

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Мартынов Артур Ильич

**Моделирование неадиабатического переноса
экситона между ковалентно связанными
молекулярными логическими вентилями**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры физической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители: **Белов Александр Сергеевич**
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Будыка Михаил Федорович**
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, лаборатория органической и супрамолекулярной фотохимии, главный научный сотрудник.

Столяров Андрей Владиславович
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, заведующий кафедрой лазерной химии.

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

Защита диссертации состоится «5» декабря 2025 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале:
<https://dissovet.msu.ru/dissertation/3587>

Автореферат разослан « » 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.3,
кандидат химических наук, доцент

Шилина М.И.

Общая характеристика работы

Актуальность

Последние 50 лет число транзисторов на единицу площади неуклонно росло, как это предсказывал закон Мура. Последнее десятилетие тренд тормозился под действием технологических и фундаментальных ограничений. В 2020 году было высказано предположение, что рост прекратится после 2025 года. Существуют противоречивые оценки того, «жив» ли закон Мура на сегодняшний день или нет. Исследователи уже рассматривают альтернативные пути увеличения производительности в ближайшем будущем. В дальнейшей перспективе нужна новая компонентная база, разработка которой потребует ряда фундаментальных прорывов. В радикальных сценариях рассматривают использование химических или ДНК компьютеров, а также использование отдельных молекул в качестве транзисторов [1,2] или логических вентилей.

В 1993 году Де Сильва сконструировал молекулу, которая имитировала логическую операцию **И**. Она флуоресцировала только при одновременной подаче ионов двух типов. С тех пор было синтезировано множество молекул, которые имитируют логические операции: **И, ИЛИ, ИЛИ-НЕ, И-НЕ** и т. д. Данный класс молекул называют *молекулярными логическими вентилями* (МЛВ). Чаще всего за выходной сигнал МЛВ принимают поглощение и флуоресценцию молекулы. Входными сигналами могут выступать ионы металлов, радикалы молекул, другие молекулы, электростатический потенциал или оптическое излучение. Если МЛВ используют сигналы одной природы на входе и на выходе, то из таких МЛВ потенциально можно строить логические цепи. Ряд исследователей делает очень оптимистичные прогнозы о том, что МЛВ могут заменить кремниевую логику и стать новой основой для построения процессоров. Сейчас МЛВ скорее одиночный хемосенсор, чем компонент сложной цепи. Большая часть проводимых исследований сосредоточены на том, чтобы использовать МЛВ для детектирования,

диагностики, контроля еды, разработки лекарств и исследований внутриклеточных процессов.

Построение наноразмерных вычислительных систем осложнено из-за проблем передачи сигнала между МЛВ[3]. Таких как, проблема однородности входных и выходных сигналов, переноса сигнала между вентилями, квантового выхода (КВ), диссипации энергии, селективности возбуждения, и т. д. [3] Сигнал будет доходить до адресата лишь с некоторой вероятностью, в остальных случаях он может попадать не на ту молекулу, рассеиваться в тепло и т. п.

Наноразмерные процессоры станут реальностью только тогда, когда удастся ответить на вопрос, как объединять МЛВ между собой [3]. В традиционных устройствах все вентили используют одинаковый тип сигнала — электрическое напряжение. Это позволяет неограниченно соединять их в цепи любой сложности. У большинства МЛВ входным сигналом являются ионы, а выходным флуоресценция или поглощение. Если соединить два таких МЛВ, то второй вентиль не сможет принять сигнал от первого. Чтобы передача стала возможной, входы и выходы должны работать с сигналами одной природы [3]. Ряд авторов предлагают использовать для коммуникации фотоны [3-7], но это не решает проблему адресности, поскольку фотоны могут двигаться в произвольном направлении.

Чтобы обеспечить направленное движение сигнала, предлагается заменить оптический механизм передачи на неадиабатический. Принцип функционирования самого МЛВ остается тот же, что и в фотонных вентилях, меняется лишь способ доставки энергии. Поскольку эффективность неадиабатического переноса зависит от дизайна молекулы, требуется определить характеристики строения МЛВ, которые обеспечат адресную и эффективную передачу сигнала. Это позволит соединять МЛВ в логические схемы.

Обычно, для расчета констант скорости неадиабатических переходов применяют ресурсозатратную модель Биксона-Джортнера-Плотникова (БДП).

В общем случае молекула имеет $3N-6$ колебательных мод, каждая из которых характеризуется своим колебательным квантовым числом (КЧ). Для расчета нужно найти все комбинации КЧ, чья энергия близка к энергии перехода, что является NP-сложной задачей. Чтобы провести расчет больших молекулярных логических систем (МЛС), требуется метод, позволяющий находить вычислять скорости за конечное время.

Актуальность работы, во-первых, обусловлена тем, что на текущий момент неизвестен механизм обмена сигнала МЛВ, при котором система была бы масштабируемой. Передача экситонов по неадиабатическому каналу может стать возможным решением. Исследование нацелено на выявление и анализ факторов, которые влияют на направленность, селективность и КВ доставки сигнала. Во-вторых, актуальность работы состоит в разработке упрощенного метода расчета констант скорости неадиабатических переходов, который важен для всего поля фотохимических исследований, не только для МЛВ. Данная работа имеет большое значение как для понимания механизмов передачи сигнала между МЛВ, так и для практики расчета неадиабатических констант скорости.

Цель работы:

Целью работы является исследование влияния молекулярного дизайна на передачу возбуждения по неадиабатическому механизму между ковалентно-связанными МЛВ.

Для достижения поставленной цели, нужно решить ряд **задач**:

1. На базе модели БДП разработать упрощенную модель, которая позволяет найти константу скорости неадиабатического перехода с приемлемой точностью за полиномиальное время.
2. Разработать методику применения модифицированного БДП и подходы к оценке достоверности результата.

3. Провести верификацию разработанной расчетной модели на массиве простых органических молекул, для которых имеются экспериментальные данные по константам скорости неадиабатических переходов.
4. Сформулировать общие требования к тому, как должны функционировать молекулярные логические устройства, чья работа основана на неадиабатическом переносе электронного возбуждения.
5. Для минимизации вклада излучательных переходов подобрать на роль МЛВ такую молекулу, у которой запрещен излучательный переход в первое возбужденное состояние или интенсивность этого перехода крайне мала. Их интеграция в МЛС не должна приводить к увеличению интенсивности перехода.
6. Построить модельные молекулы для изучения передачи сигнала между вентилями с «запрещенным» излучательным переходом, а также передачу сигнала между вентилем данного типа и вентилем с разрешенным переходом. Необходимым условием является локализация возбуждения внутри вентиля даже после их интеграции в МЛС.
7. С помощью модифицированной модели БДП провести исследование переноса локализованного электронного возбуждения (эксситонов) между вентилями, проанализировать данное явления на предмет пригодности для передачи сигнала между вентилями, изучить зависимость константы скорости передачи сигналов от внешних и внутренних факторов.

Объектами исследования являются цепи тетратиафульвалена (TTF) различной конфигурации, а также молекулы 3Н-тиоксантен-TTF-дibenзоBODIPY.

Предметом исследования является динамика локализованного эксситона внутри этих молекул.

Научная новизна:

1. Для решения проблем интеграции МЛВ предложен *новый* способ коммуникации между ними, в котором передача сигнала осуществляется за

счет неадиабатического перемещения локализованного экситона от одного вентиля к другому.

2. Разработан *новый* вариант модели БДП, в котором суммы интегралов перекрывания сгруппированы таким образом, что их можно аппроксимировать аналитической функцией, в качестве которой была использована функция Пекара. При этом функция Пекара модифицирована так, что кроме колебательных мод молекулы она через параметр энергии сольватации учитывает колебательные моды растворителя, в котором находится молекула.
3. *Впервые* проведен анализ влияния симметрии на различные составляющие константы скорости внутренней конверсии. Обнаружено, что на интегралы перекрывания колебательных волновых функций (ВФ) и переходные интегралы градиента по ядерным координатам действуют различные правила запрета. Также обнаружено, что в симметричных молекулах для неполносимметричных переходов компонента неадиабатического взаимодействия 2-го порядка равна нулю и переход протекает в рамках приближения 1-го порядка.
4. *Впервые* разработана методика использования модифицированной модели БДП, которая включает в себя подготовку исходных данных, оценку влияния ангармонизма при энергиях перехода ниже $15000\text{-}20000\text{ см}^{-1}$, расчет энергии сольватации, оценку входных параметров формулы Пекара по приближенным формулам, нахождение истинных значений этих параметров методом градиентного спуска и непосредственный расчет констант скорости по формуле модифицированного БДП. В данной методике впервые для оценки достоверности результата использованы коэффициенты Инга, которые показывают степень ангармоничности поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в области перехода. Данная методика реализована в программе NATRC (Non-adiabatic Transfer Rates Calculations).

5. Впервые выполнен расчет неадиабатических констант скоростей для переходов между низколежащими малоинтенсивными состояниями в TTF-цепях ($\pi\sigma^* \rightarrow \pi\sigma^*$), а также переходами от малоинтенсивных состояний этих цепей к ярким состояниям фотохромных заместителей и обратно ($\pi\sigma^* \rightarrow \pi\pi^*$ и $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$).

Положения, выносимые на защиту:

1. Для электронного перехода, в котором начальное и конечное состояния принадлежат к разным неприводимым представлениям группы симметрии молекулы, вклад неадиабатического взаимодействия 2-го порядка в значение константы скорости перехода равен нулю, что делает достаточным учет только неадиабатического взаимодействия первого порядка.
2. Модифицированный БДП метод, в котором единичные колебательные переходы аппроксимированы функцией Пекара, позволяет рассчитывать константы скорости переходов между электронными состояниями молекул с произвольной геометрией с точностью до 2 порядков величины в диапазоне энергий переходов от 500 до 15000 см^{-1} за полиномиальное время.
3. Согласно модифицированному БДП методу константы скорости как для перемещений экситона по внутренней подсистеме МЛС (переходы $\pi\sigma^* \rightarrow \pi\sigma^*$), так и для переходов между внутренней подсистемой и оптическим интерфейсом (переходы $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ и $\pi\sigma^* \rightarrow \pi\pi^*$) принимают значения на 5-10 порядков величины большие, чем суммарная константа скорости излучательной и безызлучательной релаксации экситона, что делает *пренебрежимо малой* вероятность того, что экситон релаксирует раньше, чем дойдет до выходного интерфейса.
4. Использование экситонов в качестве носителей сигнала позволяет сделать потери сигнала при передаче через МЛС пренебрежимо малыми, а также практически позволяет изолировать от внешнего сигнала (фотонов) часть

системы, ответственную за обработку сигнала, что делает экситонные МЛС более эффективными по сравнению с фотонными МЛС.

Теоретическая и практическая значимость:

Теоретическая значимость работы состоит в том, что в процессе ее выполнения был проведен анализ различных способов коммуникации МЛВ, по итогу которого предложен метод коммуникации с использованием экситонов, движущихся по неадиабатическому каналу. Проведено исследование данного механизма на примере нескольких модельных молекул. Показана эффективность экситонной передачи сигнала по сравнению с химической, оптической передачами и Фёрстеровским переносом энергии (далее FRET). Сформулированы требования к устройству такой системы и были определены векторы дальнейшего исследования экситонных МЛВ и МЛС на их базе.

Практическая значимость состоит в том, что для исследования миграции экситонов была разработана модифицированная БДП модель, которая позволяет за разумное время получать значения констант скорости неадиабатических переходов. Она может применяться не только для исследования экситонных МЛС, но и для исследования неадиабатических переходов в любых молекулах с энергией перехода менее $15000\text{-}20000\text{ см}^{-1}$, что делает ее полезной для предсказания аномальной флуоресценции. Подход был воплощен в виде свободно распространяемой программы NATRC.

Методология и методы исследования:

На первом этапе осуществлена проверка разработанной модели на экспериментальных данных, имеющихся в литературе для небольших органических молекул. На втором этапе проведено сравнение с более крупными модельными молекулами. Для первичной проверки модели применялись многоконфигурационные методы. Для оптимизации геометрии, расчета гессиана и констант неадиабатического взаимодействия использовался многоконфигурационный метод самосогласованного поля (МКССП), а для оценки энергии – многоконфигурационная квазивырожденная теория

возмущения (далее – MCQDPT). После надежность модели была проверена с использованием теории функционала плотности (далее – DFT) и зависящей от времени теории функционала плотности (далее – TD-DFT). Использовался исправленный гибридный функционал Бекке 1997 года с коротковолновым обменом с функционалом с омега-разделенной формой дисперсии (далее – ω b97x-D). Растворитель учитывался в рамках модели поляризующего континуума (далее – PCM) в рамках сольватационной модели с учетом электронной плотности (далее – SMD). Во второй части исследования локализация экситона и его энергия также были проверены сначала с помощью более точных методов. Геометрия основного состояния молекулы была оптимизирована с помощью теории возмущения Мёллера-Плессета 2-го порядка (далее – MP2). Затем в рамках МКССП рассчитаны гессиан и константы неадиабатического взаимодействия. Энергия молекулы рассчитана методом MCQDPT. Выбор метода MP2 был обусловлен значительным влиянием динамической корреляции на геометрию основного состояния молекулы. Параметры модельных молекул были рассчитаны с помощью методов DFT/TD-DFT с использованием кулоновского ослабленного метода Бекке с тремя параметрами, Ли-Янга-Парра (далее – CAMB3LYP), поскольку он наилучшим образом подходит для расчета возбужденных состояний TTF. Для верификации модели на малых молекулах был использован более точный корреляционно-согласованный поляризованный базис Triple-zeta (далее – cc-pVTZ), а для исследования кинетики возбужденных состояний – 6-31G(d) или базис с псевдопотенциалом Стивенса, Баша, Краусса, Ясиена и Кундари (далее SBKJC).

Для расчета констант скорости использована разработанная модифицированная модель БДП, которая была получена путем аппроксимации спектральной плотности функцией Пекара. Программный код для расчета констант скорости был реализован на языке Fortran95 с использованием библиотеки Intel MKL.

Личный вклад диссертанта:

В рамках данной работы диссидентом проведен литературный анализ в области разработки МЛВ и определено текущее состояние области, сформулированы задачи исследования, построена теоретическая схема обмена сигналами между МЛВ, разработан математический аппарат модифицированного БДП метода, написана программа для расчета констант скорости переходов, выполнена ее верификация, проведен подбор подходящих для построения системы молекул, на основе которых разработан дизайн МЛС, произведен *ab initio* расчет характеристик МЛС, использованных для оценки констант передачи сигнала, исследованы зависимости констант скорости от дизайна МЛС. Диссидентом были подготовлены тексты статей и докладов на конференциях по теме научно-квалификационной работы, а также написан и отложен код программы для расчета констант скорости. В опубликованных в соавторстве работах вклад соискателя является определяющим и составляет от 70 до 80 %.

Степень достоверности: Достоверность результатов исследования обеспечена применением современных теоретических методов квантовой химии, а также тем, что применяемая в данной работе модифицированная БДП модель была верифицирована на экспериментальных данных для ряда органических молекул. Результаты моделирования неадиабатических переходов и передачи экситонов интерпретированы в соответствии с современными представлениями в области фотохимии, проведен критический анализ факторов, влияющих на точность расчетов. Кроме того, полученные результаты работы были представлены на научных конференциях и опубликованы в известных российских и международных высокорейтинговых журналах.

Апробация работы:

Основные результаты работы представлены в виде докладов на 7 международных и всероссийских конференциях: на XXI-ом менделеевском

съезде по общей и прикладной химии в 2019 году, международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» в 2020 году и «Ломоносов-2022» в 2022 году, на 28-ой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика-2021» в 2021 году, на 15-й международной конференции по химии материалов (15th international conference on materials chemistry) в 2021 году, на 7-й международной конференции по молекулярным сенсорам и молекулярным логическим вентилям (7th International Conference on Molecular Sensors and Molecular Logic Gates) в 2022 году, 19-ая международной встрече по химическим сенсорам (19th International Meeting on Chemical Sensors) в 2023 году. Разработана программа для расчета констант скоростей неадиабатических переходов NATRC (Non-adiabatic Transfer Rates Calculations): свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2022616693 от 15 апреля 2022.

Публикации

Основные идеи и положения работы опубликованы в 4 статьях (общим объёмом 6 печатных листов) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index", и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 Физическая химия (физико-математические науки).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений, списка терминов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 193 страницах машинописного текста и включает 43 рисунка, 37 таблиц и 207 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1

Первая глава содержит литературный обзор, посвященный МЛВ, их конструктивам, способам коммуникации между ними и теоретическим методам для их исследования.

В разделе 1.1 представлены общие сведения о компонентах цифровой электроники: их типы, таблицы истинности, способы реализации. Затронуты проблемы миниатюризации компонентов и пути их решения.

В разделе 1.2 введено определение МЛВ, описаны их типы, принципы работы и возможное применение, введено понятие МЛС. Рассмотрены различные подходы к созданию МЛВ, включая механизмы фотоиндуцированного переноса электрона, переноса заряда, триплет-триплетной аннигиляции, а также конструкции типа вентиля Компа-Левини. Последние признаются наиболее перспективными благодаря особенностям их функционирования, хотя они требуют высокой степени синхронизации сигналов.

В разделе 1.3 обсуждаются основные трудности интеграции МЛВ: зависимость от среды, переход на мономолекулярный уровень, проблемы передачи сигналов. Рассматриваются различные подходы к передаче сигналов: химический, фотонный и экситонный. Обсуждаются перспективы интеграции вентилей в единую функциональную систему. Экситонный механизм признается как наиболее перспективный.

Раздел 1.4 посвящен теоретическому анализу моделей электронного перехода, преимущественно модели БДП [8,9], которая на данный момент является одной из наиболее развивающихся. Описываются математический аппарат модели, обсуждаются достоинства и недостатки. Рассмотрены способы упрощения работы с БДП. Представлена функция Пекара [10] для аппроксимации спектральной плотности и факторы Инга для оценки ангармонизма[11].

В разделе 1.5 сделаны выводы, что конструктив Компа-Левини наилучшим образом подходит в качестве основы для МЛВ, экситон – в качестве носителя сигнала, а его динамика может быть описана в рамках БДП модели.

Глава 2

В разделе 2.1 разработана модифицированная модель БДП с свойством симметрии и с аппроксимацией спектральной плотности. Константа скорости внутренней конверсии k_{ic} разделяется на три члена: член k_{ic}^1 учитывает только неадиабатическое взаимодействие 1-го порядка, член k_{ic}^2 – только взаимодействия 2-го порядка, а $k_{ic}^{1/2}$ – смешенное взаимодействие:

$$k_{ic} = k_{ic}^1 + k_{ic}^{1/2} + k_{ic}^2 \quad (1)$$

$$k_{ic}^1 = \pi \sum_j^{TS} \rho_j^2 e^{y_j} \sum_{n_j=0}^{\infty} |n_j - y_j| \eta_j \cdot D_j (E_{if} - n_j \omega_j) + \quad (2)$$

$$+ \pi \sum_j^{TS} \sum_{\nu \neq j}^{TS} \rho_j \rho_{\nu} \sum_{n_j=0}^{\infty} \sum_{n_{\nu}=0}^{\infty} \eta_j \eta_{\nu} \cdot D_{j\nu} (E_{if} - (n_j \omega_j + n_{\nu} \omega_{\nu}))$$

$$k_{ic}^{1/2} = \pi \sqrt{2} \langle i | T_R | f \rangle \sum_j^{TS} \rho_j \sum_{n_j=0}^{\infty} \eta_j \cdot D_j (E_{if} - n_j \omega_j) \quad (3)$$

$$k_{ic}^2 = 2\pi |\langle i | T_R | f \rangle|^2 D_j (E_{if}) \quad (4)$$

где T_R – оператор кинетической энергии ядер, $\langle i |$ и $| f \rangle$ – электронные ВФ начального и конечного состояний соответственно, E_{if} – разница электронных энергий начального и конечного состояний в их равновесных геометриях, j и ν – номера колебательных мод, ω_j – частота, n_j – колебательное КЧ, y_j – фактор Хуанга-Рис, TS – полносимметричные моды, NTS – неполносимметричные.

$$\eta_j = |n_j - y_j| \frac{y_j^{n_j-1}}{n_j!}$$

$$\rho_j = \theta_j^Q \sqrt{\omega_j} e^{-y_j}$$

где θ_j^Q – константы неадиабатического взаимодействия, спроектированные на нормальные координаты.

Введена эффективная функция спектральной плотности $D_j(E)$, которая не учитывает j -ую моду.

$$D_j(E) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{max}=0}^{\infty} \prod_{k \neq j}^{TS} |\langle 0_k | n_k \rangle|^2 \delta(E - E_{nj}) \quad (5)$$

$$E_{nj} = \sum_{k \neq j}^{3N-6} n_k \omega_k$$

где $\langle 0 | = \langle 0_1 | \dots \langle 0_{3N-6} |$ – колебательная ВФ начального $|i\rangle$ состояния, $|n\rangle = |n_1\rangle \dots |n_{3N-6}\rangle$ – колебательная ВФ конечного $|f\rangle$ состояния. Если в формуле указано два индекса, например $D_{j\nu}(E)$, то исключаются моды j и ν .

Предложены три функции аппроксимации DOS: Пекара, Гаусса и гибридная. **Функция Пекара** выражается следующей формулой [11]:

$$D(E - E_{if}) = \sum_z \frac{1}{\sqrt{2\pi|g''(w_z)|}} \exp\{g(w_{2z})\} \quad (6)$$

где $g(w) = G(w) - G(0) \pm w(E - E_{if})$

$$G(w) = \sum_j y_j \left[(1 + b(\omega_j)) e^{w\omega_j} + b(\omega_j) e^{-w\omega_j} \right] \quad (7)$$

где $b(\omega)$ – распределение Бозе-Эйнштейна, w – комплексная переменная, где $w = -it$, а t – время. Точные значения w были найдены методом градиентного спуска.

Функции Гаусса:

$$D(E - E_{if}) = \frac{1}{\delta E \sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(E - E_{if} \pm E_r)^2}{2(\delta E)^2}\right] \quad (8)$$

$$E_r = \sum_j y_j \omega_j$$

$$\delta E = \sqrt{\sum_j y_j \omega_j^2 (2b(\omega_j) + 1)}$$

Для факторов Хуанга-Рис вводится пороговое значение y_{th} , относительно которого моды делятся на две подгруппы, условно названные как TSL ($y_j \leq y_{th}$) и TSH ($y_j > y_{th}$). Интегралы $\langle 0_j | n_j \rangle$, которые принадлежат TSH модам, остаются записанными в явном виде. Полученная сложносоставная функция получила название *гибридной функции*.

$$D(E_{if}) = \frac{1}{\delta E^{TSL} \sqrt{2\pi}} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{max}=0}^{\infty} \prod_j^{TSH} |\langle 0_j | n_j \rangle|^2 \exp \left[-\frac{(E_{if} - E_r^{TSL})^2}{2(\delta E^{TSL})^2} \right] \quad (9)$$

Параметры E_r^{TSL} и δE^{TSL} вычисляются только для TSL мод.

$$E_r^{TSL} = \sum_j^{TSL} y_j \omega_j$$

$$\delta E^{TSL} = \sqrt{\sum_j^{TSL} y_j \omega_j^2 (2 b(\omega_j) + 1)}$$

Проведена верификация модели на полиаценах в вакууме (нафталин, антрацен, тетрацен и пентацен) на МКССП/MCQDPT уровне теории. Результаты модифицированной и традиционной моделей коррелируют между собой (Таблицы 1 и 2).

Раздел 2.2 посвящен расчету констант неадиабатического взаимодействия с использованием метода TD-DFT, обсуждается важность единства методологического подхода и проблематика ее обеспечения. Предлагается способ оценки констант на TD-DFT уровне. Сопоставление полученных значений с результатами *ab initio* методов подтвердило приемлемость подхода.

Таблица 1 – Экспериментальные значения [12] констант скорости и квантовых выходов для переходов, протекающих в полиаценах. Излучательные переходы Rad, переход внутренней конверсии IC, интеркомбинационный переход ISC.

Молекула	Константы скорости (с ⁻¹)			Квантовый выход			Среда
	Rad	IC	ISC	Rad	IC	ISC	
Нафталин	9,7·10 ⁶	-	2,4·10 ⁷	0,29	~0	0,72	Сверхзвук. струя
Антрацен	3,3·10 ⁷	-	1,6·10 ⁷	0,67	~0	0,33	Сверхзвук. струя
				0,31	~0	0,69	Гексан
Тетрацен	2,8·10 ⁷	3,2·10 ⁷	1,3·10 ⁸	0,15	0,17	0,68	Бензол
	2,0·10 ⁷		3,0·10 ⁷	0,4		0,6	Сверхзвук. струя
		3,2·10 ⁷	9,2·10 ⁶	-	0,78	0,22	п-тетрафенила
Пентацен	1,5·10 ⁷	2,6·10 ⁷	~0	0,37	0,63	~0	Твердый алкан
		4,8·10 ⁷					Сверхзвук. струя

Раздел 2.3 посвящен учету влияния растворителя при расчете констант скорости неадиабатических переходов в рамках модели PCM/SMD посредством модификации функция спектральной плотности:

$$D_{\pm}(E - E_{if}) = \sum_z \frac{e^{g(w_{2z}) + G_1(w_{2z}) - iG_2(w_{2z})}}{\sqrt{2\pi|g''(w_{2z}) + G''_1(w_{2z}) - iG''_2(w_{2z})|}} \quad (10)$$

где

$$G_1(w) = -(e^{-iw\omega_D} + iw\omega_D - 1) 2k_B T E_{\lambda} / \omega_D^2 \quad (11)$$

$$G_2(w) = (1 - e^{-iw\omega_D t}) E_{\lambda} / \omega_D \quad (12)$$

где E_{λ} – энергия реорганизации растворителя, ω_D – частота Дебая.

Проведена верификация модифицированной БДП модели на молекулах: азулен, бенз[а]азулен, бензантрацен, бензо[а]пирен, хризен, индол, изохинолин, перилен, пирен и хинолин. Обнаружено, что зависимость времени расчета от числа степеней свободы квадратичная, а не экспоненциальная. Модифицированный метод обеспечивает точность 1-2 порядка в диапазоне до 15000-20000 см⁻¹ (Таблица 3 и Рисунок 1). Проведено исследование чувствительности метода к варьированию базиса и функционала на DFT/TD-DFT уровнях теории (Таблица 4).

Таблица 2 — Константы скоростей, рассчитанные с использованием традиционного и модифицированного методов БДП для переходов в полиаценах. Излучательные переходы Rad, переход внутренней конверсии IC, интеркомбинационный переход ISC.

Молекула	Переход	Модифицированный БДП				Традиционный БДП [Ошибка! Закладка не определена.,Ошибка! Закладка не определена.]			
		E	Rad	IC	ISC	Rad	IC _{harm}	IC _{anh}	ISC
Нафталин	1^1B_{3u}	13,6	$6,3 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^{-14}$	10	10^4
	1^1B_{2u}	6,3	$1,2 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^7$	10^{-4}	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^6$
	$1^1\text{B}_{2u} \rightarrow 1^1\text{B}_{3u}$	15,1	X	$1,4 \cdot 10^{13}$	X	-	-	-	-
Антрацен	1^1B_{3u}	~0	$3,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^2$	10^5	$4 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^4$	2
	1^1B_{2u}	4,2	$6,3 \cdot 10^7$	23,0	~0	$2 \cdot 10^7$	10^4	$4 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^3$
	$1^1\text{B}_{2u} \rightarrow 1^1\text{B}_{3u}$	25,5	X	$9,6 \cdot 10^{14}$	X	-	-	$6 \cdot 10^6$	-
Тетрацен	1^1B_{2u}	3,9	$3,2 \cdot 10^7$	$7,0 \cdot 10^3$	X	$3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^5$	-	$2 \cdot 10^3$
	1^1B_{3u}	5,5	$1,1 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^2$	-	-	-	-
Пентацен	1^1B_{2u}	21,2	$2,7 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^6$	X	$3 \cdot 10^7$	10^9	-	10^4
	1^1B_{3u}	6,4	$1,3 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^{10}$	10,4	-	-	-	-

Таблица 3 — Сравнение расчетных результатов с экспериментом. В качестве экспериментальных энергий приведены энергии флуоресценции, а под теоретической энергией понимается E_{if}^{ver} .

Переход	Молекула	Ξ	Энергия		Расчетная k_{ic} (с ⁻¹)	Эксперимент.	
			эксп.	теор.		неполяр.	полярн.
$S_2 \rightarrow S_0$	Азулен	48,1	28089	29303	$1,56 \cdot 10^{-8}$		
	Бенз[а]азулен	18,1	24826	25416	11,30		
	Бензантрацен	5,0	28900	30436	$5,95 \cdot 10^{-8}$		
	Бензо[а]пирен	5,3	27000	28740	$8,31 \cdot 10^{-7}$		
	Хризен	17,3	32500	31358	$4,27 \cdot 10^{-7}$		
	Перилен	4,9	32000	31883	$3,51 \cdot 10^{-13}$		
	Пирен	5,0	31000	30823	$5,19 \cdot 10^{-10}$		
	Хинолин	11,8	32000	32511	$4,55 \cdot 10^{-2}$		
$S_2 \rightarrow S_1$	Азулен	2,4		11038	$1,06 \cdot 10^{10}$	$5,07 \cdot 10^8$	
	Бенз[а]азулен	7,0		8767	$2,39 \cdot 10^{11}$	$1,51 \cdot 10^{10}$	$1,49 \cdot 10^{10}$
	Бензантрацен	6,2		1336	$1,06 \cdot 10^{15}$		
	Бензо[а]пирен	3,8		1700	$4,59 \cdot 10^{14}$		
	Хризен	18,9		2370		$1,39 \cdot 10^{14}$	
	Перилен	80,5		7578	$2,63 \cdot 10^{12}$	$1,31 \cdot 10^{12}$	
	Пирен	31,7		185	$6,98 \cdot 10^{14}$		
	Хинолин	14,8		3393	$1,78 \cdot 10^{13}$		
$S_1 \rightarrow S_0$	Азулен	5,5	14490	15056	$5,71 \cdot 10^6$	$8,99 \cdot 10^{11}$	
	Бенз[а]азулен	17,5	12958	12782	$1,60 \cdot 10^{11}$		$6,67 \cdot 10^{12}$
	Бензантрацен	2,8	25300	26423	3,17	$1,67 \cdot 10^5$	
	Бензо[а]пирен	3,7	24479	24237	37,80	$1,00 \cdot 10^7$	
	Хризен	8,5	27700	29448	0,20		$1,89 \cdot 10^5$
	Индол	10,2	35472	35679	$2,18 \cdot 10^{-5}$	$8,89 \cdot 10^6$	$1,44 \cdot 10^8$
	Изохинолин	12,2	31200	31713	$1,67 \cdot 10^{-2}$		
	Перилен	8,1	22700	21373	$2,78 \cdot 10^3$		$2,53 \cdot 10^6$
	Пирен	5,0	26830	30638	$5,62 \cdot 10^{-2}$		$2,07 \cdot 10^4$
	Хинолин	99,8		28290	0,90		

Таблица 4 – Сравнение констант скорости переходов, рассчитанных с помощью модифицированной БДП на разных уровнях теории с учетом растворителя (циклогексан).

Молекула	Переход	Функционал	Базис	Энергия (см⁻¹)	k_{IC} (с⁻¹)
Азулен	$S_2 \rightarrow S_1$	ωb97x-D	aug-cc-pVTZ	11038	$1,06 \cdot 10^{10}$
		ωb97x-D	6-31G(d)	13440	$2,4 \cdot 10^9$
		ωb97x-D	4-31G	14149	$1,2 \cdot 10^9$
		ωb97x-D	SBKJC(d)	12458	$1,6 \cdot 10^9$
		CAMB3LYP	SBKJC(d)	12357	$3,2 \cdot 10^9$
Азулен	$S_2 \rightarrow S_0$	ωb97x-D	aug-cc-pVTZ	29303	$1,6 \cdot 10^{-8}$
		ωb97x-D	6-31G(d)	30818	$5,6 \cdot 10^{-11}$
		ωb97x-D	4-31G	31913	$1,5 \cdot 10^{-9}$
		ωb97x-D	SBKJC(d)	29246	$1,0 \cdot 10^{-12}$
		CAMB3LYP	SBKJC(d)	28964	$1,7 \cdot 10^{-12}$
Азулен	$S_1 \rightarrow S_0$	ωb97x-D	aug-cc-pVTZ	15056	$5,7 \cdot 10^6$
		ωb97x-D	6-31G(d)	17379	$1,2 \cdot 10^7$
		ωb97x-D	4-31G	17764	$5,1 \cdot 10^6$
		ωb97x-D	SBKJC(d)	17764	$2,2 \cdot 10^6$
		CAMB3LYP	sbkjc(d)	16607	$5,7 \cdot 10^7$
Перилен	$S_2 \rightarrow S_1$	ωb97x-D	aug-cc-pVTZ	7578	$2,6 \cdot 10^{12}$
		ωb97x-D	6-31G(d)	9032	$2,6 \cdot 10^{12}$
		ωb97x-D	4-31G	9269	$2,3 \cdot 10^{12}$
		ωb97x-D	sbkjc(d)	9046	$2,5 \cdot 10^{12}$
		CAMB3LYP	sbkjc(d)	8823	$1,2 \cdot 10^{12}$
Перилен	$S_2 \rightarrow S_0$	ωb97x-D	aug-cc-pVTZ	31883	$3,5 \cdot 10^{-13}$
		ωb97x-D	6-31G(d)	33799	$2,4 \cdot 10^{-12}$
		ωb97x-D	4-31G	34870	$3,2 \cdot 10^{-15}$
		ωb97x-D	sbkjc(d)	32189	$5,3 \cdot 10^{-13}$
		CAMB3LYP	sbkjc(d)	30761	$3,2 \cdot 10^{-12}$
Перилен	$S_1 \rightarrow S_0$	ωb97x-D	aug-cc-pVTZ	21373	$2,8 \cdot 10^3$
		ωb97x-D	6-31G(d)	24767	$6,3 \cdot 10^2$
		ωb97x-D	4-31G	25601	$2,0 \cdot 10^2$
		ωb97x-D	sbkjc(d)	23143	$2,8 \cdot 10^3$
		CAMB3LYP	sbkjc(d)	21938	$7,2 \cdot 10^2$

В разделе 2.4 описана методика проведения расчетов с использованием разработанной модели. Все шаги методики автоматизированы в программе NATRC.

В разделе 2.5 сделаны выводы по 2-ой главе, которые касаются границ применимости модифицированной БДП модели и ее пригодности для расчета движения экситонов в МЛС

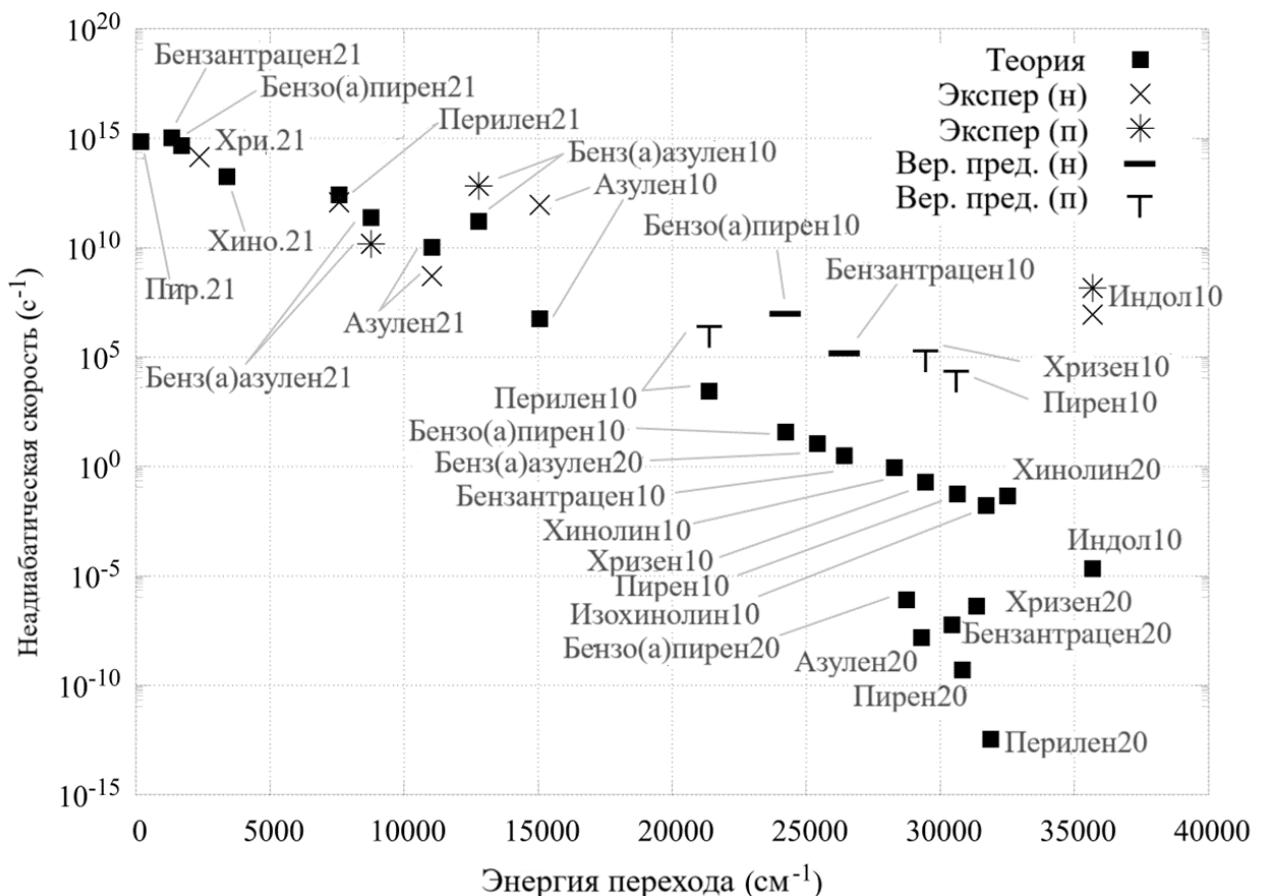


Рисунок 1 – График зависимости константы скорости внутренней конверсии k_{IC} от энергии перехода. Обозначения: «Теория» – константа скорости, рассчитанная модифицированным БДП методом, «Экспер» - константа скорости, оцененная на основе найденных в литературе экспериментальных данных, «Вер. пред.» - верхняя предельная оценка для константы скорости, полученной на основе найденных в литературе экспериментальных данных, «н» - неполярный растворитель, «п» - полярный растворитель.

Глава 3

В разделе 3.1 вводится теоретическая схема МЛС, в которой носители сигнала (экситона) перемещаются по неадиабатическому механизму. Подход может увеличить эффективность и адресность передачи по сравнению с системами, использующими излучение или FRET. Экситонная МЛС делится на внутреннюю подсистему и интерфейс. Внутренняя подсистема состоит из МЛВ с темновыми (или малоинтенсивными) состояниями, а интерфейс – яркими. Эффективность работы МЛС зависит от надежности переноса экситонов между вентилями.

Раздел 3.2 посвящен разработке и исследованию модельных молекул, обеспечивающих направленное движение экситонов. На основе TTF, 3Н-тиоксантина и дibenзо-BODIPY разработано несколько типов модельных молекул: TTF-цепи, конденсированные (далее fused) TTF-цепи (Рисунок 2), а также "S-Line" (Рисунок 3). Исследовано влияние растворителя на энергетические уровни и кинетику экситонов. Проведены расчеты структуры возбужденных состояний на MCQDPT и TD-DFT уровня, для оценки локализации экситонов, энергетического порядка состояний. Подтверждена возможность направленного движения экситонов.

В разделе 3.3 для модельных молекул в вакууме, циклогексане были рассчитаны константы скорости неадиабатических переходов. Расчет успешно выполнен для fused-TTF-цепей (Таблицы 5 и 6) и молекулы S-Line (Таблицы 7 и 8). Константы скорости перемещения экситонов значительно превышают константы их релаксации, что подтверждает эффективность предложенного механизма для передачи сигналов.

В разделе 3.4 показано, что экситонные системы демонстрируют более высокую адресность и эффективность передачи по сравнению с химическими и фотонными вентилями, что делает их более перспективными для создания сложных МЛС.

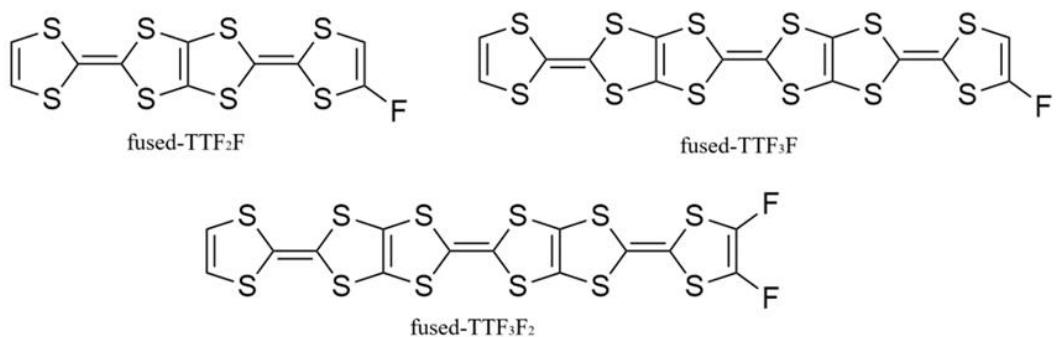


Рисунок 2 – Структурные формулы конденсированных молекул TTF_2F , TTF_3F_2 , TTF_3F_2

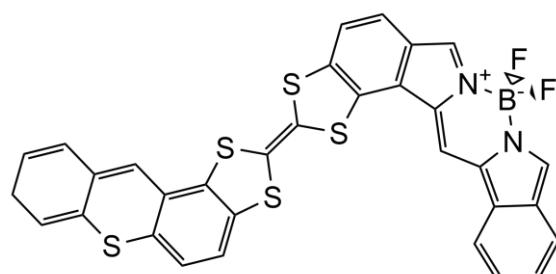


Рисунок 3 – Модельная молекула "S-line".

В разделах 3.5 и 3.6 рассматривается использование экситонов в качестве носителей сигнала в МЛС. Экситонные вентили функционируют на уровне фемто- и пикосекунд, но имеют малую нагрузочную способность, что ограничивает число элементов. Важно обеспечить быстрое перемещение экситонов между вентилями и отсутствие паразитных каналов передачи сигнала, что требует особых подходов к разработке МЛС.

Таблица 5 — Переходы между состояниями молекул fused-TTF₂F и fused-TTF₃F₂ в вакууме в Cs-симметрии, E_{if}^{ver} — энергия вертикального перехода, E_{if} — энергия адиабатического перехода, Ξ — параметр искажения, k_{IC} — неадиабатическая скорость передачи.

Молекула	Переход	Состояние		E_{if}^{ver} (эВ)	E_{if} (эВ)	Ξ (%)	k_{IC} (с ⁻¹)	k_r (с ⁻¹)
		начальное	конечное					
Fused-TTF ₂ F	e1→e2	●○	○●	0,26	0,07	13,1	$2,6 \cdot 10^{13}$	0
	e1→g	●○	○○	2,40	2,57	6,0	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^4$
	e2→g	○●	○○	2,32	2,49	1,2	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^4$
Fused-TTF ₃ F ₂	e1→e2	●○○	○●○	0,21	0,10	6,9	$3,9 \cdot 10^{12}$	0
	e1→e3	●○○	○○●	0,25	0,14	11,4	$4,7 \cdot 10^{11}$	0
	e2→e3	○●○	○○●	0,34	0,04	12,0	$2,3 \cdot 10^{12}$	0
	e1→g	●○○	○○○	2,40	2,57	6,3	$5,1 \cdot 10^{-1}$	$5,9 \cdot 10^4$
	e2→g	○●○	○○○	2,31	2,46	5,3	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^4$
	e3→g	○○●	○○○	2,32	2,42	4,8	$7,2 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^4$

Таблица 6 — Переходы между состояниями молекулы fused-TTF₂F и fused-TTF₃F₂ в циклогексане в Cs-символии, E_{if}^{ver} - энергия вертикального перехода, E_{if} - энергия адиабатического перехода, E_{λ}^{Slow} – энергия сolvатации в медленном приближении, E_{λ}^{Fast} - энергия сольватации в быстром приближении, Ξ - параметр искажения, k_{IC} – константа скорости неadiабатического перехода.

Молекула	Переход	Состояние		E_{if}^{ver} (эВ)	E_{if} (эВ)	E_{λ}^{Slow} (эВ)	E_{λ}^{Fast} (эВ)	Ξ (%)	k_{IC}^{Slow} (с ⁻¹)	k_{IC}^{Fast} (с ⁻¹)	k_r (с ⁻¹)
		начальное	конечное								
Fused-TTF ₂ F	e1→e2	●○	○●	0,26	0,07	1,6·10 ⁻³	3,4·10 ⁻³	12,7	5,6·10 ¹²	5,0·10 ¹²	0
	e1→g	●○	○○	2,42	2,58	0,014	0,13	6	0,385	0,381	5,9·10 ⁴
	e2→g	○●	○○	2,34	2,51	0,013	0,012	0,8	0,23	0,227	4,3·10 ⁴
Fused-TTF ₃ F ₂	e1→e2	●○○	○●○	0,23	0,10	3,0·10 ⁻³	4,6·10 ⁻³	7,9	7,9·10 ¹²	7,6·10 ¹²	0
	e1→e3	●○○	○○●	0,13	0,15	8,0·10 ⁻³	0,01	11,3	8,8·10 ¹¹	8,6·10 ¹¹	0
	e2→e3	○●○	○○●	0,24	0,05	5,0·10 ⁻³	0,0074	11,7	2,4·10 ¹²	2,3·10 ¹²	0
	e1→g	●○○	○○○	2,41	2,58	0,014	0,013	6,3	0,565	0,558	5,3·10 ⁴
	e2→g	○●○	○○○	2,33	2,48	0,011	0,010	5,2	0,264	0,259	8,2·10 ⁴
	e3→g	○○●	○○○	2,30	2,43	0,006	0,004	4,7	0,714	0,691	1,6·10 ⁴

Таблица 7 — Переходы между состояниями молекулы «S-Line» в вакууме, E_{if}^{ver} - энергия вертикального перехода, E_{if} - энергия адиабатического перехода, Ξ - параметр искажения, k_{IC} – константа скорости неадиабатического перехода, k_{Rad} – излучательная константа скорости, FWHM – ширина на полувысоте плотности спектра для переходов между состояниями системы.

Переход	Состояние		E_{if}^{ver} (эВ)	E_{if} (эВ)	Ξ (%)	k_{IC} (с ⁻¹)	k_{Rad} (с ⁻¹)	FWHM (эВ)
	нач.	конеч.						
e2→e3	●○○	○●○	0,29	0,19	7,0	$2,7 \cdot 10^9$	0	0,035
e2→e4	●○○	○⊕⊖	0,14	0,60	2,0	$1,9 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^2$	0,034
e3→e4	○●○	○⊕⊖	0,07	0,35	5,8	$1,1 \cdot 10^{15}*$	0	0,004
e2→g	●○○	○○○	2,65	2,95	7,4	$1,6 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^7$	0,022
e3→g	○●○	○○○	2,55	2,76	8,0	2,81	$3,75 \cdot 10^4$	0,020
e4→g	○⊕⊖	○○○	2,27	2,41	11,3	$1,2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^8$	0,017

(*) Переход выходит за пределы применимости теории. Неопределенность энергии превышает разницу энергий между уровнями.

Заключение

В заключении приведены основные результаты работы:

1. Разработана модифицированная БДП модель, в которой спектральная плотность аппроксимируется функцией Пекара. Данная аппроксимация работает в более широком диапазоне — от 500 до 15000-20000 см⁻¹ вместо диапазона до 5000 см⁻¹, который покрывает Гауссова аппроксимация. Кроме того, усовершенствованная модель позволяет осуществлять расчеты для больших молекул, состоящих более чем из 40 атомов, за временной интервал, не превышающий несколько часов, что было бы невозможным при прямом переборе колебательных переходов. Дополнительным преимуществом является учёт влияния окружающей среды на процесс релаксации возбужденного состояния.
2. Установлено, что для неполносимметричных переходов в симметричных молекулах Франк-Кондоновское приближение является точным, что значимо в контексте дефицита программных средств, способных

осуществлять расчет данных констант. Данное правило запрета позволяет провести верификацию функции Пекара в качестве аппроксимирующей функции, исключив потенциальные искажения, вызванные игнорированием члена неадиабатического взаимодействия 2-го порядка.

3. Разработана методика применения модифицированной модели БДП, включающую подготовку исходных данных и контроль требований, предъявляемых к модели. Данная методика обеспечивает получение всех входных параметров на едином уровне теории DFT/TD-DFT, для чего константы неадиабатического взаимодействия вычисляются на основе проекций напряженности электростатического поля. Был введён контроль соответствия перехода границам применимости модифицированной модели БДП, что позволяет повысить точность и надёжность получаемых результатов.
4. Предложено для построения МЛС использовать МЛВ на основе вентиля Компа-Левини, в котором операции выполняются низколежащими $\pi\sigma^*$ -возбужденными состояниями с малоинтенсивным излучательным переходом. Классические вентиля Компа-Левини, использующие яркие $\pi\pi^*$ -возбужденные состояния, сохраняются исключительно для целей приема и передачи внешних сигналов. Существенным аспектом функционирования является обмен сигналами между вентилями, осуществляемый посредством передачи экситонов через неадиабатический канал.
5. В результате исследований на цепях TTF установлено, что функционализация позволяет эффективно локализовать экситон в пределах одного вентиля и обеспечить его направленное движение вдоль цепи. Показано, что константа скорости перемещения экситона превышает константу скорости релаксации на 5-13 порядков, и показано, что динамика перехода экситона между ярким вентилем (на $\pi\pi^*$ -состояниях) и оптически малоинтенсивным вентилем (на $\pi\sigma^*$ -состояниях) также превосходит константу скорости релаксации на 5-10 порядков. В обоих случаях экситон проходит модельную молекулу полностью с КВ, близким к единице.

Таблица 8 — Переходы между состояниями молекулы «S-Line» в циклогексане, E_{if}^{ver} - энергия вертикального перехода, E_{if} - энергия адиабатического перехода, E_{λ}^{Slow} – Энергия сольватации в медленном приближении, E_{λ}^{Fast} - Энергия сольватации в быстром приближении, Ξ - параметр искажения, k_{IC} - константа скорости неадиабатического перехода, k_{Rad} – излучательная константа скорости, FWHM – ширина на полувысоте плотности спектра для переходов между состояниями системы.

Переход	Состояние	E_{if}^{ver} (эВ)	E_{if} (эВ)	E_{λ}^{Slow} (эВ)	E_{λ}^{Fast} (эВ)	Ξ (%)	k_{IC} (с^{-1})	k_{Rad} (с^{-1})	FWHM (эВ)
	Начальное конечное								
e1→e2	●○○	○○●	0,39	0,01	0,08	0,07	7,7	$1,2 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^3$
e1→e3	●○○	○●○	0,41	0,09	-0,11	-0,002	4,2	$4,5 \cdot 10^{11}$	0
e1→e4	●○○	○○○	0,20	0,59	0,06	-0,007	2,0	$1,8 \cdot 10^{13}$	0,032
e2→e3	○○●	○●○	0,12	0,08	-0,18	-0,01	12,8	$2,2 \cdot 10^{14}*$	0
e2→e4	○○●	○○●	0,54	0,58	-0,01	0,02	0,3	$2,1 \cdot 10^{13}$	5,1·10 ⁶
e3→e4	○●○	○○○	0,23	0,50	0,17	0,03	5,4	$3,9 \cdot 10^{13}$	0,085
e1→g	●○○	○○○	2,55	2,87	-0,08	0,002	4	$1,9 \cdot 10^5$	$7,3 \cdot 10^7$
e2→g	○○●	○○○	2,77	2,86	-0,16	-0,01	10,2	~0	$1,3 \cdot 10^8$
e3→g	○●○	○○○	2,58	2,78	0,02	-0,004	7,9	1,75	$4,3 \cdot 10^4$
e4→g	○○○	○○○	2,20	2,28	-0,15	-0,009	17,1	$5,2 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^8$

(*) Переход выходит за пределы применимости теории. Неопределенность энергии превышает разницу энергий между уровнями.

Цитируемая литература

1. W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath et al. // *Nature*. – 2002. – Vol. 417. – №. 6890. – P. 725-729.
2. J. A. Garrido Torres, G. J. Simpson, C. J. Adams, et al. // *Nano Letters*. – 2018. – Vol. 18. – №. 5. – P. 2950-2956.
3. J. Andréasson, U. Pischel, S. D. Straight et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – №. 30. – P. 11641-11648.
4. R. Ferreira, P. Remon, U. Pischel // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – №. 14. – P. 5805-5811.
5. P. Remón, M. Bälter, S. Li, et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – №. 51. – P. 20742-20745.
6. D. Gust, J. Andréasson, U. Pischel et al. // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – №. 14. – P. 1947-1957.
7. M. F. Budyka // *High Energy Chemistry*. – 2010. – Vol. 44. – P. 121-126.
8. R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, G. V. Baryshnikov, D. Sundholm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – №. 9. – P. 6121-6133.
9. R. R. Valiev, R. T. Nasibullin, V. N. Cherepanov et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 22. – №. 39. – P. 22314-22323
10. M. A. Krivoglaz, S. I. Pekar // *Tr. Inst. Fiz. Akad. Nauk Ukr SSR*. – 1953. – Vol. 4. – P. 37-70.
11. T. J. Penfold, J. Eng // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2023. – Vol. 25. – №. 10. – P. 7195-7204.
12. V. L. Ermolaev // *Optics and Spectroscopy*. – 2016. – Vol. 121. – P. 567-584.

Список публикаций по теме работы

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index» и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Martynov, A. I. The non-adiabatic exciton transfer in tetrathiafulvalene chains: a theoretical study of signal transmission in a molecular logic system / **A. I. Martynov**, A. S. Belov, V. K. Nevolin // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – Vol. 22. – №. 43. – P. 25243-25254. 1.5 п. л. Вклад автора 80%. EDN: HBQSTK. Импакт-фактор 2,9 (JIF).
2. Martynov, A. I. A simplified Bixon–Jortner–Plotnikov method for fast calculation of radiationless transfer rates in symmetric molecules / **A. I. Martynov**, A. S. Belov, V. K. Nevolin // Molecular Physics. – 2023. – Vol. 121. – №. 5. – P. e2189981. 1.5 п.л. Вклад автора 70%. EDN: LYUFXE. Импакт-фактор 1,6 (JIF).
3. Martynov, A. I. Using non-adiabatic excitation transfer for signal transmission between molecular logic gates / **A. I. Martynov**, A. S. Belov, V. K. Nevolin // Nanoscale. – 2024. – Vol. 16. - № 31. – P. 14879-14898. 2.0 п.л. Вклад автора 80%. EDN: SOGYZI. Импакт-фактор 5,1 (JIF).
4. Martynov, A. I. Verification of the modified Bixon-Jortner-Plotnikov model by calculating rates of non-adiabatic transitions in aromatic compounds / **A. I. Martynov**, A. S. Belov, V. K. Nevolin // Molecular Physics. – 2025. – P. e2470837. 1.0 п.л. Вклад автора 70%. EDN: WYUWII. Импакт-фактор 1,6 (JIF).