На правах рукописи

he

Валиев Рашид Ринатович

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

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научный консультант: доктор физико-математических наук, доцент, Черепанов Виктор Николаевич, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

### Официальные оппоненты:

Кетков Сергей Юлиевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлорганической химии» им. Г. А. Разуваева Российской академии наук», заведующий лабораторией строения металлорганических и координационных соединений (Нижний Новгород)

Горин Дмитрий Александрович, доктор химических наук, профессор, профессор, центр фотоники и квантовых материалов автономной некоммерческой образовательной организации высшего профессионального образования «Сколковский институт науки и технологий» (Москва)

**Медведев Эмиль Самуилович**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, главный научный сотрудник (Черноголовка)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук», (Новосибирск)

Защита состоится 16 июня 2020 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского», по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корпус 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте https://diss.unn.ru/998 и в Фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » марта 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.166.08 кандидат химических наук



Буланов Евгений Николаевич

## Общая характеристика работы

В диссертационной работе представлены результаты исследований ароматичности, электронных состояний, спектроскопических, фотофизических и магнитных свойств макрогетероциклических молекулярных соединений, таких как порфириноиды и гетеро[8]циркулены теоретическими методами квантовой химии. Значительная доля исследований посвящена расчету констант скоростей безызлучательных электронных переходов из первых принципов, главным образом с использованием алгоритма, созданного автором. Определяется индекс ароматичности, вычисляются магнитно индуцированные токи, энергии электронных состояний. Рассмотрены также макрогетероциклические соединения, органической которые важны В электронике.

Актуальность работы. Макрогетероциклические молекулярные соединения, такие как порфириноиды, гетеро[8]циркулены, представляют области химической технологии, интерес В такой значительный как электроника, биосенсорика, поскольку они обладают органическая уникальными структурными, ароматическими, спектральными И фотофизическими свойствами. В силу специфической планарной структуры, химической и термической стабильности молекулы гетеро[8]циркуленов могут быть использованы в качестве элементарных фрагментов для построения графена, фуллеренов. наноструктур наподобие При этом молекулы гетеро[8]циркуленов в основном люминесцируют в синей области оптического электромагнитного спектра, что делает их перспективными в области создания «синих» органических светодиодов. В свою очередь молекулы порфириноидов распространены в природе и задействованы в таких химических процессах, как процесс фотосинтеза, дыхательных процессах живых организмов, а также используются в технологии создания сенсоров, химическом катализе, в различных приложениях нанотехнологии. Основную роль в разработке конкретных устройств химической технологии на базе рассматриваемых молекул играет знание ИХ структурных, ароматических, спектральных и фотофизических свойств.

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

Степень разработанности темы исследования. Анализ литературных данных к моменту постановки научной задачи, которая решается в данной работе, показал, что

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

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

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

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

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

Перечисленные выше нерешенные задачи и проблемы теоретической химии, физической химии, а также их практическая значимость, новые алгоритмы их решения составляют и определяют актуальность исследований настоящей диссертационной работы.

Цель и задачи работы. Основной целью диссертационного исследования является разработка новых алгоритмов решения на базе квантово-химических методов и их использование для исследования ароматических, электронных, фотофизических и фотохимических, спектроскопических, и магнитных свойств макрогетероциклических соединений для задач органической электроники, химической физики. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

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

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

3. Разработать алгоритм, методы для вычисления констант скоростей электронных переходов, характеристик люминесценции органических и металлорганических соединений из первых принципов.

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

Методология и методы исследования. Методами исследования являлись методы квантовой химии, такие как теория функционала плотности,

*ab initio* формализм теории связанных кластеров, конфигурационного разложения, модель Биксона – Джортнера для оценки констант скоростей электронных переходов, теория вычисления магнитно индуцированных токов в силу того, что они позволяют строить теоретические модели, проводить расчеты для оценки различных физико-химических свойств молекулярных систем. Благодаря этому можно предсказывать химические и физические свойства молекул и веществ, предварительно их не синтезируя.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Константы скорости внутренней и интеркомбинационной конверсий корректно вычисляются в модели Биксона-Джортнера в Герцберг-Теллеровском приближении. При этом, в качестве аппроксимации в пределах одного порядка вычисления константы скорости интеркомбинационной конверсии с одноэлектронным оператором спин-орбитального взаимодействия и константы скорости внутренней конверсии в приближении Франка – Кондона корректны, если фактор Хуанга – Риса хотя бы для одного нормального колебания с частотой от 1000 до 3000 см<sup>-1</sup> более 0,1.

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

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

– антиароматичность;

– парамагнетизм во внешнем магнитном поле

– появление паратропического тока (> 10 нА/Т) во внешнем магнитном поле с величиной магнитной индукции до 1,5 Тл;

– величину константы интеркомбинационной конверсии между первым возбужденным электронным триплетным состоянием и основным синглетным порядка 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>.

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

5. В гетеро[8]циркуленах положение сильно разрешенного (15,0 Бор) магнитно-дипольного электронного перехода в инфракрасной области электромагнитного спектра обуславливает их антиароматичность, в видимой области – их неароматичность, а в ультрафиолетовой области – их ароматичность.

6. Зависимость магнитной восприимчивости от магнитноиндуцированного тока для порфириноидов является квазилинейной.

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

8. Основным каналом тушения флуоресценции для молекул Alq<sub>3</sub>, и Ir(ppy)<sub>3</sub> является интеркомбинационная конверсия, а для Zn(DFP-SAMQ)<sub>2</sub> – внутренняя конверсия.

#### Научная новизна:

1. Впервые показано, как индекс ароматичности ароматических, антиароматических и неароматических молекул определяет их энергии электронных переходов, магнитную восприимчивость, константы скоростей безызлучательных электронных переходов.

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

3. Впервые разработан алгоритм вычисления магнитно-индуцированных токов для сильно антиароматических молекул порфириноидов и гетеро[8]циркуленов в рамках теории функционала плотности.

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

Достоверность полученных результатов. Полученные в работе научные результаты и выводы полностью согласуются с современными теоретическими физической химии, теоретической представлениями В химии, теорией ароматичности, квантовой химии, электронной спектроскопией И спектроскопией ядерного магнитного резонанса, подтверждаются согласием с имеющимися в литературе и измеренными значениями квантовых выходов флуоресценции, фосфоресценции, временами жизни синглетных и триплетных электронных состояний, с экспериментальными и расчетными спектрами ПМРспектроскопии, детектированием магнитно-индуцированной плотности тока, поведением молекул в химических реакциях, представлением в области теории ароматичности:

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

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

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

– экспериментально показано, что сильно антиароматические порфириноиды являются парамагнитными.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость полученных результатов состоит в том, что:

1. Разработанный алгоритм для расчета внутримолекулярных кинетических или фотофизических констант скоростей электронных переходов использует высокоточные методы квантовой химии для вычисления матричных элементов оператора неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия без экспериментальных подгоночных коэффициентов. Кроме того, в рамках

данного алгоритма явно вычисляются все колебательные интегралы, которые необходимы для вычислений констант скоростей электронных переходов. Благодаря этому можно вычислять квантовые выходы флуоресценции, фосфоресценции, выходы в триплетные электронные состояния для любых молекул в адиабатическом приближении, причем в рамках приближений Франка – Кондона и Герцберг – Теллера. Это позволяет теоретически изучать фотохимические и фотофизические процессы.

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

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что развитый алгоритм для расчета констант скоростей электронных переходов позволяет предсказывать люминесцентные и фотохимические, фотофизические, свойства органических и металлорганических молекул. Это позволяет решать фотохимии, практические задачи в области фотофизики, электронной спектроскопии, химической технологии, предварительно не синтезируя вещества. На основе данного алгоритма создана вычислительная программа «RATES» – государственное свидетельство №2018665396 на языке Питон 2.7. Связь индекса ароматичности со спектроскопическими свойствами молекул позволяет определять ароматические свойства через спектроскопические и наоборот. Парамагнитные молекулы с закрытой электронной оболочкой и востребованы в различных областях лостаточно редки химической технологии, а также в технологии создания веществ с хорошей электрической проводимостью. Таким образом, найденные парамагнитные молекулы порфириноидов настоящей работе быть востребованы В могут В рассматриваемых областях.

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

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

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: International Symposium «Spin Chemistry and Beyond» (Stockholm, Sweden, 2013); The Fourth Moscow Solar System Symposium (4M–S3) (Москва, 2013); всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2014); Workshop on MAGnetically Induced Currents in

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

Публикации. Материалы диссертации в полном объеме опубликованы в научной печати, в том числе, в рецензируемых журналах в количестве 47 статей.

Личный вклад автора. При получении результатов настоящей работы вклад автора является определяющим и выражается в постановке решаемых разработке проведении задач, методов, непосредственных расчетов, обсуждении и интерпретации полученных в ходе исследования результатов. При творческом участии В. Н. Черепанова были апробированы формулы расчеты констант скоростей электронных переходов в рамках модели Биксона – Джортнера в приближении Франка – Кондона и получено их расширение в Герцберг – Теллеровском приближении. Совместно с коллективом ИЗ Университета Хельсинки в лице профессора Даге Сундхольма, исследователя Хайки Флигл были исследованы ароматические свойства серии молекул порфириноидов и разработан алгоритм расчета сильно антиароматических При непосредственном участии профессора Б. Ф. Минаева. молекул. Г. В. Барышникова Королевского технологического университета ИЗ Стокгольма была поставлена задача об исследовании ароматичности и фотофизических свойств молекул гетеро[8]циркуленов. При этом следует отметить, что все расчеты фотофизики, ароматичности данных молекул были непосредственно автором. профессором проведены Совместно С Т. Н. Копыловой, доцентом Р. М. Гадировым Томского государственного университета были теоретически И экспериментально исследованы органические красители, металлорганические соединения, актуальные В области создания лазерных красителей, органических светодиодов (OLED). При этом все теоретические расчеты проведены непосредственно автором. Совместно с группой из Университета Буффало (США) в лице профессора П. Прассада, профессора Г. Чена и профессора Х. Огрена из Королевского технологического университета Стокгольма была поставлена задача об увеличении эффективности свечения апконверсных наночастиц, которые используются в биовизуализации за счет безызлучательного переноса энергии с ароматических красителей. С научной группой из Томского политехнического университета в лице кандидата химических наук П. С. Постникова, доктора химических наук М. Е. Трусовой и доктора химических наук, профессора М. С. Юсубова были исследованы спектроскопические и ароматические свойства молекул 3-нитроформазанов и вердазильных радикалов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 282 наименования. Полный объем диссертации – 229 страниц. Диссертация содержит 55 рисунков и 38 таблиц.

## Основное содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, изложена структура и краткое содержание работы, перечислены выносимые на защиту положения, рассматриваются сведения о внедрении результатов.

В первой главе приведен обзор развития концепции «ароматичность» и ее непосредственной связи с магнитно индуцированными токами в молекулах. Рассматриваются современные экспериментальные и теоретические методы, использование позволяет которых оценивать И вычислять магнитно индуцированный ток В молекулах. Отмечается, что главным экспериментальным методом детектирования магнитно индуцированных токов и в целом определения индекса ароматичности молекул является метод резонанса спектроскопии протонного магнитного (ПМР-спектроскопия). основная Приводится теоретическая формула расчета магнитно для индуцированной плотности тока:

$$j = j^{d} + j^{p} = -\left(\frac{e^{2}}{m_{e}}\right)A\psi_{0}^{2} - i\left(\frac{e\hbar}{2m_{e}}\right)\sum_{n\neq0}(c_{n} - c_{n}^{*})(\psi_{n}^{(0)}\nabla\psi_{0} - \psi_{0}\nabla\psi_{n}^{(0)})$$
(1)

Здесь е и  $m_e$  – заряд и масса электрона, A – векторный потенциал,  $\psi_0$  и  $\psi_n^{(0)}$  – невозмущенные волновые функции основного и возбужденного электронного состояния. Коэффициенты разложения первого порядка теории возмущений определяются, как

$$c_n = \frac{\langle n \mid \hat{L} \mid 0 \rangle}{\Delta E_{n0}}.$$
(2)

Здесь  $\Delta E_{n0}$  – энергетическая разность между основным и возбужденным электронным состояниями, а оператор  $\hat{L}$  есть оператор углового момента. Формула (1) определяет составляющие магнитно индуцированного тока:  $j^d$  – диатропическая составляющая и  $j^p$  – паратропическая. Отмечается, что наиболее универсальным методом вычисления j является метод GIMIC, в котором j вычисляется на основе данных тензоров магнитного ядерного экранирования и электронных плотностей, которые могут быть получены методами теории функционала плотности и *ab initio* методами.

На рисунке 1 показаны значения *j*, полученные методом GIMIC на уровне DFT/B3LYP/def2-TZVP теории для ароматического, неароматического и антиароматического гетеропорфириноидов. В ароматических молекулах магнитно индуцированная плотность тока положительная, в неароматических около нуля (-2 HA/T < j < 2 HA/T)И В антиароматических системах отрицательна. К примеру, для известных молекул: в бензоле j = 11.8 нA/T, в циклобутадиене j = -19,9 нА/Т; в циклогексане j = 0,2 нА/Т.



Рисунок 1 — Магнитно индуцированная плотность тока в нА/Т в молекулах гетеропорфириноидов: а) ароматическая система; б) неароматическая и в) антиароматическая

В первой главе также отмечается вклад автора в расчет значений j для молекул, где преобладает  $j^p$  или для так называемых антиароматических молекул. Указывается, что одним из универсальных методов расчета j для любого класса молекул с разным индексом ароматичности является метод теории возмущений Меллера – Плессета (МР2). При этом более дешевым вариантом в терминах компьютерной стоимости является метод теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом BHLYP.

Отмечается, что через значения магнитно индуцированных токов можно характеризовать не только ароматичность, но также оценивать магнитную восприимчивость молекул и внутримолекулярные энергии водородных связей.

Вторая глава посвящена развитию теории расчета спектроскопических и фотофизических свойств молекул. Отмечается, что достаточным методом для расчета энергий синглетных и триплетных возбужденных электронных состояний является метод расширенной квазивырожденной многоконфигурационной теории возмущений в приближении второго порядка (XMC-QDPT2). Использование данного метода приводит к расчетным точностям до 0,1–0,2 эВ.

Описывается фотофизический алгоритм, предложенный автором для расчета констант скоростей электронных переходов из первых принципов. Основные расчетные формулы для вычисления констант скоростей электронных переходов внутренней ( $k_{IC}$ ) и интеркомбинационной конверсий ( $k_{ISC}$ ):

$$k_{ISC} = \frac{4}{\Gamma_{f}} \sum_{n_{1},n_{2},\dots,n_{3N-6}}^{E_{if}=n_{1}\omega_{1}+n_{2}\omega_{2}+\dots,n_{3N-6}} \left( H_{SO}^{if} \left|_{\bar{R}=\bar{R}_{0}} \left[ \prod_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{e^{-y_{k}} y_{k}^{n_{k}}}{n_{k}!} \right)^{1/2} \right] + \sum_{j=1}^{3N-6} ht_{j}W_{j} \cdot \left[ \prod_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{e^{-y_{k}} y_{k}^{n_{k}}}{n_{k}!} \right)^{1/2} \right] \right)^{2}, \quad (3)$$

$$k_{IC} = \frac{4}{\Gamma_{f}} \sum_{n_{1},n_{2},\dots,n_{3N-6}}^{E_{if}=n_{1}\omega_{1}+n_{2}\omega_{2}+\dots,n_{3N-6}\omega_{3N-6}} \left( D\prod_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{e^{-y_{k}} y_{k}^{n_{k}}}{n_{k}!} \right)^{1/2} + \left[ \sum_{j=1}^{3N-6} d_{j} \cdot non_{j} \prod_{\substack{k=1\\k\neq j}}^{3N-6} \left( \frac{e^{-y_{k}} y_{k}^{n_{k}}}{n_{k}!} \right)^{1/2} \right] + \left( \sum_{j=1}^{N-6} d_{j} \cdot non_{j} \prod_{\substack{k=1\\k\neq j}}^{3N-6} \left( \frac{e^{-y_{k}} y_{k}^{n_{k}}}{n_{k}!} \right)^{1/2} \right) \right)^{2} \right)$$

$$(4)$$

Формулы (3) и (4) являются ключевыми формулами алгоритма, полученным автором настоящей работы. Формально выражения получены в адиабатическом приближении при разложении электронных матричных элементов оператора неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия в ряд Тейлора с сохранением двух первых членов. Другими словами, данные формулы получены в Герцберг – Телеровском (ГТ) приближении. Здесь  $H_{SO}^{if}|_{\vec{R}=\vec{R}_0}$  – матричный элемент полного оператора спин-орбитального взаимодействия  $(\hat{H}_{SO} = \hat{H}_{SO}(1) + \hat{H}_{SO}(1,2))$ , вычисляемый в равновесной геометрии начального электронного состояния,  $E_{if} = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + ... n_{3N-6} \omega_{3N-6} -$ условие выполнения закона сохранения энергии, где n<sub>i</sub> и  $\omega_i$  – кратность возбуждения и основная колебательная соответствующего частота гармонического осциллятора. Используемые величины в (3), (4) представлены отдельно:

$$W_{jj'} = -\sum_{\nu} \sum_{q} \sum_{\nu'} \sum_{q'} < \frac{\varphi_i(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) \partial^2 \varphi_f(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R})}{\partial R_{\nu q} R_{\nu' q'}} >|_{R=\bar{R}_0} M_{\nu}^{-1/2} M_{\nu'}^{-1/2} L_{\nu q j} L_{\nu' q' j'}$$
(5),

$$D = -\sum_{\nu} \sum_{q} (2M_{\nu})^{-1} < \varphi_{i}(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) \left| \frac{\partial^{2}}{\partial R_{\nu q}^{2}} \left| \varphi_{f}(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) \right|_{\vec{R} = \vec{R}_{0}}$$
(6),

$$d_{j} = -\sum_{v} \sum_{q} M_{v}^{-1/2} L_{vqj} < \varphi_{i}(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R}) \frac{\partial \varphi_{f}(\vec{r}, \vec{s}, \vec{R})}{\partial R_{vq}} > |_{\vec{R} = \vec{R}_{0}}$$
(7),

$$ht_{j} = \langle \chi_{i0_{j}}(Q_{j}) | Q_{j} | \chi_{fn_{j}}(Q_{j}) \rangle = \left[\frac{1}{2\omega_{j}n_{j}!}(n_{j} + y_{j})^{2} \cdot e^{-y_{j}} \cdot y_{j}^{n_{j}-1}\right]^{1/2},$$
(8)

$$non_{j} = \langle \chi_{i0_{j}}(Q_{j}) | \frac{\partial}{\partial Q_{j}} | \chi_{fn_{j}}(Q_{j}) \rangle = \left[\frac{1}{2n_{j}!}\omega_{j}(n_{j}-y_{j})^{2} \cdot e^{-y_{j}} \cdot y_{j}^{n_{j}-1}\right]^{1/2}, \quad (9)$$

$$y_{j} = \frac{1}{2} (\omega_{j}) \cdot |Q^{f}_{0_{j}} - Q^{i}_{0_{j}}|^{2} , \qquad (10)$$

$$W_{j} = \left[\sum_{\nu} \sum_{q} \left(\frac{\partial (H_{SO}^{if})}{\partial R_{\nu q}}\right|_{R=\bar{R}_{0}} M_{\nu}^{-1/2} L_{\nu q j}\right].$$
(11)

В выражениях (5), (6)  $< \frac{\varphi_i(\vec{r},s,\vec{R})\partial^2 \varphi_j(\vec{r},s,\vec{R})}{\partial R_{vq}R_{v'q'}} >|_{R=\bar{R}_0}$  – матричный элемент оператора неадиабатичности второго порядка,  $M_v$  – масса *v*-го атома, а  $L_{vqj}$  – матрица связи между декартовыми координатами ( $R_{vq}$ ) и нормальными  $Q_j$ :  $R_{vq} - R_{0vq} = M_v^{-1/2}L_{vqj}Q_j$ . В выражении (7)  $< \varphi_i(\vec{r},s,\vec{R}) \frac{\partial \varphi_j(\vec{r},s,\vec{R})}{\partial R_{vq}} >|_{R=\bar{R}_0}$  – матричный элемент оператора неадиабатичности первого порядка. Величины  $ht_j$  и *non<sub>j</sub>* представляют собой фактор ГТ и колебательный фактор оператора неадиабатичности. Величины  $y_j$  вычисляются с использованием расчетных значений гессиана начального электронного состояния и градиента конечного.

Приводятся приближенные формулы для вычисления  $k_{IC}$  и  $k_{ISC}$ :

$$k_{ISC-FC} = \frac{4}{\Gamma_f} \left( H_{SO}^{if} \mid_{\bar{R}=\bar{R}_0} \right)^2 P, P = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \\ E_{if} - n_j \omega_j = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots n_{3N-6} \\ E_{if} - n_j \omega_j = n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots n_{3N-6} \omega_{3N-6} 3N-6} \prod_{k=1}^{N-6} \left( \frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!} \right)^{1/2},$$
(12)

$$k_{ISC-HT} = \sum_{j=1}^{\infty} (ht_j W_j \sqrt{P_j})^2, P_j = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}}}^{\sum_{k_{ij}-n_j \omega_j - n_j \omega_j - n_$$

$$k_{IC-FC} = \frac{4}{\Gamma_f} \sum_{j=1}^{\infty} (d_j \cdot non_j \sqrt{P_j})^2, P_j = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, \dots, n_{3N-6} \\ n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots, n_{3N-6} \\ n_3, \dots,$$

$$k_{IC-HT} = \frac{4}{\Gamma_f} \sum_{j} \sum_{j'} (non_j ht_{j'} W_{jj'} \sqrt{P_{jj'}})^2, P_{jj'} = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_1, n_2, \dots, n_{3N-6} \\ n_2 = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j' \\ k \neq j'}} (\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!})^{1/2} .$$
(15)

Фактически в выражениях (12)–(15) суммирование по модам проходит отдельно. Точность такого приближения не превышает одного порядка. При этом значения P,  $P_j$  и  $P_{jj'}$  могут быть вычислены с использованием подгоночных кривых. Конкретно на основе проделанных расчетов автором было найдено, что величины P,  $P_j$  и  $P_{jj'}$  зависят от энергии  $E_{if}$  и могут быть вычислены с использованием кривых, показанных на рисунке 2.

Использование той или иной кривой основано на колебательной структуре молекулы, а именно на значениях *у* или факторов Хуанга – Риса (ХР) для колебательных частот. Кривая **A** используется тогда, когда существует, по крайней мере, одна мода с частотой > 1000 см<sup>-1</sup> и 0,5 > y > 0,1. Кривая **B** используется тогда, когда такой моды нет. Это соответствует случаю молекулы порфирина. При наличии еще целой серии мод с большими значениями XP y > 0,5 и частотами больше 1000 см<sup>-1</sup> используется кривая **C**.

Таким образом, были найдены зависимости сумм факторов Франка – Кондона (ФК) от значения энергетических щелей, позволяющие очень быстро оценивать значения *k*<sub>ISC</sub> и *k*<sub>IC</sub> из первых принципов.

Использование полных формул (3) и (4) и (12)–(15) позволило объяснить адекватные результаты, получаемые автором настоящей работы при вычислениях  $k_{ISC}$  с одноэлектронным оператором  $\hat{H}_{so}(1)$  в ФК-приближении для большинства молекул.

При выполнении условия с наличием моды больше 1000 см<sup>-1</sup> с ХР

фактором > 0,1 ГТ член  $\sum_{j=1}^{3N-6} ht_j W_j \cdot \left[\prod_{\substack{k=1 \ k \neq j}}^{3N-6} (\frac{e^{-y_k} y_k^{n_k}}{n_k!})^{1/2}\right]$  давал такой же вклад, что

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

выше приближение с оператором  $\hat{H}_{so}(1)$  приводило к адекватному результату для  $k_{ISC}$ . Такое приближение было некорректным для молекулы порфина, когда отмеченное условие не соблюдалось. Это связано с тем, что  $\hat{H}_{so}(1)$  и  $\hat{H}_{so}(1,2)$  дают почти одинаковый вклад в полный оператор  $\hat{H}_{so}$ , но с разными знаками для молекул с легкими атомами.

Отмечается, что в случае  $k_{IC}$  оба вклада  $k_{IC-FC}$  и  $k_{IC-HT}$  дают почти одинаковый вклад при соблюдении условия с наличием моды больше 1000 см<sup>-1</sup> с  $X\Phi > 0,1$ . При этом, если это условие не выполняется, вклад  $k_{IC-FC}$  значительно меньше, чем  $k_{IC-HT}$ . Поэтому в точных расчетах необходимо использовать вычисление  $k_{IC}$  с одновременным включением ФК- и ГТ-членов.

**В третьей главе** рассмотрены вычисленные магнитно индуцированные токи и фотофизические свойства порфириноидов.

Показано, что классические порфириноиды, такие как фталоцианин, азапорфирин и тетрабензопорфирин, обладают почти таким же полным





магнитно индуцированным током (21-25 нА/Т), как в случае порфина (27 нА/Т). Поэтому классические порфирины с формальным рассмотрением 18π-электронов обладают одинаковым почти индексом ароматичности.

Приводятся и обсуждаются значения  $k_{ISC}$  и  $k_{IC}$ , полученные для молекулы порфина, которые отображены в таблице 1.

Величины	ФК	ГТ	
kicsi	$3.10^{2}$	$7 \cdot 10^6$ ; ~10 <sup>7</sup>	
k <sub>ICS2</sub>	0,0	0,0	
k <sub>IC</sub>	1·10 <sup>3</sup>	8·10 <sup>7</sup>	
kr	4	5.106	
$\varphi_{fl}$	0,99	0,08	
<i>фfl</i> (эксп)	0,05		
$\omega(y)$	150(0,05); 310(0,14); 1393(0,03)		

Таблица 1 – Константы скоростей электронных переходов (с<sup>-1</sup>) для молекулы порфина в ФКи ГТ-приближениях с указанием также промотирующих мод (см<sup>-1</sup>) с значениями ХР факторов (у)

Ниже S<sub>1</sub> расположены только два триплета – T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub>, а ISC переход разрешен только с S<sub>1</sub> на T<sub>1</sub> ( $k_{ISCI}$ ). Как видно, ФК-приближение является некорректным для вычисления обоих  $k_{ISC}$  и  $k_{IC}$  в силу того, что занижает их значения на несколько порядков. ГТ-член в обоих случаях  $k_{ISC}$  и  $k_{IC}$  дает как минимум семь порядков и в этом случае вычисляемое значение  $\varphi_{fl}$  приводит к идеальному согласию с его экспериментальным измерением. Занижение обеих констант скоростей  $k_{ISC}$  и  $k_{IC}$  связано с малыми значениями ФК-факторов, которые используются в вычислениях по формулам (3) и (4). В молекуле порфина высокочастотная мода 1393 см<sup>-1</sup> имеет значение y = 0,03.

Обычно органические молекулы, содержащие ароматические кольца, имеют значения для данной моды порядка 0,1-0,3. Однако молекула порфина является достаточно «жесткой» π-сопряженной электронной системой. Об этом свидетельствует малое значение стоксового сдвига (< 100 см<sup>-1</sup>), а также то, что равновесные геометрии  $S_0$ фактически идентичны. Последнее  $S_1$ И равновесия обуславливает смещение положений малое гармонических осцилляторов и таким образом приводит к малому значению для y = 0.03.

Таким образом, в случае молекулы порфина все константы скоростей электронных переходов, вовлекаемые в вычисления  $\varphi_{fl}$ , должны быть вычислены в ГТ-приближении. Поэтому проведенные расчеты показывают, что в молекуле порфина так называемые спин-вибронные эффекты играют важную роль в фотофизических процессах.

Рассматриваются молекул гетеро[8]порфириноидов целые серии и расширенных порфириноидов, приводятся вычисленные значения магнитно индуцированных токов для них методом GIMIC. Отмечается, что полученные значения адекватно описывают индекс ароматичности (ароматична, антиароматична или неароматична?) данных молекул. Показано, что в так называемых антиароматических порфириноидах присутствует синглетное возбужденное электронное состояние с энергией 0,5–1,5 эВ. Электронный переход в это состояние из основного является магнитно дипольным интенсивный ~ 5.0 a. e. Отмеченный с моментом магнитно дипольный электронный переход обуславливает магнитно индуцированный момент во внешнем магнитном поле, большое значение i (10–50 нA/T) в этих молекулах, а также необычные короткие времена жизни триплетных электронных состояний.

На рисунке 3 представлен ряд антиароматических порфириноидов в координатах индекса ароматичности j (а), и магнитной восприимчивости (б), а также зависимости энергий первых пяти электронных переходов от j (в). Как видно из рисунка 3, при росте паратропической составляющей j, что относится к антиароматическим молекулам, магнитная восприимчивость становится положительной. Таким образом, четыре из рассматриваемых на рисунке 3 порфириноидов являются парамагнитными во внешнем магнитном поле. При этом они имеют закрытую синглетную электронную оболочку. Таким образом, их парамагнетизм обусловлен индуцированными магнитными токами. Кроме того, зависимость между j и магнитной восприимчивостью является почти линейной. Это позволяет оценивать одну величину на основе знания значений другой.

На рисунке 4 показаны также три ароматических и три антиароматических расширенных порфириноида.



Рисунок 3 — Зависимости магнитных и спектроскопических свойств для антиароматических молекул: а) зависимость *j* от магнитной восприимчивости с индексами ароматичности; б) зависимость *j* от магнитной восприимчивости; в) зависимость энергий первых пяти электронных переходов от *j* 



 $k_{ISC}(T_1 \to S_0) \sim 10^7 \, \mathrm{c}^{-1}$ 

Рисунок 4 – Ароматические и антиароматические порфириноиды (показана магнитно индуцированная плотность тока)

Как видно рисунка 4 ИЗ в антиароматических молекулах  $k_{ISC}$  имеет необычно большое значение  $(10^7 c^{-1})$  в силу энергетически низко расположенного триплетного возбужденного электронного состояния Т<sub>1</sub>. Это обуславливает короткое время жизни 0,1 мкс Т<sub>1</sub>. Экспериментальное измерение показывает еще меньшее ультракороткое время жизни 0,002 мкс.

Таким образом, показано, что антиароматические порфириноиды имеют необычные магнитные свойства, электронную спектроскопию и магнитно индуцированные плотности тока.

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

Описывается номенклатура, принятая для гетеро[8]циркуленов,

показанная на рисунке 5. Внутренний периметр – hub – состоит n атомов углерода.

Внешний периметр состоит из четырех гетеро атомов. В работе автора показано, внутренний периметр hub является антиароматическим, что а внешний rim – ароматическим, путем вычисления магнитно индуцированных токов. При этом суммарная ј в них близка к нулю, что указывает на их неароматическую природу. показано, Кроме того, ЧТО дикатионы гетеро[8]циркуленов антиароматичными являются ароматичными, или а дианионы ароматичными.



Рисунок 5 – Номенклатура гетеро[8]циркуленов: а) первый синтезированный гетеро[8]циркулен – тетраокса[8]циркулен, б) внутренний периметр – hub, внешний параметр – rim

Вычисленные нейтральной, j для заряженных форм дважды тетраокса[8]циркуленов показаны на рисунке 6. Как видно из рисунка, π-электронная от заряда делокализация зависит в тетраокса[8]циркулене. При этом внутренний цикл (hub) имеет паратропическую ј только в нейтральной и дикатионной формах.

В 2018 году автором настоящей работы было показано, что между *j*, индексом ароматичности и магнитно дипольными электронными переходами в гетеро[8]циркуленах существует зависимость, которая приведена в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, между положением интенсивного магнитно электронного перехода дипольного И значением *j* имеется корреляция, которая в принципе описывается формулами (1) и (2). Когда данный электронный переход (S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub> в дикатионе) расположен ниже 1,5 эВ, то он дает значимый вклад в паратропическую составляющую ј в силу малого значения данного электронного перехода. энергии В этом случае *ј* является паратропическим с большим значением -46,1 нА/Т, что хорошо описывается членом (2). При увеличении электронного данного перехода энергии до 3,48 эВ  $(S_0 \rightarrow S_1)$ в нейтральной форме) составляющая паратропическая уменьшается, молекула И становится случае неароматической. В дианионов энергия электронного перехода также (до 3,65 эВ), увеличивается при этом магнитного значение момента перехода падает почти на два порядка, что приводит к вкладу паратропической малому составляющей İ образом И таким к диатропической доминированию составляющей. Последнее определяет ароматическую природу дианионов.



Рисунок 6 – Магнитно индуцированные плотности токов в а) нейтральной форме; б) дикатион; в) дианион

Таблица 2 – Энергии вертикальных электронных переходов (в эВ), магнитные моменты переходов (а.е.) в скобках, полученные *ab initio* методами СС2 и ADC(2), а также вычисленные значения магнитно индуцированных плотностей токов в нА/Т, полученные методом MP2/def2-TZVP

Нейтральная форма				
Электронный переход	CC2	ADC(2)		
$S_0 \rightarrow S_1$	3,46(13,8)	3,48(12,9)		
$S_0 \rightarrow S_2$	3,64(0,0)	3,67(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_3$	3,64(0,0)	3,67(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_4$	3,75(0,0)	3,72(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_5$	4,54(0,0)	4,63(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_6$	4,95(0,0)	5,04(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_7$	4,95(0,0)	5,35(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_8$	5,31(0,0)	5,35(0,00)		
<i>I</i> (nA T <sup>-1</sup> ) MP2	-2,5			
	Дикатион			
Электронный переход	CC2	ADC(2)		
$S_0 \rightarrow S_1$	0,44(0,0)	0,38(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_2$	0,65(10,7)	0,53(7,90)		
$S_0 \rightarrow S_3$	0,98(0,0)	0,65(1,10)		
$S_0 \rightarrow S_4$	2,14(0,0)	1,87(2,22)		
$S_0 \rightarrow S_5$	2,17(0,0)	2,13(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_6$	2,73(0,40)	2,65(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_7$	2,82(0,8)	2,75(0,60)		
$S_0 \rightarrow S_8$	3,02(9,0)	2,96(7,80)		
<i>I</i> (nA T <sup>-1</sup> ) MP2	-46,1			
	Дианион			
Электронный переход	CC2	ADC(2)		
$S_0 \rightarrow S_1$	2,33(0,0)	2,44(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_2$	2,33(0,0)	2,44(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_3$	2,81(0,0)	3,04(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_4$	3,33(0,00)	3,26(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_5$	3,34(0,00)	3,28(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_6$	3,34(0,00)	3,28(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_7$	3,4(0,00)	3,28(0,00)		
$S_0 \rightarrow S_8$	3,55(0,2)	3,65(0,14)		
<i>I</i> (nA T <sup>-1</sup> ) MP2	-22,1			

Приведенная выше корреляция в таблице 2 характерна для целой серии молекул гетеро[8]циркуленов. Таким образом, найдена связь между ароматичностью, магнитно индуцированными плотностями токов и электронной спектроскопией гетеро[8]циркуленов в различных зарядовых состояниях.

На основе полуэмпирического метода INDO в программном пакете В. Я. Артюхова, а также с использованием *ab initio* метода XMC-QDPT2 и метода CASSCF вычислены  $k_{ISC}$  и  $k_{IC}$  для целой серии бензоаннелированных гетеро[8]циркуленов. Исследованные структуры показаны на рисунке 7.

Данные молекулы актуальны в технологии создания органических светоизлучающих диодов и благодаря проведенным вычислениям были выбраны структуры с наибольшим значением квантового выхода флуоресценции и на них были созданы данные устройства.



Рисунок 7 – Классические и бензоаннелированные гетеро[8]циркулены

Проведенные расчеты показывают, что основным каналом тушения флуоресценции для данных молекул является интеркомбинационная конверсия за исключением молекулы тетраокса[8]циркулена, где тушение осуществляется за счет внутренней конверсии. Особенность данной молекулы связано с тем, в ней интеркомбинационные конверсии на энергетически низкие что триплетные электронные состояния с первого возбужденного электронного состояния (S<sub>1</sub>) запрещены в силу высокой симметрии D<sub>4</sub>H. Следует отметить, что получено значение  $k_{IC} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ , где матричный элемент оператора неадиабатичности вычислялся методом INDO в геометрии S<sub>0</sub>. Аналогичные вычисления были проведены в геометрии S<sub>1</sub>, и было получено выражение  $k_{IC} = 5.8 \cdot 10^6 \, \text{c}^{-1}$ . Оба значения являются заниженными, так как вычисляемый квантовый выход флуоресценции в этих случаях получается завышенным по сравнению с экспериментальным значением. В работах автора было показано, что действительное значение  $k_{IC} = 6 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ , и оно обусловлено наличием высокочастотной моды 1700 см<sup>-1</sup> с фактором XP равным 0,8, что является нетипичным случаем, так как для всех остальных бензоаннелированных гетеро[8]циркуленов она фактически отсутствует или имеет гораздо меньше значение XP (~0,3). В работе автора за 2015 год впервые была проанализирована вибронная структура электронно-колебательного спектра поглощения различных гетеро[8]циркуленов, включая и тетракса[8]циркулен. Было показано, что мода 1700 см<sup>-1</sup> с фактором ХР равным 0,8 активна и в ГТприближении в комбинациях с другими модами. На рисунке 9 приведена форма данной основной колебательной моды. В колебание вовлекаются в основном только атомы hub или внутреннего периметра.



Рисунок 9 – Промотирующая мода с частотой 1700 см<sup>-1</sup> и фактором Хуанга – Риса 0,8

Описываются фотофизические результаты и вычисленные *j* для серии молекул гетеро[8]циркуленов с различными заместителями во внешнем периметре, показанных на рисунке 10. Результаты приведены в таблице 3.



Рисунок 10 – Молекулярные структуры гетеро[8]циркуленов с различными заместителями во внешнем периметре

Таблица 3 – Энергии электронных переходов в Эв, полученных методом XMC-QDPT2, с указанием также экспериментальных значений

<b>S</b> <sub>1</sub>	XMC-QDPT2	Эксп.	$T_1$	$T_2$	T <sub>3</sub>	T4
2	2,85	3,00	2,37	2,58		
3	3,47	3,23	2,66	2,88	3,15	3,28
4	3,24	3,04	2,55	3,07		
5	3,23	3,00	2,54	2,86	3,14	
6	3,4	3,25	2,59	3,2		

Отмечается, что при присоединении последовательно заместителей в 2–6 суммарное значение  $k_{ISC}$  из S<sub>1</sub> на энергетически нижние триплетные электронные состояния и радиационная константа ( $k_r$ ) из S<sub>1</sub> в S<sub>0</sub> изменяются, что изменяет квантовый выход флуоресценции в такой же последовательности, как меняется индекс ароматичности. Последний параметр получен на основе вычисления *j*. С увеличением *j* увеличивается и квантовый выход флуоресценции. Данная зависимость открывает возможность моделирования дизайна молекул с определенными фотофизическими и ароматическими свойствами.

Рассмотрены также различные гетеро[8]циркулены, в которых последовательное присоединение бутильных заместителей изменяет монотонно безызлучательные  $(k_{nr})$  и излучательные  $(k_r)$  константы скоростей электронных переходов, проиллюстрированных на рисунке 11 и в таблице 4.

На основе проделанной работы формируется главный вывод о влиянии заместителей на фотофизические И ароматические свойства молекул гетеро[8]циркуленов. Бензоанеллирование влияет на значение  $k_r$  и на индекс ароматичности, на значение магнитно индуцированного тока, а присоединение бутильных и трет-бутильных заместителей сказывается на значении k<sub>ISC</sub>. При этом следует отметить, что k<sub>IC</sub> значительно меньше (как минимум на один порядок), чем  $k_r$  и  $k_{ISC}$ . Таким образом, получено знание о том, как можно фотофизические ароматические изменять И свойства молекул гетеро[8]циркуленов путем ведения тех или иных заместителей.

21



Рисунок 11 – Молекулярные структуры тетрабензотетрааза[8]циркуленов с последовательным замещением трет-бутильными заместителями

Структура	$k_r, c^{-1}$	$k_r^{\exp},$ $c^{-1}$	$k_{S_1T_1}, c^{-1}$	$k_{S_1T_2}$ , c <sup>-1</sup>	$k_{S_1T_3}$ , c <sup>-1</sup>	$k_{nr},$ $c^{-1}$	$k_{nr}^{\exp}$ , $c^{-1}$	$arphi_{fl}^{ ext{theor}}$	$\varphi_{fl}^{ m exp}$
1	$2,2.10^{8}$	$1,6.10^{8}$	$1,8.10^{8}$	$0,0.10^{0}$	$0,0.10^{0}$	$1,8.10^{8}$	$1,1.10^{8}$	55%	59%
2	$2,0.10^{8}$	$1,5.10^{8}$	$3,8.10^{8}$	$1,8.10^{7}$	-	$4,0.10^{8}$	$1,2.10^{8}$	33%	57%
3	$1,9.10^{8}$	$1,4.10^{8}$	$4,2.10^{8}$	$0,0.10^{0}$	$0,0.10^{0}$	$4,2.10^{8}$	$1,4.10^{8}$	31%	51%
4	$1,9.10^{8}$	$1,3.10^{8}$	$9,0.10^{8}$	$3,7.10^{7}$	-	$7,2.10^{8}$	$1,8.10^{8}$	21%	42%
5	$1,0.10^{8}$	$1,2.10^{8}$	$37.10^{8}$	-	-	$37.10^{8}$	$2,2.10^{8}$	3%	35%

Таблица 4 – Главные фотофизические характеристики молекул 1-5

Описано исследование *j* и характеристики ароматичности целой серии гетеро[8]циркуленов с различными гетероатомами. На основании данной работы было проведено исследование влияние индекса ароматичности на электронно-колебательные спектры молекулы тетрабензо[8]циркулена.

Рассмотрены фотофизические свойства гетеро[8]циркуленов, имеющие большой квантовый выход в триплетные электронные состояния. Результаты получены с использованием алгоритма, разработанного автором. Получены значения констант скоростей  $k_r$ ,  $k_{ISC}$  и  $k_{IC}$ , участвующих в процессе деактивации возбужденной электронной энергии электронных состояний S<sub>1</sub> и T<sub>1</sub>, а также спектры поглощения и излучения. В случае T<sub>1</sub> была оптимизирована геометрия T<sub>1</sub> двух молекулярных структур (Si-circ и Ge-circ) в рамках DFT/B3LYP/6-31G(d,p), показанных на рисунке 12.



Рисунок 12 – Молекулярные структуры и спектры поглощения (вверху) и излучения (внизу) Se-cir и Ge-cir

Результаты расчетов приведены в таблице 5. Как видно из таблицы 5, энергия  $T_1$  завышена на 0,25–0,54 эВ методом TDDFT по сравнению с экспериментальным значением, в то время в случае CC2 завышение составляет 0,02–0,06 эВ или 161–484 см<sup>-1</sup> для обеих молекул. Последний результат является хорошим согласием с экспериментальными данными с учетом того, что обычно расчет энергий электронных состояний методами *ab initio* производится с точностью до 0,1 эВ.

	Энергия Т <sub>1</sub> в эВ						
		Метод					
Соединение	TDDFT	ТDDFT СС2 Эксп. [36]					
Si-circ	1,72	2,28	2,26				
Ge-circ	2,13	2,32	2,38				
	Время жизни фосфоресценции т <sub>рhos</sub> в с						
		Метод					
Соединение	TDDFT	CC2	Эксп. [36]				
Si-circ	130	33	31				
Ge-circ	34	1,5	1,2				

Таблица 5 – Энергии электронных состояний молекулы тетраокса[8]циркулена в см<sup>-1</sup>

Следует отметить, что времена жизни –  $\tau_{phos}$ , полученные методом СС2, приводят к идеальному согласию с экспериментальными данными, так как

23

расхождение составляет 2 и 0,3 с для молекул Si-circ и Ge-circ соответственно. С использованием метода TDDFT получаем значения  $\tau_{phos}$ , которые согласуются с экспериментальными значениями в пределах одного порядка. Действительно, обычно расчет  $\tau_{phos}$  методом TDDFT дает точность согласия с экспериментальным в пределах одного порядка, а эксперимент проводится с точностью 10 %.

Константы скоростей электронных переходов, участвующих в разгрузке энергии S<sub>1</sub>, приведены в таблице 6. Промотирующие моды, которые активны в спин-вибронных эффектах, показаны на рисунке 13.

Таблица 6 – Вычисленные значения энергий электронных состояний, констант скоростей электронных переходов и квантовых выходов флуоресценции с указанием также матричных элементов одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия

Параметр	Бе	Со спин- виброных Эффектов		
	Si-circ	Ge-circ	Si- circ	Ge-circ
S <sub>1</sub> , эВ	3,04(0,14)	3,18(0,007)	—	_
S1 (эксп,), эВ	3,23	3,40		_
Т1, эВ	2,43	2,5		_
Т2, эВ	2,79	3,11		_
Тз, эВ	2,94	3,24		_
$< \varphi(S_1)   H_{SO}   \varphi(T_1) >$ , CM <sup>-1</sup>	0,30	2,27	0,89	3,35
$< \varphi(S_1)   H_{SO}   \varphi(T_2) >$ , CM <sup>-1</sup>	0,08	0,58	0,21	0,13
$< \varphi(S_1)   H_{SO}   \varphi(T_3) >$ , CM <sup>-1</sup>	0,02	0,12	0,43	0,8
$k_{ISCI}, c^{-1}$	5·10 <sup>5</sup>	$1.10^7 \text{ s}^{-1}$	$5.10^{6}$	$2 \cdot 10^{7}$
$k_{ISC2}, c^{-1}$	$5.10^{6}$	$6.10^7 \text{ s}^{-1}$	5·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>9</sup>
<i>k</i> <sub>ISC3</sub> , c <sup>-1</sup>	5·10 <sup>5</sup>	_	6·10 <sup>8</sup>	_
$\sum k_{ISCi}, c^{-1}$	6·10 <sup>6</sup>	$7.10^{7}$	$7.10^{8}$	1·10 <sup>9</sup>
$\sum k_{ISCi}$ (эксп,), s <sup>-1</sup>	$4,6.10^{8}$	$1,3.10^{8}$	—	_
$k_{IC}$ , c <sup>-1</sup>	$1.10^{1}$	$1.10^{1}$	$1.10^{1}$	$1.10^{1}$
<i>k<sub>IC</sub></i> (эксп,), s <sup>-1</sup>	$6,3.10^{8}$	$2,7.10^{8}$	_	_
$k_r$ , s <sup>-1</sup>	$5.10^{7}$	$3.10^{6}$	$5.10^{7}$	$3.10^{6}$
$k_r$ (эксп,), s <sup>-1</sup>	1,3·10 <sup>7</sup>	$3.10^{6}$		_
$arphi_{fl}$	0,90	0,02	0,07	0,003
<i>ф</i> л(эксп,)	_	_	0,012	0,0076
	н		P PES	н 5
·	H.	CH-	-	H
274 (292) см <sup>-1</sup>		753 (758) см	-1	

Рисунок 13 – Промотирующие моды (см<sup>-1</sup>), используемые для анализа спин-вибронных эффектов для **Si-circ** и **Ge-circ** (в скобках даны частоты для **Ge-circ**)

Как видно из таблицы 6, учет спин-вибронных эффектов приводит к увеличению констант k<sub>ISC</sub>. Спин-вибронные эффекты были учтены путем искажения геометрий S<sub>1</sub> вдоль мод, которые приводят к существенному росту матричных элементов спин-орбитального взаимодействия. Форма мод для обеих молекул фактически одинакова и отличаются только частоты. Как и следовало ожидать, данные моды приводят к искажению основной плоскости молекул и тем самым к увеличению примеси n-MO в электронных состояниях. матричные элементы спин-орбитального Это приводит К тому, ЧТО взаимодействия увеличиваются на порядок. Последнее приводит к росту значений  $k_{ISC}$ . Вычисленные значения  $\varphi_{fl}$  в данном случае лучше согласуются с их экспериментальными значениями.

Таким образом, получены все фотофизические свойства молекул Si-circ и Ge-circ, которые дают полное понимание процессов флуоресценции и фосфоресценции в данных молекулах. Как и в случаях рассмотренных ранее гетеро[8]циркуленов, основным каналом тушения флуоресценции является процесс ISC. Полученные знания могут быть востребованы в технологии светоизлучающих диодов, так как показывают, как именно триплетные экситоны могут быть активированы в молекулах гетеро[8]циркуленах.

**В пятой главе** рассмотрены макрогетероциклические молекулы, на которых были апробированы методы вычисления магнитно индуцированных токов и констант скоростей электронных переходов, описанных в главах 1 и 2. Данные молекулы являются важными в технологии светоизлучающих диодов, лазеров на красителях, а также в технике создания оптических светофильтров. В связи с этим знания об их фотофизических свойствах и ароматической природе является важными для спектроскопии, химии и физики молекул.

Рассмотрены спектроскопические и фотофизические свойства молекул  $BF_2$  дипирромитенов, которые актуальны в области лазерной технологии на красителях. В деталях проанализирована электронная спектроскопия и фотофизика молекулы 4,4-дифтор-1,3,5,7,8-пентаметил-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-s-индацен (PM567), которая в настоящее время является коммерческим красителем и используется в лазерной технологии. С использованием методов TDDFT, XCM-QDPT2 и CC2 были вычислены энергии электронных состояний целой серии молекул  $BF_2$  дипирромитенов. Результаты расчетов для молекулы PM567 показаны в таблице 7.

Таблица 7 – Энергии электронных состояний (эВ) и силы осцилляторов (в скобаках), полученные методами TDDFT/B3LYP,

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

XCM-QDPT2 и CC2

Как видно из таблицы 7, методы CC2 и TDDFT приводят к сильному завышению рассчитанных энергий. Хорошо известно, что метод TDDFT одноконфигурационным методом, является a метод CC2 двукратные электронные возбуждения при расчете энергий электронных состояний учитывает по теории возмущений. С учетом того, что метод XCM-QDPT2 приводит к идеальному согласию с экспериментальными данными в расчете энергий, где многократные электронные возбуждения учитываются наиболее полно, то можно предположить, что двукратные электронные возбуждения являются значимыми в расчете энергий электронных состояний молекулы PM567. В нашей работе было показано, что ситуация, наблюдаемая в расчетах с PM567, типична и для других молекул BF<sub>2</sub> дипирромитенов. Дополнительно нами были проанализированы двукратные электронные возбуждения в рамках расчетов методом CC2 и в конфигурационном разложении CASSCF для данных Результаты показывают, доля молекул. ЧТО двукратных электронных возбуждений составляет более 10 % в электронном состоянии  $S_1$  в методе CC2, а анализ волновых функций в CASSCF показывает, что CI коэффициенты двукратных возбуждений равны 0,20 для целой серии молекул BF<sub>2</sub> дипирромитенов. Эти данные доказывают, что расчет энергий электронных состояний молекул BF<sub>2</sub> дипирромитенов должен проводиться только с полноценным учетом данных возбуждений такими методами, как XMC-QDPT2 или другими многоконфигурационными методами. Данный вывод был неоднократно подтвержден другими авторами. Вычисленные фотофизические характеристики молекул даны в таблице 8.

	ФК	ГТ		
k <sub>ISC1</sub>	$4 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$	$1.10^{6} c^{-1}$		
k <sub>ISC2</sub>	$5 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$	$8.10^6 \text{ c}^{-1}$		
k <sub>IC</sub>	$7 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$	$1.10^{6} c^{-1}$		
k <sub>r</sub>		$4 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$		
$arphi_{fl}$	0,79	0,77		
$\varphi_{fl}($ эксп.)		0,9		
моды		1255 см <sup>-1</sup> с <i>у</i> =0,1		

Таблица 8 – Фотофизические характеристики молекулы PM567

Следует отметить, что расчеты проведены в геометрии S<sub>1</sub>. В этом случае ниже S<sub>1</sub> расположены два триплета. При этом в молекуле PM567 имеется одна промотирующая высокочастотная мода 1255 см<sup>-1</sup> с y = 0,1. Значение y = 0,1является небольшим, так как для промотирующих мод обычно значение у в этом частотном диапазоне составляет 0,2–0,4. Это приводит к тому, что вклад *k*<sub>IC</sub> в ГТ- приближении является большим, чем в ФК-приближении. Константы k<sub>ISC</sub>, как и следовало ожидать, дают значимый вклад в основном в ГТприближении. Формально, в 2018 году они были вычислены в ФКодноэлектронным приближении с оператором спин-орбитального взаимодействия. В таком случае они получаются сравнимыми со значениями в ГТ-приближении. Как было уже отмечено в главе 2, это связано с тем, что

вклад двухэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия сравним с ГТ-вкладом, но при этом они имеют разные знаки. В этой связи следует отметить, что процесс ISC доминирует над процессом IC в тушении флуоресценции для молекулы PM567.

Проведено моделирование электронных спектров 3-нитроформазанов и магнитно индуцированные токи вердазильных вычислены радикалов. Исследование природы молекулярных орбиталей показывает, что S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> является  $\sigma \rightarrow \pi^*$ , а S<sub>0</sub> $\rightarrow$ S<sub>2</sub> является  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходом. В связи с чем молекулы 3нитроформазанов не обладают флуоресценцией. По этой причине они эффективны в технологии создания светофильтров. Вычисление магнитно индуцированных токов в вердазильных радикалах показали, что все они являются слабо антиароматическими. При этом их катионы ароматичны, а формы антиароматичны. Результаты вычисления анионные магнитно индуцированной спиновой плотности показали, что 3-оксо-вердазилы в отличие вердазильных радикалов обладают большей от Кун π-электронной делокализацией (в 3,9 раз), что обуславливает их большую стабильность и потенциал ионизации. При этом во всех рассмотренных вердазильных радикалах во внешнем магнитном поле присутствует глобальный магнитно индуцированный ток.

Рассмотрены фотофизические свойства молекул три 8-оксигидрохинолин алюминий (Alq<sub>3</sub>) и три 2-фенилпиридина иридия Ir(ppy)<sub>3</sub>, которые важны в технологии светоизлучающих диодов. Результаты расчета показывают, что в обоих случаях ниже S<sub>1</sub> расположен только T<sub>1</sub>. При этом в случае Alq<sub>3</sub>  $k_r = 2,4\cdot10^7 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{ISC} = 5\cdot10^7 \text{ c}^{-1}$  и  $k_{IC} = 6\cdot10^6 \text{ c}^{-1}$ , а для Ir(ppy)<sub>3</sub>  $k_r = 3\cdot10^7 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{ISC} = 2\cdot10^{11} \text{ c}^{-1}$  и  $k_{IC} = 1\cdot10^1 \text{ c}^{-1}$ . Оценка квантовых выходов флуоресценции ( $\varphi_{fl}$ ) приводит к 0,25 и хорошо согласуется с диапазоном экспериментальных значений 0,04–0,32 для Alq<sub>3</sub> и ничтожно низкому значению для Ir(ppy)<sub>3</sub>. Таким образом, результаты расчетов показывают, что в обоих случаях основным каналом тушения флуоресценции является процесс ISC.

Рассмотрены фотофизические свойства цинковых комплексов на примере молекулы бис[8-(3,5-дифторфенилсульфаниламино)хинолината] цинка (II) (Zn(DFP-SAMQ)<sub>2</sub>). Молекула Zn(DFP-SAMQ)<sub>2</sub>, как и большинство других цинковых комплексов используются в технологии создания светоизлучающих диодов. Результаты вычислений приведены в таблице 9. Результаты привели к значению  $k_{IC} = 1,2\cdot10^7$  с<sup>-1</sup>, указывая на то, что основным каналом тушения флуоресценции в Zn(DFP-SAMQ)<sub>2</sub> является внутренняя конверсия.

Таблица 9 – Спектроскопические и фотофизические характеристики молекулы Zn(DFP-SAMQ)<sub>2</sub>

Электронные состояния и	E(f), см <sup>-1</sup>	Эксперимент, см <sup>-1</sup>
переходы		
$S_1 \rightarrow S_0$	19500(0,02)	20000
T <sub>1</sub>	16800	
T <sub>2</sub>	21400	
Τ3	26000	

Окончание таблицы 9				
$< \Psi_{S_1}   H_{SO}   \Psi_{T_1} >, $ CM <sup>-1</sup>	0,05			
$k_r, c^{-1}$	$5.10^{6}$			
$k_{ISC}, c^{-1}$	$5.10^{5}$			
$k_{IC}, c^{-1}$	$1,2.10^{7}$			
$\varphi_{fl}$		0,3		

Обсуждаются результаты исследований констант скоростей электронных переходов для молекул полиаценов. Отмечается, что использование алгоритма, описанного в главе 2, приводит к некорректным значениям  $\varphi_{fl}$  в силу того, что адиабатическое приближение является недопустимым.

Показано, что фотофизический алгоритм, описанный в главе 2, может быть использован для оценки эффективности процесса термической активированной флуоресценции, которая является одним из главных способов активации триплетных экситонов в органических светодиодах.

Проанализированы результаты для молекул BF<sub>2</sub>-дипиромитенов, а также молекул хроменов, полученные методом XMC-QDPT2. Отмечается, что с использованием данного метода можно определять вероятность процесса перепоглощения на длине волны генерации, который важен в технологии лазеров на красителях.

B шестой главе рассмотрены апконверсные наночастицы. Такие наночастицы покрывают слоем ароматических красителей, эффективно поглощающих в инфракрасной области электромагнитного спектра. В связи с этим знание спектроскопических свойств, как данных красителей, так и самих апконверсных частиц является важным В задачах повышения ИХ эффективности. Апконверсные наночастицы содержат лантаниды, моделирование электронных свойств которых является до сих пор вызовом для современной квантовой химии.

Приведены результаты вычислений энергий электронных состояний ионов лантанидов в неорганической матрице NaYF<sub>4</sub> методом XMC-QDPT2. Полученные значения приведены в таблице 10. Здесь J – полный момент. Как видно из таблицы 10 нижние уровни энергий очень хорошо описываются методом XMC-QDPT2. В целом метод позволяет адекватно спрогнозировать тенденцию в уровнях энергии.

Таблица 10 – Энергии спин-смешанных электронных состояний Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> и Tm<sup>3+</sup> в кластере, полученных методом XMC-QDPT2

$Nd^{3+}$				
Терм	J	Теория, см-1	Эксперимент, см <sup>-1</sup>	
	9/2	0-300	0	
4 <b>T</b>	11/2	1977-2134	1880	
1	13/2	4031-4243	3860	
	15/2	6132-6607	5910	
	3/2	14037-14138	11290	
41	5/2	14725-14871	12330	
Ϋ́Γ	7/2	15769-15844	13280	
	9/2	17000-17306	14570	
<sup>4</sup> S	3/2	15877-15941	13370	

Окончание таблицы 10						
211	9/2	14725-14959	12470			
Ъ	11/2	17048-17146	15800			
Yb <sup>3+</sup>						
Терм	J	Теория, см-1	Эксперимент, см <sup>-1</sup> [282]			
<sup>2</sup> F	7/2	0-234	0			
<sup>2</sup> F	5/2	10183-10375	10300			
		Tm <sup>3+</sup>				
Терм	J	Теория, см-1	Эксперимент, см <sup>-1</sup> [282]			
<sup>3</sup> H	6	0	0-127			
<sup>3</sup> F	4	6518	5555-6170			
<sup>3</sup> H	5	8522	8340-8773			
<sup>3</sup> H	4	13376	12607-13152			
<sup>3</sup> F	3	16101	14599-14770			
<sup>3</sup> F	2	17403	15190-15263			
$^{1}G$	4	22023	20806-21775			
<sup>1</sup> D	2	33387	27868-28070			
<sup>1</sup> I	6	41575	34370-34746			
<sup>3</sup> P	0	43497	35372			
3P	1	44158	36231			
3P	2	44949	37973			

Приводятся вычисления энергий электронных переходов для цианиновых красителей. Рассмотрен пример с красителем, который излучает на длине волны 825 нм (12100 см<sup>-1</sup>) и поглощает на длине волны 800 нм (12500 см<sup>-1</sup>). Результаты расчета методами TDDFT/B3LYP, СС2 и XMC-QDPT2 даны в таблице 11, а его модельная молекулярная структура показана на рисунке 14.



Рисунок 14 – Молекулярная структура цианинового красителя, используемого в качестве «антенны»

Таблица 11 – Энергии электронных переходов в см<sup>-1</sup> и силы осцилляторов в скобках, полученные методами TDDFT, CC2 and XMC-QDPT2 с базисными наборами 6-31G(d,p) и def2-TZVP

Состояния	B3LYP/6-31G(d,p)	CC2/def2-TZVP	XMC-QDPT2/6-31G(d,p) CASSCF(12,12)
$S_1$	14530(2,3)	10344	9400(1,8)
$S_2$	18182(10-3)	19082	18647(0,05)
<b>S</b> <sub>3</sub>	20543(0,03)	23856	22439(0,11)

Окончание таблицы 11				
$S_4$	21466(0,2)	-	-	
T1	5850	7906	7180	
T <sub>2</sub>	12870	15218	16671	
T3	16385	21703	19676	
T <sub>4</sub>	17575	-	-	

Как было уже отмечено другими исследователями, вычисление энергий электронных переходов методом TDDFT представляет значительную проблему для цианиновых красителей. Если рассмотреть данные в таблице 11, то можно увидеть, что в целом оба метода XMC-QDPT2 и CC2 приводят к близким друг к другу результатам и в целом хорошо согласуются с экспериментом по сравнению с методом TDDFT. С учетом того, что учет двукратных электронных возбуждений полноценно реализован в методе XMC-QDPT2, а в СС2 в рамках теории возмущений, то можно сделать вывод о том, что завышение при использовании метода TDDFT не связано с некорректным учетом двукратных электронных возбуждений. В одной из работ J. Fabian было показано, что основная проблема связана с некорректным описанием, так называемой альтернацией (геометрии, взаимодействии между атомами С) в «цепочке», которая соединяет ароматические кольца в теории функционала плотности. Использование различных функционалов с различным весом нелокального обмена не приводит к значительному улучшению. В тоже время, согласно таблице 11, ab initio методы дают приемлемый результат при их использовании.

Таким образом, показано, что метод XMC-QDPT2 позволяет эффективно вычислять энергии электронных переходов для цианиновых красителей со сложной специфической структурой, а также вычислять энергии электронных состояний лантанидов. Это позволяет проводить моделирование спектроскопических свойств апконверсных наночастиц.

#### Заключение

В заключении представлены основные выводы работы.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

11. Величины магнитно индуцированных токов, индексы ароматичности для классических порфириноидов являются почти одинаковыми. Такие системы являются 26π-электронными в которых все π-электроны участвуют в процессе делокализации. При этом 8π-электронов делокализированы в меньшей

31

степени, что указывает на их классическое описание, как  $18\pi$ -электронных систем. Величина *j* ~ 26 нА/Т в таких системах.

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

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

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

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

16. Расширенные порфириноиды – модифицированные [34]октафирины двумя дитиенотиофенами обладают бициклической ароматичностью, приводящей к циркуляциям двух независимых магнитных токов во внешнем магнитном поле. Их однократно и двукратно окисленные формы в дублетных и триплетных электронных состояниях не подчиняются правилам теории ароматичности Бейрда. Изменение в их электронных спектрах поглощения при окислении не может быть однозначно связано с изменением их ароматичности.

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

18. Положение сильно разрешенного магнитно дипольного электронного перехода обуславливает в гетеро[8]циркуленах их антиароматичность. Когда он расположен ниже 1,5 Эв, это приводит К ИХ антиароматичности и доминированию паратропического тока. Его расположение между 1,5 эВ и 3.5 Эв энергетическими диапазонами обуславливает неароматичность гетеро[8]циркуленов. При его нахождении выше 3,5 Эв и уменьшении величины интенсивности он обуславливает их ароматичность. Причем данная корреляция не зависит от заряда гетеро[8]циркуленов.

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

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

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

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

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

24. Двукратные электронные вклады в электронный переход S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> составляют порядка 20 % для молекул BF<sub>2</sub>-дипиромитеннов. В связи с этим их электронные энергии могут быть вычислены корректно в рамках многоконфигурационных методов. При этом основным каналом тушения флуоресценции является интеркомбинационная конверсия.

25. Причиной отсутствия флуоресценции 3-нитроформазанов является то, что первый электронный переход является σ→π\* и имеет нулевую силу осциллятора.

26. 3-оксо вердазильные радикалы являются антиароматическими системами с магнитным током -3,7 нА/Т. Наличие глобального тока между фенильным и вердазильным кольцом обуславливает наличие низколежащих электронных переходов с переносом заряда. Анионы вердазильных радикалов являются антиароматическими системами со значением тока -8,5 нА/Т, а их катионы ароматическими j = 1,4 нА/Т.

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

28. В Alq<sub>3</sub> и Ir(ppy)<sub>3</sub> основным каналом тушения флуоресценции является интеркомбинационная конверсия.

29. Основным каналом тушения флуоресценции Zn(DFP-SAMQ)<sub>2</sub> является внутренняя конверсия со значением 1,2·10<sup>7</sup> с<sup>-1</sup>.

30. Для расчета квантового выхода флуоресценции молекул полиаценов необходимо учитывать неадиабатическое взаимодействие между электронными состояниями S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>.

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

32. Энергии электронных состояний для цианиновых красителей корректно вычисляются *ab initio* методами, такими как XMC-QDPT2 и CC2. Причиной некорректного описания таких состояний методом TDDFT является некорректное описание электронной плотности большинством обменно-корреляционных функционалов в C-C=C связей в «цепочке», которая соединяет ароматические кольца в DFT.

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

# Список основных публикаций автора по теме диссертации

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Конышев Ю. В. Электролюминесценция эксиплекса цинкового комплекса с дырочно-транспортным материалом / Ю. В. Конышев, Р. М. Гадиров, **Р. Р. Валиев**, А. В. Одод, К. М. Дегтяренко, С. С. Красникова, И. К. Якущенко, Т. Н. Копылова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62, № 1 (733). – С. 124–129. – 0,42 / 0,05 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Konyshev Yu. V. Electroluminescence of a Zinc complex exciplex with a holetransporting material / Yu. V. Konyshev, R. M. Gadirov, **R. R. Valiev**, A. V. Odod, K. M. Degtyarenko, S. S. Krasnikova, I. K. Yakushchenko, T. N. Kopylova // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 62,  $N_{2}$  1. – P. 140–146. – DOI: 10.1007/s11182-019-01694-z.

2. Gadirov R. M. Thermally activated delayed fluorescence in dibenzothiophene sulfone derivatives: Theory and experiment / R. M. Gadirov, **R. R. Valiev**, L. G. Samsonova, K. M. Degtyarenko, N. V. Izmailova, A. V. Odod, S. S. Krasnikova, I. K. Yakushchenko, T. N. Kopylova // Chemical Physics Letters. – 2019. – Vol. 717. – P. 53–58. – DOI: 10.1016/j.cplett.2019.01.014. – 0,36 / 0,04 а.л. (*Web of Science*).

3. Конышев Ю. В. Фотофизические константы молекулы тетраокса[8]циркулена / Ю. В. Конышев, В. Н. Черепанов, Г. В. Барышников,

**Р. Р. Валиев** // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61, № 10 (730). – С. 15–19. – 0,30 / 0,07 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Konyshev Yu. V. Photophysical constants of the tetraoxa[8]circulene molecule / Yu. V. Konyshev, V. N. Cherepanov, G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev** // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 61, No 10. – P. 1759–1763. – DOI: 10.1007/s11182-019-01598-y.

4. Baryshnikov G. V. Aromaticity and photophysics of tetrasila- and tetragerma-annelated tetrathienylenes as new representatives of the hetero[8]circulene family / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, V. N. Cherepanov, N. N. Karaush-Karmazin, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, H. Agren // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21, is. 18. – P. 9246–9254. – DOI: 10.1039/c9cp01608b. – 0,54 / 0,08 а.л. (*Web of Science*).

5. Baryshnikov G. V. Vibronic absorption spectra of the angular fused bisindolo- and biscarbazoloanthracene blue fluorophores for OLED applications / G. V. Baryshnikov, D. A. Sunchugashev, **R. R. Valiev**, B. F. Minaev, H. Agren // Chemical Physics. – 2018. – Vol. 513. – P. 105–111. – DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.07.023. – 0,42 / 0,08 а.л. (*Web of Science*).

6. Valiev R. R. Computational studies of aromatic and photophysical properties of expanded porphyrins / R. R. Valiev, I. Benkyi, Yu. V. Konyshev, H. Fliegl, D. Sundholm // Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 122, is. 20. – P. 4756–4767. – DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02311. – 0,73 / 0,15 а.л. (Web of Science).

7. Baryshnikov G. V. Optical tuning of tetrabenzo[8]circulene derivatives through pseudorotational conformational isomerization / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, B. F. Minaev, H. Agren // Dyes and Pigments. – 2018. – Vol. 151. – P. 372–379. – **DOI:** 10.1016/j.dyepig.2018.01.013. – 0,48 / 0,12 а.л. (*Web of Science*).

8. Valiev R. R. Relations between the aromaticity and magnetic dipole transitions in the electronic spectra of hetero[8]circulenes / R. R. Valiev, G. V. Baryshnikov, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, is. 48. – P. 30239–30246. – DOI: 10.1039/c8cp05694c. – 0,48 / 0,16 а.л. (*Web of Science*).

9. Valiev R. R. Bicycloaromaticity and Baird-type bicycloaromaticity of dithienothiophene-bridged [34]octaphyrins / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, is. 26. – P. 17705–17713. – DOI: 10.1039/c8cp03112f. – 0,54 / 0,18 а.л. (*Web of Science*).

10. Fliegl H. Theoretical studies as a tool for understanding the aromatic character of porphyrinoid compounds / H. Fliegl, **R. R. Valiev**, F. Pichierri, D. Sundholm // Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. – 2018. – Vol. 14. – P. 1–42. – DOI: 10.1039/9781788010719-00001. – 2,54 / 0,63 а.л. (*Scopus*).

11. Valiev R. R. First-principles method for calculating the rate constants of internal-conversion and intersystem-crossing transitions / R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, G. V. Baryshnikov, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical

Physics. – 2018. – Vol. 20, is. 9. – Р. 6121–6133. – DOI: 10.1039/с7ср08703а. – 0,79 / 0,2 а.л. (*Web of Science*).

12. Liu H. Photon upconversion kinetic nanosystems and their optical response [Electronic resource] / H. Liu, K. Huang, **R. R. Valiev**, Q. Zhan, Y. Zhang, H. Agren // Laser and Photonics Reviews. – 2018. – Vol. 12, is. 1. – Article number 1700144. – 27 p. – URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/lpor.201700144 (access date: 27.06.2019). – DOI: 10.1002/lpor.201700144. – 0,16 / 0,07 а.л. (*Web of Science*).

13. Valiev R. R. The aromaticity of verdazyl radicals and their closed-shell charged species / R. R. Valiev, A. K. Drozdova, P. V. Petunin, M. E. Trusova, V. N. Cherepanov, D. Sundholm // New Journal of Chemistry. – 2018. – Vol. 42, is. 24. – P. 19987–19994. – DOI: 10.1039/c8nj04341h. – 0,54 / 0,09 а.л. (Web of Science).

14. Wang X. Dye-sensitized lanthanide-doped upconversion nanoparticles / X. Wang, **R. R. Valiev**, T. Y. Ohulchanskyy, H. Agren, Ch. Yang, G. Chen // Chemical Society Reviews. – 2017. – Vol. 46, is. 14. – P. 4150–4167. – DOI: 10.1039/c7cs00053g. – 1,09 / 0,18 а.л. (*Web of Science*).

15. Samsonova L. G. Experimental and theoretical study of photo- and electroluminescence of divinyldiphenyl and divinylphenanthrene derivatives / L. G. Samsonova, **R. R. Valiev**, K. M. Degtyarenko, D. A. Sunchugashev, I. N. Kukhta, T. N. Kopylova // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2017. – Vol. 173. – P. 59–64. – DOI: 10.1016/j.saa.2016.08.056. – 0,36 / 0,06 а.л. (*Web of Science*).

16. Valiev R. R. Optical and magnetic properties of antiaromatic porphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol. 19, is. 38. – Р. 25979–25988. – DOI: 10.1039/c7cp05460b. – 0,61 / 0,2 а.л. (*Web of Science*).

17. Valiev R. R. Closed-shell paramagnetic porphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53, is. 71. – P. 9866–9869. – DOI: 10.1039/c7cc05232d. – 0,24 / 0,08 а.л. (*Web of Science*).

18. Baryshnikov G. V. Substituent-sensitive fluorescence of sequentially Nalkylated tetrabenzotetraaza[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, B. F. Minaev, H. Agren // New Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 41, is. 15. – P. 7621–7625. – DOI: 10.1039/c7nj01599b. – 0,30 / 0,07 а.л. (*Web of Science*).

19. Baryshnikov G. V. A computational study of aromaticity and photophysical properties of unsymmetrical azatrioxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, B. F. Minaev, H. Agren // New Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 41, is. 7. – P. 2717–2723. – DOI: 10.1039/c6nj03925a. – 0,42 / 0,10 а.л. (*Web of Science*).

20. Chen G. Efficient broadband upconversion of near-infrared light in dyesensitized core/shell nanocrystals / G. Chen, W. Shao, R. R. Valiev. T. Y. Ohulchanskyy, G. S. He, H. Agren, P. N. Prasad // Advanced Optical Materials. – 4, is. 11. P. 1760-1766. DOI: 2016. Vol. \_ 10.1002/adom.201600556. – 0,42 / 0,06 а.л. (Web of Science).

21. Valiev R. R. Ab initio investigation of electric and magnetic dipole electronic transitions in the complex of oxygen with benzene [Electronic resource] / R. R. Valiev, B. F. Minaev // Journal of Molecular Modeling. – 2016. – Vol. 22, is. 9. – Article number 214. – 8 p. – URL: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs00894-016-3080-3.pdf (access date: 27.06.2019). – DOI: 10.1007/s00894-016-3080-3. – 0,55 /0,27 а.л. (Web of Science).

22. Petunin P. V. General and simple method for the synthesis of 3nitroformazan using arenediazonium tosylates / P. V. Petunin, **R. R. Valiev**, R. G. Kalinin, M. E. Trusova, V. V. Zhdankin, P. S. Postnikov // Current Organic Synthesis. – 2016. – Vol. 13, is. 4. – P. 623–628. – DOI: 10.2174/1570179413666160205002843. – 0,36 / 0,06 а.л. (*Web of Science*).

23. Валиев Р. Р. Комплексное исследование электронных состояний и спектров 3-нитроформазанов / Р. Р. Валиев, А. К. Дроздова, П. В. Петунин, П. С. Постников, М. Е. Трусова, В. Н. Черепанов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59, № 2. – С. 36–41. – 0,42 / 0,07 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Valiev R. R. Complex study of electronic states and spectra of 3nitroformazans / R. R. Valiev, A. K. Drozdova, P. V. Petunin, P. S. Postnikov, M. E. Trusova, V. N. Cherepanov // Russian Physics Journal. – 2016. – Vol. 59, № 2. – P. 197–203. – DOI: 10.1007/s11182-016-0759-y.

24. Baryshnikov G. V. Aromaticity of the doubly charged [8]circulenes / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, N. N. Karaush, D. Sundholm, B. F. Minaev // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18, is. 13. – P. 8980–8992. – DOI: 10.1039/c6cp00365f. – 0,79 / 0,16 а.л. (*Web of Science*).

25. Benkyi I. New insights into aromatic pathways of carbachlorins and carbaporphyrins based on calculations of magnetically induced current densities / I. Benkyi, H. Fliegl, **R. R. Valiev**, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18, is. 17. – P. 11932–11941. – DOI: 10.1039/c5cp06987d. – 0,61 / 0,15 а.л. (*Web of Science*).

26. Валиев Р. Р. Электролюминесценция галогеновых комплексов с одновалентной медью: ОСИД-устройства и DFT-моделирование / Р. Р. Валиев, Б. Ф. Минаев, Р. М. Гадиров, Е. Н. Никонова, Т. А. Солодова, С. Ю. Никонов, М. Б. Бушуев, Т. Н. Копылова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 9. – С. 3–8. – 0,42 / 0,05 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Valiev R. R. Electroluminescence of halogen complexes with monovalent copper: OLED devices and DFT modeling / R. R. Valiev, B. F. Minaev, R. M. Gadirov, E. N. Nikonova, T. A. Solodova, S. Yu. Nikonov, M. B. Bushuev, T. N. Kopylova // Russian Physics Journal. – 2016. – Vol. 58, № 9. – P. 1205–1211. – DOI: 10.1007/s11182-016-0633-y.

27. Baryshnikov G. V. Benzoannelated aza-, oxa- and azaoxa[8]circulenes as promising blue organic emitters / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, N. N. Karaush, V. A. Minaeva, A. N. Sinelnikov, S. K. Pedersen, M. Pittelkow, B. F. Minaev, H. Agren // Physical Chemistry Chemical Physic. – 2016. – Vol. 18, is. 40. – P. 28040–28051. – DOI: 10.1039/с6ср03060b. – 0,73 / 0,08 а.л. (*Web of Science*).

28. Chen G. Energy-cascaded upconversion in an organic dye-sensitized core/shell fluoride nanocrystal / G. Chen, J. Damasco, H. Qiu, W. Shao, T. Yu. Ohhulchanskyy, **R. R. Valiev**, X. Wu, G. Han, Y. Wang, C. Yang, H. Agren, P. N. Prasad // Nano Letters. – 2015. – Vol. 15, is. 11. – P. 7400–7407. – DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02830. – 0,48 / 0,04 а.л. (*Web of Science*).

29. Karaush N. N. DFT simulation of the heteroannelated octatetraenes vibronic spectra with the Franck-Condon and Herzberg-Teller approaches including Duschinsky effect / N. N. Karaush, **R. R. Valiev**, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, H. Agren // Chemical Physics. – 2015. – Vol. 459. – P. 65–71. – DOI: 10.1016/j.chemphys.2015.08.003. – 0,42 / 0,08 а.л. (*Web of Science*).

30. Valiev R. R. Predicting the degree of aromaticity of novel carbaporphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17, is. 21. – P. 14215–14222. – DOI: 10.1039/c5cp01306b. – 0,48 / 0,16 а.л. (*Web of Science*).

31. Baryshnikov G. V Aromaticity of the completely annelated tetraphenylenes: NICS and GIMIC characterization [Electronic resource] / G. V. Baryshnikov, N. N. Karaush, **R. R. Valiev**, B. F. Minaev // Journal of Molecular Modeling. – 2015. – Vol. 21, is. 6. – Article number 136. – 9 p. – URL: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs00894-015-2683-4.pdf (access date: 27.06.2019). – DOI: 10.1007/s00894-015-2683-4. – 0,55 / 0,14 а.л. (*Web of Science*).

32. Stepanova E. V. The first example of a one-step synthesis of 2'-O-acetyl aryl-D-glucopyranosides / E. V. Stepanova, M. L. Belyanin, V. D. Filimonov, **R. R. Valiev**, M. Gruner, V. Rogachev // Carbohydrate Research. – 2015. – Vol. 409. – P. 36–40. – DOI: 10.1016/j.carres.2015.03.017. – 0,30 / 0,05 а.л. (*Web of Science*).

33. Minaev B. F. Computational and experimental investigation of the optical properties of the chromene dyes / B. F. Minaev, **R. R. Valiev**, E. N. Nikonova, R. M. Gadirov, T. A. Solodova, T. N. Kopylova, E. N. Tel'minov // Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 119, is. 10. – P. 1948–1956. – DOI: 10.1021/acs.jpca.5b00394. – 0,54 / 0,08 а.л. (*Web of Science*).

34. Valiev R. R. Aromatic pathways in carbathiaporphyrins / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 119, is. 7. – Р. 1201–1207. – DOI: 10.1021/jp5120652. – 0,42 / 0,14 а.л. (*Web of Science*).

35. Baryshnikov G. V Aromaticity of the planar hetero[8]circulenes and their doubly charged ions: NICS and GIMIC characterization / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, N. N. Karaush, B. F. Minaev // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16, is. 29. – P. 15367–15374. – DOI: 10.1039/c4cp00860j. – 0,48 / 0,12 а.л. (*Web of Science*).

36. Valiev R. R. Theoretical and experimental investigation of photophysical properties of Zn(DFP SAMQ)<sub>2</sub> / R. R. Valiev, E. N. Telminov, T. A. Solodova, E. N. Ponyavina, R. M. Gadirov, M. G. Kaplunov, T. N. Kopylova // Spectrochimica

Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – Vol. 128. – P. 137–140. – DOI: 10.1016/j.saa.2014.02.157. – 0,24 / 0,03 а.л. (*Web of Science*).

37. Valiev R. R. The aromatic character of thienopyrrole-modified 20 pielectron porphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16, is. 22. – P. 11010–11016. – DOI: 10.1039/c4cp00883a. – 0,42 / 0,14 а.л. (*Web of Science*).

38. Freidzon A. Ya. Ab initio simulation of pyrene spectra in water matrices / A. Ya. Freidzon, **R. R. Valiev**, A. A. Berezhnoy // RSC Advances. -2014. - Vol. 4, is. 79. - P. 42054–42065. - DOI: 10.1039/c4ra05574h. - 0,73 / 0,24 a.π. (*Web of Science*).

39. Валиев Р. Р. Теоретическое исследование структурных и спектроскопических свойств димеров антрацена / Р. Р. Валиев, К. Б. Копбалина, В. Н. Черепанов, Н. Х. Ибраев, Н. А. Маженов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 1. – С. 87–91. – 0,30 / 0,06 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

**Valiev R. R.** Theoretical investigation of the structural and spectroscopic properties of anthracene dimers / R. R. Valiev, K. B. Kopbalina, V. N. Cherepanov, N. K. Ibraev, N. A. Mazhenov // Russian Physics Journal. -2014. -Vol. 57,  $N_{\rm P} 1$ . -P. 95-99. -DOI: 10.1007/s11182-014-0212-z.

40. Valiev R. R. The computational and experimental investigations of photophysical and spectroscopic properties of BF2 dipyrromethene complexes / R. R. Valiev, A. N. Sinelnikov, V. V. Aksenova, R. T. Kuznetsova, M. B. Berezin, A. S. Semeikin, V. N. Cherepanov // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. \_ 2014. \_ Vol. P. 117. 323-329. \_ DOI: 10.1016/j.saa.2013.08.042. – 0,42 / 0,06 а.л. (Web of Science).

41. Valiev R. R. Lasing of pyrromethene 567 in solid matrices / R. R. Valiev, E. N. Telminov, T. A. Solodova, E. N. Ponyavina, R. M. Gadirov, G. V. Mayer, T. N. Kopylova // Chemical Physics Letters. – 2013. – Vol. 588. – P. 184–187. – DOI: 10.1016/j.cplett.2013.10.019. – 0,24 / 0,03 а.л. (*Web of Science*).

42. Valiev R. R. Insights into magnetically induced current pathways and optical properties of isophlorins / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117, is. 37. – P. 9062–9068. – DOI: 10.1021/jp404828n. – 0,42 / 0,14 а.л. (*Web of Science*).

43. Valiev R. R. The influence of benzene rings on aromatic pathways in the porphyrins / R. R. Valiev, V. N. Cherepanov // International Journal of Quantum Chemistry. – 2013. – Vol. 113, is. 23. – Р. 2563–2567. – DOI: 10.1002/qua.24523. – 0,30 / 0,15 а.л. (*Web of Science*).

44. Валиев Р. Р. Аb initio исследование фосфоресценции гетеро[8]циркуленов / Р. Р. Валиев, Г. В. Барышников, В. Н. Черепанов, Д. Сундхольм // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62, № 3 (375). – С. 21–25.–0,30 / 0,07 а.л.

45. Valiev R. R. Calculating rate constants for intersystem crossing and internal conversion in the Franck-Condon and Herzberg-Teller approximations / R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, R. T. Nasibullin, D. Sundholm, T. Kurten // Journal

of Chemical Physics. – 2019. – Published online: 05 August 2019. – 5 р. – DOI: 10.1039/С9СР03183А. – 0,30 / 0,06 а.л.

Публикации в прочих научных изданиях:

46. Karaush-Karmazin N. N. Impact of heteroatoms (S, Se and Te) on the aromaticity of heterocirculenes [Electronic resource] / N. N. Karaush-Karmazin, G. V. Baryshnikov, L. I. Valiulina, **R. R. Valiev**, H. Agren, B. F. Minaeva // New Journal of Chemistry. – 2019. – 13 p. – URL: https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/

2019/nj/c9nj02468a (access date: 27.06.2019). – DOI: 10.1039/C9NJ02468A (Published online: 02 July 2019 by Royal Society of Chemistry). – 0,79/0,13 а.л. (*Web of Science*).

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ:

47. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018665396. RATES-1.0. Расчет констант скоростей безызлучательных электронных переходов: «внутренней и интеркомбинационной конверсий» / Валиев Р. Р.; правообладатель: Валиев Рашид Ринатович (RU). Заявка № 2018663279, дата поступления – 27.11.2018, дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ – 04.12.2018.