Анкары, Турция), а также П. Майти и проф. О. Мохаммедом (Университет науки и технологий им. короля Абдаллы, Тувал, Королевство Саудовская Аравия). Последние также предоставили результаты ЛИФ

субнаносекундного диапазона (суб-нс-ЛИФ).

Включение одной (BDP-PBI-1 и BDP-PBI-2) или двух (BDP-PBI-3) фенильных (Ph) групп между донором и акцептором делает, с одной стороны, сложным предсказание эффективности СОПЗ-ИКК только по двугранным углам между плоскостями молекулы (Рисунок 26) – в таком случае становится неочевидным, углы между какими плоскостями влияют на неё. Напомним, что в чисто органических соединениях в интеграл спин-орбитального взаимодействия значительный вклад может вносить двухцентровый член (1.3.1.1). В этом случае спин-орбитальное взаимодействие перестаёт быть локальным, и эффективность СО-ИКК перестаёт определяться его величиной на выбранном атоме. Ранее мы с коллегами показали локальный характер СОПЗ-ИКК в диадах NI-An (3.2). Однако это всё ещё может быть частным случаем, и, значит, для каждой пары хромофоров следует этот вопрос изучать пока отдельно.

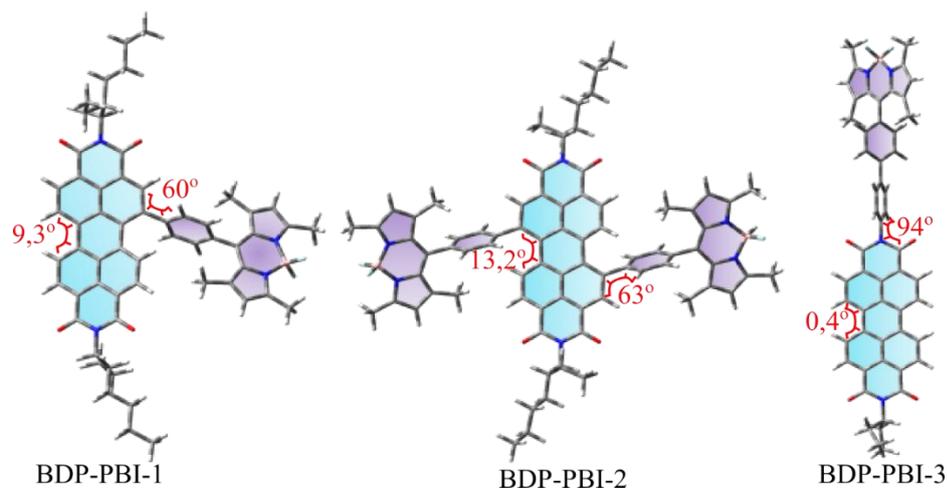


Рисунок 26. Оптимизированные геометрии основного состояния (S_0) соединений PBI-BDP. Расчеты проводились на уровне CAM-B3LYP/6-31G(d) в программе Gaussian 09 [143]. Представлены двугранные углы между плоскостями PBI и Ph (\angle PBI-Ph) и избранными фенильными группами PBI-компоненты. Результаты получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [144].

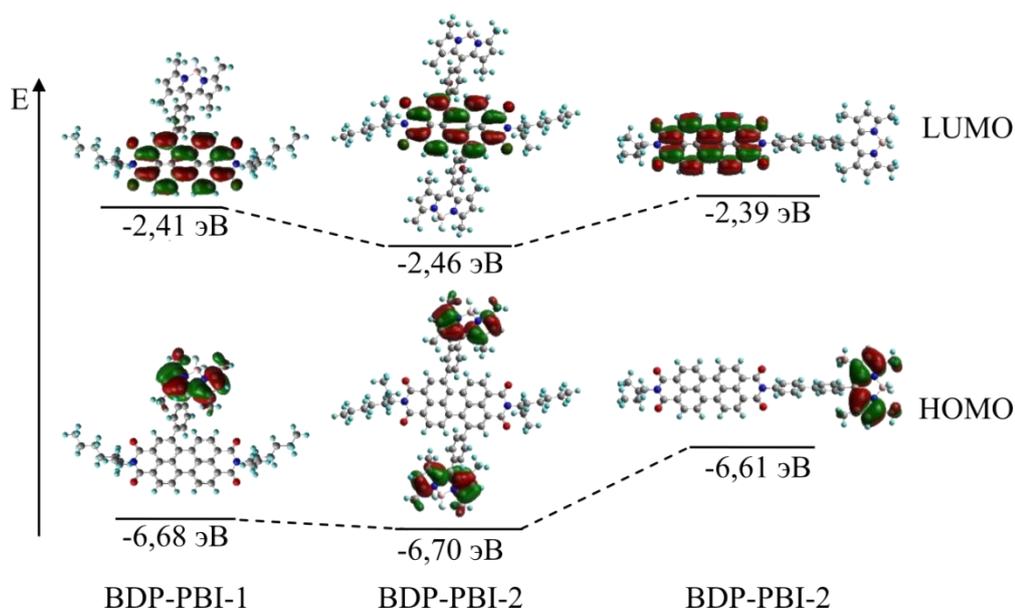


Рисунок 27. Граничные молекулярные орбитали соединений PBI-BDP и их энергии. Расчеты проводились на уровне CAM-B3LYP/6-31G(d) в программе Gaussian 09 [143]. Результаты получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [144].

С другой стороны, включение дополнительной фенильной группы действительно уменьшает электронное взаимодействие в Д-А в соединениях PBI-BDP. О малости V_{DA} (S_0 -СПЗ взаимодействие) можно судить, например, по тому, что граничные орбитали (рассчитанные нашими коллегами на уровне CAM-B3LYP/6-31G(d) в Gaussian 09) перекрываются пренебрежимо мало (Рисунок 27). Аналогично мала степень перекрывания спиновых плотностей катионов и анионов исследуемых молекул (Рисунок 28). Экспериментально малость V_{DA} проявляется в отсутствии полос поглощения (оптические спектры УФ-видимого диапазона в [144]) и испускания (спектры флуоресценции в [144]) ПЗ-состояний. Экспериментальная оценки V_{DA}^* ($^1L_{B1}$ -СПЗ взаимодействие) нашими коллегами проведена не была [144].

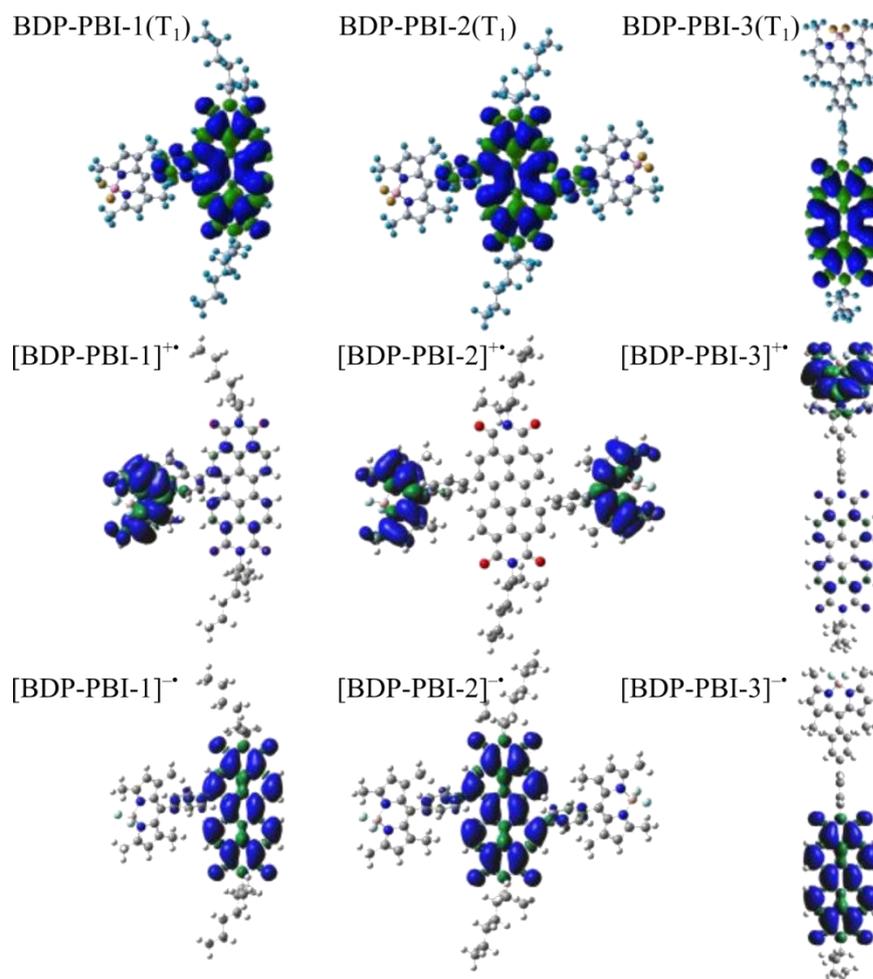


Рисунок 28. Поверхности электронной спиновой плотности нижнего триплетного состояния (T_1) соединений PBI-BDP в вакууме (верхний ряд); поверхности электронной спиновой плотности их катион-радикалов (средний ряд) и анион-радикалов (нижний ряд). Расчёты проведены на уровне SAM-V3LYP/6-31G(d) в программе Gaussian 09 [143]. Результаты получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [144].

Несмотря на предположенную малость электронного взаимодействия в молекулах PBI-BDP, ПЗ в них имеет место. На его протекание указывает значительное снижение Φ_{fl} молекул относительно взятых для сравнения молекул-аналогов с фенильной группой вместо BDP (Таблица 6), а также его зависимость от полярности растворителя. Кроме того, важное проявление ПЗ в молекулах PBI-BDP – биэкспоненциальный характер их кинетик флуоресценции (полосы эмиссии PBI), также было зарегистрировано. В дополнение, ПЗ-состояния идентифицируются в фс-ЛИФ и суб-нс-ЛИФ спектрах молекул [144].

Таблица 6. Квантовый выход флуоресценции соединений в толуоле с BDP в качестве стандарта ($\Phi_{fl} = 72\%$ в тетрагидрофуране). R-1, R-2 и R-3 – аналоги BDP-PBI-1, BDP-PBI-2 и BDP-PBI-3 соответственно с заменой BDP на фенильную группу. Результаты получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [144].

Соединение	BDP-PBI-1	BDP-PBI-2	BDP-PBI-3	R-1	R-2	R-3
$\Phi_{fl}, \%$	1	0,2	60	42	50	90

При этом результаты методов ЛИФ-спектроскопии вместе с расчётами спиновых плотностей радикал-ионов (Рисунок 28) подтверждают, что PBI-компонента молекул выступает в качестве акцептора электронов, BDP – в качестве донора.

Энергии ПЗ-состояний диад также были определены нашими коллегами (Рисунок 31) – ΔG_{CS} были определены с помощью уравнения Веллера [86; 87] по вольтамперограммам растворов молекул [144]; энергия ${}^1L_{B1}$, необходимая для расчётов, была получена по точке пересечения спектров оптического поглощения и флуоресценции молекул [144].

Важно отметить, что $\Delta G_{CS} < 0$ у всех соединений PBI-BDP. Но у BDP-PBI-1 и BDP-PBI-2 отличие от нуля значительнее, чем у BDP-PBI-3. Это, в свою очередь, коррелирует с результатами спектроскопии флуоресценции – Φ_{fl} первых двух молекул близки к нулю, а Φ_{fl} BDP-PBI-3 уже более значим (Таблица 6). Кроме того, соотносятся и зависимости от растворителя величин ΔG_{CS} и Φ_{fl} .

Дополнительно можно отметить, что E_{CSS} во всех случаях больше $E_T(PBI) = 1,20$ эВ [131]. То есть заселение последнего состояния из ПЗ-состояния энергетически разрешено.

Другие состояния, участвующие в фотофизическом процессе, были определены методом ЛИФ разных временных диапазонов (фс, суб-нс и нс) [144] и также представлены вместе с временами переходов на Рисунке 31. Важно, что следом за состоянием, идентифицированным как ПЗ-состояние, в спектрах наблюдается формирование долгоживущего состояния со спектральными особенностями триплета PBI. Из этого предполагается, что интеркомбинационная

конверсия заселяет $^3\text{ЛВ}(\text{PBI})$ состояние исследуемых молекул [144]. Это, в свою очередь, совпадает с предсказаниями квантовой химии, согласно которым спиновая плотность T_1 -состояний молекул локализована главным образом на PBI (Рисунок 28) [144].

Нашими коллегами были определены также времена жизни *T молекул (Рисунок 31 и Таблица 7) [144] – они значительно превосходят времена жизни других производных PBI (Таблица 7). В дополнение были определены квантовые выходы (Φ_{Δ}) синглетного кислорода в растворах с ними (Таблица 7) [144] – их зависимость от полярности растворителя подтверждает гипотезу об участии ПЗ-состояния в формировании *T . Важно, что наибольший Φ_{Δ} наблюдается в BDP-PBI-3 (85% в хлороформе). Он для этого соединения также самый высокий и в толуоле, при том, что флуоресценция в том же растворителе у этого соединения наименее потушена из всех молекул группы (Таблица 6).

Таблица 7. Квантовые выходы синглетного кислорода в растворах соединений (эталон – дейодо-BDP, $\Phi_{\Delta} = 83\%$ в дихлорметане), а также времена жизни нижних триплетных состояний соединений PBI-BDP ($^3\text{ЛВ}_1(\text{PBI})$, определены по данным нс-ЛИФ спектроскопии) и других производных PBI (по литературным данным). Результаты (где не указана ссылка на литературу) получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [144].

Соединение	Φ_{Δ} в толуоле, %	Φ_{Δ} в хлороформе, %	$\tau_T(^3\text{ЛВ}_1)$, мкс
BDP-PBI-1	30	6	191,8
BDP-PBI-2	27	5	179,8
BDP-PBI-3	40	85	118,9
R-1	15	–	–
R-2	6	–	–
R-3	–	–	–
1-Br-PBI [145]	–	–	0,9
Pt(II)-PBI [136; 137]	–	–	0,25 – 1
Aryl-PBI [146]	–	–	30 – 60

Другие важные особенности, касающиеся фотофизики BDP-PBI-3, – регистрация заметно более медленных процессов индуктивно резонансного переноса энергии (механизм Фёрстера) между $^1\text{ЛВ}_n$ состояниями по сравнению с остальными соединениями группы (ср. Рисунок 31), а также медленный триплет-триплетный перенос энергии (14,5 мкс). Столь малые скорости триплет-

триплетного переноса энергии наблюдаются крайне редко. Но помимо редкости наблюдения, медленно протекающий триплет-триплетный перенос энергии важен тем, что позволяет проследить путь заселения нижнего триплетного состояния молекулы – в случае BDP-PBI-3 было показано, что $^3\text{LB}_1(\text{PBI})$ заселяется с $^3\text{LB}_2(\text{BDP})$. Таким образом, нашими коллегами было экспериментально показано, что в интеркомбинационной конверсии, индуцированной переносом заряда, важную роль играет триплетное состояние, лежащее между ПЗ-состоянием Д-А соединения и его нижним триплетным состоянием.

Для проверки выдвинутых нашими коллегами предположений о локализации T_1 -состояния, а также механизма интеркомбинационной конверсии нами были проведены ВР ЭПР-исследования указанных соединений. Забегая вперёд, отметим, что из-за плохой растворимости BDP-PBI-3 нам не удалось подобрать растворитель подходящий для ВР ЭПР-экспериментов, в котором бы он в достаточной для записи спектра мере был растворим. Достоверного ВР ЭПР-спектра этого соединения, таким образом, нами записано не было.

3.4.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии

В целях подтверждения участия переноса заряда в заселении $^*\text{T}_1$ -состояния исследуемых молекул, а также более детального изучения механизма интеркомбинационной конверсии при этом нами были записаны ВР ЭПР-спектры стеклованных растворов молекул BDP-PBI-1 и BDP-PBI-2 в толуоле при 80 К (Рисунок 29). Фотовозбуждение проводилось 2-й гармоникой Nd-YaG лазера (532 нм, см. гл. 2.2). Мощность лазера перед попаданием в окно криостата (см. гл. 2.2) составляла $\sim 7,5$ мДж/импульс. Отметим, что достоверного ВР ЭПР-спектра соединения BDP-PBI-3 нами получено не было. Возможно, это связано с его плохой растворимостью в толуоле. Найти другой стеклующийся растворитель для этого

образца нам также не удалось.

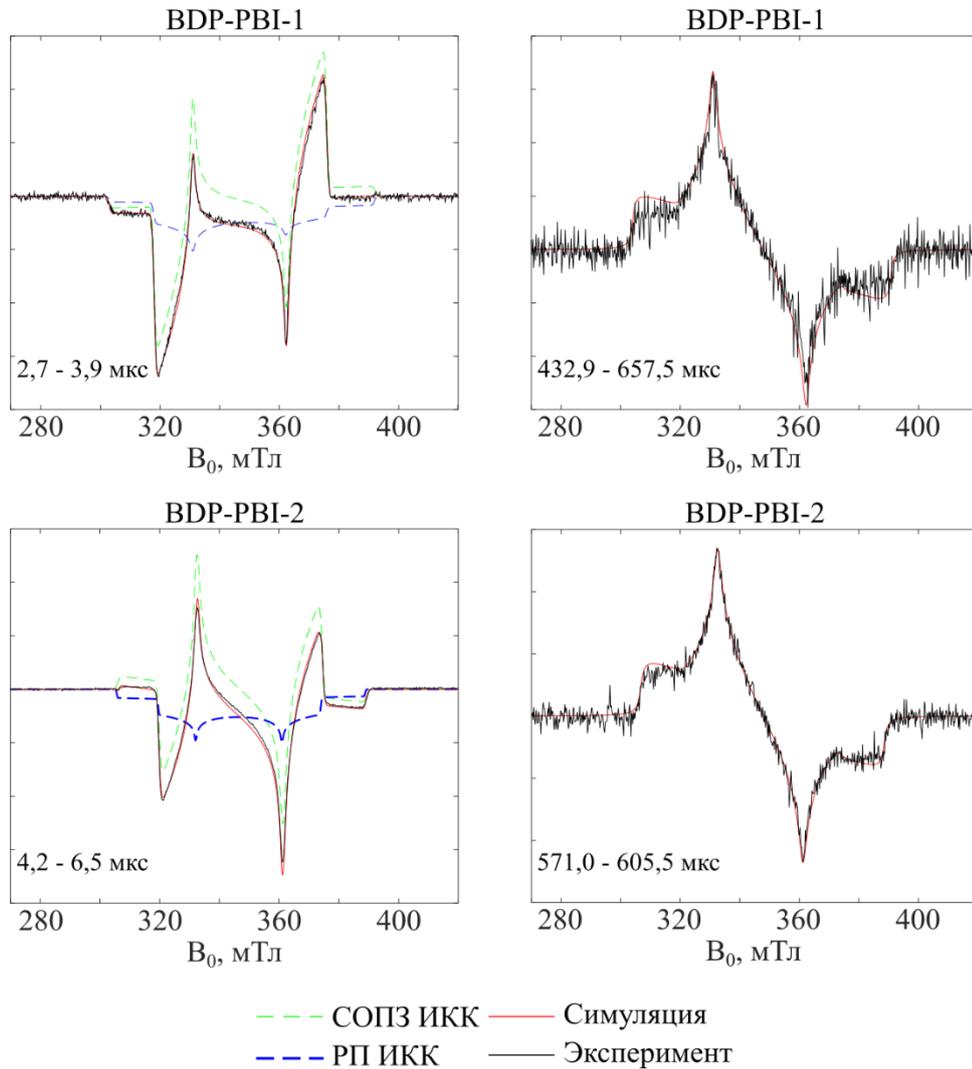


Рисунок 29. Экспериментальные ВР ЭПР-спектры (черные линии) и их моделирование (красные линии) соединений ВDP-PBI-1 и ВDP-PBI-2 в стеклованном толуоле при 80 К; синие и зелёные пунктирные линии обозначают вклады сигналов триплетов, заселённых по механизму РП-ИКК и СОПЗ-ИКК соответственно. Фотовозбуждение проводилось наносекундным импульсным лазером при $\lambda_{ex} = 532$ нм (частота повторения 10 Гц); диапазоны интегрирования 3-х мерных ВР ЭПР-спектров (отсчёт от инициации кинетики сигнала ЭПР) указаны на рисунке. Слева приведены спектры в максимуме соответствующих кинетик ВР ЭПР; спектры справа – результаты интегрирования кинетики в области, где форма линии спектра перестаёт изменяться.

У ВР ЭПР-спектров, на Рисунке 29 можно выделить две основные особенности, одна из которых связана с их кинетикой и аналогична той, что была отмечена для эволюции ВР ЭПР-спектров молекул PBI-An (3.3); вторая связана с формами линий ЭПР-спектров образцов в максимуме сигнала (Рисунок 29, левый столбец).

Как можно увидеть на Рисунке 29, спектры молекул BDP-PBI аналогично спектрам молекул PBI-An изменяются со временем. В итоге на долгих задержках после вспышки лазера наблюдается тип поляризации спектра, противоположный тому, что был в максимуме сигнала ЭПР: тип *eea-eea* меняется с течением времени на *aaa-eee*. Предварительно, как и в случае с PBI-An, мы связываем эту особенность эволюции спектров молекул BDP-PBI с анизотропией гибели триплетных подуровней PBI. Однако доказательство этого предположения и изучение причин этого эффекта – тема отдельного исследования, обобщающего ВР ЭПР-исследования различных производных PBI.

Вторая особенность ВР ЭПР-спектров BDP-PBI-1 и BDP-PBI-2 связана с формами их линий в максимуме ЭПР. Можно увидеть, что у спектров, полученных интегрированием в окрестности этой точки, заметно отличны высокопольный и низкопольный пики канонических Z-ориентаций (Рисунок 7). А именно, высокопольный пик Z-ориентации BDP-PBI-1 и низкопольный BDP-PBI-2 значительно менее интенсивны, чем их партнёры (оставшиеся триплетные ЭПР-переходы при данных ориентациях). Также можно заметить и общую несимметричность спектров соединений относительно их центра.

Такая асимметричность ЭПР-спектров неравновесно заселённых систем не характерна для $*T$, образованных при участии спин-орбитального взаимодействия (СО-ИКК и СОПЗ-ИКК). Для большинства РП-ИКК $*T$ асимметрия тоже не характерна и возможна только в случае редкого $|S\rangle - |T_{+/-}\rangle$ смешивания. В таком случае спектры действительно будут асимметричны, но будут иметь тип поляризации *eee* или *aaa* при заселении $|T_{+}\rangle$ и $|T_{-}\rangle$ уровня соответственно. Ни один из этих типов поляризации также не совпадает с типом поляризации на Рисунке 29 (слева). Мы можем, однако, предположить, что населённость $|T_{+}\rangle$ или $|T_{-}\rangle$ подуровня вносит всё же некоторый вклад в общий ЭПР-спектр. Таким образом спектры на Рисунке 29 были численно воспроизведены в модели суперпозиции сигналов $*T$ с СО-типом и РП-типами поляризации. Причём

предполагалось, что РП-ИКК может заселять как $|T_0\rangle$, так и $|T_{+/-}\rangle$ подуровни. Полученные параметры симуляции суммированы в Таблице 8. Теоретически предсказанные в такой модели спектры представлены на Рисунке 29: красная линия соответствует суперпозиции сигналов, зелёный пунктир – *Т с СО-типом поляризации, синий – *Т с РП-типом поляризации. При этом свои особенности можно выделить как у первого, так и второго сигналов.

Таблица 8. Параметры симуляции ЭПР-спектров соединений, представленных на Рисунке 29. $[p_x : p_y : p_z]$ – параметры спиновой поляризации СОПЗ-ИКК триплета; $[p_+ : p_0 : p_-]$ – РП-ИКК триплета. Моделирование выполнено при помощи пакета программ EasySpin для MatLab [76].

Спектр		[D; E], МГц	$[p_x : p_y : p_z] / [p_+ : p_0 : p_-]$
BDP-PBI-1 (2,7 – 3,9 мкс)	СОПЗ-ИКК	[1246; 123]	[0: 1 : 0,38]
	РП-ИКК	[1245; 125]	[1 : 0,64 : 0]
BDP-PBI-2 (4,2 – 6,5 мкс)	СОПЗ-ИКК	[1164; 120]	[0 : 1 : 0,68]
	РП-ИКК	[1163; 119]	[1 : 0,47 : 0]
BDP-PBI-1 (432,9 – 657,5 мкс)		[1209; 113]	[0 : 0,52 : 1]
BDP-PBI-2 (571,0 – 605,5 мкс)		[1142; 115]	[0 : 0,54 : 1]

Однако, прежде чем перейти к особенностям спиновой поляризации, заметим, что параметры \hat{D} однозначно свидетельствуют, что наблюдаемые в ВР ЭПР-спектрах *Т соединений локализованы на их РБИ-компонентах, так как скалярный параметр D расщепления в нулевом поле при локализации на $VOBIPY$ должен быть значительно больше ($|D| > 2000$ МГц [99]). В то же время для диады РБИ-Cz ранее были получены параметры $|D| \approx 1303$ МГц и $|E| \approx 118$ МГц для $^3ЛВ(РБИ)$ [141], что достаточно близко к параметрам в Таблице 8.

Возвращаясь к параметрам поляризации, начнём обсуждение с параметров *Т с СО-типом поляризации. Можно отметить, что в обеих молекулах наиболее заселён его $|T_Y^{ZFS}\rangle$ состояния. Так как для плоских молекул в выбранной конвенции (1.1.1) ось $Y \hat{D}$ -тензора должна лежать вдоль длинной оси хромофора, на котором локализован триплет (ср. Рисунок 1 и Рисунок 26), полученные параметры электрон-спиновой поляризации ставят под сомнение СОПЗ механизм интеркомбинационной конверсии. С другой стороны, оси, рассчитанные методами

квантовой химии (Orca 5.0.4, CAM-B3LYP/def2-TZVPP), наоборот, согласуются с этим механизмом – согласно расчётам, именно ось Y тензора \hat{D} коллинеарна оси связи донор-акцептор (Рисунок 30). Интересно, что в случае соединений PBI-An согласие этих подходов с параметрами электрон-спиновой поляризации ВР ЭПР-спектров было прямо противоположным (3.3.3).

Важно также, что знаки параметров тензора \hat{D} , полученные в квантовохимических расчётах, согласуются со знаками, выбранными для моделирования спектров ВР ЭПР (Таблица 8).

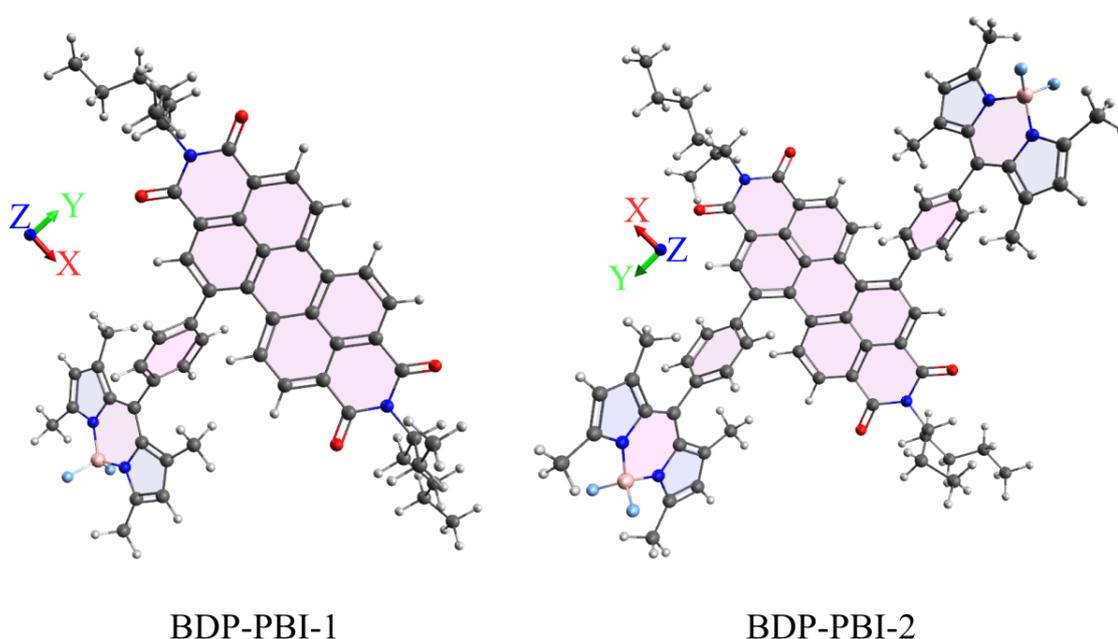


Рисунок 30. Оси тензоров \hat{D} относительно молекулярных структур BDP-PBI-1 и BDP-PBI-2, рассчитанные при помощи программы Orca 5.0.4 методом CAM-B3LYP с базисом def2-TZVPP. В расчёт была включена только спин-спиновая компонента \hat{D} , которая определялась при ограниченной спиновой плотности, полученной из единожды заселённых неограниченных натуральных орбиталей (опция D_{SS} UNO в модуле eprnmr Orca) [114; 120]. Геометрии оптимизированы методом B3LYP с базисом def2-SVP (Orca 5.0.4) для основных (S_0) состояний молекул.

Отметим, что, учитывая показанное для BDP-PBI-3 заселение $^3\text{ЛВ(PBI)}$ в результате триплет-триплетный перенос энергии с $^3\text{ЛВ(BDP)}$, в таком простом теоретическом подходе мы не сможем отличить этот механизм и СОПЗ-ИКК, заселяющий напрямую $^3\text{ЛВ(PBI)}$, только по параметрам спиновой поляризации ЭПР-спектра. Более же детальная теория может потребовать учёта ещё и колебаний

молекул и спин-вибронных переходов в них (1.3.2). Учитывая размеры молекул, такой расчёт может выходить за границы современных методов квантовой химии.

Кроме того, можно заметить, что у соединений с одним (BDP-PBI-1) и двумя донорами (BDP-PBI-2) параметры электрон-спиновой поляризации отличаются. У второго значительно более выражена населённость $|T_Z^{ZFS}\rangle$ -подуровня относительно остальных подуровней. У первого разница между населённостями $|T_Y^{ZFS}\rangle$ и $|T_Z^{ZFS}\rangle$ значительно выше (Таблица 8).

Напомним, что аналогичное наблюдение было сделано для соединений PBI-An (3.3.3). У них, однако, наименее заселённым было именно состояние $|T_Z^{ZFS}\rangle$. Кроме того, при замене донора преимущественная населённость $|T_X^{ZFS}\rangle$ -подуровней в молекулах PBI-An сменяется на преимущественную населённость $|T_Y^{ZFS}\rangle$ -подуровней *Т молекул. Это различие, возможно, той же природы, что и общая разница параметров электрон-спиновой поляризации этих двух групп соединений.

Обратимся теперь к параметрам поляризации РП-ИКК-триплета. Тип его поляризации не соответствует ни $|S\rangle - |T_0\rangle$, ни $|S\rangle - |T_{+/-}\rangle$ смешиванию, поэтому мы искали его параметры, варьируя населённости всех триплетных подуровней в базисе высокого магнитного поля. В итоге качественная симуляция была получена в модели преимущественного заселения $|T_+\rangle$ подуровня – это можно было предсказать уже по эмиссионному характеру сигнала. Однако заметно отличной от нуля оказалась и населённость $|T_0\rangle$ подуровня.

Примечательно, что заселение $|T_0\rangle$ ($|S\rangle - |T_0\rangle$ смешивание) эффективно при обменном взаимодействии близком к нулю ($\hat{H}_{exch} \approx 0$). В этом случае энергии этих уровней совпадают. С другой стороны, $|S\rangle - |T_+\rangle$ смешивание в поле ЭПР-спектрометра возможно только при $|\hat{H}_{exch}| \approx 10$ ГГц (расщепление уровней энергии триплетных подуровней в условии резонанса) (1.3.3). Это условие задаёт равенство энергий этих подуровней. Так как в одном ансамбле молекул

наблюдается заселение обоих подуровней, то в нём должен присутствовать разброс по величине $|\hat{H}_{exch}|$. При малых $|J|$, таким образом происходит заселение $|T_0\rangle$ подуровня, при больших – $|T_+\rangle$ (см. 1.3.3).

Интересно, что длина мостика между донором и акцептором мала, что препятствует реализации ранее описанного механизма такого распределения, основанного на разбросе по расстояниям между донором и акцептором (1.3.3) [106]. Следовательно, мы предполагаем, что распределение по величине $|J|$ в образцах вызвано распределением по двугранным углам в молекулах – влияние углов на эту величину ранее отмечалось [147; 148].

Заметим, что относительная эффективность СОПЗ-ИКК также связана с двумя этими параметрами. Таким образом, можно предположить, что в поле спектрометра в зависимости от двугранных углов в молекулах BDP-PBI-1 и BDP-PBI-2 интеркомбинационная конверсия протекает либо по механизму РП-ИКК через смешение $|S\rangle - |T_0\rangle$ или $|S\rangle - |T_+\rangle$ подуровней, либо по механизму СОПЗ-ИКК.

3.4.4 Заключение

В итоге, нами была изучена фотофизика семейства Д-А соединений BDP-PBI (Рисунок 25). В них включением Ph-мостика между донором и акцептором, а также использованием более слабого донора BDP (по сравнению, например, с антраценом в PBI-An (3.3)), было уменьшено электронное взаимодействие между донором и акцептором. Малость V_{DA} (S_0 -СПЗ взаимодействие) теоретически была предсказана исходя из вида НОМО и LUMO молекул. Экспериментально она была подтверждена методами оптической спектrophотометрии поглощения и спектроскопии флуоресценции. На малость V_{DA}^* ($^1L_{B1}$ -СПЗ взаимодействие) в молекулах BDP-PBI-1 и BDP-PBI-2 косвенно указывают результаты спектроскопии

ВР ЭПР – в спектрах наблюдались сигналы *Т, образованных по механизму РП-ИКК, который протекает при малых значениях $|\hat{H}_{exch}|$. Достоверный ВР ЭПР-спектр ВDP-РВІ-3 получен не был из-за плохой растворимости молекулы в стеклюющихся растворителях.

Однако для воспроизведения спектров ВР ЭПР потребовалось включить в модель помимо сигнала *Т с заселением только $|T_0\rangle$, сигнал РП-ИКК *Т с заселением $|T_+\rangle$ подуровня, что подразумевает распределение $|\hat{H}_{exch}|$ от $|\hat{H}_{exch}| \approx 0$ до $|\hat{H}_{exch}| \gtrsim 10$ ГГц. Более значительные же части ВР ЭПР-спектров исследованных молекул относятся к сигналу СОПЗ-ИКК *Т. То, что механизм формирования сигнала с СО-типом электрон-спиновой поляризации именно такой, подтверждает показанное другими методами участие процесса переноса заряда в формировании *Т. А также параметры спиновой поляризации ВР ЭПР-спектров – согласно им преимущественно заселяется триплетный подуровень $|T_Y^{ZFS}\rangle$, при том, что ось Y тензора \hat{D} коллинеарна связи донор-акцептор. Последнее, однако, следует из результатов квантовохимических расчётов (Orca 5.0.4, CAM-B3LYP/def2-TZVPP). Напомним, что для соединений РВІ-Ап параметры электрон-спиновой поляризации не согласовывались с осями \hat{D} , полученными в них, в предположении СОПЗ механизма интеркомбинационной конверсии (3.2.3).

В итоге, результаты ВР ЭПР-спектроскопии и других методов, описанных в части 3.4.2, суммированы на Рисунке 31.

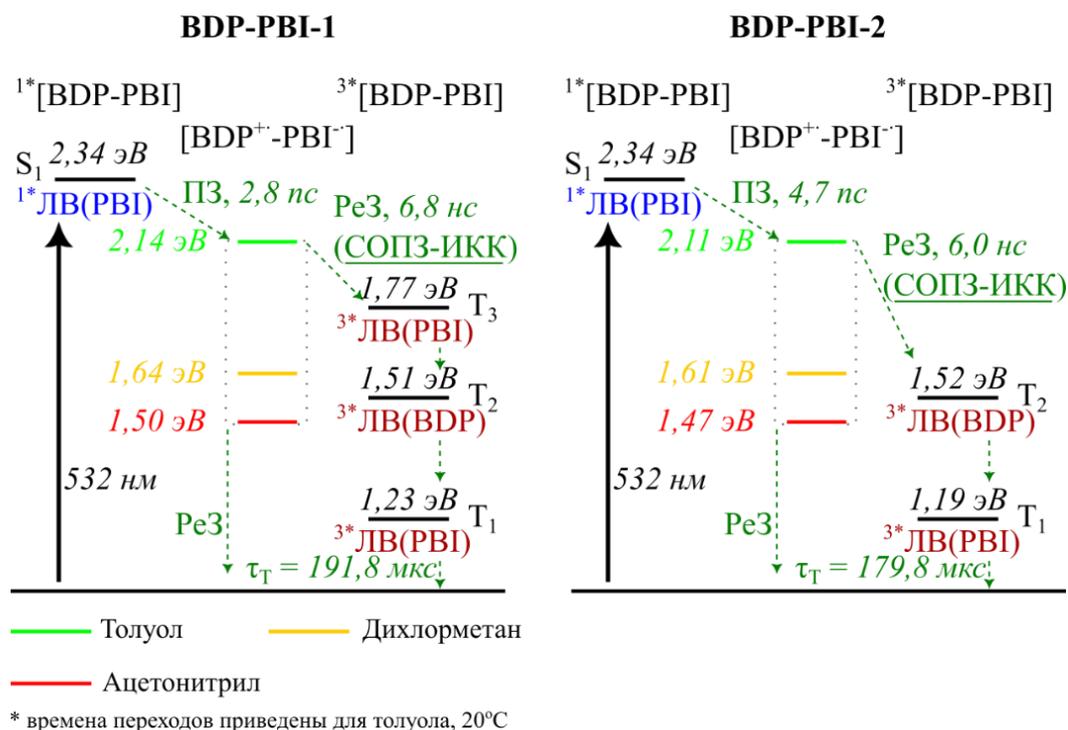


Рисунок 31. Упрощённые диаграммы Яблонского для соединений PBI-BDP. Уровни энергий $^1\text{ЛВ}$ -состояний – точки пересечения нормированных оптических спектров поглощения и эмиссии флуоресценции; уровни энергии ПЗ-состояний определены методами электрохимии; энергии $^3\text{ЛВ}$ -состояний оценены методом TDDFT в толуоле (CAM-B3LYP/6-31G, Gaussian 09 [143]). Времена переходов определены методами фс-ЛИФ (переноса заряда, ПЗ), суб-нс-ЛИФ(рекомбинация заряда, Pe3 (СОПЗ-ИКК)) и нс-ЛИФ (τ_T). На рисунке времена переходов представлены для растворов в толуоле при 20°C, скорости переходов в других растворителях не измерялись. Часть данных, представленных на рисунке получена нашими коллегами по коллаборации, имена указаны в начале 3.4.2 [144].

3.5 Выводы

В заключении главы, нами была изучена интеркомбинационная конверсия в компактных Д-А соединениях различных комбинаций хромофоров: NI-An, PBI-An и PBI-BDP. При этом кроме доноров и акцепторов в соединениях варьировались места их связи, количество доноров и расстояния между донором и акцептором. Целью приведённых исследований было детально изучить динамику интеркомбинационной конверсии, индуцированную переносом заряда – СОПЗ-ИКК и РП-ИКК, – а также их конкуренцию друг с другом и другими механизмами

$|S\rangle \rightarrow |T\rangle$ перехода.

Интересно, что для некоторых соединений действительно наблюдалось протекание интеркомбинационной конверсии по разным механизмам в рамках одного ВР ЭПР-эксперимента.

А именно, во-первых, на примере соединения An-MPh-NI была продемонстрирована интеркомбинационная конверсия, опосредованная одновременно собственными спин-орбитальными взаимодействиями на хромофорах диады и СО-ИКК, с участием ПЗ-состояния, т.е. СОПЗ-ИКК. Во-вторых, интеркомбинационная конверсия по двум механизмам была отмечена и для семейства соединений PBI-BDP. В этом случае она протекала одновременно по радикально-парному механизму, причём как за счёт $|S\rangle - |T_0\rangle$, так и $|S\rangle - |T_+\rangle$ смешивания, а также по СОПЗ-ИКК механизму.

Это делает данные группы соединений важными примерами пограничных систем: в них малые вариации взаимодействий могут значительно изменить путь релаксации фотовозбуждённого электрон-спинового состояния. В дальнейшем на их основе можно провести исследования способов управления спиновой селективностью заселения триплетных состояний.

Другой важный вывод, сделанный в рамках этой части работы, касается параметров электрон-спиновой поляризации в случае, где предполагается СОПЗ механизм интеркомбинационной конверсии. Было замечено, что для точного определения механизма последней, вызванного спин-орбитальным взаимодействием, необходимо либо использовать экспериментальные методы определения осей \hat{D} – например, эксперименты с магнетофотоселективностью [101; 113], – либо определять их, используя квантовохимический метод, достоверность предсказательной способности которого в этом вопросе будет доказана. Работа в этом направлении – тема наших дальнейших исследований.

ГЛАВА 4. ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННАЯ ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ И ОБМЕН МЕЖДУ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ТРИПЛЕТАМИ В НОВЫХ Д-А СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ НАФТАЛИМИДА

4.1 Введение

Помимо новых фотосенсибилизаторов, Д-А диады активно применяются также для разработки нового типа OLED-материалов, основанных на эффекте термически-активированной замедленной флуоресценции [2; 20; 24; 68; 149]. Термически активированная замедленная флуоресценция может произойти только при близком расположении $^3\text{ЛВ}$ и $^3\text{ПЗ}$ состояний. Переход между $^3\text{ПЗ} \leftrightarrow ^1\text{ПЗ}$ запрещён [68].

Такое близкое расположение двух триплетных уровней может привести к особой спиновой динамике соединения, которая, в свою очередь, отразится на форме линии его ВР ЭПР-спектра. Анализ ВР ЭПР-спектра в этом случае может дать полезную информацию о взаимодействии этих двух состояний, дополнить данные других методов, связанные с анализом свойств термически активированной замедленной флуоресценции соединений, указать подход по их улучшению.

Целью этого этапа работы было изучить особенности проявления спиновой динамики, характерной для диад, демонстрирующих эффект термически активированной замедленной флуоресценции, в спектре ВР ЭПР и сделать дальнейшие выводы о возможностях его применения к их изучению.

4.2 Молекула Нафталимид-Феноксазин (NI-PXZ)

4.2.1 Введение

Исследование проводилось на примере диады нафталимид(NI)-феноксазин(PXZ) [150]. С одной стороны, она близка по строению к другой Д-А диаде — NI-PTZ(фенотиазин), изученной ранее нашими коллегами [69], в том числе и при помощи ВР ЭПР-спектроскопии. Их химическая структура отличается при этом только на один атом того же периода периодической таблицы элементов (S у NI-PTZ ↔ O у NI-PXZ). Влияние такой небольшой вариации структуры также полезно проследить для дальнейшей разработки материалов, проявляющих термически активированную замедленную флуоресценцию.

Кроме того, пока работа готовилась к печати, были опубликованы несколько статей с исследованиями свойств термически активированной замедленной флуоресценции аналогичных соединений [151–153]. В этих работах, однако, не проводились ВР ЭПР-исследования молекул. Наша работа, таким образом, стала хорошим дополнением к ним.

4.2.2 Результаты вспомогательных методов

В этой части главы, как и в аналогичных частях других глав, кратко изложены результаты, полученные и интерпретированные нашими коллегами по коллаборации, собранной проф. Ц. Жао (Школа химического инжиниринга, Технологический Университет г. Далянь, КНР). Представленные здесь соединения были синтезированы С. Лю из группы профессора Ц. Жао. Также С. Лю совместно с С. Чжан (также из группы проф. Жао) провели спектрофотометрические

исследования, исследования спектров флуоресценции, электрохимические исследования и измерения квантового выхода синглетного кислорода. Исследования методом нс-ЛИФ были проведены С. Чжан и С. Цзян (Школа экологии и технологий, Технологический Университет г. Далянь, КНР). Рентгеноструктурный анализ проведён С. Чжан. Результаты этих методов были проанализированы профессором Ц. Жао. В группе проф. Жао были также проведены обсуждаемые в главе квантовохимические расчёты. Спектры фс-ЛИФ были получены и интерпретированы М. Таддеи, Л. Буссотти и проф. М. Ди Донато (Европейская лаборатория нелинейной спектроскопии, Флоренция, Италия), а также М. Ли и проф. Я. Ваном (Пекинский педагогический университет, Пекин, КНР).

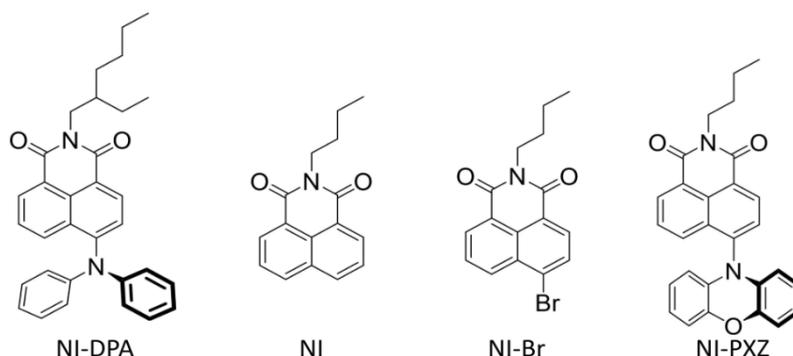


Рисунок 32. Химические структуры изученных соединений [150].

Химические структуры изученных соединений представлены на Рисунке 32 — NI, NI-Br и NI-DPA (дифениламин) были взяты для сравнения с NI-PXZ. При синтезе предполагалось, что угол \angle NI-PXZ (см. Рисунок 33(a)) будет близок к 90° за счёт стерического фактора, создаваемого peri-H атомами PXZ – предположение было подтверждено структурами, полученными по данным рентгеновского рассеяния на монокристалле диады [150] и квантовохимических расчётов (Рисунок 33(a)) [150]. Углы, полученные этими методами, однако, отличаются — $83,5^\circ$ получен из данных рентгеновского рассеяния, $96,2^\circ$ из расчётов на уровне DFT-SAM-B3LYP/6-31G(d) (Gaussian 09). С другой стороны, данные обоих методов демонстрируют плоскую геометрию PXZ-компоненты, что заметно отличает её от

изогнутой геометрии PTZ-компоненты диады NI-PTZ [69].

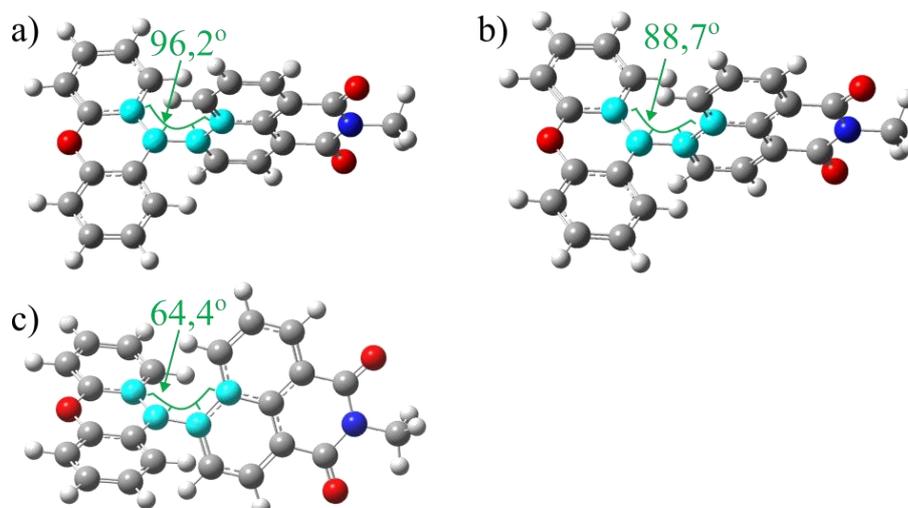


Рисунок 33. Двугранные углы выбранных атомов NI-PXZ при оптимизированной (а) геометрии основного состояния (S_0), (b) синглетного возбужденного состояния (S_1) и (c) триплетного возбужденного состояния (T_1). В расчетах не учитывался растворитель (вакуум). Рассчитано на уровне DFT-SAM-B3LYP/6-31G (d) с использованием программы Gaussian 09 [143]. Результаты получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [150].

Кроме геометрии основного состояния на том же уровне квантовохимических расчётов были получены геометрии электронно-возбуждённых состояний — S_1 и T_1 (Рисунок 33(b, c)). Заметим, что геометрия молекулы в S_1 состоянии ещё более ортогональна, $\angle \text{NI-PXZ} = 88,7^\circ$. Это может быть фактором, увеличивающим эффективность СОПЗ-ИКК в ней.

На Рисунке 34 представлены результаты расчётов спиновой плотности нижнего триплетного состояния диады в различных растворителях в геометрии, оптимизированной так же для этого состояния. Важно, что в вакууме (аналогично неполярному растворителю) распределение спиновой плотности имеет характер, больше похожий на $^3\text{ЛВ}$, чем на $^3\text{ПЗ}$. С увеличением полярности спиновая плотность T_1 всё больше напоминает ту, которая ожидается для $^3\text{ПЗ}$ -состояния. Энергия состояния, полученная в расчётах — $E_{T_1} = 2,23\text{эВ}$.

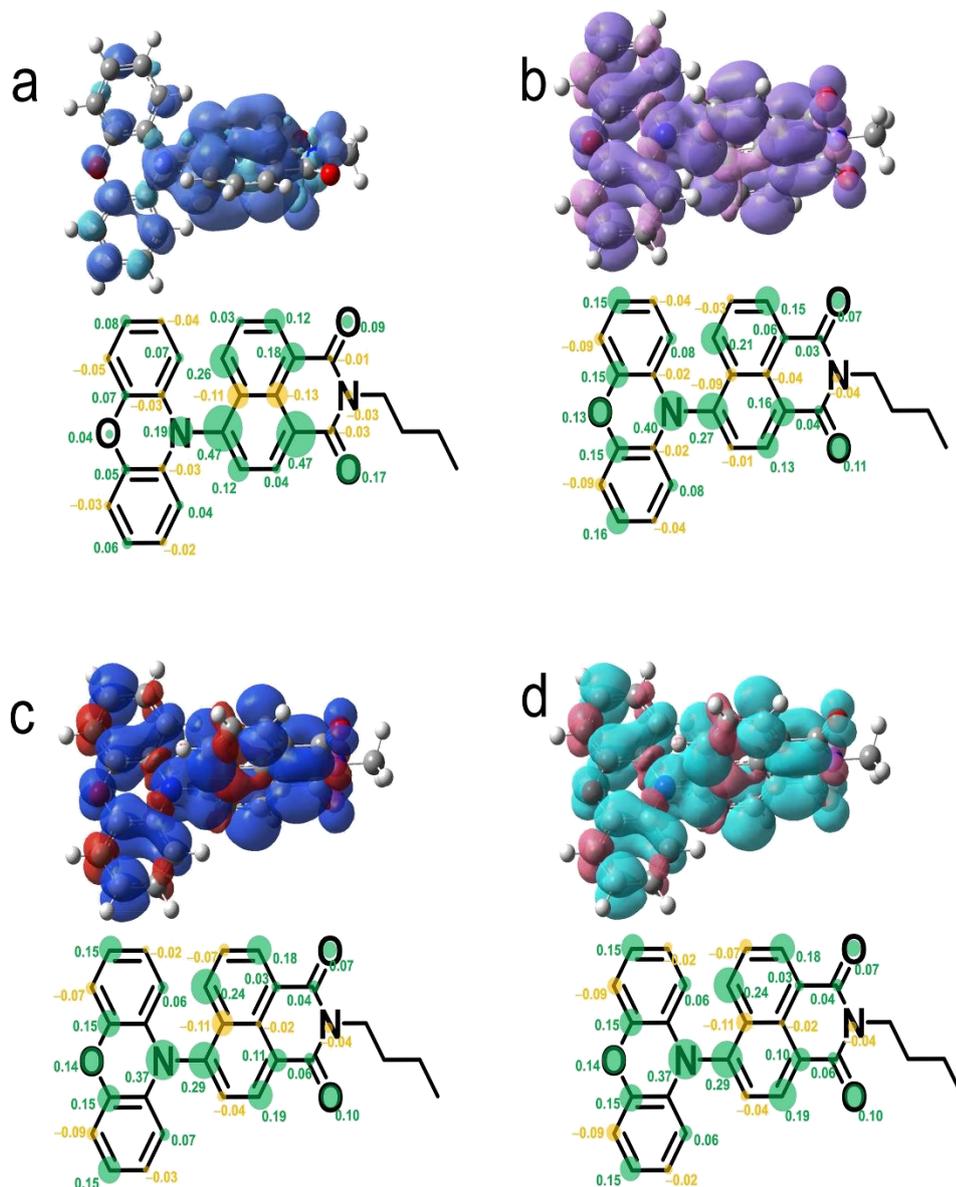


Рисунок 34. Поверхности спиновой плотности триплетного состояния NI-PXZ (a) в вакууме, (b) в циклогексане, (c) в ТГФ и (d) в ацетонитриле. Рассчитано методом CAM-B3LYP/6-31G(d) в Gaussian 09 [143]. Результаты получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [150].

Кроме этого, нашими коллегами были рассчитаны спиновые плотности ион-радикалов NI-PXZ и молекулярные орбитали молекул. Было, во-первых, показано, что спиновая плотность анион-радикала локализована на NI-компоненте, а катион-радикала — на PXZ. Во-вторых, что HOMO и LUMO NI-PXZ заметно пересекаются в пространстве. Это предполагает сильное электронное взаимодействие между донором и акцептором и может привести к большой эффективности процесса разделения заряда в диаде. В дополнение, в оптическом спектре поглощения мы

можем наблюдать полосу $S_0-^1P_3$ поглощения. В NI-DPA пространственное перекрытие орбиталей сильнее, и эффективность переноса заряда должна быть ещё выше.

В оптических спектрах поглощения [150] диад, действительно, наблюдаются полосы поглощения в районе 400-500 нм, из вида которых наши коллеги делают вывод об их принадлежности к состояниям с переносом заряда. При этом такая полоса в спектре NI-DPA интенсивнее, чем в спектре NI-PXZ.

Полосы, которые можно отнести к ПЗ-состоянию, наблюдаются и в спектрах флуоресценции обеих диад. В дополнение к этому, в спектре NI-PXZ регистрируется уменьшение её интенсивности с увеличением полярности растворителя. Это служит ещё одним свидетельством принадлежности этой полосы к СПЗ.

Из сравнения спектров флуоресценции и поглощения было замечено, что у NI-DPA (в гексане) помимо переноса заряда существуют другие неизлучательные пути релаксации S_1 состояния, одним из которых может быть СО-ИКК переход на одной из компонент диады [150]. Эти пути вносят большой вклад в релаксацию S_1 NI-DPA, чем NI-PXZ.

Перенос заряда в NI-PXZ подтверждается циклической вольтамперометрией. По её данным были оценены энергии ПЗ-состояний диады в различных растворителях (Таблица 9).

Таблица 9. Энергии состояния с разделением заряда NI-PXZ в различных растворителях, полученные методом циклической вольтамперометрии. Результаты получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [150].

E_{CS} (эВ)	гексан	толуол	дихлорметан	ацетонитрил
NI-PXZ	2,28	2,16	1,85	1,83

Спектры флуоресценции диад указали ещё раз на протекание разделения заряда в соединениях. В то же время кинетики флуоресценции показывают, что в основной для работы диаде — NI-PXZ, — протекает процесс замедленной

флуоресценции. На это указывают биэкспоненциальный характер кинетики флуоресценции (99,2% — 16 нс, 0,8 % — 17 мкс), зависимость интенсивности флуоресценции на длине волны $\lambda = 580$ нм от температуры. Эти эффекты отмечаются, однако, только в неполярных гексане и циклогексане. Нет никаких свидетельств протекания термически активированной замедленной флуоресценции в растворах NI-PXZ в толуоле и растворителях большей полярности. Также термически активированная замедленная флуоресценция не наблюдалась ни в каких растворах NI-DPA.

Ещё один метод, которым изучалась фотофизика соединений — лазерный импульсный флэш-фотолиз разных временных диапазонов (фс и нс). Из спектров лазерного импульсного флэш-фотолиза чистого NI нашими коллегами были получены времена интеркомбинационной конверсии в нём (11,5 пс, фс-ЛИФ) и времена гибели его триплетного состояния (67,5 мкс, нс-ЛИФ).

В спектре фс-ЛИФ NI-PXZ в гексане спектр ПЗ-состояния проявляется в течение 2,02 пс, после чего, в течение 7,81 нс в спектре начинают проявляться черты смешанного $^3\text{ПЗ-}^3\text{ЛВ}(\text{NI})$ состояния. Следы аналогичного состояния регистрируются в спектре в толуоле. В полярном ацетонитриле наши коллеги заключают, что $^1\text{ПЗ}$ -состояние NI-PXZ гибнет в основном по каналу рекомбинации заряда в S_0 состояние. Вклад в его гибель интеркомбинационной конверсии в этом растворителе пренебрежимо мал. В спектрах фс-ЛИФ взятой для сравнения диады, NI-DPA, смешанного $^3\text{ПЗ-}^3\text{ЛВ}(\text{NI})$ состояния не наблюдалось.

Перейдём теперь к спектроскопии лазерного импульсного фотолиза NI-PXZ в наносекундном диапазоне (нс-ЛИФ). В её спектре в гексане нашими коллегами наблюдалось состояние, по характеру напоминающее СПЗ, на длине волны $\lambda \sim 470$ нм с характерным временем жизни $\tau \approx 15,4$ мкс. В аналогичном спектре в толуоле вклад этого сигнала менее значителен. Время жизни составляет $\tau \approx 675$ нс. Напомним, что в толуоловом растворе NI-PXZ также не наблюдается эффект термически активированной замедленной флуоресценции. В более полярных

растворителях видны только пики, приписываемые к поглощению ион-радикалов NI^{\bullet} ($\lambda \approx 430$ нм) и $\text{PXZ}^{+\bullet}$ ($\lambda \approx 530$ нм) с временами гибели $\tau \approx 226$ нс (тетрагидрофуран, ТГФ) и $\tau \approx 142$ нс (ацетонитрил). Относительно долгие времена жизни предполагают, что состояние с разделением заряда, видимое в спектрах, триплетное, т. е. ^3PZ .

Спектр нс-ЛИФ NI-DPA не зависит от полярности растворителя, регистрируемое время жизни триплетного состояния $\tau \approx 95,1$ мкс [150].

4.2.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии

Нами были получены ВР ЭПР-спектры NI, NI-Br, NI-DPA и NI-PXZ в смеси растворителей толуол:2-Ме-ТГФ (2-метил-ТГФ) (1:3 v/v). Все они были замоделированы с помощью пакета программ EasySpin для MatLab [65; 76], экспериментальные спектры (чёрные) и их компьютерные симуляции (красные линии) показаны на Рисунке 35. Параметры симуляций представлены в Таблице 10.

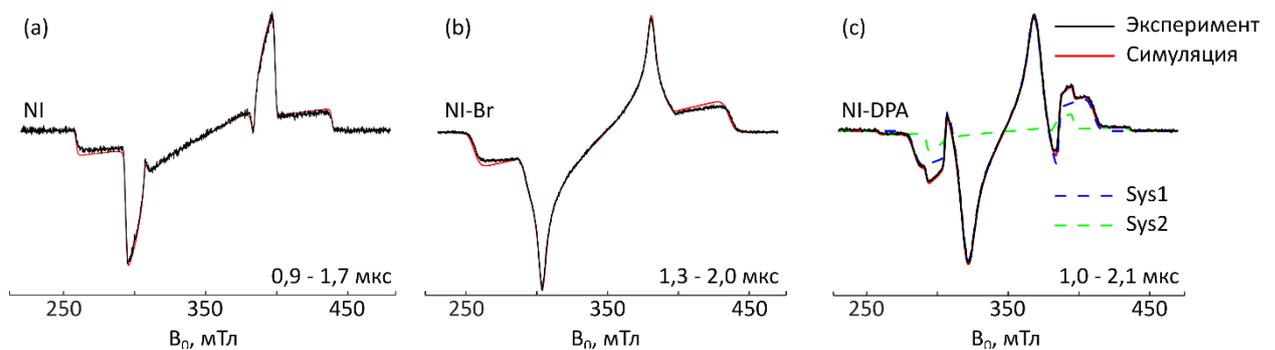


Рисунок 35. Спектры ВР ЭПР (a) NI, (b) NI-Br и (c) NI-DPA при временной задержке, соответствующей максимуму кинетики ВР ЭПР. 'Sys2' относится к NI-локализованному триплету, 'Sys1' - к, предположительно, делокализованному триплетному состоянию. 'Симуляция' - сумма двух вкладов, 'Эксперимент' - экспериментальный спектр. Длина волны лазерного возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм; растворитель – 2-Ме-ТГФ/толуол (1:3, v/v); $T = 80$ К (стеклованный растворитель); диапазоны интегрирования (отсчёт от инициации кинетики сигнала ЭПР) 3-х мерных ВР ЭПР-спектров указаны на рисунке.

Первые три вещества были взяты с целью сравнения спектров с NI-PXZ. Параметры симуляции спектра NI совпадают с представленными в предыдущей

главе и, соответственно, в работе [122]. Релаксация ЭПР-сигналов NI и NI-Br анизотропна. При этом интересно, что спектр NI-DPA представляет собой сумму двух сигналов. Пики наиболее слабого из них прослеживаются достаточно чётко, чтобы отнести его к сигналу чистого NI (Sys2). Кроме того, этот сигнал быстро гибнет, что позволяет определить его форму простым вычитанием спектров, записанных в разных временных интервалах. Соответственно, при поиске параметров симуляции варьировался только его вес. При поиске наилучшей симуляции второго сигнала (Sys1) варьировались все параметры. Так как параметры его расщепления в нулевом поле заметно меньше, чем у NI, мы относим его к сигналу триплета, делокализованного по всей диаде. Наши выводы совпадают с рассчитанными методами квантовой химии спиновой плотностью T_1 NI-DPA (см. [150]). При этом, учитывая результаты фс-ЛИФ спектроскопии, мы считаем, что это именно триплетное состояние, а не $^3\Pi_3$. Происхождение сигнала чистого NI из представленных данных определить невозможно.

Таблица 10. Параметры симуляции спектров ВР ЭПР. В таблице представлены параметры расщепления в нулевом поле (D и E) и параметры электрон-спиновой поляризации (p_x , p_y и p_z)

Соединение	$ D $, МГц	$ E $, МГц	$[p_x : p_y : p_z]$
NI	2475	135	$[0,19 : 1 : 0]$
NI-Br	2527	128	$[1 : 0,57 : 0]$
NI-DPA (Sys1)	1773	151	$[1 : 0,09 : 0]$
NI-DPA (Sys2)	2475	135	$[0,19 : 1 : 0]$
NI-PXZ	1484	109	$[0,75 : 1 : 0]^*$

**Параметры спиновой поляризации NI-PXZ эффективные, приведены для возможности воспроизвести спектр*

Обратимся к сигналу NI-PXZ (Рисунок 36). Форма его спектра не может быть воспроизведена в модели простого изотропного ансамбля триплетов или прямой суммы таких сигналов. Интересно также то, что форма сигнала образца эволюционирует со временем. В итоге на больших задержках после вспышки лазера в спектре остаётся только сигнал, смещённый в зону большего \hat{g} -тензора,

чем начальный сигнал (Рисунок 37).

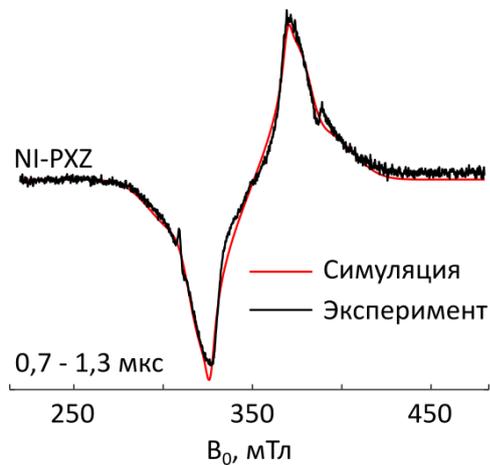


Рисунок 36. ВР ЭПР-спектр NI-PXZ в максимуме кинетики и его симуляция. Длина волны лазерного возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм; растворитель – 2-Ме-ТГФ/толуол (1:3, v/v); $T = 80$ К (стеклованный растворитель); диапазоны интегрирования (отсчёт от инициации кинетики сигнала ЭПР) 3-х мерных ВР ЭПР-спектров указаны на рисунке.

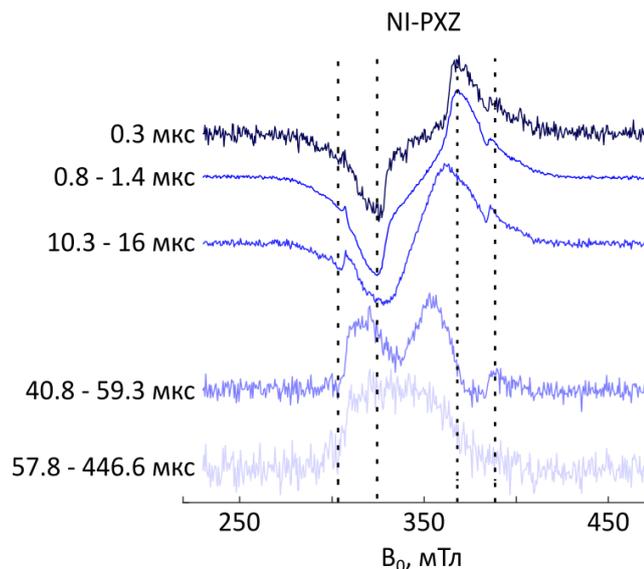


Рисунок 37. Эволюция формы линии ЭПР-спектра NI-PXZ; Длина волны лазерного возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм; растворитель — толуол; $T = 80$ К (стеклованный растворитель); диапазоны интегрирования (отсчёт от инициации кинетики сигнала ЭПР) 3-х мерных ВР ЭПР-спектров указаны на рисунке.

Вспомним, однако, что аналогичная эволюция сигнала ЭПР предсказывается в теории химического обмена триплетных состояний (1.4.3) [54]. Если теперь снова взглянуть на форму изначального сигнала, в ней тоже можно выделить признаки химического обмена (например, пологие плечи, напоминающие лоренцеву форму линии). Так как в спектре можно выделить только по 2 пика в зоне абсорбции и

эмиссии, мы предполагаем быстрый обмен при данных экспериментальных параметрах. Именно в такой модели нами спектр и был воспроизведён с использованием эффективных параметров (Таблица 10).

Интерпретировать полученные эффективные параметры мы предлагаем следующим образом: предположим, что \widehat{D} -тензоры обменивающихся состояний коллинеарны. Следовательно, правило определения эффективного \widehat{D} -тензора (1.4.3) из вида $\widehat{D}_{eff} = \frac{1}{2}(\widehat{D}_1 + \widehat{D}_2)$ преобразуется к тому, что его параметры D_{eff} и E_{eff} будут определяться как средние арифметические соответствующих параметров обменивающихся триплетов: $D_{eff} = \frac{1}{2}(D_1 + D_2)$; $E_{eff} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2)$. Предположим также, что одно из состояний — *Т, локализованное на NI, и имеет, соответственно его параметры расщепления в нулевом поле. Тогда из параметров Sys2, зная параметры эффективного \widehat{D}_{ef} и \widehat{D}_{NI} , легко можно получить параметры расщепления в нулевом поле второго триплета, участвующего в обмене: $[D_2, E_2] = [493, 83]$ МГц.

Рассмотрим полученные параметры в приближении точечных диполей. Из отношения их к параметрам \widehat{D}_{NI} можно заключить, что триплет, которому они соответствуют, в 1,7 раз более делокализован, чем триплет, локализованный на NI. Из характерных расстояний, наблюдаемых в оптимизированной квантовохимическими методами геометрии молекулы, это как раз будет соответствовать триpletу, делокализованному на обеих компонентах диады. Учитывая результаты других методов — свидетельства в пользу разделения заряда в диаде и вид её молекулярных орбиталей, — мы считаем, что обмен происходит между ${}^3\text{ЛВ}(\text{NI}) \leftrightarrow {}^3\text{ПЗ}$ состояниями.

При допущении коллинеарности \widehat{D} -тензоров в пользу обмена свидетельствуют также эффективные анизотропные уширения спектральных линий: при коллинеарных тензорах спектрально ближе всего будут линии канонических X-ориентаций (Рисунок 36, оси канонических ориентаций в спектре

ЭПР см. на Рисунке 7). Следовательно, обмениваться они будут быстрее, что приведёт к наименьшему уширению пиков, в которые они трансформируются при быстром обмене. Следом в такой модели должны будут идти уширения Y и Z канонических ориентаций спектра быстрого химического обмена. Именно такую ситуацию мы наблюдаем в спектре NI-PXZ, его эффективные уширения вдоль осей X , Y и Z соответственно равны [70; 336; 693] МГц.

Заметим, что эффективные параметры населённостей подуровней расщепления в нулевом поле в том же подходе проанализировать невозможно. Для получения информации из параметров поляризации ВР ЭПР-спектра обмена необходимо провести полноценное математическое моделирование поляризации. Однако можно отметить, что тип наблюдаемой поляризации точно не соответствует РП-ИКК. Это при этом не исключает возможности, что один из обменивающихся триплетов был заселён по такому механизму.

${}^3\text{ЛВ}(\text{NI}) \leftrightarrow {}^3\text{ПЗ}$ обмен может, помимо прочего, объяснить вклад ${}^3\text{NI}$ сигнала на фоне сигнала ${}^3\text{ПЗ}$ в спектре нс-ЛИФ. Энергетически такой обмен также возможен — полученные экспериментально энергии СПЗ (Таблица 9) и полученная из расчётов ${}^3\text{ЛВ}$ -состояния NI отличаются примерно на величину тепловой энергии ($80 \text{ K} \leftrightarrow 0,0069 \text{ эВ}$) ($E_{\text{CS}} = 2,16 \text{ эВ}$; $E_{z_{LE}} = 2,23 \text{ эВ}$).

Альтернативой обмену могла бы быть сильная анизотропия релаксации триплетов, однако результаты других методов дают больше аргументов именно в пользу гипотезы обмена.

Если сравнить наши результаты с ВР ЭПР-спектрами диад NI-PTZ [69], то спектры последних отличаются тем, что о признаках обмена в них авторы не сообщают: спектр одной диады моделируется как простой триплет; второй — как сумма двух триплетов. Интересно, что один из них — сигнал ${}^3\text{ПЗ}$ -состояния, который мы предполагаем в нашем случае, второй же — РП-ИКК триплет. Не исключено, что ${}^3\text{ЛВ}(\text{NI})$ триплет, участвующий в обмене в NI-PXZ, имеет ту же природу.

4.3 Выводы

Таким образом, мы показали важность развития ВР ЭПР-методов изучения термически активированной замедленной флуоресценции Д-А диад: с их помощью, опираясь на данные других методов, мы показали протекание химического обмена между двумя триплетными состояниями в диаде NI-PXZ в 2-Ме-ТГФ:толуол (1:3 v/v). Мы предполагаем обмен между $^3\text{ПЗ} \leftrightarrow ^3\text{ЛВ}(\text{NI})$ состояниями. При этом термически активированная замедленная флуоресценция в диаде наблюдалась только в неполярных растворителях (гексан и циклогексан). В толуоле и растворителях большей полярности она не регистрировалась. Из этого следует, что методом времязрешённой спектроскопии ЭПР можно обнаружить существование взаимодействия между $^3\text{ЛВ}$ и $^3\text{ПЗ}$ состояниями (основа изучаемого типа термически активированной замедленной флуоресценции) в молекуле, даже если самой термически активированной замедленной флуоресценции в ней не наблюдается оптическими методами. Можно, следовательно, утверждать, что химический обмен в спектрах ВР ЭПР – маркер того, что в соединении возможно наблюдение последней при дальнейшей модификации его структуры или экспериментальных условий. Выводы о фотофизике молекулы NI-PXZ в разных растворителях суммированы на Рисунке 38.

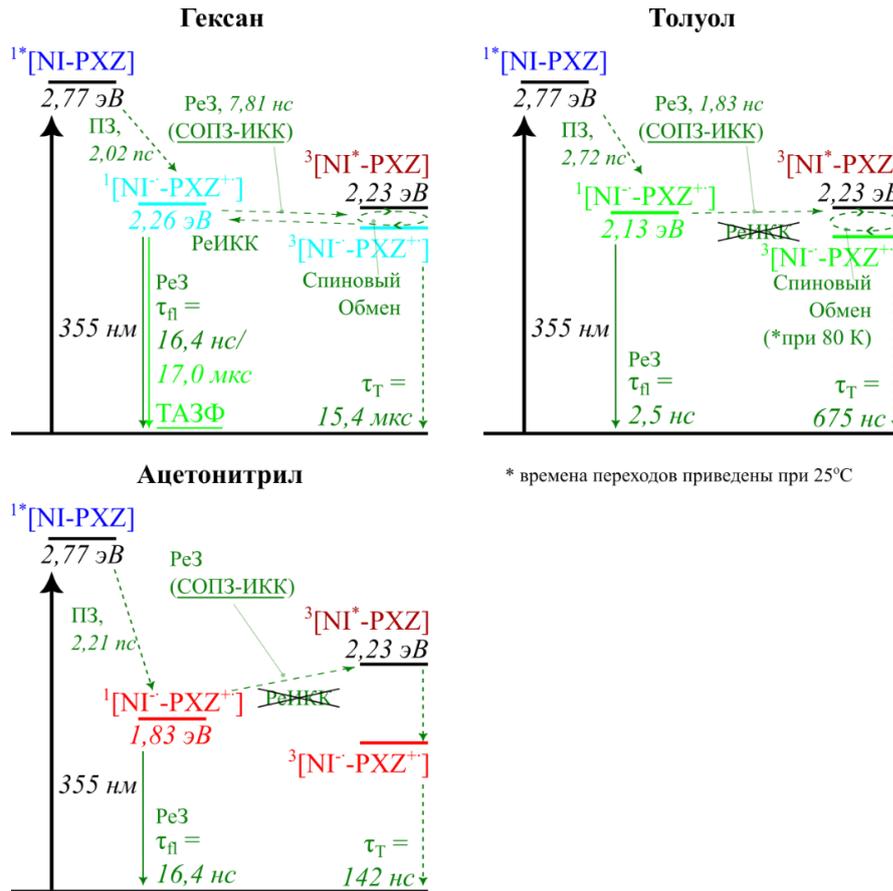


Рисунок 38. Упрощённые диаграммы Яблонского диады NI-PXZ в различных растворителях. Уровни энергий $^1\text{ЛВ}$ и $^3\text{ЛВ}$ -состояний оценены методом TDDFT (CAM-B3LYP/6-31G(d), Gaussian09 [143]); энергии СПЗ в гексане и толуоле определены по точке пересечения спектров поглощения СПЗ (УФ-видимый диапазон) и спектра его флуоресценции; уровень энергии в ацетонитриле определён по данным электрохимии. Времена переходов определены методами фс-ЛИФ (для ПЗ и РеЗ) и нс-ЛИФ (τ_{T}), τ_{fl} – характерное время флуоресценции. Времена переходов определены при 25°C. На рисунке РеЗ – рекомбинация заряда; РеИКК – обратная интеркомбинационная конверсия; ТАЗФ – термически активированная замедленная флуоресценция. Часть результатов, представленных на рисунке получена нашими коллегами по коллаборации, авторство указано в начале 4.2.2 [150].

Отдельно отметим, что развитые методы компьютерного моделирования ВР ЭПР-спектров с триплетным обменом позволят точнее определять характеры обменивающихся состояний и скорость перехода между ними. Это откроет дополнительные возможности анализа параметров Д-А диад, в перспективе проявляющих термически активированную замедленную флуоресценцию, и дополнит данные других методов исследования (квантовохимические расчёты, оптические методы и т. д.). В нашей лаборатории ведутся работы в этом направлении.

ГЛАВА 5. СПИНОВЫЙ КОНТРОЛЬ РЕКОМБИНАЦИИ ЗАРЯДОВ В СПЕКТРАХ ВР ЭПР НОВЫХ Д-А СОЕДИНЕНИЯХ ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА

5.1 Введение

В предыдущей главе было показано, что изучение спиновой динамики Д-А диад интересно не только с точки зрения увеличения эффективности интеркомбинационной конверсии в них и получения *Т. Спиновая динамика играет важную роль в самих процессах разделения и рекомбинации заряда. В случае NI-RXZ и эффекта термически активированной замедленной флуоресценции важен был переход $^3\text{ПЗ} \rightarrow ^1\text{ПЗ}$, в котором необходимо участие $^3\text{ЛВ}$ -состояния. В итоге достигается максимальная эффективность преобразования электрической энергии в видимое излучение.

Однако спиновую динамику можно использовать для решения обратной задачи — увеличения эффективности преобразования поглощённой энергии излучения в электрическую. Эта задача поднимается, например, в фотокатализе и фотовольтаике [15; 30; 154; 155]. Ключевой фактор здесь — время жизни состояния с разделением заряда.

В литературе предлагается несколько методов продления времени жизни СПЗ. С точки зрения спиновой динамики интересен метод, называемый спиновым контролем рекомбинации заряда [85; 89]. Он основан на запрете на переход $^3\text{ПЗ} \rightarrow S_0$ по спину. Для его реализации предполагается, что необходимо выполнить следующие условия:

- $^3\text{ПЗ}$ и $^1\text{ПЗ}$ состояния должны быть собственными состояниями пары.
 - Для этого важно, чтобы обменное взаимодействие в паре спинов было достаточно большим ($|J| \gg |\Delta\omega|$) — иначе собственными становятся функции ур. 12 (1.1.2), а $^3\text{ПЗ}$ и $^1\text{ПЗ}$ смешиваются, например, сверхтонким

взаимодействием [89]. Больших значений $|J|$ можно достичь, например, при малых расстояниях между донором и акцептором электрона.

- В диаде должна происходить интеркомбинационная конверсия в $^3\text{ЛВ}$ -состояние, а $^3\text{ПЗ}$ должно быть её самым нижним триплетным состоянием

Последнее достигается либо включением тяжёлого атома в структуру одной из компонент диады, либо использованием хромофора с высокой собственной эффективностью СО-ИКК. В качестве альтернативы этим методам наши коллеги из лаборатории проф. Жао предложили использовать ортогональные Д-А диады, в которых $^3\text{ЛВ}$ -состояние заселяется по механизму СОПЗ-ИКК. Ранее ими были изучены семейства диад с родамином в качестве донора электрона: Rho-NI (нафталимид) [156] и Rho-PI (пиромеллитимид) [157]. Наблюдались времена жизни их ПЗ $\tau = 0,94$ мкс и $\tau = 2,6$ мкс соответственно.

5.2 Семейство молекул Родамин-Нафталиндиимид (Rho-NDI)

5.2.1 Введение

В текущей работе исследования спинового контроля в Д-А диадах на основе родамина была нами продолжена. В качестве акцептора был выбран хромофор нафталиндиимид (NDI). Кроме того, диады исследованного семейства отличались между собой расстояниями между π -системами донора и акцептора, что достигалось соединением компонент диады либо напрямую, либо через фенильный мостик (Rho-NDI / Rho-Ph/PhME-NDI) (Рисунок 39). При этом двугранные углы между π -сопряжёнными компонентами последних двух диад регулировались наличием или отсутствием метильных групп на фенильном мостике.

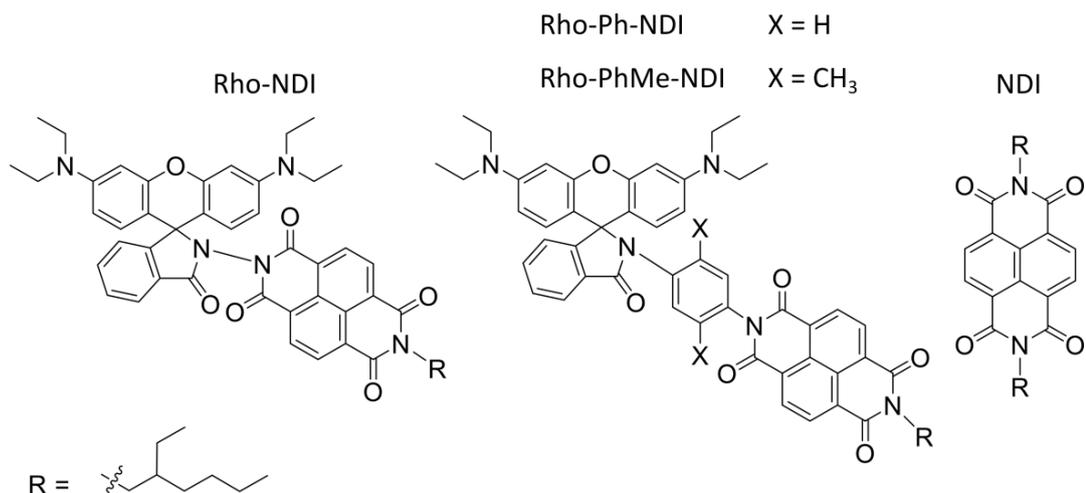


Рисунок 39. Химические структуры обсуждаемых соединений [158].

Целью нашей работы в рамках коллаборации было изучение особенностей спиновой динамики долгоживущего СПЗ в диадах со спиновым контролем рекомбинации заряда. В частности, требовалось определить влияние на неё изменения расстояния между донором и акцептором и, как следствие, величины взаимодействия между спинами.

5.2.2 Результаты вспомогательных методов

В этой части главы, как и в аналогичных частях других глав, кратко изложены результаты, полученные и интерпретированные нашими коллегами по коллаборации, собранной проф. Ц. Жао (Школа химического инжиниринга, Технологический Университет г. Далянь, КНР). Представленные здесь соединения были синтезированы С. Сяо из группы профессора Ц. Жао. Также С. Сяо были проведены спектрофотометрические исследования, исследования спектров флуоресценции, электрохимические исследования, исследования стационарных ЭПР-спектров радикал-ионов диад, а также измерения квантового выхода синглетного кислорода и рентгеноструктурный анализ. Исследования методом нс-ЛИФ были проведены ей и С. Цзян (Школа экологии и технологий,

Технологический Университет г. Далянь, КНР). Результаты этих методов были проанализированы профессором Ц. Жао. Группой проф. Жао также были выполнены обсуждаемые в главе квантовохимические расчёты. Спектры фс-ЛИФ и суб-нс-ЛИФ были получены и интерпретированы П. Майти и проф. О. Мохаммедом (Университет науки и технологий им. короля Абдаллы, Тувал, Королевство Саудовская Аравия).

Методом рентгеновского рассеяния на монокристалле Rho-NDI была определена структура каждой из исследуемых молекул [158]. Она качественно совпадает (\angle Rho-NDI= 52,9°) со структурой, полученной в квантовохимических расчётах на уровне B3LYP 6-31G(d), выполненных в программе Gaussian 09 [158] (Рисунок 40(a)) (\angle Rho-NDI = 63,6°). На Рисунке 40 также представлены оптимизированные геометрии диад Rho-Ph-NDI (Рисунок 40(b)) и Rho-PhMe-NDI (Рисунок 40(c)), полученные тем же методом.

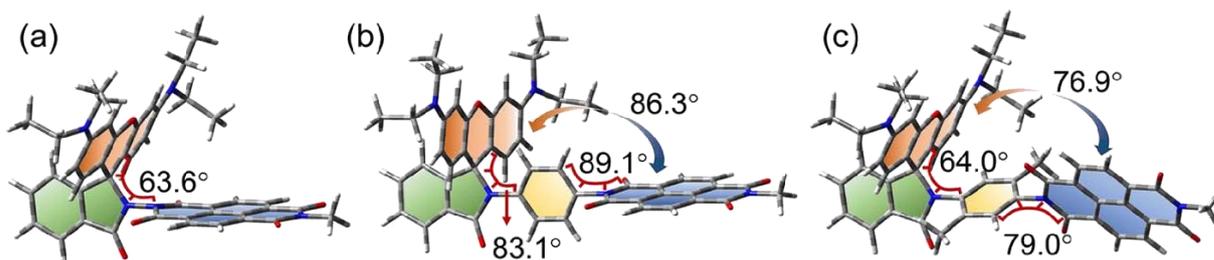


Рисунок 40. Оптимизированная геометрия основного состояния (a) Rho-NDI, (b) Rho-Ph-NDI и (c) Rho-PhMe-NDI. Представлены выбранные двугранные углы. Расчеты проводились методом DFT на уровне B3LYP/6-31G(d) с использованием программы Gaussian 09 [143]. Результаты получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [158].

Для дальнейшего обсуждения важны расстояния между неспаренными электронами в ПЗ. Для их оценки были измерены расстояния между центрами π -сопряжённых плоскостей Rho и NDI в расчётных структурах: $r(\text{Rho-NDI}) = 6,0 \text{ \AA}$; $r(\text{Rho-Ph-NDI}) = 10,1 \text{ \AA}$; $r(\text{Rho-PhMe-NDI}) = 9,9 \text{ \AA}$.

Расчётные НОМО и LUMO диад пространственно практически не пересекаются (Рисунок 41(a)), следствием чего могут быть слабое обменное взаимодействие в РП диад (которыми являются СПЗ) и отсутствие полосы

поглощения $S_0 \rightarrow {}^1\Pi_3$ в оптическом спектре поглощения. При этом HOMO всех диад полностью локализованы на Rho-компоненте, LUMO – на NDI-компонентах.

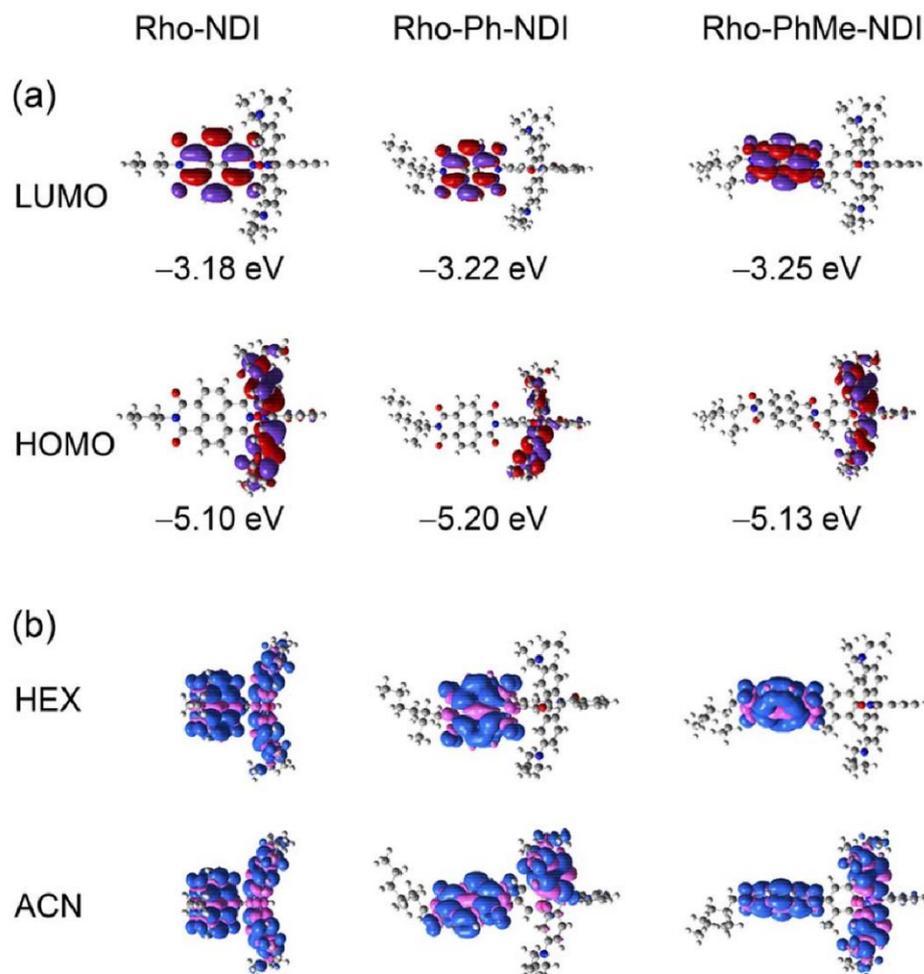


Рисунок 41. (a) Избранные граничные молекулярные орбитали диад, рассчитанные методом DFT на уровне B3LYP/6-31G(d) с использованием программы Gaussian 09 (изолинии = 0.02). Энергия орбиталей представлена на рисунке в эВ. (b) Изоповерхности спиновой плотности в оптимизированных геометриях триплетных состояний диад в гексане и ацетонитриле. Расчёты выполнены методом DFT на уровне CAM-B3LYP/6-31G(d) с использованием программы Gaussian 09 (изолинии = 0.0004) [143]. Результаты получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [158].

Интересно рассмотреть спиновые плотности T_1 -состояний диад (Рисунок 41(b)): можно увидеть, что спиновая плотность T_1 Rho-NDI пространственно распределена по всему пространству молекулы и в гексане (неполярный растворитель), и в ацетонитриле (полярный), что может соответствовать ${}^3\Pi_3$ -состоянию и означать, что именно оно самое нижнее из триплетных состояний по

энергии. В Rho-Ph-NDI и Rho-PhMe-NDI распределение спиновой плотности T_1 уже зависит от полярности растворителя. Она у обеих молекул локализована на NDI-компоненте в неполярном гексане и распределена по всей диаде в полярном ацетонитриле. Соответственно, можно ожидать, что в гексане нижним триплетным состоянием диад будет $^3\text{ЛВ(NDI)}$, в ацетонитриле – $^3\text{ПЗ}$.

В оптических спектрах поглощения всех диад действительно не наблюдаются полосы переходов $S_0 \rightarrow \text{ПЗ}$ (подробности анализа спектров и других результатов этой главы см. в [158]). Нашими коллегами было предположено, что и обменное взаимодействие в РП диад будет небольшим.

В спектрах фотолюминесценции диад в гексане полоса, ассоциируемая нашими коллегами с СПЗ, уже наблюдается. Кинетики флуоресценции этих растворов биэкспоненциальны: Rho-NDI – 0,09 нс (91,2 %)/2,91 нс (8,8 %); Rho-Ph-NDI – 0,32 нс (60,3 %)/3,13 нс (39,7 %); Rho-PhMe-NDI – 0,40 нс (76,3 %)/3,90 нс (23,7 %). Быстроспадающие вклады наши коллеги относят к гибели $^1\text{ПЗ}$ с $^1\text{ЛВ}$ состоянием в качестве прекурсора, медленные — к гибели $^1\text{ПЗ}$, повторно населённых с $^3\text{ПЗ}$. В спектрах фотолюминесценции в полярном ацетонитриле, при этом, полосы СПЗ не проявляются, кинетики флуоресценции моноэкспоненциальны у всех диад.

По результатам изучения спектров фосфоресценции NDI, замещённого гексилем в N-положении, были получены энергия состояния ^3NDI и его характерное время жизни: $E = 2,04$ эВ; $\tau_{ph} = 58$ мс. Интересно, что спектры фосфоресценции Rho-NDI не регистрируются даже в присутствии этил иодида (раствор толуол/2-Ме-ТГФ/йод-этанол 3/1/2 v/v) — его добавление могло привести к внешнему эффекту тяжёлого атома. Отсюда предполагается, что нижнее триплетное состояние Rho-NDI – $^3\text{ПЗ}$, так как его перекрывание с S_0 состоянием слабее, чем у $^3\text{ЛВ}$ состояния. Следовательно, и излучать оно должно слабее (1.2.2) [158]. Напомним, что аналогичное предсказание было сделано при помощи методов квантовой химии.

Методом циклической вольтамперометрии нашими коллегами были получены энергии ПЗ диад в различных растворителях (Таблица 11). Важно, что для диад с наибольшими в серии расстояниями между Rho и NDI уравнение Рема-Веллера [86; 87], использованное для оценки энергий, переоценивает полярности неполярных гексана и толуола. В результате значения энергий, полученные в них, приближительны и приведены нашими коллегами для оценки их зависимости от полярности растворителя [158].

Таблица 11. Энергии состояний с разделением заряда (E_{CS}) соединений в различных растворителях, полученные методом циклической вольтамперометрии. Результаты получены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [158].

E_{CS} (эВ)	гексан	толуол	ТГФ*	ацетонитрил
Rho-NDI	1,66	1,60	1,46	1,41
Rho-Ph-NDI	2,06	1,90	1,62	1,46
Rho-PhMe-NDI	2,06	1,90	1,62	1,46

*ТГФ – тетрагидрофуран

Методом фемтосекундного лазерного импульсного флэш-фотолиза (фс-ЛИФ) были изучены процессы разделения заряда и интеркомбинационной конверсии в изучаемых молекулах. Было показано, например, что процесс внутренней конверсии $T_n \rightarrow T_1$ в чистом NDI конкурирует по времени с обратной интеркомбинационной конверсией $T_n \rightarrow S_1$: $\tau_{S_1 \rightarrow T_n} = 2,6$ пс; $\tau_{T_n \rightarrow T_1} = 6,3$ пс; $\tau_{T_n \rightarrow S_1} = 4,3$ пс. Это вызвано близостью энергий уровней T_n и S_1 ($E_{T_n} = 3,24$ эВ (TDDFT расчёты); $E_{S_1} = 3,26$ эВ (спектрофотометрия)). В спектре Rho-NDI в гексане, при этом, были зарегистрированы два состояния, первое из которых наши коллеги сопоставляют со смешанным S_1 - T_n состоянием; второе — с сигналом СПЗ (точнее, с сигналом NDI^{•-}). Время появления первого сигнала быстрее времени отклика прибора (<120 фс). Второй появляется через 285 фс. Время жизни СПЗ по этим измерениям составило $\tau_{CR} = 210$ пс. Наблюдаемое в фс-ЛИФ спектрах СПЗ было отнесено нашими коллегами к ¹ПЗ-состоянию, так как методом нс-ЛИФ (см. ниже) было зарегистрировано СПЗ с заметно большим временем жизни. Таким образом, для этой диады предполагается два конкурирующих пути формирования ³ПЗ: (1)

$^1\text{NDI} \rightarrow ^3\text{NDI} \rightarrow ^3\text{ПЗ}$; (2) $^1\text{NDI} \rightarrow ^1\text{ПЗ} \rightarrow ^3\text{ПЗ}$. Вторым путем, однако, более вероятен из-за малости квантового выхода процесса разделения заряда из ^3NDI (см. ниже результаты нс-ЛИФ). В ацетонитриле спектр молекулы аналогичен; $\tau_{S_1 \rightarrow CS} = 160$ фс, $\tau_{CR} = 1,4$ пс. Похожие результаты получены и для других диад серии (см. Таблицу 12).

Таблица 12. Времена переходов в Д-А диадах Rho-NDI в различных растворителях. Времена $\tau_{CS}(^1\text{ЛВ} \rightarrow ^1\text{ПЗ}$ переход) определены методом фс-ЛИФ спектроскопии, времена $\tau_{CR}(^3\text{ПЗ} \rightarrow S_0)$ – нс-ЛИФ. ТОЛ – толуол, ГКН – гексан, АЦН – ацетонитрил. Результаты получены соавторами работы, авторство указано в начале этой части главы [158].

Процесс	τ_{CS} , фс			$\tau_{CR}(^3\text{ПЗ})$, мкс		
	ГКН	ТОЛ	АЦН	ГКН	ТОЛ	АЦН
Rho-NDI	285	–*	160	0,13	~0,39***	0,03
Rho-Ph-NDI	186	–*	142	–**	0,37	0,72
Rho-PhMe-NDI	175	894	136	–**	0,63	0,59

* нашими соавторами не сообщается [158]. ** не наблюдается сигнала $^3\text{ПЗ}$ в нс-ЛИФ спектре. *** малая интенсивность сигнала

В спектрах ЛИФ наносекундного диапазона (нс-ЛИФ) диады Rho-NDI видны предположительно сигналы $^3\text{ПЗ}$ как в гексане, с временем жизни $\tau_{CR} = 0,13$ мкс, так и в ацетонитриле – $\tau_{CR} = 29$ нс. Максимальный квантовый выход состояния с разделением заряда диады в то же время $\Phi_{zCS} = 25\%$ в гексане.

В спектре нс-ЛИФ другой диады, Rho-Ph-NDI, в гексане виден только сигнал, относящийся к ^3NDI ($\tau_T = 1,10$ мкс). Сигнал $^3\text{ПЗ}$ в спектре проявляется с ростом полярности растворителя, время его жизни с её ростом увеличивается: $\tau_{CR}(\text{толуол}) = 0,37$ мкс, $\tau_{CR}(\text{ацетонитрил}) = 0,72$ мкс. Интересно, что все сигналы, за исключением сигналов диад Rho-Ph/PhMe-NDI в гексане имеют биэкспоненциальные кинетики. Однако в большинстве случаев медленная компонента относится к межмолекулярному обмену. Только в сигнале Rho-Ph-NDI в толуоле наши коллеги относят медленную компоненту сигнала к обмену между близлежащими $^3\text{ЛВ}$ и $^3\text{ПЗ}$. Такое заключение наши коллеги делают на основе данных дополнительных нс-ЛИФ исследований в более вязких растворах [158].

Похожие на Rho-Ph-NDI результаты получены и для близкой к ней по структуре Rho-PhMe-NDI. Времена жизни её $^3\text{ПЗ}$ составляют $\tau_{CR}(\text{толуол}) = 0,63$

мкс, $\tau_{CR}(\text{ацетонитрил}) = 0,59$ мкс. Предполагается, что большие времена жизни $^3\text{ПЗ}$ -состояний в последних двух диадах по сравнению с Rho-NDI достигаются по причине слабого электронного взаимодействия в них, вызванного большими расстояниями между донором и акцептором в диадах.

Квантовые выходы $^3\text{ПЗ}$ этих диад, однако меньше, чем у Rho-NDI. Максимальные значения достигаются в ацетонитриле и составляют $\Phi_{z_{CS}}(\text{Rho-Ph-NDI}) = 19\%$, $\Phi_{z_{CS}}(\text{Rho-PhMe-NDI}) = 17\%$.

На малость электронного взаимодействия РП диад указывают и результаты стационарной ЭПР-спектроскопии анионов диад (Rho-X-NDI $^{\cdot-}$). Такой вывод следует из того, что значения сверхтонкого взаимодействия ион радикала NDI $^{\cdot-}$ в диадах с фенильным мостиком практически неотличимо от такового в чистом NDI $^{\cdot-}$ и лишь незначительно отличается в диаде с напрямую связанными донором и акцептором (Rho-NDI $^{\cdot-}$). Значения сверхтонкого взаимодействия получены нашими коллегами (группа проф. Жао) моделированием экспериментальных спектров и воспроизведены в квантовохимических расчётах [158]. Ещё один важный результат моделирования стационарных ЭПР-спектров анионов диад — отсутствие влияния замещения на g-тензор анион-радикала NDI $^{\cdot-}$. Его значения совпадают как для всего семейства диад, так и для незамещённого NDI: $g(\text{NDI}^{\cdot-}) = 2,0044$; $g(\text{Rho-NDI}^{\cdot-}) = 2,0043$; $g(\text{Rho-Ph-NDI}^{\cdot-}) = 2,0046$; $g(\text{Rho-PhMe-NDI}^{\cdot-}) = 2,0040$.

5.2.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии

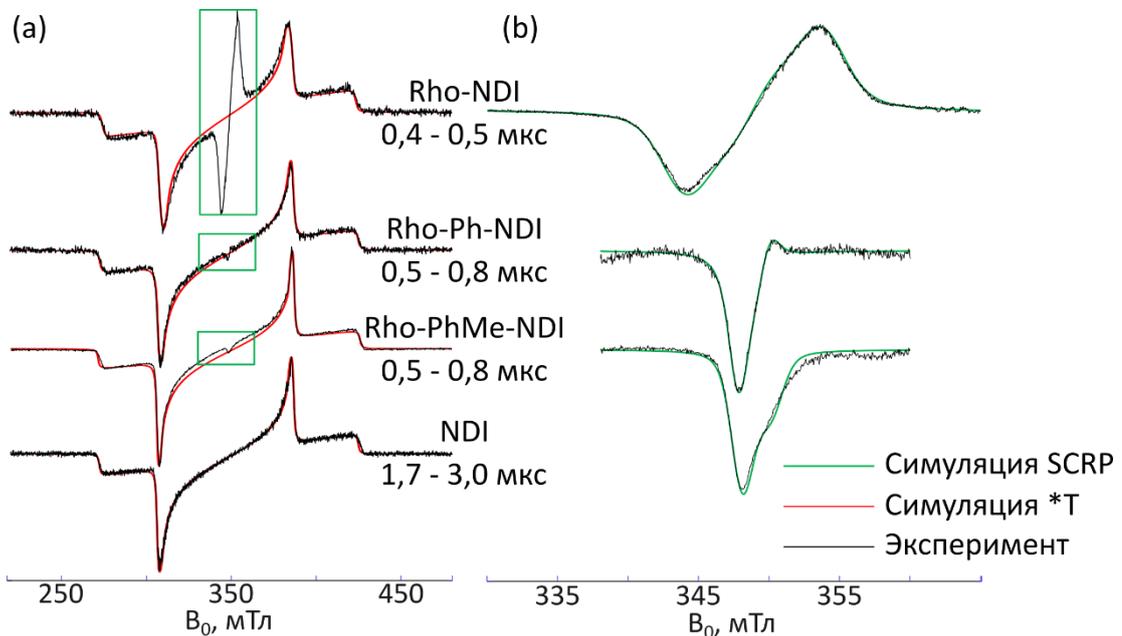


Рисунок 42. (a) ВР ЭПР-спектры обсуждаемых соединений, (b) увеличенные области в центральных полях спектров (с коррекцией базовой линии, области отмечены зелёными прямоугольниками на рисунке). Симуляции триплетов показаны красным цветом, симуляции РП – зелёным, экспериментальные результаты – черным. Спектры были получены при лазерном облучении $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм и $T = 80$ К в стеклообразном толуоле. Области интегрирования спектров (отсчёт от инициации кинетики сигнала ЭПР) указаны на рисунке, в обоих случаях они соответствуют максимуму сигнала РП.

Нами были получены и численно воспроизведены ВР ЭПР-спектры всех исследуемых диад, а также незамещённого NDI, – все в стеклованном толуоле (80 К) (Рисунок 42). Фотовозбуждение проводилось на длине волны лазера $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм. Можно увидеть, что все спектры диад состоят из двух сигналов — с широким и узким расщеплениями в магнитном поле. Сигналы с широким расщеплением при этом подобны сигналу чистого NDI. Поэтому они были замоделированы как простые СО-ИКК триплеты. Параметры симуляции также совпадают с параметрами симуляции спектра чистого NDI (Таблица 13). Такая схожесть указывает на то, что они принадлежат $^3\text{LIV}(\text{NDI})$ -состояниям диад. Небольшие отличия параметров возникают из-за различия распределения спиновой плотности состояний T_1 сравниваемых молекул. Наблюдаемые здесь тенденции совпадают с

наблюдениями в аналогичных системах [122; 132; 159].

Таблица 13. Параметры симуляции СО-ИКК триплетных состояний, локализованных на NDI, для диад и чистого NDI. В таблице представлены параметры расщепления в нулевом поле (D и E) и относительные скорости заселения p_x , p_y и p_z собственных состояний \hat{D}

Соединение	D, МГц	E, МГц	[p_x : p_y : p_z]
NDI	2121	34	[0.46 : 1 : 0]
Rho-NDI	2075	34	[0.76 : 1 : 0]
Rho-Ph-NDI	2115	29	[0.51 : 1 : 0]
Rho-PhMe-NDI	2144	30	[0.35 : 1 : 0]

Сигналы же с узким расщеплением можно предварительно отнести либо к триплету, делокализованному по всей диаде ($|J| \gg 9,8$ ГГц), либо к сигналам РП. Отмеченные ранее указания на слабые электронные взаимодействия в диадах, а также квантовохимические расчёты их НОМО и LUMO (5.2.2, Рисунок 41(a)) свидетельствуют против первого варианта.

К аналогичному выводу можно прийти, если рассмотреть типы электрон-спиновой поляризации спектров. Оба основных типа интеркомбинационной конверсии (СО-ИКК и РП-ИКК) приводят в большинстве случаев к симметричным относительно центра спектрам. Единственный механизм, приводящий к их асимметрии — РП-ИКК с заселением $|T_{+1}\rangle/|T_{-1}\rangle$ состояний (1.3.1.2, 1.3.3). Однако аналогичную наблюдаемой у диады Rho-Ph-NDI асимметрию сигнала ни один из типов заселения *Т дать не может. Такое возможно только в РП из-за возможности переходов $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ и $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$, $|4\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ и $|4\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ (1.3.3).

Для подтверждения гипотезы об отнесении узких сигналов в спектре к РП нами была написана функция поиска параметров моделирования таких спектров на основе функционала пакета программ EasySpin для MatLab [76] и моделей, описанных в литературе [45; 46; 78] (в текущей версии EasySpin такая функция представлена по умолчанию [65], однако на момент отправки статьи в печать она ещё не была выложена в общий доступ).

Моделирование спектра нами было выполнено в упрощённой модели, чтобы

избежать чрезмерной параметризации. Мы взяли \hat{g} -тензор изотропным и равным $g \approx 2,003$ с отличием между двумя компонентами диад на уровне 4-го знака после запятой. Такое приближение оправдано, так как точность определения поля нашим прибором $\Delta B = \pm 2$ Гс (2.2), что даёт возможность определять g с точностью до 3-го знака после запятой. Сверхтонким взаимодействием мы пренебрегли, тензор \hat{D} взят в аксиально-симметричной форме, как описано в 1.1.2 (ур. 10). Заметим, что в EasySpin обменное взаимодействие определено как $\hat{H}_{exch} = J\vec{S}_1\vec{S}_2$ [65], что отличается от использованного в работах [45; 46; 78] вида $\hat{H}_{exch} = -2J\vec{S}_1\vec{S}_2$. Тип поляризации спектра задавался населённостями S и T составляющих функций РП: p_S и p_+ , p_0 , p_- в Таблице 14, соответственно. Такое представление может позволить определить механизм формирования СПЗ ($S_1 \rightarrow ПЗ$ или ${}^3ЛВ \rightarrow ПЗ$).

Таблица 14. Параметры симуляции РП-сигналов исследуемых диад. J – обменное взаимодействие в форме $\hat{H}_{exch} = J\vec{S}_1\vec{S}_2$. $|\varepsilon|$ – скалярный параметр расщепления в нулевом поле ($|E| = 0$). p_{-1} , p_0 , p_{+1} и p_S – соответственно населенности состояний-прекурсоров $|T_{-1}\rangle$, $|T_0\rangle$, $|T_{+1}\rangle$ и $|S\rangle$.

Соединение	$ J $, МГц	$ \varepsilon $, МГц	$[p_{-1} : p_0 : p_{+1} : p_S]$
Rho-NDI	26	184	[0.92 : 1 : 0.92 : 0]
Rho-Ph-NDI	23	39	[0.98 : 1 : 0.90 : 0]
Rho-PhMe-NDI	28	41	[0.80 : 1 : 0 : 0]

В рамках описанной модели сигналы с узким расщеплением нами были успешно воспроизведены (Рисунок 42(b)), параметры моделирования представлены в Таблице 14. Это ещё раз, во-первых, указывает на то, что эти сигналы — сигналы СПЗ диад, причём, во-вторых, диады находятся в режиме слабого взаимодействия. Их заселение при этом может происходить с 3ЛВ -состояния.

Отметим, что точные параметры СПЗ на таком уровне модели получить невозможно. В первую очередь, знак J в диадах определить из неё нельзя, так как он сильно связан с параметрами поляризации: при изменении знака они будут соответствовать не ${}^3ЛВ \rightarrow ПЗ$, а $S_1 \rightarrow ПЗ$ механизму. Определить знак обменного

взаимодействия теоретически возможно, например, из квантовохимических расчётов.

Кроме того, учтём, что определённые другими методами времена переходов ${}^3\text{ЛВ} \leftrightarrow {}^3\text{ПЗ}$ и $S_1 \leftrightarrow {}^1\text{ПЗ}$ не превосходят 0,1 пс (см. 5.2.2). В то же время, известные времена спин-решёточной релаксации ($|T_{+1/-1}\rangle \leftrightarrow |T_0\rangle$ переходов) редко бывают меньше 1 нс ($T_1 \geq 1$ нс). Следовательно, можно допустить, что заселение СПЗ с образованного СО-ИКК ${}^3\text{ЛВ}$ состояния имеет анизотропный характер. В настоящее время ведётся разработка программы моделирования спектров РП в такой модели.

Тем не менее, полученные нами оценки диполь-дипольного взаимодействия в СРЗ диад с хорошей точностью совпадают с оценками, которые можно сделать на основании их структур (5.2.2) в приближении точечных диполей. Согласно такой приближенной оценке, например, диполь-дипольные взаимодействия в диадах с длинным мостиком должны отличаться от взаимодействия в Rho-NDI в $\sim 4 - 5$ раз. Именно такое соотношение можно наблюдать в Таблице 14.

Заметим, однако, что с тем же качеством узкий сигнал в ВР ЭПР-спектре Rho-NDI может быть замоделирован в модели СО-ИКК триплета; сигнал Rho-PhMe-NDI – как сумма сигналов СО-ИКК и РП-ИКК триплетов. Сигнал же Rho-Ph-NDI с хорошим качеством симуляции воспроизводится только в модели слабосвязанной РП. Мы предполагаем в конечном счёте, что сигналы именно РП наблюдаются во всём семействе Д-А диад.

Формы линии спектров РП определяются взаимосвязью диполь-дипольного (ϵ) и обменного (J) взаимодействий (см. 1.1.2, 1.3.3). В модели слабого обмена эти параметры могут быть однозначно определены для диады Rho-NDI. В случае остальных двух диад серии эти параметры определяются менее однозначно, однако укладываются в диапазон значений, известных из литературы для аналогичных соединений [63; 71; 160–162].

Интересно, что фаза спектров ПЗ-состояний диад изменяется со временем (Рисунок 43), что служит ещё одним свидетельством заселения СПЗ параллельно

по путям $^1\text{LB}(\text{NDI}) \rightarrow [\text{Rho}^{+\bullet}\text{-NDI}^{-\bullet}]$ и $^3\text{LB}(\text{NDI}) \rightarrow [\text{Rho}^{+\bullet}\text{-NDI}^{-\bullet}]$ (аналогично для других диад). Это подтверждает, что долгоживущее СПЗ в них обусловлено спиновым контролем рекомбинации заряда.

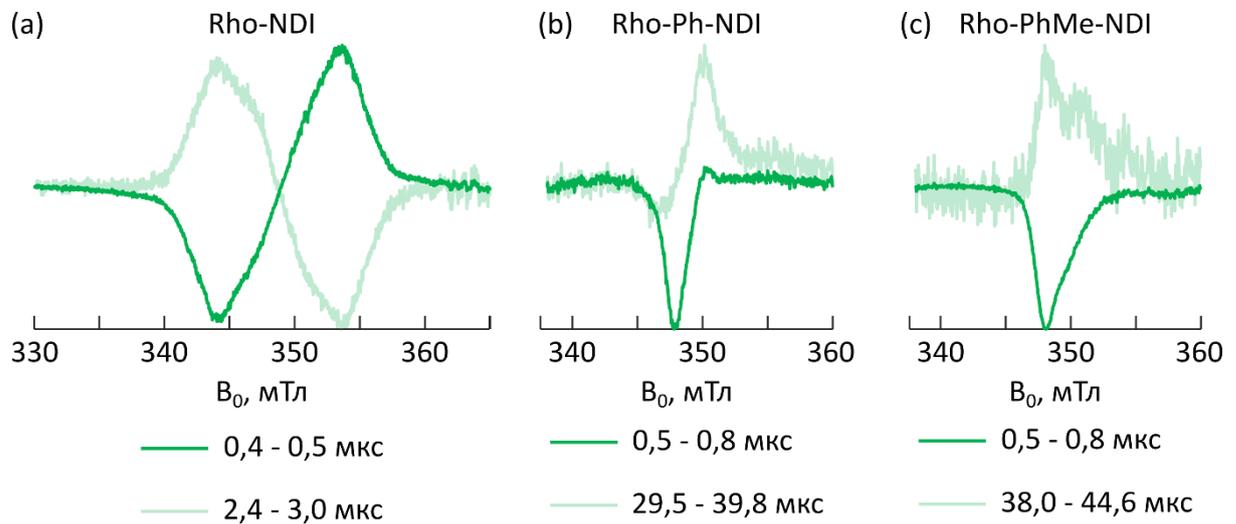


Рисунок 43. Эволюция формы линии ВР ЭПР-спектров РП-сигналов (с коррекцией базовой линии). Интервалы времени после вспышки лазера, в которых проинтегрированы сигналы, представлены на рисунке. Результаты были получены при лазерном облучении на длине волны $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм и $T = 80$ К в стеклообразном толуоле. Области интегрирования указаны на рисунке

Стоит отдельно подчеркнуть, что для ВР ЭПР-спектров на Рисунке 42 слабая интенсивность ВР ЭПР-сигнала СПЗ по сравнению с сигналом $^3\text{LB}(\text{NDI})$ не обязательно интерпретируется как малый вклад первого ансамбля по сравнению со вторым. Во-первых, кинетика ВР ЭПР показывает, что скорость гибели малоинтенсивной компоненты спектра (Рисунок 44), ассоциированной с ПЗ-состояниями диад, на порядок (5-20 раз) больше, чем скорость гибели СО-ИКК триплета $^3\text{LB}(\text{NDI})$ (широкий доминирующий компонент спектра ВР ЭПР). Такой быстрый спад поляризации делает ВР ЭПР-сигнал этой особенности намного слабее по сравнению с доминирующим сигналом. Кроме того, мы отмечаем, что поляризация, сформированная различными механизмами, может сильно различаться по интенсивности. Здесь примечательно то, что спектры спин-коррелированных радикал-ионных пар — результат взаимной компенсации абсорбционных и эмиссионных сигналов, если $|J|$ и $|\epsilon|$ относительно малы [58; 103]. Как раз такой случай имеет место в спектре диад Rho-Ph-NDI и Rho-PhMe-NDI; и

именно поэтому малоинтенсивный сигнал РП в спектре Rho-NDI намного интенсивнее по сравнению с аналогичным сигналом в диадах Rho-Ph-NDI и Rho-PhMe-NDI.

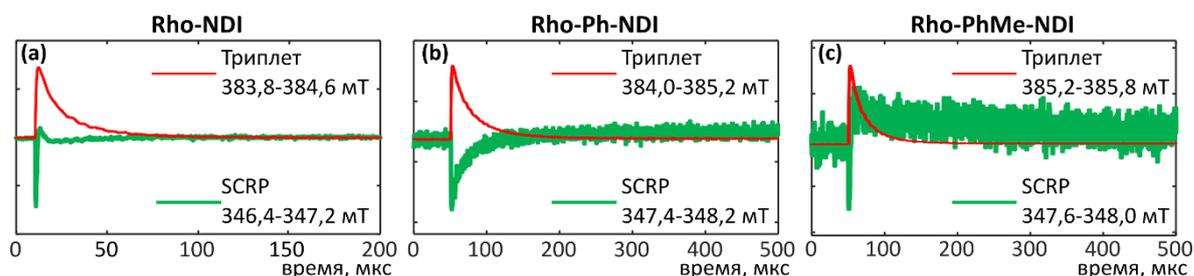


Рисунок 44. Кинетики спада сигнала ЭПР диад. Красные линии — интегралы по магнитному полю экспериментальных кинетик в области максимальной интенсивности сигнала СО-ИКК триплета; зелёные — аналогичные интегралы в области максимальной интенсивности сигнала РП. Максимумы интенсивностей кинетики приравнены для наглядности. Результаты были получены при лазерном облучении на длине волны $\lambda_{ex} = 355$ нм и $T = 80$ К в стеклообразном толуоле. Области интегрирования указаны на рисунке

5.3 Выводы

Резюмируя, нами были изучены Д-А диады со спиновым контролем рекомбинации заряда на примере семейства соединений Rho-NDI (Rho-NDI, Rho-Ph-NDI, Rho-PhMe-NDI), которые отличаются расстояниями между донором (Rho) и акцептором (NDI) электрона. Также с помощью метильных заместителей на фенильном мостике варьировались торсионные углы молекул.

Во-первых, методом ВР ЭПР-спектроскопии нами было показано, что СПЗ в них находится скорее в режиме слабого обменного взаимодействия (РП, 1.1.2), чем в режиме сильного обмена (когда в спектре видны переходы между подуровнями $^3\Pi_3$). Выводы о слабости обменного взаимодействия подтверждаются данными других методов. В то же время времена жизни Π_3 -состояний в диадах сопоставимы с рекордными, известными на настоящее время ($\tau_{CS}(\text{Rho-NDI}) = 0,13$ мкс (гексан), $\tau_{CS}(\text{Rho-Ph-NDI}) = 0,72$ мкс (ацетонитрил), $\tau_{CS}(\text{Rho-PhMe-NDI}) = 0,59$ мкс

(ацетонитрил)). Интересно, что самые большие времена в изученной серии зарегистрированы для диад с наибольшими расстояниями между донором и акцептором. А это, в свою очередь, подразумевает наименьшие величины обмена в них. Разделение заряда при этом происходит как из $^3\text{LB}(\text{NDI})$, так и из $^1\text{LB}(\text{NDI})$ состояний. Это важное наблюдение для последующей работы над увеличением времени жизни состояния с разделением заряда в Д-А диадах.

Во-вторых, мы отмечаем необходимость в программе моделирования спектров РП, которая бы учитывала анизотропную поляризацию локализованного триплета, из которого происходит разделение заряда. Разработка такой программы ведётся нами в настоящее время.

В-третьих, мы подчёркиваем важность разработки алгоритма изучения состояния с разделением (переносом) заряда, включающего применение различных физических методов. В частности, нами отмечена важность определения знака обменного взаимодействия (J). Также важно определить \hat{g} -тензоры и тензоры сверхтонкого взаимодействия диад (например, из квантовохимических расчётов) для более однозначной интерпретации ВР ЭПР-спектров. Разработка алгоритма изучения спектров ВР ЭПР ПЗ-состояний является целью нашей дальнейшей работы.

Полученные на данный момент выводы о фотофизике диад Rho-NDI обобщены на Рисунке 45

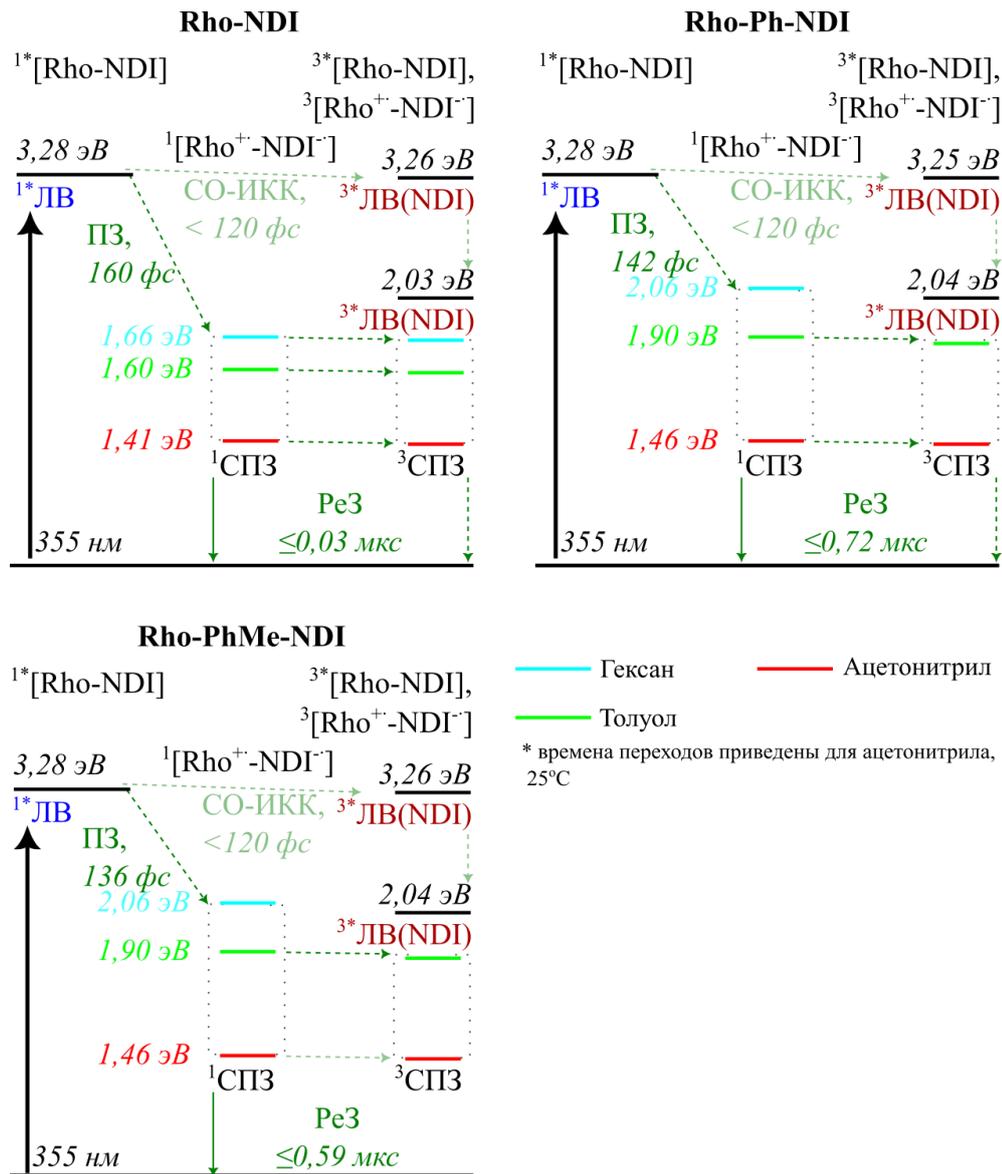


Рисунок 45. Упрощённые диаграммы Яблонского для соединений Rho-NDI. Уровни энергий $^1\text{ЛВ}$ -состояний получены по данным оптической спектроскопии; уровни энергий СПЗ определены по результатам электрохимических исследований; $^3\text{ЛВ}$ -состояний определены оценены методом TDDFT (B3LYP/6-31G(d), Gaussian 09 [143]). Времена переходов определены методами фс-ЛИФ (СО-ИКК на NDI и ПЗ), нс-ЛИФ (наибольшее время Pe3). На рисунке времена переходов представлены для растворов в ацетонитриле при 25°C, времена переходов во всех рассмотренных растворителях см. в Таблице 12. Часть результатов, представленных на рисунке получена нашими коллегами по коллаборации, авторство указано в начале 5.2.2 [158].

ГЛАВА 6. Понижение симметрии молекулы и увеличение эффективности интеркомбинационной конверсии у гелицена BODIPY

6.1 Введение

Ещё один важный метод увеличения эффективности интеркомбинационной конверсии — понижение симметрии молекулы (см. 1.3.1.1). Такого, например, можно добиться в гелиценовых структурах, известных своей спиральностью. В основу такой структуры, при этом, можно положить произвольный хромофор [163; 164].

Правила отбора по симметрии для переходов со сменой спинового состояния молекулы известны давно (см. 1.3.1.2)[165; 166]. Используя их, можно определить не только разрешённость интеркомбинационной конверсии в молекуле определённой симметрии, но и то, какие из триплетных подуровней могут быть заселены при переходе между отдельными состояниями. Однако экспериментально фотофизика этих систем изучена слабо. Была, например, рассмотрена лишь небольшая часть хромофоров, которые могут быть положены в их основу. Кроме того, крайне мало было проведено исследований спин-селективности S-T переходов в них методом ВР ЭПР-спектроскопии (напр. [167]).

Поэтому наши коллеги поставили целью накопление экспериментальных данных о фотофизике гелиценов на основе различных хромофоров. На текущем этапе ими исследуются гелиценовые структуры на основе популярного красителя BODIPY [66]. Цель нашей работы в группе — изучение проявлений особенностей спиновой селективности интеркомбинационной конверсии в гелиценах на основе BODIPY в спектрах ВР ЭПР.

6.2 Производные BODIPY с искажённой π -структурой

6.2.1 Введение

В текущей части работы нами была изучена фотофизика молекулы *helo*-BDP, химическая структура которой представлена на Рисунке 46. Ранее исследования её фотофизики уже проводились, в том числе нашими коллегами по коллаборации [168; 169], однако, методом ВР ЭПР-спектроскопии она ранее не изучалась.

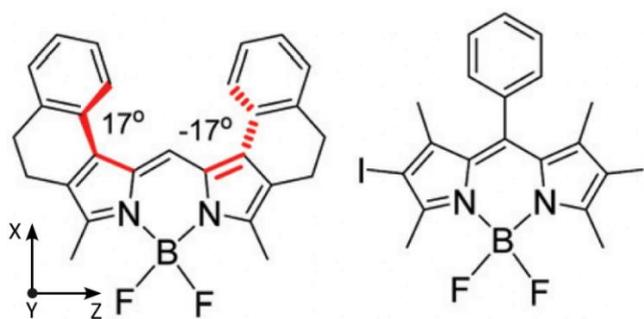


Рисунок 46. Молекулярная структура *helo*-BDP и BDP-2. Двугранные углы *helo*-BDP были определены методом рентгеновской дифракции в работе [168].

Важно также, что методом ВР ЭПР ранее была исследована молекула *helo*-BDP-2 [66], структура которой аналогична структуре обсуждаемой здесь *helo*-BDP. Интересно поэтому сравнить данные ВР ЭПР-спектроскопии о спин-селективности интеркомбинационной конверсии в них.

6.2.2 Литературные данные и данные вспомогательных методов

В этой части главы, как и в аналогичных частях других глав, кратко изложены результаты, полученные и интерпретированные нашими коллегами по коллаборации, собранной проф. Ц. Жао (Школа химического инжиниринга, Технологический Университет г. Далянь, КНР). Кроме того, часть результатов

взята из статей, в которых обсуждаемые соединения были описаны ранее [168; 169]. Представленные здесь соединения были синтезированы Ю. Донгом из группы профессора Ц. Жао. Также им были проведены спектрофотометрические исследования, исследования спектров флуоресценции, электрохимические исследования и измерения квантового выхода синглетного кислорода, исследования методом нс-ЛИФ. Анализ результатов этих методов был проведён профессором Ц. Жао. В группе проф. Жао также была проведена часть обсуждаемых в главе квантовохимических расчётов. Другая часть расчётов была проведена П. Кумаром и Д. Эскудеро (Лёвенский католический университет, Лёвен, Бельгия). Спектры фс-ЛИФ и суб-нс-ЛИФ были получены П. Майти и проф. О. Мохаммедом (Университет науки и технологий им. короля Абдаллы, Тувал, Королевство Саудовская Аравия). Анализ спектров фс-ЛИФ был проведён А. Эльмали и проф. А. Каратаем (Университет Анкары, Турция).

Геометрия *hely*-BDP [170], оптимизированная в её основном состоянии, представлена на Рисунке 47 (B3LYP/6-31G(d) уровень квантовохимических расчётов). Важно отметить, что помимо представленной геометрии с условной C_2 -симметрией в работе [168] говорится о возможной конформации *hely*-BDP с условной C_s -симметрией.

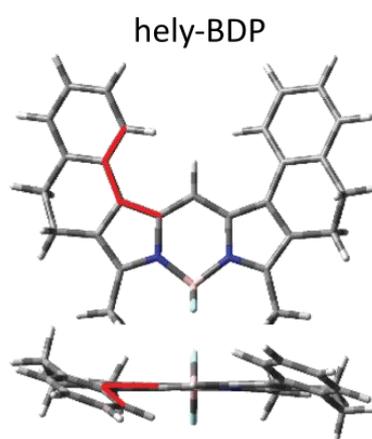


Рисунок 47. Оптимизированная геометрия основного состояния (B3LYP/6-31G(d)) *hely*-BDP. Красным выделены двугранные углы между π -сопряжённой системой BODIPY и периферийными фенильными кольцами. Двугранные углы, полученные в расчётах, равны $21,4^\circ$. Расчёты проведены в группе проф. Ц. Жао (см. выше) [170] в программе Gaussian 09W [123].

Кроме геометрии молекулы, нашими коллегами были рассчитаны её молекулярные орбитали (Рисунок 48) и спиновые плотности T_1 -состояния в оптимизированной для этого состояния геометрии (Рисунок 49) [170]. Последний расчёт проводился на уровне UB3LYP/6-31G(d). Заметим, что спиновая плотность T_1 распределена по всей структуре молекулы, что должно привести к меньшему по сравнению с чистым BODIPY скалярному параметру D расщепления в нулевом поле.

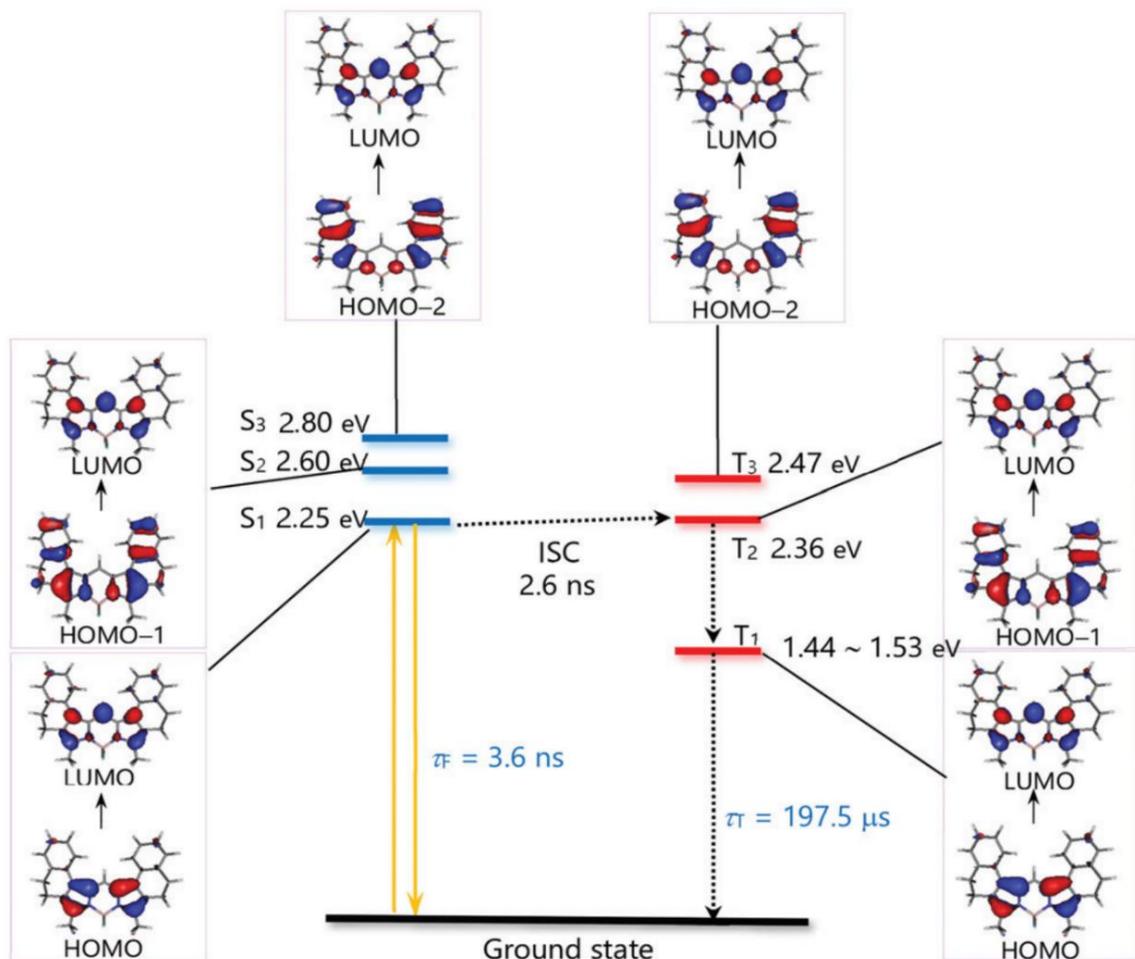


Рисунок 48. Избранные молекулярные орбитали и фотофизические процессы в hely-BDP. Энергетические значения основаны на расчетах COSMO-RI-ADC(2)/def2-TZVP в программе Turbomole 7.1 [171]. Уровень энергии состояния T_1 был оценен по результатам изучения триплет-триплетного переноса энергии, энергетические уровни состояний T_2 и T_3 – с помощью расчетов COSMO-RI-ADC(2)/def2-TZVP. τ_T — характерное собственное время жизни T_1 hely-BDP в растворе. Характерное время флуоресценции (τ_F) определено группой проф. Ц. Жао, квантовохимические расчёты проведены группой проф. Д. Эскудеро (см. выше) [170]. Время τ_T и энергия T_1 -состояния определены в другой работе наших соавторов [169].

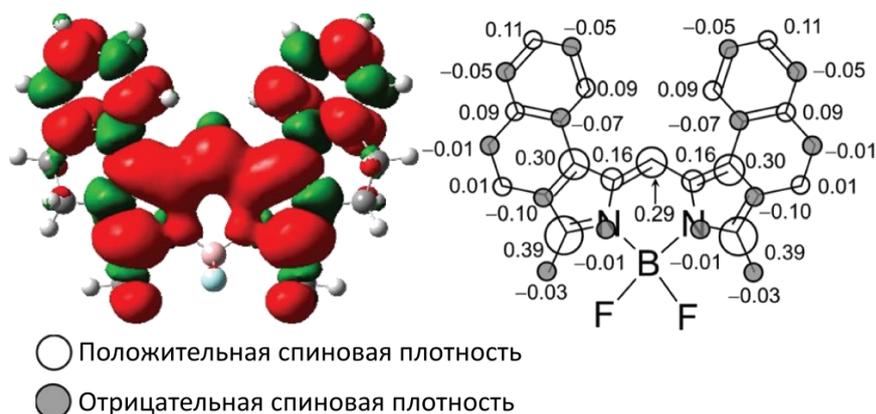


Рисунок 49. Спиновая плотность нижнего триплетного состояния helv-BDP в оптимизированной геометрии его триплетного состояния. Расчёт проведён на уровне UB3LYP/6-31G(d) в программе Gaussian 16 [172]. Расчёты проведены в группе проф. Д. Эскудеро (см. выше) [170].

На уровне COSMO-RI-ADC(2)/def2-TZVP были определены матричные элементы S-T переходов отдельно на каждый подуровень триплетных состояний с T_1 по T_3 , а также для переходов как с S_1 , так и с S_2 синглетных термов (Таблица 15). Первое, что можно отметить в Таблице 15, это то, что, хотя самый большой матричный элемент спин-орбитального взаимодействия — это $\langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$, соответствующий ему переход менее вероятен из-за разницы энергий этих уровней (Рисунок 48). Ненулевые матричные элементы, согласно расчётам, есть и у $S_1 \rightarrow T_2$ и у $S_1 \rightarrow T_3$ переходов. Разница энергий при этом значительно меньше. Следовательно, эти переходы — наиболее вероятные пути заселения триплета молекулы. Переход $S_2 \rightarrow T_3$ хотя тоже имеет ненулевой матричный элемент, и разница энергий участвующих уровней мала, его можно отбросить по кинетическим соображениям: характерное время интеркомбинационной конверсии с него оценивается как $\tau_{S_2 \rightarrow T_3} = 3,1$ нс, а время интеркомбинационной конверсии из S_1 состояния, согласно экспериментальным данным $\tau_{S_1 \rightarrow T_n} = 2,6$ нс (см. ниже). Следовательно, вклад перехода $S_2 \rightarrow T_3$ в формирование *T не будет значительным [170].

Таблица 15. X, Y и Z компоненты вычисленных матричных элементов спин-орбитального взаимодействия hely-BDP. Суммарный матричный элемент перехода определялся по формуле $t = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$. Расчёты проведены методом COSMO-RI-ADC(2)/def2-TZVP в программе Turbomole 7.1 [171]. Оси указаны на Рисунке 46, квантовохимические расчёты проведены в группе проф. Д. Эскудеро (см. выше) [170].

Состояния	X-компон., см ⁻¹	Y-компон., см ⁻¹	Z-компон., см ⁻¹	Суммарно, см ⁻¹
S ₁ -T ₁	0,03	-0,40	0,22	0,46
S ₁ -T ₂	-0,08	-0,13	0,02	0,15
S ₁ -T ₃	0,02	1,96	-0,13	1,96
S ₂ -T ₁	0,04	-0,42	0,19	0,46
S ₂ -T ₂	0,03	0,47	-0,15	0,49
S ₂ -T ₃	0,05	0,66	0,14	0,68

Важные результаты получены и для спин-селективности интеркомбинационной конверсии: квантовохимические расчёты предсказывают наибольшую населённость $|T_Y^{ZFS}\rangle$ -подуровня (X, Y и Z компоненты матричных элементов спин-орбитального взаимодействия рассчитывались в системе координат \hat{D} -тензора BODIPY [66]) для любого энергетически доступного S-T перехода. Отметим, что с точки зрения теории групп и правил отбора по симметрии переходы $S_{1(2)} \rightarrow T_{1(2)}$ должны приводить к преимущественному заселению $|T_X^{ZFS}\rangle$ -подуровня ($\Gamma(B) \times \Gamma(B) \times \Gamma(R_x) = \Gamma(A)$, ср. Рисунок 48). Заселение же $|T_Y^{ZFS}\rangle$ и $|T_Z^{ZFS}\rangle$ -подуровней по симметрии разрешено будет только в случае $S_{1(2)} \rightarrow T_3$ перехода ($\Gamma(B) \times \Gamma(A) \times \Gamma(R_{y,z}) = \Gamma(A)$, ср. Рисунок 48). Такое нарушение правил отбора требует экспериментальной проверки, например, методом ВР ЭПР-спектроскопии.

В спектре оптического поглощения hely-BDP наблюдаются полосы переходов $S_0 \rightarrow S_1$ (564 нм) и $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ (в диапазоне [508, 350] нм). Методом лазерного импульсного фотолиза (ЛИФ) разных временных диапазонов (фс-ЛИФ, суб-нс-ЛИФ и нс-ЛИФ) время перехода $S_1 \rightarrow T_n$ определено равным $\tau_{S_1 \rightarrow T_n} = 2,6$ нс. Время жизни *T состояния hely-BDP в растворе дихлорметана определено в работе [169]: $\tau_T = 197,5$ мкс. Интересно, что у растворённой в плёнке ClearFlex50®

молекулы время жизни τ_T значительно больше, $\tau_T = 4,5$ мс [170]. Это значительно отличается от результатов йодированных производных BDP, BDP-2 и BDP-3, времена жизни τ_T которых значительно меньше как в растворах, так и в плёнках [170].

6.2.3 Результаты ВР ЭПР-спектроскопии

Методом ВР ЭПР-спектроскопии нами был получен спектр hely-BDP в стеклованной смеси толуол/2-Ме-ТГФ (3/1 v/v) при 80 К и длине волны лазера 532 нм. Он представлен на Рисунке 50 (чёрная линия) вместе с результатами его компьютерного моделирования (красная). Параметры моделирования приведены в Таблице 16. Для сравнения приведён также спектр и параметры моделирования йодированной производной BODIPY, BDP-2. Спектр BDP-2 был получен Михаилом Ивановым; моделирование проведено автором данной работы.

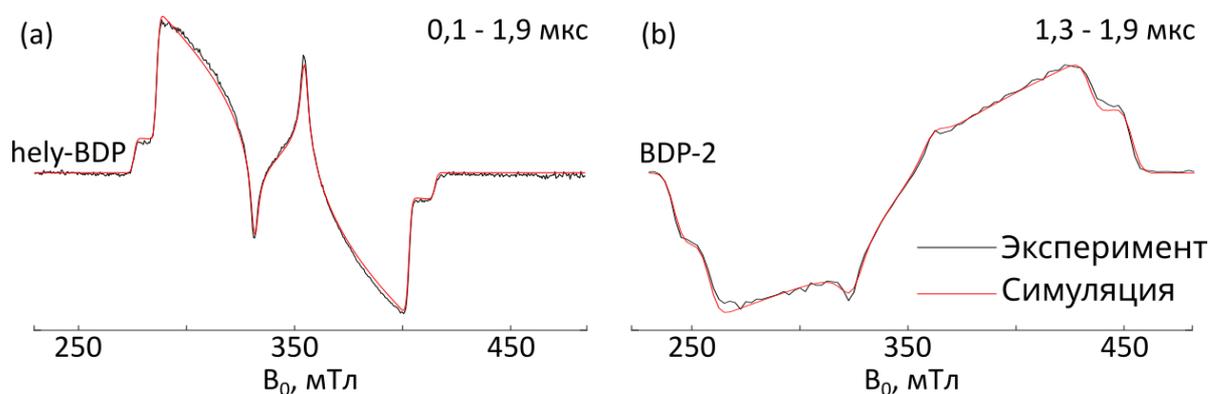


Рисунок 50. Спектры ВР ЭПР hely-BDP и BDP-2 (чёрные) и их симуляции (красные линии). Спектры были получены при возбуждении замороженного раствора импульсным лазером с длиной волны 532 нм. Растворитель — толуол/2-Ме-ТГФ (3:1, v/v). Температура — 80 К (стеклообразный растворитель); диапазоны интегрирования 3-х мерных ВР ЭПР-спектров (отсчёт от инициации кинетики сигнала ЭПР) указаны на рисунке.

Первое, на что можно обратить внимание — величина параметра D hely-BDP ($|D| = 69,5$ мТл) меньше, чем у BDP-2 ($|D| = 104,6$ мТл), а также чем у производных BDP без тяжёлых атомов в составе ($|D| \sim 82$ мТл) [159; 173]. Это подтверждает

выводы квантовохимических расчётов о делокализованности T_1 -состояния по всей плоскости молекулы. Аналогичное распределение спиновой плотности T_1 и величина параметра D ($|D| \sim 59,5$ мТл) получены для схожей по структуре молекулы *hely*-BDP-2 [66]. Это тоже подтверждает выводы о распределении спиновой плотности T_1 в *hely*-BDP.

Таблица 16. Параметры симуляции триплетных состояний *hely*-BDP и BDP-2. В таблице представлены параметры расщепления в нулевом поле (D и E) и параметры электрон-спиновой поляризации p_x , p_y и p_z . Спектр BDP-2 был получен М. Ивановым; запись спектра *hely*-BDP и моделирование обоих спектров выполнены автором диссертации.

Соединение	D, мТл	E, мТл	$[p_x : p_y : p_z]$
<i>hely</i>-BDP	-69,5	-15,5	$[0 : 1 : 0,21]$
BDP-2	-104,6	-22,8	$[0,20 : 0 : 1]$

Учитывая результаты квантовохимических расчётов о спин-селективности интеркомбинационной конверсии в *hely*-BDP, важно обратиться к параметрам электрон-спиновой поляризации в Таблице 16. Мы выбрали оси \hat{D} -тензора аналогично работе [66] (оси указаны на Рисунке 46). Отметим, что ось Z , лежащая в плоскости молекулы, соответствует отрицательному значению D ($D < 0$). Если выбор осей верен, то с наибольшей скоростью заселяется $|T_Y^{ZFS}\rangle$ -состояние, которое соответствует вращению вокруг оси, выходящей из плоскости молекулы. Следующая по величине скорость у перехода на $|T_Z^{ZFS}\rangle$ -подуровень. С одной стороны, такая ситуация полностью соответствует данным квантовохимических расчётов. С другой — с точки зрения правил отбора по симметрии такая же спиновая поляризация будет иметь место в результате перехода $S_1 \rightarrow T_3$, который тоже возможен.

Таким образом, проверить верность расчётов простым ВР ЭПР-экспериментом в порошке не представляется возможным. Для этого необходимо проводить эксперименты с отбором по ориентации молекул — эксперименты с магнетофотоселективностью (с использованием поляризатора) или в жидких кристаллах. Это позволит достоверно соотнести спиновую селективность

интеркомбинационной конверсии с главными осями тензора \hat{D} . Также важно провести расчёты другим методом квантовохимических расчетов и воспроизвести результаты. Результаты, полученные на данный момент, служат важным комментарием к сравнению подходов к определению электрон-спиновой поляризации *T , видимого в ВР ЭПР-спектрах: с позиции теории групп и с помощью квантовохимических расчётов. Поиск достоверного способа определения расположения собственных осей \hat{D} -тензора относительно структуры молекулы, а также определения заселённостей его собственных состояний $\{T_X^{ZFS}, T_Y^{ZFS}, T_Z^{ZFS}\}$ – цель наших дальнейших исследований.

При обсуждении правил отбора по симметрии мы не учитывали спин-вибронные взаимодействия, так как в представленных квантовохимических расчётах они также не учитывались.

6.3 Выводы

Мы изучили влияние понижения симметрии молекулы на эффективность и спин-селективность СО-ИКК в ней на примере молекулы *hely*-BDP (Рисунок 46) [170]. Время жизни её *T заметно превосходит времена жизни триплетов в молекулах с включением тяжелого атома (йода).

При помощи ВР ЭПР-спектроскопии была определена локализация триплетного состояния. Кроме того, была продемонстрирована роль ВР ЭПР-спектроскопии в верификации теоретических подходов к определению спин-селективности интеркомбинационной конверсии. В представленной работе, однако, было показано, что результатов стандартной ВР ЭПР-спектроскопии в порошковом образце (изотропно распределённые молекулы в растворе) для такой проверки недостаточно. Оба противоречащих друг другу предсказания: сделанное с помощью правил отбора по симметрии и с помощью методов квантовой химии, –

находят хотя бы один энергетически доступный переход, для которого они успешно предсказывают электрон-спиновую поляризацию. Поэтому для проверки теоретических предсказаний спиновой селективности переходов в будущем мы планируем использовать селективные по ориентации молекул эксперименты — опыты с магнетофотоселективностью [35] и опыты в жидких кристаллах. Это позволит точнее соотнести оси \hat{D} с молекулярной структурой и преобразованиями симметрии в ней.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1) Методом ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР) показано формирование фотовозбужденного триплетного состояния в донорно-акцепторных диадах на основе антрацена (An) и нафталимида (NI) (2-An-NI, 9-An-NI, An-Ph-NI и An-MPh-NI) по двум механизмам интеркомбинационной конверсии: интеркомбинационной конверсии, вызванной спин-орбитальным взаимодействием на отдельном хромофоре (СО-ИКК) и интеркомбинационной конверсии, вызванной спин-орбитальным взаимодействием при переносе заряда между хромофорами диады (СОПЗ-ИКК). Триплеты по первому механизму формируются только в диадах с фенильным мостиком между хромофорами (An-Ph-NI и An-MPh-NI). Триплеты по второму механизму (СОПЗ-ИКК) формируются во всех диадах, за исключением An-Ph-NI, что указывает на влияние величины двугранного угла между плоскостями фенильного мостика и NI на эффективность СОПЗ-ИКК.
- 2) Показано, что скорость спада сигнала ВР ЭПР исследованных производных фенилбисимида (PBI) – PBI-An и PBI-борон-дипиррометен (BODIPY, BDP), – зависит от ориентации молекул относительно постоянного магнитного поля. Выявлен СОПЗ-ИКК механизм формирования триплетного состояния в соединениях PBI-An. Для диад PBI-BDP показано протекание интеркомбинационной конверсии по двум механизмам – СОПЗ-ИКК и радикально-парному механизму (РП-ИКК). В последнем случае происходит смешивание как $|S\rangle \leftrightarrow |T_0\rangle$, так и $|S\rangle \leftrightarrow |T_{+1}\rangle$ состояний, свидетельствуя о распределении величины обменного взаимодействия $|J|$ в ансамбле молекул одного соединения. Доминирование одного из механизмов РП-ИКК или СОПЗ-ИКК в соединениях PBI-BDP определяется двугранными углами

между плоскостями донора и акцептора. Параметры электронной спиновой поляризации диад зависят от структуры и числа молекул донора, присоединенных к РВІ.

- 3) В донорно-акцепторной диаде нафталимид-феноксазин (NI-PXZ), проявляющей эффект термически активированной замедленной флуоресценции, методом ВР ЭПР-спектроскопии обнаружен химический обмен между электронно-возбуждёнными парамагнитными состояниями молекулы. На основании анализа величин расщепления в нулевом поле (D и E) и типов наблюдаемой спиновой поляризации показано, что обмен протекает между триплетным состоянием с разделением заряда и локализованным на NI возбуждённым триплетным состоянием.
- 4) Исследованы особенности фотоиндуцированной спиновой динамики в семействе донорно-акцепторных диад на основе родамина (Rho) и нафталиндиимида (NDI) (Rho-NDI, Rho-Ph-NDI и Rho-PhMe-NDI), в которых достигаются большие времена жизни состояний с разделением заряда (от ~ 100 нс в Rho-NDI до 700 нс в Rho-Ph-NDI). В ВР ЭПР-спектрах диад наблюдались как сигналы триплета, локализованного на NDI, так и сигнал состояния с разделением заряда. Анализ результатов моделирования спектров состояния с разделением заряда показал, что спиновый контроль рекомбинации заряда в исследованных молекулах реализуется при относительно слабом обменном взаимодействии ($|J| \sim 30$ МГц).
- 5) Показана делокализация спиновой плотности триплетного состояния гелиценовой производной хромофора BDP (hely-BDP) на расширенную π -систему молекулы. Это подтверждает, что увеличение эффективности интеркомбинационной конверсии в молекуле hely-BDP по сравнению с немодифицированной молекулой BDP обусловлено понижением её симметрии.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

*T	Возбуждённое триплетное состояние
2-Me-TГФ	2-метил-тетрагидрофуран
6-31G(d)	базисный набор группы Поппла с поляризацией
An	Антрацен (антриловая группа)
B3LYP	3-х параметровый гибридный функционал (DFT + 20% Хартри-Фоковского обмена)
BODIPY/BDP	4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диаза-s-индацен
SAM-B3LYP	Модифицированный Николасом Хэнди B3LYP функционал
def2-TZVPP	Трипл-зета базисный набор с двойной поляризацией, разработанный группой Карлсруэ
DFT	Квантовохимический метод, основанный на теории функционала плотности
DPA	Дифениламин (или соответствующая группа в молекуле)
hely-BDP	Гелицен на основе BODIPY
HOMO	Наивысшая занятая МО
HYSCORE	Импульсный ЭПР-эксперимент с двумерной корреляцией подуровней сверхтонкого расщепления
LUMO	Самая нижняя незанятая МО
Me	Метильная группа
NDI	Нафталиндиимид (или соответствующая группа в молекуле)
NI	Нафталимид (или соответствующая группа в молекуле)
OLED	Органический светодиод
PBI	Периленбисимид (или соответствующая группа в молекуле)
Ph	Фенильная группа
PTZ	Фенотиазин (или соответствующая группа в молекуле)

PXZ	Феноксазин (или соответствующая группа в молекуле)
Rho	Родамин (или соответствующая группа в молекуле)
TDDFT	Квантовохимический метод, основанный на теории зависящего от времени функционала плотности
V_{DA}	Матричный элемент взаимодействия состояний S_0 и 1ПЗ
V_{DA}^*	Матричный элемент взаимодействия состояний 1ЛВ и 1ПЗ
Φ_{fl}	Квантовый выход флуоресценции
Φ_T	Квантовый выход триплетного состояния
Φ_{Δ}	Квантовый выход синглетного кислорода
ВР ЭПР	Относящийся к методу ЭПР с временным разрешением
Д-А	Донорно-акцепторная/донор-акцептор (электрона)
ЛВ	Локализованное возбуждённое (состояние)
xЛВ	Локализованное возбуждённое состояние мультиплетности x
$^xЛВ(Y)$	Возбуждённое состояние мультиплетности x , локализованное на группе Y
ЛИФ	Лазерный импульсный флэш-фотолиз
МОЛКАО	Теория определения волновых функций молекулярных орбиталей, рассматривающая их как линейную комбинацию атомных орбиталей
нс-ЛИФ	ЛИФ наносекундного диапазона
ПЗ	Перенос заряда
xПЗ	Состояние с переносом заряда мультиплетности x
РеЗ	Рекомбинация заряда
РеИКК	Обратная интеркомбинационная конверсия
РЗ	Разделение заряда
РП	Радикальная пара
РП-тип (поляризации)	Тип электрон-спиновой поляризации, характерный для радикал-парной интеркомбинационной конверсии

РП-ИКК	Радикал-парная интеркомбинационная конверсия
СО-ИКК	Интеркомбинационная конверсия, индуцированная СО-взаимодействием
СОПЗ-ИКК	Интеркомбинационная конверсия, в процессе ПЗ, индуцированная СО-взаимодействием
СО-тип (поляризации)	Тип электрон-спиновой поляризации, характерный для интеркомбинационной конверсии, индуцированной спин-орбитальным взаимодействием
СПЗ	Состояние с переносом заряда
СРЗ	Состояние с разделением заряда
СТВ	Сверхтонкое взаимодействие
суб-нс-ЛИФ	ЛИФ субнаносекундного диапазона
ТАЗФ	Термически активированная замедленная флуоресценция
фс-ЛИФ	ЛИФ фемтосекундного диапазона
ЭПР	Электронный Парамагнитный Резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Christensen J.A. Spin-Polarized Molecular Triplet States as Qubits: Phosphorus Hyperfine Coupling in the Triplet State of Benzoisophosphinoline / J.A. Christensen, J. Zhou, N.A. Tcyrulnikov, M.D. Krzyaniak, M.R. Wasielewski // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 11. – № 18. – P. 7569-7574.
2. Penfold T.J. The theory of thermally activated delayed fluorescence for organic light emitting diodes / T.J. Penfold, F.B. Dias, A.P. Monkman // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – № 32. – P. 3926-3935.
3. Robertson C.A. Photodynamic therapy (PDT): A short review on cellular mechanisms and cancer research applications for PDT / C.A. Robertson, D.H. Evans, H. Abrahamse // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2009. – Vol. 96. – № 1. – P. 1-8.
4. Wu W. Controllable Photodynamic Therapy Implemented by Regulating Singlet Oxygen Efficiency / W. Wu, X. Shao, J. Zhao, M. Wu // *Advanced Science*. – 2017. – Vol. 4. – № 7. – P. 1700113.
5. Zhao X. Triplet Photosensitizers Showing Strong Absorption of Visible Light and Long-Lived Triplet Excited States and Application in Photocatalysis: A Mini Review / X. Zhao, Y. Hou, L. Liu, J. Zhao // *Energy & Fuels*. – 2021. – Vol. 35. – № 23. – P. 18942-18956.
6. Ravelli D. Photoorganocatalysis. What for? / D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – № 1. – P. 97-113.
7. Barata-Vallejo S. Bioinspired Photocatalyzed Organic Synthetic Transformations. The Use of Natural Pigments and Vitamins in Photocatalysis / S. Barata-Vallejo, D.E. Yerien, A. Postigo // *ChemCatChem*. – 2022. – Vol. 14. – № 17. – P. e202200623.
8. Zhu S.-S. Polymerization-Enhanced Photocatalysis for the Functionalization of C(sp³)–H Bonds / S.-S. Zhu, Y. Liu, X.-L. Chen, L.-B. Qu, B. Yu // *ACS Catalysis*. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – P. 126-134.
9. Lee D.S. N-O Bond Activation by Energy Transfer Photocatalysis / D.S. Lee, V.K. Soni, E.J. Cho // *Accounts of Chemical Research*. – 2022. – Vol. 55. – № 17. – P. 2526-2541.
10. Lin Y. Triplet Energy Transfer from Lead Halide Perovskite for Highly Selective Photocatalytic 2 + 2 Cycloaddition / Y. Lin, M. Avvacumova, R. Zhao, X. Chen, M.C. Beard, Y. Yan // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – Vol. 14. – № 22. – P. 25357-25365.
11. Corredor J. Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production / J. Corredor, M.J. Rivero, C.M. Rangel, F. Gloaguen, I. Ortiz // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2019. – Vol. 94. – № 10. – P. 3049-3063.

12. Zhang X. Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water without an Electron Mediator over Pt–Rose Bengal Catalysts / X. Zhang, Z. Jin, Y. Li, S. Li, G. Lu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – № 6. – P. 2630-2635.
13. Qin L. Efficient Photogeneration of Hydrogen Boosted by Long-Lived Dye-Modified Ir(III) Photosensitizers and Polyoxometalate Catalyst / L. Qin, C. Zhao, L.-Y. Yao, H. Dou, M. Zhang, J. Xie, T.-C. Weng, H. Lv, G.-Y. Yang // *CCS Chemistry*. – 2021. – Vol. 4. – № 1. – P. 259-271.
14. Wang G.-Y. Heavy-atom free organic photosensitizers for efficient hydrogen evolution with $\lambda > 600$ nm visible-light excitation / G.-Y. Wang, S. Guo, P. Wang, Z.-M. Zhang, T.-B. Lu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – Vol. 316. – P. 121655.
15. Yuan Y.-J. Metal-complex chromophores for solar hydrogen generation / Y.-J. Yuan, Z.-T. Yu, D.-Q. Chen, Z.-G. Zou // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46. – № 3. – P. 603-631.
16. Sato S. A Highly Efficient Mononuclear Iridium Complex Photocatalyst for CO₂ Reduction under Visible Light / S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – Vol. 52. – № 3. – P. 988-992.
17. Stanley P.M. Entrapped Molecular Photocatalyst and Photosensitizer in Metal–Organic Framework Nanoreactors for Enhanced Solar CO₂ Reduction / P.M. Stanley, C. Thomas, E. Thyraug, A. Urstoeger, M. Schuster, J. Hauer, B. Rieger, J. Warnan, R.A. Fischer // *ACS Catalysis*. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 871-882.
18. Kientz M. Phenoxazine-Sensitized CO₂-to-CO Reduction with an Iron Porphyrin Catalyst: A Redox Properties-Catalytic Performance Study / M. Kientz, G. Lowe, B.G. McCarthy, G.M. Miyake, J. Bonin, M. Robert // *ChemPhotoChem*. – 2022. – Vol. 6. – № 7. – P. e202200009.
19. Pabst M. Ab Initio Studies of Triplet-State Properties for Organic Semiconductor Molecules / M. Pabst, D. Sundholm, A. Köhn // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – № 29. – P. 15203-15217.
20. Liu Y. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes / Y. Liu, C. Li, Z. Ren, S. Yan, M.R. Bryce // *Nature Reviews Materials*. – 2018. – Vol. 3. – № 4. – P. 18020.
21. Richert S. Delocalisation of photoexcited triplet states probed by transient EPR and hyperfine spectroscopy / S. Richert, C.E. Tait, C.R. Timmel // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2017. – Vol. 280. – P. 103-116.
22. Pace N.A. Conversion between triplet pair states is controlled by molecular coupling in pentadithiophene thin films / N.A. Pace // *Chemical Science*. – 2020. – P. 13.
23. Matsuda S. Electron spin polarization generated by transport of singlet and quintet multiexcitons to spin-correlated triplet pairs during singlet fissions / S. Matsuda // *Chemical Science*. – 2020. – P. 9.
24. Uoyama H. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed

- fluorescence / H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi // *Nature*. – 2012. – Vol. 492. – № 7428. – P. 234-238.
25. Richert S. On the Importance of Electronic Symmetry for Triplet State Delocalization / S. Richert, G. Bullard, J. Rawson, P.J. Angiolillo, M.J. Therien, C.R. Timmel // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – № 15. – P. 5301-5304.
 26. Tait C.E. Triplet State Delocalization in a Conjugated Porphyrin Dimer Probed by Transient Electron Paramagnetic Resonance Techniques / C.E. Tait, P. Neuhaus, H.L. Anderson, C.R. Timmel // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – № 20. – P. 6670-6679.
 27. Tait C.E. Transient EPR Reveals Triplet State Delocalization in a Series of Cyclic and Linear π -Conjugated Porphyrin Oligomers / C.E. Tait, P. Neuhaus, M.D. Peeks, H.L. Anderson, C.R. Timmel // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – № 25. – P. 8284-8293.
 28. La Porte N.T. Spin-Selective Photoinduced Electron Transfer within Naphthalenediimide Diradicals / N.T. La Porte, J.A. Christensen, M.D. Krzyaniak, B.K. Rugg, M.R. Wasielewski // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2019. – Vol. 123. – № 36. – P. 7731-7739.
 29. Figueira-Duarte T.M. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics / T.M. Figueira-Duarte, K. Müllen // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111. – № 11. – P. 7260-7314.
 30. Rao A. The role of spin in the kinetic control of recombination in organic photovoltaics / A. Rao, P.C.Y. Chow, S. Gélinas, C.W. Schlenker, C.-Z. Li, H.-L. Yip, A.K.-Y. Jen, D.S. Ginger, R.H. Friend // *Nature*. – 2013. – Vol. 500. – № 7463. – P. 435-439.
 31. Smith M.B. Recent Advances in Singlet Fission / M.B. Smith, J. Michl // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2013. – Vol. 64. – № 1. – P. 361-386.
 32. Buck J.T. Spin-Allowed Transitions Control the Formation of Triplet Excited States in Orthogonal Donor-Acceptor Dyads / J.T. Buck, A.M. Boudreau, A. DeCarminé, R.W. Wilson, J. Hampsey, T. Mani // *Chem*. – 2019. – Vol. 5. – № 1. – P. 138-155.
 33. Matt C. Different routes towards triplet states in organic semiconductors: direct $S_0 \rightarrow T$ excitation probed by time-resolved EPR spectroscopy / C. Matt, D.L. Meyer, F. Lombeck, M. Sommer, T. Biskup // *Molecular Physics*. – 2019. – Vol. 117. – № 19. – P. 2645-2653.
 34. Nagata R. Exploiting Singlet Fission in Organic Light-Emitting Diodes / R. Nagata, H. Nakanotani, W.J. Potscavage Jr., C. Adachi // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 33. – P. 1801484.
 35. Redman A.J. EPR of Photoexcited Triplet-State Acceptor Porphyrins / A.J. Redman, G. Moise, S. Richert, E.J. Peterson, W.K. Myers, M.J. Therien, C.R. Timmel // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125. – № 21. – P. 11782-11790.

36. Britt R.D. *Advances in Biomolecular EPR, Volume 666 - 1st Edition : Methods in Enzymology* / R.D. Britt. – 1. – Elsevier Science, 2022. – Вып. 666. – 500 с.
37. Timofeev I.O. Fullerene-based triplet spin labels: methodology aspects for pulsed dipolar EPR spectroscopy / I.O. Timofeev, L.V. Politanskaya, E.V. Tretyakov, Y.F. Polienko, V.M. Tormyshev, E.G. Bagryanskaya, O.A. Krumkacheva, M.V. Fedin // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – Vol. 24. – № 7. – P. 4475-4484.
38. Stacey O.J. New avenues in the design and potential application of metal complexes for photodynamic therapy / O.J. Stacey, S.J.A. Pope // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – № 48. – P. 25550-25564.
39. O'Connor A.E. Porphyrin and Nonporphyrin Photosensitizers in Oncology: Preclinical and Clinical Advances in Photodynamic Therapy / A.E. O'Connor, W.M. Gallagher, A.T. Byrne // *Photochemistry and Photobiology*. – 2009. – Vol. 85. – № 5. – P. 1053-1074.
40. Ortel B. Molecular mechanisms of photodynamic therapy / B. Ortel, C.R. Shea, P. Calzavara-Pinton // *Frontiers in Bioscience-Landmark*. – 2009. – Vol. 14. – № 11. – P. 4157-4172.
41. Brown S.B. The present and future role of photodynamic therapy in cancer treatment / S.B. Brown, E.A. Brown, I. Walker // *The Lancet Oncology*. – 2004. – Vol. 5. – № 8. – P. 497-508.
42. Zhao J. Recent progress in heavy atom-free organic compounds showing unexpected intersystem crossing (ISC) ability / J. Zhao, K. Chen, Y. Hou, Y. Che, L. Liu, D. Jia // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2018. – Vol. 16. – № 20. – P. 3692-3701.
43. El-Sayed M.A. Triplet state. Its radiative and nonradiative properties / M.A. El-Sayed // *Accounts of Chemical Research*. – 1968. – Т. 1. – № 1. – С. 8-16.
44. Metz F. What is the leading mechanism for the nonradiative decay of the lowest triplet state of aromatic hydrocarbons? / F. Metz, S. Friedrich, G. Hohlneicher // *Chemical Physics Letters*. – 1972. – Vol. 16. – № 2. – P. 353-358.
45. Buckley C.D. Electron spin resonance of spin-correlated radical pairs / C.D. Buckley, D.A. Hunter, P.J. Hore, K.A. McLauchlan // *Chemical Physics Letters*. – 1987. – Vol. 135. – № 3. – P. 307-312.
46. Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса / С.А. Дзюба. – 2. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2021. – 366 с.
47. Керрингтон А. Магнитный резонанс и его применение в химии / А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. – Москва: Мир, 1970. – 448 с.
48. *EPR of Free Radicals in Solids I: Trends in Methods and Applications : Progress in Theoretical Chemistry and Physics. Vol. 24. EPR of Free Radicals in Solids I* / eds. A. Lund, M. Shiotani. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2013.
49. Bowman M.K. Pulsed EPR Signals from Triplets / M.K. Bowman, H. Chen, A.G. Maryasov // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2017. – Vol. 231. – № 3. – P. 637-652.

50. Nagano Y. Time-Resolved and Pulsed EPR Studies on the Lowest Excited Triplet State of 1,4-Diphenylbutadiyne / Y. Nagano, T. Ikoma, K. Akiyama, S. Tero-Kubota // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – Vol. 102. – № 29. – P. 5769-5774.
51. Bennati M. Pulsed EPR on the photoexcited triplet state of C₆₀ fullerene / M. Bennati, A. Grupp, M. Mehring, K.P. Dinse, J. Fink // *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*. – 1992. – Vol. 200. – № 5.
52. Schweiger A. Principles of pulse electron paramagnetic resonance / A. Schweiger, G. Jeschke. – Oxford, UK ; New York: Oxford University Press, 2001. – 578 p.
53. Sèidel H. Room-temperature kinetics of the photoexcited triplet state of acridine in fluorene crystals as obtained from electron spin echo studies / H. Sèidel, M. Mehring, D. Stehlik // *Chemical Physics Letters*. – 1984. – Vol. 104. – № 6. – P. 552-559.
54. Kandrashkin Y.E. Reversible triplet energy hopping in photo-excited molecules: A two-site model for the spin polarization / Y.E. Kandrashkin, M. Di Valentin, A. van der Est // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 153. – № 9. – P. 094304.
55. Kandrashkin Y.E. TREPR Study of the Anisotropic Spin–Lattice Relaxation Induced by Intramolecular Energy Transfer in Orthogonal BODIPY Dimers / Y.E. Kandrashkin, X. Zhang, A.A. Sukhanov, Y. Hou, Z. Wang, Y. Liu, V.K. Voronkova, J. Zhao // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124. – № 7. – P. 3939-3951.
56. Di Valentin M. Unravelling electronic and structural requisites of triplet–triplet energy transfer by advanced electron paramagnetic resonance and density functional theory / M. Di Valentin, E. Salvadori, V. Barone, D. Carbonera // *Molecular Physics*. – 2013. – Vol. 111. – № 18-19. – P. 2914-2932.
57. Weber S. Transient EPR / S. Weber // *eMagRes* / eds. R.K. Harris, R.L. Wasylishen. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. – P. 255-270.
58. Forbes M.D.E. Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy / M.D.E. Forbes, L.E. Jarocho, S. Sim, V.F. Tarasov // *Advances in Physical Organic Chemistry*. – Elsevier, 2013. – Vol. 47. – P. 1-83.
59. Wang Z. Electron Spin Dynamics of the Intersystem Crossing of Triplet Photosensitizers That Show Strong Absorption of Visible Light and Long-Lived Triplet States / Z. Wang, X. Zhang, J. Zhao // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125. – № 35. – P. 19097-19109.
60. Imran M. Electron spin dynamics in excited state photochemistry: recent development in the study of intersystem crossing and charge transfer in organic compounds / M. Imran, X. Zhang, Z. Wang, X. Chen, J. Zhao, A. Barbon, V.K. Voronkova // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 23. – № 30. – P. 15835-15868.
61. Chen X. Application of time-resolved electron paramagnetic resonance spectroscopy in the mechanistic study of thermally activated delayed fluorescence

- (TADF) materials / X. Chen, X. Xiao, J. Zhao // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2022. – Vol. 10. – № 12. – P. 4546-4557.
62. Dance Z.E.X. Intersystem Crossing Mediated by Photoinduced Intramolecular Charge Transfer: Julolidine–Anthracene Molecules with Perpendicular π Systems / Z.E.X. Dance, S.M. Mickley, T.M. Wilson, A.B. Ricks, A.M. Scott, M.A. Ratner, M.R. Wasielewski // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112. – № 18. – P. 4194-4201.
63. Dance Z.E.X. Time-Resolved EPR Studies of Photogenerated Radical Ion Pairs Separated by *p*-Phenylene Oligomers and of Triplet States Resulting from Charge Recombination / Z.E.X. Dance, Q. Mi, D.W. McCamant, M.J. Ahrens, M.A. Ratner, M.R. Wasielewski // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – № 50. – P. 25163-25173.
64. Miura T. Time-Resolved EPR Studies of Charge Recombination and Triplet-State Formation within Donor–Bridge–Acceptor Molecules Having Wire-Like Oligofluorene Bridges / T. Miura, R. Carmieli, M.R. Wasielewski // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – T. 114. – № 18. – C. 5769-5778.
65. Tait C.E. Computational tools for the simulation and analysis of spin-polarized EPR spectra / C.E. Tait, M.D. Krzyaniak, S. Stoll // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2023. – P. 107410.
66. Wang Z. Elucidation of the Intersystem Crossing Mechanism in a Helical BODIPY for Low-Dose Photodynamic Therapy / Z. Wang [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – № 37. – P. 16114-16121.
67. Colvin M.T. Intersystem Crossing Involving Strongly Spin Exchange-Coupled Radical Ion Pairs in Donor–bridge–Acceptor Molecules / M.T. Colvin, A.B. Ricks, A.M. Scott, D.T. Co, M.R. Wasielewski // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Vol. 116. – № 8. – P. 1923-1930.
68. Drummond B.H. Electron spin resonance resolves intermediate triplet states in delayed fluorescence / B.H. Drummond [et al.] // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 4532.
69. Tang G. Red Thermally Activated Delayed Fluorescence and the Intersystem Crossing Mechanisms in Compact Naphthalimide–Phenothiazine Electron Donor/Acceptor Dyads / G. Tang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – № 50. – P. 30171-30186.
70. Harvey S.M. Photogenerated Spin-Correlated Radical Pairs: From Photosynthetic Energy Transduction to Quantum Information Science / S.M. Harvey, M.R. Wasielewski // *Journal of the American Chemical Society*. – 2021. – Vol. 143. – № 38. – P. 15508-15529.
71. Carmieli R. Structure and Dynamics of Photogenerated Triplet Radical Ion Pairs in DNA Hairpin Conjugates with Anthraquinone End Caps / R. Carmieli, A.L. Smeigh, S.M. Mickley Conron, A.K. Thazhathveetil, M. Fuki, Y. Kabori, F.D. Lewis, M.R. Wasielewski // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 134. – № 27. – C. 11251-11260.

72. Neese F. Calculation of Zero-Field Splittings, g-Values, and the Relativistic Nephelauxetic Effect in Transition Metal Complexes. Application to High-Spin Ferric Complexes / F. Neese, E.I. Solomon // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – Vol. 37. – № 26. – P. 6568-6582.
73. Poole C.P. Standardization of convention for zero field splitting parameters / C.P. Poole, H.A. Farach, W.K. Jackson // *The Journal of Chemical Physics*. – 1974. – Vol. 61. – № 6. – P. 2220-2221.
74. Ganyushin D. The resolution of the identity approximation for calculations of spin-spin contribution to zero-field splitting parameters / D. Ganyushin, N. Gilka, P.R. Taylor, C.M. Marian, F. Neese // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 132. – № 14. – P. 144111.
75. Van Der Waals J.H. Zero-field splitting of the lowest triplet state of some aromatic hydrocarbons: Calculation and comparison with experiment / J.H. Van Der Waals, G. Ter Maten // *Molecular Physics*. – 1964. – Vol. 8. – № 4. – P. 301-318.
76. Stoll S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2006. – Vol. 178. – № 1. – P. 42-55.
77. Берестецкий В.Б. Квантовая Электродинамика : Курс Теоретической Физики : в 10 т. Т. 4 / В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. – 4. – Москва: Физико-математическая литература, 2002. – 720 с.
78. Fukuju T. Singlet-Born SCRIP Observed in the Photolysis of Tetraphenylhydrazine in an SDS Micelle: Time Dependence of the Population of the Spin States / T. Fukuju, H. Yashiro, K. Maeda, H. Murai, T. Azumi // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – Vol. 101. – № 42. – P. 7783-7786.
79. Bencini A. Electron paramagnetic resonance of exchange coupled systems / A. Bencini, D. Gatteschi. – Berlin Heidelberg New York Paris [etc.]: Springer, 1990.
80. Turro N.J. Modern molecular photochemistry of organic molecules / N.J. Turro, V. Ramamurthy, J.C. Scaiano. – Sausalito, Calif: University Science Books, 2010. – 1084 с.
81. Bixon M. Intramolecular Radiationless Transitions / M. Bixon, J. Jortner // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – Vol. 48. – № 2. – P. 715-726.
82. 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.
83. Marian C.M. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules / C.M. Marian // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. – 2012. – T. 2. – № 2. – C. 187-203.
84. Imahori H. Manipulation of Charge-Transfer States by Molecular Design: Perspective from “Dynamic Exciton” / H. Imahori, Y. Kobori, H. Kaji // *Accounts of Materials Research*. – 2021. – Vol. 2. – № 7. – P. 501-514.
85. Hou Y. Charge separation, charge recombination, long-lived charge transfer state formation and intersystem crossing in organic electron donor/acceptor dyads / Y.

- Hou, X. Zhang, K. Chen, D. Liu, Z. Wang, Q. Liu, J. Zhao, A. Barbon // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – Vol. 7. – № 39. – P. 12048-12074.
86. Weller A. Photoinduced Electron Transfer in Solution: Exciplex and Radical Ion Pair Formation Free Enthalpies and their Solvent Dependence / A. Weller // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1982. – Vol. 133. – № 1. – P. 93-98.
87. Rehm D. Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer / D. Rehm, A. Weller // *Israel Journal of Chemistry*. – 1970. – Vol. 8. – № 2. – P. 259-271.
88. Suneesh C.V. Long-Lived Photoinduced Charge Separation Due to the Inverted Region Effect in 1,6-Bis(phenylethynyl)pyrene-Phenothiazine Dyad / C.V. Suneesh, K.R. Gopidas.
89. Verhoeven J.W. On the role of spin correlation in the formation, decay, and detection of long-lived, intramolecular charge-transfer states / J.W. Verhoeven // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2006. – T. 7. – № 1. – C. 40-60.
90. Imahori H. Charge Separation in a Novel Artificial Photosynthetic Reaction Center Lives 380 ms / H. Imahori, D.M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123. – № 27. – P. 6617-6628.
91. Ландау Л.Д. Квантовая механика (нерелятивистская теория) : Курс Теоретической Физики : в 10 т. Т. 3 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 6. – Москва: Физико-математическая литература, 2004. – 800 с.
92. Braslavsky S.E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006) / S.E. Braslavsky // *Pure and Applied Chemistry*. – 2007. – Vol. 79. – № 3. – P. 293-465.
93. Moomaw W.R. Phonon-Induced Phosphorescence in Pyrazine Molecular Crystal / W.R. Moomaw, M.A. El-Sayed // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – Vol. 47. – № 6. – P. 2193-2195.
94. Clarke R.H. Triplet state radiationless transitions in polycyclic hydrocarbons / R.H. Clarke, H.A. Frank // *The Journal of Chemical Physics*. – 1976. – T. 65. – № 1. – C. 39-47.
95. Tilley A.J. Ultrafast Triplet Formation in Thionated Perylene Diimides / A.J. Tilley, R.D. Pensack, T.S. Lee, B. Djukic, G.D. Scholes, D.S. Seferos // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – № 19. – P. 9996-10004.
96. Fedorov D.G. Symmetry in Spin-Orbit Coupling / D.G. Fedorov, M.S. Gordon // *Low-Lying Potential Energy Surfaces : ACS Symposium Series*. – American Chemical Society, 2002. – Vol. 828. – 828. – P. 276-297.
97. Bissesar S. Spin Orbit Coupling in Orthogonal Charge Transfer States: (TD-)DFT of Pyrene—Dimethylaniline / S. Bissesar, D.M.E. Van Raamsdonk, D.J. Gibbons, R.M. Williams // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 3. – P. 891.
98. Masmanidis C.A. Spin-orbit coupling in organic molecules / C.A. Masmanidis, H.H. Jaffe, R.L. Ellis // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1975. – Vol. 79. –

- № 19. – P. 2052-2061.
99. Zhang X. Recent development of heavy-atom-free triplet photosensitizers: molecular structure design, photophysics and application / X. Zhang, Z. Wang, Y. Hou, Y. Yan, J. Zhao, B. Dick // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Vol. 9. – № 36. – P. 11944-11973.
 100. Uvarov M.N. Anisotropic Pseudorotation of the Photoexcited Triplet State of Fullerene C₆₀ in Molecular Glasses Studied by Pulse EPR / M.N. Uvarov, L.V. Kulik, M.A. Bizin, V.N. Ivanova, R.B. Zaripov, S.A. Dzuba // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112. – № 12. – P. 2519-2525.
 101. Toffoletti A. Precise determination of the orientation of the transition dipole moment in a Bodipy derivative by analysis of the magnetophotoselection effect / A. Toffoletti, Z. Wang, J. Zhao, M. Tommasini, A. Barbon // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – № 31. – P. 20497-20503.
 102. Evans E.W. Vibrationally Assisted Intersystem Crossing in Benchmark Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules / E.W. Evans [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 9. – № 14. – P. 4053-4058.
 103. Closs G.L. Spin-polarized electron paramagnetic resonance spectra of radical pairs in micelles: observation of electron spin-spin interactions / G.L. Closs, M.D.E. Forbes, J.R. Norris // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – Vol. 91. – № 13. – P. 3592-3599.
 104. Colvin и др. - 2011 - Magnetic Field-Induced Switching of the Radical-Pa.pdf.
 105. Atkins P.W. Electron spin emission spectra from pairs of radicals / P.W. Atkins, A.J. Dobbs, K.A. McLauchlan // *Chemical Physics Letters*. – 1973. – Vol. 22. – № 1. – P. 209-211.
 106. Weller A. Magnetic-field effects on geminate radical-pair recombination / A. Weller, H. Staerk, R. Treichel // *Faraday Discussions of the Chemical Society*. – 1984. – Vol. 78. – P. 271.
 107. Matsuoka H. Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance and Theoretical Investigations of Metal-Free Room-Temperature Triplet Emitters / H. Matsuoka, M. Retegan, L. Schmitt, S. Höger, F. Neese, O. Schiemann // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – T. 139. – № 37. – C. 12968-12975.
 108. Uvarov M.N. Higher triplet state of fullerene C₇₀ revealed by electron spin relaxation / M.N. Uvarov, J. Behrends, L.V. Kulik // *The Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 143. – № 24. – P. 244314.
 109. Hors P.J. Chemically induced dynamic electron polarization (CIDEP) and spin-relaxation measurements by flash-photolysis electron paramagnetic resonance methods / P.J. Hors, K.A. McLauchlan // *Journal of Magnetic Resonance (1969)*. – 1979. – Vol. 36. – № 1. – P. 129-134.
 110. Baryshnikov G. Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon / G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Ågren // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117. – № 9. – P. 6500-6537.
 111. Bennati M. Electron paramagnetic resonance lineshape analysis of the

- photoexcited triplet state of C₆₀ in frozen solution. Exchange narrowing and dynamic Jahn–Teller effect / M. Bennati, A. Grupp, M. Mehring // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 102. – № 24. – P. 9457-9464.
112. McConnell H.M. Reaction Rates by Nuclear Magnetic Resonance / H.M. McConnell // *The Journal of Chemical Physics*. – 1958. – Vol. 28. – № 3. – P. 430-431.
113. Borovykh I.V. Magnetophotoselection Study of the Lowest Excited Triplet State of the Primary Donor in Photosynthetic Bacteria / I.V. Borovykh, I.I. Proskuryakov, I.B. Klenina, P. Gast, A.J. Hoff // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – Vol. 104. – № 17. – P. 4222-4228.
114. Neese F. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmoos, U. Becker, C. Riplinger // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 152. – № 22. – P. 224108.
115. 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. – T. 393. – № 1. – C. 51-57.
116. Becke A.D. Density- functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – T. 98. – № 7. – C. 5648-5652.
117. Stephens P.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98. – № 45. – P. 11623-11627.
118. Krishnan R. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople // *The Journal of Chemical Physics*. – 1980. – Vol. 72. – № 1. – P. 650-654.
119. Weigend F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 7. – № 18. – P. 3297-3305.
120. Sinnecker S. Spin–Spin Contributions to the Zero-Field Splitting Tensor in Organic Triplets, Carbenes and Biradicals A Density Functional and Ab Initio Study / S. Sinnecker, F. Neese // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – Vol. 110. – № 44. – P. 12267-12275.
121. Hanwell M.D. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform / M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison // *Journal of Cheminformatics*. – 2012. – T. 4. – № 1. – C. 17.
122. Chen K. Intersystem Crossing and Electron Spin Selectivity in Anthracene-Naphthalimide Compact Electron Donor- Acceptor Dyads Showing Different Geometry and Electronic Coupling Magnitudes / K. Chen, I.V. Kurganskii, X. Zhang, A. Elmali, J. Zhao, A. Karatay, M.V. Fedin // *Chemistry – A European*

- Journal. – 2021. – Vol. 27. – № 27. – P. 7572-7587.
123. Frisch M. Gaussian 09, Revision 09W / M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman // Wallingford, Conn, USA: Gaussian Inc. – 2009.
 124. Gerbich T. Dynamics of Isolated 1,8-Naphthalimide and N-Methyl-1,8-naphthalimide: An Experimental and Computational Study / T. Gerbich, H.-C. Schmitt, I. Fischer, R. Mitrić, J. Petersen // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – Vol. 120. – № 13. – P. 2089-2095.
 125. Hou Y. Spin–Orbit Charge Recombination Intersystem Crossing in Phenothiazine–Anthracene Compact Dyads: Effect of Molecular Conformation on Electronic Coupling, Electronic Transitions, and Electron Spin Polarizations of the Triplet States / Y. Hou [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – № 49. – P. 27850-27865.
 126. Zhao H. Controlled self-aggregation of perylene bisimide and its application in thick photoconductive interlayers for high performance polymer solar cells / H. Zhao, Y. Luo, L. Liu, Z. Xie, Y. Ma // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2017. – Vol. 1. – № 6. – P. 1087-1092.
 127. Wu Y. Donor-Linked Di(perylen bisimide)s: Arrays Exhibiting Fast Electron Transfer for Photosynthesis Mimics / Y. Wu, Y. Zhen, Z. Wang, H. Fu // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – № 8. – P. 1712-1720.
 128. Blas-Ferrando V.M. Submillisecond-lived photoinduced charge separation in a fully conjugated phthalocyanine–perylenbenzimidazole dyad / V.M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos // *Chemical Science*. – 2014. – Vol. 5. – № 12. – P. 4785-4793.
 129. Chen Z. Naphthalenedicarboximide- vs Perylenedicarboximide-Based Copolymers. Synthesis and Semiconducting Properties in Bottom-Gate N-Channel Organic Transistors / Z. Chen, Y. Zheng, H. Yan, A. Facchetti // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131. – № 1. – C. 8-9.
 130. Keerthi A. Regioisomers of Perylenediimide: Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties / A. Keerthi, S. Valiyaveetil // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – Vol. 116. – № 15. – P. 4603-4614.
 131. Zhao Y. Precise Control of the Electronic Coupling Magnitude between the Electron Donor and Acceptor in Perylenebisimide Derivatives via Conformation Restriction and Its Effect on Photophysical Properties / Y. Zhao, X. Li, Z. Wang, W. Yang, K. Chen, J. Zhao, G.G. Gurzadyan // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – № 7. – P. 3756-3772.
 132. Rehmat N. Spin–Orbit Charge- Transfer Intersystem Crossing in Anthracene–Perylenebisimide Compact Electron Donor–Acceptor Dyads and Triads and Photochemical Dianion Formation / N. Rehmat, I.V. Kurganskii, Z. Mahmood, Q.L. Guan, J. Zhao, Y.H. Xing, G.G. Gurzadyan, M.V. Fedin // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – Vol. 27. – № 17. – P. 5521-5535.
 133. Wu Y. Exceptional Intersystem Crossing in Di(perylen bisimide)s: A Structural

- Platform toward Photosensitizers for Singlet Oxygen Generation / Y. Wu, Y. Zhen, Y. Ma, R. Zheng, Z. Wang, H. Fu // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – Vol. 1. – № 17. – P. 2499-2502.
134. Nagarajan K. Enhanced intersystem crossing in core-twisted aromatics / K. Nagarajan, A.R. Mallia, K. Muraleedharan, M. Hariharan // *Chemical Science*. – 2017. – Vol. 8. – № 3. – P. 1776-1782.
 135. Sasaki S. Directional Control of π -Conjugation Enabled by Distortion of the Donor Plane in Diarylaminoanthracenes: A Photophysical Study / S. Sasaki, K. Hattori, K. Igawa, G. Konishi // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119. – № 20. – P. 4898-4906.
 136. Llewellyn B.A. Photophysics and electrochemistry of a platinum-acetylide disubstituted perylenediimide / B.A. Llewellyn [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 43. – № 1. – P. 85-94.
 137. Rachford A.A. Accessing the Triplet Excited State in Perylenediimides / A.A. Rachford, S. Goeb, F.N. Castellano // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – № 9. – P. 2766-2767.
 138. Sun J. Observation of the long-lived triplet excited state of perylenebisimide (PBI) in C^N cyclometalated Ir(III) complexes and application in photocatalytic oxidation / J. Sun, F. Zhong, J. Zhao // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42. – № 26. – P. 9595-9605.
 139. Porte N.T.L. Photoinduced electron transfer from rylenediimide radical anions and dianions to Re(bpy)(CO)₃ using red and near-infrared light / N.T.L. Porte, J.F. Martinez, S. Hedström, B. Rudshiteyn, B.T. Phelan, C.M. Mauck, R.M. Young, V.S. Batista, M.R. Wasielewski // *Chemical Science*. – 2017. – Vol. 8. – № 5. – P. 3821-3831.
 140. Wang Z. Insights into the Efficient Intersystem Crossing of Bodipy-Anthracene Compact Dyads with Steady-State and Time-Resolved Optical/Magnetic Spectroscopies and Observation of the Delayed Fluorescence / Z. Wang, A.A. Sukhanov, A. Toffoletti, F. Sadiq, J. Zhao, A. Barbon, V.K. Voronkova, B. Dick // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – № 1. – P. 265-274.
 141. Rehmat N. Carbazole-perylenebisimide electron donor/acceptor dyads showing efficient spin orbit charge transfer intersystem crossing (SOCT-ISC) and photo-driven intermolecular electron transfer / N. Rehmat, A. Toffoletti, Z. Mahmood, X. Zhang, J. Zhao, A. Barbon // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – Vol. 8. – № 14. – P. 4701-4712.
 142. Dong Y. Spin-Orbit Charge-Transfer Intersystem Crossing (SOCT-ISC) in Bodipy-Phenoxazine Dyads: Effect of Chromophore Orientation and Conformation Restriction on the Photophysical Properties / Y. Dong, A.A. Sukhanov, J. Zhao, A. Elmali, X. Li, B. Dick, A. Karatay, V.K. Voronkova. – 2019.
 143. Frisch M. Gaussian 09, Revision A.1. / M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman // Wallingford, Conn, USA: Gaussian Inc. – 2009.

144. Chen X. Efficient Spin–Orbit Charge-Transfer Intersystem Crossing and Slow Intramolecular Triplet–Triplet Energy Transfer in Bodipy–Perylenebisimide Compact Dyads and Triads / X. Chen, N. Rehmat, I.V. Kurganskii, P. Maity, A. Elmali, J. Zhao, A. Karatay, O.F. Mohammed, M.V. Fedin // *Chemistry – A European Journal*. – 2023. – Vol. 29. – № 61. – P. e202302137.
145. Sadiq F. Thienyl/phenyl bay-substituted perylenebisimides: Intersystem crossing and application as heavy atom-free triplet photosensitizers / F. Sadiq, Z. Wang, Y. Hou, J. Zhao, A. Elmali, D. Escudero, A. Karatay // *Dyes and Pigments*. – 2021. – Vol. 184. – P. 108708.
146. Yu Z. Accessing the Triplet State in Heavy-Atom-Free Perylene Diimides / Z. Yu, Y. Wu, Q. Peng, C. Sun, J. Chen, J. Yao, H. Fu // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – № 14. – P. 4717-4722.
147. Nishizawa S. Theoretical Investigation of the Dependence of Exchange Interaction on Dihedral Angle between Two Aromatic Rings in a Wire Unit / S. Nishizawa, J. Hasegawa, K. Matsuda // *Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 43. – № 4. – P. 530-532.
148. Bogdanov A.V. Rotational Dynamics of Nitroxide Biradical in Room-Temperature Ionic Liquids Measured by Quantitative Simulation of EPR Spectra / A.V. Bogdanov, B.Y. Mladenova Kattnig, A.Kh. Vorobiev, G. Grampp, A.I. Kokorin // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2020. – Vol. 124. – № 48. – P. 11007-11014.
149. Eng J. Understanding and Designing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Beyond the Energy Gap Approximation / J. Eng, T.J. Penfold // *The Chemical Record*. – 2020. – Vol. 20. – № 8. – P. 831-856.
150. Zhang X. Red Light-Emitting Thermally-Activated Delayed Fluorescence of Naphthalimide-Phenoxazine Electron Donor-Acceptor Dyad: Time-Resolved Optical and Magnetic Spectroscopic Studies / X. Zhang [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2022. – Vol. 28. – № 37. – P. e202200510.
151. Wang B. 1,8-Naphthalimide-based hybrids for efficient red thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes / B. Wang, Y. Zheng, T. Wang, D. Ma, Q. Wang // *Organic Electronics*. – 2021. – Vol. 88. – P. 106012.
152. Jena S. Delayed Fluorescence, Room Temperature Phosphorescence, and Mechanofluorochromic Naphthalimides: Differential Imaging of Normoxia and Hypoxia Live Cancer Cells / S. Jena, P. Dhanalakshmi, G. Bano, P. Thilagar // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2020. – Vol. 124. – № 26. – P. 5393-5406.
153. Qi S. Highly Efficient Aggregation-Induced Red-Emissive Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials with Prolonged Fluorescence Lifetime for Time-Resolved Luminescence Bioimaging / S. Qi, S. Kim, V.-N. Nguyen, Y. Kim, G. Niu, G. Kim, S.-J. Kim, S. Park, J. Yoon // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – № 46. – P. 51293-51301.
154. Martínez J.P. Effects of Dispersion Forces on Structure and Photoinduced Charge Separation in Organic Photovoltaics / J.P. Martínez, D.E. Trujillo-González, A.W.

- Götz, F.L. Castillo-Alvarado, J.I. Rodríguez // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121. – № 37. – P. 20134-20140.
155. Yu H. Visible-Light Photochemical Reduction of CO₂ to CO Coupled to Hydrocarbon Dehydrogenation / H. Yu, E. Haviv, R. Neumann // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – № 15. – P. 6219-6223.
156. Liu D. Long-Lived Charge-Transfer State Induced by Spin-Orbit Charge Transfer Intersystem Crossing (SOCT-ISC) in a Compact Spiro Electron Donor/Acceptor Dyad / D. Liu [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – № 28. – P. 11591-11599.
157. Chen X. Long-Lived Charge-Transfer State in Spiro Compact Electron Donor–Acceptor Dyads Based on Pyromellitimide-Derived Rhodamine: Charge Transfer Dynamics and Electron Spin Polarization / X. Chen, A.A. Sukhanov, Y. Yan, D. Bese, C. Bese, J. Zhao, V.K. Voronkova, A. Barbon, H.G. Yaglioglu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – Vol. 61. – № 33. – P. e202203758.
158. Xiao X. A long-lived charge-separated state of spiro compact electron donor–acceptor dyads based on rhodamine and naphthalenediimide chromophores / X. Xiao, I. Kurganskii, P. Maity, J. Zhao, X. Jiang, O.F. Mohammed, M. Fedin // *Chemical Science*. – 2022. – Vol. 13. – № 45. – P. 13426-13441.
159. Hou Y. Electronic coupling and spin–orbit charge transfer intersystem crossing (SOCT-ISC) in compact BDP–carbazole dyads with different mutual orientations of the electron donor and acceptor / Y. Hou [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 152. – № 11. – P. 114701.
160. Karimata A. Direct Observation of Hole Shift and Characterization of Spin States in Radical Ion Pairs Generated from Photoinduced Electron Transfer of (Phenothiazine)_n–Anthraquinone (n = 1, 3) Dyads / A. Karimata [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – Vol. 118. – № 47. – P. 11262-11271.
161. Karimata A. Photoinduced Charge Separation of 10-Phenyl-10 *H* -phenothiazine–2-Phenylanthraquinone Dyad Bridged by Bicyclo[2.2.2]octane / A. Karimata, H. Kawauchi, S. Suzuki, M. Kozaki, N. Ikeda, K. Keyaki, K. Nozaki, K. Akiyama, K. Okada // *Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 42. – № 8. – P. 794-796.
162. Suzuki S. Highly Efficient Photoproduction of Charge-Separated States in Donor–Acceptor-Linked Bis(acetylide) Platinum Complexes / S. Suzuki, R. Sugimura, M. Kozaki, K. Keyaki, K. Nozaki, N. Ikeda, K. Akiyama, K. Okada // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – № 30. – P. 10374-10375.
163. Martin R.H. *The Helicenes* / R.H. Martin // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1974. – Vol. 13. – № 10. – P. 649-660.
164. Shen Y. *Helicenes: Synthesis and Applications* / Y. Shen, C.-F. Chen // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112. – № 3. – P. 1463-1535.
165. Sapir M. Intersystem crossing in the helicenes / M. Sapir, E.V. Donckt // *Chemical Physics Letters*. – 1975. – Vol. 36. – № 1. – P. 108-110.

166. Schmidt K. Intersystem Crossing Processes in Nonplanar Aromatic Heterocyclic Molecules / K. Schmidt [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol. 111. – № 42. – P. 10490-10499.
167. Kim S.S. Intersystem crossing in hexahelicene / S.S. Kim, S.I. Weissman // *Journal of the American Chemical Society*. – 1979. – Vol. 101. – № 19. – P. 5863-5864.
168. Wang Y.-W. Dihydronaphthalene-Fused Boron-Dipyrromethene (BODIPY) Dyes: Insight into the Electronic and Conformational Tuning Modes of BODIPY Fluorophores / Y.-W. Wang, A.B. Descalzo, Z. Shen, X.-Z. You, K. Rurack // *Chemistry - A European Journal*. – 2010. – Vol. 16. – № 9. – P. 2887-2903.
169. Dong Y. Twisted Bodipy Derivative as a Heavy-Atom-Free Triplet Photosensitizer Showing Strong Absorption of Yellow Light, Intersystem Crossing, and a High-Energy Long-Lived Triplet State / Y. Dong, B. Dick, J. Zhao // *Organic Letters*. – 2020. – Vol. 22. – № 14. – P. 5535-5539.
170. Dong Y. Twisted BODIPY derivative: intersystem crossing, electron spin polarization and application as a novel photodynamic therapy reagent / Y. Dong [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 23. – № 14. – P. 8641-8652.
171. Balasubramani S.G. TURBOMOLE: Modular program suite for ab initio quantum-chemical and condensed-matter simulations / S.G. Balasubramani [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 152. – № 18. – P. 184107.
172. Frisch M. Gaussian 16 / M. Frisch [et al.] // Wallingford, Conn, USA: Gaussian Inc. – 2016.
173. Kandrashkin Y.E. Balance between Triplet States in Photoexcited Orthogonal BODIPY Dimers / Y.E. Kandrashkin, Z. Wang, A.A. Sukhanov, Y. Hou, X. Zhang, Y. Liu, V.K. Voronkova, J. Zhao // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2019. – Vol. 10. – № 15. – P. 4157-4163.