

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Мартынов Артур Ильич**

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

1.4.4. Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
к.ф.-м.н. Белов Александр Сергеевич

Москва – 2025

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1. Литературный обзор .....	13
1.1 Полупроводниковые логические вентили .....	13
1.2. Молекулярный логический вентиль.....	17
1.2.1 Примеры молекулярных логических вентиляей .....	17
1.2.2 Полностью фотонные молекулярные логические вентили .....	22
1.2.3 Конструкции молекулярных логических вентиляей .....	30
1.2.4 Сравнение вентиляей различных конструктивов.....	41
1.3 Перенос сигнала между молекулярными логическими вентиляями .....	44
1.3.1 Общие проблемы интеграции молекулярных вентиляей.....	44
1.3.2 Химические способы передачи сигнала.....	46
1.3.3 Фотонная передача сигнала.....	47
1.3.4 Экситонная модель переноса .....	50
1.3.5 Перспективы подходов интеграции вентиляей.....	51
1.4. Модели перехода между возбужденными состояниями .....	53
1.4.1 Модель Биксона-Джортнера-Плотникова.....	54
1.4.2 Аппроксимация плотности спектра.....	58
1.4.3 Оценка величины ангармонизма.....	60
1.5 Проблема переноса сигнала и пути ее решения.....	62
Глава 2. Разработка расчетной модели для неадиабатических переходов.....	64
2.1 Разработка модифицированной модели Биксона-Джортнера-Плотникова .....	66
2.1.1 Введение аппроксимирующей функции для плотности состояний .....	66
2.1.2 Верификация расчетной плотности спектра аппроксимирующих функций.....	73
2.1.3 Верификация функций для аппроксимации спектральной плотности .....	77
2.2. Расчет констант неадиабатического взаимодействия в рамках TD-DFT .....	86
2.2.1. Аппроксимация константы неадиабатического взаимодействия.....	86

2.2.2 Сопоставительный анализ констант неадиабатического взаимодействия, полученных с помощью приближенной формулы, и констант, рассчитанных <i>ab initio</i> .....	87
2.3 Учет растворителя в БДП .....	90
2.3.1 Описание взаимодействия молекулы с растворителем .....	90
2.3.2 Верификация модифицированной модели с учетом среды.....	94
2.3.3 Влияние на результат уровня теории .....	106
2.4 Методика расчетов с использованием модифицированной модели .....	109
2.5 Выбор модифицированной модели в качестве основной .....	111
Глава 3. Динамика возбужденных состояний в системе .....	113
3.1 Теоретическая схема молекулярной логической системы.....	114
3.2 Дизайн модельных молекул .....	120
3.2.1 Конструкции модельных молекул .....	120
3.2.2 Структура уровней в модельных молекулах .....	125
3.3 Динамика возбужденных состояний .....	138
3.3.1 Кинетические константы в ТТФ цепях .....	138
3.3.2 Кинетические константы в конденсированных ТТФ цепях.....	140
3.3.3 Кинетические константы в молекулах Chain.....	143
3.3.4 Кинетические константы в молекулах Line.....	147
3.3.5 Кинетические константы в молекулах S-Line .....	150
3.3.6 Кинетика возбужденных состояний в молекуле S-Line .....	153
3.4 Сравнение экситонных вентилях с химическими и фотонными.....	159
3.5 Экситонные вентили как элементы логической цепи .....	162
3.6 Экситоны как носители сигнала в молекулярной логической системе .....	164
Заключение .....	165
Список сокращений и условных обозначений.....	168
Список терминов.....	170
Список литературы .....	171
Приложение А .....	188

## Введение

### Актуальность

Последние 50 лет число транзисторов на единицу площади неуклонно росло, как это предсказывал закон Мура [1]. Последнее десятилетие тренд тормозился под действием технологических и фундаментальных ограничений [2]. В 2020 году было высказано предположение, что рост прекратится после 2025 года [3]. Существуют противоречивые оценки того, «жив» ли закон Мура на сегодняшний день или нет. Если руководство Nvidia заявляло, что он уже «мертв» [4], то в Intel придерживаются противоположной точки зрения [5]. Забегая вперед, исследователи уже рассматривают альтернативные пути того, как повысить производительность вычислительных машин в ближайшем будущем, в том числе, за счет развития специализированных или реконфигурируемых архитектур или за счет интеграции фотонных систем [3]. В дальнейшей перспективе нужна новая компонентная база, а разработка «нового транзистора» потребует ряда фундаментальных прорывов [3]. В радикальных сценариях рассматривают использование химических [6,7] или ДНК компьютеров [8-10], а также использование отдельных молекул в качестве транзисторов [11-13] или логических вентилях [14-16].

В 1993 году Де Сильва сконструировал молекулу, которая имитировала логическую операцию **И** [17]. Ее оптические свойства менялись только при одновременной подаче ионов двух типов. С тех пор было синтезировано множество молекул, которые имитируют логические операции. Среди них есть реализации всех базовых логических операций: **И**, **ИЛИ**, **ИЛИ-НЕ**, **И-НЕ** и т. д. [14-16,18]. Данный класс молекул называют *молекулярными логическими вентилями* (МЛВ). Чаще всего за выходной сигнал МЛВ принимают поглощение и флуоресценцию молекулы [18]. Входными сигналами могут выступать ионы металлов, радикалы молекул, другие молекулы, электростатический потенциал или оптическое излучение [19]. Если МЛВ используют сигналы одной природы на входе и на выходе, то из таких МЛВ потенциально можно строить логические цепи [15]. Ряд исследователей делает очень оптимистичные прогнозы о том, что МЛВ могут заменить кремниевую логику и стать новой основой для построения процессоров [20-26], хотя в ближайшем будущем этого не стоит ожидать [14,27,28]. Сейчас МЛВ представляет собой скорее одиночный хемосенсор, чем компонент сложной вычислительной цепи [14,28]. Большая часть проводимых на сегодняшний день исследований сосредоточены на том, чтобы использовать МЛВ для детектирования ионов в жидких средах, медицинской диагностики, контроля еды, разработки лекарств и исследовании внутриклеточных процессов [26].

МЛВ потенциально может быть использован как компонент наноразмерного вычислительного устройства [15]. На пути построения подобных систем стоит ряд проблем, связанных с передачей сигнала между МЛВ [15]. Среди них проблема однородности входных и выходных сигналов, переноса сигнала между вентилями, квантового выхода процесса, диссипации энергии, селективности возбуждения, гашения возбужденного состояния и проблемы индуцированных фотохимических реакций в принимающем МЛВ [15]. На практике это значит, что сигнал будет доходить до молекулы адресата лишь с некоторой вероятностью, в остальных случаях он может попадать не на ту молекулу, рассеиваться в тепло или разрушать другие молекулы, запуская фотохимические реакции.

Вычислительные системы на основе МЛВ станут реальностью лишь тогда, когда будет преодолена проблема их интеграции. До сих пор нет ответа на вопрос о том, как объединять МЛВ между собой [14,15,23,24,27]. Традиционные устройства обладают тем преимуществом, что все вентили используют одинаковый тип сигнала — электрическое напряжение. Это позволяет неограниченно соединять их друг с другом в цепи любой сложности. Большинство МЛВ устроены по принципу, что их входным сигналом являются ионы, а выходным флуоресценция или поглощение [24]. Если взять два таких МЛВ, то из-за своей конструкции второй вентиль не сможет принять фотон, излученный первым. Чтобы передача сигнала стала возможной, входы и выходы должны работать с сигналами одной природы (гомогенность сигнала) [14,15]. Если допустить, что на эту роль подходит несколько носителей сигнала, то можно подобрать носитель так, чтобы вероятность направленной передачи была максимальной, а сторонние процессы (рассеяние в тепло, передача не на тот вентиль и фотохимические реакции) были маловероятными. Ряд авторов предлагают использовать фотоны для молекулярной коммуникации, [27,29-32] так как они решают проблему гомогенности. С другой стороны, остается нерешенной проблема адресности, поскольку молекулы испускают фотоны в произвольном направлении [33,34].

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. Эффективность неадиабатического переноса зависит от дизайна молекулы. Следовательно, должны быть определены характеристики строения МЛВ, которые обеспечат адресную и направленную передачу сигнала при наименьших потерях. При таких условиях станет возможным объединение отдельных МЛВ в логические схемы. В ближайшей перспективе это позволит строить сложные хемо- и биосенсоры [14, 28], которые могут найти применение в областях внутриклеточной медицины и биохимических исследований [26]. Расширение функционала МЛВ может внести дополнительный вклад в развитие этих отраслей.

Использование неадиабатического канала может разрешить проблему передачи сигнала между МЛВ, но для его исследования отсутствует подходящий инструмент. Обычно, для расчета констант скорости неадиабатических переходов применяют метод БДП, но в его текущем виде он очень ресурсозатратный. При переходе избыток энергии преобразуется в колебания молекулы, которая имеет  $3N$  колебательных мод. Каждая мода характеризуется своим колебательным квантовым числом, а набор этих чисел для всех мод характеризует один колебательный уровень. Чтобы правильно рассчитать константы скорости перехода, нужно учесть все уровни, чья энергия близка к энергии перехода. Поиск всех этих уровней является NP-сложной задачей. Метод БДП применим для малых молекул, но расчет больших молекулярных логических систем (МЛС) практически не осуществим с его использованием. Требуется разработка нового метода, который позволит проводить расчет констант скорости неадиабатических переходов за конечное время.

Актуальность работы обусловлена тем, что, во-первых, на данный момент остается не ясным, какой механизм обмена сигнала МЛВ обладает наибольшей эффективностью и позволяет масштабировать систему. В качестве одного из возможных вариантов рассматривается передача экситонов по неадиабатическому каналу. Исследование нацелено на выявление и анализ факторов, которые влияют на направленность, селективность и квантовый выход доставки сигнала. Во-вторых, актуальность работы состоит в разработке упрощенных метода расчета констант скорости неадиабатических переходов, которые имеют более широкий спектр применения, нежели область МЛВ и распространяется на все поле фотохимических исследований. 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 константы 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 вентилей даже после их интеграции в МЛС.
7. С помощью модифицированной модели БДП провести исследование переноса локализованного электронного возбуждения (экситонов) между вентилями, проанализировать данное явление на предмет пригодности для передачи сигнала между вентилями, изучить зависимость константы скорости передачи сигналов от внешних и внутренних факторов.

**Объектами** исследования являются цепи тетрагидрофульвалена (ТТФ) различной конфигурации, а также молекулы 3Н-тиоксантен-ТТФ-дибензоBODIPY.

**Предметом** исследования является динамика локализованного экситона внутри этих молекул.

#### **Научная новизна:**

В данной работе:

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 вентилей 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 15000-20000 см<sup>-1</sup>, 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 ТТФ-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<sup>-1</sup> 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* вероятностью 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  $15000-20000 \text{ см}^{-1}$ , 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, имеющих 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 гессiana и констант неадиабатического взаимодействия использовался многоконфигурационный метод самосогласованного поля (МКССП), а для оценки энергии — многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущения (далее – MCQDPT). После надежности 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 –  $\omega_{97x-D}$ ). Растворитель учитывался в рамках модели поляризуемого 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 ТТФ. 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 SBKJCS).

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 диссертантом 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. Диссертантом были подготовлены тексты статей и докладов на конференциях по теме научно-квалификационной работы, а также написан и отлажен 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 и молекулярной электроники, 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 и публикации:**

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях, которые входят в ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index".

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).

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 (15<sup>th</sup> international conference on materials chemistry) в 2021 году, на 7-й международной

конференции по молекулярным сенсорам и молекулярным логическим вентилям (7<sup>th</sup> International Conference on Molecular Sensors and Molecular Logic Gates) в 2022 году, 19-ая международная встреча по химическим сенсорам (19<sup>th</sup> 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.

### **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.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Полупроводниковые логические вентили

Логические вентили представляют собой наиболее простые цифровые устройства, которые выполняют базовые логические операции. Они могут иметь один и более входов и один и более выходов. Вентиль выполняет логические операции над входными данными, состоящими из нулей и единиц, и выводит конечный результат на выход. Например, вентиль «И» даёт единицу на выходе только тогда, когда все его входы имеют значение 1, в противном случае на выходе будет 0. Более сложные логические устройства представляют собой комбинации базовых логических вентилях, к которым относятся вентили **НЕ**, **И**, **ИЛИ**, **И-НЕ**, **ИЛИ-НЕ**, **исключающие ИЛИ** (далее **XOR**), **исключающие ИЛИ-НЕ** (далее **XNOR**) (См. Рисунок 1 и Таблицы 1 и 2) [35]. Более сложные логические устройства получаются путём объединения вентилях в схемы. Эти схемы делятся на два типа: комбинационные и последовательные. Разница между ними заключается в том, что результат работы комбинационной схемы не зависит от её предыдущих состояний. На выходе такой схемы – всегда результат логической функции от текущего набора входных аргументов. Как только на входе происходит изменение комбинации, выходное значение тоже меняется. Последовательные схемы, напротив, обладают памятью, и результат их работы зависит не только от текущей входной комбинации, но и от того, в каком порядке были переданы данные. Любое цифровое устройство можно свести к этим двум типам схем базовых вентилях.

Таблица 1 – Таблица истинности для вентилях с одним входом [35]

<b>A</b>	<b>Буфер</b>	<b>НЕ</b>
0	0	1
1	1	0

В электронных устройствах в качестве логических 0 и 1 выбирают определенные значения вольтажа. За логический 0 берут потенциал 0В, в то время за логическую единицу может быть взят потенциал 2,5; 3,3 и 5 В и т. п. Выбор вольтажа для 1 зависит от конкретной электрической схемы и используемых в ней компонентов. При этом для всех логических вентилях внутри схемы используется одинаковый вольтаж, что обеспечивает единство входных и выходных сигналов. Вентиль одного типа может быть одинаково использован в любой части логической схемы.

Таблица 2 – Таблица истинности для вентиля с двумя входами [35]

A	B	И	ИЛИ	И-НЕ	ИЛИ-НЕ	XOR	XNOR
0	0	0	0	1	1	0	1
0	1	0	1	1	0	1	0
1	0	0	1	1	0	1	0
1	1	1	1	0	0	0	1

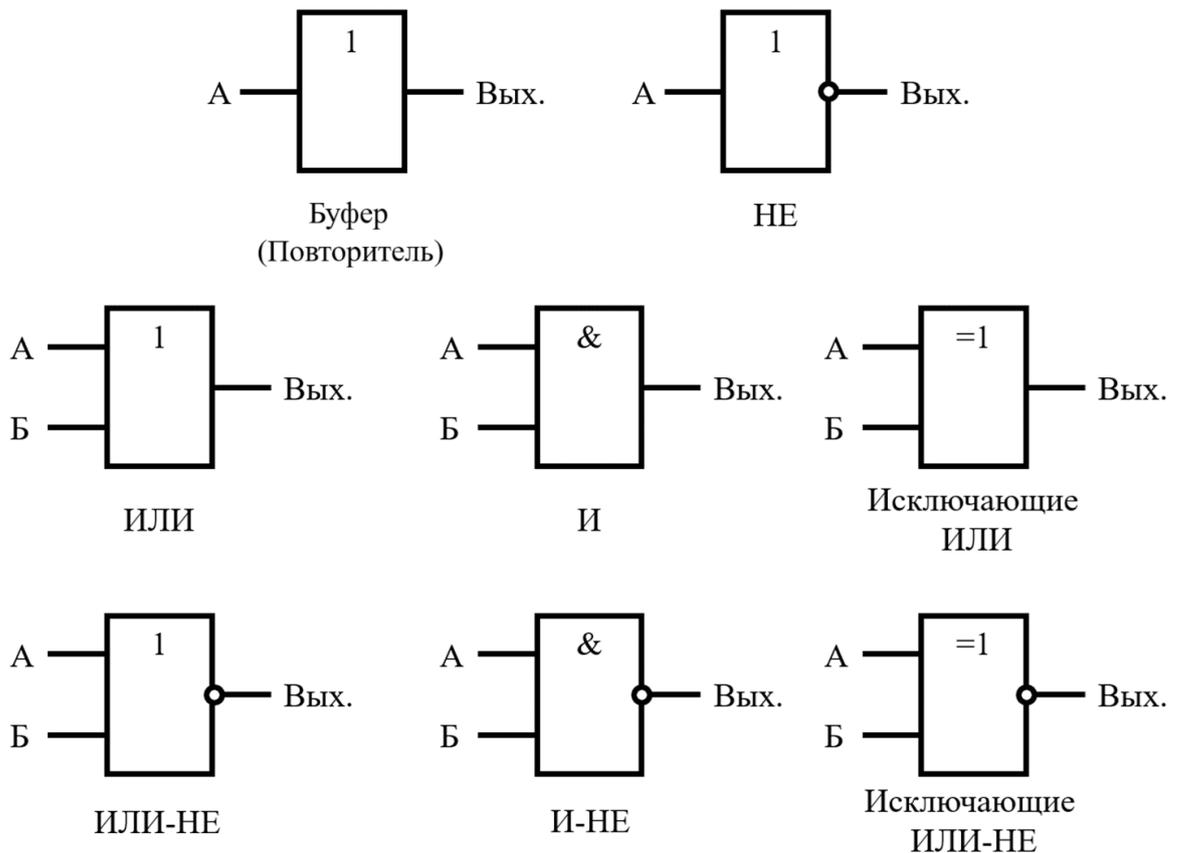


Рисунок 1 — Графическое изображение базовых логических элементов согласно ГОСТ 2.743-91 [36]

В современных процессорах вентили создаются на основе полевых транзисторов. На рисунке 2 показана типичная электрическая схема вентиля И-НЕ. Идеальный логический вентиль должен мгновенно переходить из одного состояния в другое при изменении входных параметров. Однако реальные вентили ограничены скоростью открывания и закрывания транзисторов, из которых они состоят. В реальных схемах напряжение на выходе может принимать не только значения 0В и 5В, но и все промежуточные значения между ними, что

создает некоторую неопределенность в интерпретации сигнала. При проектировании логических схем учитываются различные характеристики логического вентиля [35]:

**Уровни логических сигналов** — это границы диапазонов напряжений, которые определяются как логические 0 и 1. Если напряжение находится в пределах от 0 до  $U_{\text{вх, max}}^0$ , то вентиль воспринимает его как логический 0. А если оно лежит в диапазоне  $U_{\text{вх, min}}^1$  до  $E_{\text{пит}}$ , то соответствует логической 1.

**Амплитудно-передаточная характеристика** — это функция выходного напряжения вентиля от его входных напряжений

$$U_{\text{вых}} = f(U_{\text{вх1}}, U_{\text{вх2}} \dots)$$

**Помехоустойчивость** характеризуется максимальным отклонением напряжения, которое не приводит к искажению выходного сигнала.

**Нагрузочная способность** определяется максимальным числом однотипных элементов, которые можно подключить на выходе вентиля без потери работоспособности. Для современных вентилях на полевых транзисторах составляет более 100.

**Быстродействие** характеризуется частотой, с которой базовый элемент способен переключаться между состояниями. Для современных микропроцессоров частота переключения имеет порядок ГГц.

**Надежность** характеризуется интенсивностью отказов. Средняя интенсивность отказов для микросхем со средним уровнем интеграции составляет  $10^{-7}$  1/ч.

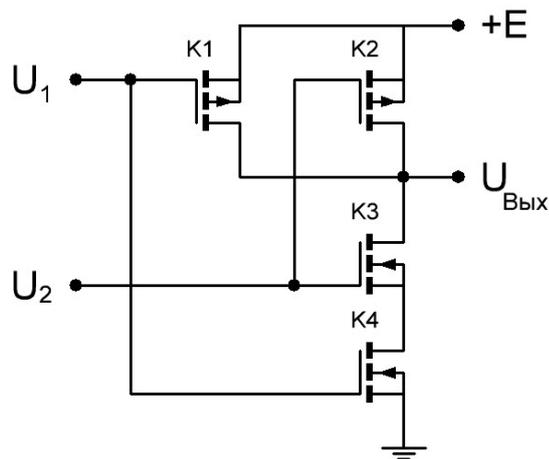


Рисунок 2 — Принципиальная схема КМОП И-НЕ элемента [35]

В течение последних 50 лет инженеры стремятся повысить производительность интегральных схем, увеличивая плотность размещения транзисторов на единицу площади. Обычно это достигается за счёт уменьшения размера транзисторов. Миниатюризация описывается эмпирическим законом Мура, который гласит, что плотность транзисторов на

кристалле удваивается каждые 24 месяца. Однако в последнее десятилетие темпы миниатюризации замедлились, и некоторые специалисты начали говорить о возможной «смерти» закона Мура. Дальнейшее уменьшение транзисторов сталкивается как с инженерными, так и с фундаментальными трудностями. Когда размер транзистора достигает нескольких атомов, его принципы работы кардинально меняются. В связи с этим исследователи ищут альтернативную компонентную базу для будущей электроники.

В настоящее время учёные активно занимаются поиском новых компонентной базы для вычислительной техники. Существует несколько основных направлений, по которым ведутся исследования. Одним из таких направлений является разработка квантовых компьютеров, основанные на различных объектах квантовой природы, таких как фотоны, ионные примеси и квантовые точки. Другие направления предполагают сохранение классических вычислительных парадигм, но с существенными изменениями в компонентной базе. Например, предлагается заменить кремниевые транзисторы их одномолекулярными аналогами. При этом принцип работы цепи остаётся неизменным: молекулы играют роль выпрямителей электрического тока, которые нужно соединить в электрическую схему, чтобы получить рабочий прибор. Ещё одно направление предлагает сосредоточиться на особенностях поведения самих молекул и разработать новую парадигму на основе этих свойств. В этой области считается, что отдельные молекулы могут выступать в качестве полноценных логических элементов, и нет необходимости создавать сложные электрические цепи, как в традиционной электронике. Результаты исследований и разработок, проведённых в этих и многих других областях, могут стать основой для создания будущей цифровой техники.

## 1.2. Молекулярный логический вентиль

### 1.2.1 Примеры молекулярных логических вентиляей

В начале 90-х годов возникло новое направление, в котором предлагается использовать отдельные молекулы в качестве логических вентиляей. Эта парадигма не подразумевает применение квантовых эффектов в вычислениях. Архитектура компьютера остаётся классической, то есть работает с дискретными числами. Молекулярные вентиляи должны выполнять те же логические операции, что и их кремниевые предшественники, и обладать аналогичными свойствами. Если эти условия будут соблюдены, то классический компьютер можно будет создать на основе молекулярных компонентов.

Одним из основателей этого направления является ирландский ученый, профессор П. А. де Сильва. В период с 1989 по 1993 годы он активно занимался изучением флуоресцирующих молекул, свойства которых могут изменяться в зависимости от внешних факторов [17, 37-40]. Одним из примеров таких молекул является 9-хлоро-10-диэтиламинометил антрацен (Рисунок 3), в которой остаток антрацена выступает в роли флуорофора, а диэтиламинометильный остаток — в роли тушителя [37]. В нейтральной среде молекула не проявляет флуоресценции. При облучении светом с длиной волны 377 нм электрон с нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) антрацена возбуждается, после чего тушитель отдает ему свой электрон. В результате высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) антрацена оказываются занятыми, и молекула не может вернуться в основное состояние через испускание фотона. Вместо этого возбужденный электрон антрацена перескакивает на тушитель, и процесс завершается без излучения фотона, а лишняя энергия превращается в тепло. Однако в кислой среде к диэтиламинометилу присоединяется протон, что препятствует перескоку электрона на антрацен. В результате этого ВЗМО антрацена остаются свободными, что позволяет антрацену вернуться в своё основное состояние с испусканием фотона.

Было показано, что интенсивность флуоресценции возрастает с уменьшением рН среды. Эта зависимость можно сравнить с амплитудно-передаточной характеристикой логических вентиляей в классической электронике. Другими словами, если рассматривать зависимость выходных параметров устройства от входных, то можно оценить его потенциал в качестве элемента цифровой схемы. Такая характеристика должна демонстрировать два устойчивых состояния выходного параметра при непрерывном изменении входного. На рисунке 3 наглядно показано, что интенсивность меняется скачкообразно при плавном изменении рН. Этот факт подтверждает, что данная молекула может выступать в роли элемента цифровой логики.

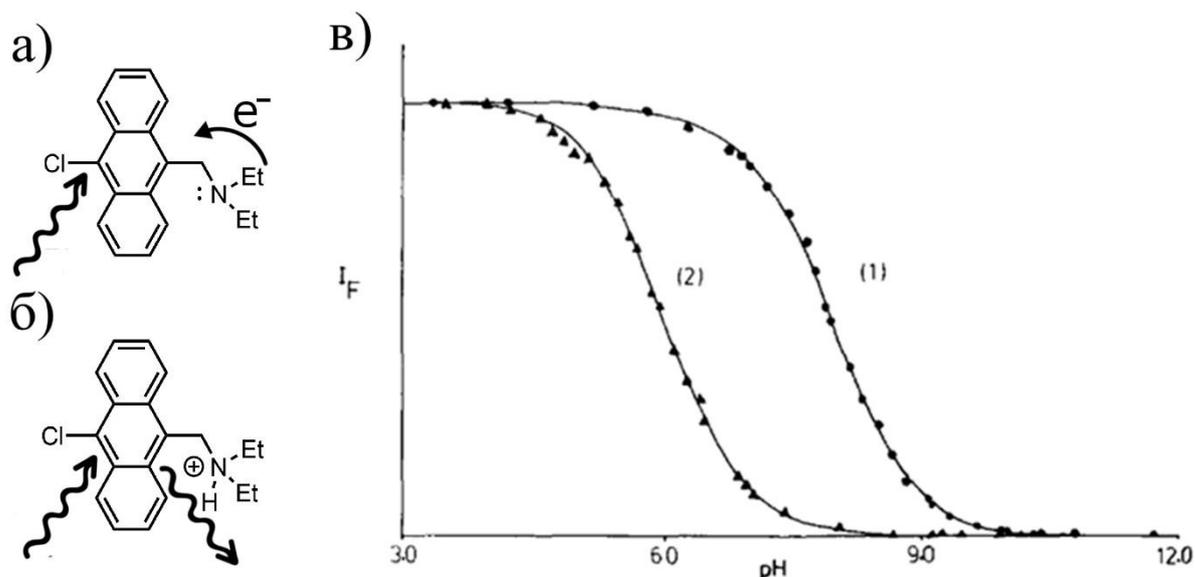


Рисунок 3 — Функционирование 9-хлоро-10-диэтиламинометил антрацена в качестве молекулярного переключателя: а) тушение флуоресценции, б) флуоресценция при протонировании, в) график зависимости интенсивности флуоресценции от рН.

Перепечатано из [37] с разрешения владельца авторских прав, 1989 Elsevier

Любую химическую систему, которая может существовать по крайней мере в двух состояниях с разными спектральными, электрохимическими или магнитными свойствами, можно рассматривать как **молекулярный переключатель** [19]. Первым молекулярным переключателем стала молекула 9-хлоро-10-диэтиламинометил антрацена [37]. Она способна переключаться между двумя различными состояниями, которые можно определить по интенсивности флуоресценции в диапазоне от 400 до 500 нм. При значениях рН ниже 6 интенсивность флуоресценции достигает своего пика и остаётся почти неизменной при дальнейшем уменьшении кислотности. В то же время, при рН выше 8, интенсивность флуоресценции снижается до минимального уровня. Диапазон значений от 6 до 8 можно рассматривать как переходный, в котором интенсивность сигнала претерпевает резкие изменения. Помимо 9-хлоро-10-диэтиламинометил антрацена было синтезировано множество других подобных молекул, чья флуоресценция также скачкообразно реагирует на условия среды [37-40]. В зависимости от конструкции переключателя, интенсивность флуоресценции может как увеличиваться с ростом числа протонов  $H^+$ , так и уменьшаться [37]. Этот переключатель может выполнять логические функции идентичности и отрицания (**БУФЕР** и **НЕ-вентиль**).

В 1993 году де Сильва создал молекулу, которая стала первым МЛВ [17]. Если процесс переключения зависит не от одного стимула, а от комбинации двух или более физических или химических триггеров (например, одновременное изменение рН и температуры), систему

следует рассматривать как **молекулярный логический вентиль** [19]. Новая молекула (Рисунок 4) [17] похожа на рассмотренную выше [37]. В её основе лежит антраценовый флуорофор, к которому присоединён аминовый фрагмент. Однако, амин здесь не единственный тушитель: к молекуле также присоединено кольцо бензо-15-краун-5. Это кольцо захватывает ионы  $\text{Na}^+$ , находящиеся в растворе, что приводит к тушению возбуждения. Если концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$  превышают 0,001 и 0,01 моль/л соответственно, то сигнал флуоресценции возрастает в 6 раз. Если рассматривать оба эти иона как входные сигналы, а флуоресценцию как выходной, то полученная молекула функционирует как логический вентиль **И** [17].

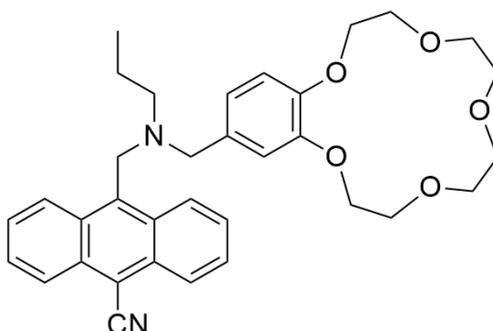


Рисунок 4 — Вентиль И на основе антраценового флуорофора, заместителей амина и бензо-15-краун-5 [17]

В той же работе [17] представлен **ИЛИ**-вентиль, который состоит из антрацена и аза-18-краун-6 заместителя, выступающего в роли тушителя (Рисунок 5). Краун-эфир способен связывать как ионы  $\text{K}^+$ , так и  $\text{Na}^+$ , причем оба иона подавляют перенос электрона от эфира к антрацену. При повышении концентрации ионов  $\text{K}^+$  в растворе до 0,01 моль/л интенсивность флуоресценции возрастает в 18 раз. При добавлении ионов  $\text{Na}^+$  в той же концентрации интенсивность флуоресценции увеличивается в 47 раз. Примерно такая же интенсивность сохраняется и в присутствии двух типов ионов. В отличие от **И**-вентилля, молекула которого может одновременно захватывать оба иона, молекула **ИЛИ**-вентилля способна захватить только один ион. Захватить сразу два иона она физически не в состоянии.

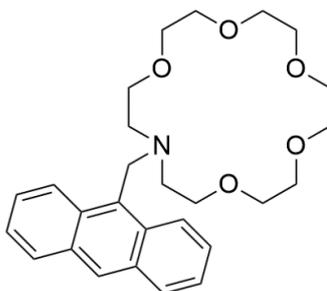


Рисунок 5 — Вентиль ИЛИ на основе антрацена и аза-18-краун-6 заместителя [17]

Следующий разработанный молекулярный вентиль был предназначен для выполнения функции **XOR** [41]. Молекула представляет собой псевдоротоксан, состоящий из насыщенного электронами кольца краун-эфира, через которое проходит электронно-дефицитный стержень 2,7-добензилдиазапирена (Рисунок 6). Каждый из этих фрагментов обладает ярко выраженной флуоресценцией: краун-эфир излучает на длине волны 343 нм, а азапирен — на 432 нм. В растворе эти две молекулы сцепляются вместе, и в объединенном комплексе возникает низколежащее состояние с переносом заряда. Поскольку возбуждение релаксирует через это состояние, комплекс больше не может флуоресцировать. Для разделения комплекса применяются два вещества: трибутиламин и трифторметансульфоновая кислота. Трибутиламин «прилипает» к стержню 2,7-добензилдиазапирена, не позволяя ему проникнуть в кольцо краун-эфира. Чтобы добиться успешного разделения, концентрация трибутиламина должна составлять  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л. С другой стороны, трифторметансульфоновая кислота в той же концентрации блокирует кольцо, не позволяя азапирену войти в него. Когда оба вещества присутствуют вместе, они нейтрализуют действие друг друга, и краун-эфир и азапирен снова объединяются в комплекс. Флуоресценция наблюдается только в случае добавления одного из этих веществ и отсутствует в остальных ситуациях.

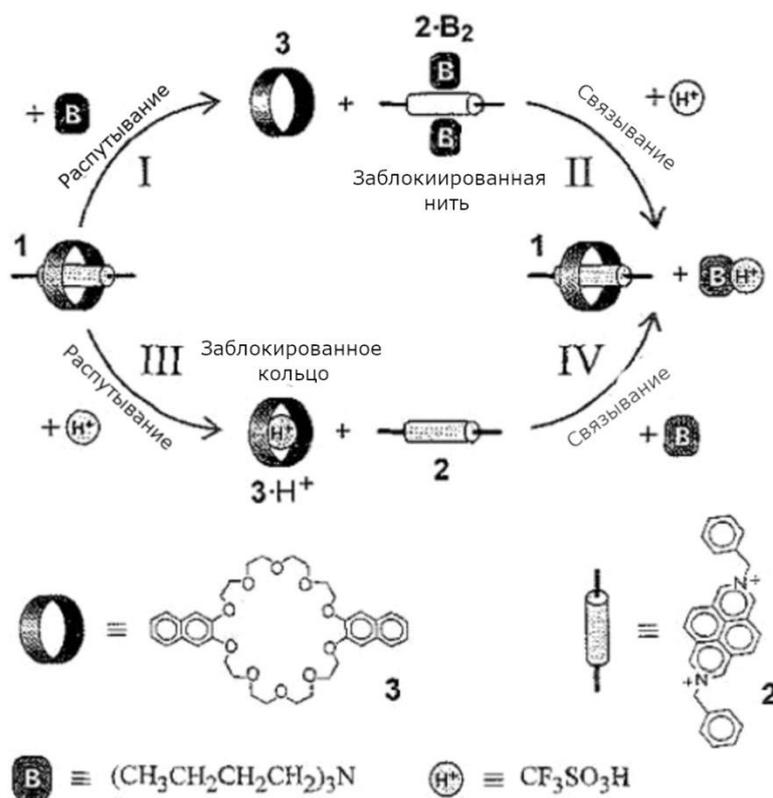


Рисунок 6 — Вентиль XOR на основе псевдоротоксана и 2,7-добензилдиазапирена. Перепечатано из [41] с разрешения владельца авторских прав, 1997 American Chemical Society

В основе другого МЛВ лежит комплекс иона  $Tb^{3+}$  с макроциклом 1,4,7,10-тетраазациклододекан, который замещен хинолином [42]. Флуоресценцию  $Tb^{3+}$  считают на длине волны 547 нм, что позволяет получать информацию на выходе. Входными сигналами служат  $H^+$  и  $O_2$ , которые воздействуют на хинолин и  $Tb^{3+}$  соответственно. Когда протон присоединяется к хинолину, он блокирует процесс тушения. Уменьшение pH раствора с 11 до 2,9 приводит к увеличению интенсивности флуоресценции в два раза. Однако, интенсивность флуоресценции  $Tb^{3+}$  зависит от концентрации кислорода в растворе. Раствор дегазируют до концентрации  $O_2$  в  $10^{-6}$  моль/л. В среде, бедной кислородом, уменьшение pH раствора с 11 до 2,9 приводит к увеличению флуоресценции в 50 раз. МЛВ демонстрирует заметный отклик только при наличии протона и отсутствии кислорода. Эта особенность соответствует операции, которая в иностранной литературе обозначается как **INHIBIT**. В отечественной литературе для нее нет специального названия, но ее можно реализовать, используя **И**-вентиль и подключив к одному из его входов вентиль **НЕ**. Как можно заметить, операция отрицания может быть реализована внутри вентилей при условии, что входные сигналы подобраны правильно.

Отрицание можно добавить не только на входе, но и на выходе вентилей. Е. Аккая и Х. Байтекин разработали **И-НЕ** вентиль, используя 4,6-диамидино-2-фенилиндол (DAPI) [43]. При одновременном добавлении в раствор с DAPI монофосфатов дезокситимидина и дезоксиаденозина (dTMP и dAMP) в концентрации  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л флуоресценция DAPI на длине волны 455 нм снижается в два раза. В других случаях флуоресценция остается почти неизменной. Позднее Е. Аккая совместно с Б. Турфаном получили вентиль **ИЛИ-НЕ** [44]. Он состоит из бипиридилового хозяина, замещенного двумя 4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-с-индаценом (BODIPY). Бипиридиловый хозяин способен захватывать гостевой  $Zn^{2+}$ , который тушит возбуждение BODIPY. Также его возбуждение может быть потушено трифторуксусной кислотой. Наличие одного из этих веществ в концентрации  $10^{-4}$  моль/л уменьшает флуоресценцию в 500 раз. Группа под руководством Дж. Кима разработала вентиль **XNOR** на основе хозяина каликс[4]моно-краун-6, замещенного двумя 1-пиренилформамидами [45]. Входными сигналами являются кислота  $HClO_4$  и основание триэтиламин. Вентиль **XNOR** излучает флуоресцентный свет на длине волны 395 нм только в нейтральной среде, когда ни одно из веществ не добавлено, либо когда присутствуют оба компонента. При добавлении только  $HClO_4$  или только триэтиламина интенсивность флуоресценции снижается в пять раз.

В данном разделе приведены примеры МЛВ для подавляющего большинства классических вентилей (таблица 1). В реальности для всех вентилей были получены молекулярные аналоги [18], причем для каждого вентилей существует множество реализаций, основанных на разных молекулах и различных принципах действия. Такое разнообразие

создает иллюзию выбора, но на самом деле выбор не так уж велик. У всех представленных примеров выходным сигналом является флуоресценция, но входные сигналы имеют химическую природу:  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Zn^{2+}$ , dTMP, dAMP и т. д. Подобная разнородность не позволит соединить вентили друг с другом и построить из них сложную сеть. Перечисленные выше вентили являются собой скорее примеры молекулярных сенсоров, реагирующих на изменения среды, но абсолютно не годятся на роль компонентной базы компьютеров нового поколения.

### 1.2.2 Полностью фотонные молекулярные логические вентили

Полностью фотонные (ПФ) МЛВ отличаются тем, что в качестве входного сигнала в них используется не катион, а свет определенной длины волны. Свет является эффективным средством коммутации, так может переносить информацию на большие расстояния, быстро распространяется, не требует создания специальных «сенсоров» у молекул, а наблюдать выходную флуоресценцию можно даже у одной молекулы [21]. Свет может служить своеобразным мостом, связывающим молекулу с макроскопическим миром [21]. ПФ МЛВ облают рядом преимуществ по сравнению с химическими вентилями [15]. Одним из главных преимуществ является гомогенность входных и выходных сигналов, что позволяет им обмениваться информацией друг с другом. Кроме того, ПФ вентили не требуют добавления реагентов, и у них отсутствует диффузионное ограничение на распространение сигнала. Поглощение света происходит за время порядка фемтосекунд, а последующие за ним фотореакции протекают за пико- и наносекунды. Обратимость фотореакций позволяет многократно использовать вентиль. В процессе работы ПФ вентили не образуют химических продуктов, которые могли бы накапливаться в среде. Поэтому использование оптических сигналов может улучшить работу и надёжность молекулярных вычислений.

Первым примером фотонного вентиля является диада, состоящая из порфирина (далее Prph) и дигидроиндолизинового фрагмента (далее ДИ). Под воздействием света ДИ может превращаться в бетаин (далее ВТ) и обратно [46, 47]. Диада Prph-ДИ работает как вентиль **XOR** [47]. Вторым примером ПФ МЛВ служит использующая дигидропирен (далее ДНР) триада ДНР-Prph- $C_{60}$ , которая работает как **И-вентиль** [47]. Флуоресценция Prph регулируется ДНР, который способен трансформироваться в циклофандиен (далее СРД) [48]. Для обоих вентилях входные сигналы подавались с помощью лазеров с длинами волн 532 и 1064 нм. Однако для переключения молекул необходим квант света с длиной волны 366 нм, который авторы получали путем сложения квантов 532 и 1064 нм с помощью генератора третьей гармоники (ГТГ). Обе молекулы нельзя в полной мере считать именно молекулярными

вентильми, поскольку для их работы требуется макроскопический инструмент — ГТГ, хотя это был один из первых шагов на пути получения подобных объектов.

Первый «самостоятельный» ПФ вентиль был разработан той же исследовательской группой, которая синтезировала два предыдущих варианта [49]. На этот раз они соединили два заместителя, DHP и VT, с Prph (Рисунок 7). Под воздействием красного света (от 590 до 900 нм) DHP изомеризуется в CPD. Чтобы вернуть его обратно в закрытую форму DHP, необходимо облучить ультрафиолетом (УФ) с длиной волны 254 и 366 нм. Кроме того, излучение 366 нм открывает цикл в DHP-фрагменте, превращая его в VT. Обратная изомеризация происходит либо термически, либо под действием ИК-лазера (1064 нм). Каждый из этих заместителей, как и в предыдущих случаях, может претерпевать изомеризацию под воздействием внешних факторов: DHP  $\leftrightarrow$  CPD и DHP  $\leftrightarrow$  VT. Однако только изомеры DHP и VT способны тушить возбуждение Prph. Чтобы наблюдать флуоресценцию Prph на длине волны 720 нм, необходимо перевести оба заместителя в неактивное состояние CPD и DHP соответственно. Такой МЛВ не нуждается во вспомогательных макро-инструментах и полностью работает на молекулярном уровне.

1. DHP-Prhp-DHP (нет флуоресценции)
2. DHP-Prhp-VT (нет флуоресценции)
3. CPD-Prhp-DHP (Флуоресценция на 720 нм после возбуждения на 650 нм)
4. CPD-Prhp-VT (нет флуоресценции)

Воздействуя на молекулу лазерным излучением, можно перевести её в любую из четырёх возможных конфигураций [49]. В реальности раствор содержит смесь всех четырёх молекул, но одна из них преобладает. В триаде DHP-Prhp-VT под воздействием красного света в течение 300 секунд практически все молекулы изомеризуются из DHP в CPD. Однако лишь у 10 % молекул фрагменты VT переходят в DHP. При нагревании раствора до 55 °C в течение 30 минут практически все молекулы VT циклизуются до DHP, но только 15 % CPD переходят в DHP. С другой стороны, облучение ИК лазером в течение 3 часов переводит 85 % молекул VT в DHP-форму. Если последовательно облучать триаду светом с длиной волны 366 нм (40 с) и 254 нм (5 с), то произойдёт изомеризация обоих фрагментов: CPD превратится в DHP, а DHP — в VT.

Триаду DHP-Prhp-DHP можно использовать как **И-вентиль** или как **INHIBIT-вентиль** в зависимости от того, какой изомер выбрать в качестве базового и как интерпретировать входные сигналы. Давайте подробнее рассмотрим, как она функционирует в качестве **И-вентилля** [49]. В качестве выходного сигнала возьмем флуоресценцию на длине волны 720 нм, которая возникает только тогда, когда заместители находятся в состояниях CPD и DHP. Эти состояния заместителей будут соответствовать случаям, когда на входы подали логическую единицу, а состояния DHP и VT — логический ноль. В качестве входного сигнала **A**

используется облучение ИК лазером в течение 3 часов, а в качестве сигнала **В** — облучение красным светом в течение 300 секунд. В исходном состоянии молекула находится в конфигурации DHP-Prph-BT, которая не излучает свет при возбуждении Prph. Если подать только сигнал **А**, триада перейдет в состояние DHP-Prph-DHI, а если только сигнал **В** — в состояние CPD-Prph-BT. В обоих случаях молекула по-прежнему не будет излучать свет. Однако, если подать оба сигнала **А** и **В**, то триада изменится на CPD-Prph-DHI. Если мы облучим её светом с длиной волны 650 нм, то увидим свечение Prph с длиной волны 720 нм. Это поведение напоминает работу логического элемента **И**, который выдаёт логическую единицу на выходе только тогда, когда на оба входа поданы единицы.

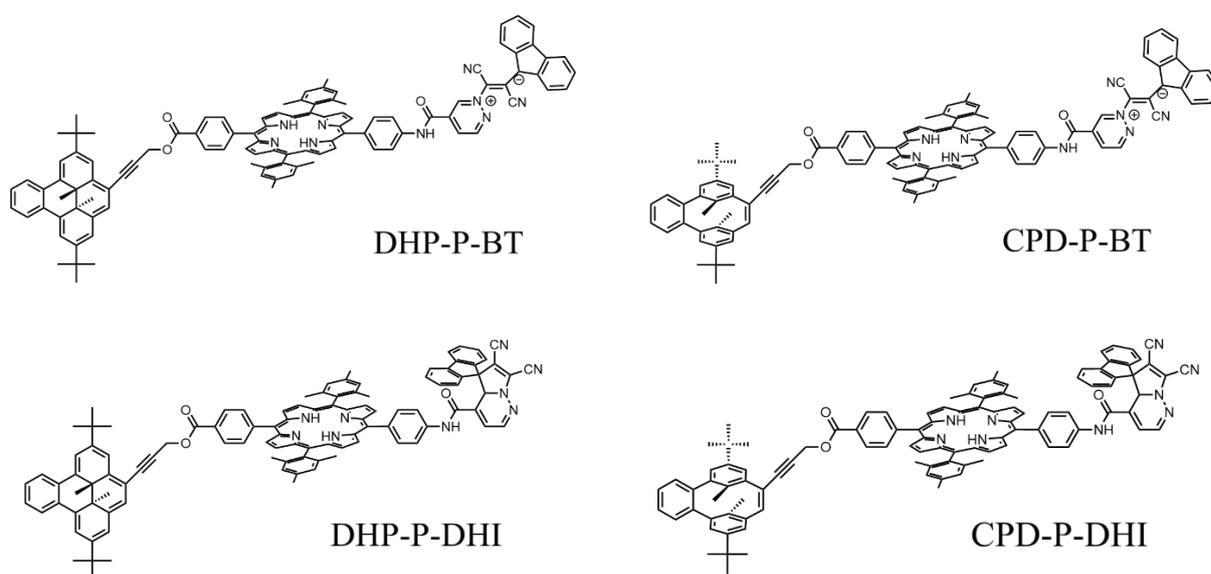


Рисунок 7 — Изомеры триады на основе Prph, к которому присоединены заместители DHP/CPD и DHI/BT

На примере описанного выше вентиля можно увидеть, что функционирование ПФ МЛВ отличается от работы вентилях, применяемых в электрических цепях. Сигналы **А** и **В** необратимо изменяют молекулу, то есть формы DHI и CPD не могут вернуться к исходным BT и DHP самостоятельно. Более того, при комнатной температуре начальная форма BT-фрагмента может самопроизвольно перейти в DHI-форму в течение двух часов [46], даже при отсутствии сигнала **А**. Перед каждым новым использованием триаду необходимо принудительно сбрасывать [49], чтобы гарантировать, что она находится в конфигурации DHP-Prph-BT. Для сброса молекулу облучают УФ 366 и 254 нм, которое воздействует на неё в течение 40 и 5 секунд соответственно. Таким образом, полностью фотонный И-вентиль имеет четыре входных сигнала: логические сигналы **А** (1000 нм) и **В** (590 нм), сигнал сброса **Р** (366+254 нм) и сигнал считывания результата (650 нм). Воздействие сигнала в течение заданного времени увеличивает

долю целевой конфигурации. Однако из-за наличия побочных конфигураций возникают ошибки, и с каждым новым тактом их становится всё больше, что приводит к эффекту накопления. На рисунке 8 представлен график интенсивности выходного свечения исследуемой триады. В ходе эксперимента на раствор с триадой последовательно подавали сигналы **B**, **R**, **A**, **R**, **A+B**, **R** [49]. После этого процедуру повторяли четыре раза. Уровень свечения после комбинации **A+B** всегда оставался примерно одинаковым, однако интенсивность сигнала в сброшенном состоянии постоянно увеличивалась. Это свидетельствует о постепенном накоплении формы CPD-Prhp-DHI, что, в свою очередь, повышает вероятность ошибки.

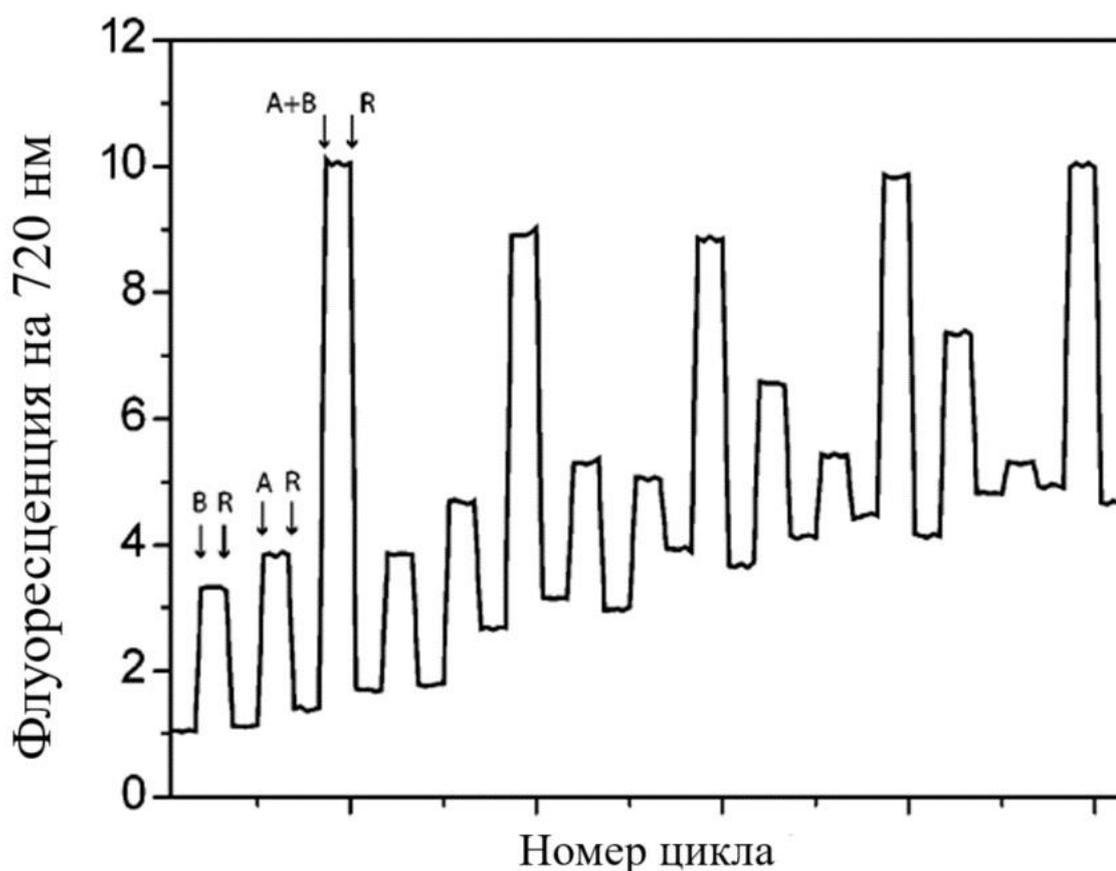


Рисунок 8 — Диаграмма флуоресценции триады DHP-Prhp-BT в режиме работы И-вентилей. Перепечатано из [49] с разрешения владельца авторских прав, 2005 American Chemical Society

Кроме описанных выше ПФ МЛВ на сегодняшний день синтезированы вентили **HE** [50], **ИЛИ** [50], **XOR** [51], **ИЛИ-НЕ**[50, 51], шифратора **4-to-2**[51], дешифратора **2-to-4**[51] и **D-триггера** [30]. В некоторых случаях одна и та же молекула может выполнять несколько логических операций. Входные сигналы различаются по длине волны и могут варьироваться в

диапазоне от 302 до 1064 нм (см. Таблицу 3). Необходимая продолжительность воздействия также зависит от длины волны и может составлять от 5 секунд до 3 часов (см. Таблицу 4). После входного воздействия приобретенные значения **A** и **B** состояние будет храниться в течение длительного времени: от нескольких часов до бесконечности. Причем большинство ПФ вентилей не требуют синхронизации сигнала, и облучение может осуществляться последовательно, в любом порядке. Однако есть редкие случаи, когда синхронизация все же требуется. Например, при использовании ГТГ как в случае молекул Prph-DHI и DHP-Prph-C<sub>60</sub>. Когда на вход поступают сигналы, которые несут значащие биты, молекула переключается из одного устойчивого состояния в другое. Это значительно отличает ПФ МЛВ от классических вентилей, в которых выходной сигнал не меняется только до тех пор, пока подача входного сигнала не прекратится. Поэтому в МЛВ кроме значащих сигналов, должен быть сигнал, который сбрасывает молекулу в начальное состояние (сигнал сброса). В известных ПФ МЛВ длина волны этого сигнала может варьироваться от 254 до 1000 нм, а время воздействия — от 5 секунд до 3 часов.

Среди множества доступных ПФ МЛВ особое внимание привлекают смеси, состоящие из производной роданина и пери-антрацентиоиндиго (далее ПАТ) [50]. Из всех известных типов ПФ вентилей эти устройства требуют наименьшего времени облучения для переключения. Они также демонстрируют повторяемый результат после каждого цикла работы, не накапливая паразитные состояния. Роданин и ПАТ были использованы в соотношении 1:1 и растворены в смеси тетрагидрофурана с CS<sub>2</sub> (1:1). Каждая молекула может существовать в двух конфигурациях: *Z* и *E*, как показано на рисунке 9. Для ПАТ изомер *E* является стабильным состоянием, тогда как *Z*-изомер — метастабильным. ПАТ способен оставаться в метастабильном состоянии в течение 60 часов при комнатной температуре. Для роданина ситуация обратная: *Z*-изомер стабильный, а *E*-изомер — метастабильный. В отличие от ПАТ, роданин может оставаться в метастабильном состоянии в течение нескольких дней. Облучение *E*-ПАТ конфигурации излучением с длиной волны 730 нм приводит к переходу в *Z*-ПАТ конфигурацию. Обратное преобразование происходит при облучении 590 нм с квантовым выходом 94 %. Под воздействием света с длиной волны 385 нм роданин переходит из *Z*-состояния в *E*-состояние с квантовым выходом 98 %. Обратный переход происходит при длине волны 450 нм с выходом 94 %. Для переключения обеих молекулы достаточно всего лишь пятисекундного облучения обычным светодиодом. При постоянном переключении молекулы из одного набора состояний в другой не происходит накопления нежелательных конфигураций (Рисунок 10). В каждом случае квантовый выход процесса остается неизменным независимо от предшествующих состояний.

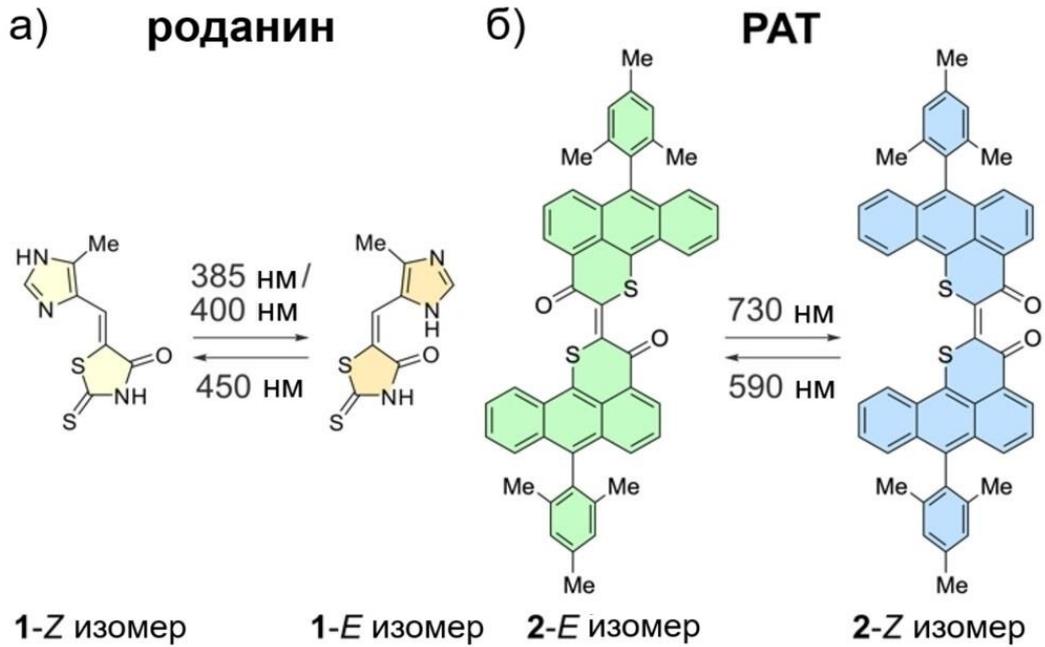


Рисунок 9 — Молекулы роданина (1) и РАТ (2) в формах Z и E изомеров. Перепечатано из [50] с разрешения владельца авторских прав, 2024 John Wiley and Sons

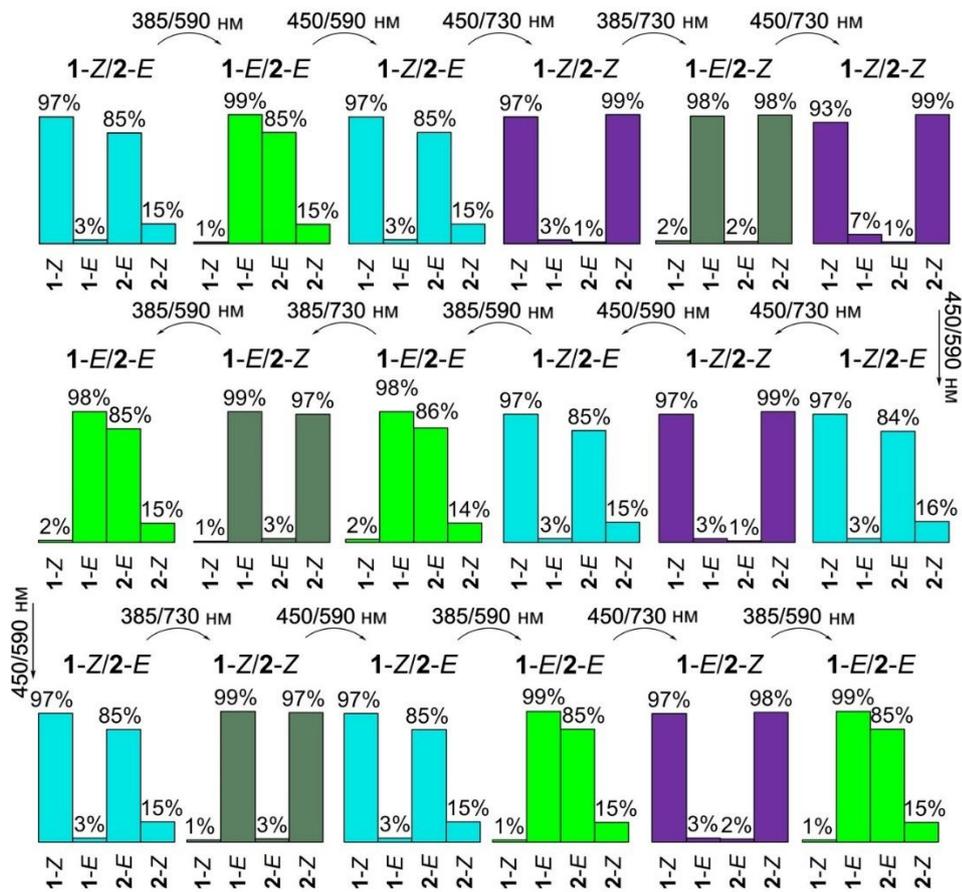


Рисунок 10 — Концентрация изомеров роданина (1) и РАТ (2) при последовательном облучении их смеси (1:1) в течение нескольких циклов. Перепечатано из [50] с разрешения владельца авторских прав, 2024 John Wiley and Sons

Смесь роданина и РАТ может служить основой для создания различных МЛВ [50]. Для выполнения операций **НЕ**, **ИЛИ-НЕ** и **ИЛИ** в качестве начальной конфигурации смеси выбирают роданин-Z и РАТ-Z. Входные сигналы **A** и **B** поступают системе на длинах волн 385 и 590 нм. Для смены состояния требуется проводить облучение всего лишь 30 секунд. Для сброса **R** в начальное состояние применяют последовательность облучений на 450 и 730 нм по 5 секунд каждая. Выход вентиля можно считать по поглощению на 550 нм (**ИЛИ-НЕ**) и на 750 нм (**ИЛИ**), а также по флуоресценции на 512 нм (**НЕ**). Кроме того, смесь роданина-Z и РАТ-E можно использовать в качестве шифратора (**4-to-2**). В этом случае для облучения используются не отдельные сигналы, а последовательности облучений на различных длинах волн: **A** — 450/730 нм, **B** — 450/590 нм, **C** — 385/730 нм, **D** — 385/590 нм. Выходной сигнал шифратора считывается по поглощению на длинах волн 440 и 750 нм.

Таблица 3 — Полностью фотонные вентили. Длины волн входных и выходных каналов.

Молекула	Операция	Входы (нм)				Сброс R	Выходы (нм)			
		A	B	C	D		1	2	3	4
Prph-DHI [47]	XOR	532	1064	-	-	-	720 <sup>f</sup>	-	-	-
DHP-Prph-C <sub>60</sub> [47]	И	532	1064	-	-	-	720 <sup>f</sup>	-	-	-
DHP-Prhp-DHI [49]	И	1000	590	-	-	365+254	720 <sup>f</sup>	-	-	-
	INHIBIT	590	366	-	-	366+254 +1000	720 <sup>f</sup>	-	-	-
FG-Prph-DTE [51]	ИЛИ-НЕ	366	450	-	-	410	720 <sup>f</sup>	-	-	-
	XOR	560	-	-	-	-	720 <sup>f</sup>	-	-	-
FG-DTE-FG [51]	4-to-2	460	397	302	366	460	475 <sup>a</sup>	625 <sup>a</sup>	-	-
	2-to-4	302	397	-	-	460	535 <sup>t</sup>	624 <sup>f</sup>	393 <sup>a</sup>	535 <sup>a</sup>
Смесь роданин/РАТ [50]	НЕ	-	-	-	-	450+	512 <sup>f</sup>	-	-	-
	ИЛИ-НЕ	385	590	-	-	730	550 <sup>a</sup>	-	-	-
	ИЛИ	-	-	-	-	-	750 <sup>a</sup>	-	-	-
	4-to-2	450+	450+	385+	385+	450+730	440 <sup>a</sup>	750 <sup>a</sup>	-	-
		730	590	730	590					

<sup>a</sup>поглощение, <sup>f</sup>флуоресценция, <sup>t</sup>пропускание.

Поскольку ПФ вентили работают только с фотонами, система, собранная из них, характеризуется гомогенностью входных и выходных сигналов. Однако унифицированным является только выходной сигнал 720 нм. Входные сигналы варьируются от вентилей к вентилю и отличаются по длине волны от унифицированного выходного сигнала. Допустим, мы попытаемся объединить вместе два вентилей **ИЛИ-НЕ** (FG-Prph-DTE) и **И** (DHP-Prph-DHI), чтобы **ИЛИ-НЕ** мог передать свой выходной результат на вход к **И**. Если на выходе **ИЛИ-НЕ** имеется флуоресценция 720 нм, то вентиль **И** может принять излучение только на 590 и 1000 нм. Возможно с помощью некоторого буфера понизить энергию фотона от 720 нм до 1000 нм, но есть проблемы, чтобы повысить его энергию от 720 до 590 нм. Требуется введение в систему дополнительной энергии либо за счет двух-фотонного поглощения [15, 52], либо за счет эндотермических реакций [53]. Проблему так же составляет сброс системы в начальное состояние. Излучение 366 нм в течение 40 с является частью сигнала сброса для вентилей **И**, однако данное излучение является произведенное в течение 2 минут является входным сигналом **A** для **ИЛИ-НЕ** вентилей. Подобное перекрытие входных каналов будет непременно приводить к ложному срабатыванию системы. Примеров таких перекрытий в представленном наборе можно найти множество.

Таблица 4 — Полностью фотонные вентили. Время воздействия при облучении.

Молекула	Операция	Входы				Сброс R
		A	B	C	D	
Prph-DHI [47]	XOR	-	-	-	-	
DHP-Prph-C <sub>60</sub> [47]	И	-	-	-	-	
DHP-Prph-DHI [49]	И	3 ч	300 с	-	-	40+5 с
	INHIBIT	300 с	40 с	-	-	40с+5с+ 3 ч
FG-Prph-DTE [51]	ИЛИ-НЕ	2 мин	2 мин	-	-	3 мин
	XOR	4-40 мин		-	-	
FG-DTE-FG [51]	4-to-2	30 мин	4 мин	3 с	45 с	30 мин
	2-to-4	25 с	12 мин	-	-	40 мин
Смесь роданин/PAT [50]	НЕ			-	-	
	ИЛИ-НЕ	30 с	30 с	-	-	5+5 с
	ИЛИ			-	-	
	4-to-2	30 с	30 с	30 с	30 с	5+5 с

На данный момент ПФ МЛВ являются наиболее многообещающим типом вентиляей среди всех известных видов МЛВ. Их главное преимущество заключается в том, что на всех своих выводах они используют сигналы одной и той же природы — фотоны. Однако, как уже упоминалось ранее, этот класс вентиляей также сталкивается с определенными трудностями. Одна из основных проблем связана с многообразием длин волн, используемых в их работе. Другая проблема заключается в необходимости длительного воздействия на молекулу для ее переключения. Как будет показано в пункте 1.2.3.4, эта проблема носит более фундаментальный характер и может стать серьезным препятствием на пути перехода от макроуровня к уровню отдельных молекул. В результате это может затруднить интеграцию различных вентиляей друг с другом. Для решения этой проблемы необходимо глубокое понимание принципов работы ПФ МЛВ.

### **1.2.3 Конструкции молекулярных логических вентиляей**

В основе большинства МЛВ лежат механизмы фотоиндуцированного переноса электрона (далее РЕТ) или фотоиндуцированного переноса заряда (далее РСТ) [54]. Созданные на их основе конструктивы включают в себя как минимум два фрагмента: флуорофор и его заместитель. Под воздействием среды заместитель способен изменять характер флуоресценции своего соседа. В случае РЕТ механизма заместитель влияет на квантовый выход флуоресценции, но не изменяет энергию пика и общую форму спектра [37]. С другой стороны, механизм РСТ практически не влияет на квантовый выход, но значительно меняет форму спектра, которая может смещаться как в сторону меньших, так и в сторону больших энергий [55]. Оба механизма используются для создания фотонных МЛВ.

#### ***1.2.3.1 Механизм фотоиндуцированного переноса электрона***

Принцип работы МЛВ, основанного на РЕТ-механизме, можно объяснить с помощью граничных электронных орбиталей. Обычно такие МЛВ состоят из трёх компонентов: флуорофора, мостика и тушителя [37]. В работе вентиляей участвуют только граничные орбитали флуорофора и тушителя [39], а мостик служит лишь для разделения этих двух фрагментов, предотвращая смешивание их орбиталей [40]. Обозначим ВЗМО флуорофора как ВЗМО(ф), а НСМО флуорофора – НСМО(ф). Аналогично, орбитали тушителя обозначим как ВЗМО(т) и НСМО(т). Если тушитель выступает в роли донора, то энергия ВЗМО(т) должна быть выше, чем у ВЗМО(ф). При возбуждении флуорофора (Рисунок 11) один из электронов переходит с ВЗМО(ф) на НСМО(ф). На ВЗМО(ф) появляется вакантное место, которое быстро ( $10^{10}$ - $10^{11}$  с<sup>-1</sup>

[39]) занимает электрон с ВЗМО(т). Возбужденный электрон на НСМО(ф) не может вернуться на своё прежнее место на ВЗМО(ф), так как оно уже занято. Он может только переместиться на свободное место на тушителе, попутно рассеивая излишки энергии в виде тепла. Получается, что молекула поглощает фотон, но не испускает его обратно, так как вся полученная энергия преобразуется в тепло. Однако, под воздействием внешних факторов конфигурация орбиталей может измениться. Например, если к заместителю присоединяется катион, то он способен понизить энергию ВЗМО(т), сделав её ниже, чем ВЗМО(ф). В таком случае, при возбуждении флуорофора, тушитель не сможет отдать ему один из своих электронов, так как ему не хватит энергии. Возбужденный электрон сможет свободно вернуться на вакантное место на ВЗМО(ф), что приведёт к испусканию фотона. Управляя состоянием тушителя, мы можем переключать его между инертным режимом и режимом тушения. Это позволяет включать и выключать флуоресценцию по мере необходимости.

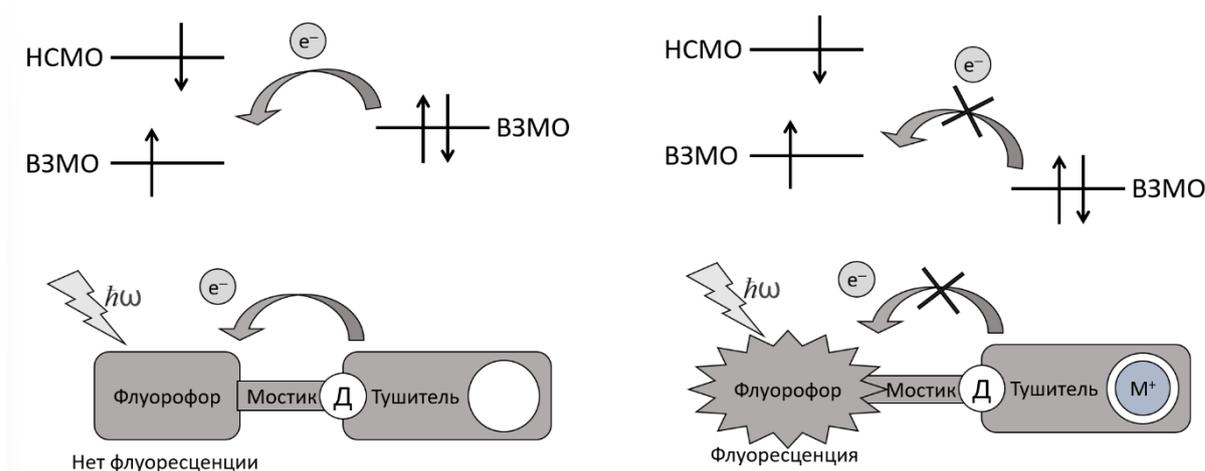


Рисунок 11 — Принцип действия молекулярного переключателя флуорофор-мостик-тушитель. Тушение в основном состоянии и флуоресценция при захвате катиона [54]

Если тушитель является акцептором, то тушение флуоресценции происходит только тогда, когда тушитель связан с катионом (Рисунок 12) [54]. Случай акцепторного тушителя отличается тем, что ВЗМО(т) расположена ниже, чем ВЗМО(ф), а НСМО(т) должна быть выше НСМО(ф). В отличие от предыдущего случая, электронам тушителя не хватает энергии, чтобы занять свободное место на флуорофоре. Возбужденный электрон также не может перейти на тушитель. В результате электрон возвращается на свою исходную орбиталь, одновременно испуская фотон. Однако ситуация кардинально меняется после связывания катиона. НСМО(т) опускается ниже НСМО(ф), и в возбужденном состоянии электрон может перейти с НСМО(ф) на НСМО(т). После этого молекула больше не может излучить фотон и возвращается в

основное состояние только благодаря рассеиванию избыточной энергии в тепло. В таком случае релаксация с испусканием фотона становится невозможной.

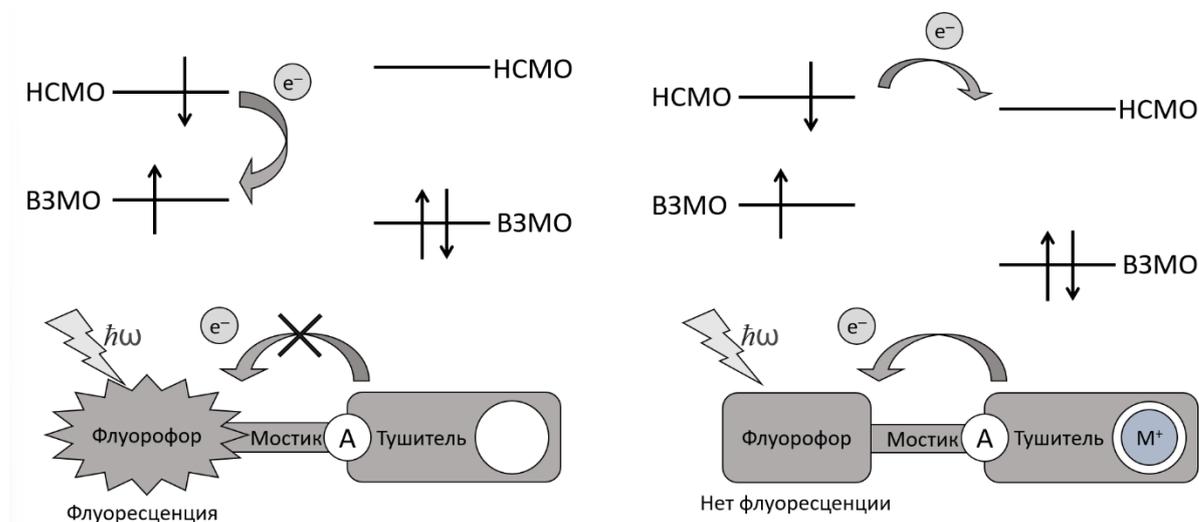


Рисунок 12 — Принцип действия молекулярного переключателя флуорофор-мостик-тушитель. Флуоресценция в основном состоянии и тушение при захвате катиона [54]

Молекулярный переключатель, состоящий из флуорофора, мостика и тушителя, меняет интенсивность своей флуоресценции в зависимости от условий среды. Когда именно молекула будет флуоресцировать, в присутствии катиона или наоборот в его отсутствии, зависит от того, является ли тушитель донором или акцептором. Если тушитель является акцептором, молекула функционирует как вентиль **НЕ** [56]. Это означает, что флуоресценция наблюдается только в отсутствие катиона. В случае, когда тушитель является донором, молекула работает как вентиль **БУФЕР** [38]. Она начинает флуоресцировать только в присутствии катиона. Однако молекула с акцепторным тушителем может функционировать не только как **БУФЕР**, но и как вентиль **ИЛИ** [17]. Для этого тушитель должен обладать способностью связывать катионы различных типов. Каждый тип катиона служит отдельным входным сигналом. Если в растворе присутствует хотя бы один из них в достаточной концентрации, то на выходе наблюдается флуоресценция. Аналогично, молекула с акцепторным тушителем может выступать в роли вентиль **ИЛИ-НЕ**, если тушитель связывает несколько различных катионов [57]. К флуорофору можно присоединить несколько тушителей, каждый из которых будет избирательно взаимодействовать только с одним катионом. Если оба тушителя имеют донорный характер, то можно создать вентиль **И** [17]. Теоретически, если к флуорофору присоединить два акцепторных тушителя, то вновь возникнет вентиль **ИЛИ-НЕ**.

Тушители часто включают в своем составе краун-эфиры, криптанды, поданды, хелаты и каликсарены, которые служат для захвата катионов [55]. Донорными свойствами обладают тушители, содержащие алифатические или ароматические амины [55]. В качестве акцепторного тушителя может выступать пиридин [56]. Однако, заместитель, присоединенный к флуорофору, не обязательно должен быть сам тушителем. Он может лишь связывать фрагменты, которые, в свою очередь, играют роль тушителя. В некоторых реализациях вентилей **И-НЕ** [58-60] тушение происходит только тогда, когда обе входные молекулы присоединяются к МЛВ. Например, в работе [58] был разработан **И-НЕ** вентиль, который реагирует на  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SCN}^-$ . Последний ион не может самостоятельно присоединиться к молекуле. Ему необходимо дождаться, пока МЛВ захватит катион  $\text{Ca}^{2+}$ , после чего  $\text{SCN}^-$  зацепляется за связанный катион, и только после этого происходит тушение. Также для тушения флуоресценции могут применяться переходные металлы. Так как они обладают окислительно-восстановительной активностью, электрон может переходить от флуорофора к иону металла и обратно [55]. В работе [61] было получено соединение антрацена с тетрациклотетрадеканом, который селективен к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ , не захватывает ионы других переходных металлов, таких как  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . После захвата ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  забирает электрон антрацена, что приводит к тушению флуоресценции. Ион серебра  $\text{Ag}^+$ , напротив, не проявляет такого эффекта. То есть, если в качестве входного сигнала рассматривать только  $\text{Cu}^{2+}$ , то молекула выступает в роли **НЕ**-вентилей. Таким образом, тушитель может иметь различную конструкцию, и его свойства зависят как от этой конструкции, так и от ионов, которые он захватывает.

### *1.2.3.2 Механизм фотоиндуцированного переноса заряда*

Принцип действия РСТ механизма заключается в том, что под влиянием катиона у хромофорной молекулы происходит смещение спектра поглощения (Рисунок 13). Молекула может включать в себя как донорные, так и акцепторные элементы. Воздействуя на них с помощью внешнего поля, можно изменить спектр поглощения молекулы, к которой они присоединены. Если катион присоединяется к молекуле с донорной стороны, наблюдается гипсохромный сдвиг. В этом случае длина волны уменьшается, а коэффициент экстинкции становится меньше. С другой стороны, если катион присоединяется с акцепторной стороны, происходит батохромный сдвиг, и коэффициент экстинкции увеличивается [55].

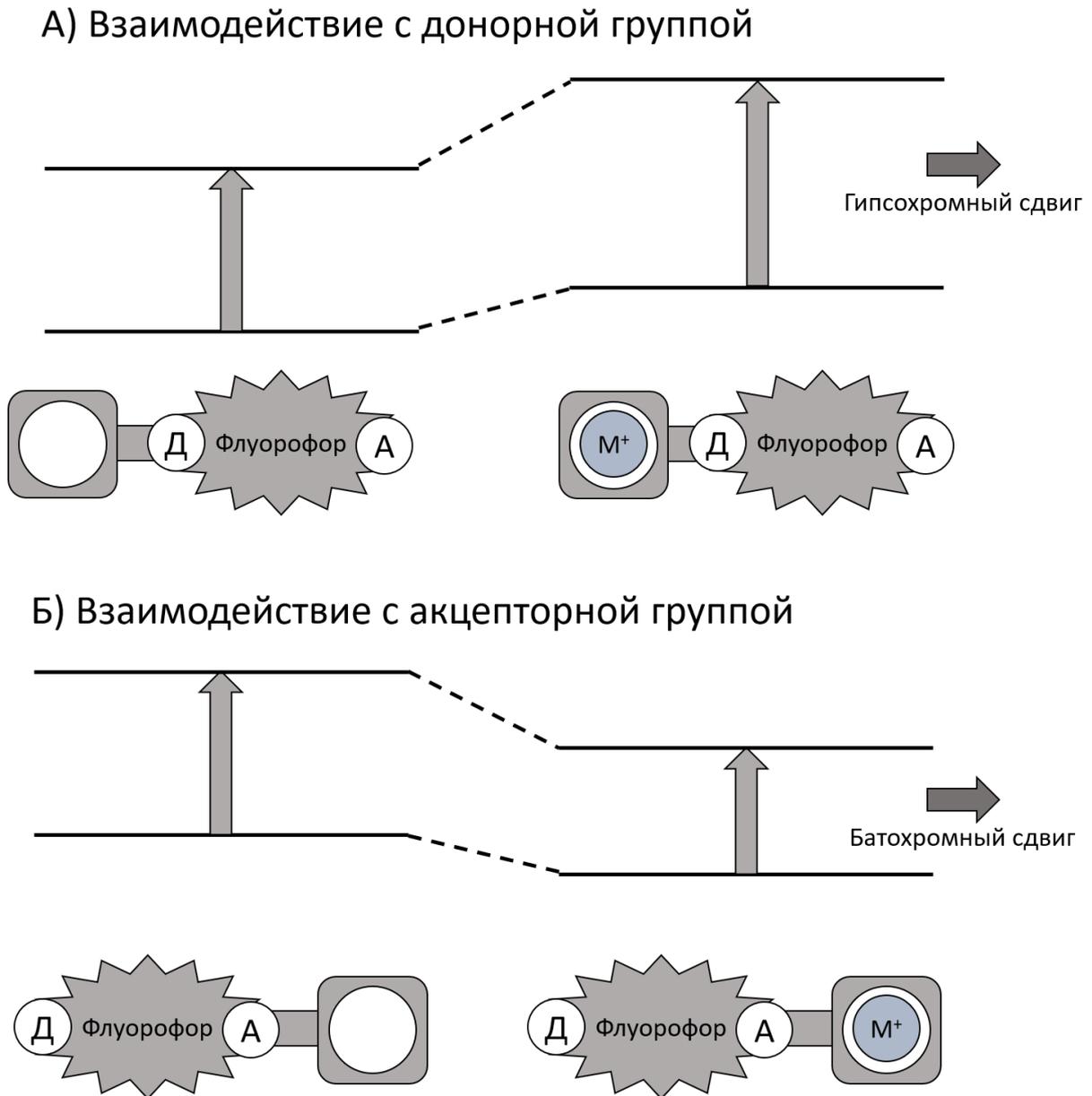


Рисунок 13 — Взаимодействие флуорофора с катионом

Благодаря РСТ механизму возможно существование МЛВ, выполняющего операции **ИЛИ** и **И-НЕ**. В работе [62] представлен вентиль, который в качестве входных сигналов использует протон  $H^+$  и катион  $Ca^{2+}$ . Захват  $Ca^{2+}$  приводит к сдвигу спектра в синюю область, в то время как захват протона сдвигает его в красную. Однако при одновременном воздействии обоих ионов их действия компенсируют друг друга, и спектр остается неизменным. Если выбрать в качестве выходного сигнала энергию начального пика поглощения (в данном случае 390 нм), то молекула будет выполнять операцию **XOR**. Другой пример применения РСТ можно увидеть в работе [43], которая уже обсуждалась в подразделе 1.2.1. При добавлении dTMP или dAMP происходит гипсохромный сдвиг спектра. Выходной сигнал считывается на длине волны 455 нм, которая выбрана таким образом, что при одновременном добавлении dTMP или dAMP

происходило падение уровня сигнала в два раза. В этом случае молекула выполняет логическую операцию **И-НЕ**.

### *1.2.3.3 Общие элементы для конструкций с переносом*

Несмотря на различие в механизмах работы (PET и PCT), оба типа МЛВ имеют похожую конструкцию. В обоих случаях ключевым элементом является флуорофор, с помощью которого получают выходной сигнал, основываясь на интенсивности флуоресценции, поглощения или пропускания. Если молекула служит хемосенсором и реагирует на присутствие ионов или других молекул, то в её составе присутствуют рецепторы — компоненты, которые захватывают и распознают целевые вещества. Флуорофоры обычно представляют собой жёсткие плоские молекулы, в которых первое возбуждённое состояние имеет  $\pi\pi^*$ -характер. В МЛВ часто используются различные типы флуорофоров, такие как имидазолы, феназины, хиноксалины, оксазолы, хинолины, пиразины, акридины, BODIPY, бензотиадиазолы, кумарин, флуоресцеин, родамин, аурамин О, профлавин, феноксазин, ксантен, нафталин, антрацен и пирен [63]. Рецепторы, как правило, представляют собой молекулы, способные образовывать супрамолекулярные комплексы с целевыми веществами. Например, пиридины и бипиридины известны своей способностью связывать переходные металлы. Для захвата катионов, в частности катионов редкоземельных металлов, применяются краун-эфиры. Причём селективность этих соединений можно регулировать путём подбора подходящих гетероатомов. Более сложные макроциклы, такие как циклодекстрины, каликсарены и каликс[4]пирролы, способны связывать как ионы, так и галогениды, а также сложные органические молекулы [63].

Особый интерес представляет принцип построения ПФ МЛВ. Они также работают на основе PET механизма, но в отличие от своих хемосенсорных аналогов, в качестве входных сигналов используют не ионы или молекулы, а свет определенной длины волны. Под действием облучения заместители в фотонных МЛВ переходят из нейтрального в активное состояние. В процессе перехода молекула может изменить свою изомерную форму или подвергнуться циклизации. В обоих случаях один изомер способен погасить возбуждение флуорофора, тогда как другая его форма является инертной. К таким типам тушителей относятся следующие молекулы: азобензолы, гемитиоиндиго, дитиенилэтены (DTE), фульгамиды (FG), спиропираны, халкон/флавилий, DHI, DHP [64], а также роданин и PAT [50]. Эти молекулы могут служить основой для создания ПФ МЛВ, если использовать их в качестве фрагментов, воспринимающих входной сигнал.

Чтобы фотопереключател перешёл из одного состояния в другое, необходимо воздействовать на него светом определённой длины волны в течение определённого времени.

Как уже упоминалось ранее в подразделе 1.2.2, под воздействием 366-нм излучения в течение 40 секунд молекула ДНІ раскрывает цикл и превращается в ВТ [49]. Обратное превращение происходит после трёх часов ИК-облучения [49]. Воздействие красного света (590-900 нм) на ДНР в течение 300 секунд приводит к его превращению в СРD [49]. Под воздействием 366 нм в течение 40 секунд молекула СРD возвращается в ДНР-форму [49]. DTE циклизуется при 310 нм в течение 10 минут, а раскрытие цикла происходит при воздействии излучением от 450 до 650 нм за 2 минуты [51]. Это же воздействие приводит к раскрытию цикла у FG. С другой стороны, его циклизация происходит при 410 нм за 3 минуты [51]. Однако наибольший интерес в этом плане представляют роданин и РАТ. Роданин переключается под воздействием 385 нм в E-состояние и под действием 450 нм обратно в Z-состояние [50]. РАТ переключается под действием 730 и 590 нм. В каждом случае переключение занимает около 5 секунд, а квантовый выход составляет 85–98 % [50].

#### ***1.2.3.4 Механизмы фотоизомеризации и фотоциклизации***

Фотоизомеризация и фотоциклизация могут протекать по двум разным механизмам, которые в работах М. Ф. Будыки называются адиабатическим и диабатическим [65]. Чтобы избежать путаницы с адиабатическим и неадиабатическим переходами, в данной работе механизмы изомеризации будут обозначены как механизм А и механизм Б (Рисунок 14). При механизме А (Рисунок 14а) молекула имеет два минимума ППЭ в основном состоянии  $S_0$ :  $I$  и  $F$ , а также один минимум в возбужденном состоянии  $S_1$ :  $F^*$ . Если молекулу возбудить от состояния  $F$  к  $F^*$ , она останется в той же конфигурации. Однако, если молекула изначально находилась в  $I$ -конфигурации, то после возбуждения она пройдет путь  $I \rightarrow I^* \rightarrow F^* \rightarrow F$  и после релаксации окажется в новой конфигурации. Максимальный квантовый выход при механизме А может достигать 1,0 [65]. Однако трансформация в возбужденном состоянии возможна только в одном направлении. Обратный переход возможен только при условии преодоления теплового барьера, который разделяет два минимума  $S_0$ . ДНІ представляет собой пример молекулы, где трансформация осуществляется по механизму А. Преобразование из ДНІ в ВТ происходит под воздействием света с длиной волны 366 нм с квантовым выходом, близким к 1 [49]. Для обратного превращения требуется нагревание до 55 °С или воздействие ИК-лазера [49].

В случае, когда минимум возбужденного состояния  $S_1$  находится в промежуточной геометрии ( $P^*$ ), релаксация происходит по механизму Б (Рисунок 14б). Независимо от того, в какой начальной геометрии находится молекула, после возбуждения она всегда оказывается в  $P^*$ . Затем в этой точке происходит релаксация из  $S_1$  в  $S_0$ , и молекула «падает» на пик потенциального барьера в  $P$ . После этого следует скатывание в одно из равновесных состояний

—  $I$  или  $F$ . Максимальный квантовый выход при таком типе изомеризации составляет 0,5 [65]. Однако вероятность возбуждения для разных конфигураций зависит от длины волны. Если спектр поглощения одного изомера сильно отличается от спектра другого, то при определенной длине волны молекулы одного из изомеров будут переходить в возбужденное состояние чаще, чем молекулы другой конфигурации. В результате концентрация молекул первого изомера будет уменьшаться, а концентрация молекул второго изомера — увеличиваться. Через достаточно продолжительное время в системе установится равновесие, которое описывается следующим уравнением [65]:

$$(\varphi_{FI}\varepsilon_F(C_F))_{\lambda} = (\varphi_{IF}\varepsilon_I(C_I))_{\lambda}$$

где  $C_s$  — концентрация изомера  $s = \{I, F\}$ ,  $\varepsilon_s$  — молярный коэффициент поглощения,  $\varphi_{ss'}$  — квантовый выход перехода из состояния  $s$  в состояние  $s'$ . Одним из примеров молекул с Б механизмом изомеризации является ДНР. Эта молекула может быть переключена как в циклизованное состояние (ДНР), так и в полностью разомкнутое состояние (СРД), с итоговым квантовым выходом процесса, близким к 1 [49]. Для этого на смесь необходимо воздействовать излучением определённой длины волны в течение десятков или сотен секунд [49]. Время, необходимое для изменения конфигурации, варьируется для разных молекул. Например, для FG требуется 3 минуты облучения, чтобы закрыть цикл, а для DTE — 10 минут. Чтобы обратный процесс открытия цикла протекал так же быстро, обеим молекулам нужно по 2 минуты [51]. У роданина и РАТ полное переключение из транс- в цис-конфигурацию и обратно занимает всего 5 секунд облучения [50].

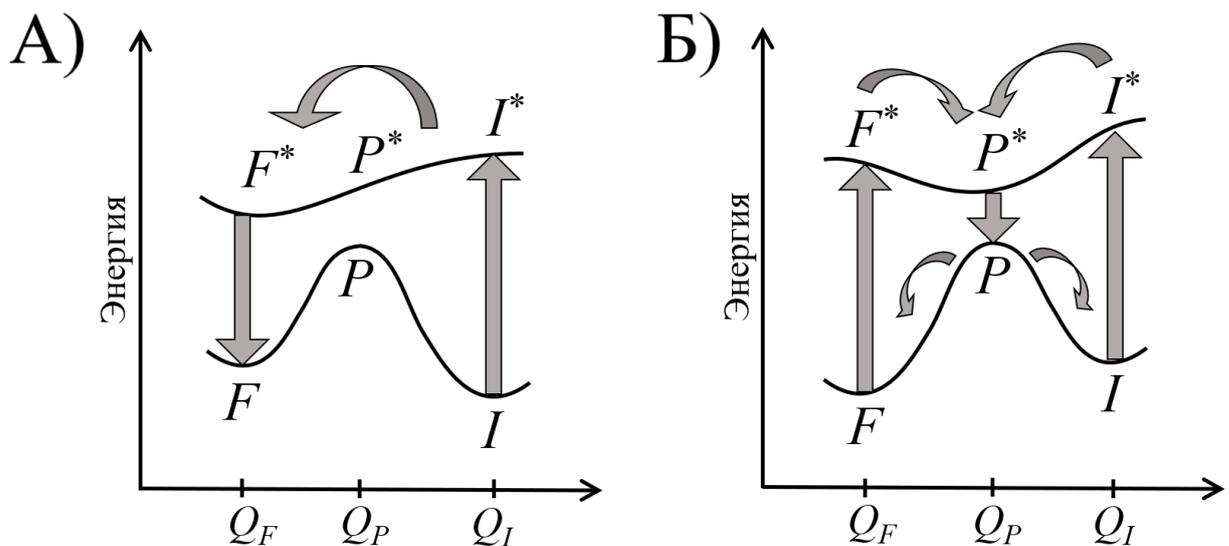


Рисунок 14 — Схематичное изображение фотоизомеризации [65]

Механизм переключения рецептора играет ключевую роль в функционировании МЛВ, в состав которого он входит. В случае использования механизма А молекуле достаточно поглотить всего один фотон, чтобы изменить своё состояние. Однако обратное превращение требует длительного теплового воздействия. С другой стороны, механизм Б позволяет легко переводить молекулу из одного состояния в другое, но для достижения нужной концентрации целевого изомера в растворе необходимо длительное облучение на определённой длине волны. В рассмотренных выше работах оба этих случая рассматривались на уровне ансамблей молекул, а успешность перехода оценивалась по доле сменивших конформацию молекул. Такой подход приемлем для исследования поведения отдельных МЛВ, но в случае МЛС нужно рассматривать вероятность перехода отдельной молекулы. Чтобы МЛС функционировала так, как от нее ожидается, клапан должен сохранить свои характеристики при переходе от ансамбля на уровень молекулы. В случае механизма А необходимо учитывать «анизотропию» переключения. Состояние, переход в которое возможен только при длительном тепловом воздействии, должно быть выбрано в качестве логического «0» для всех МЛВ системы. Все клапаны системы можно сбросить в исходное состояние одновременно, а для переключения из 0 в 1 нужно отправить всего один фотон к молекуле. В случае механизма Б выбор между 0 и 1 может быть произвольным, но для каждого логического состояния необходим свой фотон с определенной длиной волны. Кроме того, молекула должна поглотить несколько или даже десятки фотонов, чтобы перейти из одного состояния в другое.

Очевидно, что механизм Б не подходит для создания клапанов, которые должны стать компонентами МЛС. Внутри системы переключение клапана будет происходить лишь с вероятностью 50 %, что неприемлемо при построении цепей. Механизм А выглядит более многообещающим, так как позволяет переключать клапан с высоким квантовым выходом, близким к 1. Однако для обратного перехода требуется длительное температурное воздействие. Таким образом, для построения МЛС лучше использовать МЛВ, работающие по механизму А. При этом в качестве нулевых входных состояний можно обозначать изомеры, возврат в которые требует длительного термического воздействия. Это позволит передавать молекуле сигнал, получать результат, а затем возвращать все клапаны в начальное состояние с помощью длительного термического воздействия. Однако использование клапанов, работающих на механизме А, создает проблему в циклическом использовании клапанов из-за длительного сброса. Однако такой механизм делает процесс вычислений более предсказуемым и снижает влияние случайностей на результат.

### 1.2.3.5 Молекулярные вентили Компа-Левини

В 2000 году К. Компа и Р. Левини предложили свой уникальный подход к созданию МЛВ, в рамках которого логические операции осуществляются исключительно за счет переходов между основным и возбужденными состояниями [20]. В отличие от ранее известных подходов, таких как РЕТ и РСТ, в полученном конструктиве не требуется использовать специальные заместители, которые могли бы подавлять возбуждение или смещать полосы поглощения. Вентиль Компа-Левини работает следующим образом: он поглощает один или несколько фотонов, что приводит переходу в одно из возбужденных состояний. В зависимости от того, в каком состоянии находится молекула после возбуждения, она испускает сигнал определенной длины волны. По этой же схеме функционирует полный сумматор, состоящий из двух молекул — азулена и родамина 6G [66]. Каждая из этих молекул по отдельности выполняет функцию полусумматора. При сближении родамин начинает передавать свое возбуждение на азулен, что функционально эквивалентно передаче выходного сигнала одного вентиля на вход другого.

Давайте подробнее рассмотрим работу одиночного полусумматора (Рисунок 15), созданного на основе родамина 6G [66]. Для его возбуждения были использованы два лазера с близкими частотами излучения:  $\omega_1=18797 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_2=18900 \text{ см}^{-1}$ . Если молекула поглощает только один фотон, то наблюдается флуоресценция на частоте  $\omega_{\text{XOR}}=17500 \text{ см}^{-1}$ . В случае поглощения двух фотонов молекула переходит в состояние  $S_2$ , где флуоресценция происходит на частоте  $\omega_{\text{AND}}=23250 \text{ см}^{-1}$ , но с очень низким квантовым выходом, менее  $10^{-4}$ . Интенсивность лазеров была подобрана таким образом, чтобы при одновременном включении вероятность двухфотонного поглощения возрастала [67]. Однако молекула все же поглощают только один фотон [68]. Для корректного детектирования результатов необходимо правильно подобрать пороговые значения для частот  $\omega_{\text{AND}}$  и  $\omega_{\text{XOR}}$ . Если интенсивность флуоресценции выше порога, то результат интерпретируется как 1, в противном случае — как 0. Это важное требование при работе с изолированной молекулой [68]. Если вентиль находится в составе единой логической цепи, то необходимость в подборе порогового значения отпадает. Для корректной работы устройства достаточно обеспечить синхронизацию поступающих сигналов.

В полупроводниковой электронике для создания полного сумматора достаточно всего двух полусумматоров. Первый полусумматор выполняет операцию **XOR**, и её результат подается на один из входов второго полусумматора. Результатом второй операции **XOR** становится сумма входных битов (S). Далее результаты работы обоих **И**-вентилей объединяются с помощью операции **ИЛИ**, и полученный результат рассматривается как бит переноса (C). В вентилях Компа-Левини [69] элементы соединяются друг с другом через оптический канал. Молекула родамина 6G излучает фотон с уровня  $S_1$ , а азулен поглощает этот

квант энергии. Система родамин-6G-азулен представляет собой полный сумматор (Рисунок 16), в котором роль суммы (S) играет излучение с уровня  $S_1$  азулена ( $\omega_S$ ), а роль бита переноса (C) – излучение с уровня  $S_2$  любой из этих молекул ( $\omega_C$ ).

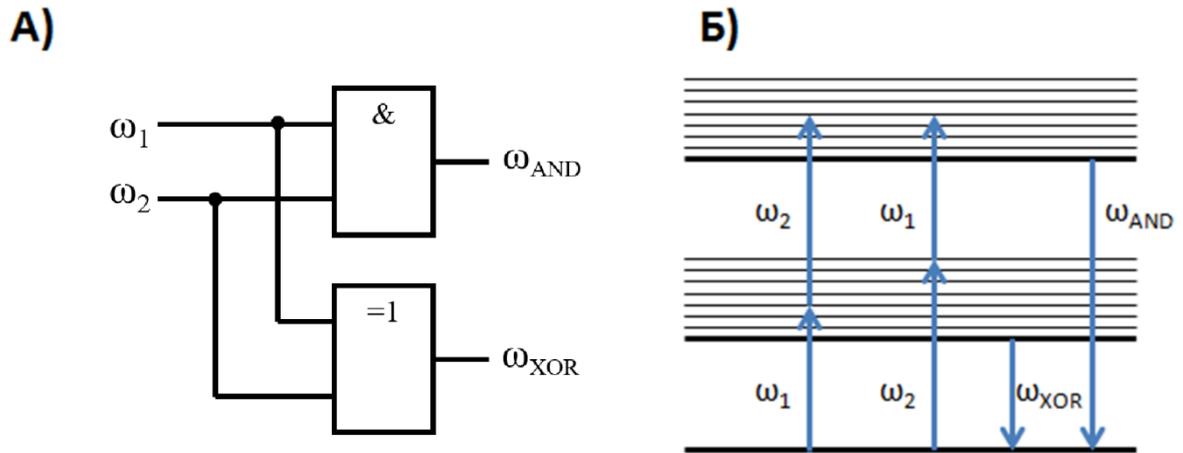


Рисунок 15 — МЛВ, выполняющий функции полусумматора, построенный по концепту Компа-Левини. Частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  характеризуют входящие фотоны, а  $\omega_{XOR}$  и  $\omega_{AND}$  – исходящие. А) Логическая схема вентиля Б) Физическая структура его уровней.

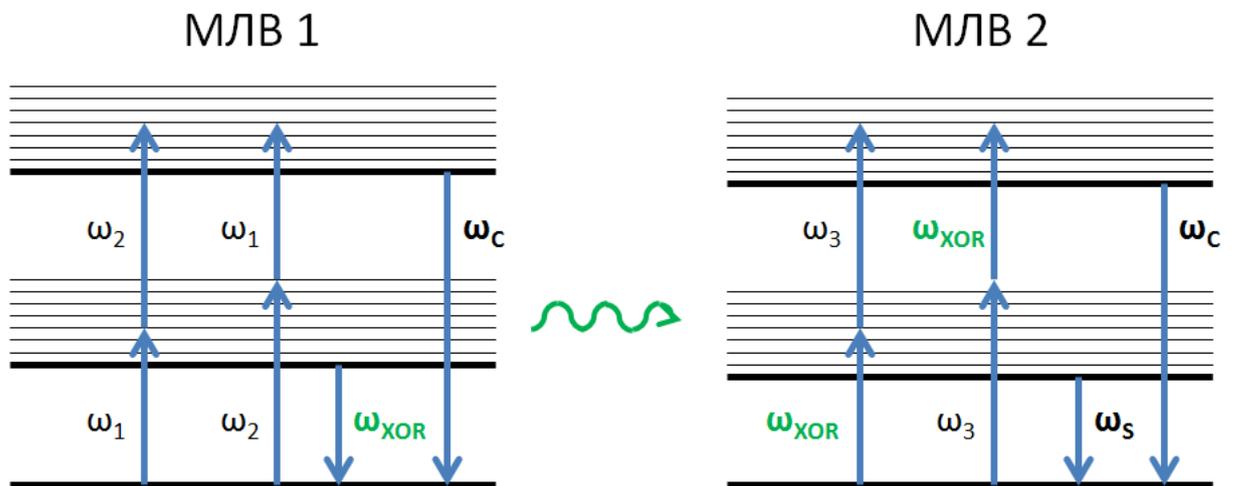


Рисунок 16 — Схема переноса сигнала от вентиля к вентилю через посредника в виде фотона. Объединенная система выполняет функции полного сумматора со входными фотонами  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_3$ , а также выходными фотонами  $\omega_C$  и  $\omega_S$

### 1.2.3.6 Механизм триплет-триплетной аннигиляции

Хадсон и его коллеги [70] предложили конструктив МЛВ, который работает благодаря механизмам синглетного распада (далее SF) и триплет-триплетной аннигиляции (ТТА). Как это работает, можно увидеть на рисунке 17. Вентиль состоит из двух рецепторов, которые принимают внешний сигнал, и основной части, где происходит основная работа. Сначала на обоих рецепторах создают локальное синглетное возбуждение (17, Va). Каждое из них распадается на два триплетных состояния по механизму SF, образуя четыре локализованных триплетных возбуждения. Оставшиеся на рецепторах триплетные возбуждения релаксируют в основное состояние, в то время как два оставшихся триплета сливаются в одно локализованное синглетное возбуждение (17, Vb). После этого молекула испускает выходной фотон. Этот вид МЛВ можно считать вариацией вентиля Компа-Левини, в котором в процессе участвуют триплетные состояния. Переход экситонов из синглетного состояния в смесь триплетных будет замедлять их движение через систему. Это позволит избежать ситуации, когда одни экситоны начинают сильно опережать другие. Несмотря на всю привлекательность этого метода, на момент написания данной работы он оставался лишь гипотетической конструкцией, не реализованной на практике.

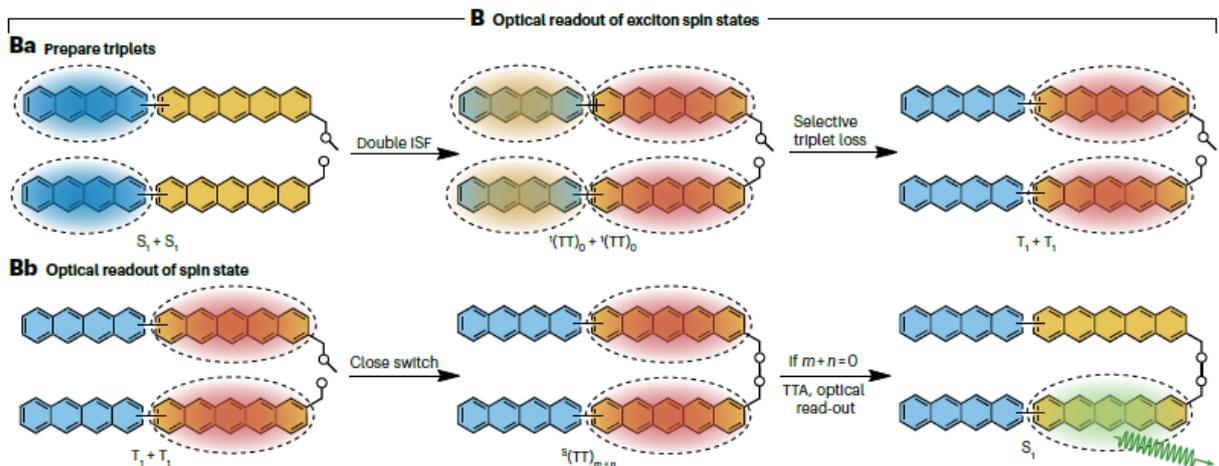


Рисунок 17 — Работа МЛВ, использующего SF и ТТА. Перепечатано из [70] с разрешения владельца авторских прав, 2024 Springer Nature

### 1.2.4 Сравнение вентилях различных конструктивов

Примерно через 30 лет после создания первого МЛВ было синтезировано множество молекул, способных выполнять логические операции. В основе их работы лежат различные механизмы, которые могут быть связаны как с воздействием на энергетические уровни

молекулы, так и с изменением ее геометрии. Существует несколько типовых конструкций МЛВ. Наиболее часто используются РЕТ- и РСТ-конструктивы, на основе которых можно создавать как хемосенсоры, так и ПФ МЛВ. Оба типа конструктивов включают рецепторы, которые реагируют на внешнее воздействие и изменяют характеристики флуорофора. Это внешнее воздействие может быть как химическим, например, в виде протонов или ионов, так и электромагнитным — инфракрасным (ИК), видимым светом или УФ. У большинства вентилей выходной сигнал оптический: флуоресценция или поглощение. Химический выходной сигнал встречается крайне редко, поскольку для каждого такого вентиля необходимо разрабатывать принципиально новую конструкцию. Чтобы из вентилей можно было собрать сложную систему, их входные и выходные сигналы должны быть одинаковыми. Проще всего использовать ПФ МЛВ, поскольку каждая такая молекула имеет общий базовый конструктив, что значительно упрощает процесс разработки новых вентилей. Помимо традиционных конструкций на основе РЕТ и РСТ, существует разработка К. Компа и Р. Левини. В этой конструкции нет разделения на рецепторы, которые реагируют на сигнал, и индикатор, который сообщает о состоянии системы. Вся молекула функционирует как единый вентиль, переходя между различными уровнями при поглощении определённого количества фотонов. В зависимости от набора входных фотонов молекула флуоресцирует с разных уровней, и каждый пик соответствует логическому выходу. Аналогичным образом работает вентиль на ТТА. Отличие заключается в том, что в процессе экситоны могут изменять свою мультиплетность.

В вентилях типа РЕТ и РСТ изомеризация рецепторов происходит под воздействием света. После получения входного сигнала вентиль сохраняет своё состояние в течение нескольких часов или даже дней. Это позволяет не заботиться о синхронизации сигналов и подавать их последовательно. Однако такие вентили требуют специальной команды «сброс» для быстрого возврата в исходное состояние. Существует два механизма фотоизомеризации, которые в данной работе обозначены как механизм А и Б (см. пункт 1.2.3.4). Механизм Б требует большого количества фотонов для переключения рецептора, что затрудняет работу вентиля в рамках системы. Механизм А выглядит более привлекательным, поскольку для переключения требуется всего один фотон на рецептор. Однако для сброса системы может потребоваться несколько часов нагрева, что делает циклическое использование МЛС, построенной на таких вентилях, более сложным.

Эксплуатация вентиля Компа-Левини на макроуровне сопряжена с некоторыми трудностями. Процесс двухфотонного поглощения, на котором основан этот вентиль, происходит крайне редко, поэтому интенсивность лазеров и пороговые значения датчиков подбираются с особой тщательностью. Эти сложности возникают из-за низкой вероятности того, что фотон столкнётся с молекулой, и ещё более низкой вероятности того, что на молекулу

попадут сразу два фотона. Однако для вентиля, встроенного в систему, эти проблемы не актуальны, так как исчезает фактор случайности. Энергия к вентилю поступает не от «шального» фотона, а доставляется системой, в которую он интегрирован. У вентиля Компа-Левини нет проблем со сбросом, так как после прохождения фотона молекула возвращается в исходное состояние. Тем не менее, данный вентиль требует высокой степени синхронизации сигнала. Задержка одного из квантов энергии может привести к тому, что вентиль выдаст ошибочный результат. Гипотетический ТТА вентиль, вероятно, будет демонстрировать аналогичные свойства при уменьшении до уровня отдельной молекулы. Возможно, благодаря изменению спинового состояния экситонов, система, основанная на ТТА вентилях, будет менее подвержена рассинхронизации проходящего сигнала.

Таким образом, для создания МЛС *наименее* подходящими являются вентили типа РЕТ и РСТ, основанные на механизме изомеризации Б. Их переключение происходит с определенной вероятностью, что не всегда является оптимальным. С другой стороны, вентили тех же конструктивов, но с механизмом изомеризации А, могут быть более привлекательными, так как они переключаются с первого раза. Однако сброс такой МЛС в исходное состояние занимает длительное время, что делает их подходящими только для систем, не требующих быстрого переключения. Для задач, в которых необходимо циклическое использование МЛС, наилучшим образом подходят системы, построенные на вентилях Компа-Левини. Однако при их использовании требуется значительное количество усилий для синхронизации сигнала. Гипотетический ТТА вентиль сочетает в себе достоинства вентиля Компа-Левини и отсутствие проблем с синхронизацией. Однако на момент написания диссертации он не был реализован экспериментально. Учитывая все эти факторы, наиболее перспективным решением для создания МЛС представляется использование вентиля Компа-Левини.

## 1.3 Перенос сигнала между молекулярными логическими вентилями

### 1.3.1 Общие проблемы интеграции молекулярных вентиляей

В многочисленных исследованиях [19, 21, 23, 62] было продемонстрировано, что молекулы обладают способностью обрабатывать информацию и выполнять аналитические задачи. Однако для того, чтобы молекулярные системы могли конкурировать с кремниевыми компьютерами, им предстоит преодолеть ряд препятствий [33]. Во-первых, МЛВ должны стать менее зависимыми от среды. До сих пор большинство исследований проводилось в растворах, что оказывало влияние как на свойства самих вентиляей, так и на взаимодействие между ними. Наиболее перспективным решением было бы создание молекулярных вычислителей в твердой фазе, например, путем фиксации МЛВ в жесткой матрице. Во-вторых, современные молекулярные вычислители работают на уровне ансамблей молекул, количество которых сравнимо с числом Авогадро. Чтобы создать молекулярные системы, способные к сложной обработке информации, мы должны научиться интегрировать отдельные молекулы в логические цепи [33]. Их объединение представляет собой сложную задачу, решение которой сопряжено с множеством трудностей и ограничений. М. Ф. Будыка [15] выделяет следующие проблемы, возникающие в процессе интеграции МЛВ:

1. **Проблема входных и выходных сигналов.** При объединении нескольких МЛВ в цепь функции входного сигнала, может выполнять только такое воздействие, которое может переключить молекулу из одного состояния в другое. На ранних этапах изучения МЛВ часто создавались системы, в которых применялись кристаллы для генерации третьей гармоники. Эти МЛВ требовали дополнительной обработки сигнала, что в свою очередь подразумевало использование макроскопических устройств. В других случаях дополнительные инструменты не использовались, но сами вентили выполняли логические операции на макроуровне. Например, они могли выступать в роли фотошторки, изменяя прозрачность среды в зависимости от условий. Однако такие подходы эффективны только на макроуровне, поэтому не все МЛВ могут быть уменьшены до молекулярных размеров.
2. **Проблема передачи сигнала между МЛВ.** Существует множество типов МЛВ, отличающихся по типу входных и выходных сигналов: химические, оптические и так далее. Однако для взаимодействия двух вентиляей необходимо, чтобы один из них мог изменить своё состояние в ответ на выходной сигнал другого. В качестве носителя сигнала могут выступать ионы, протоны, молекулы или кванты энергии. ПФ МЛВ

обладают преимуществом над остальными вентилями: проблема гомогенности сигнала решается в них автоматически.

3. **Проблема квантового выхода.** Если молекула может существовать в нескольких состояниях (или конфигурациях), то каждое ее физическое состояние можно отождествить с логическим состоянием. Однако невозможно добиться того, чтобы все молекулы находились только в одном из этих состояний. Под воздействием внешних факторов будут изменяться лишь пропорции этих состояний, и в ансамбле всегда будет присутствовать небольшое количество минорных состояний. Чтобы число минорных состояний можно было считать незначительным, квантовый выход процесса перехода между состояниями должен быть близок к 1. Чем меньше квантовый выход, тем больше времени и энергии потребуются для перевода молекул в требуемое состояние. Частично эту проблему можно решить, используя параллельно работающие МЛВ.
4. **Проблема диссипации энергии.** В случае с ПФ вентилями, если квантовый выход меньше единицы, часть энергии возбуждения превращается в тепло. Кроме того, энергия неизбежно тратится на прохождение сигнала через систему и изомеризацию отдельных молекул. Учитывая, насколько плотно упакованы эти вентили, проблема отвода тепла может стать еще одним серьезным препятствием для создания сложных молекулярных информационных систем.
5. **Проблема селективного возбуждения.** В ПФ вентилях процесс переключения заданного фотохрома представляет собой непростую задачу. Во-первых, крайне сложно подобрать для большой системы фотохромы таким образом, чтобы не нашлось ни одной пары, у которой не перекрывались бы полосы поглощения. Во-вторых, при возбуждении вентиля, чья полоса поглощения находится в длинноволновой зоне, будут также активироваться и фотохромы с более короткими полосами.
6. **Проблема тушения в результате переноса энергии.** Из-за того, что спектры фотохромов перекрываются, они находятся близко друг к другу, а также из-за особенностей их расположения, возбуждение может переходить от одного фотохрома к другому. Это означает, что даже если удалось добиться избирательного возбуждения нужного фотохрома, существует вероятность того, что возбуждение перейдет на соседний.
7. **Проблема реакций между хромофорами.** Наличие возбуждения внутри МЛВ может приводить не только к выполнению логических операций вентилями. Оно может так же провоцировать химические реакции между отдельными МЛВ, что будет приводить к поломке системы.

В силу указанных сложностей, объединение двух МЛВ друг с другом становится непростой задачей. На данный момент существует множество реализаций каждого типа вентиля (**И**, **ИЛИ**, **НЕ** и так далее), основанных на различных молекулах [18]. Однако типы раздражителей, на которые они реагируют, также весьма разнообразны. С одной стороны, МЛВ могут реагировать на изменения концентрации катионов, анионов, радикалов и других молекул. С другой стороны, они могут переключаться под воздействием внешнего излучения. Чтобы понять, как объединить эти молекулы в единый механизм, необходимо тщательно разобраться во всем многообразии сигналов, которые они могут передавать.

### 1.3.2 Химические способы передачи сигнала

В основе химического способа передачи сигнала лежит система, где информация передаётся с помощью протонов, катионов, анионов, нейтральных радикалов и даже целых молекул. В рамках этого подхода МЛВ должен функционировать как своего рода клетка, способная удерживать эти носители сигнала. МЛВ выпускает свое содержимое наружу в момент, когда выполняются некоторые условия, предусмотренные его конструкцией. Для того чтобы следующий вентиль распознал сигнал, концентрация носителей в среде должна достичь определённого порога. Только после этого следующий вентиль изменит своё состояние и выполнит свою функцию. Таким образом, использование химического канала подразумевает массоперенос между вентилями.

Первые опыты по химической передаче сигналов были представлены Ф. Раймо и С. Джордани в 2001 году [71]. Они использовали систему спиропиран-азопиридин, в которой спиропиран, под воздействием света, способен выделять протоны в окружающую среду. Эти протоны присоединяются к азопиридину, вызывая изменение его полосы поглощения от оранжевого к розовому. В дальнейшем были разработаны и другие каскады вентиляей, использующих для передачи сигнала протоны [72], ионы [73, 74] и различные молекулы [75, 76]. Один из наиболее сложных каскадов химических МЛВ был представлен в работе [75]. Он состоит из трех последовательно соединенных элементов: **ИЛИ**, **И** и **XOR** (Рисунок 18). В качестве **ИЛИ**-вентиля используется ацетилхолинэстераза (далее AChE), которая реагирует на ацетилхолин (Вход 1) и бутирилхолин (Вход 2). Под воздействием AChE обе молекулы гидролизуются до холина, который затем передается на вентиль **И**. Роль этого вентиля выполняет фермент холиноксидаза (далее ChOx). Когда в систему попадают холин и кислород (Вход 3), ChOx начинает вырабатывать перекись водорода. Эта перекись поступает на один из входов вентиля **XOR**, роль которого выполняет комплекс двух ферментов: микропероксидазы-11 (далее MP-11) и глюкозодегидрогеназы (далее GDH). На другой вход **XOR** поступает

глюкоза (Вход 4). Комплекс ферментов преобразует глюкозу в глюконовую кислоту, а также меняет соотношение концентраций  $NAD^+/NADH$  в растворе в зависимости от входной комбинации. Изменение этого соотношения влияет на величину поглощения при 340 нм, что служит выходным сигналом для всей системы.

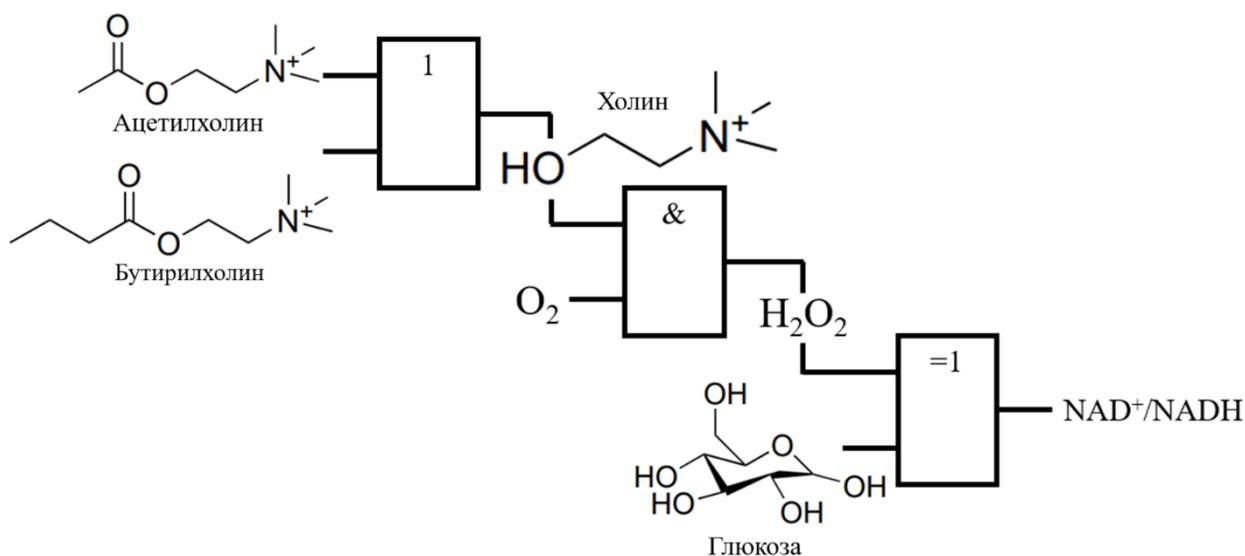


Рисунок 18 — Схематичное изображение МЛС из трех последовательно соединенных **ИЛИ**, **И** и **XOR** вентилей, обменивающихся сигналом через химический канал

В рассмотренном ранее случае [75] вентили были «одноразовыми». После завершения химической реакции они возвращались в свою исходную форму. Кроме того, в этой системе, как и во многих других подобных, неизбежно накапливались продукты реакции [34]. Однако можно предположить, что в будущем появится метод, позволяющий вернуть систему в исходное состояние [77]. В литературе обсуждаются различные способы термического воздействия на систему, чтобы привести её в состояние равновесия [34]. Следует отметить, что химический стимул высвобождается сразу во всём растворе. Чтобы избежать образования паразитных каналов, необходимо найти способ прямой передачи химического сигнала от выхода ко входу [34].

### 1.3.3 Фотонная передача сигнала

Чтобы создать логическую схему, основанную на полностью фотонных вентилях, необходимы специальные провода, способные передавать оптические сигналы. Вагнер и его коллеги впервые предложили конструкцию (Рисунок 19) из таких проводов [78- 80]. В отличие от электронных молекулярных проводов, где информация передаётся путём перемещения

заряда (электрона или дырки), в этих проводах информация передаётся с помощью движущегося локализованного возбуждения [78]. Группа Вагнера синтезировала молекулу, состоящую из BODIPY, трёх Zn-порфиринов и одного порфирина. Когда эта молекула возбуждается светом с длиной волны 485 нм, она поглощает 62 % света за счёт BODIPY, 26 % — за счёт Zn-порфиринов и 12 % — за счёт порфирина. После возбуждения молекула начинает флуоресцировать в диапазоне от 500 до 800 нм с квантовым выходом около 0,1. Примерно 3 % этого излучения приходится на BODIPY, 5 % — на Zn-порфирины, а остальные 92 % — на флуоресценцию порфирина. Таким образом, сигнал проходит от входного фрагмента (BODIPY) к выходному (порфирин). Коэффициент передачи сигнала составляет 95, 93 и 93 % между каждым фрагментом молекулы, а при передаче через всю молекулу достигает 76 %. Пропускной способностью канала можно управлять, если присоединить к нему Mg-порфирину. В присутствии химического окислителя в среде Mg-порфирин способен модулировать энергию  $S_1$  соседнего Zn-порфирина, открывая или закрывая экситонный канал в Zn-порфириновом проводе [79]. Передача энергии осуществляется через FRET, который работает на расстоянии между молекулами менее 50 Å [81]. Это явление позволяет передавать энергию между молекулами, когда их электронные состояния находятся в резонансе.

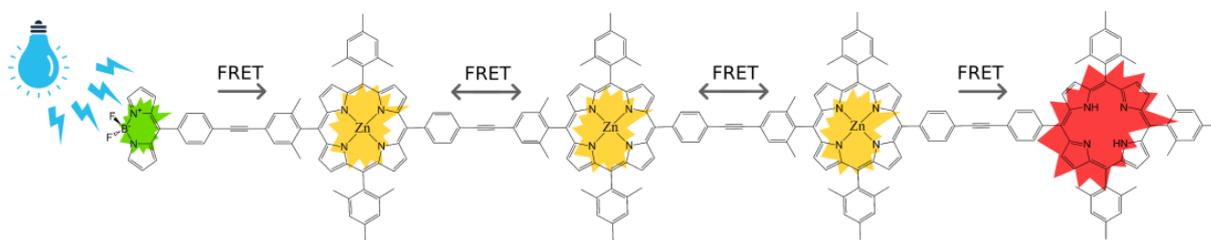


Рисунок 19 — Молекулярный провод, пропускающий экситон по FRET-каналу

FRET также может служить для прямой передачи сигналов между МЛВ. Молекулы родамина-6G и азулена представляют собой полусумматоры, способные поглощать один или два фотона и испускать один фотон в состояниях  $S_1$  и  $S_2$ . Сигналы флуоресценции с каждого из этих состояний соответствуют получению логической единицы от выходов «Суммы» и «Переноса» полусумматора [66]. Чтобы создать полный сумматор, эти молекулы должны быть соединены таким образом, чтобы «Сумма», полученная от первого полусумматора, поступала на один из входов второго полусумматора. В ряде исследований [69, 67, 82, 83] функциональная интеграция была обеспечена за счет использования FRET-канала между состояниями  $S_1$  этих молекул (Рисунок 20). Константа скорости перехода от родамина-6G к азулену составляет  $7,8 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$  [69]. Еще один пример интеграции двух вентилях представлен в работах Гулиева и др. [84, 85]. В этом исследовании И-вентили на основе BODIPY были соединены

последовательно (Рисунок 21). Каждый отдельный вентиль способен поглощать и излучать фотоны. Когда эти вентили соединяют ковалентной связью, то вместо того, чтобы испускать фотоны по отдельности, они начинают обмениваться энергией через FRET-канал. Эффективность этого процесса можно оценить по изменению квантового выхода флуоресценции азулена. Для изолированной молекулы этот показатель составляет 0,24. Однако, когда азулен входит в состав комплекса, возбуждение родаминового остатка приводит к флуоресценции азуленового остатка. Квантовый выход флуоресценции для объединенной молекулы составляет 0,19. Чуть меньше по сравнению с тем, если бы азулен возбуждали напрямую, а не через посредника в лице родамина. Это свидетельствует о том, что коэффициент передачи сигнала достигает примерно 80 %. Подобные попытки интеграции были предприняты и в других работах [85-87], но самая большая система, которую удалось получить, состояла не более чем из трёх вентилях [85].

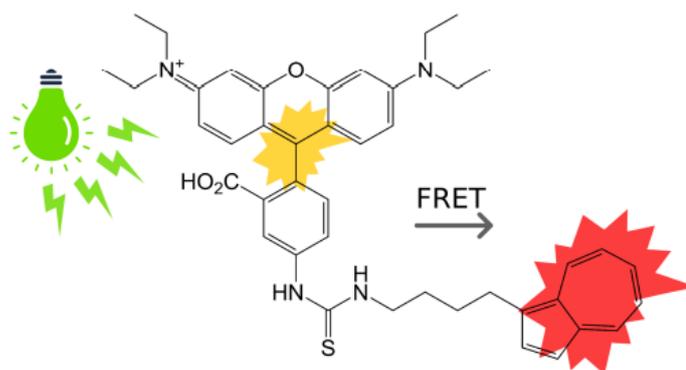


Рисунок 20 — Молекулярный полный сумматор, в котором передача сигнала осуществляется между двумя полусумматорами родамин-6G и азуленом по FRET-каналу

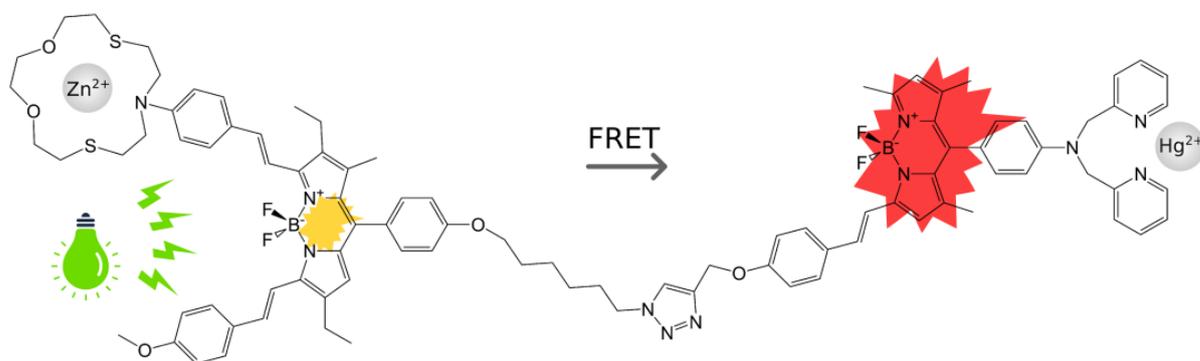


Рисунок 21 — Два И-вентиль объединенных последовательно через FRET-канал

### 1.3.4 Экситонная модель переноса

В своей диссертационной работе Н. П. Д. Савая предложил использовать экситоны в качестве основного носителя сигнала в наноразмерных системах, которые могут выполнять функции классического или квантового компьютера [88]. Под экситоном он понимал возбуждение, локализованное в пределах одного молекулярного фрагмента. Для управления потоком экситонного сигнала Савая предложил использовать структуры, напоминающие транзисторы. Прохождение экситона через эти структуры зависит от того, подан ли второй экситон на участок, выполняющий роль затвора. Такой «транзистор» состоит из трёх молекул, каждая из которых играет свою роль: коллектора (далее С), затвора (далее G) и эмиттера (далее E). Если экситон на затворе находится на уровне  $S_1$ , то он не сможет пройти дальше (Рисунок 22). Чтобы попасть на эмиттер, экситону необходимо достичь уровня  $S_2$  затвора. Однако в системе изначально отсутствует единичный экситон с такой высокой энергией. Переход на уровень  $S_2$  происходит в результате слияния двух экситонов  $S_1$ , которые находились на коллекторе и затворе. Экситон может пройти через этот «транзистор» от коллектора до эмиттера, только если на затвор уже подан другой экситон. Этот процесс перехода экситона между фрагментами и их слияния осуществляется благодаря явлению FRET.

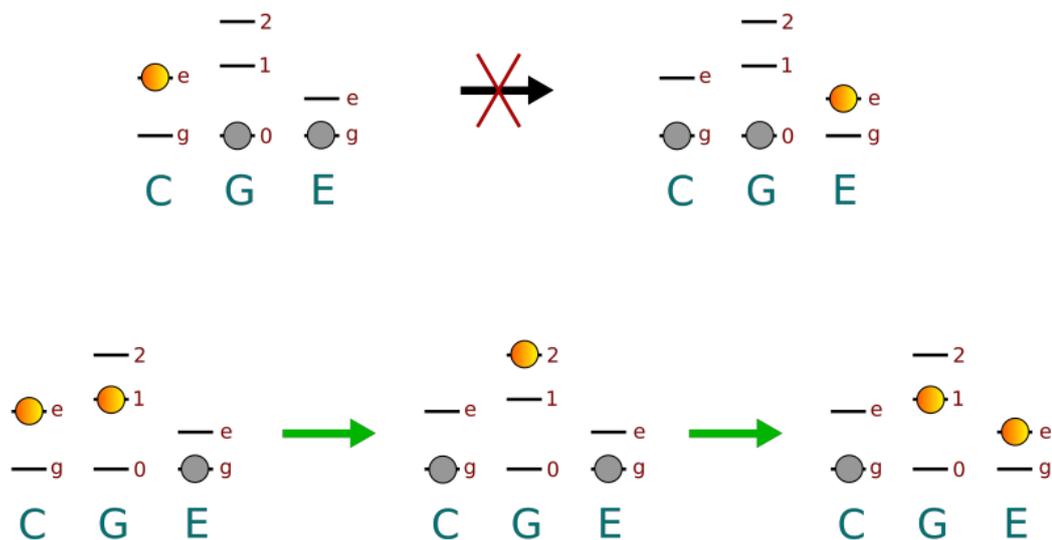


Рисунок 22 — Модель экситонного транзистора Н. П. Д. Савая. Перепечатано из [88] с разрешения владельца авторских прав, 2018 American Chemical Society

Для того чтобы он функционировал, необходимо соблюдение ряда условий, касающихся энергий состояний и переходных матричных элементов. Энергия экситона коллектора должна быть меньше, чем у экситона затвора ( $S_1$ ), но выше, чем энергия перехода  $S_1 \rightarrow S_2$ . В свою

очередь, энергия экситона эмиттера должна быть ниже энергии  $S_1$  затвора. На матричные элементы накладываются ограничения, которые предотвращают переход с  $S_1$  затвора на эмиттер и коллектор. При этом должны быть разрешены переходы на них с  $S_2$  затвора. Предполагается, что необходимые значения переходных матричных элементов достигаются за счет ориентации дипольных моментов, отвечающих за переходы между электронными состояниями элементов.

### 1.3.5 Перспективы подходов интеграции вентиляей

Интеграция МЛВ в систему сопряжена с определенными трудностями. Сигнал должен передаваться от вентиля к вентилю на молекулярном уровне. При этом входные и выходные сигналы вентиляей должны быть одного типа. Это означает, что либо все вентиля обмениваются только химическими сигналами, либо только фотонами. Независимо от выбранного носителя, передача сигнала должна осуществляться с высокой эффективностью, минимальным тепловыделением и минимальным количеством побочных процессов. Необходимо подобрать такой носитель, который позволит собрать МЛС из одиночных молекул или небольших ансамблей таких молекул. Выбранный носитель должен обеспечивать эффективную передачу сигнала и минимизировать побочные эффекты.

Выбор между химическим и фотонным сигналом во многом определяет структуру всей МЛС и ее возможности к масштабированию. В случае химического сигнала он распространяется через всю среду, и для того, чтобы целевой вентилю на него отреагировал, необходимо достичь определенной концентрации сигнального вещества в растворе. Это делает невозможным масштабирование системы до уровня отдельных молекул, так как все молекулы одного типа в растворе действуют как единый МЛВ. Фотонный канал, напротив, позволяет перейти на уровень одиночных молекул. Для переключения из одного состояния в другое в таком канале ПФ МЛВ достаточно поглотить один или несколько фотонов. Однако чистая фотонная передача сопряжена с высокими потерями из-за того, что фотон летит во всех направлениях. При сближении молекул процесс передачи фотона уступает место прямому обмену энергией по FRET-механизму. При этом сами вентиля ведут себя так же, как если бы они получили сигнал при поглощении фотонов. В этом контексте FRET-канал можно рассматривать как частный случай оптического канала, в котором сигнал доставляется адресно. Однако, конечно же, при передаче по FRET-каналу никаких фотонов не генерируется.

По сравнению с химическим способом передачи сигнала, фотонный выглядит более многообещающим. Существует множество полностью фотонных вентиляей, созданных по разным конструктивным принципам: PET-вентиль, вентиль Компа-Левини и гипотетический

вентиль на основе ТТА. Однако у фотонных вентиляей есть свои недостатки. Сигнал может передаваться между удаленными вентилями только в том случае, если их спектры совпадают. Спектры испускания и поглощения большинства молекул могут иметь уширения, достигающие 100 нм, что существенно ограничивает количество доступных каналов в видимом диапазоне. Кроме того, МЛС с оптической передачей сигнала сталкиваются с проблемой низкого квантового выхода, который составляет около 0,1 в лучшем случае. Чем ниже квантовый выход, тем выше уровень ошибок. В сложных системах число ошибок может расти экспоненциально в зависимости от количества движущихся по ним экситонов. Необходимо разработать альтернативный способ связи между молекулами, который бы сочетал в себе преимущества оптического канала и минимизировал его недостатки.

Помимо описанных выше механизмов, энергия может переноситься благодаря неадиабатическому процессу, который возникает из-за электронно-колебательных взаимодействий. Этот процесс может существенно влиять на динамику экситонов в органических полупроводниках [89], фотосинтетических системах [90, 91] и даже в одиночных молекулах [92]. Например, в фотосинтетических комплексах экситоны перемещаются между различными участками через неадиабатические переходы, что обеспечивает эффективный перенос энергии по молекулярной структуре [91]. Константа скорости этого процесса экспоненциально уменьшается с увеличением энергетического зазора между уровнями [93]. Если речь идёт о локализованных состояниях, то на константу скорости перехода также влияет расстояние между ними. С увеличением расстояния снижается величина взаимодействия между ними, что, в свою очередь, уменьшает константу скорости переноса [94]. Поскольку операторы для неадиабатических и излучательных переходов различаются [95], возможно перемещение по неадиабатическому каналу, даже если состояния являются темными. Автор данной диссертации считает, что этот канал является самым недооцененным для коммуникации между МЛВ.

#### 1.4. Модели перехода между возбужденными состояниями

Для теоретического изучения МЛВ необходима модель, которая позволяет анализировать динамику возбужденных состояний. При слабых взаимодействиях константа скорости безызлучательных переходов экспоненциально уменьшается с увеличением энергии перехода, что описывается законом с энергетической щелью [93, 96]. Однако на протяжении нескольких десятилетий исследователи стремятся создать более точную модель для расчета данных констант скорости [97]. Для этого применяют методы машинного обучения (далее ML) [98], неадиабатической молекулярной динамики (далее NAMD) [99-101] и статические методы, основанные золотом правиле Ферми (далее FGR) [102-104]. Подробнее с каждым методом читатель может ознакомиться в обзоре [97]. Если вкратце, то ML методы позволяют в большинстве случаев получать правильные значения квантового выхода. Линейный коэффициент корреляции между теорией и экспериментом составляет 0,84, а средняя абсолютная ошибка 0,11 [105]. При этом ML методы являются системой «черной ящик», которая не дает понимания а priori, почему процесс протекает именно так, а не иначе, то есть с их помощью нельзя получить информации о константах скорости переходов. Так результативность ML-методов сильно зависит от качества выборки, на которой их обучили, а та в свою очередь зависит от условий проведения эксперимента, которые редко когда учитываются [97]. NAMD методы позволяют с высокой точностью предсказывать процессы рекомбинации возбужденного состояния или процессы изомеризации [97]. Однако, NAMD обычно хорошо справляется с процессами с низким КВ и плохо подходит для описания процессов с яркой флуоресценцией. В силу большой расчетной стоимости метода он подходит лишь для небольших молекул и для процессов, которые происходят на интервалах времени порядка пикосекунд. Хотя полуэмпирические аппроксимации позволяют взять большие интервалы порядка сотен пикосекунд [97]. FGR методы позволяют оценивать константы скорости переходов как быстрых, так и медленных процессов, которые протекают под действием внешнего или внутреннего возмущения. Вызывающее переход между уровнями возмущение должно быть меньше по энергии по сравнению с разностью энергий между этими уровнями [95, 97, 106]. Однако FGR методы также имеют проблему со стоимостью вычисления, которая экспоненциально растет с числом степеней свободы [106].

Из существующего многообразия методов требуется подобрать наиболее подходящий для расчета неадиабатической передачи экситонов между МЛВ. ML-методы не подходят в силу того, что они сильно зависят от выборки, на которой их обучали. Если в данной выборке не было ничего похожего на сложные системы МЛВ, то применять их бессмысленно. Также неясно как данный метод будет учитывать возможные взаимодействия, которые могут

возникать между вентилями при их интеграции в систему, и которые могут варьироваться от системы к системе. Применение NAMD методов ограничено быстрым ростом его вычислительной стоимости, и большие МЛС будут лежать за пределами возможностей метода. Также усложнять работу будет наличие фрагментов с высокой интенсивностью излучения и возможное наличие процессов, которые будут проткать более 100 пс. FGR методы, хоть и имеют сходные проблемы с ростом стоимости вычислений от размера молекулы, однако они позволяют рассматривать процессы с различным квантовым выходом и продолжительностью, что делает их более привлекательными для исследования МЛС, чем NAMD методы.

### 1.4.1 Модель Биксона-Джортнера-Плотникова

FGR связывает константу скорости перехода между двумя квантовыми состояниями с возмущением, которое вызывает этот переход. Формула может применяться для различных квантовых систем и для переходов разнообразной природы. FGR справедливо для систем, в которых переход протекает под воздействием возмущения слабого по сравнению с энергией самой системы, и в которой переход является необратимым.

Гамильтониан изолированной молекулы можно выразить как [95]:

$$\hat{H}_{Mol} = \hat{H}_{El} + \hat{T}_{Nuc} + \hat{V}_{NN} + \hat{H}_{SOC} \quad (1.1)$$

где  $\hat{H}_{El}$  – электронный гамильтониан,  $\hat{T}_{Nuc}$  – кинетическая энергия ядер,  $\hat{V}_{NN}$  – энергия отталкивания ядер,  $\hat{H}_{SOC}$  – оператор спин-орбитального взаимодействия. Электронный гамильтониан  $\hat{H}_{El}$  имеет набор собственных функций  $\psi_{\zeta}^{El}$  и собственных энергий  $\varepsilon_{\zeta}$ . В рамках большинства теорий для описания переходов рассматриваются только два состояния  $\zeta = \{i, f\}$ , где  $i$  и  $f$  – соответственно начальное и конечное электронные состояния. Для фиксированной геометрии  $R = \{x_1, y_1, z_1 \dots z_N\}$ , где  $N$  – число атомов, энергия состояния с учетом отталкивания ядер будет равна  $E_{\zeta}(R) = \varepsilon_{\zeta}(R) + V_{NN}(R)$ . Далее будет использовано обозначения  $E_{i0} = E_i(R^i)$  и  $E_{f0} = E_f(R^f)$ , где  $R^i$  и  $R^f$  – равновесные геометрии начального и конечного состояний. При этом предполагается, что энергия начального состояния всегда больше энергии конечного состояния  $E_{i0} > E_{f0}$ . Для простоты ВФ будут обозначены как  $\langle i | = \psi_i^{El}$  и  $| f \rangle = \psi_f^{El}$ . Далее во всех формулах кроме (1.13) используется атомная система единиц, что позволяет пренебречь написанием редуцированной постоянной Планка  $\hbar$ . В формуле (1.13) частота перехода представлены в  $\text{см}^{-1}$ .

Переход может происходить как с испусканием фотона, так и без него. В первом случае он называется излучательным, а во втором — безызлучательным. Безызлучательный переход может осуществляться как между состояниями с одинаковым спином, что называется

внутренней конверсией (далее IC), так и между состояниями с различными спинами — интеркомбинационным переходом (далее ISC). Для излучательных переходов в качестве небольшого возмущения рассматривается взаимодействие дипольного момента перехода молекулы  $\vec{d}_{if}$  с внешним полем. IC происходит под действием неадиабатического взаимодействия электронов и ядер [95]. В случае ISC перехода движущей силой является спин-орбитальное взаимодействие электронов. В общем случае, FGR для молекул можно выразить следующей формулой [95]:

$$k_{i \rightarrow f} = 2\pi \sum_{n,m} |V_{im,fn}|^2 \delta(E_{im} - E_{fn}) \quad (1.2)$$

где  $V_{im,fn}$  – взаимодействие между  $m$ -ым колебательным уровнем начального  $i$ -состояния и  $n$ -ым уровнем конечного  $f$ -состояния.  $E_{im}$  и  $E_{fn}$  соответственно энергии этих уровней.

$$E_{im} = E_{i0} + \sum_{j=1}^{3N-6} \omega_j^i m_j \quad (1.3)$$

$$E_{fn} = E_{f0} + \sum_{j=1}^{3N-6} \omega_j^f n_j \quad (1.4)$$

где  $\omega_j^i$  и  $\omega_j^f$  – колебательные моды молекулы в  $i$ -начальном и  $f$ -конечном электронных состояниях соответственно,  $m_j$  и  $n_j$  – колебательные квантовые числа (КЧ) для  $j$ -ой моды в  $i$ - и  $f$ -состояниях соответственно. Если пренебречь эффектом Душинского, то можно ввести колебательные моды  $\omega_j$ , для которого справедливо  $\omega_j = \omega_j^i = \omega_j^f$ .

Модель Маркуса [107] развита из FGR и применяется к переходам с переносом заряда. В этой модели молекулярная система делится на основную молекулу и избыточный электрон. Молекула имеет несколько сайтов, на которых может находиться электрон. Для описания взаимодействия электрона с остальной частью молекулы вводится псевдопотенциал [95]. Это приближение не является одноэлектронным, а учитывает, как электронное облако молекулы подстраивается под присутствие избыточного электрона. Предполагается, что потенциал невелик по сравнению с энергией молекулы. Чтобы рассчитать константу скорости перехода между сайтами, за возмущение принимается энергия перехода между ними.

Процесс переноса энергии обычно описывается с помощью двух подходов: Фёрстера и Декстера [81]. Оба подхода рассматривают переход экситона с одной молекулы на другую без генерации фотона. Молекулы в этих процессах находятся на достаточном расстоянии друг от друга, чтобы кулоновское взаимодействие между ними можно было считать незначительным. В

подходе Фёрстера применяется диполь-дипольное приближение, которое заменяет кулоновский потенциал взаимодействия. Этот механизм хорошо описывает синглет-синглетные переходы между молекулами, находящимися на расстоянии от 10 до 100 Å [108]. Он успешно применяется для описания переходов в растворах, полимерах и молекулах, адсорбированных на поверхности. Декстеровский подход, в свою очередь, учитывает обменное взаимодействие. Эта теория применима к запрещённым синглет-синглетным и триплет-триплетным переходам [81]. Она была проверена преимущественно на примесях в кристаллах. Также существуют расширенные версии теории Фёрстера-Декстера, которые применяются на расстояниях менее 10 Å или для изучения внутримолекулярного переноса энергии [81].

Модели Маркуса, Фёрстера и Декстера являются приближенными моделями для описания конкретных случаев взаимодействия. Если рассматривать задачу в общем случае, то нужно вернуться к FGR и принять, что переход молекулы может происходить под действием трех «сил»: взаимодействия с внешним полем, неадиабатического и спин-орбитальных взаимодействий. Если рассматривается безызлучательный переход то, только под действием двух последних [109].

$$V_{im,fn} = V_{im,fn}^{El} + V_{im,fn}^{Non} + V_{im,fn}^{Soc} \quad (1.5)$$

где  $V_{im,fn}^{El}$  – недиагональные элементы энергии электронного гамильтониана  $\hat{H}_{El}$ ,  $V_{im,fn}^{Non}$  – неадиабатические взаимодействия между уровнями,  $V_{im,fn}^{Soc}$  – спин-орбитальное взаимодействие [109].

$$V_{im,fn}^{El} = \langle m | \langle i | \hat{H}_{El} | f \rangle | n \rangle \quad (1.6)$$

$$V_{im,fn}^{Non} = - \sum_{\Lambda=1}^{3N} \sum_{\gamma=\{x,y,z\}} \frac{1}{2M_{\Lambda}} \left\{ \langle m | \langle i | \frac{\partial}{\partial R_{\Lambda\gamma}} | f \rangle \frac{\partial}{\partial R_{\Lambda\gamma}} | n \rangle + \langle m | \langle i | \frac{\partial^2}{\partial R_{\Lambda\gamma}^2} | f \rangle | n \rangle \right\} \quad (1.7)$$

$$V_{im,fn}^{Soc} = \langle m | n \rangle \langle i | \hat{H}_{Soc} | f \rangle \quad (1.8)$$

где  $N$  – число атомов в молекуле;  $R_{\Lambda\gamma}$  – декартова координата ядра, где  $\Lambda$  – номер ядра молекулы, а  $\gamma = \{x, y, z\}$ ; в то время как  $\langle m | = \langle m_1 | \langle m_2 | \dots \langle m_{3N-6} |$  – колебательные ВФ начального электронного  $i$ -состояния; а  $| n \rangle = | n_1 \rangle | n_2 \rangle \dots | n_{3N-6} \rangle$  – колебательные ВФ начального электронного  $f$ -состояния.

М. Биксон и Дж. Джортнер [102] показали, что для системы с диагональным  $\hat{H}_{El}$  можно рассматривать отдельно неадиабатические и спин-орбитальные вклады. Наиболее часто рассматривается ситуация, когда молекула в начальном электронном состоянии находится на нижнем колебательном уровне.

ISC-переходы протекают под действием неадиабатического взаимодействия электронов и атомов. Далее примем, что  $V_{i0,fn}^{\text{Non}} = V_{im,fn}^{\text{Non}}|_{m=0}$

$$k_{ic} = 2\pi \sum_n |V_{i0,fn}^{\text{Non}}|^2 \delta(E_{i0} - E_{fn}) \quad (1.9)$$

Аппроксимирующее выражение для возмущения  $V_{i0,fn}$  записывается как [104]

$$V_{i0,fn}^{\text{Non}} = - \sum_{\Lambda} \sum_{\gamma} \frac{\theta_{\Lambda\gamma}}{M_{\Lambda}} \times \left[ \sum_{j=1}^{3N-6} A_{\Lambda\gamma j} \sqrt{\frac{1}{2n_j!}} \omega_j (n_j - y_j)^2 y_j^{n_j-1} e^{-y_j} \prod_{\substack{v \neq j \\ v=1}}^{3N-6} \sqrt{\frac{y_v^{n_v} e^{-y_v}}{n_v!}} \right] \quad (1.10)$$

где  $M_{\Lambda}$  – масса  $\Lambda$ -ого атома,  $\theta_{\Lambda\gamma}$  – константы неадиабатического взаимодействия вдоль оси  $\gamma$  для  $\Lambda$ -го атома,  $j, v$  – номера колебательных мод молекулы,  $\omega_j$  – частота  $j$ -ой моды,  $n_j$  – квантовое число  $j$ -ой моды,  $y_j$  – фактора Хуанга-Рис для перехода с 0-ой моды начального состояния на  $j$ -ой моду конечного,  $A_{\Lambda\gamma j}$  – матрица для преобразования декартовых координат к нормальным, которая определяется через соотношение:

$$\Delta R_{\Lambda\gamma} = \sum_j M_{\Lambda}^{-\frac{1}{2}} A_{\Lambda\gamma j} \Delta Q_j \quad (1.11)$$

где  $\Delta R_{\Lambda\gamma}$  – смещение  $\Lambda$ -ого атома вдоль  $\gamma$ -оси,  $\Delta Q_j$  – смещение  $j$ -ой нормальной координаты [95].

Если переход происходит между состояниями с разной мультиплетностью, то его протекание обеспечивается спин-орбитальным взаимодействием. Формула для константы скорости ISC-перехода записывается как [104]:

$$\begin{aligned} k_{isc} &= 2\pi \sum_n \langle i | \hat{H}_{\text{soc}} | f \rangle^2 \langle 0 | n \rangle^2 \delta(E_{i0} - E_{fn}) = \\ &= 2\pi \langle i | \hat{H}_{\text{soc}} | f \rangle^2 \sum_n \left( \prod_{j=1}^{3N-6} \sqrt{\frac{y_j^{n_j} e^{-y_j}}{n_j!}} \delta(E_{i0} - E_{fn}) \right)^2 \end{aligned} \quad (1.12)$$

Взаимодействие молекулы с внешним электромагнитным полем провоцирует переход между электронными состояниями. Согласно формуле Эйнштейна в дипольном приближении константа скорости перехода не зависит от формы спектра. Влияет лишь энергия перехода и сила осциллятора при переходе [104, 110]:

$$k_{if}^{\text{Rad}} = \frac{\mathfrak{F}_{os} \nu_{if}^2}{1,5} \quad (1.13)$$

где  $\mathfrak{F}_{os}$  – сила осциллятора,  $\nu_{if}$  – энергия перехода из  $i \rightarrow f$  выраженная в  $\text{см}^{-1}$ .

При этом спектры флуоресценции выражается формулой [95]:

$$I(E) = \frac{4E^3}{3c^3} |\vec{d}_{if}|^2 \sum_n \langle 0|n \rangle^2 \delta(E - E_n) \quad (1.14)$$

А спектр поглощения:

$$\alpha(E) = \frac{4\pi^2 E \mathfrak{N}_{mol}}{3c} |\vec{d}_{if}|^2 \sum_n \langle 0|n \rangle^2 \delta(E_n - E) \quad (1.15)$$

где  $E$  - энергия перехода,  $c$  – скорость света,  $\vec{d}_{if}$  - дипольный момент для  $i \rightarrow f$  перехода,  $\mathfrak{N}_{mol}$  - число молекул, участвующих в процессе.

$$E_n = \sum_j \omega_j n_j$$

### 1.4.2 Аппроксимация плотности спектра

Чтобы рассчитать константу скорости перехода между электронными состояниями, необходимо знать спектральную плотность состояний на уровне энергии  $E$ .

$$D(E) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N-6}=0}^{\infty} \prod_{j=1}^{3N-6} \langle 0_j|n_j \rangle^2 \delta(E - E_n) \quad (1.16)$$

Вычисление плотности спектра представляет собой сложную задачу, поскольку требует суммирования дельта-функций. Существует проблема, связанная с зависимостью константы скорости перехода от плотности состояний при энергиях, близких к энергии адиабатического перехода  $E_{if}$ . Согласно теории, в переходе участвуют только моды с энергиями, равными  $E_{if}$ . Однако, поскольку спектр колебаний дискретен, маловероятно, что энергия колебаний будет точно соответствовать энергии переноса. На практике спектральная плотность обычно выражается с помощью различных методов аппроксимации. Плотников [103] и Валиев [104, 111, 112] вместо суммы дельта-функций использовали функцию Лоренца, а константа скорости перехода выразили как сумму констант отдельных переходов, суммарная энергия которых близка к  $E_{if}$ . В свою очередь, Тониоло и Персико [113] предположили, что спектральная плотность линейна в диапазоне, близком к  $E_{if}$ , и выразили константу скорости как среднее значение по энергетическому интервалу.

Существует множество методов выражения плотности состояний в виде аналитической функции. Выбор метода зависит от температуры среды и величины взаимодействия, которое провоцирует переход. Величина взаимодействия оценивается путем сравнения Стоксова сдвига  $E_r$  и средней частоты колебаний  $\omega_0$ . Случай  $E_r \gg \omega_0$  называют случаем сильного взаимодействия,

в то время как случай  $E_r \leq \omega$  – случаем слабого взаимодействия. В зависимости от параметров системы можно выбрать аппроксимирующую функцию, подходящую для конкретного случая. Подробная информация об этом приведена в обзоре Ингельмана и др. [93].

В гармоническом приближении и при произвольной температуре спектральная плотность может быть выражена как интеграл от корреляционной функции  $G(w)$  [95].

$$D_{\pm}(E - E_{if}) = -\frac{1}{2\pi i} \oint dw \exp\{G(w) - G(0) \pm w(E - E_{if})\} \quad (1.17)$$

$$G(w) = \sum_j y_j \left[ (1 + b(\omega_j)) e^{w\omega_j} + b(\omega_j) e^{-w\omega_j} \right] \quad (1.18)$$

где  $w$  – комплексная переменная, где  $w = -it$ , а  $t$  – время,  $b(\omega)$  – распределение Бозе-Эйнштейна по колебательным уровням начального состояния,  $y_j$  – фактора Хуанга-Рис для перехода с 0-ой моды начального состояния на  $j$ -ой моду конечного,  $\omega_j$  – колебательная частота  $j$ -ой моды. Интегрирование в формуле (1.17) происходит по контуру  $w = x + iy$ , который состоит из трех прямых:  $y = \pi, x > 0$ ;  $y = -\pi, x > 0$  и  $-\pi \leq y \leq \pi, x = 0$  [114].

Пекар выразил спектральную плотность в виде приведенной ниже функции [114]:

$$D(E - E_{if}) = \sum_z \frac{1}{\sqrt{2\pi |g''(w_z)|}} \exp\{g(w_z)\} \quad (1.19)$$

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

Параметр  $w_z$  показывает положение локальных экстремумов корреляционной функции  $g(w)$

$$w_z = \frac{1}{\omega_0} \left[ \left( \operatorname{arcsch} \frac{E - E_{if}}{\omega_0 \sqrt{\sigma_0 \sigma'_0}} - \frac{1}{2} \ln \frac{\sigma_0}{\sigma'_0} \right) \cos\{\pi z\} + i\pi z \right] \left( 1 + \frac{\sigma_1}{\omega_0 \sigma'_0} \right) + \frac{\sigma_1}{\sigma_0 \omega_0^2} \frac{(E - E_{if})/\omega_0}{\sqrt{((E - E_{if})/\omega_0)^2 + \sigma_0 \sigma'_0}} \quad (1.20)$$

где  $\omega_0$  – усредненная частота всех колебательных мод молекулы,  $z$  – целое число в диапазоне от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

$$\sigma_0 = \frac{1}{2} \sum_j y_j (b(\omega_j) + 1) \quad (1.21)$$

$$\sigma'_0 = \frac{1}{2} \sum_j y_j b(\omega_j) \quad (1.22)$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{2} \sum_j y_j (b(\omega_j) + 1) (\omega_0 - \omega_j) \quad (1.23)$$

$$g''(w) = \sum_j y_j \omega_j^2 [(b(\omega_j) + 1)e^{w\omega_j} + b(\omega_j)e^{-w\omega_j}] \quad (1.24)$$

Формула (1.20) приблизительно определяет положение экстремума  $g(w)$ , при условии, что все частоты колебаний системы близки к  $\omega_0$ . Чтобы найти спектральную плотность, нужно просуммировать все слагаемые с четным значением  $z$ , для которых выполняется условие  $|R(w_z)| \leq \pi$ . Пекар считал, что формула (1.19) не дает ясного представления о спектре, поэтому он из нее вывел формулу для плотности спектра, зависящую от функции Гаусса [114, 115].

$$D(E - E_{if}) = \frac{1}{\delta E \sqrt{2\pi}} \exp \left[ \frac{-(E - E_{if} \pm E_r)^2}{2(\delta E)^2} \right] \quad (1.25)$$

$$E_r = \sum_j y_j \omega_j$$

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

Лакс обнаружил аналогичную формулу независимо от Пекара [116]. Формула (1.25) может описывать процессы возбуждения и релаксации в зависимости от знака перед стоксовым сдвигом  $E_r$ . Знак "плюс" обозначает процессы возбуждения, а знак "минус" – релаксации. Формула (1.25) более наглядна, чем (1.19), но она работает только в области максимальной плотности состояний.

### 1.4.3 Оценка величины ангармонизма

Все формулы, описанные в этом разделе, применимы для случаев, когда ангармонизм и эффект Душинского пренебрежимо малы [104, 114]. Если система соответствует требованиям, энергию произвольной точки на ППЭ можно рассчитать, ориентируясь только на энергию и координаты равновесного состояния, а также на гессиан. В соответствии с этим Пенфолд и Инг [117] разработали метод контроля соответствия перехода требованиям аппроксимации гармонического приближения. Нужно знать проекции градиентов  $\kappa_j$  конечного состояния на нормальные координаты, полученные ab initio, и градиенты  $\kappa_j^*$  этого состояния, вычисляемые по формуле

$$\kappa_j^* = \omega_j^2 (Q_j^i - Q_j^f) \quad (1.26)$$

где  $\omega_j$  – частота  $j$ -ой колебательной моды,  $Q_j^i$  и  $Q_j^f$  – равновесные координаты молекулы в  $i$ - и  $f$ -состояниях.

С помощью параметра  $\Xi$  можно оценить, насколько реальная ППЭ соответствует гармоническому приближению.

$$\Xi = \frac{K_+ - K_-}{K_+} \times 100\% \quad (1.27)$$

где

$$K_+ = \text{Max} \left( \sum_j^{3N-6} |\kappa_j|, \sum_j^{3N-6} |\kappa_j^*| \right)$$

$$K_- = \text{Min} \left( \sum_j^{3N-6} |\kappa_j|, \sum_j^{3N-6} |\kappa_j^*| \right)$$

Если переход в молекуле удовлетворяет требованиям гармонического приближения, параметр будет равен нулю  $\Xi = 0$ . Если в точке ППЭ имеет существенный ангармонизм, то параметр близок к 100 %. Электронный переход можно считать удовлетворяющим гармоническому приближению, если  $\Xi < 10\%$  [117]. Хотя высокое значение  $\Xi$  не является свидетельством того, что результат однозначно неправильный, однако это является основанием для того, чтобы относиться к нему с настороженностью.

### 1.5 Проблема переноса сигнала и пути ее решения.

Чтобы создать сложные МЛС, необходимо решить задачу объединения друг с другом МЛВ, которые обмениваются сигналами одного типа. В большинстве исследований, посвященных интеграции, предпочтение отдается оптическому каналу связи. Передача сигнала может осуществляться как с генерацией фотона, так и без него (по FRET-каналу). Пропускная способность этого канала зависит от совпадения спектров флуоресценции и поглощения молекул, а также от ориентации их дипольных моментов переходов. Однако даже если возбужденные состояния молекул являются темными и интенсивность их спектров крайне мала, все равно возможен перенос энергии от одной молекулы к другой. Эти переходы происходят под действием электронно-колебательных взаимодействий внутри молекулы. В таком случае основным носителем сигнала является локализованное возбуждение в пределах одного МЛВ, которое передается между вентилями по электронно-колебательному каналу.

Если в качестве носителя сигнала используются экситоны, то для создания МЛВ можно применять те же конструктивные решения, которые уже были успешно опробованы на полностью фотонных вентилях: РЕТ-конструктив и вентиль Компа-Левини. Основное отличие между фотонной и экситонной системами заключается в том, что молекулы, задействованные в работе системы, имеют пренебрежимо малые дипольные моменты переходов. Это означает, что использованные молекулы не должны поглощать или излучать свет, что делает неадиабатическое взаимодействие основной движущей силой для сигнала. Предпочтительнее использовать конструкцию, предложенную К. Компа и Р. Левини, поскольку для выполнения одного такта работы может потребоваться только один экситон. В то время как для РЕТ-конструктива может потребоваться целая серия экситонов для переключения из одного состояния в другое, а затем ещё один экситон для считывания результата. В случае вентиль Компа-Левина передача сигнала происходит через последовательное движение, слияние и распад нескольких экситонов. В самом простом виде задача заключается в изучении движения экситона через цепочку таких вентиляей.

Модель БДП идеально подходит для анализа МЛС, поскольку она позволяет изучать переходы различной природы, которые могут влиять на динамику экситонов в системе. Это существенное преимущество по сравнению с моделями Фёрстера и Декстера, которые основываются только на диполь-дипольных или обменных взаимодействиях. Модель БДП особенно привлекательна благодаря возможности исследовать переходы различной продолжительности, что делает её более предпочтительной, чем NAMD. Кроме того, при анализе МЛС на основе конструктива Компа-Левини не используются фотоизомеризация и фотоциклизация, что могло бы дать преимущество NAMD. Однако, единственным

значительным недостатком БДП является её высокая вычислительная стоимость, которая экспоненциально возрастает с увеличением размера молекулы. Так как молекулярные цепи обладают значительным числом степеней свободы, прямой расчет всех колебательных переходов может оказаться слишком сложным. Чтобы определить константу скорости перехода экситона за конечное время, необходимо аппроксимировать спектральную плотность аналитической функцией, например, Гаусса или Пекара. После этого можно исследовать цепи МЛВ с использованием модифицированного метода.

## Глава 2. Разработка расчетной модели для неадиабатических переходов

*Результаты данной главы опубликованы в работах /204; 206/<sup>1</sup>*

В данной главе была предложена модифицированная модель БДП, которая позволяет находить константу скорости неадиабатического перехода с приемлемой точностью за полиномиальное время. Необходимость в разработке этих методов была обусловлена поставленными задачами и отсутствием подходящих инструментов для их решения. В рамках данной диссертационной работы требовалось исследовать передачу сигнала между вентилями МЛС по неадиабатическому механизму. С физической точки зрения, в молекуле происходит не столько передача сигнала, сколько неадиабатический переход от одного локализованного электронного состояния к другому. Константы скорости таких переходов можно рассчитать с помощью классической модели БДП, основное содержание которой представлено в виде формул (1.9, 1.10). Однако практическое применение этой модели затруднительно по нескольким причинам. Во-первых, оценка того, какие из колебательных уровней участвуют в переходе, является NP-сложной задачей, которая сводится к математической задаче о рюкзаке. Во-вторых, модель требует большого количества вычислений, что может быть затруднительно для современных вычислительных устройств. В-третьей, количество таких уровней растёт экспоненциально с увеличением числа степеней свободы. Чтобы ускорить расчёт, спектральная плотность колебательных состояний была аппроксимирована с помощью функции Пекара. Входные параметры этой функции были найдены методом градиентного спуска. Полученная модель позволяет получать приемлемые результаты за разумное время.

Теоретические модели должны точно предсказывать экспериментальные значения квантового выхода и времени жизни возбужденного состояния. Современные модели, основанные на FGR, могут завышать квантовый выход, то есть теоретический результат оказывается выше экспериментального. Квантовый выход зависит от скоростей всех возможных путей распада, поэтому точность вычисления этих констант имеет решающее значение для предсказания экспериментальных данных. Для излучательных переходов можно достичь средней погрешности в 7 % [118]. Однако для безызлучательных переходов получить приемлемую точность гораздо сложнее. Можно сказать, что достижение погрешности в один

---

<sup>1</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [204] 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. [206] 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. – <https://doi.org/10.1080/00268976.2025.2470837>. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 70%.

порядок величины является идеальным результатом [111, 119]. К. Вейс в своей работе [118] приблизился к этому идеалу и получил погрешность в один порядок. Л. Ши [120] смог достичь только погрешности в два порядка в диапазоне энергий от 0 до  $16000 \text{ см}^{-1}$ , и при этом он получил погрешность более семи порядков для переходов выше  $16000 \text{ см}^{-1}$ . Хотя между экспериментальными данными и расчётами наблюдается значительное расхождение, полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными и с законом с энергетической щелью [118, 120]. Очевидно, что достижение высокой точности представляет собой непростую задачу. Кроме того, практическое применение такого подхода сопряжено с экспоненциально растущими вычислительными затратами [120].

Также в данной главе была разработана методика расчета констант скорости неадиабатических переходов с использованием модифицированного БДП, где в качестве входных параметров использовались характеристики молекул, рассчитанные квантово-химическими методами. Данная методика включает в себя этапы получения входных данных, их препарирования, оценки применимости модели к исследуемому переходу, оценка вклада растворителя и, наконец, получения значения констант скорости переходов. Разработанные модель и методика были протестированы на наборе простых органических молекул, для которых имеются экспериментальные данные по временам жизни и квантовым выходам. Определены границы применимости модели, а также возможная погрешность между экспериментальными и теоретическими данными.

## 2.1 Разработка модифицированной модели Биксона-Джортнера-Плотникова

### 2.1.1 Введение аппроксимирующей функции для плотности состояний

Для получения упрощенного варианта модели был проведен анализ выражения для энергии возмущения, вызванного неадиабатическим взаимодействием  $V_{i0,fn}$ , которое описывается следующим образом [104]:

$$V_{i0,fn} = \langle i|T_R|f\rangle\langle 0|n\rangle - \sum_{\Lambda} \sum_{\gamma} \frac{1}{M_{\Lambda}} \langle 0|\frac{\partial}{\partial R_{\Lambda\gamma}}|n\rangle \langle i|\frac{\partial}{\partial R_{\Lambda\gamma}}|f\rangle \quad (2.1)$$

где  $T_R$  – оператор кинетической энергии ядер,  $\langle i|$  и  $|f\rangle$  – электронные ВФ начального и конечного состояний соответственно,  $\langle 0| = \langle 0_1| \langle 0_2| \dots \langle 0_{3N-6}|$  – колебательная ВФ начального  $\langle i|$  состояния,  $|n\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_{3N-6}\rangle$  – колебательная ВФ конечного  $|f\rangle$  состояния,  $\Lambda$  – номер ядра,  $R_{\Lambda\gamma}$  – проекция координаты  $\Lambda$ -го атома на  $\gamma$ -ось, где  $\gamma = \{x, y, z\}$ ,  $M_{\Lambda}$  – масса  $\Lambda$ -го атома. Оператор кинетической энергии ядер выражается следующей формулой:

$$T_R = - \sum_{\Lambda, \gamma} \frac{1}{2M_{\Lambda}} \frac{\partial^2}{\partial^2 R_{\Lambda\gamma}} \quad (2.2)$$

Множитель  $\langle i|\partial/\partial R_{\Lambda\gamma}|f\rangle$  является константой неадиабатического взаимодействия 1-го порядка, а множитель  $\langle i|T_R|f\rangle$  – константой неадиабатического взаимодействия 2-го порядка. В некоторых работах второй член (2.1), включающий неадиабатическое взаимодействие 1-го порядка, называется Франк-Кондоновским, а первый член (2.1) называют членом Герцберга-Теллера [111, 112, 119]. В этих же работах приближение, которое учитывает только взаимодействие 1-го порядка и пренебрегает взаимодействием 2-го порядка, называют приближением Франка-Кондона. Приближение, которое учитывает оба члена, называют приближением Герцберга-Теллера. Чтобы избежать путаницы с приближениями Франка-Кондона и Герцберга-Теллера, используемыми в спектроскопии для дипольного момента перехода, в данном диссертационном исследовании будут использованы термины *неадиабатическое взаимодействие в приближении 1-го и 2-го порядков*.

Во втором слагаемом формулы (2.1) удобнее перейти от декартовых координат к нормальным координатам. Пользуясь соотношением (1.11), заменим декартовы координаты в формуле (2.1) на нормальные координаты и явно выразим колебательные ВФ.

$$V_{i0,fn} = \langle i|T_R|f\rangle \prod_{v=1}^{3N-6} \langle 0_v|n_v\rangle - \sum_j \theta_j^Q \langle 0_j|\frac{\partial}{\partial Q_j}|n_j\rangle \prod_{\substack{v=1 \\ v \neq j}}^{3N-6} \langle 0_v|n_v\rangle \quad (2.3)$$

где  $\theta_j^Q = \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial Q_j} \right| f \right\rangle$  – константы неадиабатического взаимодействия, спроецированные на нормальные координаты.

В гармоническом приближении значения интегралов перекрывания и переходный интеграл можно получить, пользуясь следующими формулами [104]:

$$\left\langle 0_j \left| \frac{\partial}{\partial Q_j} \right| n_j \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2n_j!}} \omega_j (n_j - y_j)^2 y_j^{n_j-1} \exp(-y_j) \quad (2.4)$$

$$\langle 0_v | n_v \rangle = \sqrt{\frac{\exp(-y_v) y_v^{n_v}}{n_v!}} \quad (2.5)$$

Здесь  $y_j$  – это фактор Хуанга-Рис, который зависит от смещения нормальных координат:

$$y_j = \frac{\omega_j (Q_j^f - Q_j^i)^2}{2} \quad (2.6)$$

Поскольку верификация модифицированного метода БДП проводилась на небольших симметричных молекулах, было изучено, как симметрия влияет на процесс расчета. Выяснилось, что интегралы перехода и перекрывания подчиняются различным правилам запрета, связанным с симметрией. Далее *полносимметричными переходами* называются электронные переходы, начальное и конечное состояние которых принадлежат одному неприводимому представлению группы симметрии; а *неполносимметричными переходами* называются переходы, для которых начальное и конечное электронные состояния принадлежат различным неприводимым представлениям группы симметрии. Было обнаружено, что для полносимметричных переходов в симметричных молекулах константа неадиабатического взаимодействия 2-го порядка равна нулю. Это означает, что такие переходы происходят исключительно в приближении 1-го порядка. Член, учитывающий неадиабатическое взаимодействие 2-го порядка, включает в себя вторую производную волновой функции по координате, и его учет в теоретическом расчете затруднен из-за того, что современные программные средства не позволяют его рассчитать. Из-за того учет неадиабатического взаимодействия 2-го порядка становится сложно реализуемым. Поэтому верификация модели может быть проведена только на переходах, в которых этот эффект незначителен или отсутствует. Таким образом, учет влияния симметрии делает верификацию более надежной.

Обычно учёт симметрии помогает ускорить процесс расчёта характеристик молекул. В данной работе было изучено, как с ее помощью можно упростить формулу для расчёта констант скоростей переходов. Был рассмотрен частный случай, когда геометрия молекулы не

меняет своей группы симметрии при переходе из одного состояния в другое, иные случаи здесь не рассматривались. Такое предположение делается часто для полиаценов и их производных [121-123]. Допустимость этого предположения подтверждается наблюдением эффекта анти-резонанса в Рамановских спектрах нафталина [122]. В сохраняющих симметрию системах смещения  $\Delta Q_j = Q_j^f - Q_j^i$  будут ненулевыми только факторы, которые относятся к модам, принадлежащим полносимметричному представлению группы симметрии молекулы, или просто полносимметричным модам (совокупность полносимметричных мод далее называется *TS*), а для неполносимметричных мод (их совокупность – *NTS*) факторы будут равны нулю.

$$y_j = \begin{cases} \omega_j \Delta Q_j^2 / 2, & \text{если } \Gamma(\omega_j) \in TS \\ 0, & \text{если } \Gamma(\omega_j) \in NTS \end{cases} \quad (2.7)$$

Так как значения интегралов перекрывания (2.5) и переходных интегралов (2.4) зависят от значений факторов Хуанга-Рис, то характер значений этих интегралов будет отличаться для полносимметричных и неполносимметричных мод. Для полносимметричных значения интегралов будут меняться непрерывно при увеличении значения КЧ. Максимум интеграла перекрывания находится при значении  $n_v = 0$ . При увеличении значения  $n_v$  от 0 до бесконечности, величина интеграла перекрывания  $\langle 0_v | n_v \rangle$  будет монотонно убывать до нуля. В свою очередь, при  $n_j = 0$  переходный интеграл  $\langle 0_j | \partial / \partial Q_j | n_j \rangle$  равен нулю, а его максимум находится при ненулевом  $n_j$ , которое имеет значение порядка несколько единиц. При дальнейшем увеличении  $n_j$  переходный интеграл, так же как интеграл перекрывания, убывает до 0.

Из-за того, что у неполносимметричных мод факторы Хуанга-Рис всегда нулевые  $y_j = 0$ , то на колебательные КЧ этих мод накладываются правила запрета, которые отличаются для интегралов перекрывания и переходных интегралов. Так, интегралы перекрывания не равны нулю только, когда  $n_v = 0$ . Данный тип интегралов обеспечивает переход  $0 \rightarrow 0$ .

$$\langle 0_v | n_v \rangle = \sqrt{\frac{\exp(-y_v) y_v^{n_v}}{n_v!}} = \begin{cases} 0 & \text{для } n_v \neq 0, y_v = 0 \\ 1 & \text{для } n_v = 0, y_v = 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

Напротив, переходный интеграл  $\langle 0_j | \partial / \partial Q_j | n_j \rangle$  не равен нулю, только когда  $n_v = 1$ .

При  $n_j = 0$  получаем

$$(n_j - y_j)^2 y_j^{n_j - 1} = \frac{y_j^2}{y_j} = y_j = 0$$

При  $n_j = 1$

$$(n_j - y_j)^2 y_j^{n_j-1} = (1 - y_j)^2 = 1$$

При  $n_j > 1$

$$(n_j - y_j)^2 y_j^{n_j-1} = 0$$

Интегралы перекрытия не равны нулю только для колебательного перехода  $0 \rightarrow 1$

$$\left\langle 0_j \left| \frac{\partial}{\partial Q_j} \right| n_j \right\rangle = \begin{cases} 0 & \text{для } n_j = 0 \\ \omega_j/2 & \text{для } n_j = 1 \\ 0 & \text{для } n_j \geq 2 \end{cases} \quad (2.9)$$

Учитывая вышеописанные правила запрета, в симметричных молекулах возможен лишь ограниченный набор переходов. Среди всего набора неполносимметричных мод только одна из них может совершить переход  $0 \rightarrow 1$ , причем его может совершить любая из них. Все остальные неполносимметричные моды не меняют своих КЧ, которые остаются равными нулю. В это время полносимметричные моды могут поменять свои КЧ произвольным образом. Ограничивает этот выбор только требование по энергии, согласно которому сумма всех колебательных энергий должна быть приблизительно равна энергии перехода  $E_{if}$

$$\sum_{j=1}^{3N-6} \omega_j n_j \approx E_{if}$$

Симметрия так же оказывает влияние на константы неадиабатического взаимодействия первого  $\theta_j^Q = \langle i | \partial / \partial Q_j | f \rangle$  и второго порядка  $\langle i | T_R | f \rangle$ . Оператор  $\partial / \partial Q_j$  относится к тому же неприводимому представлению  $\Gamma(Q_j)$ , к которому принадлежит нормальная координата  $Q_j$ , в то время компоненты оператора второго порядка  $T_R$  будут полносимметричными для любой моды. Неприводимые представления этих констант находятся как.

$$\Gamma(\theta_j^Q) = \Gamma(i) \cdot \Gamma(Q_j) \cdot \Gamma(f) \quad (2.10)$$

$$\Gamma(\langle i | T_R | f \rangle) = \Gamma(i) \cdot \Gamma(f) \quad (2.11)$$

Симметрия молекулы и совершаемого перехода влияет на итоговую формулу для расчета константы скорости. Допустим, что переход  $i \rightarrow f$  полносимметричный, тогда  $\langle i | T_R | f \rangle \neq 0$ , а  $\Gamma(\theta_j^Q) = \Gamma(Q_j)$ . Для первой группы константа не равна нулю  $\theta_j^Q(TS) \neq 0$ , а для второй  $\theta_j^Q(NTS) = 0$ . Константа ИС скорость  $k_{ic}$  разделяется на три члена: член  $k_{ic}^1$ , учитывающий только неадиабатическое взаимодействие 1-го порядка, чистую компоненту член  $k_{ic}^2$  для учета только взаимодействия 2-го порядка, а также же член  $k_{ic}^{1/2}$ , учитывающий смешенное взаимодействие:

$$k_{ic} = k_{ic}^1 + k_{ic}^{1/2} + k_{ic}^2 \quad (2.12)$$

При расчете константы происходит суммирование только по полносимметричным колебательным модам, что отражает подпись  $TS$  над знаком суммирования. Неполносимметричные моды не оказывают никакого действия на результат.

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

$$+ \pi \sum_j^{TS} \sum_{v \neq j}^{TS} \rho_j \rho_v \sum_{n_j=0}^{\infty} \sum_{n_v=0}^{\infty} \eta_j \eta_v \cdot D_{jv}(E_{if} - (n_j \omega_j + n_v \omega_v)) \quad (2.13)$$

$$k_{ic}^{1/2} = \pi \sqrt{2} \langle i | T_R | f \rangle \sum_j^{TS} \rho_j \sum_{n_j=0}^{\infty} \eta_j \cdot D_j(E_{if} - n_j \omega_j) \quad (2.14)$$

$$k_{ic}^2 = 2\pi |\langle i | T_R | f \rangle|^2 D_j(E_{if}) \quad (2.15)$$

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

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

Здесь введена эффективная функция спектральной плотности состояний  $D_j(E)$ , которая основана на формуле (1.16), но отличается от нее тем, что не учитывает  $j$ -ую моду. Если в формуле указано два индекса, например  $D_{jv}(E)$ , то из системы исключаются моды  $j$  и  $v$ . При расчете  $D_j(E)$  учитываются только полносимметричные моды, потому что неполносимметричные не вносят вклада из-за  $y_j^{NTS} = 0$ .

$$D_j(E) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{max}=0}^{\infty} \prod_{k \neq j}^{TS} |\langle 0_k | n_k \rangle|^2 \delta(E - E_{n_j}) \quad (2.16)$$

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

Рассмотрим неполносимметричные переходы  $i \rightarrow f$ . Поскольку симметрия члена, описывающего неадиабатическое взаимодействие 2-го порядка, совпадает с симметрией перехода (2.11), в рассматриваемом случае значение этого члена будет равно 0. А значит, для неполносимметричных переходов  $i \rightarrow f$  константа IC скорости будет равна члену 1-го порядка  $k_{ic} = k_{ic}^1$ . Суммирование по  $j$  происходит только по модам, которые относятся к представлению  $\Gamma(i) \cdot \Gamma(f)$ . Эту группу мод мы обозначаем как  $NSQ$ . Внутри функции  $D_j(E)$  по-прежнему учитываются только полносимметричные моды.

$$k_{ic} = \pi \sum_{j=1}^{NSQ} |\theta_j^Q|^2 \omega_j D_j(E_{if} - \omega_j) \quad (2.17)$$

Если переход  $i \rightarrow f$  полносимметричный, то мы воспользуемся формулой (2.12), которая зависит только от полносимметричных колебательных мод, и для которой нужно учитывать константы 2-го порядка. Неполносимметричный переход учитывает только неадиабатическое взаимодействие 1-го порядка, и его константа скорости находится по формуле (2.17).

Говоря о влиянии симметрии, стоит отметить, что не только наличие запретов для интегралов (2.4) и (2.5) является важным, но и обнаруженный факт, что неполносимметричные переходы происходят исключительно по механизму 1-го порядка. Расчет констант неадиабатического взаимодействия 2-го порядка на практике не проводит ни одна программа. Существуют приближенные подходы их оценке, в которых атом смещается на малое расстояние относительно своего равновесного положения, и ищется разность между константами неадиабатического взаимодействия в двух этих положениях. [124] Однако, данный подход является крайне трудоемким и вносит существенную погрешность.

Кроме излучательного и неадиабатического путей, возбужденное состояние может релаксировать через ISC механизм. В рамках 1-го порядка теории возмущения константа скорости ISC процесса зависит только от  $TS$  мод и выражается формулой:

$$k_{isc} = 2\pi |H_{SOC}|^2 D^{TS}(E_{if}) \quad (2.18)$$

где  $H_{SOC}$  – оператор Брейта-Паули, отражающий спин-орбитальное взаимодействие,  $D^{TS}(E)$  – эффективная спектральная плотность, которая зависит только от полносимметричных мод.

Для расчета констант скорости критически важна спектральная плотность  $D(E)$ , а также основанные на ней эффективные плотности  $D_j(E)$ ,  $D_{jv}(E)$ ,  $D^{TS}(E)$ . Небольшое отклонение по энергии  $\delta E$  может приводить к изменению плотности на порядок или более, а за ней будет меняться константа скорости. Однако с практической точки зрения очень сложно рассчитать спектральную плотность для заданной энергии. Время расчета экспоненциально растет от числа колебательных мод молекулы и от энергии перехода. Это делает практически невозможным найти спектральную плотность для больших молекул, если просто суммировать участвующие переходы между колебательными уровнями. Чтобы избежать этого, требуется ввести функцию для аппроксимации плотности колебательных состояний.

В этой работе были рассмотрены три подхода к аппроксимации плотности состояний: с помощью функций Пекара, Гаусса и Гибридной аппроксимации. **Функция Пекара**, представленная в виде формулы (1.19), зависит от параметров, описанных в формулах (1.20-1.24). Эти выражения были получены для бесконечной кристаллической решетки, и их было необходимо адаптировать для изолированных молекул. Истинные значения данных параметров

находили в два шага. На первом шаге вычисляли начальные значения по формулам (1.20-1.24), затем, используя метод градиентного спуска, определяли точные значения параметров, которые уже подставляли в формулу (1.19). Полученная функция была использована для аппроксимации спектральной плотности в широком диапазоне энергий. Во втором случае для аппроксимации спектра применяется *функция Гаусса* (1.25). Она хорошо описывает поведение спектра вблизи максимума плотности, но чем дальше от него, тем хуже справляется со своей задачей. Чтобы улучшить качество аппроксимации в области высоких энергий, было предложено разделить суммарную спектральную плотность на отдельные составляющие и аппроксимировать каждую из них по отдельности. В этом случае лишь часть мод аппроксимируется функцией Гаусса, а вклад остальных рассчитывается численно. Для факторов Хуанга-Рис вводится пороговое значение  $y_{th}$ , относительно которого моды делятся на две подгруппы: подгруппа колебательных мод с фактором Хуанга-Рис  $y_j \leq y_{th}$  (далее TSL) и фактором Хуанга-Рис  $y_j > y_{th}$  (далее TSH). Интегралы  $\langle 0_j | n_j \rangle$ , которые принадлежат TSH модам, остаются записанными в явном виде. Полученная сложносоставная функция получила название *гибридной функции*.

$$D(E_{if}) = \frac{1}{\delta E^{TSL} \sqrt{2\pi}} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{max}=0}^{\infty} \prod_j^{TSH} |\langle 0_j | n_j \rangle|^2 \exp \left[ -\frac{(E_{if} - E_r^{TSL})^2}{2(\delta E^{TSL})^2} \right] \quad (2.19)$$

Параметры  $E_r^{TSL}$  и  $\delta E^{TSL}$  вычисляются только для TSL мод.

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

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

Три описанные выше функции могут быть применены для аппроксимации спектральной плотности для случаев, когда энергия перехода  $E_{if}$  слишком большая для того, чтобы рассчитать спектральную плотность в явном виде. Данные функции выведены для изолированной молекулы в вакууме, которая в начальном состоянии находится на нулевом колебательном уровне. Влияние среды или температуры в них явно не учитывается. При расчете  $\delta E^{TSL}$  параметр температуры  $T$ , скрытый внутри функции Бозе-Эйнштейна, следует устанавливать на значения близкие к абсолютному нулю. Функции Пекара, Гаусса и гибридная функция требовали проведения верификации по экспериментальным данным и установления границ применимости, что было проведено в последующих разделах.



Гессиана и констант неадиабатического взаимодействия были проведены в МКССП(10,10)/сс-pVTZ. Расчет энергий состояний проводился в MCQDPT(10,10)/сс-pVTZ. Найденная спектральная плотность (Рисунок 23а) формируется только за счет мод  $A_g$  с частотами 551, 821, 1112, 1428 и 1745  $\text{см}^{-1}$ , для каждой из которых производится варьирование КЧ. Каждая спектральная линия на графике была расширена с помощью гауссовой кривой шириной 20  $\text{см}^{-1}$ . На горизонтальной оси начало координат соответствует энергии перехода  $0 \rightarrow 0$ , а значения на оси показывают, насколько энергия испущенного фотона ниже энергии нулевого перехода. На рисунке 23а можно выделить два наиболее интенсивных пика на уровне 0  $\text{см}^{-1}$  и между значениями 1400 и 1500  $\text{см}^{-1}$ . Первый пик соответствует переходу, при котором все колебательные моды  $A_g$  сохраняют свои КЧ. Второй пик образуется за счет того, что у моды с частотой 1428  $\text{см}^{-1}$  происходит переход  $0 \rightarrow 1$ , в то время как остальные моды сохраняют свои КЧ нулевыми.

Было проведено сравнение функции  $D(\omega)$  молекулы нафталина, полученной в результате расчета, с экспериментальными спектрами флуоресценции, снятыми Стокбургером и др. [125] в газовой фазе при различных энергиях возбуждения. Во всех зарегистрированных спектрах присутствуют два пика, которые выделяются на фоне остальных: первый при длине волны 315 нм и второй при длине волны 330 нм. Разница энергий между ними составляет около 1450  $\text{см}^{-1}$ . Их положение и форма не меняются от одного спектра к другому, но пики обозначаются как разные переходы на разных графиках. Один из снятых спектров представлен на рисунке 23б. Авторы в большинстве случаев приписали эти пики модам  $B_{1g}$  (506 и 938  $\text{см}^{-1}$ ) и  $A_g$  модам (716  $\text{см}^{-1}$ ). Идентификация пиков была приблизительной и основывалась на выводах Крейга [126], которые были сделаны на основе характеристик вращательного расщепления спектральных линий. В нашем исследовании вращение было отделено от колебательного движения и не рассматривалось. Вместо этого мы предполагаем, что пики, зафиксированные Стокбургером, происходят от мод  $A_g$ , одна из которых, согласно нашим расчетам, имеет частоту 1450  $\text{см}^{-1}$ . Проведенное сравнение показало, что полученные в расчете спектральная плотность отражает реальную картину распределения состояний в молекуле и могут быть использованы для дальнейших расчетов констант скоростей ИС переходов.

Чтобы использовать полученную плотность в практических расчетах, требуется провести аппроксимацию. Рассмотрим в первую очередь аппроксимацию гибридной функцией, так в ней аппроксимируется лишь малая часть мод, тогда как остальная часть спектра остается дискретной. На рисунке 24 показаны три гибридные функции для молекулы нафталина, построенные для значений  $y_{th}$ , равных 0,1; 0,01 и 0,0031. Первые два значения являются произвольными, в то время как выбор третьего обусловлен тем фактом, что у нафталина есть только одна мода, чей фактор Хуанга-Рис ниже 0,0031. Эта мода является единственной модой,

которая входит в группу TSL. Не зависимо от выбранного порога расположение пиков для всех трех аппроксимационных функций соответствует положением пиков спектральной плотности. Таким образом, полученные аппроксимации в достаточной мере отражают спектральную плотность, но при этом они являются в достаточной мере гладкими для расчета константа безызлучательных переходов. Из рассмотренных гибридных функций наибольший интерес представляет функция с  $y_{th}=0,01$ . При ее использовании функция сохраняет рельеф спектра, но при этом аппроксимируется достаточно большое число мод для ускорения расчета.

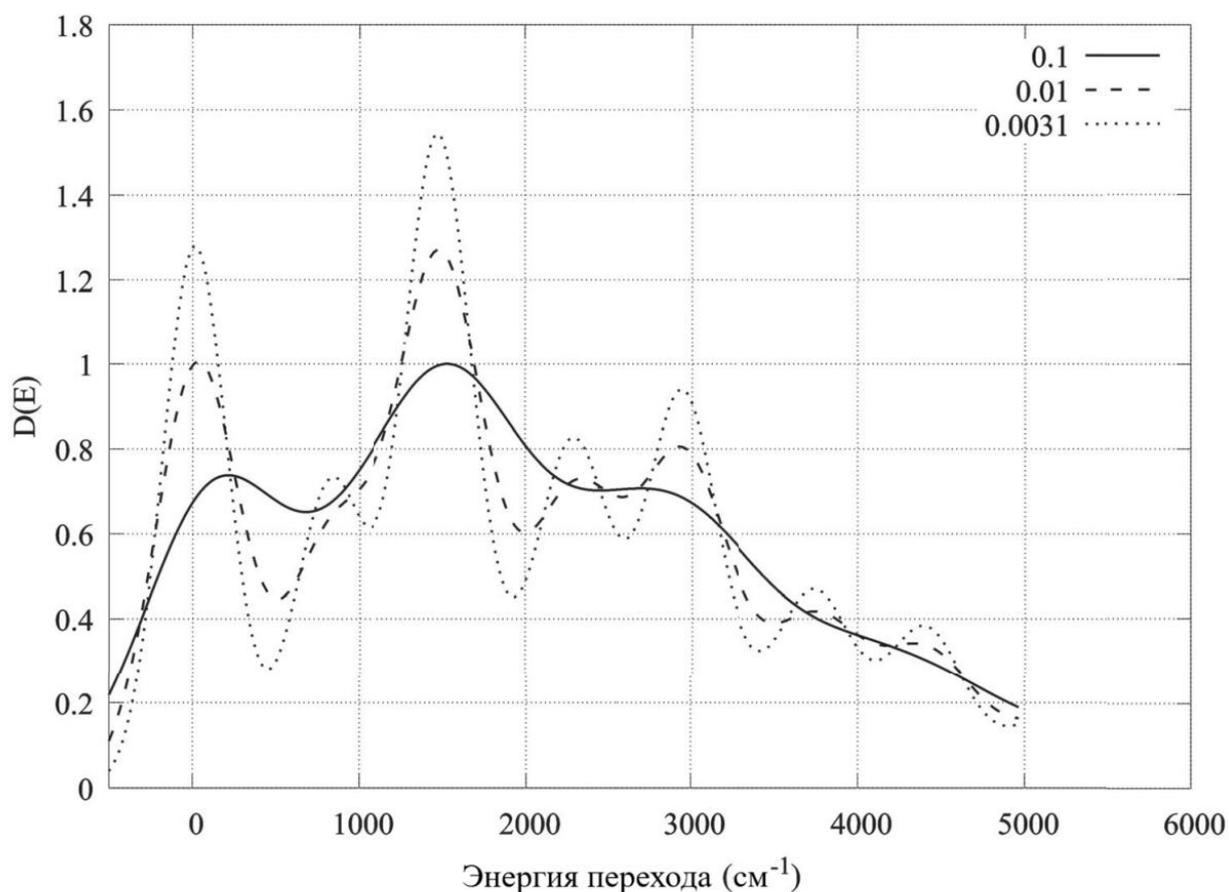


Рисунок 24 — Спектральная плотность состояний для переходов  $1^1B_{3u} \rightarrow 1^1A_g$  в нафталине аппроксимировалась гибридной функцией с пороговыми значениями 0,1, 0,01 и 0,0031 (подробности см. в тексте). Все графики были нормированы на один и тот же коэффициент таким образом, чтобы максимальное значение функции с порогом 0,1 равнялось единице

Следующим шагом было сравнение гибридной функции (с параметром  $y_{th}=0,01$ ) с функциями Пекара и Гаусса. Как видно на рисунке 25, все три приближения дают примерно одинаковые результаты в диапазоне энергий от 500 до 5000  $\text{см}^{-1}$ . Отклонение составляет всего несколько десятков процентов, что вполне допустимо для полуколичественных расчетов. Однако при энергиях ниже 500  $\text{см}^{-1}$  различия между приближениями становятся более

заметными. Стоит отметить, что значение  $D(0)$  не имеет смысла, поскольку этот переход, безусловно, является обратимым. Модель БДП, с другой стороны, описывает только те переходы, для которых можно пренебречь обратным переходом. Таким образом, переход с нулевой и около нулевой энергиями выходит за рамки применимости этой модели. На рисунке 26 можно видеть, что Гауссова функция недооценивает спектральную плотность при энергиях перехода более  $5000 \text{ см}^{-1}$ . Различие между ней и другими функциями быстро растет при увеличении энергии. В то же время, Гибридная и функция Пекара показывают приблизительно одинаковые результаты в область до  $20000 \text{ см}^{-1}$ .

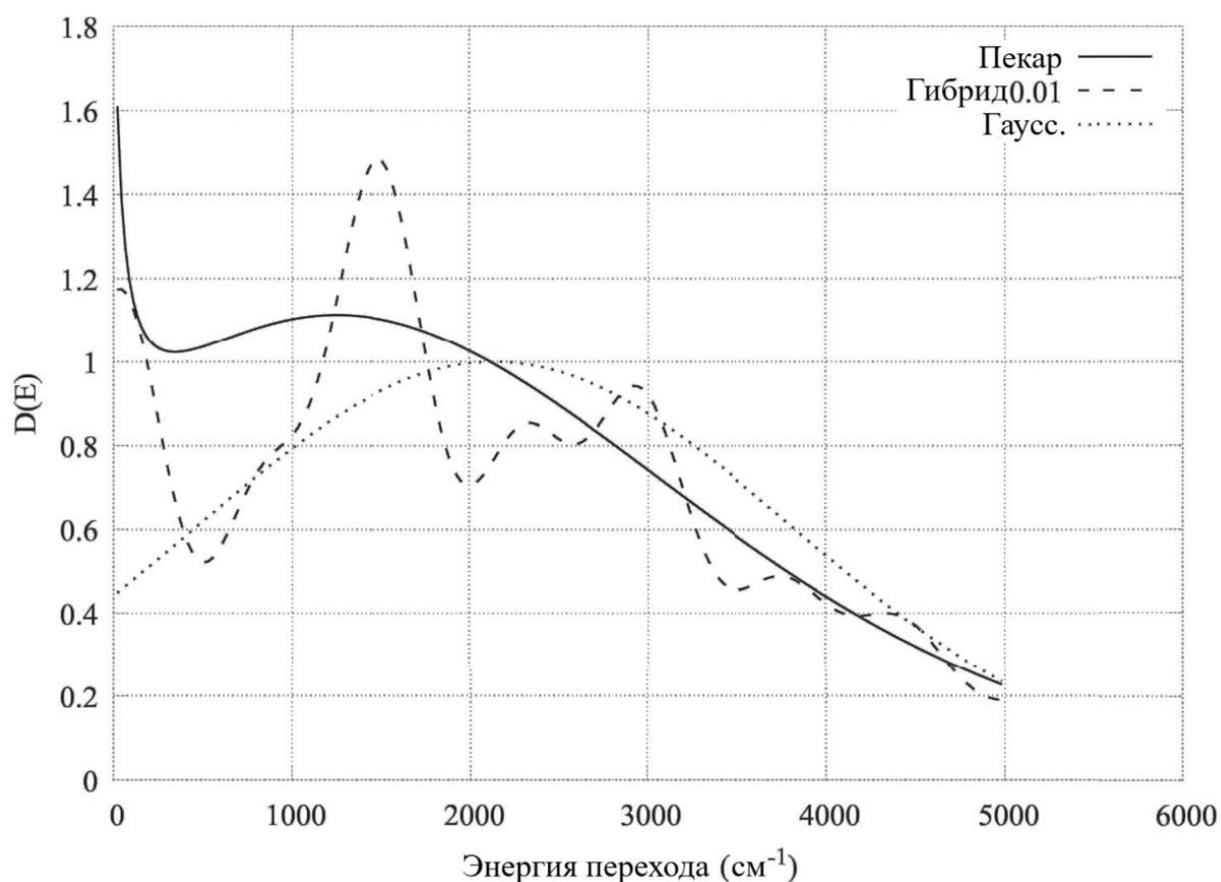


Рисунок 25 — Спектральная плотность состояний для переходов  $1^1B_{3u} \rightarrow 1^1A_g$  в нафталине аппроксимированная функциями Пекара, Гаусса и Гибридной функцией ( $y_{th}=0,01$ ). Все графики были нормированы на один и тот же коэффициент таким образом, чтобы максимум функции Гаусса был равен единице

В ходе небольшого исследования на примере нафталина было выявлено, что гибридная функция наилучшим образом аппроксимирует спектральную плотность. В низкоэнергетическом диапазоне (от  $500$  до  $5000 \text{ см}^{-1}$ ) функции Пекара и Гаусса демонстрируют схожие результаты, однако их качество несколько хуже, чем у гибридной функции. Разница

между ними может достигать десятков процентов. Тем не менее, обе функции могут быть использованы для аппроксимации спектральной плотности в этом диапазоне. В области высоких энергий ( $>5000 \text{ см}^{-1}$ ) предпочтительнее использовать функцию Пекара, поскольку функция Гаусса значительно недооценивает спектральную плотность. Это означает, что для расчета релаксации возбужденного состояния в большинстве молекул предпочтительнее использовать функцию Пекара.

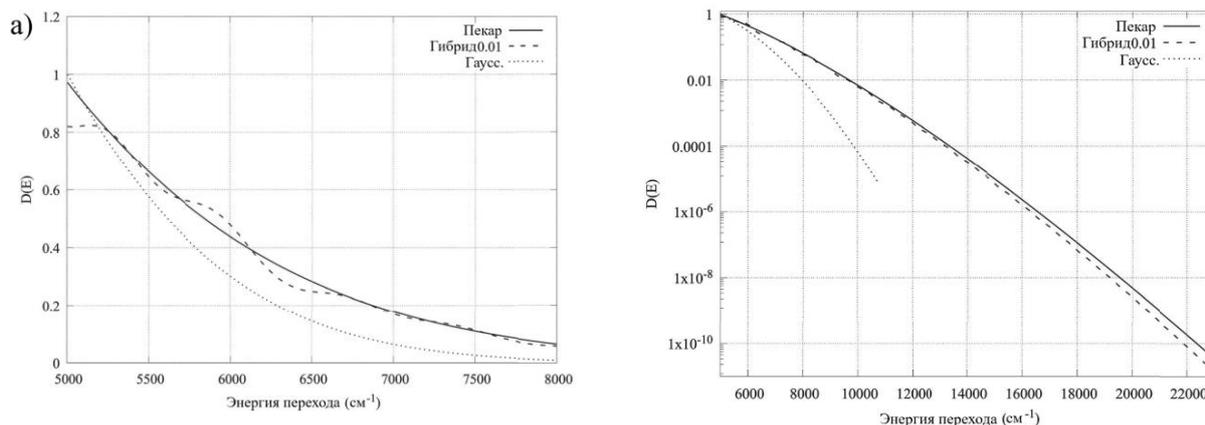


Рисунок 26 — Аппроксимация спектральной плотности функциями Гаусса, Пекара и гибридной функцией – для перехода  $1^1B_{3u} \rightarrow 1^1A_g$  в нафталине. Показаны два диапазона: а) от  $5000$  до  $8000 \text{ см}^{-1}$  и б) от  $5000$  до  $23000 \text{ см}^{-1}$ . Пороговое значение для гибридной функции равно  $0,01$ . График был нормирован таким образом, что максимальное значение Гауссовой функции равно единице

### 2.1.3 Верификация функций для аппроксимации спектральной плотности

Верификация разработанных аппроксимаций проводилась на примере молекул нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена. Это простые обладающие  $D_{2h}$  симметрией молекулы, которые часто используются для исследования новых методов расчета IC констант, и для которых имеется широкий массив экспериментальных данных [127-134], часть из которых, в том числе, была получена для изолированных молекул в вакууме при температурах близких к абсолютному нулю [127, 128, 132]. Все три разработанные аппроксимационные функции были применены для расчета констант IC и ISC переходов. Константа скорости IC переходов в общем виде рассчитывается по формуле (2.12), но поскольку рассматриваемые переходы неполносимметричны возможно было провести расчет по упрощенной формуле (2.17). Константа скорости ISC переходов рассчитывались по формуле (2.17), константы излучательных переходов по (1.13). Спектральную плотность аппроксимировали в трех

вариантах: с помощью функции Гаусса, Гибридной, а также функции Пекара, которые выражены формулами (1.25), (2.19) и (1.19) соответственно. Входные параметры для формул были рассчитаны в рамках МКССП и MCQDPT. Оптимизация геометрий электронных состояний, расчет Гессиана, констант неадиабатического взаимодействия были проведены в МКССП(10,10)/сс-pVTZ для нафталина и в МКССП(12,12)/сс-pVTZ для антрацена, тетрацена и пентацена. Энергии состояний и константы спин-орбитальных взаимодействий были проведены в MCQDPT(10,10)/сс-pVTZ для нафталина и в MCQDPT(12,12)/сс-pVTZ для остальных полиаценов. Полученные константы скорости для IC и ISC приведены в таблицах 5 и 6.

В процессе верификации важную роль играет симметрия выбранных молекул и тот факт, что переходы являются неполносимметричными. В этом случае неадиабатический переход включает в себя только член 1-го порядка, а скорость перехода рассчитывается по упрощенной формуле (2.17). Важно отметить, что в данном случае вклад члена, учитывающего вклад неадиабатического взаимодействия 2-го порядка, равен нулю. Как уже было описано в подпараграфе 2.1.1, современные программные средства не позволяют рассчитать эту компоненту, поэтому зачастую приходится вычислять её косвенно или просто игнорировать. Если бы в реальной системе вклад члена 2-го порядка был существенным, то экспериментальные скорости было бы сложно сопоставить с теоретическими результатами. Это затруднило бы процесс верификации модели. Однако в неполносимметричных переходах эта компонента отсутствует, что делает результаты расчёта и эксперимента сравнимыми. Это позволяет проводить верификацию теории на основе экспериментальных данных.

Согласно данным из таблиц 5 и 6 приближение Гаусса дает на порядки меньшие значения константы скорости, чем остальные приближения для переходов из возбужденного в основное состояние. Ее результаты согласуются с другими приближениями только в случае малой энергии перехода. Гибридная функция более точно описывает спектральную плотность при высоких энергиях, что приводит к значительному увеличению скоростей релаксации. Это особенно заметно на примерах антрацена и пентацена. В случае нафталина и тетрацена использование гибридной функции хотя и повысило скорость релаксации, но её абсолютное значение осталось пренебрежимо малым. Применение функции Пекара даёт качественно такие же результаты, как и гибридная функция, но полученные с ее помощью константы скорости – на два порядка выше, чем у гибридной функции. При расчёте констант скорости ISC переходов гибридная и Пекарова функции дают примерно одинаковые результаты с погрешностью в несколько десятков процентов. Исключением является тетрацен, для которого результаты, полученные с помощью функции Пекара и гибрида, отличаются на порядок. В двух третях случаев результаты, полученные с помощью функции Гаусса, согласуются с остальными.

Однако для ISC переходов Гауссово приближение не так сильно уступает остальным, как это было в случае IC переходов. Эти результаты показывают, что приближение Гаусса подходит только для переходов с небольшой энергией. В случае с большими энергиями лучше использовать Гибридную функцию или функцию Пекара.

Таблица 5 — Константы скорости IC ( $\text{с}^{-1}$ ) для релаксации в полиаценах, найденные с использованием функций Пекара, Гибрида (0,01) и Гаусса.

Молекула	Переход	Функции		
		Пекара	Гибридная (0,01)	Гаусса
Нафталин	$1^1\text{B}_{3u} \rightarrow 1^1\text{A}_g$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	0
	$1^1\text{B}_{2u} \rightarrow 1^1\text{A}_g$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	0
	$1^1\text{B}_{2u} \rightarrow 1^1\text{B}_{3u}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^{10}$
Антрацен	$1^1\text{B}_{3u} \rightarrow 1^1\text{A}_g$	$1,5 \cdot 10^3$	7,5	$6,3 \cdot 10^{-24}$
	$1^1\text{B}_{2u} \rightarrow 1^1\text{A}_g$	23,0	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0
	$1^1\text{B}_{2u} \rightarrow 1^1\text{B}_{3u}$	$9,6 \cdot 10^{14}$	$3,9 \cdot 10^{12}$	$3,3 \cdot 10^{12}$
Тетрацен	$1^1\text{B}_{2u} \rightarrow 1^1\text{A}_g$	$7,0 \cdot 10^3$	2,3	0
	$1^1\text{B}_{3u} \rightarrow 1^1\text{A}_g$	$1,7 \cdot 10^3$	3,0	0
Пентацен	$1^1\text{B}_{2u} \rightarrow 1^1\text{A}_g$	$1,3 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^{-11}$
	$1^1\text{B}_{3u} \rightarrow 1^1\text{A}_g$	$2,5 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^8$	$4,6 \cdot 10^5$

Таблица 6 — Константы скорости ISC ( $\text{с}^{-1}$ ) для релаксации в полиаценах, найденные с использованием функций Пекара, Гибрида (0,01) и Гаусса.

Молекула	Переход	Функции		
		Пекара	Гибридная (0,01)	Гаусса
Нафталин	$1^1\text{B}_{3u} \rightarrow 1^3\text{B}_{2u}$	$2,1 \cdot 10^3$	$1,75 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^2$
	$1^1\text{B}_{2u} \rightarrow 1^3\text{B}_{3u}$	$2,8 \cdot 10^4$	$3,25 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$
Антрацен	$1^1\text{B}_{3u} \rightarrow 1^3\text{B}_{2u}$	$5,2 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^2$	0
	$1^1\text{B}_{2u} \rightarrow 1^3\text{B}_{3u}$	0	0	0
Тетрацен	$1^1\text{B}_{3u} \rightarrow 1^3\text{B}_{2u}$	$6,2 \cdot 10^2$	32,0	19,0
Пентацен	$1^1\text{B}_{3u} \rightarrow 1^3\text{B}_{2u}$	10,0	9,1	0

При использовании гибридной функции отдельные переходы группируются вместе, что уменьшает суммарное количество переходов, а следовательно, и время расчета. Число рассматриваемых переходов и точность результата зависят от порогового значения  $y_{th}$ . Чем ниже порог, тем точнее будет результат, и тем больше времени займет его расчет. Константа

скорости перехода  $1^1B_{3u} \rightarrow 1^1A_g$  в антраcene составляет 5,1, 7,5 и 8,0  $s^{-1}$  при пороговых значениях 0,1, 0,01 и 0,0031 соответственно. Уменьшение порога на два увеличило константу не более чем в два раза. Константы скорости других IC переходов остаются такими же. Столь малый порог не позволил получить значение, близкое к результату расчета с помощью функции Пекара. При этом время расчета увеличилось на два порядка для той же серии пороговых значений. На рисунке MD4 видно, что разница между расчетом с примененной функцией Пекара и гибридной функции возрастает с увеличением энергии перехода. Оказывается, что более строгий порог не может полностью компенсировать эту разницу за разумное время. Этот факт делает применение функции Пекара более предпочтительным для проведения более точных и быстрых расчетов. Далее для расчета констант скорости IC и ISC переходов используется только функция Пекара. Модель будет называться модифицированной БДП, если в ней спектральная плотность аппроксимирована функцией Пекара.

Результаты расчета констант скорости IC и ISC переходов, полученные с использованием модифицированной БДП, представлены в таблице 7. Согласно этим данным нафталин флуоресцирует из состояния  $1^1B_{3u}$ . Молекула, возбужденная до второго состояния  $1^1B_{2u}$  преимущественно перейдет в состояние  $1^1B_{3u}$ . Переходами  $1^1B_{2u} \rightarrow 1^1A_g$  (Rad) и  $1^1B_{2u} \rightarrow 1^3B_{3u}$  (ISC) можно пренебречь, поскольку их константы скорости намного меньше чем основного канала. Константа скорости для  $1^1B_{2u} \rightarrow 1^1A_g$  (IC) настолько мала, что ее можно считать равной нулю. Излучательный переход  $1^1B_{2u} \rightarrow 1^1B_{3u}$  запрещен симметрией. Таким образом, нафталин имеет два конкурирующих пути релаксации из состояния  $1^1B_{3u}$ : путь излучения  $1^1B_{3u} \rightarrow 1^1A_g$  с константой скорости  $6,3 \cdot 10^4 s^{-1}$  и путь ISC с константой скорости  $2,1 \cdot 10^3 s^{-1}$ . Полученные константы подчиняются правилу Каша.

Результаты расчетов показывают, что флуоресценция антрацена происходит из первого возбужденного состояния  $1^1B_{3u}$ . Это состояние преимущественно релаксирует через излучательный канал с константой  $3,2 \cdot 10^5 s^{-1}$ . Скорость релаксации через IC-канал у антрацена выше, чем у нафталина. Наименьший вклад в процесс релаксации  $1^1B_{3u}$  состояния вносит ISC-канал. Аналогичные результаты были получены и для тетрацена: основным каналом релаксации является флуоресценция, а вклады IC и ISC каналов находятся в том же соотношении, что и для антрацена. Первое возбужденное состояние пентацена примерно в равной степени релаксирует по излучательному и IC каналам, а переход через ISC канал запрещен по симметрии. Константа скорости излучательного перехода в пентаcene на порядок выше, чем безызлучательного.

Результаты, полученные в данной диссертационной работе, можно сравнить с данными из исследований [104, 112], где применялся традиционный метод БДП. Авторы этих работ изучали полиацены в рамках гармонического и ангармонического приближений. В настоящей работе

рассматривается только гармоническое приближение, что необходимо учитывать при сопоставлении результатов. Чтобы получить полное представление о различиях, необходимо сравнить константы скорости излучательных переходов, так как они были рассчитаны по одной и той же формуле. Как видно из таблицы 7, константы скорости могут различаться на порядок, что может быть обусловлено различными методами *ab initio*, используемыми в разных работах. В данной диссертационной работе константы скорости ISC переходов оказались существенно ниже по сравнению с константами скорости, представленными в указанных статьях. Это может быть связано с тем, что в данной работе применялся полный оператор Брейта-Паули, который включает в себя одно- и двухэлектронные члены. В работах [104, 112] применялся только одноэлектронный оператор, который, в результате, позволяет получить гораздо более высокую константу спин-орбитального взаимодействия.

Константы скорости IC переходов зависят от их энергий, что наглядно демонстрирует график с логарифмической шкалой (Рисунок 27). Полученные данные соответствуют закону с энергетической щелью, согласно которому константа скорости должна экспоненциально зависеть от энергии перехода для переходов между вложенными состояниями в приближении слабого взаимодействия [135]. Точки на графике, соответствующие различным молекулам, с определенной долей погрешности ложатся на единую трендовую линию. Среди полученных результатов особенно выделяется переход  $1^1B_{3u} \rightarrow 1^1A_g$  пентацена, который не вписывается в эту зависимость. Это может быть связано с тем, что данный переход находится за пределами применимости приближения слабого взаимодействия.

Сравним константы, полученные с помощью модифицированного и обычного БДП, в рамках гармонического приближения. Для нафталина оба метода показывают, что переход IC практически не происходит. Безызлучательная релаксация протекает только по каналу ISC. Константы скорости ISC в этой работе меньше по сравнению с данными из [104,112]. Для антрацена две скорости релаксации IC находятся в противоположном соотношении. Константа скорости перехода  $1^1B_{2u} \rightarrow 1^1A_g$  составляет порядка  $10^4 \text{ c}^{-1}$ , в то время как переход  $1^1B_{3u} \rightarrow 1^1A_g$  практически запрещен в соответствии с обычным БДП. В отличие от этого, в модифицированном БДП константы скорости передачи  $1^1B_{3u} \rightarrow 1^1A_g$  составляет порядка  $10^3 \text{ c}^{-1}$ . Скорость перехода  $1^1B_{2u} \rightarrow 1^1A_g$  в этом случае пренебрежимо мала. Такое же изменение скорости наблюдается и для ISC переходов. Это изменение может быть вызвано разным порядком расположения состояний:  $1^1B_{3u}$  и  $1^1B_{2u}$  расположены в другом порядке [112]. Для тетрацена и пентацена можно сравнить только скорости перехода из первых возбужденных состояний, поскольку нет данных по переходам из других состояний [104]. Константы скорости, полученная модифицированным ПДБ, на 1-1,5 порядка ниже по сравнению с результатами, полученными традиционным методом.

Таблица 7 — Константы скоростей, рассчитанные с использованием традиционного и модифицированного методов БДП для переходов в полиаценах. Излучательные переходы Rad, переход внутрeнней конверсии IC, интeркомбинационный переход ISC.

Молекула	Переход	E	Модифицированный БДП			Традиционный БДП [104,112]			
			Rad	IC	ISC	Rad	IC <sub>напр</sub>	IC <sub>аль</sub>	ISC
Нафталин	$1^1V_{3u}$	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	$10^4$
	$1^1V_{2u}$	6,3	$1,2 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^7$	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^6$
	$1^1V_{2u} \rightarrow 1^1V_{3u}$	15,1	X	$1,4 \cdot 10^{13}$	X	-	-	-	-
	$1^1V_{3u}$	~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
Антрацен	$1^1V_{2u}$	4,2	$6,3 \cdot 10^7$	23,0	~0	$2 \cdot 10^7$	$10^4$	$4 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^3$
	$1^1V_{2u} \rightarrow 1^1V_{3u}$	25,5	X	$9,6 \cdot 10^{14}$	X	-	-	$6 \cdot 10^6$	-
Тетрацен	$1^1V_{2u}$	3,9	$3,2 \cdot 10^7$	$7,0 \cdot 10^3$	X	$3 \cdot 10^{7(*)}$	$2 \cdot 10^5$	-	$2 \cdot 10^3$
	$1^1V_{3u}$	5,5	$1,1 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^2$	-	-	-	-
Пентацен	$1^1V_{2u}$	21,2	$2,7 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^6$	X	$3 \cdot 10^{7(*)}$	$10^9$	-	$10^4$
	$1^1V_{3u}$	6,4	$1,3 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^{10}$	10,4	-	-	-	-

(\*) Было проведено сравнение констант скорости релаксации тетрацена и пентацена, полученных традиционным БДП [112] для симметрии  $1^1V_{3u}$ . В работе [112] состояние  $S_1$  распадается по каналу ISC. В нашей работе состояние  $1^1V_{3u}$  не является первым возбужденным, но среди исследованных состояний только оно может распадаться по каналу ISC. Если не указано иное, константы скорости Rad и IC указаны для перехода в основное состояние. Константы скорости ISC приведены для перехода в триплетное состояние соответствующей симметрии.

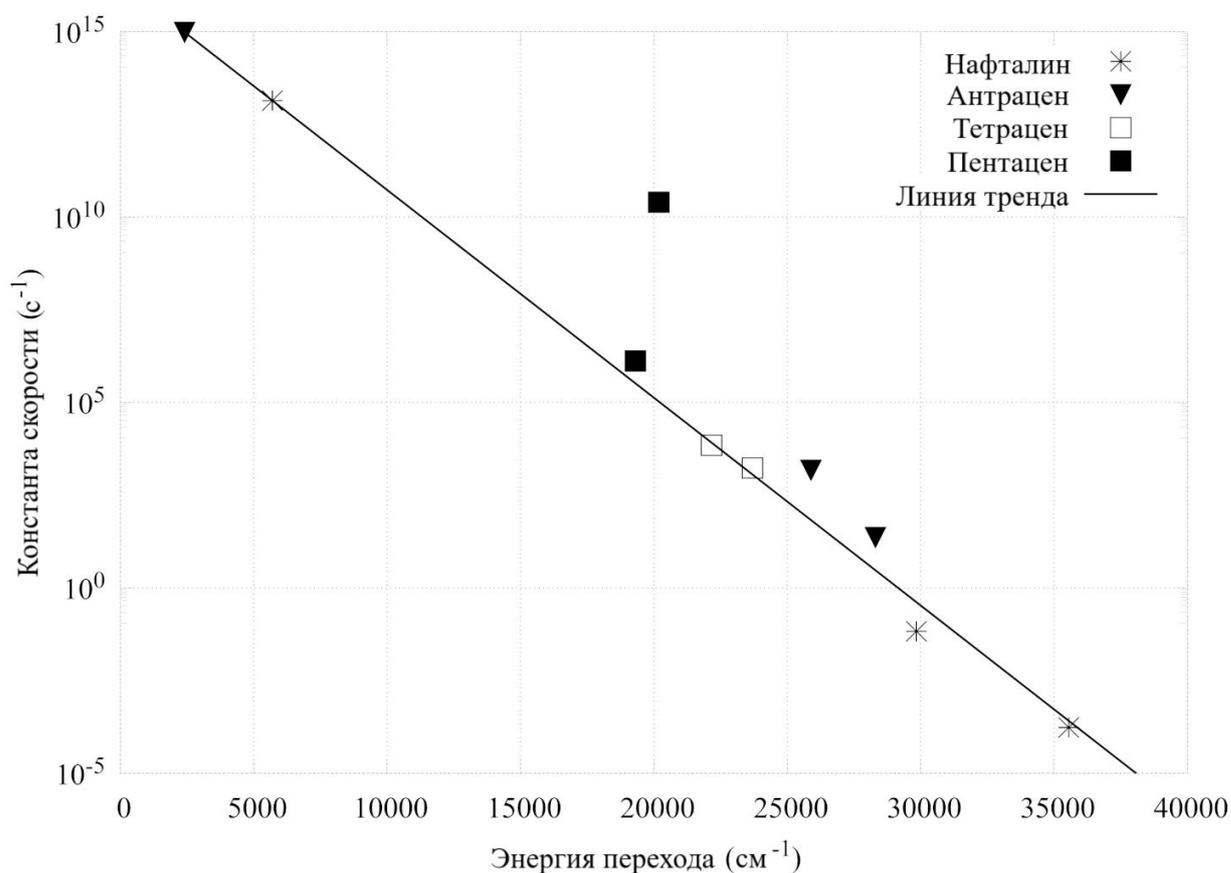


Рисунок 27 — Зависимость констант скорости ИС переходов от их энергий перехода, на логарифмической шкале

Если предположить, что в действительности состояния антрацена  $S_1$  и  $S_2$  поменялись местами, то оба метода все-таки дают схожие результаты. Наибольшее расхождение между методами наблюдается у молекулы тетрацена и составляет примерно 1,5 порядка величины. Для сравнения можно рассмотреть расхождение между константами скорости излучательных переходов, которые в обоих случаях вычисляются по одной и той же формуле. В данной работе значения констант скорости излучательных переходов отличаются на 1 порядок от найденных в работах [104, 112]. Поскольку формула использована одна и та же, то различие вызвано лишь тем, что в работах использовались разными методы *ab initio* расчета. Таким образом, расхождение между константами ИС переходов, полученных модифицированными и обычным методов, лишь немного превышает погрешность при смене расчетного метода для *ab initio* параметров.

Константы ИС переходов демонстрируют более значительные отклонения в зависимости от используемого метода. Полученные в этой работе константы в большинстве случаев были на 1-2 порядка ниже значений, полученных традиционным методом. И это несмотря на то, что в

формуле (2.18) в данной работе был использован двух-электронный  $N_{SOC}$ , в то время как в [104, 112] использовался одноэлектронный  $N_{SOC}$ . Это означает, что модифицированный БДП на практике дал гораздо большие значения плотности, чем традиционный метод.

В таблице 8 приведены полученные на основе известных экспериментальных данных константы скорости переходов. В ходе эксперимента можно получить только два важных параметра: квантовый выход и время жизни состояния. Оценка константы скорости возможна только на основе этих данных. Для молекул нафталина [127], антрацена [128] и тетрацена [132] были получены данные с помощью метода сверхзвуковой струи. Для пентацена доступны лишь ограниченные данные, полученные этим методом [127]. Метод сверхзвуковой струи хорош тем, что позволяет охлаждать газ и минимизировать столкновения молекул, что дает возможность изучать кинетику возбужденных состояний изолированных молекул. Это делает возможным сравнение экспериментальных результатов с теоретическими вычислениями. В таблице 8 также представлены данные по кинетике молекул в различных средах. Эти данные служат основным источником информации о кинетике релаксации пентацена [133, 134]. Однако экспериментальные данные могут не всегда быть релевантны поставленной задаче. Например, в случае антрацена, растворенного в гексане [129] или циклогексане [130], сравнение с газовой фазой [128] показывает, что растворитель существенно влияет на квантовый выход различных путей релаксации. В работе [132] это различие было объяснено наличием дополнительного пути релаксации, который осуществляется через колебательные моды среды. Однако следует учесть и другие возможные причины наблюдаемых изменений выходов, включая эффекты поляризации и энергетические сдвиги состояний, которые оказывают значительное влияние на скорости IC и ISC. Учитывая эти факторы, для проверки результатов необходимо использовать полученные методом сверхзвуковой струи величины, которые служат эталоном.

Для всех полиаценов, кроме тетрацена, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными данными и рассчитанными значениями IC. Для нафталина и антрацена теория предсказывает пренебрежимо малые значения констант скорости перехода. Это соответствует наблюдениям, согласно которым в этих молекулах происходит релаксация преимущественно по механизму ISC. Для пентацена разница между теорией и экспериментом не превышает одного порядка, что для данного класса моделей можно считать хорошей точностью. Однако, для тетрацена экспериментальные константы скорости на 4 порядка выше теоретических. При этом наблюдается сильное несоответствие между экспериментальными и теоретическими ISC константами скорости. Из данных таблицы 8 следует, что константы ISC должны находиться в пределах от  $10^7$  до  $10^8$   $s^{-1}$ . Расчетные же значения находятся в пределах от  $10^1$  до  $10^4$   $s^{-1}$ . По всей видимости, формула (2.17) не позволяет адекватно оценивать скорости ISC переходов. Существуют альтернативные подходы оценки данных переходов, которые

задействуют теорию возмущения 2-го порядка [136] или вклад переходных состояний [137]. Вероятно, для корректной оценки констант скорости ISC требуется учет данных эффектов. На текущий момент можно говорить только о том, что разработанная в данном разделе модифицированная БДП может описывать IC переходы с приемлемой точностью.

Таблица 8 – Экспериментальные значения констант скорости и квантовых выходов для переходов, протекающих в полиаценах. Излучательные переходы Rad, переход внутренней конверсии IC, интеркомбинационный переход ISC.

Молекула	Константы скорости ( $s^{-1}$ )			Квантовый выход			Среда
	Rad	IC	ISC	Rad	IC	ISC	
Нафталин	$9,7 \cdot 10^6$	-	$2,4 \cdot 10^7$	0,29	$\sim 0$	0,72	Сверхзвуковая струя [127]
Антрацен	$3,3 \cdot 10^7$	-	$1,6 \cdot 10^7$	0,67	$\sim 0$	0,33	Сверхзвуковая струя [128]
				0,31	$\sim 0$	0,69	Гексан [129]
				0,36	$\sim 0$	0,64	Циклогесан [130]
Тетрацен	$2,8 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^8$	0,15	0,17	0,68	Бензол [131]
	$2,0 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^7$		0,4		0,6	Сверхзвуковая струя [132]
Пентацен	$3,2 \cdot 10^7$	$9,2 \cdot 10^6$	-	0,78	0,22	0	Кристалл п-тетрафенила [133]
	$1,5 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^7$	$\sim 0$	0,37	0,63	$\sim 0$	Твердый алкан [134]
		$4,8 \cdot 10^7$					Сверхзвуковая струя [127]

## 2.2. Расчет констант неадиабатического взаимодействия в рамках TD-DFT

### 2.2.1. Аппроксимация константы неадиабатического взаимодействия

С точки зрения методологии, крайне важно, чтобы все входные параметры были рассчитаны на одном и том же уровне теории. Применение различных методов может привести к дополнительным ошибкам в результатах. Для расчетов крупных молекул, включая МЛС, рекомендуется использовать методы DFT/TD-DFT. Этот подход обеспечивает оптимальное сочетание скорости вычислений и точности. Кроме того, он позволяет включить в расчет РСМ растворителя. Однако во многих квантово-механических пакетах со свободной лицензией, таких как GAMESS US, отсутствует возможность рассчитать константы неадиабатического взаимодействия  $\theta_j^Q$  между возбужденными состояниями с помощью TD-DFT. Вместо этого необходимо использовать МКССП. Чтобы обеспечить единство используемых методов, необходимо было найти способ связать константы неадиабатического взаимодействия, представленные в формулах (2.12) и (2.17), с параметрами, которые вычисляются квантово-химическими пакетами.

Чтобы получить значения  $\theta_j^Q$  на TD-DFT уровне теории, можно воспользоваться приближенной формулой:

$$\theta_j^Q = \frac{\langle i | \partial \mathcal{U} / \partial Q_j | f \rangle}{E_f - E_i} = \sum_{\Lambda} \sum_{\gamma} M_{\Lambda}^{-1/2} A_{\Lambda\gamma j} \frac{\langle i | \partial \mathcal{U} / \partial R_{\Lambda\gamma} | f \rangle}{E_f - E_i} \quad (2.20)$$

где  $E_i$  и  $E_f$  - энергии состояний  $|i\rangle$  и  $|f\rangle$  соответственно,  $\mathcal{U}$  - оператор потенциальной энергии молекулы,  $M_{\Lambda}$  - масса  $\Lambda$ -го атома,  $R_{\Lambda\gamma}$  - декартова координата  $\gamma = x, y, z$  для  $\Lambda$ -го атома,  $A_{\Lambda\gamma j}$  - матрица для преобразования декартовых координат в нормальные. Интеграл  $\langle i | \partial \mathcal{U} / \partial R_{\Lambda\gamma} | f \rangle$  может быть сведен к переходному интегралу кулоновского потенциала, который может быть рассчитан многими квантово-химическими пакетами [138, 139].

$$\partial \mathcal{U} / \partial R_{\Lambda\gamma} = \mathcal{E}_{\Lambda\gamma} = - \sum_{\Lambda'} Z_{\Lambda'} \cdot \frac{R_{\Lambda'\gamma} - R_{\Lambda\gamma}}{|\vec{R}_{\Lambda'} - \vec{R}_{\Lambda}|^3} + 2 \sum_{\alpha} \frac{r_{\alpha\gamma} - R_{\Lambda\gamma}}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{R}_{\Lambda}|^3} \quad (2.21)$$

где  $\mathcal{E}_{\Lambda\gamma}$  - проекция напряженности электростатического поля,  $\Lambda, \Lambda'$  - номера ядер,  $\alpha$  - номер электронной орбитали,  $Z_{\Lambda}$  - заряда ядра,  $\vec{r}$  - векторная координата электрона,  $\vec{R}$  - векторная координата ядра.

В программе GAMESS US могут быть рассчитаны значения данных интегралов [139, 140], в том числе с помощью TD-DFT. Данный подход является наиболее простым способом получить константы  $\theta_j^Q$ , не прибегая к использованию различных методов или квантово-химических пакетов.

### 2.2.2 Сопоставительный анализ констант неадиабатического взаимодействия, полученных с помощью приближенной формулы, и констант, рассчитанных *ab initio*

Обе модели БДП (классическая и модифицированная) требуют на входе параметров, которые необходимо рассчитывать с использованием отдельных квантово-химических пакетов: равновесные геометрии, гессиан, энергии состояний и константы неадиабатического взаимодействия между начальным и конечным состояниями. Для достижения наилучших результатов рекомендуется, чтобы все эти параметры были рассчитаны на одном уровне теории. Однако существует ограничение в выборе уровня теории из-за того, что константы неадиабатического взаимодействия могут быть посчитаны ограниченным числом методов. Например, Gaussian позволяет рассчитать взаимодействие между возбужденным и основным состояниями на TD-DFT уровне теории [141]. При этом Gaussian не может на данном уровне теории рассчитать константы между двумя возбужденными состояниями. Так же во многих программных пакетах неадиабатическое взаимодействие может быть рассчитано только на МКССП уровне или производных от него. Исключением является программный пакет QChem [142]

Несмотря на широкие возможности, которые открывает МКССП, с точки зрения практического применения у него есть ряд существенных недостатков. Время расчета с использованием МКССП включает член, пропорциональный третьей степени размерности базиса, и член, равный  $N_{\text{кв}} \cdot N_{\text{акт}}^4$ , где  $N_{\text{кв}}$  – число детерминантов конфигурационного взаимодействия,  $N_{\text{акт}}$  – число активных орбиталей [143]. При этом, при использовании DFT время расчета пропорционально только третьей степени размерности базиса [144], что существенно меньше. Кроме того, МКССП не учитывает динамическую корреляцию [145], что требует применения более сложных методов, таких как MCQDPT или CASPT2. Эти методы могут быть использованы для расчета энергии состояния, но их применение для поиска оптимальной геометрии и гессиана становится крайне затруднительным из-за высокой трудоемкости. Она в том числе зависит от размера активного пространства (АП). Чем больше АП, тем точнее результат, но при этом растут время расчета и необходимые ресурсы.

Для больших молекул, которыми часто являются МЛВ наилучшим образом подойдут DFT и TD-DFT методы, у которых стоимость расчета растет не так быстро от числа электронов. Для расчета констант неадиабатического перехода между возбужденными состояниями на TD-DFT уровне теории предлагается использовать аппроксимационную формулу (2.20), которая позволяет связать их с переходным интегралом градиента потенциальной энергии. Тем более существующие программные пакеты, такие как GAMESS US, позволяют находить недиагональные значения матрицы этого оператора. Чтобы проверить насколько хорошо

аппроксимационная формула справляется с оценкой значений данных констант, требуется сравнить полученные результаты с некоторым эталоном. Поскольку константы неадиабатического взаимодействия не могут быть получены экспериментально, требуется провести бенчмаркинг с константами, полученными на других уровнях теории.

Для проведения сравнения были использованы константы неадиабатического взаимодействия для переходов  $S_2 \rightarrow S_0$ ,  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $S_2 \rightarrow S_1$  в молекуле азулена. Эти константы были рассчитаны с на уровне теории МКССП (6,5)/cc-pVDZ. Переходные интегралы для градиента потенциальной энергии были рассчитаны на уровне теории TD-DFT/ $\omega$ b97x/cc-pVDZ. Константы неадиабатического взаимодействия были получены по формуле (2.20). Результаты корреляционного анализа представлены на рисунке 28. Значения констант, рассчитанных разными методами, хорошо согласуются друг с другом для различных переходов. Для перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  коэффициент корреляции Пирсона составляет 0,847, для  $S_2 \rightarrow S_0$  — 0,714, а для  $S_2 \rightarrow S_1$  — 0,717. Это свидетельствует о том, что метод, использующий аппроксимационную формулу и исходные данные TD-DFT, дает результаты, близкие к тем, которые были бы получены при непосредственном расчете констант на уровне теории МКССП. Разница между значениями, полученными разными методами, в большинстве случаев не превышает 10 %. Это свидетельствует о том, что использование аппроксимационной формулы и исходных данных TD-DFT позволяет получить результаты, сопоставимые с результатами, полученными при непосредственном расчете констант на уровне теории МКССП. Поскольку теоретические константы скорости могут отличаться от экспериментальных значений на порядок, погрешность менее 10 % не сильно повлияет на итоговый результат. Это позволяет уверенно использовать подход с аппроксимационной формулой в рамках модифицированной модели БДП.

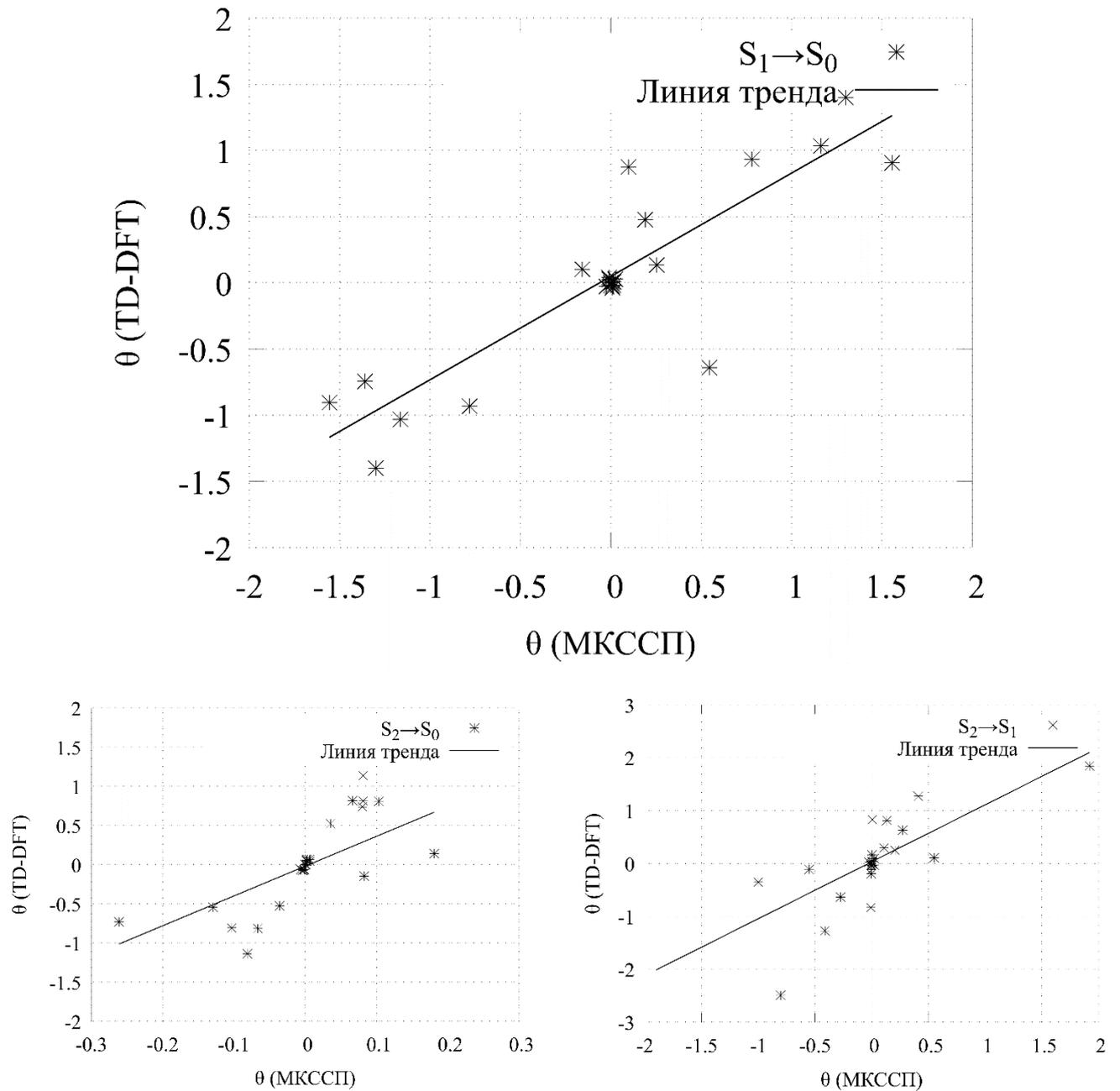


Рисунок 28 — Графики корреляции между константами неадиабатического взаимодействия, полученных МКССП и TD-DFT для различных переходов в азулене

## 2.3 Учет растворителя в БДП

### 2.3.1 Описание взаимодействия молекулы с растворителем

В реальных системах константа скорости неадиабатических переходов зависит от окружения, колебательные моды которого участвуют в процессе релаксации возбуждённого состояния. В предыдущем разделе была рассмотрена модель, которая описывает кинетику изолированной молекулы, где константа скорости перехода определяется только её собственными колебательными модами. На практике молекулу можно считать изолированной либо в газовой фазе при низком давлении, либо в состоянии, получаемом методом сверхзвуковой струи [127, 128, 132]. Большинство экспериментальных данных было получено для растворов в жидкой фазе, где молекулы растворителя влияют на процесс релаксации. Чтобы можно было сравнить экспериментальные результаты с моделью, в неё необходимо включить взаимодействие молекулы с растворителем. Один из способов сделать это — включить в расчёт молекулы растворителя первой сольватационной оболочки. Однако такой подход значительно увеличивает стоимость расчёта. В рамках РСМ-модели растворитель рассматривается как непрерывная поляризованная среда [146]. Чтобы рассчитать константы скорости неадиабатического перехода с учётом влияния растворителя, необходимо включить в модель колебательные моды молекул растворителя и модифицировать функцию плотности.

В рамках РСМ-модели растворитель рассматривается как непрерывный диэлектрик с полостью, в которой может располагаться молекула [146]. Эта полость может представлять собой как единую сферу, вмещающую всю молекулу, так и совокупность множества сфер, каждая из которых центрирована на отдельном атоме. Под воздействием электрического поля диэлектрик поляризуется, что приводит к возникновению эффективного заряда на границе полости. Поляризация среды делится на две составляющие: электронную и ориентационную [95, 147]. В реальных системах под влиянием внешнего электрического поля может изменяться электронная плотность молекул растворителя. Кроме того, если его молекулы упакованы неплотно, его поляризация может меняться из-за переориентации молекул. Модель диэлектрика должна учитывать оба этих фактора. Когда внутри молекулы происходит перераспределение заряда, диэлектрик незамедлительно подстраивается под новое поле. В зависимости от скорости изменения внешнего электрического поля, в диэлектрике могут преобладать разные виды поляризуемости. Когда поле меняется с частотой ниже  $10^6$  Гц, основную роль играет ориентационная поляризуемость. Однако при частотах выше  $10^6$  её вклад в поляризуемость падает, поскольку при таких частотах молекулам не хватает времени для того, чтобы ориентироваться вдоль внешнего поля. На частотах на выше  $10^9$  Гц на первое начинает

доминировать электронная поляризуемость [147]. Эти два разных механизма поляризуемости следует учитывать в зависимости от того, как быстро протекает процесс релаксации.

SMD является Одним из вариантов модели PCM [148]. В этой модели поляризация диэлектрика рассчитывается не для зарядов, локализованных на каждом атоме, а для всей электронной плотности молекулы. Данная модель обладает универсальностью, позволяя рассчитать поведение как заряженных, так и незаряженных молекул в любом растворителе, для которого известны значения дескрипторов, таких как диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, объемное поверхностное натяжение, а также параметры кислотности и основности [148]. Вклад растворителя в энергию молекулы в рамках этой модели состоит из двух частей: энергии кулоновского взаимодействия между молекулой и диэлектриком и энергии некулоновского ближнего взаимодействия между молекулой и первой сольватационной оболочкой. Кроме того, данная модель позволяет учитывать ближнее взаимодействие при расчете градиентов атомов [140], что обеспечивает более точное определение равновесной геометрии. Всё это делает SMD-модель наиболее удобной для расчёта неадиабатической константы скорости, обеспечивая необходимую точность.

Если включить в модель растворитель, то при расчете неадиабатического перехода необходимо учитывать колебательные моды растворителя. На практике сложно точно рассчитать все колебательные состояния каждой молекулы растворителя и определить их вклад в процесс релаксации возбуждённого состояния. Однако можно упростить задачу, рассмотрев совокупное влияние растворителя на исследуемую молекулу. Математически это выражается с помощью спектральной функции  $J(\omega)$ , которая характеризуют влияние электронного перехода на равновесное состояние в растворителе. Эта спектральная функция представляет собой аналог факторов Хуанга-Рис, но для случая, когда колебательные моды образуют квази-непрерывный спектр. С учётом этого, корреляционная функция для растворителя  $G_S(w)$  приобретает следующий вид: [95]

$$G_S(w) = \int d\omega \cdot J(\omega) [(1 + b(\omega))e^{w\omega} + b(\omega)e^{-w\omega}] \quad (2.22)$$

Функция  $G_S(w)$  описывает вклад колебательных мод растворителя в процесс релаксации электронного состояния исследуемой молекулы. Она аналогична функции  $G(w)$ , которая описывает влияние колебательных мод самой молекулы на её релаксацию (1.17-1.18). Обе функции являются аддитивными, что означает, что общее воздействие всех колебательных мод на процесс релаксации будет определяться их суммой  $G(w) + G_S(w)$ .

Для определения конкретной формы спектральной функции  $J(\omega)$  была использована функция Дебая  $J_D(\omega)$ :

$$\omega \cdot J_D(\omega) = \theta(\omega) \frac{2E_\lambda}{\pi} \frac{\omega_D}{\omega^2 + \omega_D^2} \quad (2.23)$$

где  $E_\lambda$  – энергия реорганизации растворителя,  $\omega_D$  – частота Дебая,  $\theta(\omega)$  – функция Хевисайда. Значения параметра  $\omega_D$  зависит от выбора растворителя и находится эмпирическим путем. Энергия реорганизации будет зависеть во многом от самой молекулы и от участвующих в переходе электронных состояниях.

При подстановке  $J_D(\omega)$  в  $G(w)$  получается следующие выражение [95]

$$G_s(w) = G_1(w) - iG_2(w) \quad (2.24)$$

в котором

$$G_1(w) = -\frac{2k_B T E_\lambda}{\omega_D^2} (e^{-i w \omega_D} + i w \omega_D - 1) \quad (2.25)$$

$$G_2(w) = \frac{E_\lambda}{\omega_D} (1 - e^{-i w \omega_D t}) \quad (2.26)$$

Тогда для системы молекула-растворитель формула (1.17) приобретает вид:

$$D_\pm(E - E_{if}) = \frac{1}{2\pi} e^{-G(0)} \int dw e^{G(w) + G_1(w) - iG_2(w) \pm w(E - E_{if})} \quad (2.27)$$

Тогда формула Пекара преобразуется к форме:

$$\begin{aligned} D_\pm(E - E_{if}) \\ = \sum_z \frac{1}{\sqrt{2\pi |g''(w_{2z}) + G''_1(w_{2z}) - iG''_2(w_{2z})|}} e^{g(w_{2z}) + G_1(w_{2z}) - iG_2(w_{2z})} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Чтобы найти константу скорости неадиабатического перехода для молекулы в растворителе, нужно в формулу (2.12) подставить плотность, полученную по (2.28). Для удобства обозначения в формуле для константы скорости неадиабатического перехода было принято обозначение  $D(E_{if}) = D_+(0 - E_{if})$ .

Новая формула Пекара содержит два дополнительных параметра  $\omega_D$  и  $E_\lambda$ . Как было выше сказано, значение частоты Дебая  $\omega_D$  берут из эксперимента в зависимости от выбранного растворителя. Энергия реорганизации  $E_\lambda$  вычисляется для каждого случая индивидуально. В рамках РСМ-модели энергия реорганизации рассчитывается как [95]

$$E_\lambda = F_f(P_i) - F_f(P_f) \quad (2.29)$$

где  $F_j(P_k)$  – энергия взаимодействия молекулы, находящейся в  $j$ -ом состоянии, с растворителем с поляризацией  $P_k$ .

Энергия реорганизации показывает, как меняется энергия взаимодействия растворителя с молекулой при переходе последней из начального электронного состояния в конечное. Индекс  $f$  в обозначении  $F_f$  указывает на то, что молекула находится в конечном электронном состоянии  $f$ . Энергия  $F$  в свою очередь зависит от поляризации  $P_k$  растворителя вокруг молекулы. Когда молекула пребывает в начальном электронном состоянии  $i$ , поляризация растворителя составляет  $P_i$ . Для конечного электронного состояния  $f$  поляризация, соответственно, равна  $P_f$ . Однако, при электронном переходе поляризация растворителя не успевает сразу подстроиться, что в свою очередь влияет на его энергию взаимодействия с молекулой. В формуле (2.29) первый член  $F_f(P_i)$  отражает энергию для ситуации, когда молекула уже изменила своё электронное состояние с  $i$  на  $f$ , но поляризация растворителя осталась прежней  $P_i$ . Второй член  $F_f(P_f)$  описывает случай, когда растворитель полностью адаптировался к новому состоянию молекулы. Современные программные средства позволяют определять энергию реорганизации, связанную с потерей или захватом электрона молекулой. Эти расчеты проводятся только в рамках теории DFT, в то время как для TD-DFT данный тип вычислений уже не применяется [140]. Поэтому необходимо было найти альтернативный метод оценки энергии реорганизации растворителя.

В данной работе был предложен подход для расчета энергии реорганизации, который опирается на знание энергии молекулы в вакууме  $E^V$ , в растворителе  $E^S$ , и энергии сольватации  $F$ , которая находится как разность двух предыдущих величин  $F = E^S - E^V$ . Опираясь только на энергии молекулы в среде и вне среды (Рисунок 29), можно рассмотреть только два крайних случая в зависимости от того, как быстро протекает переход. В первом случае процесс  $i \rightarrow f$  происходит настолько медленно, что под новое поле молекулы успевают подстроиться как электронная, так и ориентационные компоненты поляризации. Это предел медленного перехода, для которого энергия реорганизации находится по формуле:

$$E_{\lambda}^{Slow} = F_i(Q^i) - F_f(Q^f) = (E_i^S(Q^i) - E_i^V(Q^i)) - (E_f^S(Q^f) - E_f^V(Q^f)) \quad (2.30)$$

где  $Q^i$  – это совокупность равновесных координат начального состояния  $\{Q_1^i, Q_2^i, \dots, Q_{3N-6}^i\}$ , а  $Q^f$  – совокупность конечных координат  $\{Q_1^f, Q_2^f, \dots, Q_{3N-6}^f\}$

Его противоположностью является приближение быстрого перехода, где в растворителе при изменении состояния молекулы успевает отреагировать только электронная компонента. Переориентация молекул происходит уже после окончания процесса перехода. Энергию реорганизации в этом приближении можно рассчитать по формуле:

$$E_{\lambda}^{Fast} = F_i(Q^i) - F_f(Q^i) = (E_i^S(Q^i) - E_i^V(Q^i)) - (E_f^S(Q^i) - E_f^V(Q^i)) \quad (2.31)$$

Опираясь на данные о том, при какой частоте поля включается та или иная компоненты поляризации, можно предположить, что, если передача длится более 1 мкс, расчет константы скорости неадиабатического перехода должен проводиться в «медленном пределе». С другой стороны, быстрый предел подходит для оценки энергии реорганизации, если время перехода длится меньше, чем 1 нс. С практической точки зрения удобнее рассчитать константу скорости в обоих пределах, и уже после выбрать результат, который находится в пределах применимости теории.

Данная модель описывает неадиабатический переход между двумя электронными состояниями молекулы, находящейся в непрерывной среде. Модель учитывает как кулоновское взаимодействие электростатического поля молекулы с поляризованным диэлектриком, так и не кулоновское ближнее взаимодействие с первой сольватационной оболочкой, которое описывается феноменологически. Поскольку в условиях модифицированного БДП было задано, что переход совершается с 0-го колебательного уровня, то данная модель подходит лишь для описания переходов, протекающих в сольватированных молекулах при температурах близких к абсолютному нулю.

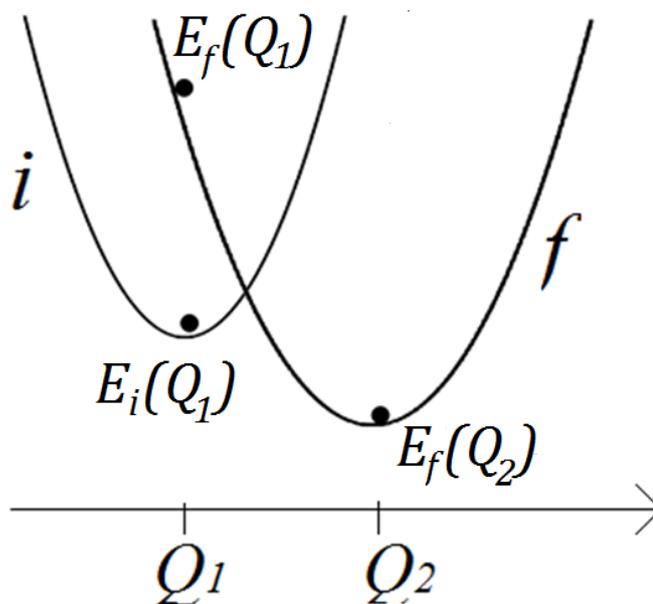


Рисунок 29 — Схематичное изображение ППЭ для начального и конечного состояний

### 2.3.2 Верификация модифицированной модели с учетом среды

Для проверки модели были выбраны молекулы азулен, бенз[а]азулен, бензантрацен, бензо[а]пирен, хризен, индол, изохинолин, перилен, пирен и хинолин (Рисунок 30). Это

сравнительно простые органические соединения, для которых накоплено значительное количество экспериментальных данных по флуоресценции в газовой фазе, а также в полярных и неполярных растворителях. Среди выбранных молекул хинолин не демонстрирует флуоресценцию, индол флуоресцирует из состояния  $S_1$ , азулен и изохинолин — из состояния  $S_2$ . Остальные молекулы флуоресцируют как из состояния  $S_1$ , так и из состояния  $S_2$ . Эта выборка позволяет оценить пригодность модели не только для расчета констант скоростей переходов в основное состояние, но и для расчета констант скоростей переходов между возбужденными состояниями.

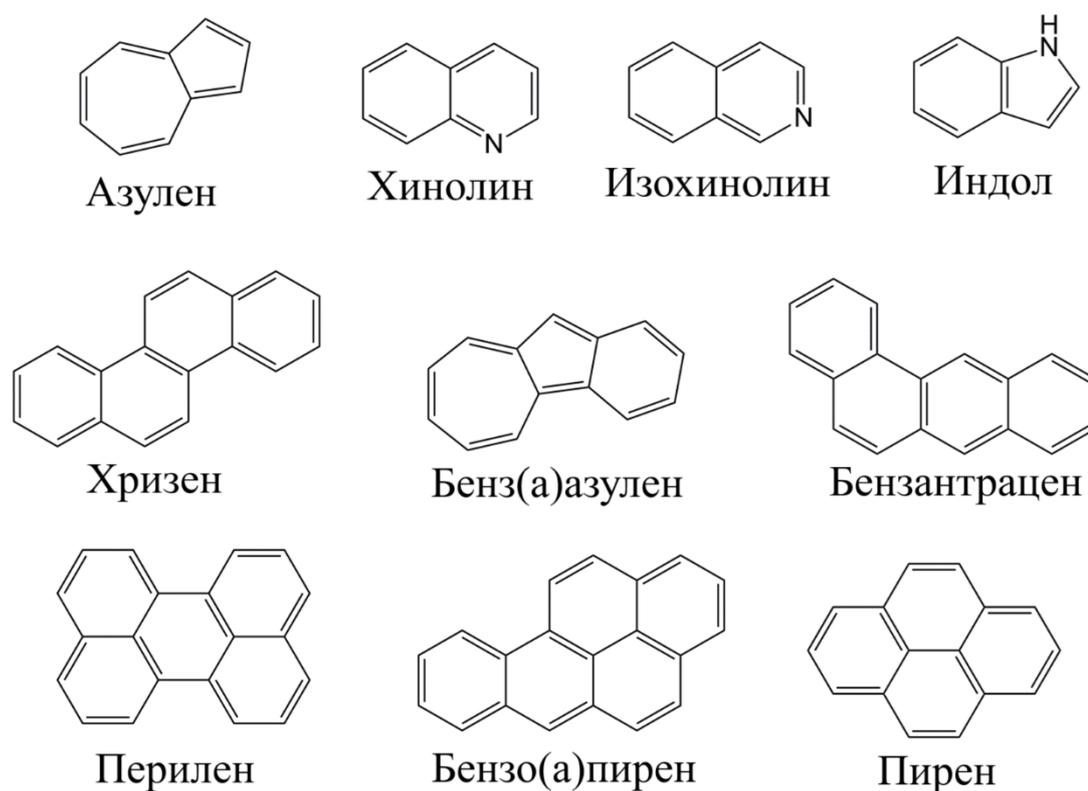


Рисунок 30 — Набор тестовых молекул

Поскольку в эксперименте невозможно непосредственно измерить значения  $k_{ic}$ ,  $k_{isc}$  и  $k_{rad}$  требовалось оценить их приближенно, основываясь на данных об энергиях состояний, их временах жизни и квантовом выходе переходов. Особую сложность представляла оценка констант скорости ИС переходов, так как ее нельзя измерить в эксперименте напрямую. Ее значение было получено путем исключения вкладов излучательных и интеркомбинационных переходов. Для упрощения задачи было сделано несколько допущений. Во-первых, молекула может релаксировать из состояния  $S_2$  в состояние  $S_0$  только по излучательному механизму. Во-вторых, молекула может релаксировать из состояния  $S_2$  в  $S_1$  только по ИС механизму. В-третьих, вклад перехода из состояния  $S_2$  в любое триплетное состояние пренебрежимо мал по сравнению с вкладами других путей распада. Это правило не всегда соблюдается для некоторых молекул,

например, в случае с азуленом [149], но в общем случае мы считаем его верным. При распаде из состояния  $S_1$  все переходы, которые не являются излучательными или интеркомбинационными, считаются IC переходами.

В таблице 9 представлены экспериментальные данные для выбранных молекул. Для большинства из них были определены значения пиков флуоресценции  $S_1$  и  $S_2$ . Однако для индола и хинолина не удалось найти информацию о пиках  $S_2$ . При этом для него известно значение пика поглощения  $S_2$ , который находится на  $46500 \text{ см}^{-1}$ . У азулена и бенз[а]азулена флуоресценция из состояния  $S_2$  на четыре порядка интенсивнее, чем из состояния  $S_1$ . В то же время у бензантрацена, бензоазулена, периена и хризена интенсивность флуоресценции из состояния  $S_1$  более чем на два порядка выше, чем из состояния  $S_2$ . Хинолин и изохинолин, напротив, демонстрируют слабую флуоресценцию из состояния  $S_1$ . В таблице также указаны квантовые выходы переходов  $S_1 \rightarrow T_1$ . Хотя в данной работе не исследуются непосредственно эти переходы, их необходимо учитывать для корректной оценки экспериментальных констант скоростей IC переходов. Для бензоантрацена, хризена и пирена ISC является основным безизлучательным путем распада  $S_1$ -состояния. Для остальных молекул, согласно экспериментальным данным, лишь часть возбуждения теряется через ISC

Была проведена проверка модифицированной модели БДП. Расчетные значения  $k_{IC}$  сравнивались с экспериментальными данными, чтобы убедиться в их соответствии. Особое внимание уделялось константам для IC переходов  $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $S_2 \rightarrow S_0$ , и  $S_2 \rightarrow S_1$ . В рамках данной работы не рассматривались интеркомбинационные переходы. Прежде всего, расчётные константы  $k_{ic}$  проверялись на соответствие закону с энергетической щелью. Только если не наблюдалось значительного отклонения от закона, полученные константы скорости сравнивались с экспериментальными данными. Результаты сравнения позволили сделать вывод о возможности практического применения модели и установить её границы применимости.

Для выбранных молекул был проведен расчет констант скорости неадиабатических и излучательных переходов с использованием модифицированного БДП с учетом растворителя (2.12) и (2.28). Для расчета в качестве растворителя был выбран **циклогексан**, поскольку он является распространённым неполярным растворителем, который часто используется в спектроскопии. Значение частоты Дебая для циклогексана равно  $2,19 \cdot 10^4$  Хартри [175]. Выбор пал на неполярный растворитель в силу того, что он наименьшим образом будет влиять на энергию возбужденных состояний молекул. Расчет ab initio параметров (энергий, констант неадиабатического взаимодействия, гессиана и т. д) был проведен с применением методов DFT или TD-DFT на уровне теории  $\omega$ b97x-D/cc-pVTZ с учетом растворителя в PCM/SMD. Корректность выбора функционала и базиса была верифицирована по энергии вертикального перехода, которая проверялась на предмет соответствия с экспериментальными значениями.

Таблица 9 — Экспериментальные значения энергии флуоресценции  $S_1$  и  $S_2$ , и соответствующие им значения квантового выхода флуоресценции  $\phi_{fl}$ ,  $\tau_{fl2}$ , времена жизни состояний  $\tau_{fl1}$ ,  $\tau_{fl2}$ , а также квантовый выход интеркомбинационного перехода  $\phi_{isc}$  ( $S_1 \rightarrow T_1$ )

Молекула	$S_1$ (см <sup>-1</sup> )	$S_2$ (см <sup>-1</sup> )	$\phi_{fl}$	$\tau_{fl1}$ (нс)	$\phi_{fl2}$	$\tau_{fl2}$ (нс)	$\phi_{isc}$
Азулен	14259 <sub>а</sub> [150]	28771 <sub>а</sub> [150]	1,5·10 <sup>-6</sup> (д. [152])	0,0009 <sub>а</sub> [150]	0,046 <sub>б</sub> [151]	2,0 <sub>а</sub> [150]	4·10 <sup>-6</sup> (д. [149])
	14370 <sub>б</sub> [151]	28380 <sub>б</sub> [151]		0,00103 <sub>б</sub> [153]	0,041 <sub>в</sub> [151]	1,33 <sub>б</sub> [151]	
	14520 <sub>в</sub> [151]	28510 <sub>в</sub> [151]		0,00142 <sub>г</sub> [153]	0,040 <sub>г</sub> [151]	1,31 <sub>в</sub> [151]	
Бенз[а] азулен	14660 <sub>г</sub> [151]	28610 <sub>г</sub> [151]		0,0015 <sub>д</sub> [152]		1,35 <sub>г</sub> [151]	
	12883 <sub>е</sub> [154]	24826 <sub>е</sub> [154]	3·10 <sup>-7</sup> (е.ж.[154])	-	0,002 <sub>ж</sub> [154]	0,095 <sub>е</sub> [154]	
Бензантрацен	12998 <sub>ж</sub> [154]	24784 <sub>ж</sub> [154]			0,066 <sub>ж</sub> [154]	0,066 <sub>ж</sub> [154]	
	13068 <sub>з</sub> [154]	24976 <sub>з</sub> [154]			0,068 <sub>з</sub> [154]	0,068 <sub>з</sub> [154]	
Бензо[а]пирен	26100 <sub>и</sub> [155]	28900 <sub>к</sub> [156]	0,22 <sub>в</sub> [155]	60 <sub>и</sub> <sub>в</sub> [155]	0,0048 <sub>к</sub> [156]	-	0,77 <sub>б</sub> [155]
	24500 <sub>в</sub> [155]		0,20 <sub>б</sub> [155]	44,1 <sub>б</sub> [155]			0,82 <sub>в</sub> [155]
Хризен	24389 <sub>з</sub> [157]	27000 <sub>к</sub> [159]	0,42 [160]	27,3-49 <sub>з</sub> [158,160]	0,0002 <sub>к</sub> [159]	5,0 <sub>к</sub> [159]	
	24500 <sub>з</sub> [158]		0,4 <sub>з</sub> [158]	29 <sub>з</sub> [157]			
Индол	27700 <sub>и</sub> [161]	32500 <sub>к</sub> [156]	0,23 <sub>и</sub> [161]	50; 56 <sub>и</sub> [161]	1,2·10 <sup>-6</sup> (*). <sub>к</sub> [156]	6,0 <sub>к</sub> [162]	0,77 <sub>и</sub> [161]
	35712 <sub>и</sub> [163]	46514 <sub>д</sub> [163]	0,23 <sub>в</sub> [165]	4,9 <sub>в</sub> [165]	-	-	0,041 <sub>и</sub> [166]
Изохинолин	35232 <sub>к</sub> [164]		0,16-0,27 <sub>д,г,з,б</sub> [163]	4,65 <sub>д</sub> [166]			
	31407 <sub>и</sub> [167]	31940 <sub>а</sub> [168]	<0,01 <sub>и</sub> [167]	0,3 <sub>к</sub> [169]			0,19-0,24 <sub>д</sub> [170]
Перилен	31164 <sub>и</sub> [167]		0,6±0,06 <sub>и</sub> [167]				0,21 <sub>и</sub> [171]
	22700 <sub>и</sub> [161]	32000 <sub>к</sub> [156]	0,84 <sub>и</sub> [161]	7,9 <sub>и</sub> [161]	<0,01· $\phi_{fl1}$ <sub>м</sub> [173]	0,0009 <sub>м</sub> [173]	0,03-0,07 <sub>г</sub> [172]
Пирен	26900 <sub>к</sub> [159]		0,8-0,98 <sub>г</sub> [172]	4,1 <sub>м</sub> [173]			
	26830 <sub>о</sub> [161]	31000 <sub>к</sub> [159]	0,78; 0,92 <sub>о</sub> [161]	450; 515 <sub>о</sub> [161]			0,22 <sub>о</sub> [161]
Хинолин	32000 <sub>и</sub> [170]		0,00002 <sub>д</sub> [170]	2,5 <sub>и</sub> [174]			0,43-0,5 <sub>д</sub> [170]

(\*). Квантовый выход хризена приблизительно оценен в работе [156]. Экспериментальное значение найдено было для:

а) Молекуллярный пучок; б) Циклогексан; в) Этанол; г) Ацетонитрил; д) Изопентан; е) Метилциклогексан; ж) Толуол; з) Метанол; и) Диэтиловый эфир + Изопентан + Этанол (5:5:2); к) Газовая фаза; л) Вода; м) о-Тексан; н) Бензол; о) Полиметилакрилат; п) Метилпентан

В результате расчета были найдены равновесные геометрии состояний, их энергии, гессиан для большинства молекул, хотя для некоторых случаев наблюдались затруднения. Например, молекулу индола не удалось оптимизировать в  $S_2$ , поскольку для нее  $S_2$  и  $S_1$  пересекаются в области равновесной геометрии  $S_2$ . Равновесную точку невозможно найти из-за пересечения ППЭ, но в силу этого же пересечения и нет необходимости ее находить. Если в этой точке  $S_2$  пересекается с  $S_1$ , значит, переход  $S_2 \rightarrow S_1$  будет происходить практически мгновенно. В остальных случаях пересечения ППЭ в равновесной точке не наблюдалось. Было проведено сравнение расчетных  $E_{if}^{ver}$  с энергией флуоресценции (таблица 10). Поскольку в литературе для некоторых молекул представлено несколько значений, в таблице приведено усредненное значение энергии. Усреднение значений было допустимо в рассматриваемых случаях, поскольку растворитель практически не влияет на энергию перехода (таблица 9). Из полученных данных видно, что для большинства молекул расчетная энергия отличается от экспериментальной не более чем на  $600 \text{ см}^{-1}$  (таблица 10). В отдельных случаях отклонение может достигать  $1000\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$  для азулена ( $S_2 \rightarrow S_0$ ), бензантрацена ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), перилена ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) и хризена ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Исключительным является случай пирена, для которого разница значений составляет  $3800 \text{ см}^{-1}$  или  $0,5 \text{ эВ}$ . При этом отклонение составляет примерно  $12 \%$  от общей энергии перехода. Несмотря на данное одиночное отклонение, согласованность между экспериментом и теорией очень хорошая, что позволяет нам использовать данные энергии в дальнейшем расчете.

На следующем шаге с использованием параметра  $\Xi$  проведена оценка того, насколько условия протекания переходов соответствуют гармоническому приближению. Согласно полученным данным, половину переходов можно отнести к гармоническим, так как в их случаях  $\Xi < 10 \%$  (таблица 10). Умеренный ангармонизм наблюдается для  $S_2 \rightarrow S_0$  переходов в молекулах бенз[а]азулена и хризена,  $S_2 \rightarrow S_1$  переходах молекул хризена и хинолина,  $S_1 \rightarrow S_0$  перехода бенз[а]азулена. Сильный ангармонизм был обнаружен для азулена ( $S_2 \rightarrow S_0$ ), перилена ( $S_2 \rightarrow S_1$ ), хинолина ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Чем больше значение параметра  $\Xi$ , тем выше шансы, что расчетное значение будет отличаться от экспериментального. При этом, величина  $\Xi$  не показывает, насколько велико будет отличие. Вклад ангармонизма в константу скорости зависит так же от других факторов, таких как спектральная плотность и величина неадиабатического взаимодействия.

На заключительном этапе расчета были получены значения констант скоростей  $k_{ic}$  (таблица 10). Во всех случаях расчет успешно сошелся, кроме расчета констант скорости для  $k_{ic}(S_2 \rightarrow S_1)$  хризена. Обратим внимание, что к некоторым результатам для  $S_2 \rightarrow S_1$  следует относиться с настороженностью. В ряде молекул состояния  $S_1$  и  $S_2$  находятся близко друг к другу, из-за чего модель может выходить за границы применимости. Константа  $S_2 \rightarrow S_1$  пирена

составляет  $6,98 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ . В силу неопределенности Гейзенберга для такой константы скорости перехода неопределённость энергии перехода равна  $1800 \text{ см}^{-1}$  при энергии перехода  $185 \text{ см}^{-1}$ . Состояния  $S_1$  и  $S_2$  будут смешиваться друг с другом, а значит, величина, характеризующая переход между ними, не имеет смысла. В других случаях неопределенность энергии не превышает 2 % от разности энергий, а значит, состояния можно рассматривать как отдельные. Соответственно, в остальных случаях полученная константа скорости является осмысленной величиной.

Таблица 10 — Сравнение расчетных результатов с экспериментом. В качестве экспериментальных энергий приведены энергии флуоресценции, а под теоретической энергией понимается  $E_{if}^{ver}$ .

Переход	Молекула	E	Энергия ( $\text{см}^{-1}$ )		Расчетная $k_{ic}(\text{c}^{-1})$	Эксперимент. $k_{ic}(\text{c}^{-1})$	
			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		

Время, затраченное на расчет, варьируется в диапазоне от нескольких минут до нескольких часов. Минимальное время расчета составило 5 минут для перехода  $S_2 \rightarrow S_0$  в молекуле хинолина, а максимальное - 5 часов 43 минуты для перехода  $S_2 \rightarrow S_0$  в перилена. На рисунке 31 показана зависимость времени расчета от числа степеней свободы. Эта зависимость не слишком крутая (квадратичная, судя по уравнениям теории, а не экспоненциальная), что позволяет нам использовать эту модель для расчета констант скорости движения крупных молекул. Основным преимуществом модифицированного БДП метода является умеренное время расчета.

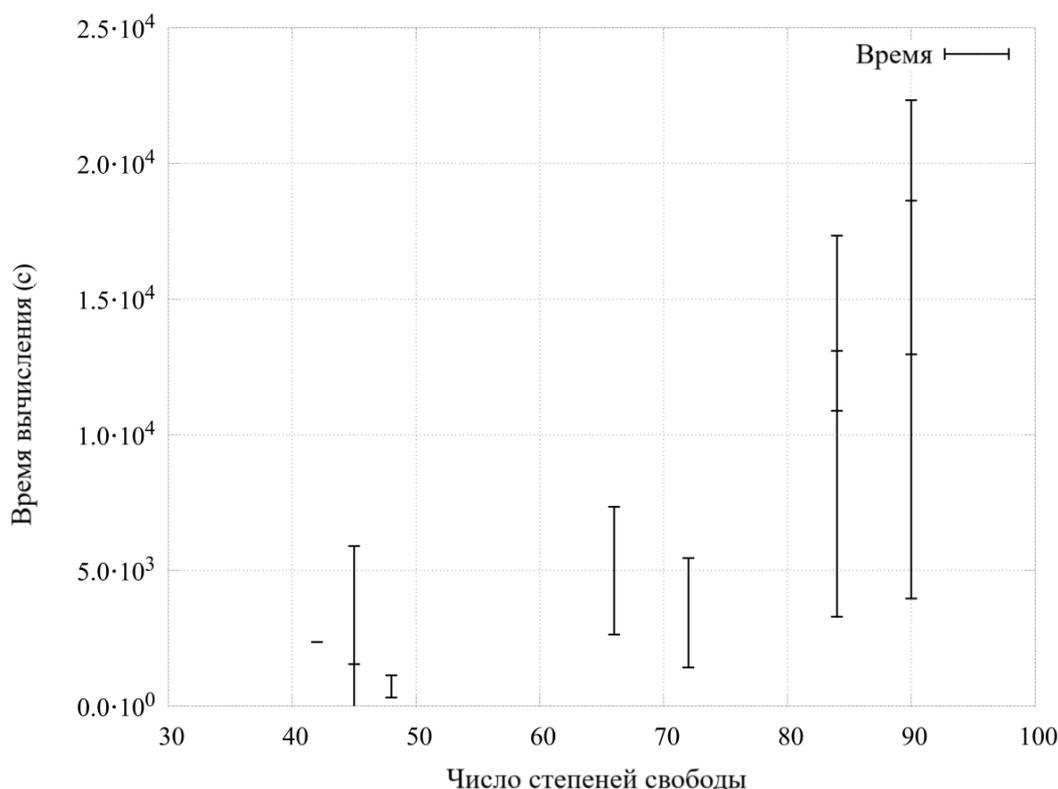


Рисунок 31 — Зависимость времени, затраченного на расчет константы скорости IC перехода, от числа степеней свободы в молекуле

О корректности расчетных  $k_{ic}$  можно судить по тому, подчиняются ли результаты закону с энергетической щелью или нет (Рисунок 32). Подавляющее большинство случаев строго подчиняются закону, даже когда точки принадлежат к структурно разным молекулам. При этом несколько точек нарушают закон с энергетической щелью в сторону занижения, к ним относятся переходы  $S_2 \rightarrow S_0$  молекул азулена, бензо[а]пирена, бензантрацена, пирена, перилена и хризена. Данные переходы имеют энергию большую чем  $28000 \text{ см}^{-1}$ . Наличие отклонения от закона не коррелирует со значением  $\Xi$ . Переходы  $S_2 \rightarrow S_1$  перилена и пирена имеют наибольшее отклонение при  $\Xi < 10 \%$ . В это время переходы с наибольшим  $\Xi$ , а именно переходы хинолина ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) и перилена ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) лежат на общей кривой. Следовательно, отклонение  $S_2 \rightarrow S_0$  для азулена, пирена, перилена, хризена не вызвано ангармонизмом. Можно было бы предположить,

что ошибка является следствием того, что не был учтен эффект Душинского. Однако если бы отклонение было бы действительно вызвано искажением мод в возбужденном состоянии, то переходы  $S_2 \rightarrow S_1$  имели бы те же проблемы. Однако переходы  $S_2 \rightarrow S_1$  лишены таких проблем, что позволяет исключить Душинского. Поскольку проблема наблюдается только в области высоких энергий, то можно предположить, что модель плохо описывает спектральную плотность в данной зоне. Функция Пекара аппроксимирует только интегралы перекрытия (2.5), а переходные интегралы (2.4), которые также входят в выражение в виде множителя, остаются в исходном виде и принимают дискретный набор значений. Возможно, из-за этого в некоторых случаях, модель плохо справляется с описанием плотности в зоне высоких энергий.

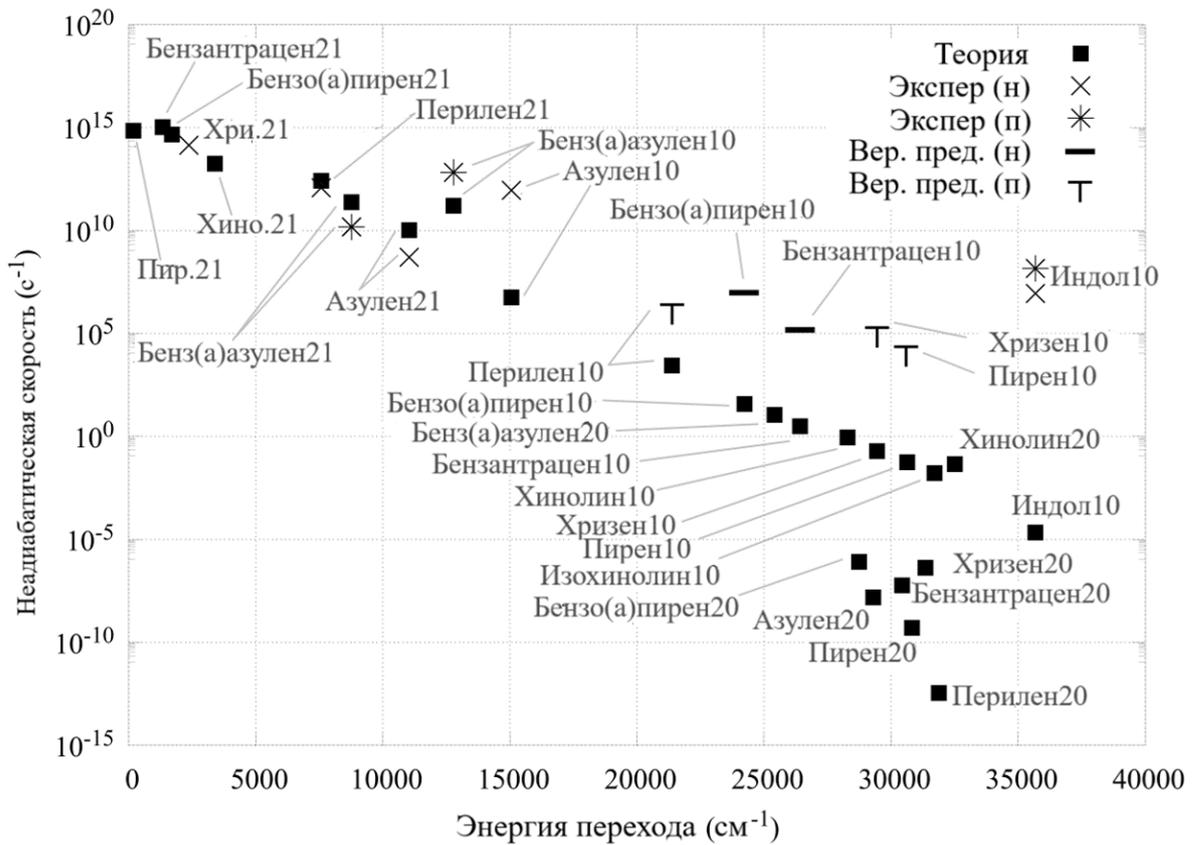


Рисунок 32 — График зависимости констант скоростей  $k_{ic}$  от энергии перехода

На основе данных из литературных источников была проведена оценка значений экспериментальных констант  $k_{ic}$ . Удалось определить константы скорости неадиабатических переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $S_2 \rightarrow S_1$ , однако с определением  $S_2 \rightarrow S_0$  возникли сложности. Эксперимент не позволяет точно установить, по какому из путей происходит безызлучательная релаксация  $S_2$  — через  $S_2 \rightarrow S_0$  или  $S_2 \rightarrow S_1$ . Обычно считают, что большая часть релаксации осуществляется через  $S_2 \rightarrow S_1$ , а доля  $S_2 \rightarrow S_0$  пренебрежимо мала. Поскольку оценить эту долю невозможно, данные для  $k_{ic}(S_2 \rightarrow S_0)$  не представлены в таблице. В данной работе предполагается, что все  $k_{ic}(S_2 \rightarrow S_0)$  равны нулю. В релаксации  $S_1$  важную роль играет ISC, от точности определения  $\phi_{isc}$  зависит

корректность оценки  $k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0)$ . Поскольку для бензо[а]пирена квантовый выход  $\phi_{isc}$  не был известен, не было возможности найти для него константу скорости чистого IC перехода. Значение для бензо[а]пирена, представленное в таблице 10, включает обе составляющие безызлучательной релаксации. Напротив, для молекул перилена, бензантрацена, хризена и пирена квантовый выход  $\phi_{isc}$  был известен, но он практически совпадал с общим квантовым выходом всех безызлучательных процессов. В этой ситуации  $\phi_{ic}$  оказалась пренебрежимо малой величиной, что затрудняло её оценку. В релаксации  $S_1$  возрастает роль ISC, которым нельзя пренебречь. Таким образом, корректность оценки  $k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0)$  зависит от точности, с которой был определен  $\phi_{isc}$ . Поскольку для бензо[а]пирен не был известен квантовый выход  $\phi_{isc}$ , не было возможности найти для него константу чистого IC перехода. Значение  $k_{IC}$  бензо[а]пирен, представленное в таблицу 10, включает обе составляющей безызлучательной релаксации. В случае молекул перилена, бензантрацена, хризена и пирена квантовый выход  $\phi_{isc}$  наоборот был известен, но он практически равен совокупному квантовому выходу всех безызлучательных процессов. В данном случае  $\phi_{ic}$  пренебрежимо малая величина, что создает сложности в ее оценке. Поскольку точное определение  $\phi_{ic}$  было невозможно, по аналогии с работой В. Л. Ермолаева [161], здесь условно считалось, что  $\phi_{ic}=0$ . Это означает, что для перилена, бензантрацена, хризена и пирена значения  $k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0)$ , представленные в таблице 10, отражают возможную верхнюю границу для этой константы. Для азулена и индола выход ISC незначителен по сравнению с другими процессами безызлучательной релаксации. Это позволяет предположить, что в их случае  $k_{ic}$  должны быть определены с высокой точностью.

Сравним результаты расчётов с экспериментальными данными. Как уже упоминалось, экспериментальные константы  $k_{ic}(S_2 \rightarrow S_0)$  для выбранных молекул считаются нулевыми. Следовательно, расчётные скорости для  $S_2 \rightarrow S_0$  также должны быть малыми величинами по сравнению с безызлучательными переходами. Из анализа исключим азулен, пирен, перилен и индол, так как для них расчётные константы скорости явно не соответствуют общей закономерности. Для оставшихся молекул — бенз[а]азулена и хинолина — расчётные константы скорости составляют от 0,01 до  $10 \text{ c}^{-1}$ , что является очень низким значением для прямых переходов. Проверка констант скорости  $k_{ic}(S_2 \rightarrow S_0)$  была проведена лишь качественно, в то время как для  $S_1 \rightarrow S_0$  можно провести прямое количественное сравнение. Для  $k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0)$  бенз[а]азулена теория и эксперимент расходятся не более чем на два порядка. В остальных случаях наблюдается расхождение на три и более порядков. Оставшиеся молекулы можно разделить на две группы, которые следует рассматривать отдельно. К первой группе относятся молекулы перилен, бензо[а]пирен, бензантрацен, хризен и пирен, для которых удалось оценить верхнюю экспериментальную границу констант скорости. Как видно на рисунке 32, расчетные значения оказываются ниже этой границы, что делает результаты правдоподобными. Однако

остается неясным, соответствуют ли эти значения истинным скоростям  $k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0)$ . Ко второй группе молекул принадлежат азулен и индол, для которых величина  $\phi_{isc}$  значительно меньше, чем суммарный выход конверсии. Это позволяет с достаточной точностью определить выход конверсии. Однако расхождение между расчетом и экспериментом здесь является максимальным из всей выборки.

Поскольку минимальное полученное расхождение составляет 1-2 порядка и даже более, если речь идет об области высоких энергий, возникает необходимость сравнить этот результат других исследователей. Прямое сравнение между теорией и экспериментом было получено для большого набора молекул только в работе Ши [120]. График на рисунке 32, по-видимому, соответствует графику, представленному в работе [24]. Мы также получили умеренное расхождение в 2 порядка для энергий переходов ниже  $15000 \text{ см}^{-1}$ . Однако в области высоких энергий мы получили меньшее расхождение с экспериментом, равное 5 порядкам, против 7 порядков у Ши [120]. Вероятно, это связано не с тем, что наша модель была чем-то лучше модели Ши [120], а связана лишь с тем, как в наших работах оценивались экспериментальные значения констант скоростей. В данной диссертационной работе экспериментальное значение  $k_{isc}$  было получено как отношение квантового выхода интеркомбинационного перехода  $\phi_{isc}$  к времени жизни 1-го возбужденного состояния  $\tau_1$ , в то время как константа скорости  $k_{ic}$  была найдена как отношение  $(1 - \phi_{isc} - \phi_{f11})/\tau_1$ . Напротив, в работе Ши считалось, что  $k_{isc}$  является величиной, обратной времени жизни состояния  $\tau_1$ , а константа  $k_{ic}$  в свою очередь рассматривалась как отношение между  $(1 - \phi_{f11})$  и  $\tau_1$ . Это означает, что константа  $k_{ic}$ , полученная у Ши, соответствует в данной работе сумме констант скорости всех безызлучательных переходов  $k_{ic} + k_{isc}$ . Поскольку в данной диссертационной работе для молекул, у которых практически вся безызлучательная рекомбинация протекает через ISC-канал, было введено допущение  $k_{ic} \leq 0,01 \cdot k_{isc}$  разница в 2 порядка становится закономерным результатом в диапазоне высоких энергий. В диапазоне низких энергий между достигнутыми погрешностями из двух работ нет существенной разницы, потому что  $k_{ic}$  играет важную роль в этом диапазоне, а также потому, что  $k_{isc}$  пренебрежимо мала для набора молекул из работы Ши [120]. Это говорит о том, что результаты, полученные с использованием функции Пекариана, согласуются с общепринятыми результатами.

Вначале стоит подчеркнуть, что фактические значения  $k_{ic}$  невозможно определить для большинства молекул из-за отсутствия данных об их  $\phi_{isc}$ . Для перилена, бензо[а]пирена, бенз[а]азулена и других подобных молекул был определен верхний предел, равный  $\approx 0,01 \cdot k_{nr}$ . Как видно из рисунка 32, рассчитанные значения находятся в пределах допустимых границ. Однако поскольку разница между расчетным значением и верхним пределом составляет 5 порядков, мы не можем оценить возможную теоретическую ошибку в этой области. Возможно,

истинные значения констант скорости переходов ближе к верхнему пределу, чем расчетные скорости. Предположим, что разница может быть вызвана не только сложностью экспериментальной оценки, но и теоретической ошибкой. Список потенциальных факторов состоит из неучтенных температуры, ангармонизма, эффекта Душинского, неадиабатического взаимодействия 2-го порядка (в статьях часто называется, как эффект Герцберга-Теллера). Влияние этого фактора рассматривалось в работах Дж. Рен [106], Р. Валиева [112, 119], М. Венцеля [176], А. Гуменюка [177] и С. Банерджи [178]. Рассмотрим возможное влияние каждого эффекта в отдельности. Повышение температуры от 0 до 300 К может изменить константу скорости на несколько десятков процентов [106, 178]. Константа скорости с эффектом Душинского отличается от скорости без него всего на 1 порядок [119]. Учет неадиабатического взаимодействия 2-го порядка может изменять IC на 1-2 порядка [119]. Существует противоречивая информация о влиянии ангармонизма. В работах Венцеля [176] и Гуменюка [177] разница не превышает 2 порядков. В работах Валиева ангармонизм может изменять IC константы на 2-15 порядков [112, 119]. Противоречие может быть вызвано способами учета ангармонизма, которые использовали авторы. Также Валиев обнаружил, что величина вклада ангармонизма в результирующую константу скорости зависит от энергии перехода, и она с большей силой проявляется в области энергий выше 20000-25000  $\text{см}^{-1}$  [112]. Аналогичный результат был получен Рен, который показывает зависимость гармоничности от энергии [106]. Гармоническая и ангармоническая аппроксимации дают одинаковые результаты в диапазоне ниже 12000  $\text{см}^{-1}$ , после чего скорости начинают расходиться. Это расхождение достигает 2 порядков при 20000  $\text{см}^{-1}$  [106]. Потенциально, реальные IC скорости могут отличаться от расчетных в диапазоне энергий выше 15000  $\text{см}^{-1}$  из-за ангармонизма.

Судя по анализу возможных отклонений, который могут привноситься неучтенными эффектами, разрыв между теорией и верхней экспериментальной оценкой константы скорости может быть вызван не только подходом к оценке последней, но и неучетом ангармонизма. Ранее было отмечено, что для некоторых переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  экспериментальная оценка может быть завышена, однако это не делает расчетные результаты более достоверными. Если есть расхождение, это может быть связано с ангармонизмом. Однако в диапазоне высоких энергий большинство молекул имеют приемлемый E-фактор. Из этого очевидно вытекает, что E-фактор не может предсказать влияние ангармонизма в диапазоне высоких энергий. E-фактор позволяет проверить, соответствует ли ППЭ требованиям к гармонической поверхности только в той области, в которой происходит переход. Это вероятно позволяет обеспечивать корректность гармонического приближения в диапазоне низких энергий (до 15000  $\text{см}^{-1}$ ). Однако на форму колебательных волновых функций может влиять не только кривизна поверхности в области равновесной точки ППЭ, но и также удаленные части ППЭ [106]. Учет влияния этих удаленных

участков в крайней степени затруднен, поскольку в данной области энергии ППЭ может иметь достаточно сложную форму, для описания которой не будет достаточно аппроксимации членами ряда Тейлора 2-го и 3-го порядков. С другой стороны, существует сложность в определении  $\phi_{ic}$ , которая не позволяет получить точные экспериментальные оценки константы скорости  $k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0)$ . Проблема с определением скорости в этой области энергий носит общий характер. На рисунке 33 представлено четыре графика: первый представляет собой аппроксимацию для расчетных констант скорости IC переходов, а остальные три графика отображают зависимость константы скорости излучательного перехода для силы осциллятора 0,01, 0,1 и 1,0, рассчитанных по формуле Эйнштейна (1.13). Начиная с уровня  $15000 \text{ см}^{-1}$ , неадиабатический процесс становится медленнее, чем излучательный процесс с самой низкой силой осциллятора. После достижения уровня  $20000 \text{ см}^{-1}$  разница между ними становится существенной и достигает нескольких порядков. В таких условиях невозможно определить долю IC, поскольку её вклад становится незначительным по сравнению с излучательной релаксацией. Константа скорости  $k_{ic}$  становится пренебрежимо малой величиной для переходов с энергией выше  $15000\text{-}20000 \text{ см}^{-1}$ . В этой области становится затруднительным непосредственное сравнение эксперимента с теорией, и результаты расчета не могут быть применены на практике.

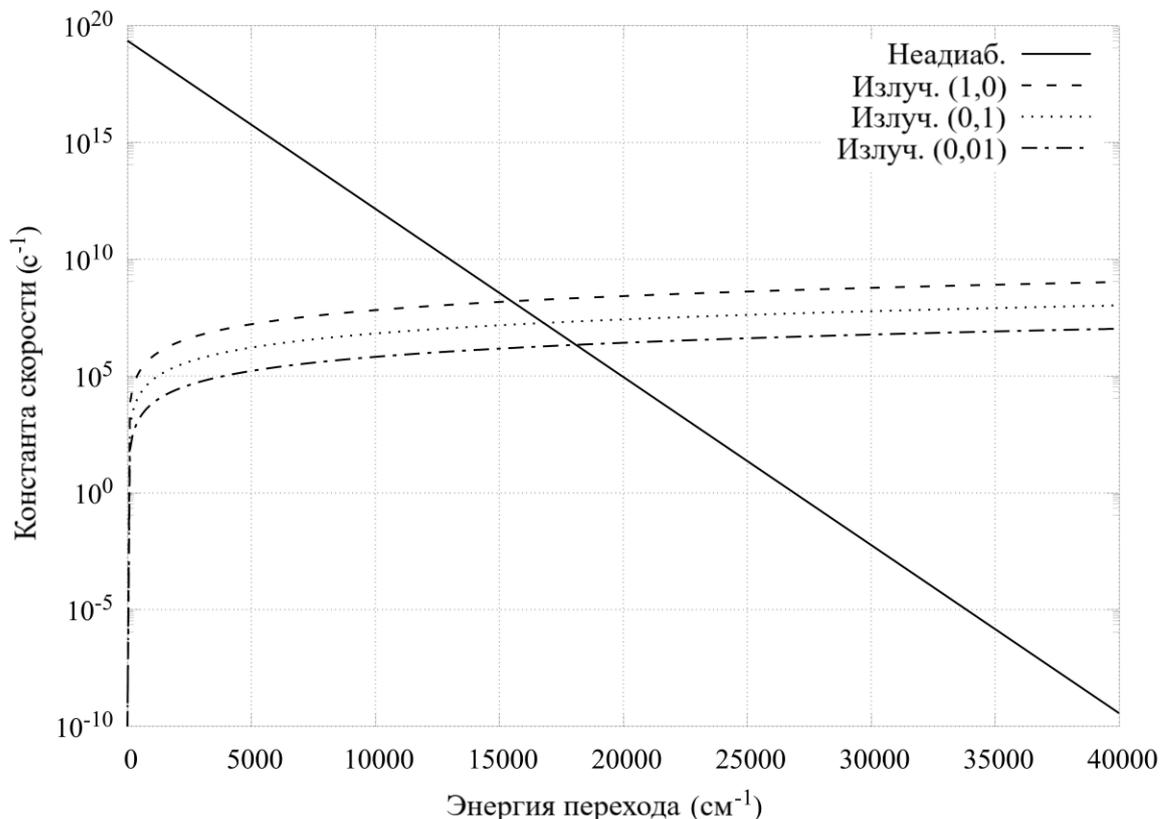


Рисунок 33 — Сравнение между константами скорости излучательных и безызлучательных переходов в зависимости от энергии перехода

Модифицированный метод БДП дает качественно верный результат, однако есть некоторые проблемы с точностью предсказаний. Согласно расчетным данным, представленным в таблице 10, можно сделать следующие выводы: азулен и бенз[а]азулен будут флуоресцировать преимущественно из состояния  $S_2$ ; перилен и пирен — из состояния  $S_1$ ; индол — только из состояния  $S_1$ . Однако модель не позволяет с высокой точностью оценить скорости переходов  $k_{ic}$ . Сравнительно невысокие ошибки, 1-2 порядка, наблюдаются для переходов  $S_2 \rightarrow S_1$ . Такой уровень погрешности не позволяет количественно предсказывать квантовые выходы. Более того, даже такая погрешность достигается только в диапазоне энергий до  $15000 \text{ см}^{-1}$ , что ограничивает область применения модели для переходов между возбужденными состояниями или для  $S_1 \rightarrow S_0$  переходов. Модифицированный метод БДП может быть полезен для исследования систем, где в первую очередь важна константа скорости переходов между возбужденными состояниями. Это позволяет использовать модель для прогнозирования флуоресценции, нарушающей правило Каша, и миграции возбуждения между молекулярными фрагментами. Однако для более точного предсказания квантового выхода и времен жизни состояний необходимы дальнейшие усовершенствования модели и учет сопутствующих эффектов.

### 2.3.3 Влияние на результат уровня теории

Константы скорости, найденные с помощью модифицированной модели БДП, зависят от параметров молекулы, которые рассчитываются квантово-химическими методами. Возникает вопрос о том, как сильно выбор базиса влияет на итоговый результат. В предыдущем подразделе для верификации модели параметры были рассчитаны с помощью DFT/TD-DFT с дисперсионным функционалом  $\omega$ b97x-D триэкспоненциальным базисом aug-cc-pVTZ. В общем случае для простых ароматических соединений этой комбинации будет достаточно, чтобы получить корректный результат. Однако, МЛС могут иметь достаточно большие размеры, что может делать использование этого базиса достаточно затратным. Также могут применяться другие функционалы, которые более оптимальны для решаемой задачи.

Требовалось удостовериться, что результат не зависит сильно от выбора функционала и базиса. Для проведения этой проверки были отобраны молекулы азулена и перилена, так как у них достаточно существенно отличаются энергии состояний  $S_1$  и  $S_2$  ( $>3000 \text{ см}^{-1}$ ). Поскольку варьирование энергии перехода при смене базиса вполне может достигать нескольких тысяч обратных сантиметров, исследование молекул с малым зазором между  $S_1$  и  $S_2$  будет малоинформативным, а поэтому лучше подходят азулен и перилен.

В таблице 11 представлены значения констант скорости переходов в азулене и перилеене, рассчитанные с помощью модифицированной БДП модели. Расчет проводился для молекулы в растворителе, которым, как и в прошлом разделе, являлся циклогексан. В исследовании рассматривались два функционала  $\omega$ b97x-D и CAMB3LYP и четыре различных базиса: триэкспоненциальный базис aug-cc-pVTZ и двухэкспоненциальные базисы 6-31G(d), 4-31G, SBKJC(d).

Таблица 11 – Сравнение констант скорости переходов, рассчитанных с помощью модифицированной БДП на разных уровнях теории с учетом растворителя (циклогексан).

Молекула	Переход	Функционал	Базис	Энергия (см <sup>-1</sup> )	$k_{IC}$ (с <sup>-1</sup> )
Азулен	$S_2 \rightarrow S_1$	$\omega$ b97x-D	aug-cc-pVTZ	11038	$1,06 \cdot 10^{10}$
		$\omega$ b97x-D	6-31G(d)	13440	$2,4 \cdot 10^9$
		$\omega$ b97x-D	4-31G	14149	$1,2 \cdot 10^9$
		$\omega$ b97x-D	SBKJC(d)	12458	$1,6 \cdot 10^9$
		CAMB3LYP	SBKJC (d)	12357	$3,2 \cdot 10^9$
Азулен	$S_2 \rightarrow S_0$	$\omega$ b97x-D	aug-cc-pVTZ	29303	$1,6 \cdot 10^{-8}$
		$\omega$ b97x-D	6-31G(d)	30818	$5,6 \cdot 10^{-11}$
		$\omega$ b97x-D	4-31G	31913	$1,5 \cdot 10^{-9}$
		$\omega$ b97x-D	SBKJC(d)	29246	$1,0 \cdot 10^{-12}$
		CAMB3LYP	SBKJC(d)	28964	$1,7 \cdot 10^{-12}$
Азулен	$S_1 \rightarrow S_0$	$\omega$ b97x-D	aug-cc-pVTZ	15056	$5,7 \cdot 10^6$
		$\omega$ b97x-D	6-31G(d)	17379	$1,2 \cdot 10^7$
		$\omega$ b97x-D	4-31G	17764	$5,1 \cdot 10^6$
		$\omega$ b97x-D	SBKJC(d)	17764	$2,2 \cdot 10^6$
		CAMB3LYP	sbkjc(d)	16607	$5,7 \cdot 10^7$
Перилен	$S_2 \rightarrow S_1$	$\omega$ b97x-D	aug-cc-pVTZ	7578	$2,6 \cdot 10^{12}$
		$\omega$ b97x-D	6-31G(d)	9032	$2,6 \cdot 10^{12}$
		$\omega$ b97x-D	4-31G	9269	$2,3 \cdot 10^{12}$
		$\omega$ b97x-D	sbkjc(d)	9046	$2,5 \cdot 10^{12}$
		CAMB3LYP	sbkjc(d)	8823	$1,2 \cdot 10^{12}$
Перилен	$S_2 \rightarrow S_0$	$\omega$ b97x-D	aug-cc-pVTZ	31883	$3,5 \cdot 10^{-13}$
		$\omega$ b97x-D	6-31G(d)	33799	$2,4 \cdot 10^{-12}$
		$\omega$ b97x-D	4-31G	34870	$3,2 \cdot 10^{-15}$
		$\omega$ b97x-D	sbkjc(d)	32189	$5,3 \cdot 10^{-13}$
		CAMB3LYP	sbkjc(d)	30761	$3,2 \cdot 10^{-12}$
Перилен	$S_1 \rightarrow S_0$	$\omega$ b97x-D	aug-cc-pVTZ	21373	$2,8 \cdot 10^3$
		$\omega$ b97x-D	6-31G(d)	24767	$6,3 \cdot 10^2$
		$\omega$ b97x-D	4-31G	25601	$2,0 \cdot 10^2$
		$\omega$ b97x-D	sbkjc(d)	23143	$2,8 \cdot 10^3$
		CAMB3LYP	sbkjc(d)	21938	$7,2 \cdot 10^2$

Расчет показал, что для переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $S_2 \rightarrow S_1$  константа скорости перехода может варьироваться в зависимости от базиса не более чем на порядок. При этом, для переходов  $S_2 \rightarrow S_0$ , энергия которых превышает  $20000 \text{ см}^{-1}$ , константа скорости может варьироваться до 4 порядков. Однако, для данных переходов итоговая скорость все равно остается пренебрежимо

малой, и искажение не влияет на итоговый результат. Также следует учитывать, что в предыдущем подразделе был выдвинут тезис, что область выше  $15000-20000 \text{ см}^{-1}$  лежит за пределами области применимости модели. Результаты находящиеся в пределах применимости модели имеют удовлетворительную погрешность при варьировании базиса и функционала. А следовательно, для исследования больших молекул вполне допустимо использовать двухэкспоненциальный базис вместо трехэкспоненциального.

## 2.4 Методика расчетов с использованием модифицированной модели

В процессе разработки и проведения верификации модифицированной БДП модели была выработана методика выполнения расчета. Методика состоит из нескольких шагов:

1. Проводится оптимизации геометрии в DFT для основного состояния и в TD-DFT для возбужденных состояний. В случае учета растворителя, он включается в модель через модель PCM/SMD. Для оптимизированных геометрий основного состояния проводится расчет гессиана, с последующим контролем мод на отсутствие седловых точек.
2. Проводится сравнение энергий равновесных геометрий для возбужденных состояний. Определяется порядок расположения орбиталей. Рассчитывается адиабатическая энергия перехода  $E_{if}$  для всех возможных пар начального и конечного состояний.
3. Для равновесных геометрий производится расчет энергий основного и всех возбужденных состояний. Производится идентификация оставшихся состояний по составу участвующих в них орбиталей. Вычисляются энергия вертикальных переходов  $E_{if}^{ver}$  между всеми парами состояний. Сохраняются данные для значений сил осцилляторов переходов.
4. При учете растворителя проводится расчета энергии реорганизации для каждой возможной пары состояний. Берут геометрии каждого состояния, оптимизированного в растворителе, и рассчитывают энергию данной фиксированной геометрии без учета растворителя. Зная энергии геометрии с учетом и без учета растворителя, проводят расчет энергии реорганизации в быстром и медленном приближениях по формулам (2.30) и (2.31) соответственно.
5. На TD-DFT уровне теории проводится расчет переходных интегралов кулоновского потенциала между всеми парами начального и конечного состояния. На их основе вычисляются константы неадиабатического взаимодействия.
6. Проводится переориентация геометрии возбужденных состояний с целью, чтобы они соответствовали условиям Экарта. Фиксируется геометрия, в которой был рассчитан гессиан. Далее центры масс геометрий начального и конечного состояния перехода совмещаются с центром масс геометрии основного состояния. Геометрии возбужденных состояний поворачиваются до тех пор, пока не начнут выполняться условиях Экарта. Контролируется выполнение условий Экарта в парах основное-конечное и конечное-начальное состояния.
7. Тензор неадиабатического взаимодействия поворачивается так, чтобы соответствовать новой ориентации геометрии начального состояния.

8. Для переориентированных геометрий проводится расчет факторов Хуанга-Рис при переходе из начального состояния в конечное. Расчет производится по формуле (2.6)
9. Проводится контроль на соответствие условиям гармонического приближения по формулам (1.26) и (1.27). В случае если параметр  $\Xi < 10 \%$ , считается, что молекула удовлетворяет условиям гармонического приближения.
10. Для каждого перехода с помощью формул (1.20-1.24) оцениваются начальные значения параметры  $w_z$  для энергии перехода  $E_{if}$ .
11. Значения параметров  $w_z$  подставляются в формулы для плотности спектра: в формулу (1.19) для вакуума и (2.28) для молекулы в растворителе.
12. Производится расчета константы скорости неадиабатического перехода  $k_{ic}$  по формулам (2.12-2.15). В случае если молекула обладает симметрией и переход неполносимметричный, то расчет  $k_{ic}$  производится по формуле (2.17).
13. Константы излучательных переходов рассчитываются по формуле (1.13).

Следование данной методике с высокой вероятностью должно привести к надежному результату. Шаги 6-12 были автоматизированы и реализованы в разработанной программе NATRC.

## 2.5 Выбор модифицированной модели в качестве основной

В этом разделе представлена разработка модифицированной модели БДП, необходимость создания которой обусловлена сложностями в использовании классической БДП модели. Неадиабатический переход представляет собой совокупность единичных переходов между колебательными уровнями начального и конечного электронных состояний. Количество таких переходов экспоненциально возрастает с увеличением числа степеней свободы, задействованных в процессе. Каждый переход зависит от произведения интеграла перехода одной из колебательных мод на интегралы перекрытия остальных колебательных мод. В данной работе интегралы перекрытия были сгруппированы таким образом, чтобы их можно было аппроксимировать аналитической функцией. Для аппроксимации были выбраны Гауссова, Пекарова и гибридная функции, возможность применения которых проверялась на примере полиаценов в вакууме: нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена. Было выявлено, что из предложенных функций наиболее подходящей для аппроксимации плотности является функция Пекара. В исследовании применялись два варианта функции Пекара: первый из них описывает только колебательные моды молекулы, а второй учитывает взаимодействие с растворителем. Также было установлено, что приближение FGR не очень хорошо описывает ISC переходы, что не позволяет использовать БДП модели для учета ISC в релаксации экситона. Разработанная модифицированная модель может применяться для расчета IC констант скорости переходов для молекул в вакууме и растворителе.

Верификация модифицированного метода БДП проводилась на небольших симметричных молекулах, и было изучено, как симметрия влияет на процесс расчета. Выяснилось, что интегралы перехода и перекрытия подчиняются различным правилам запрета, связанным с симметрией. Также было обнаружено, что для неполносимметричных переходов в симметричных молекулах член неадиабатического взаимодействия 2-го порядка равен нулю. Это означает, что такие переходы происходят исключительно в приближении 1-го порядка. Член 2-го порядка включает в себя вторую производную волновой функции по координате, и его учет в теоретическом расчете затруднен из-за того, что современные программные средства не позволяют его рассчитать. Это делает сложно реализуемым расчет констант IC скоростей на уровне аппроксимации 2-го порядка. Поэтому верификация модели может быть проведена только на переходах, в которых этот эффект незначителен или отсутствует. Учет влияния симметрии делает верификацию более надежной.

Проверка модифицированного БДП была проведена на различных соединениях, включая азулен, бенз[а]азулен, бензантрацен, бензо[а]пирен, хризен, индол, изохинолин, перилен, пирен и хинолин в среде циклогексана. В рамках этого исследования были рассчитаны константы  $k_{ic}$

для переходов между состояниями  $S_2 \rightarrow S_0$ ,  $S_2 \rightarrow S_1$  и  $S_1 \rightarrow S_0$ . В целом, модифицированный БДП обеспечивает качественное соответствие результатов экспериментам, однако возникают трудности с точной количественной оценкой, связанной как с проблемами достоверной оценки экспериментальных значений, так и с неучетом ангармонизма в области высоких энергий. Наилучшая сходимость с экспериментом наблюдается для переходов  $S_2 \rightarrow S_1$ , где расхождение не превышает двух порядков. Проблемы возникают для переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  с энергией более  $15000 \text{ см}^{-1}$ . Невозможно точно определить, что является источником расхождения: проблемы с моделью или сложности с корректной оценкой констант скорости. На основании полученных данных был сделан вывод, что данная модель не подходит для расчета точных квантовых выходов или времен жизни. Вместо этого, она может быть полезна для оценки констант скорости миграции возбуждения или для прогнозирования аномальной флуоресценции.

Помимо создания модифицированной БДП модели одним из важных итогов работы, в этом разделе была разработана методика расчета с её использованием. Эта методика включает в себя несколько ключевых этапов: подготовку исходных данных, содержащих параметры исследуемой молекулы, проведение оценки вклада ангармонизма при низких энергиях переходов, расчет энергии сольватации, расчет значений входных параметров формулы Пекара по приближенным формулам, нахождение истинных значений этих параметров методом градиентного спуска и непосредственный расчет констант скорости по формуле модифицированного БДП. Следуя этой методике и получая допустимые значения индикаторов, существует высокая вероятность получения точных результатов.

### Глава 3. Динамика возбужденных состояний в системе

*Результаты данной главы опубликованы в работах /203; 205/<sup>1</sup>*

В этой главе была сформулирована теоретическая схема МЛС и основные требования к её функционированию. Были введены ключевые понятия, такие как экситон, экситонная зона и зона состояний с переносом заряда, а также разъяснена их роль в МЛС. С физической точки зрения, процесс вычисления в МЛС можно описать как синхронное движение экситонов вдоль схемы и их взаимодействие друг с другом. Для обеспечения эффективной работы МЛС было предложено разделить её на две подсистемы: внутреннюю и внешнюю. Внешняя подсистема состоит из фрагментов с оптически яркими экситонными состояниями, в то время как во внутренней подсистеме все нижние экситонные состояния являются темными. Внешняя подсистема служит интерфейсом для приёма и передачи оптического сигнала, тогда как внутренняя подсистема занимается манипуляцией экситонами. На основе этой схемы были разработаны модельные молекулы для исследования динамики экситонов внутри подобных систем.

Для изучения динамики экситона в молекулярных системах были разработаны специальные модельные молекулы. Они позволяют исследовать, как экситон перемещается во внутренней подсистеме и преодолевает границы между внешней и внутренней подсистемами. В качестве основы для создания оптически ярких интерфейсов были выбраны 3Н-тиаксантен и дибензо-BODIPY. А для создания малоинтенсивных внутренних вентилях был использован ТТФ. На базе этих веществ было создано несколько различных конструкций. Исследование динамики экситона проводилось с помощью модифицированной БДП-модели, которая была описана в предыдущей главе. Полученные константы скорости переходов между экситонными состояниями позволили более глубоко проанализировать динамику экситона в этих системах.

Рассмотрим эти стадии исследования более подробно.

---

<sup>1</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [203] 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. [205] 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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 70%.

### 3.1 Теоретическая схема молекулярной логической системы

После тщательного анализа литературы было выявлено, что экситоны являются наиболее подходящими носителями сигнала в МЛС. В данной работе *экситонами* называют возбуждения, которые локализованы в пределах МЛВ. Между частями экситонных систем, как и фотонных, информация передаётся посредством передачи энергии. В фотонных системах эта энергия передаётся либо через излучение и поглощение фотонов, либо по FRET-каналу. Вентили в таких системах могут быть построены на основе конструктива, предложенного К. Л. Компа и Р. Д. Левини. Автор данной работы предлагает взять за основу систему из вентиляей, которые будут иметь такое же устройство, как и вентиль Компа-Левини, но с изменённым принципом передачи сигнала между ними. Вместо передачи фотонов через среду или передачи энергии через FRET-канал, будет использоваться передача экситонов *через неадиабатический канал*. Потенциально это может увеличить эффективность процесса и улучшить передаточные характеристики. Вентили, работающие на данном принципе, далее будут называться как *экситонные вентили*.

Исследования по интеграции МЛВ откроют путь к созданию молекул, способных выполнять сложные вычисления, таким, которые обычно выполняет арифметико-логическое устройство (АЛУ) в персональных компьютерах. В твердотельной электронике АЛУ представляют собой сложную схему, состоящую из множества логических вентиляей. В таких схемах вентили ведут себя одинаково, независимо от того, функционируют они в составе схемы или изолировано от нее. Поведение вентиля не зависит от его положения в схеме и типа соседних вентиляей. Однако характеристики молекул могут существенно меняться в зависимости от других молекул, которые находятся в непосредственном окружении, и от их свойств. Это усложняет процесс проектирования МЛС и требует комплексного подхода к разработке. Чтобы можно было проектироваться МЛС так же просто, как и традиционные логические схемы, свойства изолированного МЛВ не должны сильно меняться после того, как его включают в систему. Если свойства МЛВ будут стабильно сохраняться как в системе, так и вне её, это позволит использовать их в качестве базовых элементов для создания молекулярного аналога АЛУ.

Экситонные вентили в своем внутреннем устройстве копируют фотонные, а значит, предполагаемый экситонный вентиль должен обладать многими свойствами своего фотонного предшественника. Поскольку характеристики ПФ вентиля не меняются при интеграции в систему, он становится потенциальным кандидатом на роль кирпичика сложной МЛС. А вместе с ним на эту роль начинает претендовать экситонный вентиль. Вначале, рассмотрим подробнее коммуникационные свойства фотонного вентиля. В его случае изолированная молекула

обладает определёнными полосами поглощения и испускания излучения, которые зависят от структуры её энергетических уровней. В контексте молекулярной логики каждая полоса поглощения может рассматриваться как входной канал для передачи информации, а полоса испускания — как выходной. Если молекула поглощает фотон с определённой энергией, это означает, что по соответствующему входному каналу на неё подаётся логическая единица. И наоборот, если молекула испускает фотон с определённой энергией, то, значит, МЛВ передал логическую единицу по каналу, соответствующему данной полосе энергий. Экситонные вентили должны поглощать один или несколько экситонов с определённой энергией, а затем, после их обработки, испускать один или несколько экситонов с другой энергией. Эти диапазоны энергий на входе и выходе экситонного вентиля можно сравнить с полосами поглощения и испускания фотонных вентилях. Если интеграция экситонных вентилях не приводит к перемешиванию или искажению их возбужденных состояний, то экситонные вентили, также как и фотонные, подходят для построения сложных систем.

Чтобы МЛС функционировала описанным выше образом, каждый МЛВ должен задействовать исключительно те возбужденные состояния, которые локализованы в его пределах. Множество экситонных состояний молекулы образуют совокупность рабочих состояний МЛС. Когда извне поступает входной сигнал, молекула переходит в одно из таких состояний. Затем энергия перемещается через состояния, что можно представить как движение экситона по молекуле. Результат вычисления зависит от того, в каком конечном состоянии окажется молекула. Чтобы экситон двигался в нужном направлении, он изначально должен находиться на самом высоком состоянии, а каждое следующее состояние должно иметь меньшую энергию, чем предыдущее. Экситонная система будет работать, если посылать входной сигнал на состояние с наибольшей энергией, а считывать с состояния с наименьшей энергий. Все экситонные состояния, которые находятся между ними, образуют *зону рабочих состояний* или *экситонную зону*.

В экситонную зону могут попадать состояния с переносом заряда и те, при возбуждении в которые возможна фотоиндуцируемая химическая реакция. Если молекула окажется в одном из таких состояний, то в лучшем случае это приведет к временному сбою в работе, а в худшем — к разрушению МЛС из-за нежелательной химической реакции. Чтобы избежать таких проблем, все «вредные» состояния должны обладать большей энергией по сравнению с рабочими состояниями. Нежелательные фотохимические реакции можно предотвратить, правильно подбирая дизайн молекул. Состояния с переносом заряда, в силу своей специфики, сами будут выходить за пределы рабочей зоны. В МЛС такие состояния возникают, когда электрон переходит с ВЗМО одного МЛВ на НСМО другого. Однако из-за ослабления кулоновского взаимодействия с увеличением расстояния между электроном дыркой энергия состояния с

переносом заряда выше, чем энергия экситонного состояния (при условии, что фрагменты обладают приблизительно одинаковой величиной сродства к электрону). Чем дальше друг от друга находятся электрон и дырка, тем только выше будет энергия. В МЛС формируется *два канала* – нижний *экситонный* и расположенный *выше канал состояний с переносом заряда*. С практической точки зрения предпочтительнее, чтобы между двумя каналами была запрещенная зона, что позволило бы избежать спонтанных переходов молекулы из экситонного канала в канал состояний с переносом заряда.

Чтобы МЛС могла выполнять свои задачи, она должна обладать не только арифметическим устройством, но и специальным *интерфейсом*, позволяющим получать сигналы извне и возвращать результаты пользователю. Если для связи с МЛС используется свет, то молекула должна обладать определёнными полосами поглощения и испускания, которые будут использоваться для коммуникации. Полосы поглощения служат портами для приёма информации. Возбуждённые состояния молекулы, соответствующие этим полосам, должны обладать наибольшей энергией среди всех рабочих состояний МЛС. С другой стороны, рабочие состояния с наименьшей энергией отвечают за флуоресценцию в полосе, выделенной для передачи результатов вычислений пользователю. Другие рабочие состояния располагаются по уровню энергии между входными и выходными состояниями. Важно, чтобы эти состояния не поглощали и не испускали излучение, так как это может привести к ложному срабатыванию вентилей на внешние сигналы или к образованию паразитных каналов передачи между вентилями. Экситонные состояния внутренних вентилей должны быть темными, то есть вероятность перехода в эти состояния должна быть очень низкой. Этого можно достичь, наложив запрет на переход в эти состояния по пространственному перекрытию орбиталей, симметрии или спину.

Итак, МЛС состоит из двух частей: *внешней* и *внутренней подсистем*. Внешняя подсистема включает в себя входной и выходной интерфейсы, которые находятся в начале и конце пути экситона в молекуле. Входной интерфейс поглощает излучение, а выходной — испускает его уже после обработки сигнала внутри молекулы. Между интерфейсами находится внутренняя подсистема, которая обрабатывает поступающий сигнал. Чтобы исключить прямое взаимодействие внутренней подсистемы с излучением, все экситонные состояния внутри нее — темновые или малоинтенсивные. В силу этого, вентили внутренней подсистемы могут обмениваться экситонами только по неадиабатическому каналу. Связь внутренней подсистемы с интерфейсами так же осуществляется по неадиабатическому каналу.

МЛС функционирует благодаря взаимодействию экситонов, которые, в зависимости от их количества и энергии, могут сливаться или расщепляться, выполняя вычислительные операции. Эти процессы протекают внутри МЛВ, когда экситоны попадают на него одновременно.

Внутри экситонного вентиля экситоны ведут себя так же, как ведут себя кванты, поглощенные оптическим вентилем Компа-Левини. Из разных концов системы на вентиль приходит несколько экситонов, которые сливаются в один и переводят вентиль в одно из его возбужденных состояний. Рядом с вентилем расположены другие локализованные возбужденные состояния, попадая на которые экситон может уйти по различным путям. Каждое из этих состояний находится в резонансе с одним из состояний МЛВ. То есть, после поступления на МЛВ набора входных экситонов рождается новый экситон. В зависимости от его энергии он идет по одному из возможных путей, каждый из которых рассматривается выходной канал вентиля. Слияние экситонов на вентиле было теоретически рассмотрено в диссертационной работе Н. П. Д. Савая [88]. Однако в этой работе рассматривалось слияние экситонов с помощью FRET-механизма, в то время как в данной работе предполагается, что перемещение и превращение экситонов осуществляется исключительно неадиабатическим путем. Таким образом, с физической точки зрения работу МЛС можно рассматривать как движение экситонов от входного интерфейса через внутреннюю подсистему к выходному интерфейсу.

В экситонных логических схемах сами экситоны должны двигаться последовательно и синхронно друг другу. В таких схемах вентили работают с информацией в момент, когда экситон проходит через них. Это кардинально отличает их от классических вентилях, где входной бит может подаваться в течение длительного времени. Чтобы экситоны поступали на МЛВ одновременно, вентили, генерирующие их, также должны функционировать синхронно. Для этого внутреннюю подсистему необходимо разделить на ряды вентилях, расположенных друг за другом. Вентили в одном ряду обрабатывают сигнал одновременно. Процесс обработки осуществляется последовательно: после генерации экситонов на входном интерфейсе они попадают на 1-й ряд, где подвергаются обработке вентилями. Только после завершения работы вентилях 1-го ряда экситоны перемещаются на 2-ой ряд вентилях, где осуществляется их дальнейшая обработка. Они проходят через 3-й, 4-й и последующие ряды, пока не достигнут выходного интерфейса. В этой схеме крайне важно, чтобы все экситоны, находящиеся в МЛС, двигались параллельно друг другу и находились только на одном из рядов. Если хотя бы один экситон вырывается вперед или отстает, это может привести к ошибкам в работе системы. Сложность заключается в том, что возбужденное состояние, в котором все экситоны находятся на одном ряду, имеет приблизительно такую же энергию, как и состояния, в которых некоторые экситоны вырываются вперед или отстают. По этой причине требуется тщательный анализ кинетики таких систем, с исследованием всех возможных путей перехода.

Успешная работа экситонной МЛС зависит от эффективности неадиабатического переноса, который отвечает за передачу сигнала между вентилями. Экситон должен пройти

через всю систему быстрее, чем произойдёт релаксация. Во внутренней части МЛС экситон находится только в темновых или малоинтенсивных состояниях. Оптически яркие излучательные состояния он встречает только на интерфейсах внешней подсистемы. Неадиабатический перенос должен одинаково хорошо работать как при передаче экситонов между темновыми состояниями, так и при переходе от ярких к темновым и обратно. В этой работе изучается, как экситон передаётся между яркими и темными состояниями на границе между интерфейсом и внутренней подсистемой, а так же, как он передается между темновыми состояниями во внутренней подсистеме. А другие аспекты работы МЛС в рамках данной работы не рассматриваются.

Чтобы лучше понять процесс передачи сигнала между вентилями, необходимо абстрагироваться от некоторых свойств системы, которые могут усложнить ее изучение. В данном контексте не стоит учитывать, как вентили выполняют логические операции. Вместо этого мы можем рассмотреть самый простой вентиль, называемый БУФЕРОМ, который просто пропускает сигнал через себя без изменений. МЛС упрощается до цепи последовательно соединенных БУФЕРОВ (Рисунок 34). На концах этой цепи расположены интерфейсы для получения и передачи сигнала. Каждый ряд внутренней подсистемы содержит только один БУФЕР, который последовательно соединен со своими соседями в смежных рядах. Если рассматривать систему в динамике, то в процессе ее работы одиночный экситон рождается на входном интерфейсе, после чего направляется насквозь через цепь буферов на выходной интерфейс (Рисунок 35). В конце наступает релаксация с излучением фотона. Именно процесс движения экситона от вентиля к вентилю и является предметом исследования данной работы.

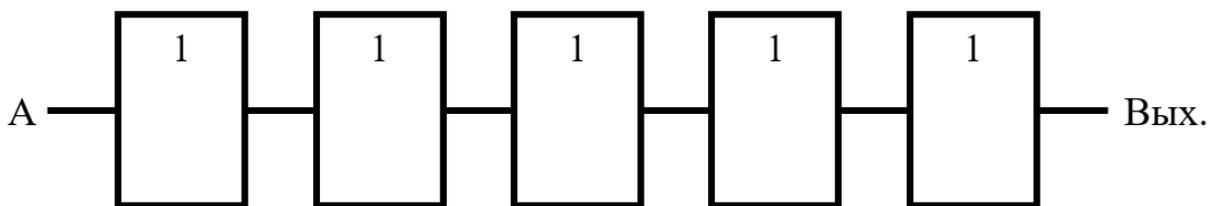


Рисунок 34 — Цепочка последовательно соединенных повторителей – простейшая логическая схема, которая может быть использована для изучения передачи сигнала в МЛС

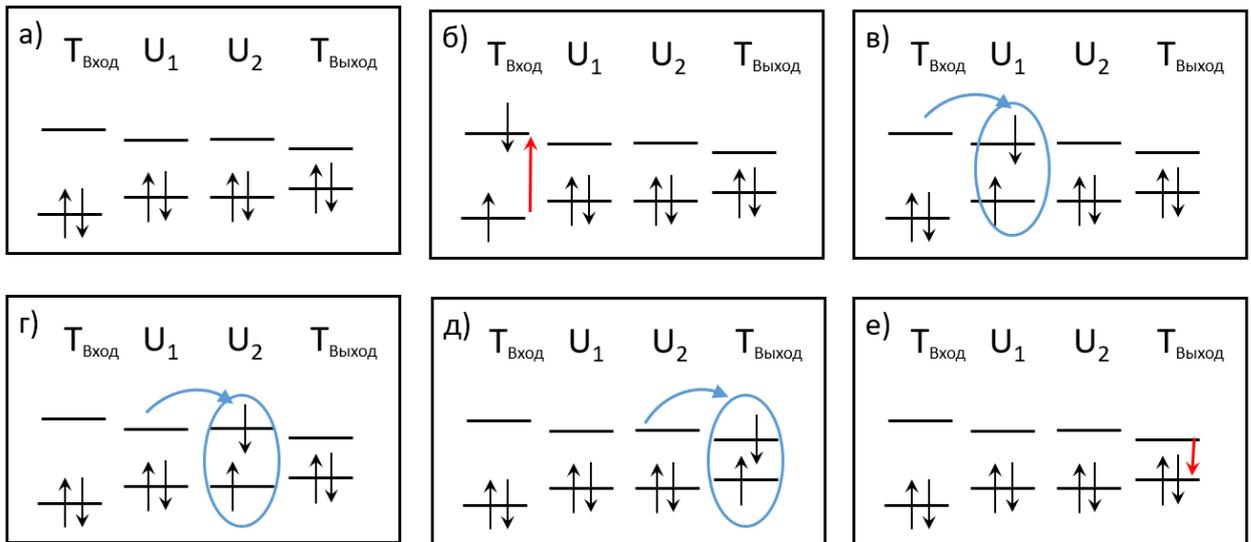


Рисунок 35 — Экситонная динамика в МЛС.  $T_{\text{Вход}}$  и  $T_{\text{Выход}}$  являются входными и выходными интерфейсами соответственно.  $U_1$  и  $U_2$  являются повторителями, которые относятся к внутренней подсистеме. (а) Основное состояние молекулы. (б) Возбуждение электронов во входном терминальном элементе. (в) Возбужденный электрон перемещается к первому промежуточному элементу, а электрон этого элемента движется в противоположном направлении. (г) Экситон перемещается от первого ко второму промежуточному элементу. (д) Экситон перемещается на выходной терминальный вентиль. (е) Экситон релаксирует на выходном вентиле.

## 3.2 Дизайн модельных молекул

### 3.2.1 Конструкции модельных молекул

Чтобы проверить, возможно ли построить экситонную МЛС с разделением на внутреннюю и внешнюю подсистемы, требовалось подготовить наборы модельных молекул. Молекулы должны быть достаточно малыми, чтобы их свойства могли быть рассчитаны за конечное время методами квантовой химии. Дизайн молекул должен был позволить изучить процессы перехода экситона между вентилями внутренней подсистемы и интерфейсами внешней подсистемы. Для исследования передачи сигнала между вентилями внутренней подсистемы лучше всего подходят цепочки последовательно соединенных БУФЕРов. Для изучения обмена сигналом между подсистемами подходит система Приемник-БУФЕР-Передатчик. Под приемником имеется в виду элемент входного интерфейса, который предназначен для генерации единичного экситона в ответ на световое воздействие, и который имеет один выход для этого экситона. Передатчик – элемент выходного интерфейса, который имеет один вход для одного экситона, который на данном передатчике преобразуется в квант света. У молекул для БУФЕРов переход из первого возбужденного состояния в основное должен быть запрещенным или очень слабым. С другой стороны, у молекул для интерфейсов переход должен быть очень интенсивным. Исходя из этих требований был проведен подбор молекул.

Чтобы рабочие состояния были темновыми, переход в основное состояние должен быть запрещен. Этого можно добиться введением запрета по симметрии, спину или по величине перекрытия орбиталей. Запрет по симметрии часто встречается в симметричных органических молекулах. Но даже небольшое изменение симметрии, например, в результате присоединения заместителя, может нарушить этот запрет. Он не подходит для составных систем, состоящих из множества фрагментов, потому что будет нарушаться при интеграции вентилях. Напротив, запрет по спину будет работать даже после объединения МЛВ друг с другом. Чтобы воспользоваться им, все рабочие состояния внутренней подсистемы должны быть триплетными. С другой стороны, использование триплетных состояний усложнит передачу экситона от интерфейса к внутренней подсистеме. Чтобы лазерный луч мог создать экситон на входном интерфейсе, возбужденные состояния этого фрагмента должны быть синглетными. Для передачи экситона дальше, во внутреннюю подсистему, нужно локально снять запрет по спину, а поэтому молекулы интерфейса должны содержать тяжёлые атомы. Однако переход все равно будет медленным, что приведет к частичной потере сигнала на интерфейсе. В том время, при использовании пространственного запрета константа скорости

перехода зависит от того, насколько сильно перекрываются орбитали, участвующие в формировании состояний. Обычно константа скорости зависит от расстояния между локализованными состояниями. Однако даже у состояний, локализованных в одной области, орбитали могут практически не перекрываться, если области их локализации разнесены в пространстве в силу их принадлежности к разным типам. Переход  $(\pi\sigma^*) \rightarrow (\pi\pi^*)$  является разрешенным переходом, но при этом у него слабая интенсивность из-за того, что  $\sigma$ -орбитали локализованы вблизи углеродного скелета, а у  $\pi$ -орбиталей наибольший квадрат модуля локализован на отдалении от плоскости молекулы. То есть, чтобы увеличить время жизни экситона внутри МЛС, нужно воспользоваться запретом по пространственному перекрыванию  $\pi$ - и  $\sigma$ -орбиталей. Для простоты далее он будет называться как  *$\pi\sigma$ -ограничением*.

ТТФ — это молекула, обладающая подходящей орбитальной структурой. В большинстве ненасыщенных органических соединений самые НСМО обычно носят  $\pi$ -характер. Однако в случае с ТТФ граничные незанятые  $\sigma$ -орбитали располагаются ниже  $\pi$ -орбиталей. Различные исследования расходятся во мнениях относительно точного порядка расположения орбиталей, но всегда подтверждается, что самая НСМО имеет  $\sigma$ -характер [179-185]. Спектр поглощения ТТФ включает в себя два близко расположенных пика высокой интенсивности на 303 и 317 нм, полосу средней интенсивности на 368 нм и полосу слабого поглощения на 450 нм. О природе последней полосы ведутся споры уже более 50 лет. Некоторые исследователи считают, что наименьший возможный переход соответствует  $\pi\text{-}\sigma^*$  возбуждению, что подтверждается работами [182-184]. Другие ученые относят эту полосу к  $\pi\text{-}\pi^*$  переходу, что подтверждается работами [179, 180]. Беннетт и Херман предложили смешанную природу этого перехода. Было проведено множество расчетов с использованием различных методов, включая расширенный метод Хюккеля [182], метод Хатри-Фока-Слейтера [183], TD-DFT [179] и CASPT2 [180]. Согласно результатам TD-DFT,  $\pi\text{-}\sigma^*$  переход в этом материале запрещен [179]. Результаты CASPT2 [180] показывают, что сила осциллятора для  $\pi\text{-}\sigma^*$  перехода составляет менее 0,001. Полоса длиной 450 нм относится к  $\pi\text{-}\pi^*$  состояниям с вертикальными энергиями возбуждения 2,76 и 2,89 эВ. Две другие полосы обозначены как  $(\pi\text{-}\pi^*)$  с энергиями 3,05 и 4,01 эВ соответственно. Соотношение рассчитанных сил осцилляторов для этих полос составляет 1:6, что отличается от экспериментального соотношения 2:7, наблюдаемого в работе [181]. ТТФ является коммерчески доступным и часто используется в качестве донора электронов в органических проводниках [186]. Соединение отдельных фрагментов этого материала представляет собой относительно простой химический процесс. Существуют проверенные методы, позволяющие создавать молекулярные цепи, состоящие из двух [186-189], трех [188-191] и более звеньев [189]. Каскад разрешающих сигналов был реализован в виде цепочки

фрагментов ТТФ. Первое возбуждённое состояние  $S_1$  каждого фрагмента имеет  $\pi\sigma^*$ -характер, что делает его почти темным.

Возбужденные состояния МЛС должны быть локализованы в пределах МЛВ. Если эти состояния локализованы на соседних фрагментах, их энергия должна различаться более чем на определённое минимальное значение. При соблюдении этого условия экситон будет двигаться от состояния с более высокой энергией к состоянию с меньшей энергией, а обратным движением можно пренебречь. На каждом последующем фрагменте ТТФ энергия экситона должна быть меньше и меньше. Чтобы уменьшить энергию экситонного состояния, можно модифицировать ТТФ-фрагмент за счет введения заместителя. Чем дальше расположен фрагмент от условного начала движения экситона, тем «сильнее» его нужно функционализировать. В исследовании рассматривалось несколько цепей ТТФ, в которых вырождение достигалось с помощью заместителей — атомов фтора и цианогруппы. К ним относятся:  $\text{TTF}_2\text{F}$ ,  $\text{TTF}_3\text{F}$ ,  $\text{TTF}_4\text{F}_3$ ,  $\text{TTF}_2\text{CN}$ ,  $\text{TTF}_3\text{CN}$  и  $\text{TTF}_4(\text{CN})_3$  (Рисунок 36).

Кроме описанных выше молекул, были разработаны цепи, в которых отдельные фрагменты ТТФ конденсированы (fused). К ним относятся fused- $\text{TTF}_2\text{F}$ , fused- $\text{TTF}_3\text{F}$ , fused- $\text{TTF}_3\text{F}_2$  (Рисунок 37). Если предыдущие цепи были соединены друг с другом одинарной ковалентной связью, то в данном случае они имеют общее ребро двойной связи. Такой тип сцепления исключает вращательные деформации вокруг связи при переходе из одного электронного состояния в другое. Однако, во fused-цепях по-прежнему возможны деформации самого фрагмента ТТФ, который в основном состоянии имеет лодочко-образную форму, а в возбужденном принимает плоскую форму.

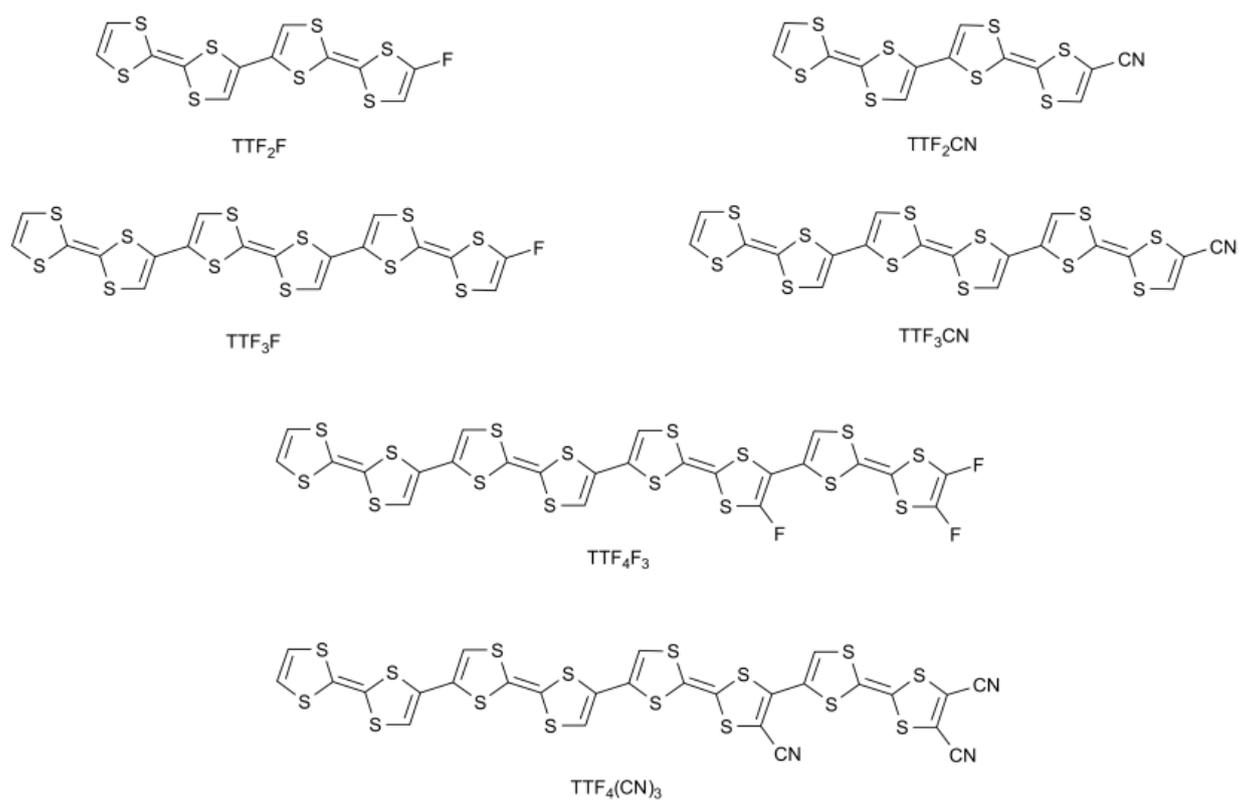


Рисунок 36 — Структурные формулы молекул TTF<sub>2</sub>F, TTF<sub>3</sub>F, TTF<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, TTF<sub>2</sub>CN, TTF<sub>3</sub>CN, TTF<sub>4</sub>(CN)<sub>3</sub>

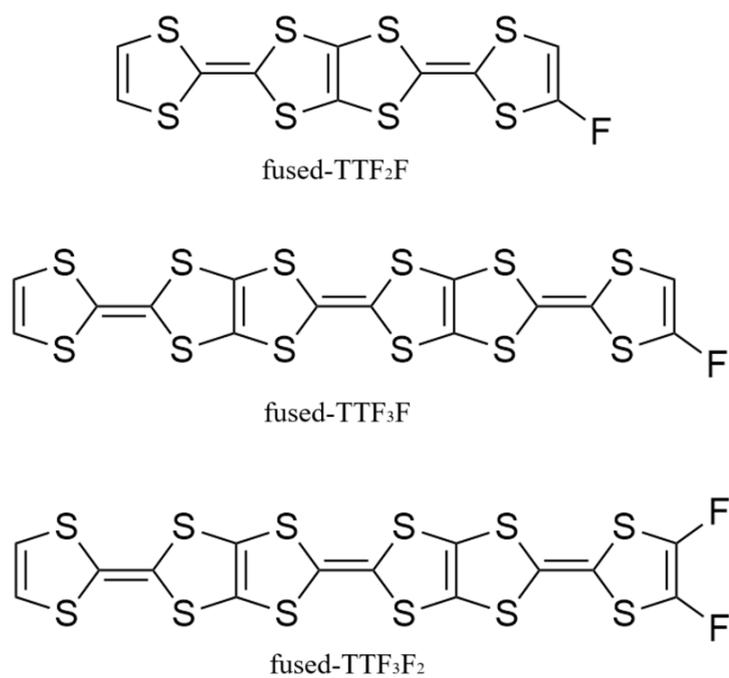


Рисунок 37 — Структурные формулы молекул TTF<sub>2</sub>F, TTF<sub>3</sub>F, TTF<sub>3</sub>F<sub>2</sub>

Для изучения процесса передачи сигнала между интерфейсом и внутренней подсистемой необходимо разработать другой набор модельных молекул. В самом простом случае модельная МЛС должна состоять из трех основных элементов: приемника, БУФЕРА и передатчика. Если все работает правильно, приемник поглощает фотон и преобразует его в экситон. Затем экситон переходит в БУФЕР и оттуда — на передатчик. В передатчике экситон снова преобразуется в фотон, но уже с большей длиной волны. И приемник, и передатчик должны иметь первое возбужденное состояние, энергия которого близка к энергии первого возбужденного состояния ТТФ. Энергия экситона на ТТФ должна быть выше энергии экситона на передатчике, но ниже, чем на приемнике. Как и в случае ТТФ-цепей разность энергий между фрагментами должна быть достаточной для того, чтобы обеспечить направленное движение экситона. Граничные орбитали всех фрагментов должны находиться примерно на одном уровне, чтобы состояния переноса заряда не мешали передаче сигнала. Кроме того, переходы  $S_1 \rightarrow S_0$  в концевых фрагментах должны обладать очень высокой силой осциллятора.

Чтобы сформировать интерфейс модельной молекулы, можно использовать 3Н-тиоксантен и дибензо-BODIPY. Обычный тиоксантен (или 9Н-тиоксантен) синтезируется несколькими способами [192-197], однако его использование не представляется возможным из-за слабой флуоресценции, обусловленной симметрией молекулы. Однако для наших целей подходят не только 3Н-тиоксантен, но и любые асимметричные изомеры тиоксантена, такие как 1Н-тиоксантен [198], 6Н-дибензо[b,d]тиопиран [199], 2Н-нафто[1,2-b]тиопиран [200], 3Н-нафто[2,1-b]тиопиран [200], а так же другие его изомеры, для которых известны методы синтеза. Для реализации выходного интерфейса наиболее подходящим вариантом является BODIPY. Это соединение представляет собой важный хромофор, который коммерчески доступен и характеризуется легкостью синтетической функционализации, а также сильным поглощением и флуоресценцией. Однако незамещенный BODIPY обладает слишком высокой энергией первого возбужденного состояния, что делает его непригодным для выходного интерфейса. Для него больше подходит дибензо-BODIPY, который обладает необходимой энергией первого возбужденного состояния, и который так же может быть легко синтезирован [201]. Полученная модельная молекула представляет собой триаду 3Н-тиоксантен–ТТФ–дибензо-BODIPY. Было исследовано несколько способов соединения этих фрагментов, что привело к образованию структур, обозначенных как "Chain", "Line" и "S-Line" (Рисунок 38).

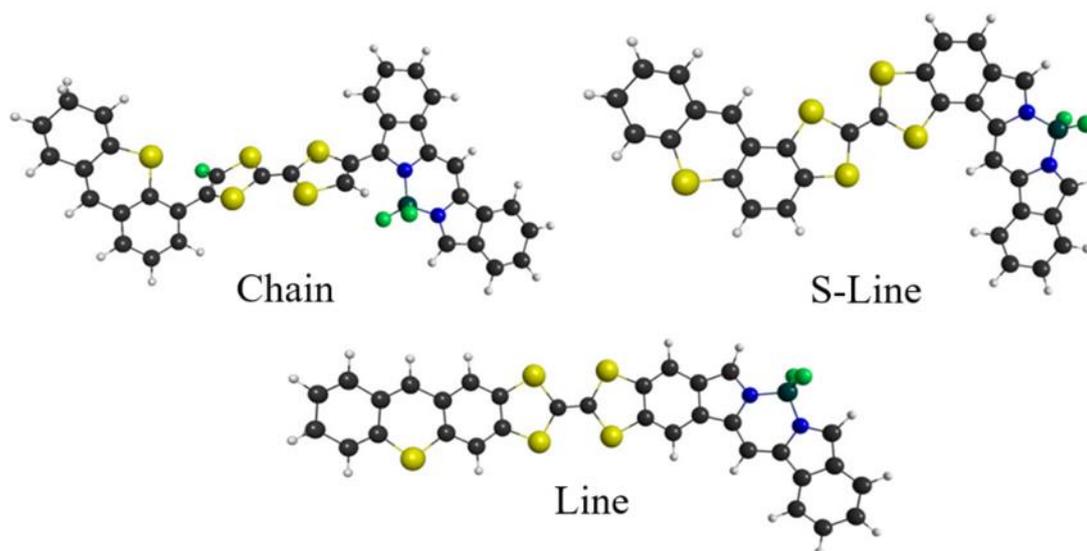


Рисунок 38 — Модельные молекулы "Chain", "Line" и "S-Line" основаны на 3H-тиоксантен–TTF–дибензо-BODIPY. Обозначения атомов на схеме: водород показан белым, бор – темно-зеленым, азот – синим, углерод – черным, фтор – зеленым, а сера – желтым.

### 3.2.2 Структура уровней в модельных молекулах

#### 3.2.2.1 Проверка локализации состояний и порядка расположения возбужденных состояний высокоточными методами

В первую очередь требуется проверить высокоточными методами, что экситонные состояния локализованы в пределах вентилей, их энергия ниже чем энергия состояний с переносом заряда и то, что заместитель влияет на энергию экситонного состояния. Для проверки были взяты молекулы  $\text{TTF}_2\text{F}$  и  $\text{TTF}_2\text{CN}$ , чьи возбужденные состояния моделировались с использованием MCQDPT(10,10)/6-31G(d). Для проведения расчета геометрия молекулы была оптимизирована MP2/6-31G(d). Орбитали ограниченного Хартри-Фока (далее RHF) расчета были взяты в качестве начальных для проведения МКССП в полном активном пространстве (далее CASSCF) с последующим применением MCQDPT. Орбитали вошедшие в АП представлены на рисунке 39. Среди свободных орбиталей имеется две локализованные  $\sigma$ -орбитали и две локализованные  $\pi$ -орбитали. С другой стороны, среди занятых орбиталей имеется 2 локализованные  $\pi$ -орбитали. Большинство других орбиталей в различной степени делокализованы по молекуле. Орбиталь ВЗМО-4 занимает фторированный фрагмент, а ВЗМО-3 и ВЗМО-2 делокализованы по всей молекуле. ВЗМО и ВЗМО-1 – это орбитали  $\pi$ -типа, каждая из которых локализована только на одном из фрагментов TTF. В это время, НСМО находится строго между фрагментами, при этом она является орбиталью  $\pi^*$ . Если возбудить электрон с

верхних заселенных орбиталей в НСМО, то будет наблюдаться перенос заряда с периферии молекулы к ее центру. В отличие от НСМО орбитали НСМО+1 и НСМО+2 лежат на фрагментах ТТФ. Они локализованы точно также как и орбитали ВЗМО и ВЗМО-1, но в отличие от них НСМО имеют  $\sigma^*$ -характер. НСМО+3 и НСМО+4 расположены аналогично, но уже имеет  $\pi^*$ -характер. ВЗМО-1, НСМО+2 и НСМО+4 относятся к незамещенному фрагменту ТТФ, в то время как ВЗМО, НСМО+1 и НСМО+3 его фторированного соседа. Молекула  $\text{TTF}_2\text{CN}$  имела сходную структуру RHF-орбиталей.

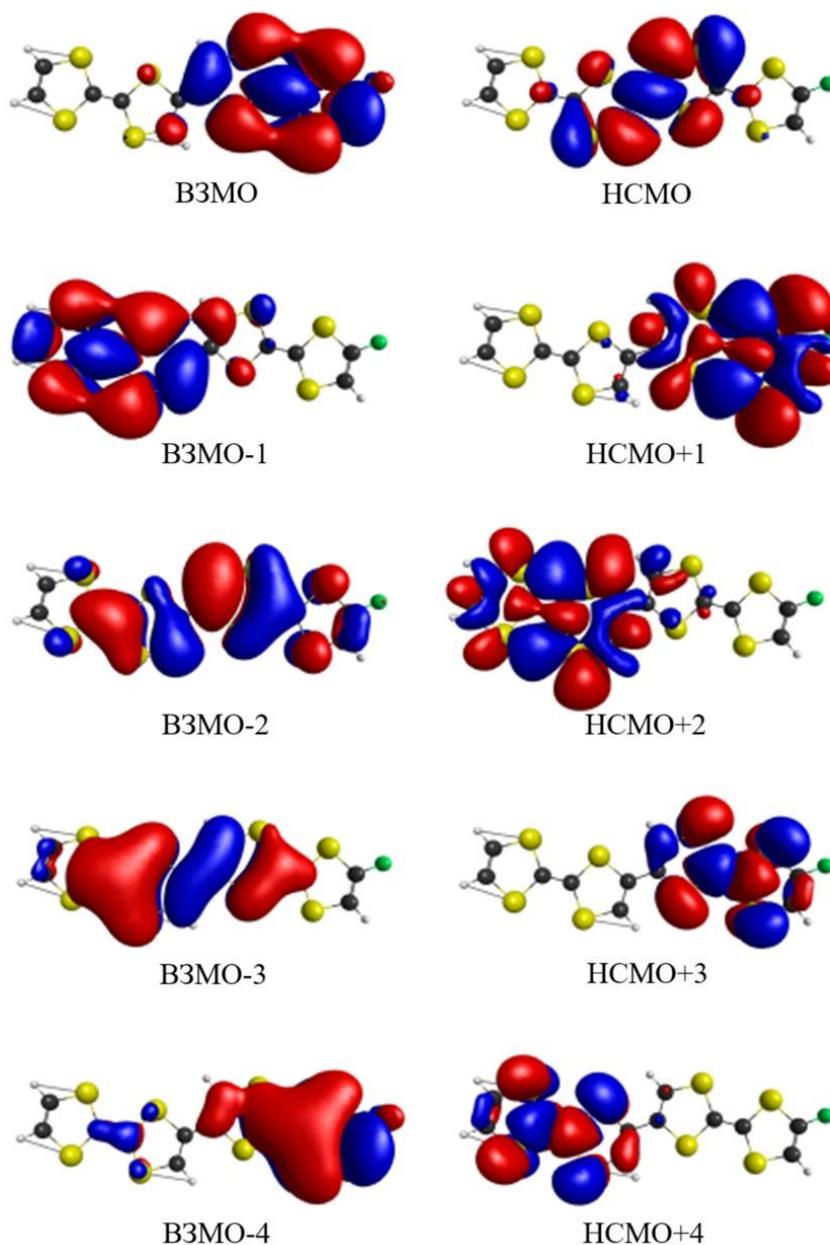


Рисунок 39 — Граничные орбитали  $\text{TTF}_2\text{F}$ , полученные в методе RHF/6-31G(d) и использованные для расчета MCQDPT(10,10)/6-31G(d)

Энергии возбуждения, дипольные моменты состояний и силы осцилляторов переходов приведены в таблице 12. Энергии возбуждения  $S_1$  и  $S_2$  близки к энергии состояния  $1^1B_{3u}$  изолированного TTF, которая равна 2,08 эВ [180]. Конфигурация этого состояния с наибольшим весом соответствует переходу от самой высокой занятой  $\pi$ -орбитали к самой низкой незанятой  $\sigma^*$ -орбитали.  $S_3$  и  $S_4$  близки к состоянию с энергией 3,05 эВ, которое в статье [180] идентифицировалось как  $1^1B_{2u}$  ( $\pi\pi^*$ ). Значения сил осцилляторов этих молекулярных состояний аналогичны значениям осцилляторов изолированного TTF.

Таблица 12 — Вертикальные энергии возбуждения TTF<sub>2</sub>CN и TTF<sub>2</sub>F (MCQDPT(10,10)/6-31G(d)), силы осциллятора для переходов и собственные дипольные моменты состояний ((CASSCF(10,10)/6-31G(d))) в равновесной геометрии основного состояния (MP2/6-31G(d)). VE – вертикальная энергия возбуждения, OS – сила осциллятора, DM – дипольный момент.

Переход	TTF <sub>2</sub> CN			TTF <sub>2</sub> F		
	VE (эВ)	OS	DM (Дебай)	VE (эВ)	OS	DM (Дебай)
$S_0$			4,87			2,44
$S_0 \rightarrow S_1$	2,17	0,00005	6,72	2,09	0,00002	3,11
$S_0 \rightarrow S_2$	2,21	0,17	19,38	2,26	0,00001	2,28
$S_0 \rightarrow S_3$	2,71	0,00	4,96	2,77	0,44	15,51
$S_0 \rightarrow S_4$	3,02	0,19	12,58	3,06	0,15	10,95

Возбужденные состояния имеют одну или две доминирующие конфигурации с одиночным возбуждением. Переход ВЗМО→НСМО+1 вносит основной вклад в формирование  $S_1$ -состояния: его коэффициент при разложении по волновой функции одиночным возбуждениям равен 0,91. Переход ВЗМО-1→НСМО+2 вносит вклад в состояние  $S_2$  с коэффициентом 0,93. В состоянии  $S_3$  преобладают конфигурации с одиночным возбуждением ВЗМО-1→НСМО и ВЗМО→НСМО с коэффициентами -0,52 и 0,72 соответственно. Те же конфигурации составляют большую часть волновой функции для состояния  $S_4$  с коэффициентами 0,74 и 0,51. Два нижележащих возбужденных состояния имеют экситонный характер, на что указывают их сравнительно низкие дипольные моменты. Состояния с переносом заряда  $S_3$  и  $S_4$  имеют большие силы осциллятора для переходов в основное состояние, что делает эти переходы очень яркими. Таким образом, только состояния  $S_1$  и  $S_2$  могут являться долгоживущими в TTF<sub>2</sub>F: для них сила осциллятора имеет порядок  $10^{-5}$ , что указывает на медленную излучательную релаксацию. Расчет MCQDPT дал аналогичный, но не идентичный результат для TTF<sub>2</sub>CN. Благодаря добавлению цианогруппы образуются две новые низколежащие делокализованные орбитали (Рисунок 40). Эта группа также снижает энергии

состояний с переносом заряда, так что одно из них оказывается между экситонными состояниями. Такой порядок расположения состояний способствует излучательной релаксации экситона. Экситонные состояния упорядочены по-разному:  $S_1$  находится в незамещенном звене, в то время как  $S_3$  находится в замещенном. В результате движение экситонов направленно - от незамещенного к замещенному ТТФ.

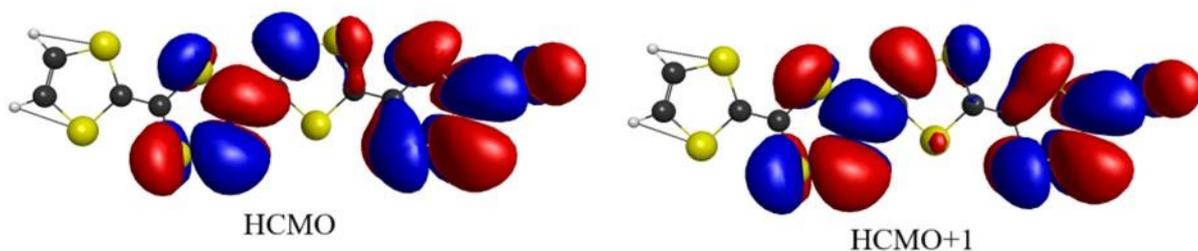


Рисунок 40 — НСМО  $TTF_2CN$ , полученные в методе RHF/6-31G(d)

### 3.2.2.2 Структура уровней в ТТФ-цепях в зависимости от длины цепи

Чтобы полностью изучить кинетику экситонов, недостаточно ограничиться только рассмотренными в предыдущем разделе молекулами  $TTF_2F$  и  $TTF_2CN$ . В модельной молекуле должна быть максимально длинная цепочка экситонных состояний, следующих друг за другом. При этом энергия состояний должна постепенно уменьшаться от одного конца цепочки к другому. Для этого в выборку были включены молекулы  $TTF_3CN$ ,  $TTF_4(CN)_3$ ,  $TTF_3F$  и  $TTF_4F_3$  (Рисунок 36). Однако расчет их энергетических состояний с помощью высокоточного, но ресурсозатратного метода MCQDPT оказался довольно сложным. С другой стороны, можно использовать более быстрый метод TD-DFT для расчета цепей различной длины. В выборку были также включены двухзвенные цепи, чтобы найти величину разницы между методами.

Моделирование проводилось с использованием программы GAMESS US ver. 30 sep 2018 (R3). Для расчета основного состояния применялся DFT/CAMB3LYP/6-31G(d), а для расчета возбужденных состояний — TD-DFT/CAMB3LYP/6-31G(d). Исследование проходило в два этапа. На первом этапе для молекул, оптимизированных в основном состоянии, были рассчитаны первые 10 возбужденных состояний с использованием TD-DFT. Эти энергии называются *вертикальными энергиями* возбуждения. Затем была проведена оптимизация геометрии в экситонных состояниях. Энергии возбужденных состояний, рассчитанные для равновесных геометрий, были использованы для определения *адиабатических энергий* перехода. Чтобы найти эти энергии, необходимо найти разницу между энергиями начального и конечного состояний, рассчитанными для равновесных геометрий.

Для простоты восприятия результатов были ведены специализированные буквенные и графические обозначения. Литерами обозначены три типа состояний:  $g$  – основное состояние,  $e$  – экситонное состояние,  $CT$  – состояние с переносом заряда. Для графического обозначения использованы следующие символы:  $\circ$  – фрагмент цепи в основном состоянии,  $\bullet$  – фрагмент в возбужденном состоянии,  $\oplus$  – фрагмент, потерявший электрон,  $\ominus$  – фрагмент, принявший электрон.

Результаты расчета вертикальных энергий возбуждения для выбранных молекул представлены в таблицах А.1-А.6 (Приложение А). Экситонные состояния отделены от состояний с переносом заряда запрещенной зоной, величина которой в большинстве случаев варьируется в пределах от 0,63 до 0,69 эВ. В случае молекулы  $TTF_4(CN)_3$  ширина запрещенной зоны составляет только 0,01 эВ. Представляет интерес то, что в TDDFT расчете у молекулы  $TTF_2CN$  запрещенная зона составила 0,64 эВ. Однако MCQDPT расчет показывал, что у этой молекулы состояние с переносом заряда вторгается в экситонный канал. По всей видимости, TD-DFT с CAMB3LYP функционалом переоценивает энергию состояния с переносом заряда. По этой причине к результатам для цианозамещенных TTF цепей следует относиться долей осторожности, предполагая, что для рассмотренных образцов состояния с переносом заряда могут оказаться лежащими в экситонной зоне.

Хотя метод TD-DFT часто даёт неточные оценки энергий состояний с переносом заряда, в случае экситонных состояний величина погрешности сравнительно меньше. Конечно, выбор функционала и базиса может привести к некоторой систематической ошибке, но на взаимное расположение экситонных состояний она не должна сильно влиять. Расчёт адиабатических энергий (см. таблицы 13 и 14) показал, что во всех рассмотренных случаях экситонные состояния располагаются лесенкой. В цепях из двух и трёх звеньев использовался только один заместитель, который встраивался в один из крайних TTF-фрагментов. В двухзвенной цепи заместитель смещает уровни только одного фрагмента, к которому он присоединён. В трёхзвенной цепи уровни крайнего вентиля также смещаются за счёт заместителя, а уровни центрального вентиля смещаются сами собой благодаря взаимодействию с соседними вентилями. Для четырёхзвенной цепи требуется замещение двух крайних вентиляей. Первый с краю вентиль замещается дважды, а второй с краю — только один раз. Такая архитектура создаёт необходимый набор состояний, по которому будет «спускаться» экситон.

Замещение TTF-фрагментов создаёт необходимый порядок орбиталей. Экситонное состояние, расположенное на крайнем незамещённом фрагменте, обладает наибольшей энергией. Следующий за ним фрагмент характеризуется меньшей энергией экситона, а следующий — ещё меньшей. Таким образом, вдоль цепи энергия экситонных состояний

монотонно уменьшается. Если экситон возникает на самом высоком экситонном состоянии, то он должен последовательно пройти через все TTF-фрагменты и достичь противоположного конца цепочки. Важно отметить, что все экситонные состояния имеют пренебрежимо малую силу осциллятора, примерно равную 0,0001. Это выгодно отличает их от состояний с переносом заряда, которые обладают высокой силой осциллятора. Если бы молекула оказалась в таком состоянии, то с большой вероятностью потеряла бы свою энергию, испустив фотон. От перехода в подобное состояние молекулу защищает запрещённая зона, которая отделяет зоны экситонных состояний и состояний с переносом заряда. О наличии такой запрещенной зоны у фторозамещенных цепей можно с некоторой уверенностью утверждать благодаря тому, что она подтверждается более точными методами (см. пункт 3.2.2.1).

Таблица 13 — Возбужденные состояния и их энергии для TTF<sub>2</sub>F, TTF<sub>3</sub>F, TTF<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, рассчитанные в TD-DFT/CAMB3LYP/6-31G(d) в вакууме.

Состояние	Энергия возбуждения (эВ)		Сила осциллятора	
	адиабатическая	вертикальная		
<i>TTF<sub>2</sub>F</i>				
e1	●—○	2,75	2,95	0,00012
e2	○—●	2,66	2,85	0,0001
g	○—○			
<i>TTF<sub>3</sub>F</i>				
e1	●—○—○	2,75	2,95	0,000095
e2	○—●—○	2,72	2,92	0,0001
e3	○—○—●	2,66	2,84	0,0001
g	○—○—○			
<i>TTF<sub>4</sub>F<sub>2</sub></i>				
e1	●—○—○—○	2,75	2,95	0,000096
e2	○—●—○—○	2,72	2,92	0,00013
e3	○—○—●—○	2,60	2,79	0,00006
e4	○—○—○—●	2,57	2,71	0,00003
g	○—○—○—○			

Так был проведен расчет уровней молекул fused-TTF<sub>2</sub>F и fused-TTF<sub>3</sub>F<sub>2</sub>. Как и в предыдущем случае нижние возбужденные состояния молекулы локализованы в пределах TTF фрагментов. Жесткое сцепление молекул друг с другом не привело к значительному перемешиванию орбиталей. Состояния так же обладают низкой силой осциллятора порядка 10<sup>-4</sup>

(см. Таблицу 15), что говорит о том, что состояние малоинтенсивное. Замещение фтором обеспечивает то, что состояния выстраиваются в лесенку. В случае молекулы fused-TTF<sub>3</sub>F<sub>2</sub> нельзя заместить центральных TTF фрагмент, так как для этого нет свободных атомов. Однако, энергия экситона на нем уменьшается за счет сцепления с одновременно с двумя другими TTF фрагментами. Модуляция применяется только для одного из крайних TTF, у которого есть два свободных атома углерода. Его можно было заместить одним и двумя атомами фтора. Как показал расчет, замещения одним атомом оказывается недостаточно, чтобы расположить уровни в порядке лесенки. Энергия замещенного TTF-фрагмента оказывается выше энергии экситонного состояния (см. Таблицу 15), из-за чего экситон окажется «заблокирован» на центральном фрагменте и не сможет пройти молекулу насквозь. Замещения двумя атомами фтора оказывается достаточно для того, чтобы уровни расположились в нужном порядке (см. Таблицу 15).

Таблица 14 — Возбужденные состояния и их энергии для TTF<sub>2</sub>CN, TTF<sub>3</sub>CN, TTF<sub>4</sub>(CN)<sub>3</sub> рассчитанные в TD-DFT/CAMB3LYP/6-31G(d) в вакууме.

Состояние	Энергия возбуждения (эВ)		Сила осциллятора	
	адиабатическая	вертикальная		
<i>TTF<sub>2</sub>CN</i>				
e1	●—○	2,75	2,95	0,0001
e2	○—●	2,68	2,90	0,0001
g	○—○		0,00	
<i>TTF<sub>3</sub>CN</i>				
e1	●—○—○	2,75	2,95	0,0000
e2	○—●—○	2,72	2,91	0,0000
e3	○—○—●	2,68	2,90	0,0002
g	○—○—○		0,00	
<i>TTF<sub>4</sub>CN<sub>2</sub></i>				
e1	●—○—○—○	2,74	2,95	0,0001
e2	○—●—○—○	2,71	2,92	0,0001
e3	○—○—●—○	-	2,85	0,0001
e4	○—○—○—●	2,54	2,83	0,0001
g	○—○—○—○		0,00	

Таблица 15 — Возбужденные состояния и их энергии для fused-TTF<sub>2</sub>F и fused-TTF<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, рассчитанные методом TD-DFT/CAMB3LYP/SBKJC(d) в вакууме.

Состояние	Энергия возбуждения (эВ)		Сила осциллятора	
	адиабатическая	вертикальная		
<i>fused-TTF<sub>2</sub>F</i>				
e1	●—○	2,59	2,92	0,0001
e2	○—●	2,51	2,83	0,0001
g	○—○		0,0	
<i>fused-TTF<sub>3</sub>F</i>				
e1	●—○—○	2,60	2,92	0,0034
e2	○—●—○	2,50	2,88	0,0029
e3	○—○—●	2,52	2,84	0,0014
g	○—○—○		0,0	
<i>fused-TTF<sub>3</sub>F<sub>2</sub></i>				
e1	●—○—○	2,58	2,93	0,0000
e2	○—●—○	2,48	2,88	0,0000
e3	○—○—●	2,44	2,76	0,0002
g	○—○—○		0,0	

### 3.2.2.3 Структура уровней в молекулы Chain

Молекула Chain является модельной молекулой, созданной для изучения перехода экситона от интерфейса к внутренней подсистеме и обратно. Как и в предыдущем разделе, фрагмент TTF выполняет роль внутреннего вентиля. Фрагменты 3Н-тиаксантен и дибензо-BODIPY, соответственно, служат входным и выходным интерфейсами. Все эти фрагменты соединены одинарными связями, что позволяет им вращаться относительно друг друга в некоторых пределах. В данном разделе проводилось исследование порядка уровней, которые можно наблюдать в вакууме и в растворителе. В качестве растворителя был выбран неполярный циклогексан, который должен оказывать минимальное влияние на состояния с

переносом заряда. Расчет проведен на уровне теории TD-DFT/CAMB3LYP/SBKJC(d). Для учета растворителя применялась модель PCM/SMD [146, 148]

В контексте задачи, связанной с молекулой типа Chain, представляют интерес только первые четыре возбуждённых состояния. Среди них три экситонных состояния, каждое из которых сосредоточено на одном из фрагментов молекулы. Четвёртое возбуждённое состояние — это состояние с переносом заряда, расположенное ниже остальных. Тип каждого состояния был определён на основе локализации орбиталей, которые участвуют в формировании доминирующей конфигурации, и величины собственного дипольного момента состояния. Структура молекулы такова, что энергии состояний образуют лестницу, определяющую направление движения экситонов (таблицы 16 и 17). В ранее рассмотренных TTF-цепях состояния с переносом заряда находились выше экситонных состояний. Однако в молекуле Chain состояние с переносом заряда вклинивается в зону экситонных состояний, что, по-видимому, связано с близким расположением по энергии HСМО фрагмента дибензо-BODIPY к ВЗМО, принадлежащей TTF. Тем не менее, молекула Chain может служить моделью простой МЛС.

Таблица 16 — Энергии состояний молекулы «Chain» в вакууме. Расчет энергии проведен в TD-DFT/CAMB3LYP/SBKJC(d). За ноль выбрана энергия основного состояния. АЕ — адиабатическая энергия возбуждения, DM — дипольный момент.

Состояние	АЕ (эВ)	DM (Дебай)
e1     ●—○—○	2,898	5,628
e2     ○—●—○	2,499	4,451
e3     ○—○—●	2,468	3,319
e4     ○—⊕—⊖	2,003	13,697
g     ○—○—○	0	2,375

Удивительно, но наличие растворителя сильнее влияет на энергию экситонных состояний, чем на энергию состояний с переносом заряда. В таблице 16 показано, что для молекул в вакууме экситонные состояния образуют узкую полосу шириной 0,4 эВ, в то время как состояние с переносом заряда расположено ниже этой полосы на 0,5 эВ. При переходе от вакуума к циклогексану, положение состояния с переносом заряда осталось неизменным. Однако, растворитель увеличил ширину полосы экситонных состояний до 0,7 эВ. Под действием растворителя состояния (○●○) и (○○○) смещаются вниз сильнее, чем состояние (●○○). Для состояния (●○○) доминирующей конфигурацией является переход (ВЗМО−1→НСМО+1) с коэффициентами 0,966 для вакуума и 0,981 для циклогексана.

Состояние (○○○) в основном состоит из конфигурационных переходов (ВЗМО→НСМО+2) и (ВЗМО→НСМО). Под воздействием растворителя коэффициент конфигурации (ВЗМО→НСМО+2) снижается с 0,72 до 0,61, в то время как конфигурация (ВЗМО→НСМО) остаётся с коэффициентом 0,34. Состояние (○○●) включает в себя переходы конфигурации (ВЗМО-2→НСМО) и (ВЗМО→НСМО). Растворитель снижает коэффициент конфигурации (ВЗМО-2→НСМО) с 0,939 до 0,751, а вторая по вкладу конфигурация (ВЗМО→НСМО) имеет коэффициент 0,584. Конфигурация состояния с переносом заряда с наибольшим весом (ВЗМО→НСМО) остаётся практически неизменной при введении растворителя в модель (0,967 для вакуума и 0,942 для циклогексана), но растворитель оказывает влияние на форму самих орбиталей. В растворителе ВЗМО TTF становится более делокализованной, распределяясь по фрагментам TTF и дибензо-BODIPY, что уменьшает дипольный момент возбуждённого состояния. Под воздействием растворителя происходит смещение низших экситонных состояний с состояниями, связанными с переносом заряда. В результате их энергия снижается, а дипольные моменты увеличиваются, как видно из таблиц 16 и 17.

Таблица 17 — Энергии состояний молекулы «Chain», растворенной в циклогексане. Расчет энергии проведен в TD-DFT/CAMB3LYP/SBKJC(d), растворитель учтен в рамках модели PCM/SMD. За ноль выбрана энергия основного состояния в вакууме. АЕ – адиабатическая энергия возбуждения, DM – дипольный момент.

Состояние	АЕ (эВ)		DM (Дебай)
	в среде	в вакууме	
e1 ●-○-○	1,718	2,901	7,035
e2 ○-●-○	1,470	2,551	3,562
e3 ○-○-●	1,090	2,554	7,627
e4 ○-⊕-⊖	0,817	2,029	4,755
g ○-○-○	-1,119	0	3,340

#### 3.2.2.4 Структура уровней в молекулы Line

Молекула Line является второй модельной молекулой, созданной для исследования перехода экситона между интерфейсом и внутренней подсистемой. В отличие от Chain ее фрагменты конденсированы, что делает каркас молекулы более жестким. Однако в ней остается дополнительная степень свободы в TTF-фрагменте, который имеет форму лодочки в основном состоянии и расправляется в плоскую конфигурацию, когда через него проходит экситон. Структура возбужденных состояний данной молекулы была также рассчитана в вакууме и

циклогексане. Аналогично, расчет был проведен на TD-DFT/CAMB3LYP/SBKJC(d) с учетом растворителя в модели PCM/SMD [146, 148].

Нижние экситонные состояния Line имеют аналогичную структуру, как и у Chain. Три экситонных состояния расположены в виде лесенки, а за ними следует состояние с переносом заряда. В данном случае оно находится выше основного состояния, ближе к нижнему экситонному. Однако в циклогексане эти состояния меняются местами, и экситонное становится нижним возбужденным состоянием Line. В отличие от Chain, в молекуле Line экситонные состояния и состояние с переносом заряда не смешиваются под воздействием растворителя. Это отчетливо видно по дипольным моментам молекулы для основного и возбужденных состояний как в вакууме (Таблица 18), так и в растворителе (Таблица 19). Молекула Line отличаются от Chain более жесткой структурой, что позволяет предотвратить смешивание электронных орбиталей отдельных фрагментов.

Таблица 18 — Энергии состояний молекулы «Line» в вакууме. Расчет энергии проведен в TD-DFT/CAMB3LYP/SBKJC(d). За ноль выбрана энергия основного состояния. AE – адиабатическая энергия возбуждения, DM – дипольный момент.

Состояние	AE (эВ)	DM (Дебай)
e1     ●—○—○	2,831	4,902
e2     ○—●—○	2,763	4,468
e3     ○—○—●	2,739	4,165
e4     ○—⊕—⊖	2,575	31,331
g     ○—○—○	0	4,024

Таблица 19 — Энергии состояний молекулы «Line», растворенной в циклогексане. Расчет энергии проведен в TD-DFT/CAMB3LYP/SBKJC(d), растворитель учтен в рамках модели PCM/SMD. За ноль выбрана энергия основного состояния в вакууме. AE – адиабатическая энергия возбуждения, DM – дипольный момент.

Состояние	AE (эВ)		DM (Дебай)
	в среде	в вакууме	
e1     ●—○—○	1,771	2,947	6,028
e2     ○—●—○	1,671	2,762	5,010
e3     ○—⊕—⊖	1,528	2,585	34,683
e4     ○—○—●	1,311	2,738	5,895
g     ○—○—○	-1,122	0	4,557

### 3.2.2.5 Структура уровней в молекулы S-Line

Молекула S-Line – это третья модельная молекула, для которой рассчитывалась кинетика экситона на границе между двумя подсистемами. В отличие от Line у S-Line фрагменты 3Н-тиаксанта и дибензо-BODIPY расположены под углами к TTF. Полученная конструкция более жесткая по сравнению с предшествующей, в S-Line TTF-фрагмент во всех состояниях имеет плоскую форму, благодаря чему молекула практически не искажается под действием экситона. Также как и в предыдущих случаях, расчет проводился на уровне теории TD-DFT/CAMB3LYP/SBKJC(d) с учетом растворителя с помощью PCM/SMD [146, 148].

Для того чтобы экситоны могли направленно перемещаться по цепи, их возбужденные состояния должны быть упорядочены в виде лестницы. В предыдущих молекулах Chain и Line они располагались именно в таком порядке, но среди них присутствовало СТ-состояние, которое мы считали нежелательным (см. таблицы 20 и 21). В молекуле S-Line в вакууме состояние (○○●) оказалось выше остальных, что нарушило последовательность движения экситона. Тем не менее, энергия всё ещё может проходить через всю молекулу до конца, чему способствует состояние (○⊕⊖), которое теперь играет роль выходного состояния. Состояние (○○●), расположенное выше, перестаёт участвовать в процессах. Входным вентилем служит фрагмент 3Н-тиаксантен, возбуждение которого приводит молекулу в состояние (●○○). Состояния, расположенные выше этого уровня, включая (○○●), не участвуют в процессе, поэтому для изучения кинетики S-Line в вакууме рассматривались только четыре состояния. В циклогексане состояние (○○●) опускается ниже и снова начинает играть свою роль в кинетике S-Line.

Таблица 20 — Энергии состояний молекулы «S-Line» в вакууме. Расчет энергии проведен в TD-DFT/CAMB3LYP/SBKJC(d). За ноль выбрана энергия основного состояния. АЕ – адиабатическая энергия возбуждения, DM – дипольный момент.

Состояние	АЕ (эВ)	DM (Дебай)
e1    ○—○—●	3,005	12,831
e2    ●—○—○	2,952	6,686
e3    ○—●—○	2,757	4,222
e4    ○—⊕—⊖	2,408	20,156
g     ○—○—○	0	4,475

Таблица 21 — Энергии состояний молекулы «S-Line», растворенной в циклогексане. Расчет энергии проведен в TD-DFT/CAMB3LYP/SBKJC(d), растворитель учтен в рамках модели PCM/SMD. За ноль выбрана энергия основного состояния в вакууме. AE – адиабатическая энергия возбуждения, DM – дипольный момент.

Состояние	Энергия (эВ)		Дипольный момент
	в среде	в вакууме	
e1     ●—○—○	1,792	2,956	8,266
e2     ○—○—●	1,781	3,021	19,325
e3     ○—●—○	1,700	2,757	4,681
e4     ○—⊕—⊖	1,202	2,428	15,633
g     ○—○—○	-1,080	0	5,013

### 3.3 Динамика возбужденных состояний

В данном подразделе проведено исследование неадиабатического перемещения экситона между вентилями, чтобы понять, может ли этот механизм служить для передачи сигнала между МЛВ. Исследование было проведено на модельных молекулах, для которых были определены состояния, образующие экситонный канал, и энергии этих состояний в различных внешних условиях: в вакууме и в среде циклогексана. Для расчета констант неадиабатических переходов между электронными состояниями использовалась модифицированная модель БДП. Исследование проведено по методике, описанной в параграфе 2.4.

Благодаря разработанной методике были получены константы скорости неадиабатических переходов между электронными состояниями в модельных молекулах. С их помощью была исследована кинетика экситонных переходов. Проведено сравнение скоростей, с которыми они перемещаются между вентилями, и с которыми они релаксируют в основное состояние. Так же для каждого перехода в молекулах с яркими состояниями была найдена ширина спектра на полувысоте (далее FWHM). Она была найдена как  $2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$ , где  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение при аппроксимации спектральной плотности функцией Гаусса.

Кроме того, для молекул TTF<sub>2</sub>F и TTF<sub>2</sub>CN были рассчитаны константы скорости с помощью классической модели БДП. Это исследование было проведено ещё до того, как автором данного диссертационного исследования был разработан модифицированный метод БДП. Поскольку исследование, проведенное классическим БДП, стало первым полученным в рамках данной работы свидетельством перемещения экситонов по TTF-цепям, его результаты приведены здесь в ознакомительных целях. Однако, основное доказательство опирается на данные, полученные с использованием модифицированного метода БДП.

#### 3.3.1 Кинетические константы в TTF цепях

В данном разделе проведен расчет констант скорости неадиабатических переходов в молекулах TTF<sub>2</sub>CN и TTF<sub>2</sub>F при использовании классического БДП метода. Для исследования взяты геометрии, гессиан и константы неадиабатического взаимодействия, полученные методом МКССП(10,10)/6-31G(d). Энергии состояний рассчитаны методом MCQDPT(10,10)/6-31G(d). Обе молекулы моделировались без учета среды в вакууме. Поскольку классический БДП метод содержит подгоночный параметр, зависящий от температуры, то скорости были рассчитаны в температурном диапазоне от 100 до 500 К.

В таблицах 22 и 23 представлены константы скорости для молекул TTF<sub>2</sub>CN и TTF<sub>2</sub>F. В случае TTF<sub>2</sub>F скорость перехода из состояния e1 в e2 варьируется от  $3,8 \cdot 10^{12}$  до  $5,1 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ , а

константы скорости релаксации на вентилях лежат в диапазоне от  $3,8 \cdot 10^{10}$  до  $7,9 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ . Для большинства органических молекул константа скорости конверсии между возбуждёнными состояниями составляет от  $10^{11}$  до  $10^{13} \text{ с}^{-1}$  [110]. Эти значения соответствуют состояниям с сильным перекрытием граничных орбиталей. Примечательно, что расчётные скорости конверсии для ТТФ<sub>2</sub>F находятся в верхней части указанного диапазона, несмотря на локализованный характер соответствующих электронных состояний. Полученные скорости релаксации составляют около  $10^{10}$ – $10^{11} \text{ с}^{-1}$ , что является достаточно высоким значением. Ключевым фактором здесь является отношение скорости переноса к скорости релаксации, так как оно определяет среднюю длину переноса экситона в цепи до наступления релаксации. В ТТФ<sub>2</sub>F скорость передачи экситона из первого блока e1 во второй e2 на два порядка превышает скорость релаксации. Если экситон изначально находится в первом блоке, то большая часть возбуждения достигает второго блока.

Таблица 22 – Константы скорости передачи между состояниями g, e1, e2 для ТТФ<sub>2</sub>CN ( $10^8 \text{ с}^{-1}$ ) и значение параметра  $\kappa$ , равного  $k_{e2 \rightarrow e1}/k_{e1 \rightarrow e2}$

Т, К	e1→g	e2→g	e1→e2	$\kappa$
100	21,21	7,15	3,48	0,0003
200	21,11	7,12	3,31	0,02
300	20,91	7,05	3,09	0,07
400	20,65	6,96	2,88	0,13
500	20,34	6,85	2,71	0,20

Таблица 23 — Константы скорости передачи данных между состояниями g, e1 и e2 для ТТФ<sub>2</sub>F (за  $10^{10} \text{ с}^{-1}$ ) и значение параметра  $\kappa$ , равного  $k_{e2 \rightarrow e1}/k_{e1 \rightarrow e2}$

Т, К	e1→g	e2→g	e1→e2	$\kappa$
100	4,06	7,94	507,86	0,00004
200	4,04	7,89	474,93	0,007
300	4,00	7,82	438,04	0,04
400	3,95	7,73	405,81	0,08
500	3,82	7,61	378,74	0,14

В ТТФ<sub>2</sub>CN константа скорости передачи данных между блоками составляет около  $3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ , в то время как константа скорости релаксации может достигать  $2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . В этом случае экситон с большей вероятностью релаксирует, чем переместится в другую единицу, из-за

сопоставимой скорости передачи  $k_{e1 \rightarrow e2}$  и скоростей релаксации  $k_{e1 \rightarrow g}$  и  $k_{e2 \rightarrow g}$ . Таким образом, цианогруппа не подходит для модуляции ТТФ-цепей.

Полученные данные показывают, что константа скорости перехода имеет либо тот же порядок, как и константа скорости релаксации (таблица 22) или скорость перехода на пару порядков превышает скорость релаксации (таблица 23). С помощью уравнения Аррениуса найдено соотношение между константами скоростей прямого и обратного перехода  $k = \exp(-E_{if}/k_B T)$ . Параметр  $k$  показывает, что константа скорости прямого перехода превышает константу обратного даже при комнатной температуре. При температуре 100К скорость обратного перехода становится пренебрежимо малой. Однако, стоит обратить внимание, что данный метод является весьма неточным из-за использования подгоночных параметров, из-за использования которых в область перехода попадает произвольный набор колебательных мод. Так же в рассмотренных молекулах фрагменты ТТФ скреплены друг с другом одинарной связью, что будет приводить к сильным искажениям при переходе экситона через них в силу различия равновесных геометрий данных состояний. А значит, будет расти вклад ангармонизма в значении константы скорости перехода.

### 3.3.2 Кинетические константы в конденсированных ТТФ цепях

Также было изучено поведение экситонов в конденсированных молекулах fused-TTF<sub>2</sub>F и fused-TTF<sub>3</sub>F<sub>2</sub>. Эти молекулы состоят из жестко связанных фрагментов, что исключает их вращение относительно друг друга. Однако возможно искривление самих ТТФ-фрагментов, которые могут принимать плоскую и лодочкообразную формы. Чтобы не выходить за границы применимости модели, геометрии молекул были зафиксированы в Cs-симметрии. Для изучения переходов в этих молекулах был использован модифицированный метод БДП. Входные параметры для модели были рассчитаны методами DFT или TD-DFT для camb3lyp/SBKJC(d). Были рассмотрены случаи молекулы в вакууме и в циклогексане. Учет растворителя осуществлялся с помощью модели PCM/SMD.

Результаты расчетов представлены в таблицах 24 и 25. Для большинства исследованных переходов параметр  $\bar{E}$  меньше максимального допустимого значения 10 %. В некоторых случаях он лишь незначительно превышает этот порог. Это позволяет считать, что рассматриваемые случаи не выходят за рамки применимости теории, а полученные константы скорости являются теоретически корректными. Результаты, полученные для вакуума и циклогексана, практически не отличаются. Во всех молекулах константа скорости перехода между экситонными состояниями составляет от  $10^{11}$  до  $10^{13} \text{ c}^{-1}$ , а константа скорости релаксации — примерно  $10^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что экситон движется вдоль цепи, и

Таблица 24 — Переходы между состояниями молекул fused-TTF<sub>2</sub>F и fused-TTF<sub>3</sub>F<sub>2</sub> в вакууме в Cs-симметрии,  $E_{if}^{vert}$  - энергия вертикального перехода,  $E_{if}$  - энергия адиабатического перехода,  $E$  - параметр искажения,  $k_{IC}$  - константа скорости неадиабатического перехода.

Молекула	Переход	Состояние		$E_{if}^{vert}$ (эВ)	$E_{if}$ (эВ)	$E$ (%)	$k_{IC}$ (с <sup>-1</sup> )	$k_r$ (с <sup>-1</sup> )
		начальное	конечное					
Fused-TTF <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	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 25 — Переходы между состояниями молекулы fused-TTF<sub>2</sub>F и fused-TTF<sub>3</sub>F<sub>2</sub> в циклогексане в *Cs-симметрии*,  $E_{if}^{ver}$  - энергия вертикального перехода,  $E_{if}$  - энергия адиабатического перехода,  $E_{\lambda}^{slow}$  – энергия сольватации в медленном приближении,  $E_{\lambda}^{fast}$  - энергия сольватации в быстром приближении,  $E$  - параметр искажения,  $k_{TC}$  - константа скорости неадиабатического перехода.

Молекула	Переход	Состояние		$E_{if}^{ver}$ (эВ)	$E_{if}$ (эВ)	$E_{\lambda}^{slow}$ (эВ)	$E_{\lambda}^{fast}$ (эВ)	E (%)	$k_{TC}^{slow}$ (с <sup>-1</sup> )	$k_{TC}^{fast}$ (с <sup>-1</sup> )	$k_r$ (с <sup>-1</sup> )
		начальное	конечное								
Fused-TTF <sub>2</sub> F	e1→e2	●○	○●	0,26	0,07	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	12,7	$5,6 \cdot 10^{12}$	$5,0 \cdot 10^{12}$	0
	e1→g	●○	○○	2,42	2,58	0,014	0,13	6	0,385	0,381	$5,9 \cdot 10^4$
	e2→g	○●	○○	2,34	2,51	0,013	0,012	0,8	0,23	0,227	$4,3 \cdot 10^4$
Fused-TTF <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	e1→e2	●○○	○●○	0,23	0,10	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	7,9	$7,9 \cdot 10^{12}$	$7,6 \cdot 10^{12}$	0
	e1→e3	●○○	○○●	0,13	0,15	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,01	11,3	$8,8 \cdot 10^{11}$	$8,6 \cdot 10^{11}$	0
	e2→e3	○●○	○○●	0,24	0,05	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,0074	11,7	$2,4 \cdot 10^{12}$	$2,3 \cdot 10^{12}$	0
	e1→g	●○○	○○○	2,41	2,58	0,014	0,013	6,3	0,565	0,558	$5,3 \cdot 10^4$
	e2→g	○●○	○○○	2,33	2,48	0,011	0,010	5,2	0,264	0,259	$8,2 \cdot 10^4$
	e3→g	○○●	○○○	2,30	2,43	0,006	0,004	4,7	0,714	0,691	$1,6 \cdot 10^4$

его релаксацией можно пренебречь. В двухзвенной молекуле fused-TTF<sub>2</sub>F скорость движения экситона ( $e1 \rightarrow e2$ ) составляет  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ . В цепочке fused-TTF<sub>3</sub>F<sub>2</sub> скорость перехода между соседними звеньями составляет  $10^{12} \text{ с}^{-1}$ , а «прыжок» между крайними длится на порядок медленнее —  $10^{11} \text{ с}^{-1}$ . Это говорит о том, что в цепи присутствует относительно слабый, но заметный побочный процесс. В этом процессе экситон, вместо того чтобы последовательно проходить все звенья цепи, перескакивает через один TTF-фрагмент.

### 3.3.3 Кинетические константы в молекулах Chain

В данном подразделе проведено исследование кинетики возбужденных состояний на примере Chain, которая является одной из трех молекул для изучения перехода экситона из одной подсистемы в другую. К первой подсистеме относится фрагмент TTF, а ко второй — 3Н-тиаксантен и дибензо-BODIPY. Эти фрагменты соединены одинарными связями и могут вращаться относительно друг друга. Это может увеличивать вклад ангармонизма в константу скорости неадиабатических переходов между состояниями, которые локализованы на разных вентилях. Исследование было проведено в рамках методики, описанной вначале параграфа 3.3. Константы скорости неадиабатических переходов получены в рамках модифицированного БДП метода.

Первое, что бросается в глаза при анализе результатов (таблицы 26 и 27), это то, что в системе Chain не удалось создать изолированную внутреннюю подсистему, которая бы не взаимодействовала с видимым светом. Независимо от положения экситона в Chain, константа скорости его излучательной релаксации составляет примерно от  $10^7$  до  $10^8 \text{ с}^{-1}$ . Состояние (○●○), которое должно быть темным, имеет константу скорости релаксации, сопоставимую с соседними состояниями. Искривление молекулы привело к тому, что виртуальная  $\sigma^*$ -орбиталь TTF начала смешиваться с  $\pi^*$ -орбиталями соседних фрагментов. Это явление наблюдалось как в вакууме, так и в циклогексане. В результате смешивания орбиталей состояние (○●○) стало оптически ярким, что делает невозможным использование TTF в качестве вентиля для внутренней системы.

Смешение состояний повлияло не только на релаксацию, но и на процесс движения экситона вдоль цепи. Излучательный переход  $k_{Rad}$  между двумя возбужденными состояниями протекает со константантами скорости равными от  $10^2$  до  $10^5 \text{ с}^{-1}$  в вакууме и константами от 0 до  $10^6 \text{ с}^{-1}$  в циклогексане. Скорость зависит от расстояния между областями локализации состояний. Чем дальше они расположены, тем медленнее идет переход. Самая высокая константа скорости наблюдается для процессов распада экситона на электрон и дырку. Связано это с перекрытием орбиталей начального и конечного состояния в таких переходах. Это

приводит к нежелательному результату, заключающемуся в том, что движение экситона сопровождается излучением света, в то время как экситон должен двигаться без излучения.

Кроме описанных выше недостатков, у Chain есть достоинство, связанное с узостью ее линий поглощения в вакууме. Для переходов из основного состояния возбужденные ( $\bullet\circ\circ$ ), ( $\circ\bullet\circ$ ), ( $\circ\circ\bullet$ ) и ( $\circ\oplus\ominus$ ) параметр FWHM имеет значения 0,019; 0,014; 0,005 и 0,007 эВ (Таблица 26). При этом разность энергий между ( $\bullet\circ\circ$ ) и состояний ( $\circ\bullet\circ$ ), ( $\circ\circ\bullet$ ), ( $\circ\oplus\ominus$ ) составляет соответственно 0,4; 0,43 и 0,9 эВ (Таблица 26). Чтобы возбудить ( $\bullet\circ\circ$ ), нужно попасть в окно 305-309 нм. Состоянию ( $\circ\bullet\circ$ ) соответствует окно 340-343 нм, а на оставшиеся два состояния ( $\circ\circ\bullet$ ) и ( $\circ\oplus\ominus$ ) приходятся окна 345-346 нм и 396-399 нм. Каждое состояние имеет узкую полосу поглощения, из-за чего можно селективно обратиться к каждому состоянию. Это дает возможность возбудить экситон на входном вентиле (3Н-тиаксантен), не затронув при этом остальные фрагменты.

Таблица 26 — Переходы между состояниями молекулы «Chain» в вакууме,  $E_{if}^{ver}$  - энергия вертикального перехода,  $E_{if}$  - энергия адиабатического перехода,  $\Xi$  - параметр искажения,  $k_{IC}$  - неадиабатическая константа скорости,  $k_{Rad}$  - излучательная константа скорости, FWHM – ширина на полувысоте плотности спектра для переходов между состояниями системы.

Переход	Состояние		$E_{if}^{ver}$ (эВ)	$E_{if}$ (эВ)	$\Xi$ (%)	$k_{IC}$ ( $c^{-1}$ )	$k_{Rad}$ ( $c^{-1}$ )	FWHM (эВ)
	нач.	конеч.						
e1→e2	$\bullet\circ\circ$	$\circ\bullet\circ$	0,27	0,4	56,7	Не сошл.	$2,3 \cdot 10^4$	0,009
e1→e3	$\bullet\circ\circ$	$\circ\circ\bullet$	0,09	0,43	58,6	Не сошл.	$1,1 \cdot 10^2$	0,018
e1→e4	$\bullet\circ\circ$	$\circ\oplus\ominus$	0,35	0,89	46,9	$8,5 \cdot 10^{10}$	$7,5 \cdot 10^3$	0,014
e2→e3	$\circ\bullet\circ$	$\circ\circ\bullet$	0,21	0,03	36,6	$5,7 \cdot 10^{13}$	$4,6 \cdot 10^3$	0,014
e2→e4	$\circ\bullet\circ$	$\circ\oplus\ominus$	0,21	0,5	44,1	$3,6 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^4$	0,012
e3→e4	$\circ\circ\bullet$	$\circ\oplus\ominus$	0,35	0,47	66,6	$2,3 \cdot 10^{14}$	$9,5 \cdot 10^5$	0,004
e1→g	$\bullet\circ\circ$	$\circ\circ\circ$	2,54	2,9	69,1	$3,4 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^7$	0,019
e2→g	$\circ\bullet\circ$	$\circ\circ\circ$	2,34	2,5	47,1	$3,5 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^7$	0,014
e3→g	$\circ\circ\bullet$	$\circ\circ\circ$	2,39	2,47	2,9	0	$1,5 \cdot 10^8$	0,005
e4→g	$\circ\oplus\ominus$	$\circ\circ\circ$	1,84	2,0	55,4	$9,0 \cdot 10^{10}$	$5,9 \cdot 10^7$	0,007

Как видно из таблицы 27 под действием циклогексана линии поглощения расширяются. Теперь они занимают диапазоны 382-437 нм для ( $\bullet\circ\circ$ ), 444-479 нм для ( $\circ\bullet\circ$ ), 533-561 нм для ( $\circ\circ\bullet$ ) и 511-639 нм для ( $\circ\oplus\ominus$ ). Несмотря на расширение, зоны ( $\circ\bullet\circ$ ) и ( $\circ\circ\bullet$ ) не стали перекрываться, потому что энергии этих состояний уменьшились из-за смешения с ( $\circ\oplus\ominus$ ). С

другой стороны, начали перекрываться области ( $\bullet\circ\circ$ ) и ( $\circ\bullet\circ$ ). Появляется область, в которой существует вероятность возбудить как состояние ( $\bullet\circ\circ$ ), так и ( $\circ\bullet\circ$ ). В нормальной ситуации состояние ( $\circ\bullet\circ$ ) имеет существенно меньшую силу осциллятора, чем  $e1$ . В таком случае, можно было бы пренебречь молекулами, возбужденными в ( $\circ\bullet\circ$ ). Как уже было описано выше, сила осциллятора состояния ( $\circ\bullet\circ$ ) значительно повышена по сравнению со случаем изолированного ТТФ. Из-за этого, нельзя пренебречь вероятностью паразитного возбуждения ( $\circ\bullet\circ$ ). Чтобы избежать этого, нужно сместиться в коротковолновый диапазон спектра, жертвуя эффективностью возбуждения.

Гармоническое приближение слабо применимо к молекуле Chain, потому что при переходе между состояниями у нее существенно искажается форма. Мало того, что ТТФ меняет свою форму с лодочкообразной в основном состоянии на плоскую в возбужденном, так еще и фрагменты вращаются друг относительно друга. Так как параметр  $E$  значительно превышает допустимые 10 % (Таблицы 26 и 27), нельзя быть уверенным, что расчетные константы скорости  $k_{IC}$  отражают реальную картину. В действительности константы скорости неадиабатических переходов подчиняются закону с энергетической щелью, что у нас не наблюдается ни в вакууме, ни в циклогексане. Константы скорости релаксации сильно завышены по сравнению со значениями, которые можно ожидать для данных энергий перехода. На полученные данные нельзя полагаться для построения кинетики молекулы.

Таблица 27 — Переходы между состояниями молекулы «Chain» в циклогексане,  $E_{if}^{ver}$  - энергия вертикального перехода,  $E_{if}$  - энергия адиабатического перехода,  $E_{\lambda}^{Slow}$  – энергия сольватации в медленном приближении,  $E_{\lambda}^{Fast}$  - энергия сольватации в быстром приближении,  $E$  - параметр искажения,  $k_{TC}$  - константа скорости неадиабатического перехода,  $k_{Rad}$  – излучательная константа скорости,  $\Gamma_{WNM}$  – ширина на полувысоте плотности спектра для переходов между состояниями системы.

Переход	Состояние		$E_{if}^{ver}$ (эВ)	$E_{if}$ (эВ)	$E_{\lambda}^{Slow}$ (эВ)	$E_{\lambda}^{Fast}$ (эВ)	E (%)	$k_{TC}$ (с <sup>-1</sup> )	$k_{Rad}$ (с <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{WNM}$ (эВ)
	начальное	конечное								
e1→e2	●○○	○○●	0,35	0,25	-0,1	-0,01	58,4	$1,1 \cdot 10^5$	0,0	0,08
e1→e3	●○○	○○●	0,16	0,63	0,28	0,38	59,7	Не сошл.	~0	0,13
e1→e4	●○○	○○⊕	0,37	0,90	0,03	-0,002	66,2	~0	0,0	0,078
e2→e4	○○○	○○⊕	0,45	0,65	0,13	0,08	89,6	~0	$1,2 \cdot 10^6$	0,11
e2→e3	○○○	○○●	0,05	0,38	0,38	0,29	64	$1,1 \cdot 10^{16}$ *	$2,5 \cdot 10^3$	0,07
e3→e4	○○●	○○⊕	0,19	0,27	-0,25	-0,34	96,5	~0	$1,8 \cdot 10^5$	0,16
e1→g	●○○	○○○	2,47	2,84	-0,06	0,006	72,4	$2,3 \cdot 10^9$	$7,4 \cdot 10^7$	0,14
e2→g	○○○	○○○	2,46	2,59	0,04	0,006	61,2	$1,7 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^7$	0,07
e3→g	○○●	○○○	2,26	2,21	-0,35	-0,04	55	$3,3 \cdot 10^8$	$8,5 \cdot 10^7$	0,04
e4→g	○○⊕	○○○	1,80	1,94	-0,09	0,02	91,8	~0	$1,3 \cdot 10^8$	0,16

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

### 3.3.4 Кинетические константы в молекулах Line

Молекула Line является второй из трех молекул, предназначенных для исследования кинетики экситона на границе двух подсистем. Поскольку в отличие от Chain у молекулы Line фрагменты конденсированы, это уменьшает подвижность фрагментов. Следовательно, можно избежать ситуации со смешением орбиталей и увеличением яркости малоинтенсивных состояний. Как и в случае с Chain, константы скорости были рассчитаны в рамках модифицированного БДП метода.

В молекуле Line  $\sigma^*$ -орбитали TTF не смешиваются с  $\pi^*$ -орбиталями соседних фрагментов (таблицы 28 и 29). В Chain это происходило из-за того, что вентили были повернуты друг относительно друга. Благодаря более жесткой конструкции, константа скорости излучательной релаксации экситона на TTF упала до  $2,8 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  в вакууме и до  $4,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  в циклогексане. На других вентилях экситон продолжает релаксировать с константой скорости  $10^7\text{-}10^9 \text{ с}^{-1}$ . Оптические переходы между состояниями разного типа стали запрещенными. Переходы между состояниями одного типа протекают настолько медленно, что ими можно пренебречь. Наиболее интенсивными переходами становятся те, что происходят на входном и выходном вентилях, в то время как остальные не вносят заметного вклада. Поведение молекулы удовлетворяет требованиям, которые предъявляются желаемой системе. МЛС должна обладать жесткой структурой, в которой вентили не могут двигаться друг относительно друга.

При новом типе сочленения увеличилась ширина зон поглощения. В вакууме размер окна для состояния (●○○) составляет 404-422 нм, для (○●○) – 391-449 нм, для (○○●) – 430-453 нм и для (○⊕⊖) – 426-481 нм. В циклогексане зоны поглощения имеют следующие размеры: для (●○○) – 412-429 нм, для (○●○) – 386-444 нм, для (○⊕⊖) – 509-510 нм и для (○○●) – 413-468 нм. За счет того, что состояния в Line расположены близко друг к другу, зоны пересекаются друг с другом. Существенно сокращается допустимый диапазон для селективного возбуждения. Однако можно пренебречь пересечением (●○○) с зоной состояния (○●○), потому что возбуждение первого намного более вероятный процесс. Критичным является пересечения (●○○) с зонами (○⊕⊖) и (○○●), так как их состояния имеют близкие по значению силы осциллятора. Если мы не хотим возбудить выходные состояния, то не следует затрагивать соответствующие им диапазоны. Это сокращает допустимое окно до диапазона шириной 15-50 нм, которое по энергии находится существенно выше пика поглощения этого состояния, из-за чего эффективность процесса (●○○) существенно падает по сравнению с тем, если бы возбуждение происходило в области пика.

Таблица 28 — Переходы между состояниями молекулы «Line» в вакууме,  $E_{if}^{ver}$  - энергия вертикального перехода,  $E_{if}$  - энергия адиабатического перехода,  $\Xi$  - параметр искажения,  $k_{IC}$  - неадиабатическая константа скорости,  $k_{Rad}$  - излучательная константа скорости, FWHM – ширина на полувысоте плотности спектра для переходов между состояниями системы.

Переход	Состояние		$E_{if}^{ver}$ (эВ)	$E_{if}$ (эВ)	$\Xi$ (%)	$k_{IC}$ (с <sup>-1</sup> )	$k_{Rad}$ (с <sup>-1</sup> )	FWHM (эВ)
	нач.	конеч.						
e1→e2	●○○	○●○	0,30	0,18	27,6	$6,3 \cdot 10^{12}$	0	0,104
e1→e3	●○○	○○●	0,10	0,20	3,1	$5,1 \cdot 10^{15*}$	$1,2 \cdot 10^3$	0,027
e1→e4	●○○	○⊕⊖	0,03	0,46	26,8	$7,9 \cdot 10^{15*}$	$2,7 \cdot 10^2$	0,079
e2→e3	○●○	○○●	0,24	0,02	43,4	$1,3 \cdot 10^{11}$	0	0,092
e2→e4	○●○	○⊕⊖	0,14	0,19	3,3	$2,0 \cdot 10^{14}$	0	0,026
e3→e4	○○●	○⊕⊖	0,0042	0,16	46,5	$7,1 \cdot 10^{16*}$	0	0,067
e1→g	●○○	○○○	2,54	2,94	28,3	$3,0 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^8$	0,042
e2→g	○●○	○○○	2,70	2,76	64,7	$2,8 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^4$	0,137
e3→g	○○●	○○○	2,70	2,74	60,9	$8,9 \cdot 10^8$	$5,9 \cdot 10^8$	0,047
e4→g	○⊕⊖	○○○	2,35	2,58	64,7	$1,0 \cdot 10^{10}$	$3,7 \cdot 10^7$	0,111

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

Несмотря более жесткое крепление фрагментов друг к другу, молекула «Line» не является абсолютно жесткой из-за ТТФ в центре. В основном состоянии она имеет форму лодочки, которая согнута в области ТТФ. Когда экситон проходит через ТТФ фрагмент, молекула полностью выпрямляется. Протекающие деформации хорошо видны по значениям  $\Xi$ , которые в большинстве своем выше порога 10 %. Из-за этого, мы не можем рассматривать переходы как гармонические. Формулы (1.17)-(1.19), (2.4) и (2.5) получены в гармоническом приближении, а значит при такой кривизне ППЭ модифицированная модель выходит за границы применимости. Как и в случае с Chain мы можем косвенно подтвердить значительную ошибку результатов, построив график константы скорости от энергии. Для Line найденные константы так же не подчиняются закону с энергетической щелью константы скорости неадиабатических переходов сильно завышены по сравнению с ожидаемыми. Из-за совокупности этих факторов мы не можем использовать полученные константы для построения кинетики «Line».

Таблица 29 — Переходы между состояниями молекулы «Line» в циклогексане,  $E_{if}^{vert}$  - энергия вертикального перехода,  $E_{if}$  - энергия адиабатического перехода,  $E_{\lambda}^{Slow}$  – энергия сольватации в медленном приближении,  $E_{\lambda}^{Fast}$  - энергия сольватации в быстром приближении,  $E$  - параметр искажения,  $k_{IC}$  - константа скорости неадиабатического перехода,  $k_{Rad}$  – излучательная константа скорости,  $\Gamma_{NHM}$  – ширина на полувысоте плотности спектра для переходов между состояниями системы.

Переход	Состояние		$E_{if}^{vert}$ (эВ)	$E_{if}$ (эВ)	$E_{\lambda}^{Slow}$ (эВ)	$E_{\lambda}^{Fast}$ (эВ)	E (%)	$k_{IC}$ (с <sup>-1</sup> )	$k_{Rad}$ (с <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{NHM}$ (эВ)
	начальное	конечное								
e1→e2	●○○	○○●	0,42	0,10	-0,08	-0,004	32,3	2,7·10 <sup>10</sup>	0	0,114
e1→e3	●○○	○⊕○	0,19	0,24	-0,12	0,02	29,0	7,1·10 <sup>11</sup>	2,0·10 <sup>3</sup>	0,090
e1→e4	●○○	○○●	0,15	0,46	0,25	-0,01	20,6	8,7·10 <sup>14*</sup>	3,7·10 <sup>2</sup>	0,040
e2→e3	○○○	○⊕○	0,19	0,14	-0,04	0,03	4,6	1,1·10 <sup>14</sup>	0	0,025
e2→e4	○○○	○○●	0,10	0,36	0,34	0,01	64,5	4,9·10 <sup>11</sup>	0	0,141
e3→e4	○⊕○	○○●	0,06	0,22	0,37	-0,009	73,8	2,7·10 <sup>11</sup>	1,3·10 <sup>3</sup>	0,118
e1→g	●○○	○○○	2,62	2,89	-0,05	0,004	23,7	8,8·10 <sup>5</sup>	8,2·10 <sup>7</sup>	0,041
e2→g	○○○	○○○	2,58	2,79	0,03	-0,002	67,7	6,0·10 <sup>9</sup>	3,1·10 <sup>4</sup>	0,142
e3→g	○⊕○	○○○	2,45	2,65	0,07	-0,01	69,4	1,1·10 <sup>10</sup>	1,5·10 <sup>7</sup>	0,118
e4→g	○○●	○○○	2,39	2,43	-0,3	-0,007	6,2	~0	4,1·10 <sup>8</sup>	0,001

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

### 3.3.5 Кинетические константы в молекулах S-Line

Молекула S-Line является последней из трех молекул, выбранных для изучения кинетики экситона при переходе между подсистемами. Как было отмечено в пункте 3.2.2.5, каркас этой молекулы гораздо более жесткий, чем у Chain и Line. В S-Line не только не происходит вращения фрагментов друг относительно друга, но и TTF всегда остается в плоской конфигурации.

Как и в предыдущих случаях, расчёт был проведён по описанной выше методике с использованием модифицированного метода БДП. В молекуле S-Line, как и в Line, орбитали различных фрагментов не смешиваются друг с другом. Это позволяет условно разделить S-Line на внешнюю и внутреннюю подсистемы. Излучательная релаксация экситона на фрагменте TTF происходит на три порядка медленнее по сравнению с другими фрагментами. Излучательные переходы между возбуждёнными состояниями либо запрещены, либо происходят очень медленно. Единственным исключением является распад экситона на электронно-дырочную пару, который осуществляется под действием циклогексановой среды (см. переход  $(\bullet\circ\circ)\rightarrow(\circ\oplus\ominus)$  в таблицах 30 и 31). В целом, кинетика заселенности электронных состояний в молекуле S-Line в большинстве аспектов не отличается от таковой в Line.

Согласно данным из Таблиц 30 и 31, границы зон поглощения S-Line в вакууме составляют для  $(\bullet\circ\circ)$  – 411 – 420 нм, для  $(\circ\bullet\circ)$  – 440 – 429 нм и  $(\circ\oplus\ominus)$  – 504 – 515 нм. В циклогексане зоны поглощения занимают диапазоны:  $(\bullet\circ\circ)$  – 422 – 432 нм,  $(\circ\circ\bullet)$  – 427 – 434 нм,  $(\circ\bullet\circ)$  – 436 – 444 нм и  $(\circ\oplus\ominus)$  – 534 – 544 нм. При этом стоит отметить, что в последнем случае зона поглощения для 3Н-тиаксанта практически полностью совпадает с зоной поглощения дибензо-BODIPY. Это означает, что невозможно избирательно возбудить только входной вентиль, так как выходной вентиль также будет реагировать на сигнал.

Молекула S-Line отличается более жестким каркасом по сравнению с другими конструкциями: её фрагменты не вращаются относительно друг друга, а TTF-фрагмент не складывается в лодочку. Эта структурная жёсткость хорошо видна по параметру  $\Xi$ , который для большинства переходов не превышает допустимый порог в 10 %. Исключение составляет релаксация состояния с переносом заряда, для которой  $\Xi$  варьируется от 11 % до 17 %. Также немного превышает верхний порог экситонное состояние на дибензо-BODIPY, где  $\Xi$  составляет 12,8 и 10,2 %. Поскольку в этих случаях нарушения порога не являются существенными, все переходы рассматривались как гармонические, что позволило применить БДП модель. Полученные с её помощью константы скорости неадиабатических переходов можно считать достоверными и использовать для изучения кинетики S-Line.

В отличие от результатов Chain и Line, константы скорости для S-Line подчиняются закону с энергетической щелью. Чем меньше энергетический зазор между уровнями и чем сильнее перекрываются орбитали, тем выше константа скорости перехода между состояниями. Как видно из таблиц 30 и 31, константа перехода экситона между вентилями превышает константу скорости релаксации на 6-10 порядков. Экситон движется между фрагментами с константой от  $10^{11}$  до  $10^{14}$  с<sup>-1</sup>, в то время как константа скорости распада экситона на электрон и дырку достигает от  $10^{13}$  до  $10^{15}$  с<sup>-1</sup>. Константа скорости релаксации экситона в основное состояние составляет лишь  $<10^5$  с<sup>-1</sup>. Учитывая полученные данные, можно сказать, что экситон движется вдоль молекулы преимущественно по неадиабатическому механизму. Переход в основное состояние происходит преимущественно по излучательному механизму.

Таблица 30 — Переходы между состояниями молекулы «S-Line» в вакууме,  $E_{if}^{ver}$  - энергия вертикального перехода,  $E_{if}$  - энергия адиабатического перехода,  $\Xi$  - 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)	$\Xi$ (%)	$k_{IC}$ (с <sup>-1</sup> )	$k_{Rad}$ (с <sup>-1</sup> )	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.

Таблица 31 — Переходы между состояниями молекулы «S-Line» в циклогексане,  $E_{if}^{vert}$  - энергия вертикального перехода,  $E_{if}$  - энергия адиабатического перехода,  $E_{\lambda}^{Slow}$  – энергия сольватации в медленном приближении,  $E_{\lambda}^{Fast}$  - энергия сольватации в быстром приближении,  $E$  - параметр искажения,  $k_{IC}$  - константа скорости неадиабатического перехода,  $k_{Rad}$  – излучательная константа скорости,  $\Gamma_{NHM}$  – ширина на полувысоте плотности спектра для переходов между состояниями системы.

Переход	Состояние		$E_{if}^{vert}$ (эВ)	$E_{if}$ (эВ)	$E_{\lambda}^{Slow}$ (эВ)	$E_{\lambda}^{Fast}$ (эВ)	$E$ (%)	$k_{IC}$ (с <sup>-1</sup> )	$k_{Rad}$ (с <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{NHM}$ (эВ)
	начальное	конечное								
e1→e2	●○○	○○●	0,39	0,01	0,08	0,07	7,7	1,2·10 <sup>12</sup>	2,0·10 <sup>3</sup>	0,031
e1→e3	●○○	○○●	0,41	0,09	-0,11	-0,002	4,2	4,5·10 <sup>11</sup>	0	0,037
e1→e4	●○○	○⊕○	0,20	0,59	0,06	-0,007	2,0	1,8·10 <sup>13</sup>	0	0,032
e2→e3	○○●	○○●	0,12	0,08	-0,18	-0,01	12,8	2,2·10 <sup>14*</sup>	0	0,009
e2→e4	○○●	○⊕○	0,54	0,58	-0,01	0,02	0,3	2,1·10 <sup>13</sup>	5,1·10 <sup>6</sup>	0,003
e3→e4	○○●	○⊕○	0,23	0,50	0,17	0,03	5,4	3,9·10 <sup>13</sup>	0	0,085
e1→g	●○○	○○○	2,55	2,87	-0,08	0,002	4	1,9·10 <sup>5</sup>	7,3·10 <sup>7</sup>	0,022
e2→g	○○●	○○○	2,77	2,86	-0,16	-0,01	10,2	~0	1,3·10 <sup>8</sup>	0,015
e3→g	○○○	○○○	2,58	2,78	0,02	-0,004	7,9	1,75	4,3·10 <sup>4</sup>	0,021
e4→g	○⊕○	○○○	2,20	2,28	-0,15	-0,009	17,1	5,2·10 <sup>2</sup>	2,3·10 <sup>8</sup>	0,014

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

### 3.3.6 Кинетика возбужденных состояний в молекуле S-Line

Чтобы узнать пригоден ли неадиабатический перенос экситонов для передачи сигнала между МЛВ, требуется проанализировать динамику движения экситона через рассмотренные модельные молекулы. Так же требуется установить влияние на динамику внутренних и внешних факторов, таких как дизайн системы или наличие среды. Поскольку наиболее достоверные с точки зрения теории результаты были получены для молекулы S-Line, то именно для нее был проведен данный анализ.

Молекула S-Line в вакууме имеет сильный паразитный канал между наивысшим экситонным состоянием ( $\bullet\circ\circ$ ) и состоянием переноса заряда ( $\circ\oplus\ominus$ ). Константа скорости неадиабатического перехода между ними равна  $1,9 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что в десять раз превышает константу перехода от состояния ( $\bullet\circ\circ$ ) к ( $\circ\bullet\circ$ ). Это означает, что после возбуждения 90 % экситонов переходят непосредственно в конечное состояние в то время, как только 10 % из них идут по целевому каналу. Состояние ( $\circ\bullet\circ$ ) экситон может покинуть двумя путями: релаксации ( $\circ\bullet\circ$ ) $\rightarrow$ ( $\circ\circ\circ$ ) и перехода между вентилями ( $\circ\bullet\circ$ ) $\rightarrow$ ( $\circ\oplus\ominus$ ). Первый путь очень медленный ( $3,75 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ ), в то время как второй имеет очень высокую константу скорости ( $1,1 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ). Таким образом, экситон переходит в конечное состояние практически без потерь. Поскольку процесс релаксации состояния ( $\circ\oplus\ominus$ ) с испусканием фотона на несколько порядков медленнее любых процессов, которые ведут к его образованию, экситон остается там в течение примерно 100 нс, что можно четко увидеть на рисунке 41. Экситон непосредственно переходит из ( $\bullet\circ\circ$ ) в ( $\circ\oplus\ominus$ ) за порядка 100 фс, не останавливаясь на промежуточном состоянии ( $\circ\bullet\circ$ ).

Похожую картину можно наблюдать для молекулы S-Line в циклогексане (Рисунок 42). Растворитель уменьшает энергию состояния ( $\circ\circ\bullet$ ), из-за чего оно вторгается в экситонный канал. Итак, у экситона есть три пути:  $e1 \rightarrow e4$ ,  $e1 \rightarrow e3 \rightarrow e4$  и  $e1 \rightarrow e2 \rightarrow e3 \rightarrow e4$ . Двое из них являются паразитными, один из них соединяет начальное и конечное состояния напрямую, а другой включает в себя петлю, которая проходит через  $e2$ . Из-за паразитных каналов плотность заселенности состояния ( $\circ\bullet\circ$ ) немного увеличивается по сравнению с вакуумом. Однако, общая картина кинетики не меняется из-за очень высокой константы скорости перехода ( $\circ\bullet\circ$ ) $\rightarrow$ ( $\circ\oplus\ominus$ ). В обоих случаях, в вакууме и циклогексане, основной проблемой является очень быстрый переход между несмежными фрагментами, что приводит к появлению паразитных цепей в логической схеме.

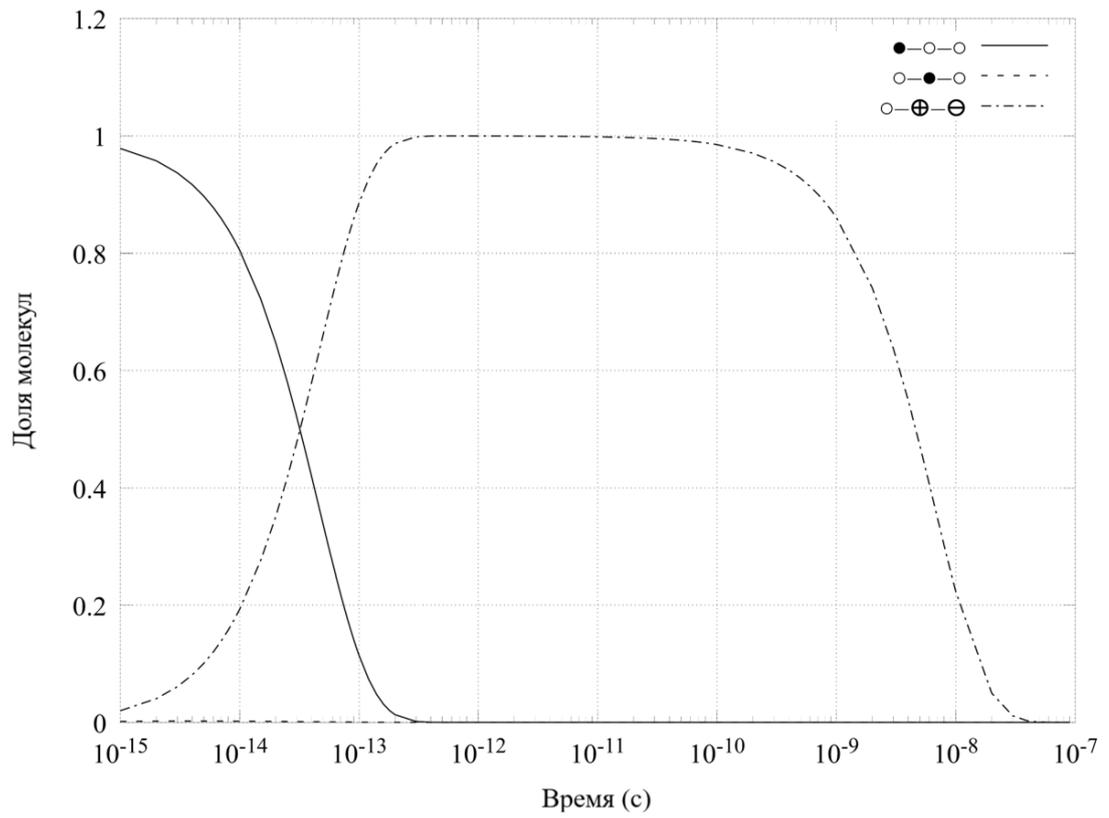


Рисунок 41 — Кинетика заселенности возбужденных состояний молекулы S-Line в вакууме

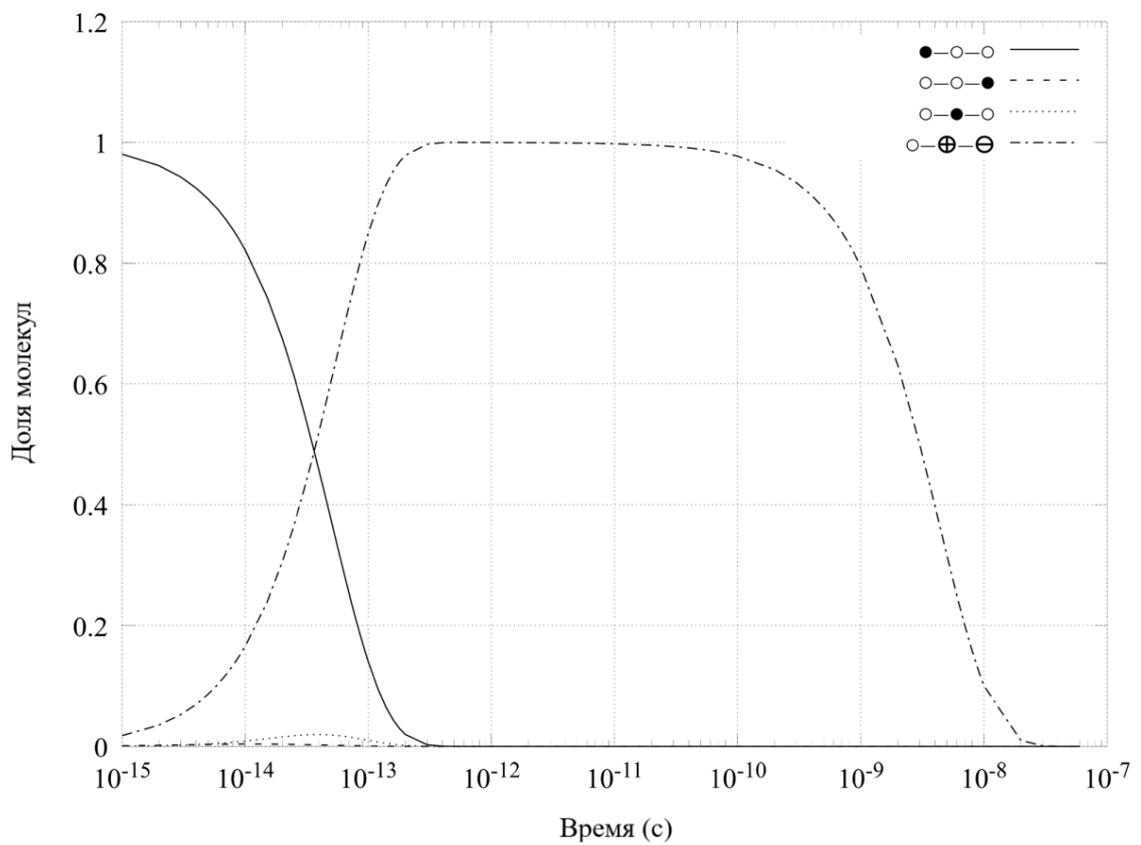


Рисунок 42 — Кинетика заселенности возбужденных состояний молекулы S-Line в циклогексане при условии, что она была возбуждена в состоянии (●○○)

Константа скорости неадиабатического перехода зависит от перекрытия орбиталей начального и конечного состояний, а также от величин адиабатической и вертикальной энергий перехода. Перекрытие орбиталей и вертикальная энергия влияют на величину неадиабатического взаимодействия, в то время как адиабатическая энергия определяет плотность состояний в окне перехода. Ожидалось, что константы скорости переходов  $(\bullet\circ\circ)\rightarrow(\circ\oplus\ominus)$  и  $(\bullet\circ\circ)\rightarrow(\circ\circ\bullet)$  будут ниже, чем скорость перехода  $(\bullet\circ\circ)\rightarrow(\circ\bullet\circ)$ , поскольку перекрытие между начальным и конечным состояниями ниже для первого и второго переходов, чем для третьего. У них также должен быть больший разрыв между адиабатическими энергиями, что приводит к снижению плотности состояний. Оба эти фактора снижают константу скорости перехода, но в действительности переходы  $(\bullet\circ\circ)\rightarrow(\circ\oplus\ominus)$  и  $(\bullet\circ\circ)\rightarrow(\circ\circ\bullet)$  имеют более высокие значения констант скорости.

Орбитальная симметрия практически не влияет на константу скорости неадиабатического перехода между вентилями. Рассматривались конкретные неадиабатические переходы между состояниями с разными орбитальными симметриями:  $\pi\sigma^*$ -типа и  $\pi\pi^*$ -типа. Поскольку переход  $(\bullet\circ\circ)\rightarrow(\circ\bullet\circ)$  – это переход с изменением симметрии, а переход  $(\bullet\circ\circ)\rightarrow(\circ\circ\bullet)$  и  $(\bullet\circ\circ)\rightarrow(\circ\oplus\ominus)$  происходит без изменения симметрии, можно решить, что тип симметрии может влиять на скорость перехода. С другой стороны, переходы  $(\bullet\circ\circ)\rightarrow(\circ\bullet\circ)$  и  $(\circ\bullet\circ)\rightarrow(\circ\oplus\ominus)$  также имеют большие значения константы, хотя в их случаях при переходе меняется тип орбитальной симметрии. Это означает, что характер начального и конечного состояний,  $\pi\sigma^*$ -тип или  $\pi\pi^*$ -тип, не имеет особого значения.

Паразитный канал - не единственная проблема, которая может быть вызвана двумя близко расположенными уровнями. Если оба состояния яркие, то и их зоны поглощения перекрываются, не получится возбудить одно состояние отдельно от другого. Состояния  $(\bullet\circ\circ)$  и  $(\circ\circ\bullet)$  перекрываются для S-Line в окружении циклогексана. Предположим, что все молекулы в системе находятся в основном состоянии в начальный момент времени. Световое излучение возбуждает часть молекул в состояние  $(\bullet\circ\circ)$ , а другую часть - в состояние  $(\circ\circ\bullet)$ . Предполагается, что они возбуждаются в равных долях, что приводит к кинетике, показанной на рисунке 43. Состояние  $(\circ\oplus\ominus)$  достигает максимума быстрее, но это вызвано тем, что дибензо-BODIPY возбуждается с самого начала.

Рассеивание тепла является еще одной важной характеристикой МЛС. S-Line рассеивает 0,59 эВ энергии в окружающей среде после прохождения экситона. Предположим, что молекулы S-Line растворены в циклогексане с концентрацией 0,01 М, а воздействующий на раствор лазерный луч приводит все молекулы в состояние  $(\bullet\circ\circ)$ . С учетом энергии, которая должна рассеяться при прохождении экситона через молекулу, растворитель должен нагреваться на 0,4 К за цикл. Как видно из рисунка 41, для прохождения экситона через

молекулу достаточно интервала в 16 нс. Если задержка между лазерными импульсами составляет 16 нс, циклогексан должен нагреться до температуры кипения за 2,4 мкс. В этот момент воздействие на систему следует прекратить до тех пор, пока растворитель не остынет. Такой масштаб тепловыделения кажется большим, но следует рассмотреть это в сравнении с обычным процессором. В качестве примера возьмем Core i7-3770K (22 нм) [202], который имеет частоту 3,5-3,9 ГГц и расчетную тепловую мощность (далее TDP) 77 Вт. Центральный процессор содержит 1,4 миллиарда транзисторов [203]. Логический элемент может включать в себя несколько транзисторов, но для простоты мы будем рассматривать МЛВ как один транзистор. За  $4 \cdot 10^9$  циклов система с 1,4 миллиардами МЛВ выделяет 0,54 Дж тепла за 64 секунды, в то время как обычный процессор рассеивает 77 Дж за 1 секунду. МЛВ выделяет на два порядка меньше энергии, хотя при этом увеличивается время работы.

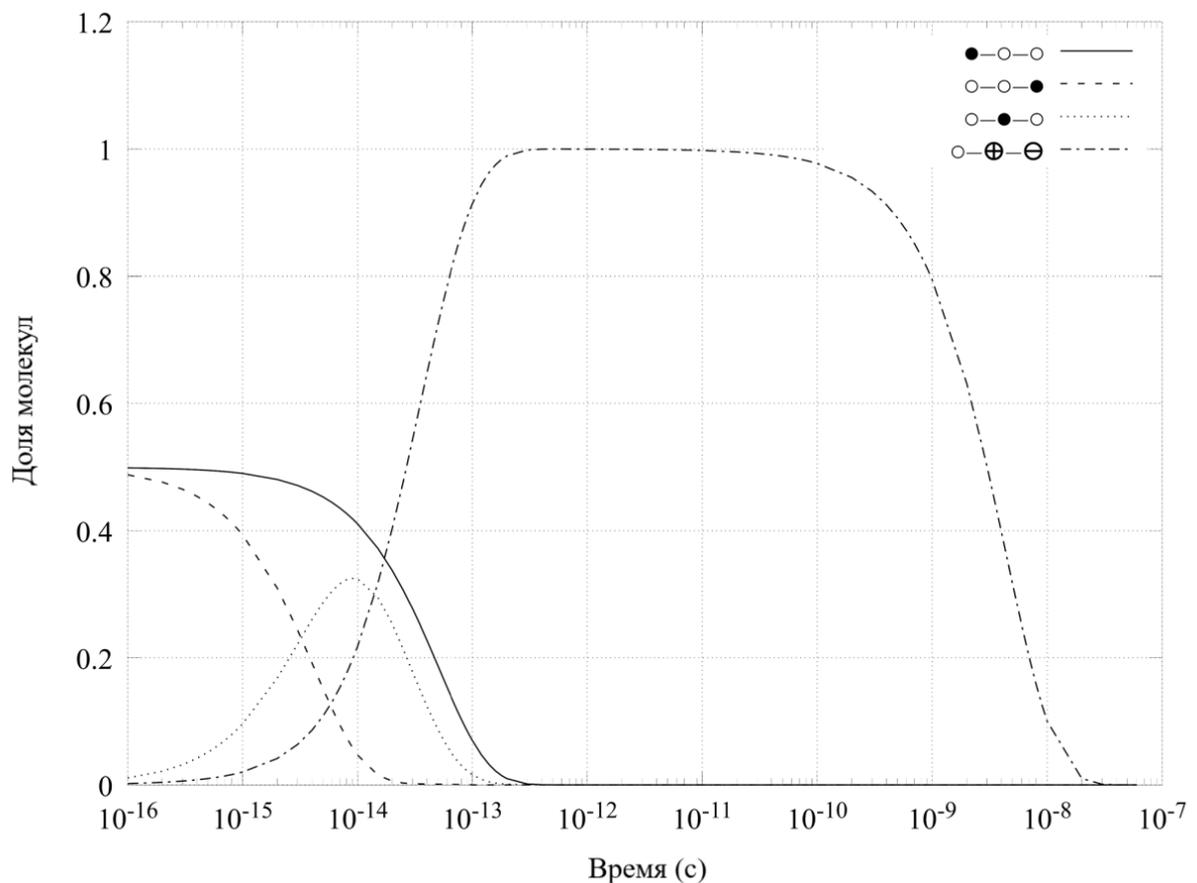


Рисунок 43 — Кинетика заселенности возбужденных состояний молекулы S-Line в циклогексане при условии, что она была возбуждена в состояния (●○○) и (○○●)

Есть две основные проблемы, с которыми можно столкнуться после разделения МЛС на две подсистемы. Во-первых, состояния этих подсистем могут быть смешаны в гибких молекулах. Когда фрагменты вращаются относительно друг друга, ( $\pi\sigma^*$ )-состояния

смешиваются с ( $\pi\pi^*$ )-состояниями. Это приводит к тому, что ( $\pi\sigma^*$ )-состояния становятся яркими, что делает их непригодными в качестве вентилей внутренней подсистемы. Во-вторых, между близко расположенными состояниями могут образовываться паразитные каналы. Если промежуток между состояниями меньше, чем FWHM перехода между ними, то их можно рассматривать как резонансные состояния. Константа скорости неадиабатического перехода между ними будет максимальной при определенном значении неадиабатической связи. Формирование дополнительных связей может оказаться полезным, если нужно ускорить передачу данных между элементами. Однако, если два несвязанных, близко расположенных элемента управления находятся в таких состояниях, система имеет паразитную линию. Следовательно, МЛС должен иметь жесткую структуру, которая не деформируется при движении экситонов, и система не должна иметь паразитного резонанса между близко расположенными затворами.

Модель подтверждает, что внутренняя и внешняя подсистемы могут обмениваться экситонами неадиабатически. Поскольку реальная система может существенно отличаться от теоретической модели, полученный вывод должен быть подтвержден экспериментально. Между тем, модель показывает, что МЛС может иметь паразитные каналы между входным и выходным вентилями, которые оба имеют  $\pi\pi^*$ -характер. Чтобы сделать вклад паразитного канала незначительным, экспериментатору следует использовать расширенную версию молекулы S-Line, в которой внутренняя подсистема состоит из двух или более слитых TTF [187, 191] Константа скорости неадиабатического перехода зависит от перекрывания орбиталей состояний. Чем дальше друг от друга находятся 3Н-тиоксантен и дибензо-BODIPY, тем слабее становится паразитный канал между ними. Для изучения экситонного обмена в такой системе необходимо провести серию спектроскопических экспериментов с накачкой и зондированием, описанных ниже.

Во-первых, необходимо определить порядок, в котором выстроились возбужденные состояния. Спектроскопия с временным разрешением может быть использована для оценки констант скорости релаксации возбужденных состояний фрагментов в системе при сравнении изолированных единиц. Константа скорости распада низшего состояния не должна существенно измениться, в то время как скорость распада высших состояний может быть увеличена на несколько порядков за счет перехода к соседнему вентилю. Основываясь на этих результатах, можно определить порядок состояний. В идеале возбужденное состояние входного интерфейса должно быть самым высоким, а возбужденное состояние выходного – самым низким. Состояние с переносом заряда очень чувствительно к полярности окружающей среды. Таким образом, его роль в общем процессе передачи возбуждения можно проверить, изменив состав растворителя.

Во-вторых, следует проверить, может ли экситон перемещаться от входного затвора к выходному через блоки ТТФ. Эксперимент должен быть проведен на серии молекул, которая включает молекулу S-Line с одним фрагментом ТТФ и несколько расширенных S-Line с различным количеством ТТФ. Для каждой молекулы используется импульс накачки, возбуждающий входной затвор, и пробный импульс, определяющий зависящую от времени насыщенность возбужденного состояния выходного затвора. На основе этих данных можно получить зависимость константы скорости и квантового выхода передачи возбуждения от количества единиц ТТФ. Вклад паразитного канала в процесс передачи данных должен значительно уменьшаться с увеличением числа ТТФ. Таким образом, если коэффициент передачи не падает до нуля с увеличением числа элементов, это означает, что (а)  $\pi\sigma^*$  состояния элементов ТТФ участвуют в передаче и (б) возможен экситонный обмен между  $\pi\pi^*$  состояниями конечных элементов и  $\pi\sigma^*$  состояниями промежуточных элементов.

Дополнительное испытание ТТФ-фрагментов на предмет пригодности в качестве посредников для передачи возбуждения может быть основано на использовании молекул, которые используются для тушения возбуждения. Известно, что соединения, содержащие тяжелые металлы, такие как ртуть, образуют стабильные комплексы с органическими производными серы. В то же время атомы тяжелых элементов значительно облегчают синглетно–триплетную релаксацию за счет релятивистских эффектов. Таким образом, такие соединения, как дифенил ртуть, способны подавлять передачу возбуждения в последовательности звеньев ТТФ, образуя с ними комплексы и обеспечивая быстрый канал для электронной релаксации в основное состояние.

В-третьих, возможно более полное спектроскопическое исследование рассматриваемой МЛС с временным разрешением. Несмотря на то, что концевые вентили оптически очень яркие, промежуточные фрагменты ТТФ также имеют ненулевую силу осциллятора при переходе. Таким образом, можно проводить эксперименты с временным разрешением, которые могут определять их зависящие от времени свойства в типичных экспериментах, таких как Pump-Probe, фотонное эхо и другие методы.

### 3.4 Сравнение экситонных вентиляей с химическими и фотонными

Использование экситонов для передачи сигнала призвано решить проблемы, которые возникают при попытке интеграции вентиляей с использованием других носителей сигнала: химических, фотонных или передачи по FRET каналу. В данном контексте FRET можно рассматривать как частный случай передачи по фотонному каналу в силу того, что FRET возникает между двумя фотонными МЛВ, когда их сближают на достаточное для того расстояние. В строгом смысле FRET не является оптическим способом передачи сигнала, поскольку в его случае не генерируются фотоны. Для выяснения вопроса о том, лучше ли проявляет себя экситон в качестве носителя сигнала, требуется провести его сравнение с другими носителями сигнала. Причем сравнение должно проводиться в плане того, насколько лучше или хуже данный тип сигнала справляется с одной из проблем интеграции МЛВ.

1. **Проблема входных и выходных сигналов.** Экситоны могут передаваться от одной молекулы к другой, что позволяет соединять два МЛВ на молекулярном уровне. Такими же достоинствами обладают некоторые полностью фотонные МЛВ, однако в некоторых случаях фотонные МЛВ используют изменение спектров поглощения среды для управления сигналом, что может использоваться только на макроуровне. В случае химической передачи входной сигнал должен достигнуть определённого уровня в среде. Например, должен измениться рН среды или концентрация ионов в растворе. Это делает невозможным масштабирование химической передачи сигнала на уровень отдельных молекул. Можно сказать, что экситонные МЛВ изначально приспособлены к работе на молекулярном уровне также как некоторые фотонные МЛВ.
2. **Проблема передачи сигнала между МЛВ.** В экситонной МЛС экситоны являются универсальным носителем сигнала, который используется всеми вентилями. Это также роднит их с фотонными МЛВ, среди которых все вентили оперируют фотонами. Оба типа МЛВ выгодно смотрятся на фоне химических МЛВ, которые оперируют разнородными химическими сигналами, и в процессе работы которых могут накапливаться продукты реакции. В экситонных вентиляях проблема гомогенности сигнала решена так же, как и в фотонных.
3. **Проблема квантового выхода.** Исследованные в данной диссертационной работе модельные молекулы показали КВ близкий к 1, в то время как оптические вентили аналогичных размеров показывали КВ около 0,1 [78]. Причем в данном случае под оптическими имеются ввиду вентили, использующие FRET канал, тогда как у «чистых» фотонных вентиляей КВ еще меньше из-за потерь в среде. Высокий КВ экситонных вентиляей вызван, во-первых, высокой константой скорости передачи сигнала. Экситон

движется между вентилями с константой скорости порядка от  $10^{11}$  до  $10^{14} \text{ с}^{-1}$ , в то время как по FRET каналу возбуждение движется с константой около  $10^{10} \text{ с}^{-1}$  [69]. Во-вторых, играет роль отсутствие потерь через спонтанную излучательную релаксацию, константы скорости которых зависит от энергии экситона по формуле (1.13). У безызлучательной релаксации константа скорости, наоборот, падает экспоненциально с ростом энергии состояния. Поскольку в экситонных вентилях используется неадиабатическая передача сигнала, это позволяет исключить из основного массива вентиляей излучательную релаксацию. Таким образом, МЛС, построенные на экситонных вентилях, всегда будут выигрывать у фотонных по КВ.

4. **Проблема диссипации энергии.** Как в фотонных, так и в экситонных вентилях для поддержания направленного движения требуется градиент энергий внутри МЛС. Однако, как показал оценочный расчет, проведенный в подразделе 3.3.6, в пересчете на один элемент потери энергии все равно оказываются меньше, чем у современных процессоров. То есть, тепловыделение в данном случае не является ограничивающим фактором построения сложных МЛС,
5. **Проблема селективного возбуждения.** Как показало моделирование ТТФ цепей возможно построить систему так, чтобы экситон переходил к определенному вентилю и проходил цепь последовательно. Это возможно в силу того, что неадиабатическая передача сигнала действует на небольших расстояниях. В это время передача фотонном может происходить на достаточно большие расстояния, и при наличии резонанса между уровнями могут сформироваться паразитные связи у вентиляей расположенных на достаточно большой расстоянии. Однако, экситонные системы не лишены этой проблемы полностью. Как показало моделирования молекул S-Line, при некоторых внешних условиях возможна передача экситона через вентиль и для этого необязательно наличие резонанса. То есть, хоть в экситонных МЛС невозможно формирование «дальних» паразитных каналов, все равно остается возможность формирования «ближних» паразитных каналов. Поиск решений, которые могли бы подавить формирование этих каналов, должно стать предметом отдельной исследовательской работы. У экситонных МЛВ также наблюдается лучшая селективность в выборе направления передачи сигнала. В фотонных МЛС уровни соседних предпочтительно должны находиться в резонансе. Из-за этого высока вероятность, что сигнал может пойти в обратном направлении или циркулировать по системе взад-вперед. В экситонных системах для неадиабатической передачи сигнала между вентилями должен поддерживаться шаг по энергии рабочего состояния. Из-за этого направления движения возбуждения будет более выраженным чем у фотонных

вентилей. Как показало исследование проведенное на ТТФ-цепях экситон с вероятностью >99 % движется в одном направлении. Случаи обратного движения наблюдались только в молекуле S-Line из-за вторжения паразитного состояния в область экситонного канала. То есть, задача об обеспечении достаточной селективности опять сводится к борьбе с паразитными каналами.

- б. **«Проблема тушения в результате переноса энергии» и «проблема реакций между хромофорами».** Как в экситонных, так и в фотонных вентилях данные проблемы могут проявляться в тушении возбуждения соседним фрагментом. В обоих случаях она решается за счет дизайна молекулы, а в некоторых случаях может быть использована как элемент управления для передачи сигнала.

По многим параметрам экситонные МЛВ аналогичны фотонным: оба типа вентиля масштабируются до одной молекулы, используют гомогенные сигналы на входе и выходе, имеют схожие проблемы в плане тушения в результате переноса, индуцированных фотореакций и в плане формирования паразитных каналов. В силу использования неадиабатического канала экситонные системы будут выделять больше тепла как фотонные, хотя как показывает расчет это не является критичным. С другой стороны, экситонный вентиль обладает рядом явных преимуществ перед своим фотонным предшественником. При использовании неадиабатического канала можно обеспечить на несколько порядков большую константу скорости передачи экситона и меньшую константу его релаксации, что в итоге будет выражаться в большем КВ. С точки зрения функциональности экситонные МЛС будут работать на несколько порядков быстрее и иметь пренебрежимо малое число ошибок вычисления. Так же в экситонных МЛС будет формироваться меньше паразитных каналов чем в фотонных в силу использования механизма передачи, который работает только на малых расстояниях (порядка размера одной молекулы). Меньшее число возможных паразитных каналов упростит работу над их подавлением. Так же при использовании неадиабатического экситонного канала легче обеспечить направленное движение сигнала по системе. В целом экситонные вентили выглядят более перспективными для построения сложных МЛС по сравнению с фотонными и химическими вентилями.

### 3.5 Экситонные вентили как элементы логической цепи

Теперь имеет смысл рассмотреть полученные экситонные вентили с позиции требований, которые обычно предъявляются к элементам классической логики. С точки зрения уровня логических сигналов экситоны очень удобны, потому что по своей природе являются дискретными. Наличие экситона обозначает логическую единицу, а отсутствие логический ноль, или наоборот в зависимости от потребностей устройства. Однако, экситон характеризуется энергией, которая может отличаться от экситона к экситону. В данном случае энергия отличается в зависимости от энергии возбужденного состояния конкретного вентиля. Она выступает минимальным допустимым уровнем сигнала, а верхняя граница ограничивается индивидуально для каждого случая. Передаточная характеристика экситонного вентиля будет ступенчатой, поскольку энергия экситона на вентиле является фиксированной величиной и зависит от дизайна самого вентиля. Таким образом, помехоустойчивость экситонного вентиля характеризуется исключительно шириной диапазона допустимых логических уровней. Любое отклонение в пределах этого диапазона не приводит к отклонению выходного сигнала. Нагрузочная способность любого экситонного вентиля равна единице, потому что один вентиль способен передать только один набор экситонов. Это сильно ограничивает возможности по конструированию МЛС, поскольку в классических схемах на выход вентиля можно посадить множество устройств (в современных системах более 100). Быстродействие экситонного вентиля можно охарактеризовать на основе полученных выше значений времен, за которые экситон проходит через модельную систему, то есть это времена порядка фемто и пикосекунд.

Экситоны являются подходящим носителем сигнала для элементов дискретной логики: наличие экситона означает логическую единицу, а его отсутствие — логический ноль (или наоборот, в зависимости от специфики устройства). Важно отметить, что энергия экситона зависит от дизайна конкретного вентиля. Минимальный допустимый уровень сигнала определяется этой энергией, а верхняя граница в каждом случае устанавливается индивидуально. Передаточная характеристика экситонного вентиля имеет ступенчатую форму, обусловленную тем, что энергия экситона зависит от энергии электронного уровня, в то время как вся избыточная энергия поглощается средой. Помехоустойчивость экситонного вентиля определяется шириной диапазона допустимых логических уровней: любое отклонение в этом диапазоне не приводит к изменению выходного сигнала. Однако нагрузочная способность экситонного вентиля ограничена единицей — каждый вентиль может передавать только один набор экситонов. Это создает сложности при конструировании МЛС, поскольку может потребоваться передать выходной результат сразу на несколько различных вентилях цепи. В классических схемах нагрузочная способность вентиля может превышать 100. Что касается

быстродействия экситонного вентиля, оно может быть охарактеризовано временами, необходимыми для прохождения экситона через модельную систему, которые находятся в пределах фемтосекунд и пикосекунд.

На основе анализа представленного текста можно сделать вывод о том, что экситонные МЛВ могут использоваться в качестве элементов дискретной логики, но с определенными ограничениями. Хотя экситонные МЛВ обладают хорошими характеристиками по таким параметрам как помехоустойчивость и высокая скорость работы, их ограниченная нагрузочная способность ограничивает возможности построения схем. Это ограничение необходимо учитывать при разработке и проектировании микросистем.

### 3.6 Экситоны как носители сигнала в молекулярной логической системе

В этой главе была разработана теоретическая схема МЛС, в которой последняя разделена на внешнюю и внутреннюю подсистемы. Внешняя подсистема служит интерфейсом для приёма и передачи оптического сигнала, а внутренняя осуществляет обработку информации. Экситоны выступают в роли носителей сигнала, перемещаясь от одного МЛВ к другому. Поскольку внутренняя подсистема отвечает за обработку информации, потеря данных внутри неё должна быть минимальной. Для этого экситоны должны перемещаться между вентилями быстрее, чем они успевают релаксировать. Это достигается за счёт того, что константа скорости переходов между возбуждёнными состояниями внутри системы должна значительно превышать константу скорости переходов в основное состояние. Чтобы минимизировать влияние излучательной релаксации, было предложено использовать молекулы ТТФ. Первое возбуждённое состояние этой молекулы имеет  $\pi\sigma^*$ -характер, что делает интеграл перекрывания между экситонным и основным состояниями практически нулевым. Это, в свою очередь, снижает константу скорости излучательных процессов, из-за которых молекула может потерять своё возбуждение.

Необходимо было удостовериться, что экситон способен перемещаться по системе быстрее, чем релаксирует. Это должно быть справедливо как для переходов внутри подсистемы  $\pi\sigma^* \rightarrow \pi\sigma^*$ , так и для переходов через границу между внутренней и внешней подсистемами  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  и  $\pi\sigma^* \rightarrow \pi\pi^*$ . Кинетика этих переходов была изучена с использованием модифицированного метода БДП. В результате было выявлено, что константа скорости движения экситона вдоль системы значительно превышает константу скорости его релаксации— на несколько порядков (от 5 до 10). При этом перемещение экситона происходит полностью по неадиабатическому механизму. Тип орбитальной симметрии не оказывает влияния на константу скорости перехода между возбуждёнными состояниями. Кроме того, было установлено, что основной угрозой для работоспособности МЛС является не релаксации экситона, а образование паразитных каналов между вентилями. Если близко расположенные вентили имеют экситонные состояния с небольшой дельтой энергий, они могут образовывать каналы передачи экситона «в обход», что может нарушить работу всей системы. Наличие таких каналов определяется не только конструкцией молекулы, но и ее окружением. Под влиянием среды паразитные каналы могут как появляться, так и исчезать, что требует особых подходов к разработке МЛС. Несмотря на сложности, в этой работе было продемонстрировано, что экситоны могут успешно передавать сигнал между МЛВ. Неадиабатическая передача экситонов сочетает в себе все преимущества FRET-канала, но при этом характеризуется низкими потерями сигнала и возможностью контролировать его направление. Таким образом, передача

сигнала через неадиабатический канал может рассматриваться как перспективный метод коммутации МЛВ, обладающий множеством преимуществ.

## Заключение

В процессе выполнения данной диссертационной работы получены следующие результаты:

1. Разработана модифицированная БДП модель, в которой для аппроксимации спектральной плотности используется функция Пекара. Эта модифицированная модель демонстрирует значительно расширенный энергетический диапазон аппроксимации переходов — от 500 до 15000-20000  $\text{см}^{-1}$  вместо диапазона до 5000  $\text{см}^{-1}$ , 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. Важно отметить, что прямой перебор отдельных переходов, без применения аппроксимаций, в таких условиях был бы практически невозможен за разумное время. Дополнительным преимуществом данной модификации является учёт влияния окружающей среды на процесс релаксации возбужденного состояния, что, в свою очередь, способствует более ускоренному проведению расчетов.
2. Установлено, что для неполносимметричных переходов в симметричных молекулах Франк-Кондоновское приближение является точным. Этот вывод приобретает особую значимость в контексте дефицита современных программных средств, способных осуществлять расчет данных констант. Применение этого правила запрета дало возможность провести верификацию эффективности функции Пекара в качестве аппроксимирующей функции, исключив потенциальные искажения, которые могли бы быть вызваны игнорированием члена неадиабатического взаимодействия 2-го порядка.
3. Разработана методика применения модифицированной модели БДП, в которой подробно описаны этапы подготовки исходных данных и контроля соблюдения требований, предъявляемых к модели. В отличие от ранее известных подходов, данная методика обеспечивает получение всех входных параметров на едином уровне теории DFT/TD-DFT. Для реализации этого условия константы неадиабатического взаимодействия вычисляются на основе проекций напряженности электростатического поля. В рамках исследования был введён контроль соответствия переходу границам применимости модифицированной модели БДП, что позволяет повысить точность и надёжность получаемых результатов.

4. Предложено для построения МЛС использовать МЛВ, чей принцип действия основан на концептуальной схеме вентиля Компа-Левини. В отличие от традиционных реализаций, в данном подходе логические операции выполняются низколежащими  $\pi^*$ -возбужденными состояниями с малоинтенсивным излучательным переходом. Классические вентили Компа-Левини, использующие яркие  $\pi\pi^*$ -возбужденные состояния, сохраняются в МЛС исключительно для целей приема и передачи внешних сигналов. Существенным аспектом функционирования предложенной системы является обмен сигналами между вентилями, который осуществляется посредством передачи экситонов через неадиабатический канал.
5. В результате проведенных исследований на цепях ТТФ было установлено, что функционализация данных систем позволяет эффективно локализовать экситон в пределах одного вентиля и обеспечивать его целенаправленное движение вдоль цепи. При этом выявлено, что в случаях, когда модель не выходит за границы применимости, константа скорости перемещения экситона превышает константу скорости релаксации на 5-13 порядков. Дополнительно было продемонстрировано, что динамика перехода экситона между ярким вентилем (на  $\pi\pi^*$ -состояниях) и оптически малоинтенсивным вентилем (на  $\pi^*$ -состояниях) также превосходит константу скорости релаксации, достигая разницы в 5-10 порядков. В обоих случаях экситон проходит модельную молекулу полностью с КВ, близким к единице.

В данной диссертационной работе предложен новый подход к передаче сигналов между МЛВ. Передача осуществляется с помощью локализованных экситонов, которые по неадиабатическому механизму перемещаются от одного вентиля к другому. Неадиабатический механизм позволяет использовать темновые или малоинтенсивные состояния, которые слабо взаимодействуют со светом или не взаимодействуют вовсе. Это обеспечивает изоляцию рабочей части системы от света, который обычно используется для передачи входных сигналов и считывания выходных на специально обустроенных элементах. Такой тип передачи сигнала накладывает определенные ограничения на конструкции, которые могут быть использованы для передачи сигнала от одного вентиля к другому. Вентили должны обладать способностью принимать, испускать и преобразовывать экситоны, а возбужденные состояния молекул, используемых в вентилях, должны быть темновыми или малоинтенсивными, чтобы исключить взаимодействие со светом. При соблюдении этих ограничений можно создать МЛВ, который будет пригоден для построения МЛС.

В результате этой работы был найден новый способ передачи сигнала между МЛВ. Однако для создания полноценной МЛС этого недостаточно. Необходимо решить несколько дополнительных задач. Во-первых, нужно разработать дизайн экситонного вентиля для каждой

базовой логической операции. Во-вторых, следует оптимизировать расстояние между вентилями, их взаимное расположение, а также подобрать подходящий состав среды. Все эти дополнительные исследования требуются для обеспечения необходимых связей между вентилями и предотвращения образования паразитных линий передачи сигнала.

## Список сокращений и условных обозначений

AChE	Ацетилхолинэстераза
AE	Адиабатическая энергия возбуждения
BODIPY	4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-с-индацен
BT	Бетаин
C	Коллектор
CAMB3LYP	Coulomb Attenuated Method, Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr, кулоновский ослабленный метод, Бекке, 3-параметрический, Ли-Янг-Парр
CASSCF	МКССП в полном активном пространстве
cc-pVTZ	Correlation-consistent polarized Triple-zeta basis, корреляционно-согласованный поляризованный базис Triple-zeta
ChOx	Холиноксидаза
CPD	Циклофандиен
DFT	Density functional theory, теория функционала плотности
DHI	Дигидроиндолизиновый фрагмент
DHP	Дигидропирен
DM	Дипольный момент
DTE	Дитиенилэтен
E	Эммитер
FG	Фульгамид
FGR	Золотое правило Ферми
FRET	Förster resonance energy transfer, фёрстеровский перенос энергии
FWHM	Ширина спектра на полувысоте
G	Затвор
GDH	Глюкозодегидрогеназа
IC	Внутренняя конверсия
ISC	Интеркомбинационный переход
MCQDPT	Multi-Configuration Quasi-Degenerate Perturbation Theory, многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущения
ML	Машинное обучение
MP-11	Микропероксидаза-11
MP2	Теория возмущения Моллера-Плессета 2-го порядка
NAMD	Неадиабатическая молекулярная динамика
NATRC	Non-adiabatic Transfer Rates Calculations, расчеты неадиабатических скоростей переноса
NTS	Неполносимметричный
OS	Сила осциллятора
PAT	Пери-антрацентиоиндиго
PCM	Модель поляризуемого континуума
PCT	Фотоиндуцированный перенос заряда
PET	Фотоиндуцированной перенос электрона
Prph	Порфирин
Rad	Излучательный переход
RHF	Ограниченный Хартри-Фок

SBKJC	Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari valence basis set, набор валентных базисов Стивенса/Баша/Краусса/Ясиена/Кундари
SF	Singlet fission, синглетный распад
SMD	Сольватационная модель с учетом электронной плотности
TD-DFT	Time dependent density functional theory, зависящая от времени теория функционала плотности
TS	Полносимметричный
TSH	Подгруппа колебательных мод с фактором Хуанга-Рис выше $\nu_{th}$
TSL	Подгруппа колебательных мод с фактором Хуанга-Рис ниже $\nu_{th}$
TTF	Тетрагидрофульвален
VE	Вертикальная энергия возбуждения
XNOR	Исключающие ИЛИ-НЕ
XOR	Исключающие ИЛИ
$\omega$ b97x-D	Omega separated form of dispersion corrected Becke's 1997 hybrid functional with short-range HF exchange, Омега-разделенная форма дисперсии, исправленная гибридным функционалом Бекке 1997 года с коротковолновым обменом
АЛУ	Арифметико-логическое устройство
АП	Активное пространство
БДП	Метод Биксона-Джортнера-Плотникова
ВЗМО	Верхняя занятая молекулярная орбиталь
ВЗМО(т)	Верхняя занятая молекулярная орбиталь (тушителя)
ВЗМО(ф)	Верхняя занятая молекулярная орбиталь (флуорофора)
ВФ	Волновая функция
ГТГ	Генератора третьей гармоники
ИК	Инфракрасный
КМОП	Комплементарная структура металл-оксид-полупроводник
КЧ	Квантовое число
МКССП	Многоконфигурационный метод самосогласования поля
МЛВ	Молекулярный логический вентиль
МЛС	Молекулярная логическая система
НСМО	Нижняя свободная молекулярная орбиталь
НСМО(т)	Нижняя свободная молекулярная орбиталь (тушителя)
НСМО(ф)	Нижняя свободная молекулярная орбиталь (флуорофора)
ППЭ	Поверхность потенциальной энергии
ПФ	Полностью фотонный
ТТА	Триplet-триpletная аннигиляция
УФ	Ультрафиолет
ЭВМ	Электронно-вычислительной машины

## Список терминов

**1 вентиль Компа-Левини:** Полностью фотонный МЛВ, чей принцип действия основан на переходах между различными электронными состояниями под действием поглощения или испускания одного или нескольких фотонов.

**2 внешняя подсистема:** Часть МЛС, включающая входной и выходной интерфейс.

**3 внутренняя подсистема:** Часть МЛС, занятая обработкой поступающего на МЛС сигнала.

**4 Гибридная функция:** Функция, описываемая формулой (2.19), приведенные в главе 2 настоящей диссертационной работы.

**5 интерфейс:** Часть МЛС, позволяющая получать сигналы извне и возвращать результаты пользователю.

**6 молекулярная логическая система (МЛС):** Функциональная система, состоящая из множества МЛВ.

**7 молекулярный логический вентиль (МЛВ):** Любая химическая система, в которой процесс переключения зависит не от одного стимула, а от комбинации двух или более физических или химических триггеров (например, одновременное изменение рН и температуры).

**8 молекулярный переключатель:** Любая химическая система, которая может существовать по крайней мере в двух состояниях с разными спектральными, электрохимическими или магнитными свойствами.

**9 неадиабатический канал:** Канал передачи сигнала между МЛВ посредством неадиабатического переноса экситонов между ними.

**10 полностью фотонный МЛВ:** МЛВ, у которого входные и выходные сигналы имеют фотонную природу.

**11 функция Пекара:** Функция, описываемая формулами (1.18)-(1.19), приведенные в главе 1 настоящей диссертационной работы.

**12 экситон:** Возбуждение, локализованное в пределах одного МЛВ.

**13 экситонная зона:** Зона на энергетической диаграмме, включающая все низколежащие экситонные состояния.

**14 экситонные МЛВ:** Вентиль Компа-Левини, использующий неадиабатический канал для обмена экситонами с другими МЛВ.

## Список литературы

1. Красников, Г. Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП транзисторов / Г. Я. Красников. — издание 2-е, исправленное. — Москва: Техносфера, 2011. — С. 800.
2. Markov, I. L. Limits on fundamental limits to computation / I. L. Markov //Nature. — 2014. — Vol. 512. — №. 7513. — P. 147-154.
3. Shalf, J. The future of computing beyond Moore’s Law / J. Shalf //Philosophical Transactions of the Royal Society A. — 2020. — Vol. 378. — №. 2166. — P. 20190061.
4. Witkowski, W. ‘Moore’s Law’s dead,’ Nvidia CEO Jensen Huang says in justifying gaming-card price hike / W. Witkowski. — Текст: электронный // MarketWatch: интернет-портал. — URL: <https://www.marketwatch.com/story/moores-laws-dead-nvidia-ceo-jensen-says-in-justifying-gaming-card-price-hike-11663798618> (дата обращения:02.03.2025).
5. Machkovech, S. Intel: “Moore’s law is not dead” as Arc A770 GPU is priced at \$329 / S. Machkovech. — Текст: электронный // ArsTechnica: интернет-портал. — URL: <https://arstechnica.com/gadgets/2022/09/the-intel-arc-a770-gpu-launches-october-12-for-329/> (дата обращения:02.03.2025).
6. Dueñas-Díez, M. How chemistry computes: Language recognition by non-biochemical chemical automata. From finite automata to turing machines / M. Dueñas-Díez, J. Pérez-Mercader //Iscience. — 2019. — Vol. 19. — P. 514-526.
7. A programmable chemical computer with memory and pattern recognition / J. M. Parrilla-Gutierrez, A. Sharma, S. Tsuda et al. //Nature communications. — 2020. — Vol. 11. — №. 1. — P. 1442.
8. Adleman, L. M. Molecular computation of solutions to combinatorial problems / L. M. Adleman //science. — 1994. — Vol. 266. — №. 5187. — P. 1021-1024.
9. An autonomous molecular computer for logical control of gene expression / Y. Benenson, B. Gil, U. Ben-Dor et al. //Nature. — 2004. — Vol. 429. — №. 6990. — P. 423-429.
10. Programmable DNA nanoindicator-based platform for large-scale square root logic biocomputing / C. Zhou, H. Geng, P. Wang, C. Guo, //Small. — 2019. — Vol. 15. — №. 49. — P. 1903489.
11. Kondo resonance in a single-molecule transistor / W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath et al. //Nature. — 2002. — Vol. 417. — №. 6890. — P. 725-729.
12. On-demand final state control of a surface-bound bistable single molecule switch / J. A. Garrido Torres, G. J. Simpson, C. J. Adams, et al. //Nano Letters. — 2018. — Vol. 18. — №. 5. — P. 2950-2956.

13. Dual-gated single-molecule field-effect transistors beyond Moore's law / L. Meng, N. Xin, C. Hu et al. // *Nature communications*. – 2022. – Vol. 13. – №. 1. – P. 1410.
14. Molecular logic gates: the past, present and future / S. Erbas-Cakmak, S. Kolemen, A. C. Sedgwick et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47. – №. 7. – P. 2228-2248.
15. Будыка, М. Ф. Молекулярные переключатели и логические вентили для обработки информации. Стратегия "снизу-вверх": от кремния к углероду, от молекул к супрамолекулам / М. Ф. Будыка // *Успехи химии*. – 2017. – Т. 86. – №. 3. – С. 181-210.
16. Andréasson J. Smart molecules at work—mimicking advanced logic operations / J. Andréasson, U. Pischel // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Vol. 39. – №. 1. – P. 174-188.
17. de Silva, P. A. A molecular photoionic AND gate based on fluorescent signalling / P. A. de Silva, N. H. Q. Gunaratne, C. P. McCoy // *Nature*. – 1993. – Vol. 364. – №. 6432. – P. 42-44.
18. De Silva, A. P. *Molecular logic-based computation* / A. P. De Silva. – Cambridge: RSC Publishing, 2013. – P. 416.
19. Szaciłowski, K. Digital information processing in molecular systems / K. Szaciłowski // *Chemical reviews*. – 2008. – Vol. 108. – №. 9. – P. 3481-3548.
20. Kompa, K. L. A molecular logic gate / K. L. Kompa, R. D. Levine // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2001. – Vol. 98. – №. 2. – P. 410-414.
21. Balzani, V. Molecular logic circuits / V. Balzani, A. Credi, M. Venturi // *ChemPhysChem*. – 2003. – Vol. 4. – №. 1. – P. 49-59.
22. Balzani, V. Nanoscience and nanotechnology: a personal view of a chemist / V. Balzani // *small*. – 2005. – Vol. 1. – №. 3. – P. 278-283.
23. Credi, A. Molecules that make decisions / A. Credi // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol. 46. – №. 29. – P. 5472-5475.
24. Anion sensors as logic gates: a close encounter? / Madhuprasad, M. P. Bhat, H. Y. Jung et al. // *Chemistry—A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – №. 18. – P. 6148-6178.
25. Binary logic operations with artificial molecular machines / F. Nicoli, E. Paltrinieri, M. T. Bakić et al. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2021. – Vol. 428. – P. 213589.
26. Advances in applications of molecular logic gates / L. Liu, P. Liu, L. Ga, J. Ai // *ACS omega*. – 2021. – Vol. 6. – №. 45. – P. 30189-30204.
27. All-photonic multifunctional molecular logic device / J. Andréasson, U. Pischel, S. D. Straight et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – №. 30. – P. 11641-11648.
28. Akkaya, E. U. Molecular logic: from single logic gates to sophisticated logic circuits, from fundamental science to practical applications / E. U. Akkaya, E. Katz, U. Pischel // *ChemPhysChem*. – 2017. – Vol. 18. – №. 13. – P. 1665-1666.

29. Ferreira, R. Multivalued logic with a tristable fluorescent switch / R. Ferreira, P. Remon, U. Pischel //The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – №. 14. – P. 5805-5811.
30. An all-photonic molecule-based D flip-flop / P. Remón, M. Bälter, S. Li, et al. //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – №. 51. – P. 20742-20745.
31. Data and signal processing using photochromic molecules / D. Gust, J. Andréasson, U. Pischel et al. //Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48. – №. 14. – P. 1947-1957.
32. Budyka, M. F. Molecular photonic logic gates / M. F. Budyka //High Energy Chemistry. – 2010. – Vol. 44. – P. 121-126.
33. Information processing with molecules—Quo vadis? / U. Pischel, J. Andréasson, D. Gust, V. F. Pais //ChemPhysChem. – 2013. – Vol. 14. – №. 1. – P. 28-46.
34. Remón, P. Chemical communication between molecules / P. Remón, U. Pischel //ChemPhysChem. – 2017. – Vol. 18. – №. 13. – P. 1667-1677.
35. Кистрин, А. В. Проектирование цифровых устройств: учеб. для студ. учреждений сред. проф. образования / А. В. Кистрин, М. Б. Никифоров. – 5-е издание, переработанное и дополненное. – Москва: Академия, 2016. – С. 284.
36. Единая система конструкторской документации. Обозначения условные графические в схемах. Элементы цифровой техники [Текст]: ГОСТ 2.743-91 - Введ. 1993-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1995.
37. Photo-induced electron transfer as a general design logic for fluorescent molecular sensors for cations / A. J. Bryan, A. P. de Silva, S. A. De Silva et al. //Biosensors. – 1989. – Vol. 4. – №. 3. – P. 169-179.
38. de Silva, A. P. A new benzo-annelated cryptand and a derivative with alkali cation-sensitive fluorescence / A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, K. R. A. S. Sandanayake //Tetrahedron letters. – 1990. – Vol. 31. – №. 36. – P. 5193-5196.
39. Luminescence and charge transfer. Part 2. Aminomethyl anthracene derivatives as fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors for protons / R. A. Bissell, E. Calle, A. P. De Silva et al. //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1992. – №. 9. – P. 1559-1564.
40. de Silva, A. P. Luminescence and charge transfer. Part 3. The use of chromophores with ICT (internal charge transfer) excited states in the construction of fluorescent PET (photoinduced electron transfer) pH sensors and related absorption pH sensors with aminoalkyl side chains / A. P. Silva, H. Q. NimaláGunaratne, P. L. MarkáLynch, //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1993. – №. 9. – P. 1611-1616.

41. Logic operations at the molecular level. An XOR gate based on a molecular machine / A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, J. F. Stoddart // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – Vol. 119. – №. 11. – P. 2679-2681.
42. Gunlaugsson, T. Luminescent molecular logic gates: the two-input inhibit (INH) function / T. Gunlaugsson, D. A. Mac Dónail, D. Parker // *Chemical Communications*. – 2000. – №. 1. – P. 93-94.
43. Baytekin, H. T. A molecular NAND gate based on Watson– Crick base pairing / H. T. Baytekin, E. U. Akkaya // *Organic Letters*. – 2000. – Vol. 2. – №. 12. – P. 1725-1727.
44. Turfan, B. Modulation of boradiazaindacene emission by cation-mediated oxidative PET / B. Turfan, E. U. Akkaya // *Organic letters*. – 2002. – Vol. 4. – №. 17. – P. 2857-2859.
45. Pyrene-appended calix [4] crowned logic gates involving normal and reverse PET: NOR, XNOR and INHIBIT / S. H. Lee, J. Y. Kim, S. K. Kim et al. // *Tetrahedron*. – 2004. – Vol. 60. – №. 24. – P. 5171-5176.
46. Photonic control of photoinduced electron transfer via switching of redox potentials in a photochromic moiety / Y. Terazono, G. Kodis, J. Andréasson, et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – №. 6. – P. 1812-1814.
47. Molecule-based photonicly switched half-adder / J. Andréasson, G. Kodis, Y. Terazono et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – №. 49. – P. 15926-15927.
48. Photonic switching of photoinduced electron transfer in a dihydropyrene– porphyrin– fullerene molecular triad / P. A. Liddell, G. Kodis, J. Andréasson et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – №. 15. – P. 4803-4811.
49. Molecular AND and INHIBIT gates based on control of porphyrin fluorescence by photochromes / S. D. Straight, J. Andréasson, G. Kodis et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – №. 26. – P. 9403-9409.
50. Köttner, L. Path-Independent All-Visible Orthogonal Photoswitching for Applications in Multi-Photochromic Polymers and Molecular Computing / L. Köttner, H. Dube // *Angewandte Chemie*. – 2024. – P. e202409214.
51. All-Photonic Molecular XOR and NOR Logic Gates Based on Photochemical Control of Fluorescence in a Fulgimide–Porphyrin–Dithienylethene Triad / S. D. Straight, P. A. Liddell, Y. Terazono et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17. – №. 5. – P. 777-785.
52. Reversible photoswitching of triplet–triplet annihilation upconversion using dithienylethene photochromic switches / X. Cui, J. Zhao, Y. Zhou et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136. – №. 26. – P. 9256-9259.

53. He, Y. Chemiluminescent logic gates based on functionalized gold nanoparticles/graphene oxide nanocomposites / Y. He, H. Cui // *Chemistry—A European Journal*. – 2013. – Vol. 19. – №. 40. – P. 13584-13589.
54. Bojinov, V. Molecular sensors and molecular logic gates / V. Bojinov, N. Georgiev // *Journal of the University of Chemical Technology & Metallurgy*. – 2011. – Vol. 46. – №. 1
55. Valeur, B. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition / B. Valeur, I. Leray // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. – Vol. 205. – №. 1. – P. 3-40.
56. De Silva, A. P. Luminescence and charge transfer. Part 4. On-off fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) sensors with pyridine receptors: 1, 3-Diaryl-5-pyridyl-4, 5-dihydropyrazoles / A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1995. – №. 4. – P. 685-690.
57. Integration of logic functions and sequential operation of gates at the molecular-scale / A. P. de Silva, I. M. Dixon, H. N. Gunaratne et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121. – №. 6. – P. 1393-1394
58. Iwata, S. A novel cation 'AND' anion recognition host having pyrido [1', 2': 1, 2]-imidazo [4, 5-b] pyrazine as the fluorophore / S. Iwata, K. Tanaka // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995. – №. 15. – P. 1491-1492.
59. Wolfbeis, O. S. Die Effekte der Komplexierung von Alkalimetallionen auf die Fluoreszenzeigenschaften von Kronenethern / O. S. Wolfbeis, H. Offenbacher // *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*. – 1984. – Vol. 115. – P. 647-654.
60. Molecular recognition of carboxylate ions based on the metal-ligand interaction and signaled through fluorescence quenching / L. Fabbrizzi, M. Licchelli, A. Poggi, A. M. Taglietti // *Angewandte Chemie. International edition in English*. – 1996. – Vol. 35. – №. 2. – P. 202-204
61. A fluorescent chemosensor for the copper (II) ion / G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli et al. // *Inorganica chimica acta*. – 1997. – Vol. 257. – №. 1. – P. 69-76.
62. Prasanna de Silva, A. Proof-of-principle of molecular-scale arithmetic / A. Prasanna de Silva, N. D. McClenaghan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122. – №. 16. – P. 3965-3966.
63. Dias, G. G. Architecture of Molecular Logic Gates: From Design to Application as Optical Detection Devices / G. G. Dias, F. T. Souto // *Organics*. – 2024. – Vol. 5. – №. 2. – P. 114-162.
64. Andréasson, J. Light-stimulated molecular and supramolecular systems for information processing and beyond / J. Andréasson, U. Pischel // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2021. – Vol. 429. – P. 213695.

65. Будыка, М. Ф. Механизмы фотоизомеризации и фотоциклизации диарилэтиленов / М. Ф. Будыка //Успехи химии. – 2012. – Vol. 81. – №. 6. – P. 477-493.
66. Remacle, F. Intermolecular and intramolecular logic gates / F. Remacle, S. Speiser, R. D. Levine //The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Vol. 105. – №. 24. – P. 5589-5591.
67. A novel all optical molecular scale full adder / O. Kuznetz, H. Salman, N. Shakkour et al. //Chemical Physics Letters. – 2008. – Vol. 451. – №. 1-3. – P. 63-67.
68. The azulene–rhodamine all optical full adder / O. Kuznetz, H. Salman, N. Shakkour et al. //Molecular Physics. – 2008. – Vol. 106. – №. 2-4. – P. 531-535.
69. Intramolecular electronic energy transfer in rhodamine–azulene bichromophoric molecule / O. Kuznetz, D. Davis, H. Salman et al. //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2007. – Vol. 191. – №. 2-3. – P. 176-181.
70. A framework for multiexcitonic logic / R. J. Hudson, T. S. MacDonald, J. H. Cole et al. //Nature Reviews Chemistry. – 2024. – Vol. 8. – №. 2. – P. 136-151.
71. Raymo, F. M. Signal communication between molecular switches / F. M. Raymo, S. Giordani //Organic letters. – 2001. – Vol. 3. – №. 22. – P. 3475-3478.
72. All-optical integrated logic operations based on chemical communication between molecular switches / S. Silvi, E. C. Constable, C. E. Housecroft et al. //Chemistry–A European Journal. – 2009. – Vol. 15. – №. 1. – P. 178-185.
73. Gupta, T. Redox-active monolayers as a versatile platform for integrating boolean logic gates / T. Gupta, M. E. van der Boom //Angewandte Chemie-International Edition. – 2008. – Vol. 47. – №. 29. – P. 5322-5326.
74. Gupta, T. Chemical communication between metal-complex-based monolayers / T. Gupta, M. E. van der Boom //Angewandte Chemie (International ed. in English). – 2008. – Vol. 47. – №. 12. – P. 2260-2262.
75. Concatenated logic gates using four coupled biocatalysts operating in series / T. Niazov, R. Baron, E. Katz et al. //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2006. – Vol. 103. – №. 46. – P. 17160-17163.
76. Erbas-Cakmak, S. Cascading of Molecular Logic Gates for Advanced Functions: A Self-Reporting, Activatable Photosensitizer / S. Erbas-Cakmak, E. U. Akkaya //Angewandte Chemie. – 2013. – Vol. 125. – №. 43. – P. 11574-11578.
77. Andréasson, J. Molecules with a sense of logic: a progress report / J. Andréasson, U. Pischel //Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44. – №. 5. – P. 1053-1069.
78. Wagner, R. W. A molecular photonic wire / R. W. Wagner, J. S. Lindsey //Journal of the American Chemical Society. – 1994. – Vol. 116. – №. 21. – P. 9759-9760.

79. Molecular optoelectronic gates / R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth et al. //Journal of the American Chemical Society. – 1996. – Vol. 118. – №. 16. – P. 3996-3997.
80. Weakly coupled molecular photonic wires: synthesis and excited-state energy-transfer dynamics / A. Ambroise, C. Kirmaier, R. W. Wagner et al. //The Journal of organic chemistry. – 2002. – Vol. 67. – №. 11. – P. 3811-3826.
81. Speiser, S. Photophysics and mechanisms of intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecular systems: Solution and supersonic jet studies / S. Speiser //Chemical reviews. – 1996. – Vol. 96. – №. 6. – P. 1953-1976.
82. Salman, H. A molecular scale full adder based on controlled intramolecular electron and energy transfer / H. Salman, Y. Eichen, S. Speiser //Materials Science and Engineering: C. – 2006. – Vol. 26. – №. 5-7. – P. 881-885.
83. All Optical Full Adder Based on Intramolecular Electronic Energy Transfer in the Rhodamine–Azulene Bichromophoric System / O. Kuznetz, H. Salman, Y. Eichen et al. //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112. – №. 40. – P. 15880-15885.
84. From virtual to physical: integration of chemical logic gates / R. Guliyev, S. Ozturk, Z. Kostereli, E. U. Akkaya //Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50. – №. 42. – P. 9826-9831.
85. Modular logic gates: cascading independent logic gates via metal ion signals / E. T. Ecik, A. Atilgan, R. Guliyev et al. //Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43. – №. 1. – P. 67-70.
86. Degirmenci, A. Synthesis, chemiluminescence and energy transfer efficiency of 2, 3-dihydrophthalazine-1, 4-dione and BODIPY dyad / A. Degirmenci, F. Algi //Dyes and Pigments. – 2017. – Vol. 140. – P. 92-99.
87. Said, A. I. A novel dual naked eye colorimetric and fluorescent pH chemosensor and its ability to execute three INHIBIT based digital comparator / A. I. Said, N. I. Georgiev, V. B. Bojinov //Dyes and Pigments. – 2022. – Vol. 205. – P. 110489.
88. Sawaya, N. P. D. Theoretical Design of Robust Quantum Processes: Exciton Transfer and Quantum Computation: дис. – Harvard University, 2018
89. Exciton transport in molecular organic semiconductors boosted by transient quantum delocalization / S. Giannini, W. T. Peng, L. Cupellini et al. //Nature Communications. – 2022. – Vol. 13. – №. 1. – P. 2755.
90. Cheng, Y. C. Dynamics of light harvesting in photosynthesis / Y. C. Cheng, G. R. Fleming //Annual review of physical chemistry. – 2009. – Vol. 60. – P. 241-262.
91. Blankenship, R. E. Molecular mechanisms of photosynthesis / R. E. Blankenship. – 3rd edition. – Tempe: John Wiley & Sons, 2021. – P. 352.

92. Tiwari, V. Electronic energy transfer through non-adiabatic vibrational-electronic resonance. I. Theory for a dimer / V. Tiwari, W. K. Peters, D. M. Jonas //The Journal of Chemical Physics. – 2017. – Vol. 147. – №. 15.
93. Englman, R. The energy gap law for radiationless transitions in large molecules / R. Englman, J. Jortner //Molecular Physics. – 1970. – Vol. 18. – №. 2. – P. 145-164.
94. Ghosh, A. Establishing the origin of Marcus-inverted-region behaviour in the excited-state dynamics of cobalt (III) polypyridyl complexes / A. Ghosh, J. T. Yarranton, J. K. McCusker //Nature Chemistry. – 2024. – P. 1-8.
95. May, V. Charge and energy transfer dynamics in molecular systems / V. May, O. Kühn. – 4th edition. – Weinheim: John Wiley & Sons, 2023. – P. 522.
96. Медведев, Э. С. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах / Э. С. Медведев, В. И. Ошеров. – Москва: Наука, 1983. – С. 280.
97. First-Principles Calculations of Excited-State Decay Rate Constants in Organic Fluorophores / M. T. do Casal, K. Veys, M. H. Bousquet et al. //The Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – Vol. 127. – №. 48. – P. 10033-10053.
98. Deep learning optical spectroscopy based on experimental database: potential applications to molecular design / J. F. Joung, M. Han, J. Hwang et al. //JACS Au. – 2021. – Vol. 1. – №. 4. – P. 427-438.
99. Barbatti, M. Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method / M. Barbatti //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2011. – Vol. 1. – №. 4. – P. 620-633.
100. Non-adiabatic excited-state molecular dynamics: Theory and applications for modeling photophysics in extended molecular materials / T. R. Nelson, A. J. White, J. A. Bjorgaard et al. //Chemical reviews. – 2020. – Vol. 120. – №. 4. – P. 2215-2287.
101. Cusati, T. Photodynamics and time-resolved fluorescence of azobenzene in solution: a mixed quantum-classical simulation / T. Cusati, G. Granucci, M. Persico //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – №. 13. – P. 5109-5123.
102. Bixon, M. Intramolecular radiationless transitions / M. Bixon, J. Jortner //The Journal of chemical physics. – 1968. – Vol. 48. – №. 2. – P. 715-726.
103. Plotnikov, V. G. Regularities of the processes of radiationless conversion in polyatomic molecules / V. G. Plotnikov //International Journal of Quantum Chemistry. – 1979. – Vol. 16. – №. 3. – P. 527-541.
104. 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. – №. 9. – P. 6121-6133.

105. Machine learning enables highly accurate predictions of photophysical properties of organic fluorescent materials: Emission wavelengths and quantum yields / C. W. Ju, H. Bai, B. Li, R. Liu //Journal of Chemical Information and Modeling. – 2021. – Vol. 61. – №. 3. – P. 1053-1065.
106. Time-dependent density matrix renormalization group coupled with n-mode representation potentials for the excited state radiationless decay rate: Formalism and application to azulene / J. J. Ren, Y. H. Wang, W. T. Li et al. //Chinese Journal of Chemical Physics. – 2021. – Vol. 34. – №. 5. – P. 565-582.
107. Marcus, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I / R. A. Marcus //The Journal of chemical physics. – 1956. – Vol. 24. – №. 5. – P. 966-978.
108. Berlman, I. B. Energy transfer parameters of aromatic compounds / I. B. Berlman. – New York and London: Academic Press, 1973. – P. 379.
109. Ross, J. A Basis for Orbital Symmetry Rules / J. Ross, G. M. Whitesides, H. Metiu //Angewandte Chemie International Edition in English. – 1979. – Vol. 18. – №. 5. – P. 377-392.
110. Turro, N. J. Modern molecular photochemistry / N. J. Turro. – Sausalito, University science books, 1991. – P. 1110.
111. 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 et al. //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21. – №. 34. – P. 18495-18500.
112. First-principles calculations of anharmonic and deuteration effects on the photophysical properties of polyacenes and porphyrinoids / R. R. Valiev, R. T. Nasibullin, V. N. Cherepanov et al. //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – Vol. 22. – №. 39. – P. 22314-22323
113. Toniolo, A. A theoretical study of spectroscopy and predissociation dynamics in nitrosoalkanes / A. Toniolo, M. Persico //The Journal of Chemical Physics. – 2001. – Vol. 115. – №. 4. – P. 1817-1827.
114. Krivoglaz, M. A. The shape of the spectra of the impurity light absorption and luminescence in dielectrics / M. A. Krivoglaz, S. I. Pekar //Tr. Inst. Fiz. Akad. Nauk UKR SSR. – 1953. – Vol. 4. – P. 37-70.
115. Pekar, S. I. On the effect of lattice deformations by electrons on optical and electrical properties of crystals / S. I. Pekar //Usp. Fiz. Nauk. – 1953. – Vol. 50. – P. 197-252.
116. Lax, M. The Franck-Condon principle and its application to crystals / M. Lax //The Journal of chemical physics. – 1952. – Vol. 20. – №. 11. – P. 1752-1760.

117. Penfold, T. J. Mind the GAP: quantifying the breakdown of the linear vibronic coupling Hamiltonian / T. J. Penfold, J. Eng //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25. – №. 10. – P. 7195-7204.
118. Modeling the fluorescence quantum yields of aromatic compounds: benchmarking the machinery to compute intersystem crossing rates / K. Veys, M. H. Bousquet, D. Jacquemin, D. Escudero //Journal of Chemical Theory and Computation. – 2023. – Vol. 19. – №. 24. – P. 9344-9357.
119. Internal conversion rate constant calculations considering Duschinsky, anharmonic and Herzberg–Teller effects / R. R. Valiev, B. S. Merzlikin, R. T. Nasibullin et al. //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25. – №. 8. – P. 6406-6415.
120. Shi, L. Rapid calculation of internal conversion and intersystem crossing rate for organic materials discovery / L. Shi, X. Xie, A. Troisi //The Journal of Chemical Physics. – 2022. – Vol. 157. – №. 13.
121. Jas, G. S. Ab initio calculations of S1 excited state vibrational spectra of benzene, naphthalene and anthracene / G. S. Jas, K. Kuczera //Chemical physics. – 1997. – Vol. 214. – №. 2-3. – P. 229-241.
122. Zheng, R. H. Density functional theory study on anti-resonance in preresonance Raman scattering for naphthalene molecules / R. H. Zheng, W. M. Wei //The Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – Vol. 111. – №. 18. – P. 3652-3660.
123. First principles investigation of the spectral properties of neutral, zwitterionic, and bis-cationic azaacenes / P. Guevara-Level, S. Pascal, O. Siri, D. Jacquemin //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21. – №. 41. – P. 22910-22918.
124. Валиев Р. Р. Ароматичность и ее связь с фотофизикой и электронной спектроскопией макрогетероциклических соединений: порфириноиды и гетеро[8]циркулены: дис. – Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2019.
125. Stockburger, M. Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase. I. Fluorescence spectra from single vibronic levels / M. Stockburger, H. Gattermann, W. Klusmann //The Journal of Chemical Physics. – 1975. – Vol. 63. – №. 10. – P. 4519-4528.
126. Analysis of the naphthalene vapour absorption bands at 3200Å. I. Naphthalene h-8 / D. P. Craig, J. M. Hollas, M. F. Redies, S. C. Wait //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1961. – Vol. 253. – №. 1035. – P. 543-568.
127. Behlen, F. M. Intersystem crossing in cold isolated molecules of naphthalene / F. M. Behlen, S. A. Rice //The Journal of Chemical Physics. – 1981. – Vol. 75. – №. 12. – P. 5672-5684.

128. Amirav, A. Inverse deuterium isotope effect on radiationless electronic transitions / A. Amirav, M. Sonnenschein, J. Jortner //Chemical physics letters. – 1983. – Vol. 100. – №. 6. – P. 488-493.
129. Bowen, E. J. The photochemistry of aromatic hydrocarbon solutions / E. J. Bowen //Advances in Photochemistry. – 1963. – Vol. 1. – P. 23-42.
130. Temperature dependence of the nonradiative relaxation process of the lowest excited singlet states of meso-substituted bromoanthracenes / M. Tanaka, I. Tanaka, S. Tai et al. //The Journal of Physical Chemistry. – 1983. – Vol. 87. – №. 5. – P. 813-816.
131. Kearvell, A. Internal conversion from the lowest excited singlet states of aromatic hydrocarbons / A. Kearvell, F. Wilkinson //Chemical Physics Letters. – 1971. – Vol. 11. – №. 4. – P. 472-473.
132. Sonnenschein, M. Absolute fluorescence quantum yields of large molecules in supersonic expansions / M. Sonnenschein, A. Amirav, J. Jortner //The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – Vol. 88. – №. 19. – P. 4214-4218.
133. de Vries, H. Fluorescence transient and optical free induction decay spectroscopy of pentacene in mixed crystals at 2 K. Determination of intersystem crossing and internal conversion rates / H. de Vries, D. A. Wiersma //The Journal of Chemical Physics. – 1979. – Vol. 70. – №. 12. – P. 5807-5822.
134. Excited singlet state relaxation yields of pentacene in Shpol'skii matrices / M. Banasiewicz, I. Deperasińska, D. Fabjanowicz, B. Kozankiewicz //Chemical physics letters. – 2002. – Vol. 356. – №. 5-6. – P. 541-546.
135. Marian, C. M. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules / C. M. Marian //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Vol. 2. – №. 2. – P. 187-203.
136. Gattermann, H. Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase. III. Phosphorescence and intersystem crossing yields of single vibronic levels / H. Gattermann, M. Stockburger //Journal of Chemical Physics. – 1975. – Vol. 63. – №. 10. – P. 4541-4545.
137. NAST: Nonadiabatic statistical theory package for predicting kinetics of spin-dependent processes / V. D. Dergachev, M. Rooein, I. D. Dergachev et al. //New Horizons in Computational Chemistry Software. – 2022. – P. 79-103.
138. Ab initio calculations of radiationless transitions between excited and ground singlet electronic states of ethylene / M. Hayashi, A. M. Mebel, K. K. Liang, S. H. Lin //The Journal of chemical physics. – 1998. – Vol. 108. – №. 5. – P. 2044-2055.

139. Neumann, D. One-Electron Properties of Near-Hartree–Fock Wavefunctions. I. Water / D. Neumann, J. W. Moskowitz //The Journal of Chemical Physics. – 1968. – Vol. 49. – №. 5. – P. 2056-2070.
140. GAMESS docs-input: официальный сайт. – URL: [https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/GAMESS\\\_Manual/docs-input.txt](https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/GAMESS\_Manual/docs-input.txt) (дата обращения: 02.03.2025).
141. Gaussian, Inc.: официальный сайт. – URL: <https://gaussian.com/td/> (дата обращения: 02.03.2025).
142. Q-Chem, Inc.: официальный сайт. – URL: [manual.q-chem.com/6.0/qchem\\\_manual.pdf](http://manual.q-chem.com/6.0/qchem\_manual.pdf) (дата обращения: 02.03.2025).
143. Kreplin, D. A. Second-order MCSCF optimization revisited. I. Improved algorithms for fast and robust second-order CASSCF convergence / D. A. Kreplin, P. J. Knowles, H. J. Werner //The Journal of chemical physics. – 2019. – Vol. 150. – №. 19.
144. Young, D. Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems / D. Young. –New York: John Wiley & Sons, 2004. – P. 398.
145. Roos, B. O. Multiconfigurational quantum chemistry / B. O. Roos //Theory and Applications of Computational Chemistry. – Elsevier, 2005. – P. 725-764.
146. Tomasi, J. Quantum mechanical continuum solvation models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi //Chemical reviews. – 2005. – Vol. 105. – №. 8. – P. 2999-3094.
147. Vasudeva, A. S. A Textbook of Engineering Physics (Orissa) / A. S. Vasudeva. – New Delhi: S. Chand Publishing, 2008. – P. 204.
148. Marenich, A. V. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions / A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar //The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – Vol. 113. – №. 18. – P. 6378-6396.
149. Kray H. J., Nickel B. Triplet lifetime and delayed fluorescence of azulene / H. J. Kray, B. Nickel //Chemical Physics. – 1980. – Vol. 53. – №. 1-2. – P. 235-241.
150. Diau, E. W. G. Direct observation of the femtosecond nonradiative dynamics of azulene in a molecular beam: The anomalous behavior in the isolated molecule / E. W. G. Diau, S. De Feyter, A. H. Zewail //The Journal of chemical physics. – 1999. – Vol. 110. – №. 20. – P. 9785-9788.
151. Wagner, B. D. Radiationless decay of the S2 states of azulene and related compounds: Solvent dependence and the energy gap law / B. D. Wagner, D. Tittelbach-Helmrich, R. P. Steer //The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Vol. 96. – №. 20. – P. 7904-7908.

152. Nickel, B. The lowest triplet state of azulene-h8 and azulene-d8 in liquid solution.: II. Phosphorescence and E-type delayed fluorescence / B. Nickel, D. Klemp //Chemical physics. – 1993. – Vol. 174. – №. 2. – P. 319-330.
153. Wagner, B. D. Subpicosecond pump–probe measurements of the electronic relaxation rates of the S 1 states of azulene and related compounds in polar and nonpolar solvents / B. D. Wagner, M. Szymanski, R. P. Steer //The Journal of chemical physics. – 1993. – Vol. 98. – №. 1. – P. 301-307.
154. Photophysics and spectroscopy of 1, 2-Benzazulene / S. Awuku, S. J. Bradley, K. P. Ghiggino et al. //Chemical Physics Letters. – 2021. – Vol. 784. – P. 139114.
155. Mordzinski, A. Electronic relaxation in aza derivatives of 1, 2-benzanthracene and their protonated forms. A comparative study of the quantum yield of triplet-state formation / A. Mordzinski, S. J. Komorowski //Chemical physics letters. – 1985. – Vol. 114. – №. 2. – P. 172-177.
156. Nakajima, A. Fluorescence emission in the gas phase of several aromatic hydrocarbons / A. Nakajima //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1972. – Vol. 45. – №. 6. – P. 1687-1695.
157. Time-resolved fluorescence studies of the effects of metabolism on the In Vitro reversible binding and accumulation of benzo [a] pyrene in DNA / A. S. Prakash, I. S. Zegar, H. L. Price, P. R. Lebreton //International Journal of Quantum Chemistry. – 1986. – Vol. 30. – №. S13. – P. 237-250.
158. Fasnacht, M. P. Kinetic analysis of the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution / M. P. Fasnacht, N. V. Blough //Aquatic Sciences. – 2003. – Vol. 65. – P. 352-358.
159. Geldof, P. A. Fluorescence from the second excited singlets of pyrene and 3, 4-benzpyrene / P. A. Geldof, R. P. H. Rettschnick, G. J. Hoytink //Chemical Physics Letters. – 1969. – Vol. 4. – №. 2. – P. 59-61.
160. Murov, S. L. Handbook of photochemistry / S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug. – 2nd edition, revised and expanded. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1993. – P. 420.
161. Ermolaev, V. L. The influence of deuteration of complex organic molecules on their fluorescence quantum yield (a review) / V. L. Ermolaev //Optics and Spectroscopy. – 2016. – Vol. 121. – P. 567-584.
162. Dual fluorescence (S1, S2) in chrysene and 3, 4-benzophenanthrene / J. Langelaar, M. W. Leeuw, J. D. W. Van Voorst, R. P. H. Rettschnick //Chemical Physics Letters. – 1979. – Vol. 62. – №. 1. – P. 14-18.

163. Tatischeff, I. Influence of the environment on the excitation wavelength dependence of the fluorescence quantum yield of indole / I. Tatischeff, R. Klein //Photochemistry and Photobiology. – 1975. – Vol. 22. – №. 6. – P. 221-229.
164. Vibrational assignments for indole with the aid of ultrasharp phosphorescence spectra / B. J. Fender, K. W. Short, D. K. Hahn, P. R. Callis //International journal of quantum chemistry. – 1999. – Vol. 72. – №. 4. – P. 347-356.
165. Ricci, R. W. Deuterium-isotope effect on the fluorescence yields and lifetimes of indole derivatives—including tryptophan and tryptamine / R. W. Ricci //Photochemistry and Photobiology. – 1970. – Vol. 12. – №. 1. – P. 67-75.
166. Photophysics of indole, tryptophan and N-acetyl-L-tryptophanamide (NATA): Heavy atom effect / A. Kowalska-Baron, M. Chan, K. Gałęcki, S. Wysocki //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2012. – Vol. 98. – P. 282-289.
167. Li, Y. H. Pseudo Jahn-Teller effect and luminescence of nitrogen heterocyclic compounds / Y. H. Li, E. C. Lim //Chemical Physics Letters. – 1971. – Vol. 9. – №. 4. – P. 279-284.
168. Sneh, O. The branching of nonradiative processes in isoquinoline / O. Sneh, A. Amirav, O. Cheshnovsky //The Journal of chemical physics. – 1989. – Vol. 91. – №. 6. – P. 3532-3538.
169. Forch, B. E. “Channel-three-like” behavior of photoexcited isoquinoline vapor: a model for electronic and vibrational relaxation / B. E. Forch, S. Okajima, E. C. Lim //Chemical physics letters. – 1984. – Vol. 108. – №. 4. – P. 311-318.
170. Hadley, S. G. Direct determination of singlet. far. triplet intersystem crossing quantum yield. II. Quinoline, isoquinoline, and quinoxaline / S. G. Hadley //The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – Vol. 75. – №. 14. – P. 2083-2086.
171. Terazima, M. Measurement of the triplet lifetime and the quantum yield of triplet formation of phthalazine by the time-resolved thermal lens method / M. Terazima, T. Azumi //Chemical physics letters. – 1987. – Vol. 141. – №. 3. – P. 237-240.
172. Komfort, M. The temperature dependence of photophysical processes in perylene, tetracene and some of their derivatives / M. Komfort, H. G. Löhmannsröben, T. Salthammer //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1990. – Vol. 51. – №. 2. – P. 215-227.
173. Toward efficient photochemistry from upper excited electronic states: Detection of long S<sub>2</sub> lifetime of perylene / W. Ni, G. G. Gurzadyan, L. Sun, M. F. Gelin //The Journal of Chemical Physics. – 2021. – Vol. 155. – №. 19.
174. Anton, M. F. Dynamics of the alcohol-induced fluorescence of quinoline / M. F. Anton, M. Nicol //Journal of Luminescence. – 1979. – Vol. 18. – P. 131-134.

175. Vyas, V. Excess effective debye temperature of binary liquid mixtures from sound velocity measurements at 298 15k / V. Vyas, P. Jain, T. Nautiyal //Indian Journal of Physics. – 2003. – Vol. 77. – P. 533-536.
176. Wenzel, M. Prediction of fluorescence quantum yields using the extended thawed Gaussian approximation / M. Wenzel, R. Mitric //The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Vol. 159. – №. 23.
177. Predicting fluorescence quantum yields for molecules in solution: A critical assessment of the harmonic approximation and the choice of the lineshape function / A. Humeniuk, M. Bužančić, J. Hoche et al. //The Journal of chemical physics. – 2020. – Vol. 152. – №. 5.
178. Temperature dependence of radiative and nonradiative rates from time-dependent correlation function methods / S. Banerjee, A. Baiardi, J. Bloino, V. Barone //Journal of Chemical Theory and Computation. – 2016. – Vol. 12. – №. 2. – P. 774-786.
179. Jeannin, O. Trifluoromethyl-substituted tetrathiafulvalenes / O. Jeannin, F. Barrière, M. Fourmigué //Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Vol. 11. – №. 1. – P. 647-658.
180. Electronic transitions in tetrathiafulvalene and its radical cation: a theoretical contribution / R. Pou-Amérgo, E. Ortí, M. Merchán et al. //The Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – Vol. 106. – №. 4. – P. 631-640.
181. Baehtz, C. Tetrathiafulvalene and 7, 7, 8, 8,-tetracyano-p-quinodimethane in zeolite Y / C. Baehtz, H. Ehrenberg, H. Fuess //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2000. – Vol. 2. – №. 24. – P. 5764-5770.
182. Tetrathioethylenes / D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. Williams et al. //Journal of the American Chemical Society. – 1971. – Vol. 93. – №. 9. – P. 2258-2268.
183. Trsic, M. Ab initio Hartree–Fock–Slater calculation of Tetrathiafulvalene (TTF) and the TTF1+ and TTF2+ ions / M. Trsic, W. G. Laidlaw //International Journal of Quantum Chemistry. – 1982. – Vol. 21. – №. 3. – P. 557-563.
184. New functionalized tetrathiafulvalenes: X-ray crystal structures and physico-chemical properties of TTF–C (O) NMe 2 and TTF–C (O)–O–C 4 H 9: a joint experimental and theoretical study / A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. N. Heaton et al. //Journal of Materials Chemistry. – 1995. – Vol. 5. – №. 10. – P. 1689-1696.
185. Bennett, B. I. Electronic structure of the tetrathiofulvalene (TTF) molecule / B. I. Bennett, F. Herman //Chemical Physics Letters. – 1975. – Vol. 32. – №. 2. – P. 334-337.
186. Palladium-catalysed coupling of trialkylstannyltetrathiafulvalenes with aryl halides / M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1992. – №. 2. – P. 158-159.

187. Methylthio Substituted 2, 5-Bis (1', 3'-dithiol-2'-ylidene)-1, 3, 4, 6-tetrathiapentalene. A Bis-Fused Tetrathiafulvalene / Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami et al. //Chemistry letters. – 1992. – №. 12. – P. 2321-2324.
188. Synthesis and properties of new donors linked directly with two or three tetrathiafulvalene units / K. Sako, M. Kusakabe, T. Watanabe et al. //Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1997. – Vol. 296. – №. 1. – P. 31-40.
189. Iyoda, M. Bi-TTF, bis-TTF, and related TTF oligomers / M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Miyake //Chemical reviews. – 2004. – Vol. 104. – №. 11. – P. 5085-5114.
190. Synthesis and properties of bi-and ter-tetrathiafulvalenyls / K. Sako, M. Kusakabe, T. Watanabe, H. Tatemitsu //Synthetic Metals. – 1995. – Vol. 71. – №. 1-3. – P. 1949-1950.
191. Tris-fused tetrathiafulvalenes (TTF): highly conducting single-component organics and metallic charge-transfer salt / M. Ashizawa, S. Kimura, T. Mori et al. //Synthetic metals. – 2004. – Vol. 141. – №. 3. – P. 307-313.
192. Kharchenko, V. G. Synthesis of hydrothioxanthenes. I / V. G. Kharchenko, T. I. Krupina //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1967. – Vol. 3. – P. 376-377.
193. Kharchenko, V. G. Synthesis of hydrothioxanthenes. II / V. G. Kharchenko, S. K. Klimenko //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1967. – Vol. 3. – P. 508-509.
194. Kharchenko, V. G. Synthesis of hydrothioxanthenes. III / V. G. Kharchenko, T. I. Krupina, A. A. Rassudova //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1969. – Vol. 5. – №. 2. – P. 172-173.
195. Synthesis of hydrothioxanthenes. VII / V. G. Kharchenko, A. A. Rassudova, T. I. Krupina et al. //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1970. – Vol. 6. – P. 315-318.
196. High-temperature synthesis of thioxanthene / M. G. Voronkov, N. Deryagina, A. S. Nakhmanovich et al. //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1974. – Vol. 10. – P. 377-377.
197. Synthesis of hydrothioxanthenes: VIII. Reaction of alkyledenedicyclohexanones with phosphorus pentasulfide / V. G. Kharchenko, T. I. Krupina, S. K. Klimenko, A. A. Rassudova //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1972. – Vol. 8. – P. 1081-1084.
198. A novel domino reaction: cyclization of alkynyl sulfides by reaction with IPy2BF4 / J. Barluenga, G. P. Romanelli, L. J. Alvarez-García et al. //Angewandte Chemie International Edition. – 1998. – Vol. 37. – №. 22. – P. 3136-3139.
199. Reaction of Electronically Stabilized Thiones with Benzyne. The Isolation of Thiobenzophenone-Benzyne and Thiopivalophenone-Benzyne Adducts / K. Okuma, K. Shiki,

- S. Sonoda et al. //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2000. – Vol. 73. – №. 1. – P. 155-161.
200. The stereochemistry and reactions of some 3, 4-disubstituted thiochromans and related dihydronaphthothiopyrans / W. D. Cotterill, C. J. France, R. Livingstone et al. //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1972. – P. 787-792.
201. Impacts of Dibenzo-and Dithieno-fused Structures at the b, g Bonds in the BODIPY Skeleton / H. Shimogawa, H. Mori, A. Wakamiya, Y. Murata //Chemistry Letters. – 2013. – Vol. 42. – №. 9. – P. 986-988.
202. Intel Core i73770k processor 8M cache up to 3-90 GHz – URL: <https://www.intel.com/content/www/us/en/products/sku/65523/intel-core-i73770k-processor-8m-cache-up-to-3-90-ghz/specifications.html> (дата обращения:02.03.2025).
203. Intel Core i7-3770K GHz – URL: <https://www.techpowerup.com/cpu-specs/core-i7-3770k.c1001>(дата обращения:02.03.2025).
204. 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. – Т. 22. – №. 43. – С. 25243-25254.
205. 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. – Т. 121. – №. 5. – С. e2189981.
206. 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. – Т. 16. - № 31. – С. 14879-14898
207. 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. – URL: <https://doi.org/10.1080/00268976.2025.2470837> (дата обращения:15.04.2025).

## Приложение А

Таблица А.1 – Возбужденные состояния и их энергии для TTF<sub>2</sub>F.

Тип возбуждения	Символ	Энергия возбуждения		Сила осциллятора
		Адиабатическая	Вертикальная	
g	○—○			
e2	○—●	2.66	2.85	0.0001
e1	●—○	2.75	2.95	0.00012
CT	⊕— <sup>~</sup> ○	-	3.64	0.28
CT	○— <sup>~</sup> ⊕	-	3.78	0.08
e1e2	●—●	-	4.06	0.00
e1e2	●—●	-	4.13	0.00
e1e2	●—●	-	4.21	0.00
CT	⊕—⊕	-	4.29	0.00
CT	⊕—⊖	-	4.57	0.00
e1	●—○	-	4.69	0.045

○ – фрагмент в основном состоянии, ● – фрагмент в возбужденном состоянии, ⊕ - положительно заряженный фрагмент, ⊖ - отрицательно заряженный фрагмент, «—» - ковалентная связь между фрагментами, «<sup>~</sup>—» - ковалентная связь, получившая избыточный электрон.

Таблица А.2 – Возбужденные состояния и их энергии для TTF<sub>3</sub>F

Тип возбуждения	Энергия возбуждения		Сила осциллятора	
	Адиабатическая	Вертикальная		
g	○—○—○			
e3	○—○—●	2.66	2.84	0.0001
e2	○—●—○	2.72	2.92	0.0001
e1	●—○—○	2.75	2.95	0.000095
CT	⊕—○—○	-	3.60	0.73
CT	⊕— <sup>~</sup> ⊕— <sup>~</sup> ⊕	-	3.68	0.017
CT	○—⊕— <sup>~</sup> ⊕	-	3.76	0.03
CT	⊖—⊕—⊕	-	3.85	0.009
CT	○—⊕— <sup>~</sup> ⊕	-	4.06	0.000003
CT	⊕—⊕—⊖	-	4.09	0.000001
e1e2e3	●—●—●	-	4.13	0.000003
<p>○ – фрагмент в основном состоянии, ● – фрагмент в возбужденном состоянии, ⊕ - положительно заряженный фрагмент, ⊖ - отрицательно заряженный фрагмент, «—» - ковалентная связь между фрагментами, «<sup>~</sup>—» - ковалентная связь, получившая избыточный электрон.</p>				

Таблица А.3 – Возбужденные состояния и их энергии для TTF<sub>4</sub>F<sub>3</sub>

Тип возбуждения	Энергия возбуждения		Сила осциллятора	
	Адиабатическая	Вертикальная		
g	○—○—○—○		0.00	
e4	○—○—○—●	2.57	2.71	0.00003
e3	○—○—●—○	2.60	2.79	0.00006
e2	○—●—○—○	2.72	2.92	0.00013
e1	●—○—○—○	2.75	2.95	0.000096
СТ	⊕ <sup>~</sup> —⊕ <sup>~</sup> —⊕ <sup>~</sup> —⊕	-	3.58	0.87
СТ	⊕ <sup>~</sup> —⊕ <sup>~</sup> —⊕ <sup>~</sup> —⊕	-	3.66	0.0038
СТ	⊕ <sup>~</sup> —⊕ <sup>~</sup> —⊕ <sup>~</sup> —⊕	-	3.78	0.31
СТ	⊕ <sup>~</sup> —⊕ <sup>~</sup> —⊕ <sup>~</sup> —⊕	-	3.85	0.001
СТ	⊖—⊕—⊕—⊕	-	3.86	0.05
СТ	⊕—⊕—⊖—⊕	-	3.91	0.000
<p>○ – фрагмент в основном состоянии, ● – фрагмент в возбужденном состоянии, ⊕ - положительно заряженный фрагмент, ⊖ - отрицательно заряженный фрагмент, «—» - ковалентная связь между фрагментами, «<sup>~</sup>» - ковалентная связь, получившая избыточный электрон.</p>				

Таблица А.4 – Возбужденные состояния и их энергии для TTF<sub>2</sub>CN

Тип возбуждения	Энергия возбуждения		Сила осциллятора	
	Адиабатическая	Вертикальная		
g	○—○		0.00	
e2	○—●	2.68	2.90	0.0001
e1	●—○	2.75	2.95	0.0001
CT	⊕— $\checkmark$ —⊕	-	3.59	0.32
CT	○— $\checkmark$ —⊕	-	3.64	0.02
CT	○— $\checkmark$ —⊕	-	3.92	0.09
CT	⊕—⊖	-	4.06	0.00
e2	○—●	-	4.14	0.00
e2	○—●	-	4.26	0.00002
e1	●—○	-	4.30	0.00
CT	⊕—⊖	-	4.50	0.00

○ – фрагмент в основном состоянии, ● – фрагмент в возбужденном состоянии, ⊕ - положительно заряженный фрагмент, ⊖ - отрицательно заряженный фрагмент, «—» - ковалентная связь между фрагментами, « $\checkmark$ —» - ковалентная связь, получившая избыточный электрон.

Таблица А.5 – Возбужденные состояния и их энергии для TTF<sub>3</sub>CN

Тип возбуждения	Энергия возбуждения		Сила осциллятора	
	Адиабатическая	Вертикальная		
g	○—○—○		0.00	
e3	○—○—●	2.68	2.90	0.0002
e2	○—●—○	2.72	2.91	0.0000
e1	●—○—○	2.75	2.95	0.0000
CT	⊕— <sup>~</sup> ⊕— <sup>~</sup> ⊕	-	3.58	0.77
CT	○—○—⊕	-	3.64	0.004
CT	⊕— <sup>~</sup> ⊕— <sup>~</sup> ⊕	-	3.67	0.005
CT	○— <sup>~</sup> ⊕— <sup>~</sup> ○	-	3.85	0.019
CT	○—○— <sup>~</sup> ⊕	-	3.90	0.076
e1e2e3	●—●—●	-	4.06	0.00
e1e2e3	●—●—●	-	4.10	0.00

○ – фрагмент в основном состоянии, ● – фрагмент в возбужденном состоянии, ⊕ - положительно заряженный фрагмент, ⊖ - отрицательно заряженный фрагмент, «—» - ковалентная связь между фрагментами, «<sup>~</sup>» - ковалентная связь, получившая избыточный электрон.

Таблица А.6 – Возбужденные состояния и их энергии для TTF<sub>4</sub>CN<sub>3</sub>

Тип возбуждения	Энергия возбуждения		Сила осциллятора	
	Адиабатическая	Вертикальная		
g	○—○—○—○		0.00	
e4	○—○—○—●	2.54	2.83	0.0001
e3	○—○—●—○	-	2.85	0.0001
e2	○—●—○—○	2.71	2.92	0.0001
e1	●—○—○—○	2.74	2.95	0.0001
СТ	○—○—○— $\checkmark$ ⊕	-	2.96	0.0898
СТ	○—○—⊕—⊖	-	2.99	0.0939
СТ	○—○—○— $\checkmark$ ⊕	-	3.24	0.189
СТ	○—⊕— $\checkmark$ ○—○	-	3.56	0.607
СТ	⊕— $\checkmark$ ○—○—○	-	3.64	0.021
СТ	○—⊕— $\checkmark$ ○—○	-	3.86	0.06
<p>○ – фрагмент в основном состоянии, ● – фрагмент в возбужденном состоянии, ⊕ - положительно заряженный фрагмент, ⊖ - отрицательно заряженный фрагмент, «—» - ковалентная связь между фрагментами, «<math>\checkmark</math>» - ковалентная связь, получившая избыточный электрон.</p>				