

СУХАНОВ Андрей Анатольевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ В
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИАДАХ**

1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Казанском физико-техническом институте им. Е.К.Завойского – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

**Официальные
оппоненты:**

Федин Матвей Владимирович

член-корреспондент РАН

доктор физико-математических наук

Институт «Международный томографический центр»

Сибирского отделения РАН

директор, главный научный сотрудник

Тихонов Александр Николаевич

доктор физико-математических наук, профессор

Московский государственный университет

имени М.В. Ломоносова

профессор

Гафуров Марат Ревгерович

доктор физико-математических наук, доцент

Казанский (Приволжский) федеральный университет

главный научный сотрудник

Ведущая

организация:

Институт химической кинетики и горения

им. В.В. Воеводского Сибирского отделения РАН

Защита состоится 16 декабря 2026 года в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.243.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: г. Москва, ул. Косыгина, д. 4 корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Автореферат разослан 16 сентября 2026 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 09 сентября 2026 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.243.02

кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Современное развитие спинтроники и молекулярной электроники неразрывно связано с поиском материалов, способных управлять квантовыми спиновыми состояниями на уровне отдельных молекул. Ключевыми объектами в этой области выступают мономолекулярные магниты (МММ), рассматриваемые как базовые элементы высокоплотной памяти и квантовых вычислителей. Однако фундаментальная проблема повышения температуры блокировки намагниченности до уровня жидкого азота и выше остается нерешенной, что ограничивает практическое применение МММ. Решение данной задачи требует детального понимания механизмов модуляции спиновой динамики внутри молекулы.

Параллельно активно развиваются исследования донорно-акцепторных диад — систем, где фотоиндуцированный перенос заряда определяет их оптические и электронные свойства. Эти структуры находят применение в органической фотовольтаике и искусственном фотосинтезе. Успехи синтетической химии привели к созданию компактных гибридных диад, объединяющих парамагнитные центры (ионы d - или f -металлов) и функциональные органические мосты. В таких системах спиновая динамика определяется не фотохимическими процессами, а балансом обменного и диполь-дипольного взаимодействий между парамагнитными ионами.

Для установления количественных параметров этих взаимодействий и контроля над ними необходима спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которая обладает уникальной чувствительностью к локальному окружению электронных спинов. Комплексный подход, сочетающий направленный синтез гибридных диад и их высокоточную ЭПР-детектировку, является своевременным и необходимым этапом для разработки молекулярных платформ с заданными магнитными и электронными характеристиками.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является установление закономерностей формирования спиновых свойств диад, содержащих органические хромофоры или парамагнитные $4f$ -ионы, для

управления этими свойствами и создания новых функциональных материалов для органической спинтроники, оптоэлектроники и квантовой информатики. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Выявить механизм формирования фотовозбужденных триплетных состояний в компактных донорно-акцепторных диадах BODIPY–антрацен и доказать определяющую роль интеркомбинационной конверсии, индуцированной рекомбинацией заряда.

2. Установить природу температурной зависимости относительных вкладов двух триплетных состояний в гомодимерах BODIPY и экспериментально подтвердить или опровергнуть гипотезу о доминировании синглетного деления путем анализа внутримолекулярного переноса энергии.

3. Исследовать фотофизические процессы в донорно-акцепторных диадах фенотиазин–нафталимид для установления связи между энергетической близостью локализованного ^3LE и с разделенными зарядами ^3PZ состояний и эффективностью обратной интеркомбинационной конверсии.

4. Определить физическую природу низкочастотного («красного») сдвига частоты диполь-дипольного взаимодействия в нативной ФС 1 методом ESEEM.

5. Оценить влияние изоструктурной замены парамагнитных мостиковых ионов Fe^{III} диамагнитными ионами Al^{III} в гетерометаллических соединениях Dy_2M_2 на характер обменного и диполь-дипольного взаимодействий между ионами Dy^{3+} .

Научная новизна. Научная новизна работы заключается в следующем:

- впервые зарегистрированы три триплетных состояния в компактных донорно-акцепторных диадах, построенных из хромофоров BODIPY и антрацена;

- впервые обнаружено два триплетных состояния в донорно-акцепторных диадах, построенных на основе фенотиазина и нафталимида, для которых наблюдается термически активированная задержанная флуоресценция;

- впервые выявлен баланс двух триплетных состояний в донорно-акцепторных системах, построенных из одинаковых хромофоров BODIPY;

- впервые продемонстрирован «красный» сдвиг диполь-дипольной частоты в радикальной паре;

- впервые с помощью спектроскопии ЭПР установлено и оценено малое ($\approx 1 \text{ см}^{-1}$) спин-спиновое взаимодействие между ионами Dy^{3+} в составе диад, что недоступно стандартным магнитометрическим методом.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установленная в работе зависимость частоты диполь-дипольного взаимодействия от процессов спиновой релаксации расширяет теоретические основы импульсной ЭПР-спектроскопии. Полученные данные позволяют повысить точность определения межспиновых расстояний в сложных многоцентровых системах за счет учета динамических эффектов модуляции сигнала.

Выявление фотоиндуцированных триплетных состояний с переносом заряда в компактных диадах обосновывает новые механизмы управления спиновой подсистемой органических полупроводников, что дополняет фундаментальные представления о фотофизике донорно-акцепторных систем.

Отработанные подходы к анализу спектров ЭПР представляют собой готовую аналитическую базу для характеристики новых координационных соединений f -элементов и гибридных супрамолекулярных структур. Предложенная методология рекомендуется к внедрению в практику рутинного анализа магнитно-активных материалов при проведении направленного молекулярного дизайна.

Методы исследования. В ходе работы использовались следующие физико-химические методы исследования: спектроскопия стационарного, импульсного и время-разрешенного ЭПР в X-, Q- и W-диапазонах; методы стационарной и время-разрешенной оптической спектроскопии; магнитометрия в постоянном и переменном магнитных полях; квантовохимические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (DFT).

Положения, выносимые на защиту:

1. Формирование трех фотовозбужденных триплетных состояний в компактных диадах BODIPY–антрацен происходит путем интеркомбинационной конверсии, индуцированной рекомбинацией заряда, а не за счет синглетного деления.

2. Относительные вклады двух триплетных состояний, формирующихся при фотовозбуждении гомодимеров BODIPY, зависят от температуры вследствие внутримолекулярного переноса энергии, что опровергает гипотезу о доминировании синглетного деления в таких системах.

3. Энергетическая близость локализованного ^3LE и разделенного зарядами ^3PZ триплетных состояний в донорно-акцепторных диадах фенотиазин–нафталимид способствует эффективной обратной интеркомбинационной конверсии, приводящей к наблюдаемой термически активированной задержанной флуоресценции.

4. «Красный» сдвиг частоты спин-спинового взаимодействия между катион-радикалом P_{700} и анион-радикалом A_1 в ФС 1 обусловлен случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия при ускоренной спин-решеточной релаксации электрона на восстановленном акцепторе-хиноне A_1^- , а не тепловым расширением белкового каркаса.

5. Изоструктурная замена мостиковых ионов Fe^{III} на диамагнитные ионы Al^{III} в гетерометаллических кластерах Dy_2M_2 инициирует обменное взаимодействие между центрами Dy^{3+} , что приводит к эффективной квантовой туннельной релаксации намагниченности и отсутствию температурной блокировки во всем исследованном диапазоне.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность представленных в работе выводов и результатов обеспечена комплексным подходом выполненных исследований, заключающемся в численном анализе экспериментальных данных с применением апробированных теоретических моделей. Признание и значимость основных выводов работы международным

научным сообществом подтверждаются публикацией результатов исследований в ведущих рецензируемых профильных журналах, а также представлением устных докладов на международных конференциях.

Апробация результатов. Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались и обсуждались на: международных конференциях «Asia-Pacific ESR/EPR Society» (г. Нара, Япония 2014; г. Иркутск, Россия 2016; г. Брисбен, Австралия 2018); международных конференциях «Modern development of magnetic resonance» (г. Казань, Россия 2014–2017, 2019–2025), международных конференциях «Spin physics, spin chemistry and spin technology» (г. Санкт-Петербург, Россия 2015, 2025); международной конференции «SPIN 2017» (г. Падуа, Италия 2017); международной конференции «Photosynthesis and Hydrogen Energy Research for Sustainability» (г. Санкт-Петербург, Россия 2019); XXV Симпозиуме «Современная химическая физика» (г. Туапсе, Россия 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ. Работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК – 25.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке целей и задач исследования, а также в обсуждении полученных результатов. Все спектроскопические измерения методом ЭПР выполнены соискателем лично. Разработка методологии анализа экспериментальных данных, их обработка и интерпретация осуществлены автором самостоятельно. Соискатель является основным исполнителем при подготовке публикаций по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из списка сокращений и обозначений, введения, пяти глав, формулировки основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 183 страницах и содержит 95 рисунков, 23 таблицы и библиографию из 189 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту, приведена информация о публикациях и личном вкладе автора, указаны объем и структура диссертации.

В **первой главе** изложены теоретические основы стационарной, время-разрешенной (ВР) и импульсной ЭПР-спектроскопии парамагнитных систем. В ней рассмотрены базовые спиновые взаимодействия: электронное и ядерное зеемановские, сверхтонкое, а также расщепление в нулевом магнитном поле для многоэлектронных систем. Особое внимание уделено динамическим методам: регистрации короткоживущих интермедиатов с помощью метода ВР ЭПР и исследованию спиновой релаксации методами импульсной спектроскопии.

Во **второй главе** обобщены результаты применения методов ЭПР-спектроскопии для исследования фотоиндуцированных метастабильных и радикальных состояний. Подробно рассмотрены механизмы формирования и поляризации электронных спинов (ПЭС) фотовозбужденных триплетных состояний, а также особенности их спектральной формы. Основная часть главы посвящена процессам разделения и рекомбинации зарядов в донорно-акцепторных системах, свойствам спин-коррелированных радикальных пар и явлению интеркомбинационной конверсии, индуцированной рекомбинацией заряда (SOCT ISC).

В **третьей главе** представлены результаты исследования механизма ПЭС триплетного состояния методом ВР ЭПР для ряда компактных донорно-акцепторных диад, в которых изменяется взаимная ориентация между ними. Под компактными донорно-акцепторными диадами понимаются небольшие жесткие молекулярные системы, в которых донор электронов напрямую связан с акцептором через жесткий мостик, что способствует быстрому и эффективному фотоиндуцированному переносу. Такие диады могут находить применение в

органической электронике, фотовольтаике, создании искусственного фотосинтеза, а также в биомедицине.

Для диад BDP-An (см. рисунок 1) обнаружены особенности формирования спиновых состояний при фотовозбуждении. Экспериментальные спектры ВР ЭПР триплетных состояний 2,6-дииодо-BODIPY (IBDP, рисунок 1), BDP-AN-1, BDP-AN-2, BDP-AN-3 и BDP-AN-4 при 80 К представлены на рисунке 2 вместе с их симуляциями (параметры подгонки приведены в таблице 1). В целом все диады имеют сигнал в половинном поле ($\Delta M_S = 2$) при 160–165 мТл (рисунок 2), что является типичным сигналом триплетного возбужденного состояния.

Отметим, что в ВР ЭПР-спектрах диад BDP-An наблюдались два разных типа ПЭС (см. рисунок 2). Для BDP-AN-1 и BDP-AN-2 картина ПЭС равна EEEAAA (E–испускание, A–поглощение), а относительная заселенность равна $P_x:P_y:P_z = 0,00:0,47:1,00$, тогда как ПЭС триплетного состояния для BDP-AN-3 и BDP-AN-4 равна AEAEAE, при этом заселенность подуровней триплетного состояния определена как $P_x:P_y:P_z = 0,10:1,00:0,00$ (см. таблицу 1). Два типа поляризаций радикально различаются и объясняются перенаселенностью

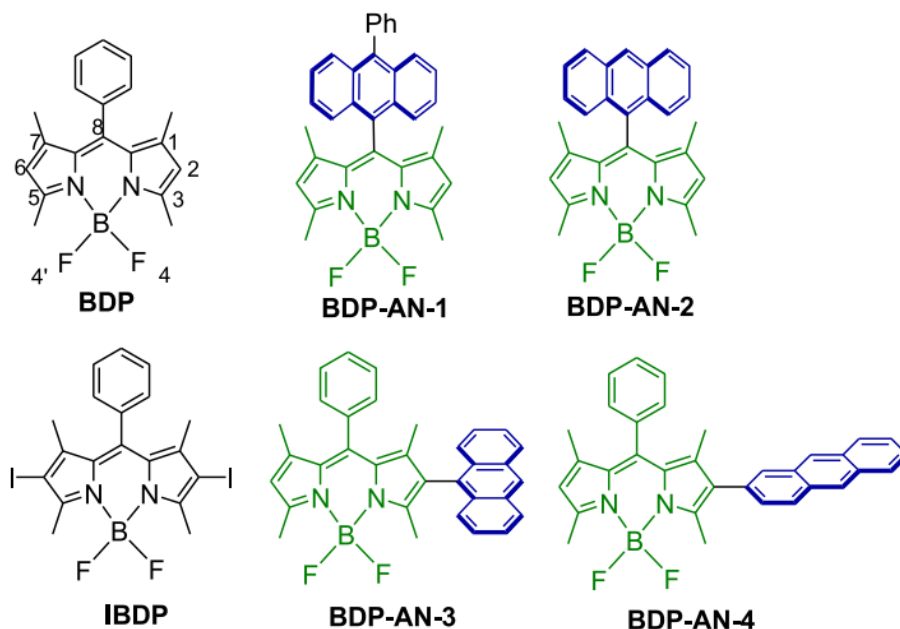


Рисунок 1 — Химические структуры компактных донорно-акцепторных диад, построенных из BODIPY (BDP) и антрацена (An)

состояния T_z ($P_z > P_x, P_y$) для BDP-AN-1 и BDP-AN-2 и перенаселенностью состояния T_y ($P_y > P_x, P_z$) для BDP-AN-3 и BDP-AN-4 (см. таблицу 1). Несмотря

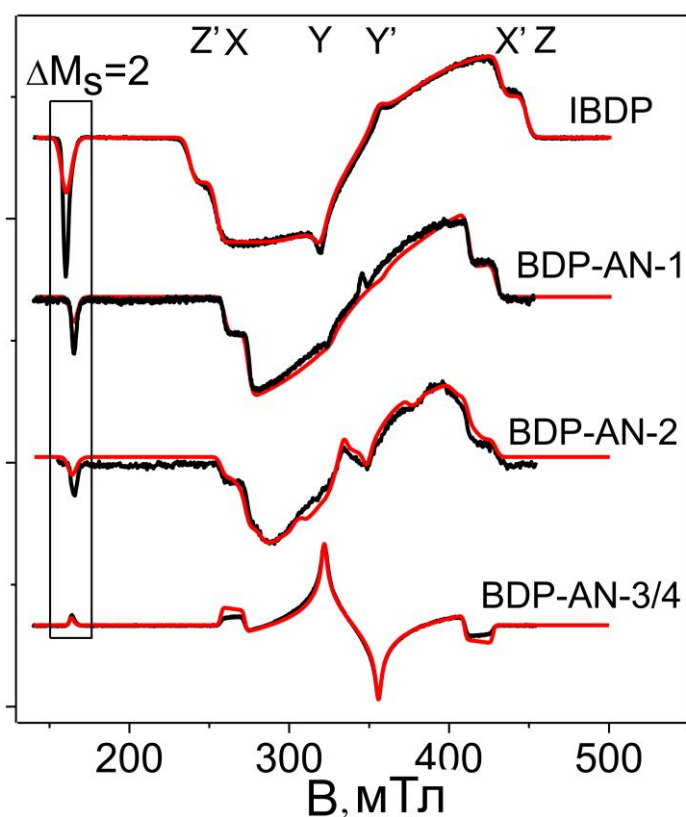


Рисунок 2 — Экспериментальные и рассчитанные (красная линия) спектры ВР ЭПР для диад BDP-AN-1, BDP-AN-2, BDP-AN-3/4 и хромофора IBDP при температуре 80 К в X-диапазоне (А – поглощение, Е – испускание)

Таблица 1 — Параметры D, E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней

Название соединения	D, мТл	E, мТл	P_x	P_y	P_z
IBDP	-105,7	23,4	0,00	0,15	1,00
антрацен	77,8	-9,0	0,70	1,00	0,00
BDP-AN-1	-85,0	17,5	0,00	0,47	1,00
BDP-AN-2					
<i>BDP</i>	-86,0	17,5	0,00	0,47	1,00
<i>An</i>	75,0	-15	1,00	0,20	0,00
<i>P3</i>	-40,0	8,5	0,18	1,00	0,00
BDP-AN-3/4	-85,0	17,5	0,10	1,00	0,00

на сходство поляризационных картин спектров BDP-AN-1 и BDP-AN-2 со спектром IBDP, увеличение относительной заселенности состояния T_y свидетельствует о различиях в механизме интеркомбинационной конверсии (ISC).

Детальное исследование показывает, что в спектрах ВР ЭПР для BDP-AN-2 явно присутствуют и другие особенности. Помимо основного триплетного состояния ^3BDP , для хорошего описания экспериментального спектра требуются два дополнительных вклада. Три вклада показаны на рисунке 3. Параметры объясняются перенаселенностью состояния T_z ($P_z > P_x, P_y$) для BDP-AN-1 и указывают на одинаковое пространственное распределение триплетной волновой функции во всех диадах. Сравнивая значения D и E для диад BDP-An с IBDP, можно сделать вывод, что наблюдаемые триплетные состояния диад относятся к триплетному состоянию ограниченного фрагмента BDP (меньшие параметры D относительно IBDP являются результатом несколько более делокализованного триплетного состояния). Разная картина поляризации

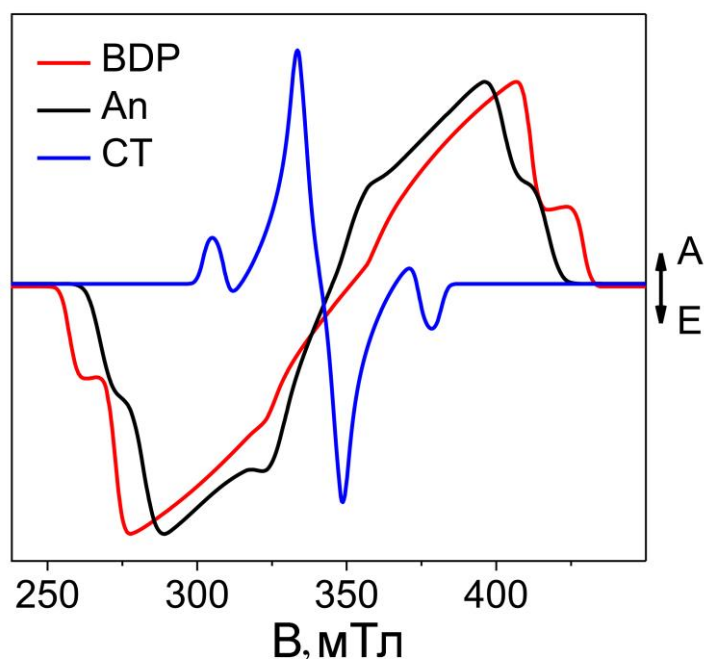


Рисунок 3 — Иллюстрация трех спектров ВР ЭПР, которые были использованы для описания спектра BDP-AN-2

спектров ВР ЭПР обусловлена наличием различных каналов заселения, а именно разной спиновой селективностью при образовании триплетов.

Два дополнительных триплетных состояния диады BDP-AN-2 имеют значения $D=75,0$ и $-40,0$ мТл, а значения E равны $-15,0$ и $8,5$ мТл соответственно. Триплет с большим абсолютным значением D связан с триплетным состоянием, локализованным на антраcene. Спектр с меньшим абсолютным значением D ($D = -40$ мТл) для BDP-AN-2 относится к триплетному состоянию с разделенными зарядами ($^3P3$), локализованными на фрагментах BDP и антрацена. Таким образом, в приближении точечных диполей и значения параметра D можно оценить расстояние между двумя электронами $^3P3$ -состояния, равное $4,2$ Å.

Наблюдение двух триплетных состояний в одной и той же молекуле (для BDP-AN-2 и BDP-AN-1) с помощью метода ВР ЭПР довольно необычно и связано с тем, что BDP и An-фрагменты в BDP-AN-2 (и BDP-AN-1) перпендикулярны друг другу, что обеспечивает перекрытие между двумя π -системами, близкое к нулю. Для BDP-AN-3 и BDP-AN-4 такого нет из-за менее жесткой геометрии, и промежуточные состояния фактически не наблюдались.

Из определенных значений поляризации и параметров тонкой структуры диад можно заключить следующее:

- возбуждение фрагмента BODIPY приводит к сверхбыстрому разделению зарядов, за которым следует рекомбинация зарядов;
- триплетные состояния диад BDP-An формируются за счет механизма SOCT ISC, при этом триплетное состояние локализовано либо на фрагменте BODIPY (^3BDP), либо на фрагменте антрацена (^3An);
- три триплетных возбужденных состояния наблюдались одновременно для BDP-AN-2 в спектрах ВР ЭПР, однако состояние ^3BDP должно быть доминирующим из-за его более низкой энергии.

В случае ортогональных димеров BODIPY остается открытым вопрос о возможности внутримолекулярного переноса энергии (E_nT) между триплетными

состояниями и локализации возбужденного триплета. Из-за сходства оптических спектральных характеристик двух субъединиц в димерах BODIPY (рисунок 4) трудно подтвердить внутримолекулярный триплетный ЕпТ с помощью оптических методов спектроскопии.

Спектры ВР ЭПР ВВ-1 и ВВ-2 представлены на рисунке 5. Картина ПЭС

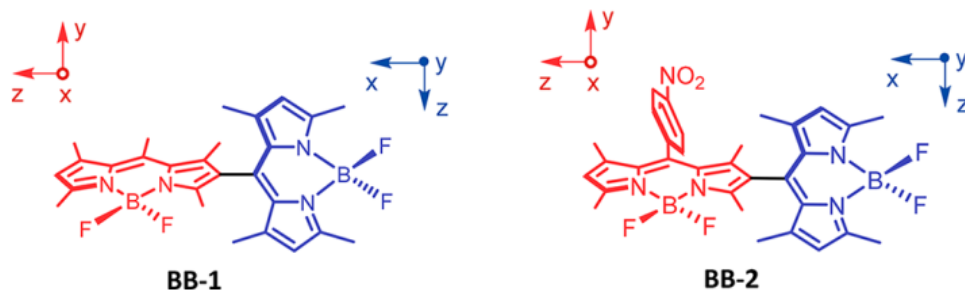


Рисунок 4 — Химическая структура диад, построенных из производных BODIPY

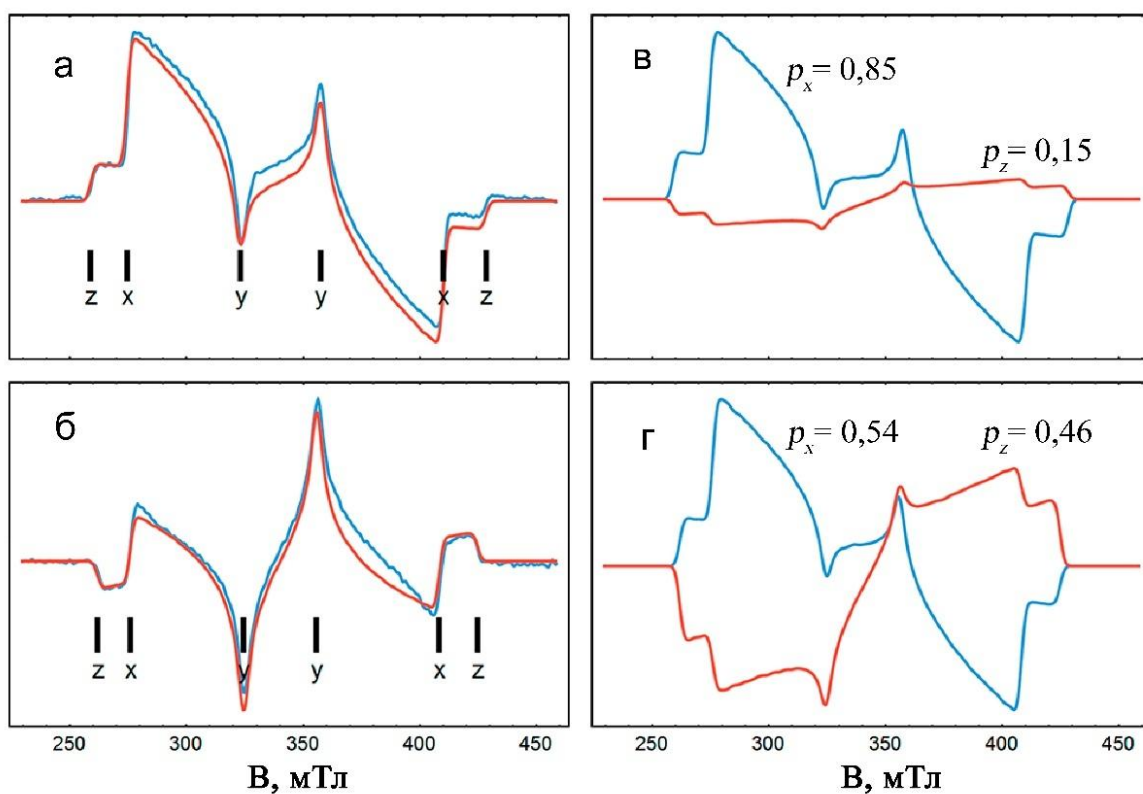


Рисунок 5 — Экспериментальные (голубые линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР: а — для ВВ-1; б — для ВВ-2; в — модельные спектры, которые описывают наблюдаемый спектр для ВВ-1; г — модельные спектры, которые описывают наблюдаемый спектр для ВВ-2

для ВВ-1 представляет собой ААЕАЕЕ (рисунок 5а), тогда как для ВВ-2 ПЭС равна ЕАЕАЕА (рисунок 5б). Значения параметров тонкой структуры аналогичны значениям фотовозбужденного триплетного состояния производного мономера BODIPY (IBDP, таблица 1), но картина ПЭС для мономера отлична и равна ЕЕЕААА. Эти результаты указывают на то, что распределение триплетного состояния диад сильно ограничено одной субъединицей в димере. Квинтетное состояние в спектрах ВР ЭПР не наблюдается.

В случае механизма SOCT-ISC заселяется спиновое состояние вдоль направления, соответствующего оси вращения орбитального момента. При принятой ориентации главных осей тензора тонкой структуры хромофора рекомбинация в триплетное состояние h -субъединицы определяется вращением углового момента вдоль оси z в h -субъединице, тогда как для субъединицы v этот процесс требует вращения вдоль оси x_v (см. рисунок 4). Следовательно, заселенность подуровня T_z триплетного спинового состояния ожидается для h -субъединицы, а для v -субъединицы ожидается заселенность подуровня T_x . То есть триплетные состояния, образованные по средствам SOCT-ISC механизма на двух субъединицах в димере ВВ-1 (или ВВ-2), должны иметь разную ПЭС.

Спектры ВР ЭПР смоделированы на основе указанной начальной заселенности (см. рисунок 5). Моделирование подтверждает, что спектры ВР ЭПР димеров состоят из двух различных картин ПЭС, которые можно отнести к триплетным состояниям T_z (на h -субъединице) и T_x (на v -субъединице).

Предполагая доминирование SOCT-ISC механизма, можно отнести эти состояния к разным триплетам, T_v и T_h , относящиеся к v - и h -субъединицам соответственно. Таким образом, спектр фотовозбужденного димера ВВ-1 можно интерпретировать как сумму спектра состояния T_h с начальной заселенностью T_z -подуровня и спектра состояния T_v с начальной заселенностью T_x -подуровня. Предполагая, что другие подуровни не заняты, относительные веса триплетных состояний T_h и T_v можно оценить как $P_z(h):P_x(v) = 0,15:0,85$ (таблица 2). Аналогично соотношение между весами двух триплетов в ВВ-2 составляет

$P_z(h):P_x(v) = 0,46:0,54$. Таким образом, невозможно дифференцировать спектральные свойства триплетных состояний T_h и T_v , предполагая доминирующий SOCT-ISC механизм, но можно разделить вклады этих состояний на основе наблюдаемой ПЭС.

В обеих диадах преобладает заселенность триплетного состояния, локализованного на v -субъединице. Это указывает на его более эффективное первичное образование и пониженный энергетический уровень. Для исследования баланса двух триплетных состояний были зарегистрированы спектры ВР ЭПР при различных температурах (рисунок 6). На рисунке показана нормированная заселенность P_z , полученная при различных температурах и временах задержки после лазерной вспышки. В случае ВВ-1 (рисунок 6а) относительная заселенность p_z изменяется от 5% до 15% в температурном диапазоне 80–120 К. При 100 К она значительно уменьшается в

Таблица 2 — Параметры D, E, начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней

Соединение	[D; E], МГц	$[P_x:P_y:P_z]$
ВВ-1	[−2350; 470]	[0,85:0,00:0,15]
ВВ-2	[−2280; 470]	[0,54:0,00:0,46]

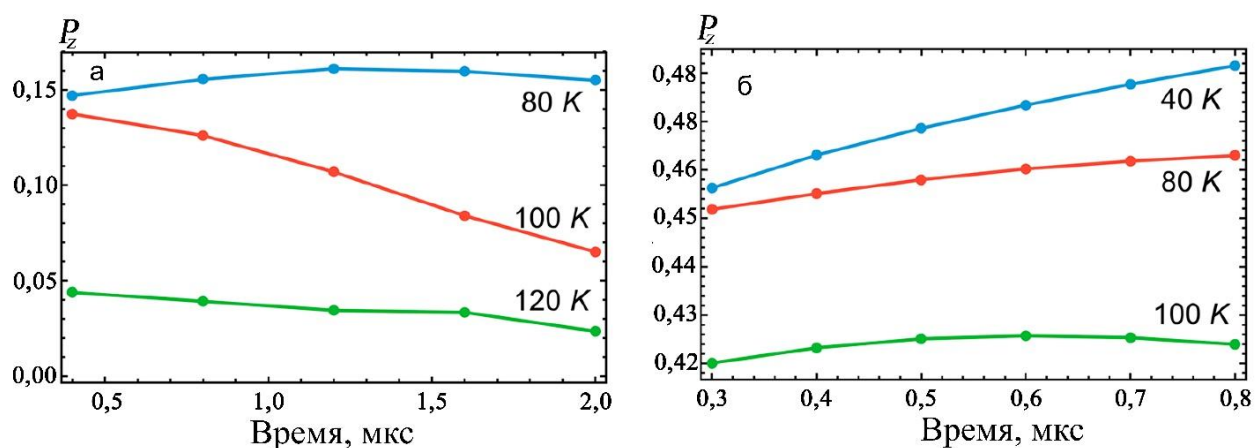


Рисунок 6 — Температурная и временная зависимости нормированной заселенности P_z ($P_y = 0$, $P_x + P_z = 1$), полученные из описания экспериментальных спектров [75]: а — для ВВ-1; б — для ВВ-2

течение микросекундного интервала. Как обсуждалось выше, наблюдаемая картина поляризации, связанная с z -заселенностью, соответствует возбужденному триплетному состоянию, локализованному на h -субъединице. Таким образом, ожидается, что энергия h -субъединицы выше, чем у v -субъединицы, а барьер между этими триплетными состояниями составляет около 100 К.

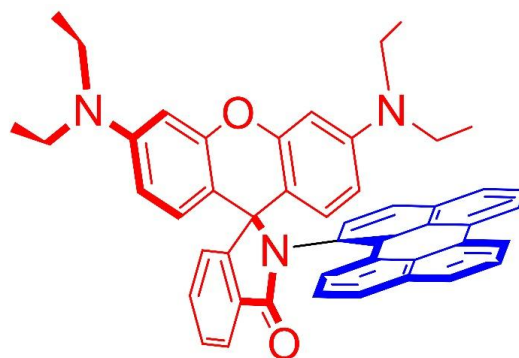
Изменение относительных весов этих заселенностей с температурой и временем задержки после лазерной вспышки демонстрирует внутримолекулярные ЕпТ между триплетами. Представленная модель дает адекватное объяснение наблюдаемых свойств триплетного состояния в ортогональных димерах BODIPY. Прямых доказательств существования квинтетного состояния не обнаружено, что противоречит недавно предложенному механизму ISC деления ортогональных димеров BODIPY.

Впервые была применена методика магнитофоселекции (МФС) для исследования диады, построенной из спирородамина (Rho) и перилена (Pery). МФС – это явление, наблюдаемое для фотовозбужденных триплетных состояний, генерируемых поляризованным светом. Методика МФС используется для получения информации о направлении ориентации оптического дипольного момента перехода (ДМП). В спектроскопии ВР ЭПР с использованием методики МФС определяется угол между ДМП и главной осью **D**-тензора. Диада Rho-Pery-1 является структурно жестким и стерически перегруженной молекулярной системой. Фрагмент Rho прикреплен через связь N-C к электроноакцепторному фрагменту в 1-м положении фрагмента Pery (рисунок 7).

Спектры ВР ЭПР замороженного раствора Rho-Pery-1 при температуре 80 К, записанные при двух ориентациях вектора поляризации света относительно направления магнитного поля представляют собой спектр триплетного состояния хаотично ориентированных молекул в магнитном поле, имеющий ПЭС EAEAEA (рисунок 8). Впервые обнаружен значительный эффект

МФС для диады. Картина ПЭС резко отличается от картины для 3-Br-Pery, которая имеет ПЭС вида EEEAAA.

Параметры D и E были получены из моделирования спектров ВР ЭПР: 1620 МГц и 65 МГц соответственно. Эти значения близки к ранее опубликованным для триплетных состояний Pery, заселяемых по SOCT-ISC механизму ($|D| = 1670$ МГц и $|E| = 60$ МГц). Результаты исследования указывают



Rho-Pery-1

Рисунок 7 — Химическая структура диады, построенной из спирородамина(Rho) и перилена (Pery)

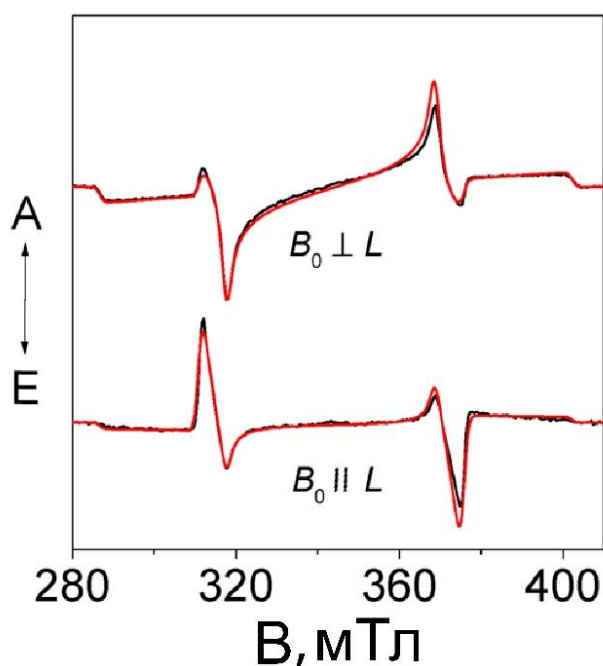


Рисунок 8 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР для Rho-Pery-1 полученные при различных ориентациях вектора поляризации света $\mathbf{L}$ и направления магнитного поля $\mathbf{B}_0$ ($\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{L}$ – перпендикулярная ориентация, $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{L}$ – параллельная)

на то, что закручивание Pery фрагмента (на 24° , данные получены из квантово-химических расчетов) в Rho-Pery-1 оказывает пренебрежимо малое влияние на распределение триплетного состояния по сравнению с триплетным состоянием исходного Pery-фрагмента, что подтверждается квантово-химическими расчетами.

Все приведенные результаты исследования механизмов ISC были выполнены для «жестких» диад. Особый интерес представляют диады с «нежестким» каркасом, поскольку они относятся к молекулярным системам на основе углерода с искривленной архитектурой, таким как фуллерены. Данные системы могут иметь квантовый выход триплетного состояния, близкий к единице. В связи с этим исследования диад с «нежестким» каркасом могут способствовать созданию новых типов диад с высоким квантовым выходом триплетного состояния.

Использование метода ВР ЭПР позволило исследовать механизмы ISC в закрученных структурах двух производных периленбисимида (PBI) с антрильными (PBI-1) и карбазольными (PBI-2) фрагментами (рисунок 9). Спектры ВР ЭПР PBI-1 и PBI-2, наблюдаемые в замороженном растворе,

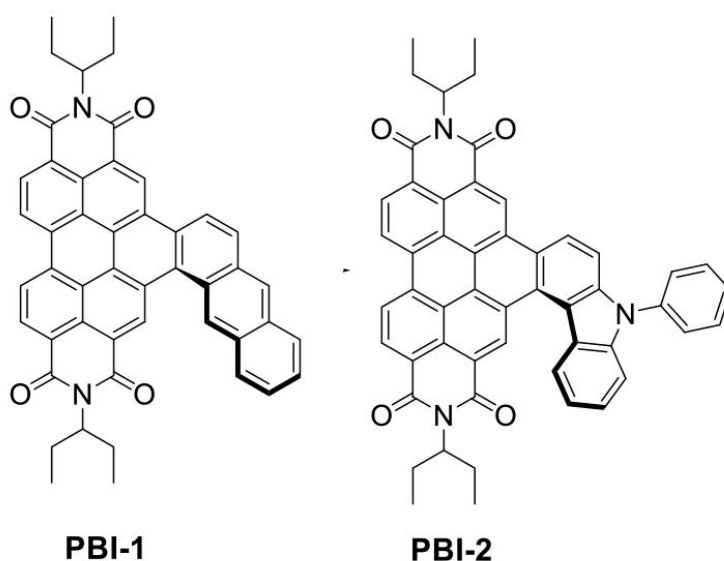


Рисунок 9 — Химическая структура диад, построенных из периленбисимида (PBI) с антрильными (PBI-1) и карбазольными (PBI-2) фрагментами

представлены на рисунках 10а и б соответственно. Спектры ВР ЭПР диад РВІ-1 и РВІ-2 демонстрируют ПЭС типа ЕАЕАЕА, тогда как у РВІ наблюдается ЕЕЕААА. Причиной возникновения триплетного состояния в последнем случае выступает спин-орбитальное взаимодействие.

Параметры расщепления в нулевом поле для РВІ-1 составляют $|D| = 47,1$ мТл и $|E| = 1,9$ мТл, тогда как для РВІ-2 $|D| = 44,6$ мТл и $|E| = 2,2$ мТл. Параметры были получены путем моделирования спектров ВР ЭПР. Значение D аналогично плоскому фрагменту РВІ ($|D| = 46,5$ мТл), ранее определенного для диад РВІС_z, в которых ISC была обусловлена механизмом SOCT-ISC. Однако значение E значительно меньше, чем у плоского РВІ ($|E|$ около 4,2 мТл). Анализ параметров **D**-тензора позволяет сделать вывод, что в закрученных производных спиновая плотность триплетного состояния преимущественно локализована на фрагменте РВІ.

Предполагая $D > 0$, относительные заселенности трех триплетных подуровней РВІ-1 составляют $P_x; P_y; P_z = 0,4; 0,6; 0,0$, что аналогично таковому для

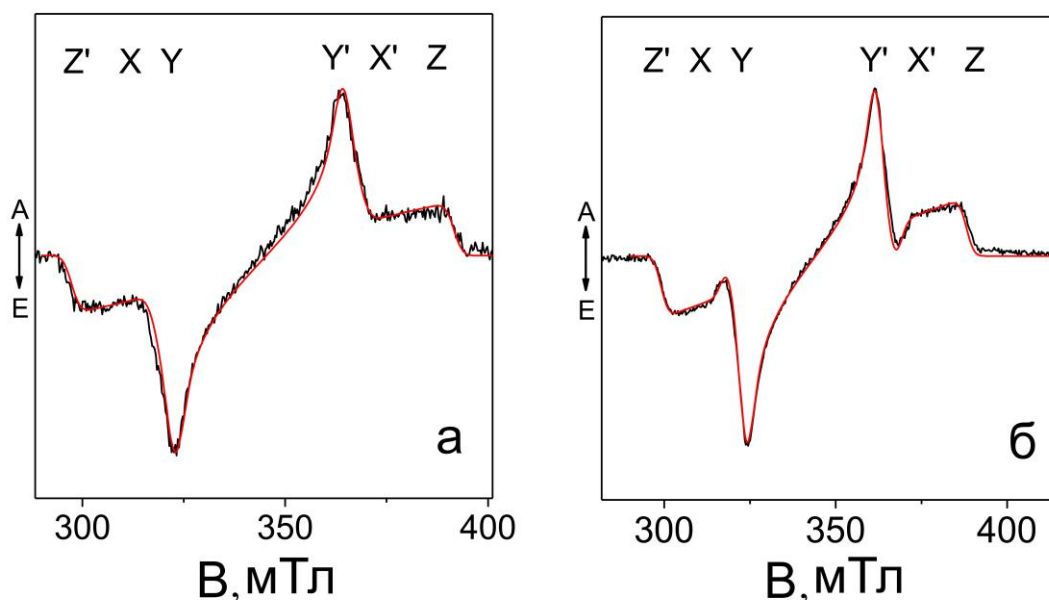


Рисунок 10 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР диад в X-диапазоне при температуре 80 К: а — для РВІ-1; б — для РВІ-2

ранее описанной диады PBI-Ph1-PTZ ($P_x/P_y/P_z = 0,35:1,00:0,00$). Для обоих диад наблюдается перенаселенность состояния T_y ($P_y > P_x, P_z$).

Таким образом спектроскопия ВР ЭПР показывает, что картина ПЭС триплетного состояния представляет собой EAEAEA, что отличается от картины для нативного PBI. Кроме того, параметр $|D|$ был определен как 47,1 мТл, что аналогично параметру триплетного состояния хромофора PBI. Это указывает на то, что спиновая плотность триплетного возбужденного состояния скрученных производных PBI в основном распределена по ядру PBI, и распространение на антрилил и карбазольный фрагменты не является значительным. В противном случае значение D должно быть меньше. Это предположение подтверждается теоретическим расчетом спиновой плотности триплетного состояния.

Современные исследования показывают, что небольшое расщепление между возбужденными синглетными и триплетными состояниями способствует эффективной обратной интеркомбинационной конверсии (rISC) и наблюдению термически активированной задержанной флуоресценцией (TADF). Диады, демонстрирующие TADF, привлекают внимание благодаря их потенциалу для использования в OLED. Разработка новых излучателей TADF и их внедрение в OLED-устройства остаются актуальными задачами. Однако в большинстве исследований отсутствует детальное понимание механизмов TADF, ISC и rISC.

Молекулы с TADF обычно основаны на карбазоле и фенотиазине (PTZ) или феноксазине (PxZ), в то время как типичные органические хромофоры видимого света, такие как нафталимид (NI), редко использовались для материалов TADF.

Для диад на основе PTZ и NI (рисунок 11) наблюдаемые спектры ВР ЭПР описываются суммой двух спектров (рисунок 12б). Данный ряд интересен тем, что в нем изменяется TADF. Для TADF-излучателей NI-PTZ (рисунок 12а) исходная картина ПЭС EEEAAA с течением времени после лазерного импульса (DAF) трансформировалась в AAAEEE. Таким образом, при увеличении DAF наблюдается инверсия паттерна электронной спиновой плотности $^3P_3$ -состояния. Анализ экспериментального спектра ВР ЭПР для NI-PTZ показывает

(рисунок 86), что для удовлетворительного моделирования требуются два спектра. Один спектр имеет значительно больший параметр $|D|$, равный 2250 МГц, и параметр E , равный 150 МГц, с ПЭС ЕЕАЕАА, что характерно для триплетного состояния, заселяемого по механизму SOCT-ISC. Основываясь на

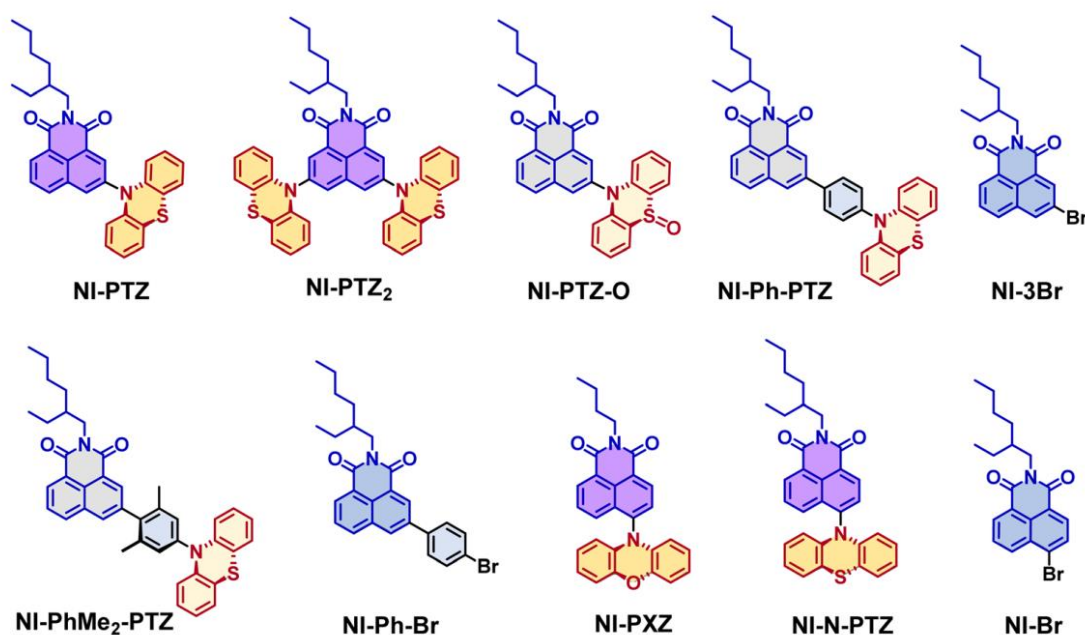


Рисунок 11 — Химические структуры диад на основе фенотиазина (PTZ) и нафталимида (NI), и производных нафталимида

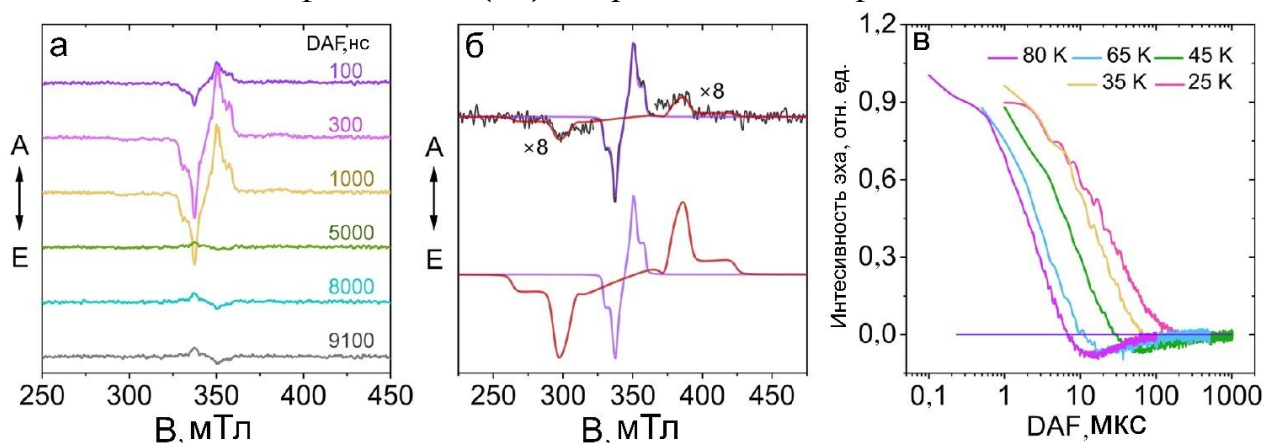


Рисунок 12 — Спектры ВР ЭПР для NI-PTZ: а — при различных DAF; б — экспериментальный (черная линия) и рассчитанные (красная и фиолетовая линии, обозначенные как Спес 1 и Спес 2 соответственно) спектры; в — временная эволюция сигнала спинового эха от DAF для NI-PTZ при различных температурах. Сигнал эха регистрировался в магнитном поле 350 мТл

полученных величинах $|D|$ и E , это триплетное состояние относится к локализованному на NI (${}^3LE$). Несмотря на то, что интенсивность спектра Spec 2, соответствующая состоянию ${}^3LE$, слаба, наблюдаемый сигнал можно отличить от фонового шума (рисунок 12б).

С другой стороны, спектр Spec1 описывается гораздо меньшими параметрами $|D|$ и E , равными 430 МГц и 0 МГц соответственно. Таким образом, триплетное состояние с малым значением $|D|$ относится к ${}^3P3$ -состоянию. Форма триплетного спектра позволяет считать, что электронное обменное взаимодействие и электронное спин-спиновое дипольное взаимодействие значительно больше, чем в радикальной паре, которые обычно образуются в диадах. Однако в NI-PTZ донор и акцептор связаны только одинарной связью C-N. Небольшие различия в уровнях энергии приводят к более значительному вкладу ${}^3P3$ -состояния в спектрах ВР ЭПР. Аналогичная тенденция наблюдалась при сравнении диады NI-PTZ с диадой NI-PTZ-O, поскольку доля ${}^3P3$ -состояний уменьшалась в NI-PTZ-O, а TADF не наблюдался. Однако для NI-PTZ₂ TADF слабее, чем у NI-PTZ. Это связано с тем, что нижними триплетным состоянием является ${}^3P3$ -состояния. Следовательно, вывод о том, что излучатель TADF демонстрирует более значительный вес ${}^3P3$ -состояния в спектрах ВР ЭПР, применим только к случаю, когда состояние ${}^3LE$ является низколежащим триплетным состоянием.

Причиной инверсии ПЭС в спектрах ВР ЭПР ${}^3P3$ -состояния может быть: (I) селективный быстрый распад одного из трех триплетных подуровней (в основном заселен один триплетный подуровень, и он распадается быстрее, чем два других подуровня); (II) перенос энергии между ${}^3P3$ - и ${}^3LE$ -состояниями, приводящее к селективности процесса ${}^3P3 \rightarrow {}^3LE$ по электронному спину. Температурная зависимость интенсивности электронного спинового эха как функция от DAF отображает инверсию ПЭС и показывает существенное изменение динамики населенностей ${}^3P3$ -состояния с понижением температуры (см. рисунок 12в). Этот экспериментальный факт подтверждает роль спин-вибронного взаимодействия в инверсии населенностей ${}^3P3$ -состояния.

Начальная картина ПЭС спектра соответствует перенаселенности T_x $^3P_3$ -состояния (рисунок 12а). Полученные данные указывают, что самый эффективный переход между ^3LE - и $^3P_3$ -состояниями осуществляется через T_x - и T_z -подуровни. Таким образом, скорость затухания T_x будет максимальной для инверсии картины ПЭС. Следовательно, инверсия картины ПЭС $^3P_3$ -состояния при большей задержке описывается разным временем жизни подуровней t . Показано, что $t(T_z) \geq t(T_x)$ и $t(T_z) \geq t(T_y)$. Спектры, представленные на рисунке 13, смоделированы с параметрами $t(T_x) = t(T_y) = 5$ мс и $t(T_z) = 50$ мс, и наблюдаемая временная эволюция спектров хорошо воспроизводится теоретически. Стоит отметить, что температура измерения ВР ЭПР-спектров слишком низка, чтобы связать инверсию ПЭС с rISC. Однако при комнатной температуре данный процесс исключить нельзя.

Для удовлетворительного описания спектров ВР ЭПР диады NI-PTZ-O необходимо учитывать также вклад двух типов состояний. При этом доля спектра ^3LE -состояния в общем сигнале оказывается существенно выше, чем у

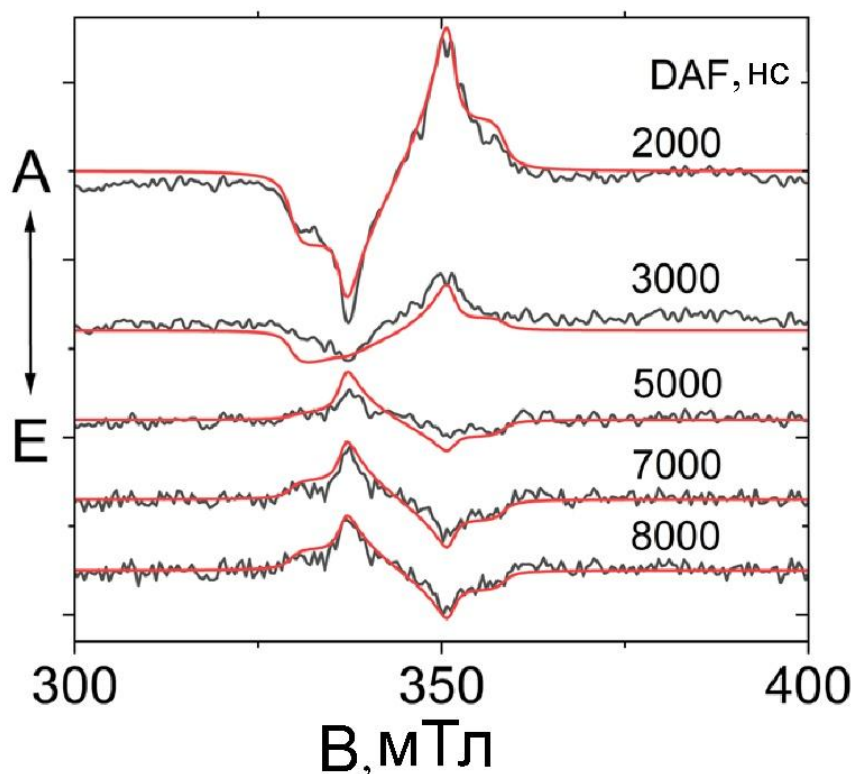


Рисунок 13 — Экспериментальная (черная линия) и рассчитанная (красная линия) эволюции ВР ЭПР-спектров для NI-PTZ

соединения NI-PTZ Инверсия ПЭС соединения NI-PTZ-О согласуется с аналогичной зависимостью для исходного NI-PTZ.

Для диады NI-PTZ₂ (рисунок 14) ³PЗ-состояние также наблюдается с $|D| = 425$ МГц, и $E = 0$ МГц. Данная диада проявляет слабую TADF. Однако в этом случае зарегистрирован только один спектр триплетного состояния без признаков инверсии ПЭС. Предполагается, что значительное уменьшение статической диэлектрической проницаемости в замороженном растворе приводит к слабой спин-вибронной связи между ³LE- и ³PЗ- состояниями. В результате для NI-PTZ (эффективность TADF высокая) и NI-PTZ₂ (эффективность TADF низкая) нижним триплетным состоянием является ³LE или ³PЗ соответственно. Более того, время жизни триплетного состояния NI-PTZ₂ короче, что приводит к меньшему времени жизни TADF (2 мс).

На основании полученных данных установлено, что время жизни TADF определяется природой нижнего возбужденного состояния. Если по энергии ниже располагается ³PЗ-состояние, то кинетика замедленной флуоресценции

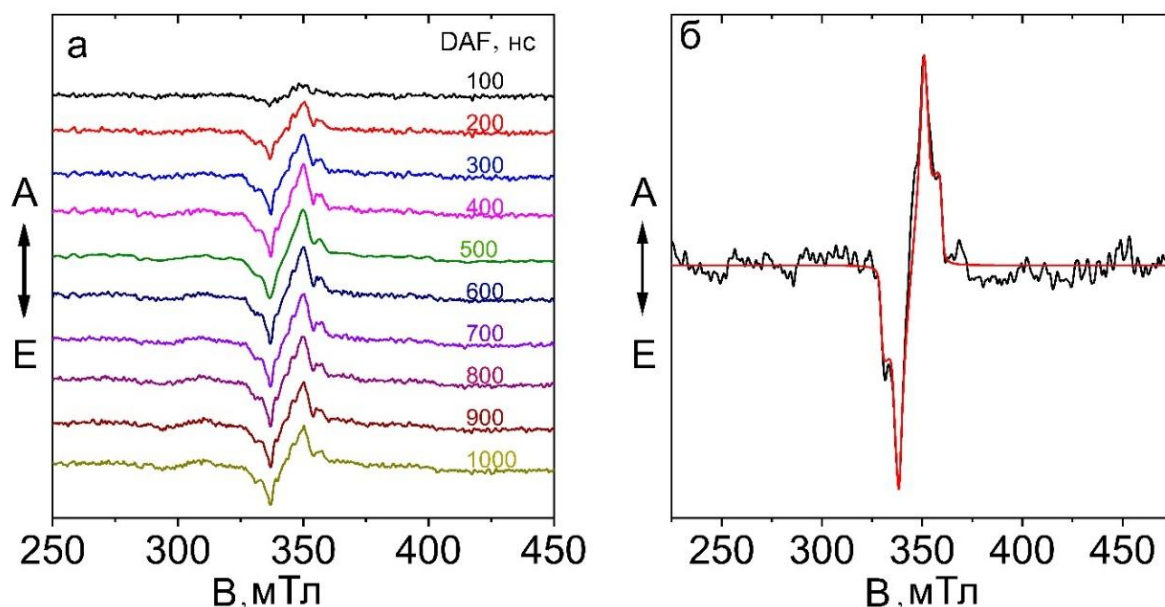


Рисунок 14 — Спектры ВР ЭПР для NI-PTZ₂: а — временная эволюция при различных DAF; б — описание наблюдаемого спектра (красная линия – расчет, черная линия – эксперимент)

ускоряется, и ее время жизни оказывается короче, чем в случае, когда минимум соответствует ^3LE -состоянию.

Увеличение расстояния между донором и акцептором в диадах NI-Ph-PTZ и NI-PhMe₂-PTZ приводит к росту энергии РЗ-состояния примерно на 0,7 эВ по сравнению с NI-PTZ. Для данных диад характерно проявление TADF, поскольку их энергия РЗ-состояния (2,99 эВ и 3,02 эВ) существенно превышает энергию уровня ^3LE (2,24 эВ и 2,27 эВ соответственно). Наблюдаемые спектры ВР ЭПР NI-Ph-PTZ с картиной ПЭС ААЕАЕЕ описываются параметрами $|D|$ и E , равными 2350 МГц и 261 МГц соответственно (см. рисунок 15а). Таким образом, данный спектр относится к состоянию ^3LE .

Аналогичный спектр ВР ЭПР наблюдался для NI-PhMe₂-PTZ (см. рисунок 15б). Из моделирования экспериментального спектра установлено, что $|D|$ составляет 2450 МГц и $E = 163$ МГц. Таким образом, данный спектр также относится к ^3LE -состоянию. Из картины ПЭС можно заключить, что триплетное

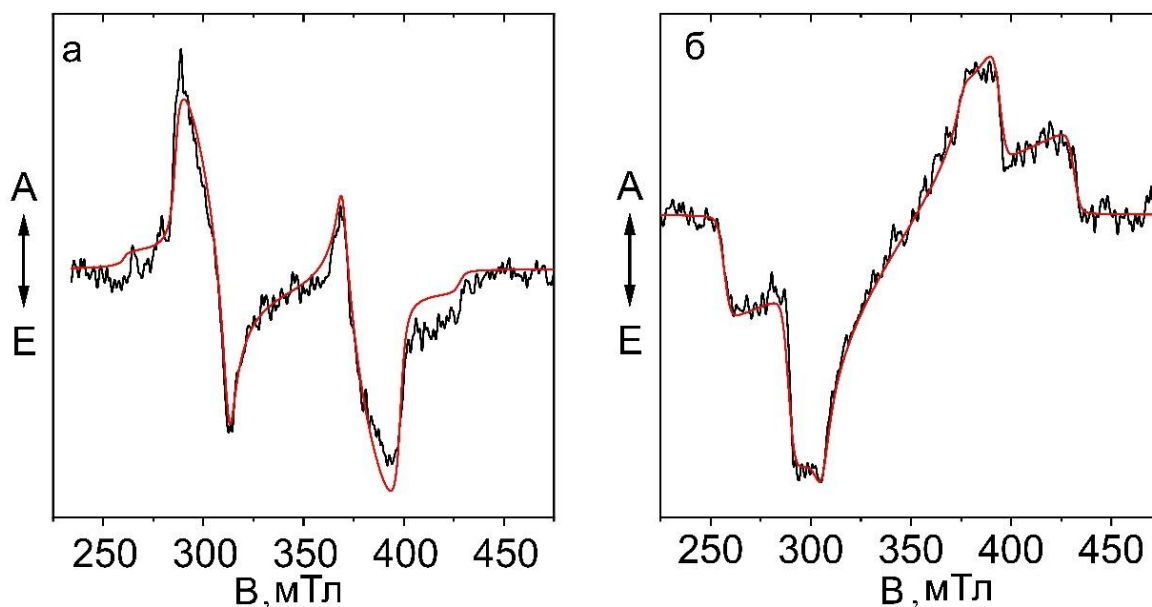


Рисунок 15 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР при температуре 80 К в X-диапазоне: а — для NI-Ph-PTZ; б — для NI-PhMe₂-PTZ

состояние образуется посредством механизма SOCT-ISC. Аналогично для NI-PTZ, NI-PTZ-O, NI-PTZ₂ и NI-PhMe₂-PTZ триплетное состояние также должно формироваться за счет механизма SOCT-ISC. Однако картина ПЭС представляет собой ЕЕЕААА, что отличается от таковой для NI-Ph-PTZ. Поэтому наличие метильной группы обуславливает изменение пространственной ориентации между NI и PTZ, что приводит к наблюдению различных картин ПЭС триплетного состояния.

Методом ВР ЭПР исследованы диады, построенные также из PTZ и NI, но с большим расстоянием между ними (рисунок 16). Первоначально исследовано эталонное соединение NI-Ph (рисунок 17а). При температуре 80 К наблюдается типичный спектр ВР ЭПР триплетного состояния с картиной ПЭС вида ЕЕАЕАА. Моделирование спектров ВР ЭПР позволяет определить параметры $|D|$ и E , как 2500 и –125 МГц соответственно. Эти значения очень близки для NI3Br. Соотношение заселенностей трех подуровней состояния T_1 (T_x , T_y и T_z) составляет ($P_x:P_y:P_z$) 0:0:1. Диада NI-PTZ-1 демонстрирует спектр ВР ЭПР, аналогичный спектру соединения NI-Ph. Картина ПЭС спектра ВР ЭПР триплетного состояния имеет вид ЕЕАЕАА, что отличается от ранее описанных компактных диад NI-PTZ. Моделирование спектров ВР ЭПР позволяет определить параметры $|D|$ и E : 2500 и –132 МГц соответственно. Эти значения близки к хромофору NI, поэтому триплетное состояние ограничено фрагментом NI (т.е. состоянием ^3LE).

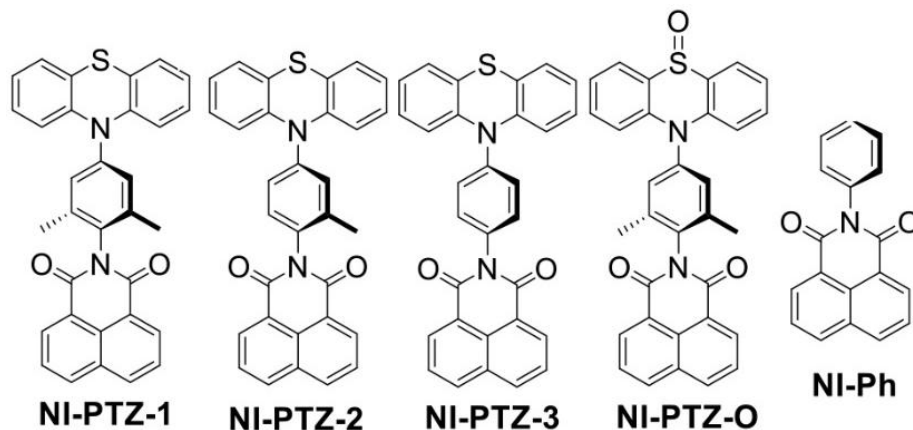


Рисунок 16 — Химические структуры диад на основе фенотиазина и нафталимида

Отметим, что соотношение заселенностей трех подуровней состояния T_1 (T_x , T_y и T_z) составляет 0,87:0,13:0,00. Этот результат указывает на то, что триплетное состояние NI-PTZ-1 в замороженном растворе при 80 К возникает за счет SO-ISC, а не SOCT-ISC или другие процессы ISC, индуцированные РЗ.

Тщательный анализ спектров ВР ЭПР NI-PTZ-1 показывает наличие слабого узкого сигнала в середине спектра (см. рисунок 17б). Ширина линии составляет около 0,2 мТл. Этот сигнал можно отнести к РЗ-состоянию со слабым спин-спиновым дипольным взаимодействием между анион- и катион-радикалами. Аналогичные результаты наблюдаются для NI-PTZ-2 и NI-PTZ-3. Для ранее описанных компактных диад NI-PTZ предполагается, что спин-спиновое взаимодействие сильнее, чем в текущих диадах, поскольку донор и акцептор связаны одинарной связью C-N или напрямую, и существует некоторая степень перекрытия спиновой плотности между анион- и катион-радикалами. Однако для диад, таких как NI-PTZ-1, перекрытие спиновой плотности незначительно из-за промежуточного фенильного фрагмента и

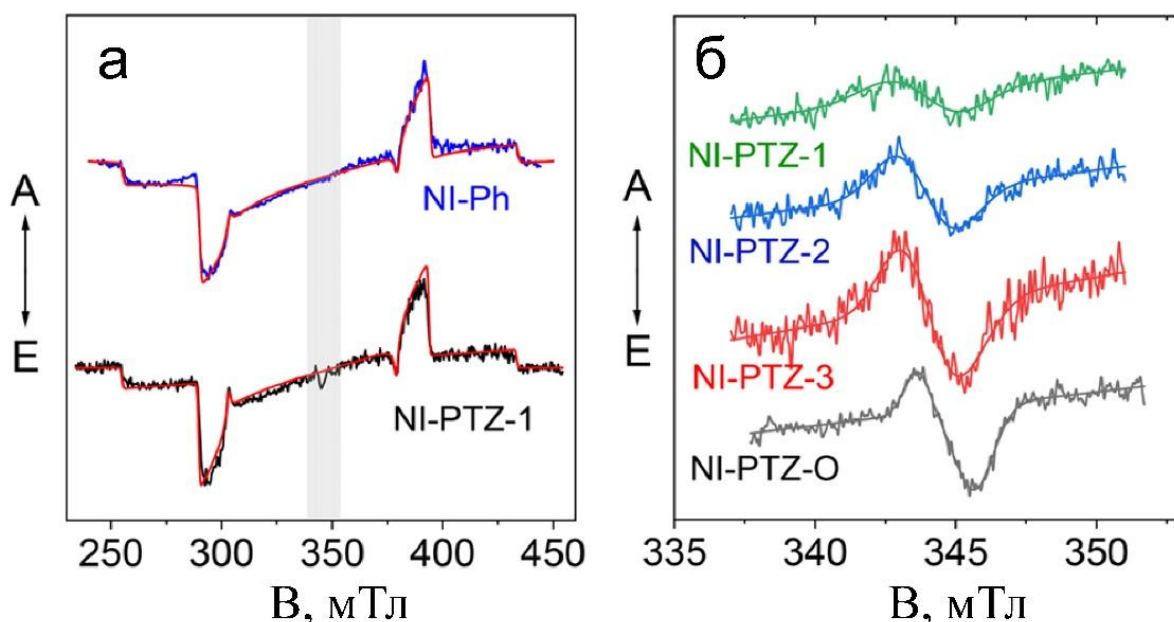


Рисунок 17 — Спектры ВР ЭПР: а — экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры для NI-Ph и NI-PTZ-1; б — центральная часть спектра для NI-PTZ-1, NI-PTZ-2, NI-PTZ-3, NI-PTZ-O

конформационных ограничений. Узкие сигналы имеют низкую интенсивность и накладываются на широкий сигнал, что искажает их форму. Спектр ВР ЭПР РЗ-состояния имеет картину ПЭС АЕ, и наблюдается асимметрия сигнала, которая наиболее отчетливо выражена для соединения NI-PTZ-О и отражает наличие интегральной поляризации, возможной для спектров спин-коррелированных радикальных пар.

Последняя часть данной главы посвящена исследованию TADF, основанной на эффекте мультirezонанса (MR) (DABNA-1 и DtBuCzB, рисунок 18). Установлено, что TADF в жидком растворе не детектируется, однако соединения имеют долгоживущее (около 30 мс) триплетное состояние. Обнаружено, что эти плоские молекулы связываются с основаниями Льюиса, например, с 4-диметиламинопиридином (DMAP) или N-гетероциклическим карбеном (NHC). При образовании аддукта для DtBuCzB появляется новая полоса поглощения со смещением в синюю область с центром 368 нм; однако наблюдаемая флуоресценция аддукта такая же, как и у свободного DtBuCzB. Для аддукта DtBuCzB-DMAP происходит фотодиссоциация, что подтверждается фемтосекундными спектрами временного поглощения; последующее повторное связывание *in situ* наблюдалось с помощью наносекундной спектроскопии временного поглощения. Для аддукта с NHC фотодиссоциация отсутствует.

Триплетные состояния двух эмиттеров MR TADF, DABNA-1 и DtBuCzB исследованы в замороженном растворе при температуре 80 К (рисунок 19). Для

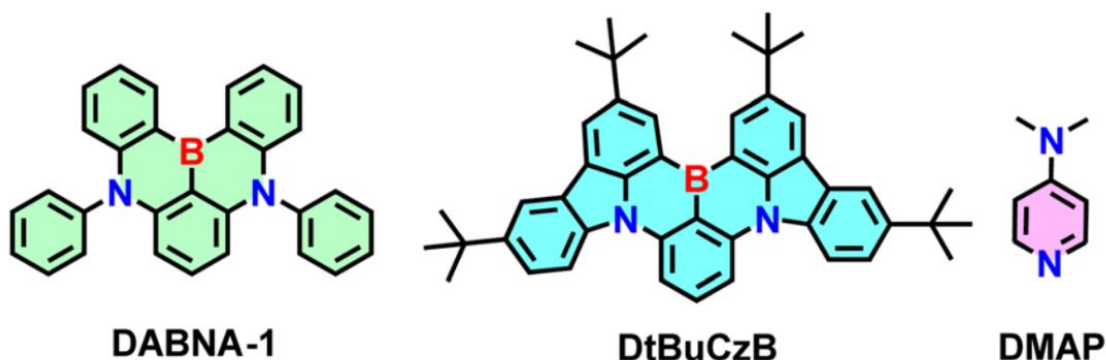


Рисунок 18 — Химические структуры DABNA-1, DtBuCzB и DMAP

DABNA-1 и DtBuCzB наблюдается поляризованный спектр ВР ЭПР с характеристиками ЕЕЕААА. Обнаружен только один триплет независимо от концентрации этих соединений. Спектры двух соединений различаются только картиной ПЭС (таблица 3).

Зарегистрированы спектры ВР ЭПР соединений при связывании с DMAP (рисунок 19в, г). Отметим, что спектр ВР ЭПР аддукта DABNA/DMAP соответствует одному типу триплетного состояния (рисунок 19в), и моделирование показывает, что параметр D составляет 2900 МГц, в то время как

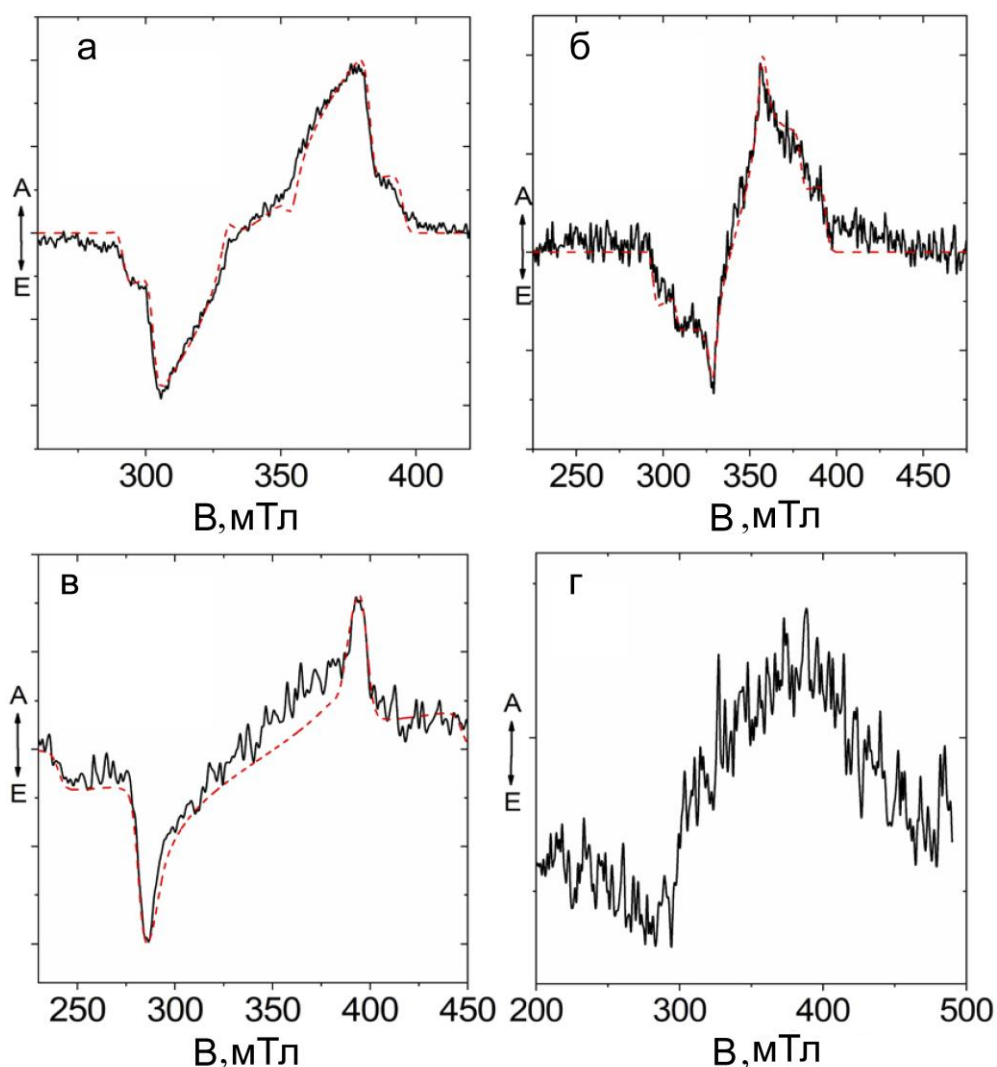


Рисунок 19 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные пунктирные линии) спектры ВР ЭПР: а — для DABNA-1; б — для DtBuCzB; в — для смеси DABNA-1 и 50 эквивалентов DMAP; г — для смеси DtBuCzB и 50 эквивалентов DMAP

параметр $E = -116$ МГц (таблица 3). Данные оптических спектральных исследований подтверждают этот вывод: при связывании с DMAP протяженность π -сопряженной системы уменьшается, поскольку вакантная π -орбиталь центрального атома В заполняется в процессе формирования связи В–N. При температуре 80 К фотодиссоциация аддукта DABNA-1/DMAP может подавляться. Связывание DtBuCzB с DMAP из-за частичной фотодиссоциации приводит к появлению более широкого ВР ЭПР-спектра слабой интенсивности. (рисунок 19г).

Для аддуктов DtBuCzB/NHC и DABNA-1/NHC TADF наблюдается при комнатной температуре (времена жизни задержанной флуоресценции 136 нс и 127 нс для DtBuCzB/NHC и DABNA-1/NHC соответственно). Триплетные состояния DABNA-1 и DtBuCzB характеризуются одинаковым параметром D, но различаются по степени орторомбического искажения. При связывании DABNA-1 с DMAP установлено увеличение параметра D, что согласуется с уменьшением π -сопряжения при связывании. Эти данные полезны для понимания механизма TADF.

Исследование ряда новых компактных донорно-акцепторных диад выявило зависимость формирующихся спиновых состояний от структуры молекул, длины мостика между донором и акцептором, а также природы растворителя. Определение этих состояний позволяет установить ключевые стадии механизма TADF. Очень важным здесь является экспериментальное наблюдение сигналов ЭПР от двух триплетов: ^3LE и $^3P3$.

Таблица 3 — Параметры D, E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней

	[D; E], МГц	[$P_x:P_y:P_z$]
DABNA-1	[1450; –264]	[0,83;0,17;0,00]
DtBuCzB	[1450; –200]	[0,44;0,56;0,00]
смесь DABNA-1 и 50 эквивалентов DMAP	[2900; –116]	[0,80;0,20;0,00]

Данный эффект обнаружен впервые, а наличие двух триплетных состояний доказано для различных диад, проявляющих свойства TADF. Полученные результаты убедительно подтверждают модель, согласно которой три состояния ^3LE , ^3CT и ^1CT принимают участия в процессе rISC.

Впервые установлено, что для диад с TADF наблюдается инверсия ПЭС триплетного состояния с переносом заряда, который участвует в TADF. Нельзя исключить, что инверсия отражает процесс rISC, приводящий к TADF. Методом ВР ЭПР показано, что в эмиттерах TADF, построенных из нафталимида и фенотиазина, ключевую роль играет локализованное триплетное состояние. Формирование ^3PZ -состояния в компактных диадах обусловлено сильным спин-спиновым дипольным взаимодействием между донорными и акцепторными фрагментами.

Впервые исследованы триплетные состояния методом ВР ЭПР DABNA-1 и DtBuCzB и их аддуктов DtBuCzB/NHC и DABNA-1/NHC, которые представляют собой новый тип эмиттеров TADF на основе MR эффекта. Полученные данные о природе триплетных состояний в этих эмиттерах могут быть полезны для понимания механизма TADF, а также фундаментальной фотохимии триплетных возбужденных состояний в подобных системах.

В **четвертой** главе рассматривается влияние случайной модуляции спин-спинового взаимодействия в ходе спин-решеточной релаксации. Метод электронного спинового эха позволяет извлечь из экспериментальных данных слабые диполь-дипольные взаимодействия между спинами разделенных зарядов, если спин-решеточная релаксация спинов не слишком быстрая. Время спин-решеточной релаксации всегда зависит от температуры. Это значит, что наблюдаемая в эксперименте частота модуляции спада сигналов спинового эха может проявлять температурную зависимость как из-за изменения расстояния между спинами разделенных зарядов (термическое расширение), так и температурной зависимости спин-решеточной релаксации спинов.

Частота модуляции спада сигналов электронного спинового с учетом спин-решеточной релаксации спинов определяется как

$$\Omega_{\text{mod}} = \frac{1}{T_1} \sqrt{((\omega T_1)^2 - 1)}, \quad (1)$$

где T_1 – время спин-решеточной релаксации, ω – диполь-дипольная частота.

При выполнении условия $\omega T_1 \gg 1$, частота модуляции огибающей кривой спада сигнала спинового эха стремится к дипольной частоте ω . Уравнение (1) в этом случае можно переписать как

$$\Omega_{\text{mod}} = \omega \sqrt{x^2 - 1}/x, \quad x = \omega T_1. \quad (2)$$

На рисунке 20 показано уменьшение частоты модуляции спада сигналов спинового эха $f \equiv \Omega_{\text{mod}}/\omega$ при изменении параметра x . Из рисунка видно, что в области медленной спин-решеточной релаксации, при $x = \omega T_1 \geq 4$, частота модуляции спада сигнала эха выходит на предел $\Omega_{\text{mod}} = \omega$. В области быстрой спин-решеточной релаксации, при $x = \omega T_1 \leq 1$, $\Omega_{\text{mod}} = 0$, т. е. модуляция спада сигнала спинового эха за счет диполь-дипольного взаимодействия между разделенными зарядами исчезает.

Измерения проводились в Q-диапазоне частот для пигмент-белковых комплексов фотосистемы 1 (ФС 1), выделенных из клеток цианобактерий

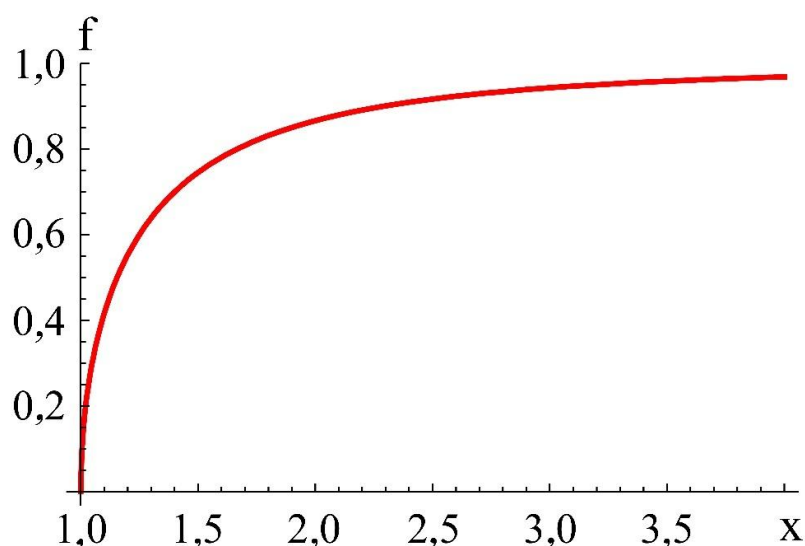


Рисунок 20 — Зависимость частоты модуляции спада сигналов спинового эха f от параметра x , который задает соотношение дипольной частоты и скорости спин-решеточной релаксации

Synechocystis sp. PCC 6803, в трегалозных матрицах с влажностью 11%. На рисунке 21 представлены экспериментальные данные температурной зависимости сигнала ESEEM для ФС 1. Фурье-образы, полученные из временных сигналов ESEEM, приведены на рисунке 22. Из этих данных следует, что при увеличении температуры частота модуляции уменьшается.

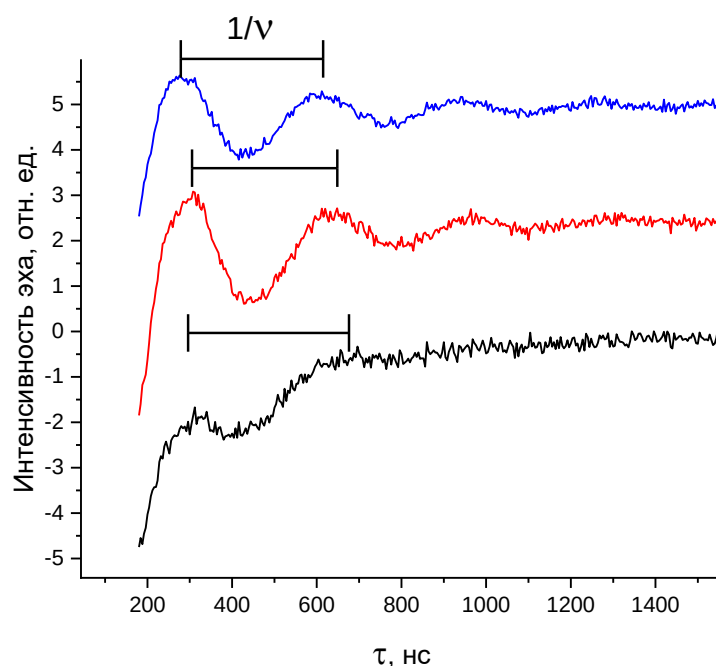


Рисунок 21 — Сигналы ESEEM при различных температурах: синяя линия — 150 К; красная линия — 220 К; черная линия — 290 К

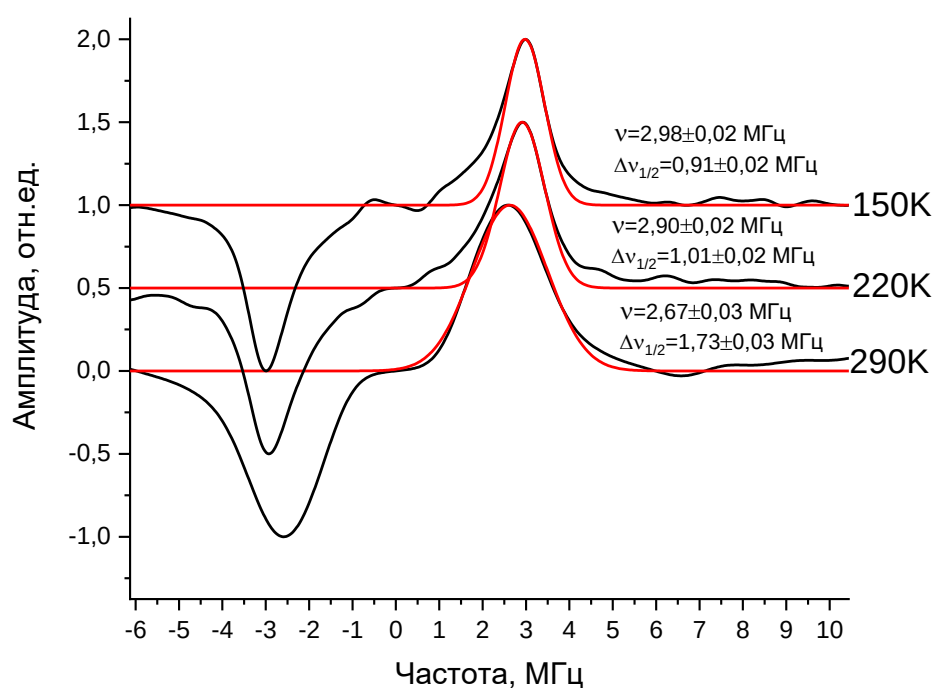


Рисунок 22 — Фурье-образы сигналов ESEEM P_{700}^+ ФС 1 в трегалозной матрице при разных температурах

Предположим, что наблюдаемая в эксперименте частота модуляции спада сигнала эха определяется только диполь-дипольным взаимодействием спинов разделенных зарядов в реакционном центре (РЦ). Тогда этой частоте можно поставить в соответствие расстояние r между спинами. Результаты приведены в таблице 4.

Снижение частоты модуляции первичного спинового эха при повышении температуры может быть обусловлено двумя основными факторами. Одна причина – увеличение расстояния между разделенными зарядами P^+ и A_1^- при нагреве. Тогда необходимо принять, что при нагревании от 120 К до комнатной температуры расстояние увеличивается на 0,07 нм. Существенное увеличение межатомных расстояний в реакционном центре фотосинтеза как в супрамолекулярной системе представляется физически необоснованным. Пренебрежимо малый вклад термического расширения объясняется тем, что снижение частоты модуляции адекватно описывается моделью случайного модулирования диполь-дипольного взаимодействия за счет стохастических инверсий электронных спинов при спин-решеточной релаксации. В спин-решеточную релаксацию A_1^- может вносить заметный вклад взаимодействие со спинами железа в железо-сернистых кластерах РЦ. В свою очередь известно, что время спин-решеточной релаксации ионов железа в комплексных соединениях уменьшается с ростом температуры. Оценки показывают, что случайные перевороты спинов центра A_1^- вносят определяющий вклад в наблюдаемую частоту ESEEM-модуляции. Этот эффект имеет такую же физическую природу как и снижение частоты колебаний маятника в вязкой среде. Хорошо известно,

Таблица 4 — Температурная зависимость расстояния R_{P-A} между P_{700}^+ и A_1^-

Температура, К	Расстояние R_{P-A} , Å
290	$26,90 \pm 0,10$
220	$26,18 \pm 0,06$
150	$25,94 \pm 0,06$

что частота колебаний уменьшается с ростом вязкости. В данном случае роль вязкости играет спин-решеточная парамагнитная релаксация, а повышение вязкости соответствует росту скорости случайных переворотов спинов.

Как следует из рисунка 23, наблюдаемое при повышении температуры изменение частоты модуляции спада эха объясняется случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия, обусловленной инверсиями спина электрона на восстановленном акцепторе-хиноне в РЦ нативной ФС 1. При этом вклад термического расширения реакционного центра можно считать пренебрежимо малым. Релаксаторами для электрона на хиноне выступают железо-серные парамагнитные комплексы в РЦ ФС 1. Для тестирования этой модели исследованы модифицированные комплексы ФС 1, в которых были удалены частично (Fx-core ФС 1) или полностью (A_1 -core ФС 1) железо-серные комплексы РЦ.

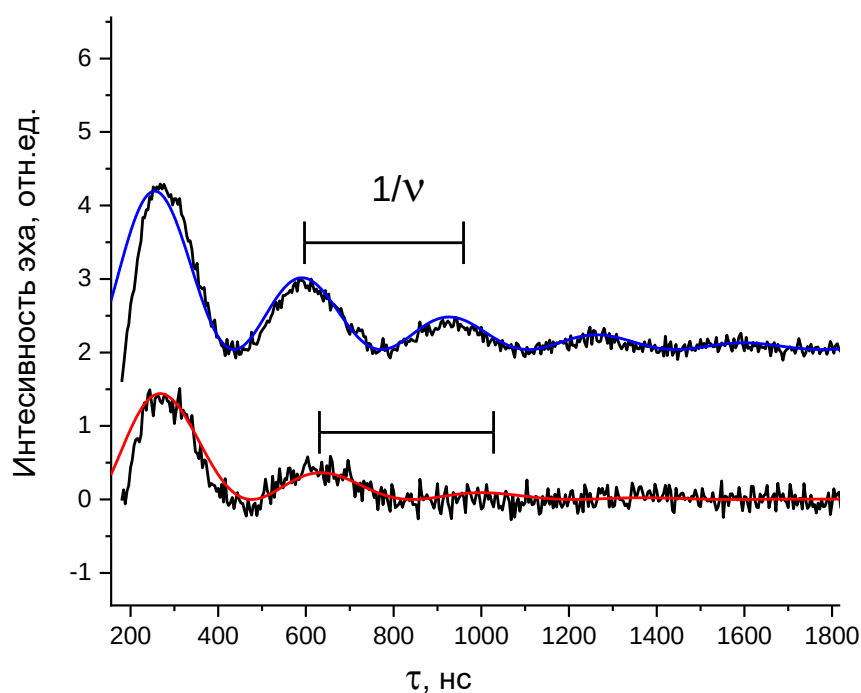


Рисунок 23 — Температурная зависимость сигнала ESEEM в сравнении с теоретическим расчетом при варьировании времени спин-решеточной релаксации T_1 . На рисунке введены следующие обозначения: черные линии – эксперимент; красная линия – расчет при температуре 290 К и $T_1 = 0,8$ мкс; синяя линия – расчет при температуре 150 К и $T_1 = 2,8$ мкс

Анализ Фурье-спектров сигналов ESEEM комплекса Fx-core ФС1 показывает, что частота модуляции инвариантна к изменению температуры, в отличие от интактных комплексов ФС1. Расчетные межзарядные расстояния, определенные по этой частоте (см. таблицу 5), также сохраняют постоянство во всем исследованном температурном диапазоне. Для модифицированного Fx-core ФС 1 эти расстояния превышают соответствующие показатели нативных ФС 1. Полученная величина соотносится с расстоянием между кофакторами P_{700}^{+} и A_1^{-} ветви В в структуре ФС 1.

На рисунке 24 приведены Фурье-образы сигналов ESEEM для A_1 -core ФС 1. Рисунок свидетельствует о том, что в A_1 -core ФС 1 частота модуляции наблюдаемого сигнала зависит от температуры. Видно, что при нагревании от 150 К до 290 К частота модуляции уменьшается на 0,06 МГц. Для A_1 -core частота модуляции имеет промежуточное значение между интактными комплексами ФС 1 и Fx-core. Наблюдаемая частота модуляции имеет промежуточное значение между интактными комплексами ФС 1 и Fx-core. Полученный для A_1 -core результат может быть интерпретирован, по крайней мере, двумя моделями. Можно представить ситуацию, в которой электрон перескакивает между двумя молекулами хинона в А-ветви и В-ветви РЦ. Если константы скорости перескоков электрона достаточно высокие, то в ESEEM-эксперименте проявится только средняя частота модуляции для разделенных зарядов в А- и В-ветвях реакционного центра. Температурная зависимость наблюдаемой частоты

Таблица 5 — Температурная зависимость частоты модуляции сигнала ESEEM и расстояния между разделенными зарядами для комплексов ФС 1, лишенных терминальных железо-серных кластеров F_A/F_B в трегалозной матрице

Температура (К)	Частота, МГц	Расстояние, Å
290	3,35±0,01	24,95±0,07
150	3,35±0,01	24,95±0,07

модуляции в этом случае указывает на то, что статистические веса разделенных пар в А- и В-ветви не совпадают, и они меняются с температурой.

Однако можно представить себе и другую модель, в которой есть статическое распределение пар разделенных зарядов с разными расстояниями между разделенными зарядами, что соответствует различным частотам модуляции в спектрах ESEEM. Данное распределение допустимо аппроксимировать нормальным законом распределения. В этом случае наблюдаемый в эксперименте сигнал представляет собой сумму вкладов пар разделенных зарядов с разными частотами модуляции сигнала эха. И наблюдаемый сигнал описывается как

$$V(\tau) = \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma^2}} (1 - p + p \cos(\omega\tau)) d\omega, \quad (3)$$

где ω — частота модуляции, p — вероятность возбуждения спинов СВЧ-импульсами ($1 \geq p \geq 0$), $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ — наиболее вероятная частота модуляции, σ — дисперсия распределения частоты.

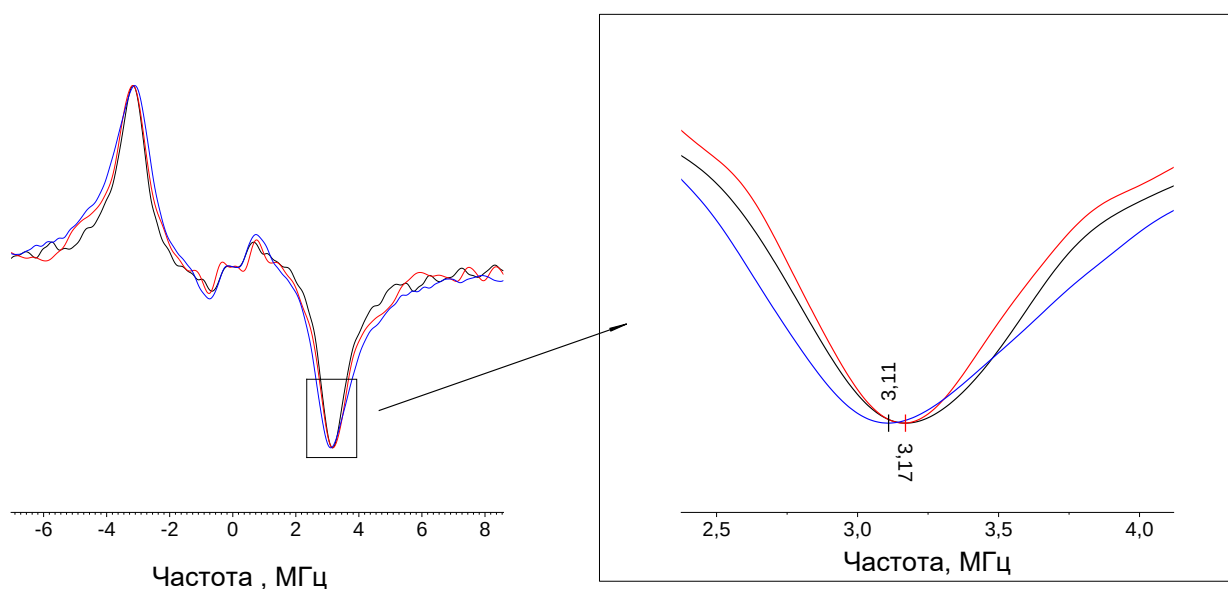


Рисунок 24 — Фурье-образы сигналов ESEEM для А₁-core ФС 1. На рисунке введены следующие обозначения: синяя линия — при температуре 280 К в трегалозной матрице; красная линия — при температуре 150 К в трегалозной матрице; черная линия — при температуре 150 К в водно-глицериновом растворе

Параметры расчета, которые дают наилучшее описание эксперимента, приведены в таблице 6 (вторая колонка). Для A_1 -core ФС 1 получены результаты, существенно отклоняющиеся от теоретических ожиданий. Во-первых, межзарядные расстояния в РЦ модифицированного комплекса не соответствуют таковым в нативной ФС 1 как для А-, так и для В-ветви во всем исследованном температурном диапазоне. Это может свидетельствовать об изменениях структуры РЦ. Во-вторых, в этой системе нет релаксаторов в виде железо-серных комплексов, которые могли бы ускорять спин-решеточную релаксацию спинов электронов и тем самым приводить к наблюдаемому уменьшению частоты модуляции ESEEM-сигнала при нагревании.

Наблюдаемая в эксперименте частота модуляции соответствует средневзвешенному значению $\Omega_{\text{mod}} = f \cdot 2,98 + (1 - f) \cdot 3,35$ МГц. Это свидетельствует о том, что при данных температурах перенос электрона между кофакторами А- и В-ветвей происходит в пределе быстрого обмена. Здесь f и $1 - f$ — мольные доли состояний с разделенным зарядом в соответствующих ветвях РЦ. Для природного РЦ частота модуляции взята при $T = 150$ К. Тогда для объяснения уменьшения частоты модуляции с повышением температуры (таблица 6) предполагается, что с повышением температуры повышением температуры должна расти доля f разделенных пар зарядов в А-ветви: $f = 0,49$ при $T = 150$ К и $f = 0,65$ при $T = 290$ К. При таком подходе для объяснения

Таблица 6 — Частота модуляции ESEEM-сигнала для A_1 -core ФС 1, полученная двумя различными способами

Температура, К	Частота модуляции, полученная из описания временного сигнала ESEEM, МГц	Частота модуляции, полученная из Фурье- образа сигнала ESEEM, МГц
280	3,10	3,11
150	3,15	3,17

температурной зависимости нет надобности учитывать возможное тепловое расширение.

Впервые зафиксирован сдвиг частоты диполь-дипольного взаимодействия, обусловленный не термическим расширением РЦ, а модуляцией за счет спиновой релаксации восстановленного акцепторного хинона A_1^- в нативной ФС 1. В модифицированных комплексах ФС 1 расстояние между разделенными зарядами оказывается меньше, чем в нативных ФС 1, на 0,10 нм в Fx-core ФС 1 и на 0,05 нм в A_1 -core ФС 1. Одним из возможных объяснений наблюдаемого уменьшения расстояния между разделенными зарядами в модифицированных комплексах ФС 1 является “переключение” преимущественного переноса электрона по ветви А в нативной ФС на ветвь В в модифицированных комплексах ФС 1.

В пятой главе представлены результаты исследования диад, построенных из ионов Dy^{3+} . Данные комплексы представляют интерес в качестве базовых структурных единиц для разработки новых МММ. Первый описанный МММ, ацетатный комплекс Mn_{12} , содержит только ионы переходных металлов, последующее включение 4f-элементов оказалось плодотворным, поскольку они обеспечивают наличие большого незамороженного орбитального момента, что приводит к высоким значениям полного углового момента и высокую анизотропию магнитных свойств. Это позволяет получить предпосылки создания хорошего МММ, обеспечивая возможность управления процессом квантового туннелирования намагниченности. Эффективный МММ должен обладать высоким барьером намагниченности, высокой коэрцитивной силой в петлях магнитного гистерезиса и высокой температурой блокировки.

Формирование эффективного барьера магнитной анизотропии достигается за счет сильного обменного взаимодействия между ионами Dy^{3+}/Tb^{3+} (обладающими высокой аксиальной анизотропией) и изотропными центрами Fe^{3+}/Cr^{3+} . Данный подход представляет собой ключевую стратегию синтеза высокоэффективных МММ. Установлено, что хорошей стратегией для синтеза эффективного МММ будет объединение ионов с сильной аксиальной

анизотропией магнитного момента и с полностью изотропными свойствами посредством сильного обменного взаимодействия между ними. Указанный процесс приводит к формированию высокого энергетического барьера магнитной анизотропии, параметры которого определяются величиной обменного взаимодействия. Прогнозирование того, какие именно системы окажутся эффективными МММ, представляет собой сложную задачу ввиду отсутствия априорных критериев отбора. Тем не менее сочетание экспериментальных исследований с квантово-химическими расчетами *ab initio* во многих случаях позволяет выявить ключевые факторы, управляющие их свойствами.

Выполнены измерения спектров ЭПР в X-, Q- и W-диапазонах СВЧ при различных температурах соединений $[\text{Fe}_2\text{Dy}_2(\text{OH})_2(\text{teaH})_2(\text{RC}_6\text{H}_4\text{COO})_6]$, где teaH=триэтаноламин и R = мета-CN (1), пара-CN (2), мета-метил (3), пара-NO₂ (4) и пара-метил (5) (рисунок 25), и соединения $[\text{Al}_2\text{Dy}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{L})_2(\text{O}_2\text{CPh-Me-p})_6](\text{Al}_2\text{Dy}_2)$.

Как показано на примере изоструктурных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{teaH})_2(\text{O}_2\text{CCPh})_6] \cdot 3\text{MeCN}$ (Ln = Nd, Gd, Dy, Y) между ионами железа

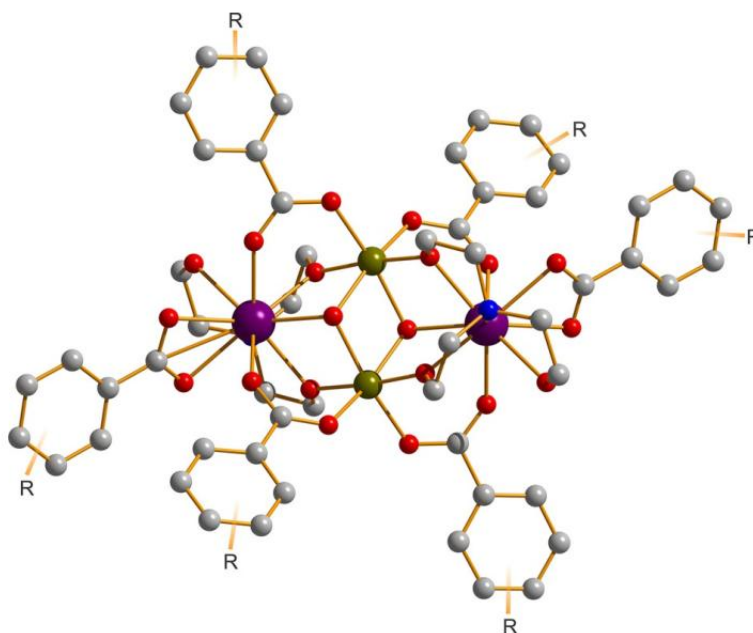


Рисунок 25 — Структуры соединений 1–5. Цветовая схема: розовый – Dy; зеленый – Fe; серый – C; красный – O. R = мета-CN (1), пара-CN (2), мета-метил (3), пара-NO₂ (4) и пара-метил (5). Атомы водорода не показаны

реализуется антиферромагнитное обменное взаимодействие, вследствие чего при низких температурах металл-ядерный фрагмент Fe-Fe переходит в синглетное состояние.

Основной мультиплет иона диспрозия ${}^6\text{H}_{15/2}$ расщепляется в поле лигандов на восемь дублетов, и расчеты *ab initio* показывают, что низколежащие энергетические уровни в этих системах состоят из двух изинговских дублетов, отстоящих от возбужденных состояний на 5–10 см^{-1} . Температурная зависимость спектров ЭПР указывает на то, что спектры обусловлены переходами только в этих низколежащих дублетах.

Описание спектров выполнено в рамках спин-гамильтониана:

$$\mathbf{H}_{\text{exch}} = \tilde{\mathbf{S}}_1 \mathbf{J} \tilde{\mathbf{S}}_2, \quad (4)$$

где эффективный спин $\tilde{\mathbf{S}} = 1/2$, $\mathbf{J}$ — 3х3-матрица обменного взаимодействия, девять элементов которой могут быть параметризованы одним изотропным параметром, пятью симметричными анизотропными параметрами и тремя антисимметричными обменными параметрами. Из-за наличия центра инверсии антисимметричные параметры равны нулю. В результате матрица $\mathbf{J}$ становится симметричной ($J_{ab} = J_{ba}$, $a, b = x, y, z$), то есть содержащей шесть независимых матричных элементов. Из-за высокой аксиальности ионов диспрозия матрица $\mathbf{J}$, переписанная в системе координат, совпадающей с главными магнитными осями на узлах диспрозия, будет содержать один доминирующий параметр J_{zz} , в котором z соответствует наибольшему g -фактору. Тогда обменный гамильтониан сводится к коллинеарной форме Изинга ($J_{\text{Ising}} = J_{zz}$), заданный следующим видом

$$\mathbf{H}_{\text{exch}} = -J_{zz} \mathbf{S}_{1z} \mathbf{S}_{2z}. \quad (5)$$

Для соединения 5 определены параметры анизотропии $g_x = 0,12$, $g_y = 0,20$, $g_z = 19,19$ и величина обмена $J = 0,08 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 26). Полученные значения соответствуют энергетическому расщеплению $\Delta E = 0,04 \text{ см}^{-1}$ между основным и первым возбужденным уровнями. В случае соединения 4 удалось получить хорошее соответствие между измеренными и смоделированными спектрами в Q-

и X-диапазонах, допуская небольшое отклонение от взаимодействия Изинга путем введения параметра $J_{yy}^* = 0,013 \text{ см}^{-1}$, а параметр $J_{zz}^* = 0,27 \text{ см}^{-1}$. Значения поперечных компонент g-фактора мало влияют на спектр ЭПР, и в моделировании были использованы значения g-факторов из расчетов *ab initio*.

В случае, когда парамагнитные ионы железа заменяются на диамагнитные ионы алюминия, взаимодействие между ионами диспрозия изменяется. Спектры ЭПР соединения Al_2Dy_2 в X-, Q- и W -диапазонах при низких температурах представлены на рисунке 27. Спектры регистрируются при температурах ниже 30 К.

Диполь-дипольное взаимодействие имеет аналогичную коллинеарную изинговую форму, а параметр J_{zz} в выражении (5) представляет собой сумму вкладов обменного и дипольного взаимодействий. Известно, что сигналы, соответствующие главным ориентациям магнитных осей, наблюдаются в

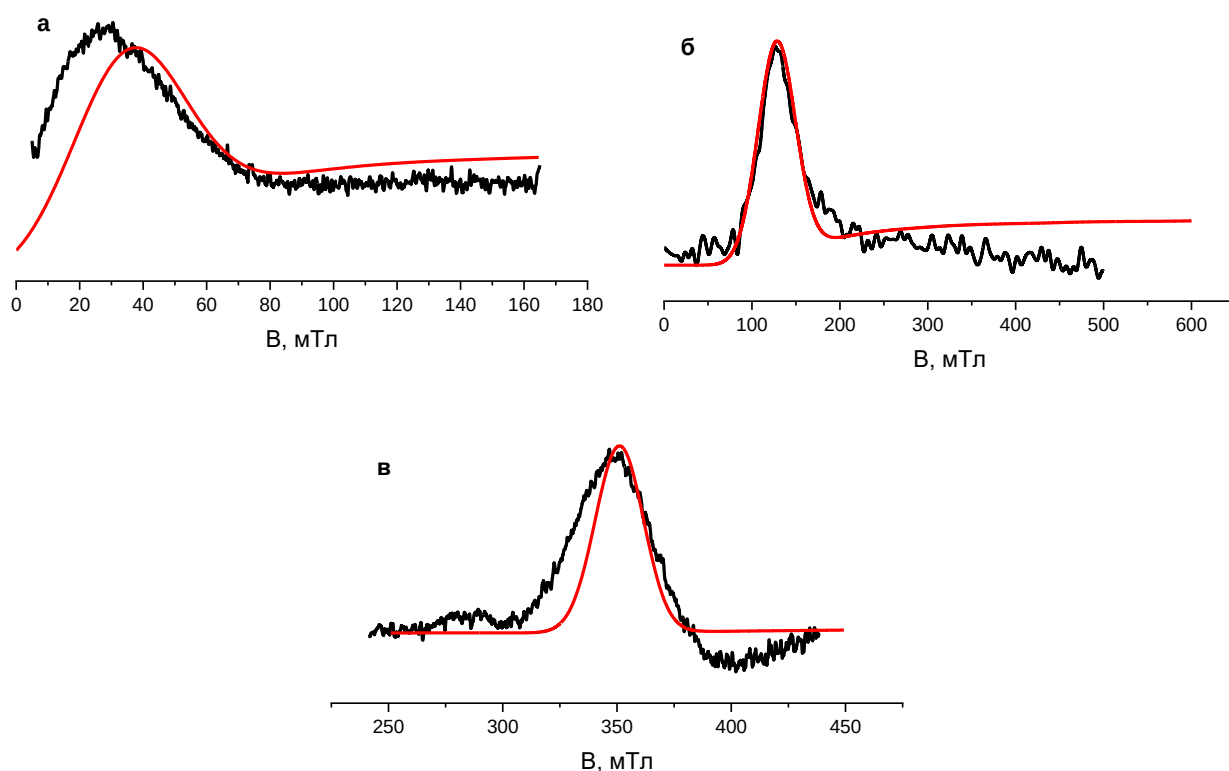


Рисунок 26 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) ЭПР-спектры соединения 5: а — в X-диапазоне; б — в Q-диапазоне; в — W-диапазоне

спектрах поликристаллических образцов. Ввиду сильной анизотропии **g**-тензора, характерной для ионов диспрозия в условиях строго аксиальной симметрии поля лигандов, в спектрах комплекса Al_2Dy_2 детектируются только сигналы, соответствующие оси z. Эти сигналы расщеплены из-за взаимодействия между ионами диспрозия. Форма спектров в Q- и W-диапазонах искажена из-за частичной ориентации кристаллов в магнитном поле. Это подтверждается спектром соединения в парафине, в котором эффект частичной ориентации отсутствует. Величина изингового взаимодействия, включающего вклад обменного и диполь-дипольного взаимодействий, $J_{zz} = -0,86 \pm 0,02 \text{ см}^{-1}$, определяется из согласия экспериментального и смоделированного спектров.

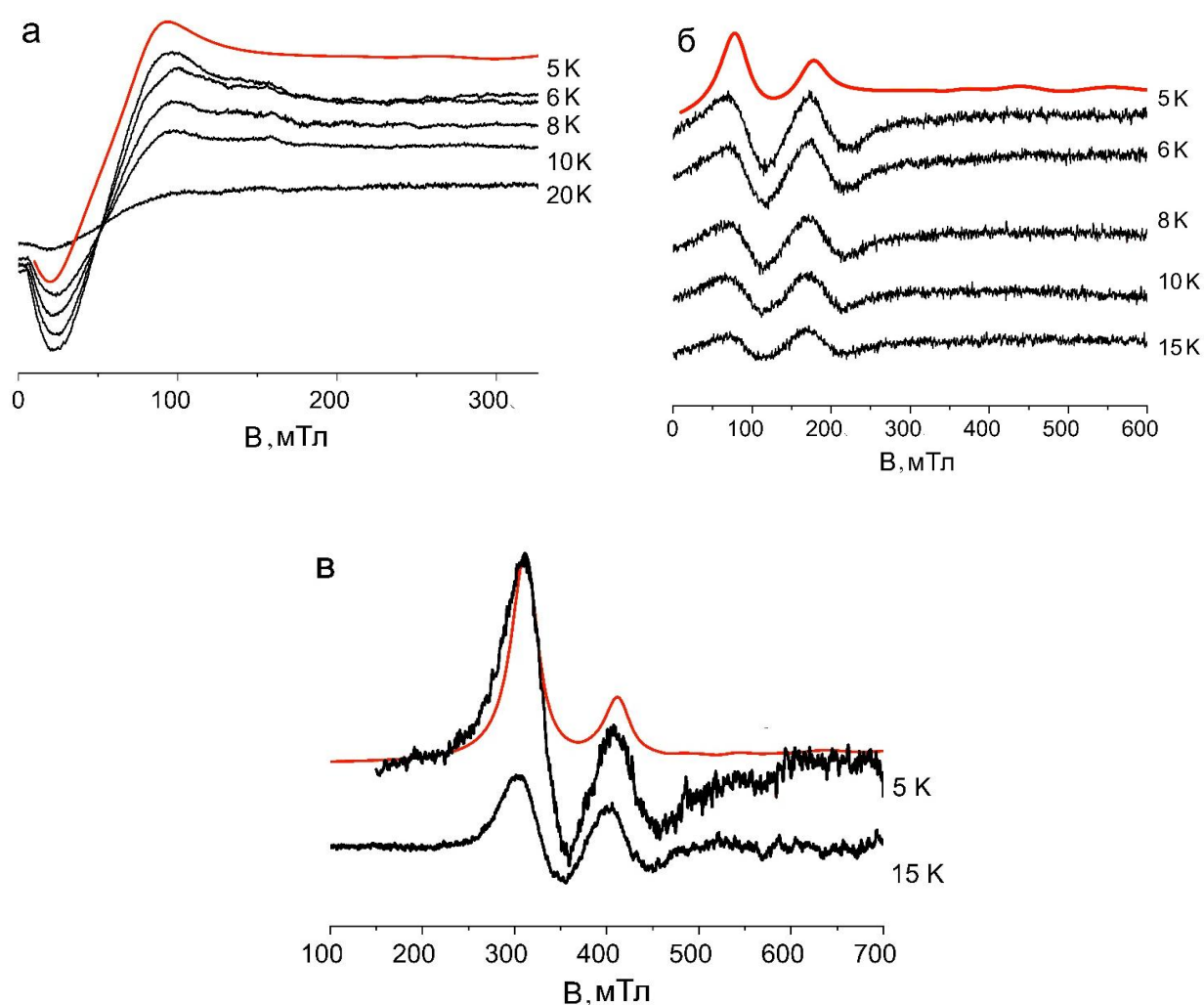


Рисунок 27 — Температурная зависимость спектров ЭПР соединения Al_2Dy_2 : а — в X-диапазоне; б — в Q-диапазоне; в — в W-диапазоне. Черная линия — эксперимент; красная линия — расчет

При угле $\theta=42^\circ$ между легкой осью намагничивания ионов Dy^{3+} и вектором Dy-Dy вклады обменного и диполь-дипольного взаимодействий сопоставимы по величине. Однако экспериментально зафиксированный угол составляет 53° для изоструктурных соединений 1–5, вследствие чего диполь-дипольный вклад оказывается примерно на порядок величины меньше обменного. Температурная зависимость отношения интенсивностей двух компонент спектра в W-диапазоне указывает на ферромагнитную природу взаимодействия.

Результаты исследования родственных соединений 1–5 показали, что дипольное и обменное взаимодействия между ионами диспрозия в этих соединениях достаточно слабые, что характерно для 4f-ионов. При замене парамагнитных ионов железа в ближайшем окружении диспрозия на диамагнитные ионы алюминия изменяет величину взаимодействия между ионами диспрозия. Слабое спин-спиновое взаимодействие между ионами диспрозия обуславливает незначительное расщепление двух низших обменных уровней. Малая величина этой энергетической щели приводит к эффективной релаксации намагниченности за счет механизмов прямого переворота спинов и прямой спин-фононной релаксации. Поскольку в исследованном температурном диапазоне нижележащие уровни практически полностью заселены, подавление квантового туннелирования отсутствует, вследствие чего данные соединения не проявляют свойств МММ. Блокировка намагниченности при температурах, в несколько раз превышающих обменное и дипольное взаимодействие между Dy-Dy , возникает только на ионах диспрозия. Наличие же относительно больших значений поперечных компонент **g**-тензоров основного дублета иона диспрозия допускает квантовое туннелирование намагниченности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые экспериментально зафиксировано одновременное формирование трех фотовозбужденных триплетных состояний в компактных донорно-акцепторных диадах BODIPY–антрацен: одно локализовано на акцепторе (антрацен), второе — на доноре (BODIPY), а третье представляет собой делокализованное состояние с переносом заряда. Доказано, что их формирование происходит за счет механизма интеркомбинационной конверсии, индуцированной рекомбинацией заряда, а не за счет синглетного деления.

2. Установлено, что при фотовозбуждении ортогональных димеров BODIPY формируются два сосуществующих триплетных состояния, локализованных на мономерных звеньях. Основным механизмом их образования является интеркомбинационная конверсия, индуцированная рекомбинацией заряда. Показано, что относительные вклады этих состояний зависят от температуры вследствие внутримолекулярного переноса энергии, что опровергает гипотезу о доминировании синглетного деления в таких системах.

3. Экспериментально подтверждено наличие двух близких по энергии триплетных состояний — локализованного ${}^3\text{LE}$ и с разделенными зарядами ${}^3\text{PZ}$ — в донорно-акцепторных диадах фенотиазин–нафталимид. Установлено, что энергетическая близость этих уровней обеспечивает эффективную обратную интеркомбинационную конверсию, приводящую к наблюдаемой термически активированной задержанной флуоресценции.

4. Обнаружен эффект температурно-индуцированного сдвига частоты диполь-дипольной модуляции сигнала ЭПР в нативной ФС 1 в красную область. Определено, что данное смещение частоты взаимодействия между катион-радикалом P_{700}^{+} и анион-радикалом A_1^{-} обусловлено не тепловым расширением реакционного центра, а случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия вследствие ускоренной спин-решеточной релаксации электрона на восстановленном акцепторе-хиноне A_1^{-} .

5. Проведена изоструктурная замена парамагнитных мостиковых ионов Fe^{III} на диамагнитные ионы Al^{III} в гетерометаллических кластерах Dy_2M_2 ,

которая инициирует формирование обменного взаимодействия между ионами Dy^{3+} . Показано, что возникающее диполь-дипольное и обменное взаимодействие между $4f$ -ионами приводит к эффективной квантовой релаксации намагниченности, вследствие чего данные системы утрачивают свойства мономолекулярных магнитов (отсутствует блокировка намагниченности) во всем исследованном температурном диапазоне.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Baniodeh A., Lan Y., Novitchi G., Mereacre V., Sukhanov A., Ferbinteanu M., Voronkova V., Anson C.E., Powell A.K. Magnetic anisotropy and exchange coupling in a family of isostructural $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ln}^{\text{III}}_2$ complexes // Dalton Transactions. — 2013. — V. 42, №. 24. — P. 8926–8938.
2. Sukhanov A.A., Mamedov M.D., Möbius K., Semenov A.Yu., Salikhov K.M. The decrease of the ESEEM frequency of $\text{P}_{700}^+ \text{A}_1^-$ ion-radical pair in photosystem I embedded in trehalose glassy matrix at room temperature can be explained by acceleration of spin–lattice relaxation // Applied Magnetic Resonance. — 2018. — V. 49, №. 9. — P. 1011–1025.
3. Vieru V., Ungur L., Cemortan V., Sukhanov A., Baniodeh A., Anson C.E., Powell A.K., Voronkova V., Chibotaru L.F. Magnetization blocking in $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Dy}_2^{\text{III}}$ molecular magnets: ab initio calculations and EPR spectroscopy // Chemistry – A European Journal. — 2018. — V. 24, №. 62. — P. 16652–16661.
4. Wang Z., Sukhanov A.A., Toffoletti A., Sadiq F., Zhao J., Barbon A., Voronkova V.K., Dick B. Insights into the efficient intersystem crossing of BODIPY-anthracene compact dyads with steady-state and time-resolved optical/magnetic spectroscopies and observation of the delayed fluorescence // The Journal of Physical Chemistry C. — 2019. — V. 123, №. 1. — P. 265–274.
5. Kandrashkin Y.E., Wang Z., Sukhanov A.A., Hou Y., Zhang X., Liu Y., Voronkova V.K., Zhao J. Balance between triplet states in photoexcited orthogonal BODIPY dimers // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2019. — V. 10, №. 15. — P. 4157–4163.
6. Galeev R.T., Mingalieva L.V., Sukhanov A.A., Voronkova V.K., Peng Y., Powell A.K. Exchange interactions in heteronuclear clusters containing dysprosium ions: EPR spectroscopy possibility // Applied Magnetic Resonance. — 2019. — V. 50, №. 12. — P. 1429–1441.
7. Tang G., Sukhanov A.A., Zhao J., Yang W., Wang Z., Liu Q., Voronkova V.K., Di Donato M., Escudero D., Jacquemin D. Red thermally activated delayed fluorescence and the intersystem crossing mechanisms in compact

naphthalimide–phenothiazine electron donor/acceptor dyads // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — V. 123, №. 50. — P. 30171–30186.

8. Sukhanov A.A., Mamedov M.D., Möbius K., Semenov A.Yu., Salikhov K.M. Impact of iron–sulfur clusters on the spin–lattice relaxation rate and ESEEM frequency of the oxidized primary donor P_{700}^+ and reduced phylloquinone acceptor A_1^- in radical pairs in photosystem I embedded in trehalose glassy matrix // *Applied Magnetic Resonance*. — 2020. — V. 51, № 9–10. — P. 909–924.

9. Hu M., Sukhanov A.A., Zhang X., Elmali A., Zhao J., Ji S., Karatay A., Voronkova V.K. Spiro rhodamine–perylene compact electron donor–acceptor dyads: conformation restriction, charge separation, and spin–orbit charge transfer intersystem crossing // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2021. — V. 125, № 16. — P. 4187–4203.

10. Yan Y., Sukhanov A.A., Bousquet M.H.E., Guan Q., Zhao J., Voronkova V.K., Escudero D., Barbon A., Xing Y., Gurzadyan G.G., Jacquemin D. Does twisted π -conjugation framework always induce efficient intersystem crossing? A case study with benzo[*b*]- and [a]phenanthrene-fused BODIPY derivatives and identification of a dark state // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2021. — V. 125, №. 23. — P. 6280–6295.

11. Imran M., Sukhanov A.A., Maity P., Elmali A., Zhao J., Karatay A., Mohammed O.F., Voronkova V.K. Chromophore orientation-dependent photophysical properties of pyrene–naphthalimide compact electron donor–acceptor dyads: electron transfer and intersystem crossing // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2021. — V. 125, №. 32. — P. 9244–9259.

12. Mahmood Z., Sukhanov A.A., Rehmat N., Hu M., Elmali A., Xiao Y., Zhao J., Karatay A., Dick B., Voronkova V.K. Intersystem crossing and triplet-state property of anthryl- and carbazole-[1,12]fused perylenebisimide derivatives with a twisted π -conjugation framework // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2021. — V. 125, №. 32. — P. 9317–9332.

13. Суханов А.А., Мамедов М.Д., Милановский Г.Е., Салихов К.М., Семенов А.Ю. Изменение симметрии переноса электрона в реакционных

центрах фотосистемы 1 при удалении железо-серных кластеров // Биохимия. — 2022. — Т. 87, № 10. — С. 1400-1411.

14. Zhao X., Sukhanov A.A., Jiang X., Zhao J., Voronkova V.K. Long-lived triplet charge separated state and thermally activated delayed fluorescence in a compact orthogonal anthraquinone–phenothiazine electron donor–acceptor dyad // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2022. — V. 13, №. 11. — P. 2533–2539.

15. Tian W., Sukhanov A.A., Bussotti L., Pang J., Zhao J., Voronkova V.K., Di Donato M., Li M.D. Charge separation and intersystem crossing in homo- and hetero-compact naphthalimide dimers // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2022. — V. 126, №. 23. — P. 4364–4378.

16. Chen X., Sukhanov A.A., Yan Y., Bese D., Bese C., Zhao J., Voronkova V.K., Barbon A., Yaglioglu H.G. Long-lived charge-transfer state in spiro compact electron donor–acceptor dyads based on pyromellitimide-derived rhodamine: charge transfer dynamics and electron spin polarization // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2022. — V. 61, № 33. — e202203758: 1–11.

17. Zhang X., Sukhanov A.A., Liu X., Taddei M., Zhao J., Harriman A., Voronkova V.K., Wan Y., Dick B., Di Donato M. Origin of intersystem crossing in highly distorted organic molecules: a case study with red light-absorbing *N,N,O,O*-boron-chelated BODIPYs // *Chemical Science*. — 2023. — V. 14, №. 19. — P. 5014–5027.

18. Yu Z., Sukhanov A.A., Xiao X., Iagatti A., Doria S., Butera V., Zhao J., Voronkova V.K., Di Donato M., Mazzone G. Observation of long-lived charge-separated states in anthraquinone–phenothiazine electron donor–acceptor dyads: transient optical and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2023. — V. 127, №. 26. — P. 5905–5923.

19. Xiao X., Yan Y., Sukhanov A.A., Doria S., Iagatti A., Bussotti L., Zhao J., Di Donato M., Voronkova V.K. Long-lived charge-separated state in naphthalimide–phenothiazine compact electron donor–acceptor dyads: effect of molecular conformation restriction and solvent polarity // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2023. — V. 127, №. 31. — P. 6982–6998.

20. Chen X., Sun L., Sukhanov A.A., Doria S., Bussotti L., Zhao J., Xu H., Dick B., Voronkova V.K., Di Donato M. Photophysics and photochemistry of thermally activated delayed fluorescence emitters based on the multiple resonance effect: transient optical and electron paramagnetic resonance studies // *Chemical Science*. — 2024. — V. 15, №. 28. — P. 10867–10881.

21. Pei Y., Sukhanov A.A., Chen X., Iagatti A., Doria S., Dong X., Zhao J., Li Y., Chi W., Voronkova V.K., Donato M.D., Dick B. The photophysics of naphthalimide-phenoselenazine electron donor-acceptor dyads: revisiting the heavy-atom effect in thermally activated delayed fluorescence// *Chemistry. A European Journal*. — 2025. — V. 31, № 5. — e202403542: 1–16.

22. Ye K., Sukhanov A.A., Pang Y., Mambetov A., Li M., Cao L., Zhao J., Voronkova V.K., Peng Q., Wan Y. Time-resolved transient optical and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies of electron donor–acceptor thermally activated delayed fluorescence emitters based on naphthalimide–phenothiazine dyads // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2025. — V. 27, №. 2. — P. 813–823.

23. Zhang X., Xu Z., Sukhanov A.A., Yang X., Elmali A., Zhao J., Dick B., Karatay A., Voronkova V.K. Charge separation and intersystem crossing in compact, orthogonal and sterically encumbered 6,12-diphenyl indolo[3,2-*b*]carbazole-naphthalimide electron donor–acceptor dyad // *Organic Chemistry Frontiers*. — 2025. — V. 12, №. 11. — P. 3344–3362.

24. Ye K., Sukhanov A.A., Li J., Liu L., Chen X., Zhao J., Voronkova V.K., Li M.D. Intersystem crossing, photo-induced charge separation and regioisomer-specific excited state dynamics in fully rigid spiro rhodamine-naphthalene/anthraquinone electron donor-acceptor dyads // *Chemistry. A European Journal*. — 2025. — V. 31, № 6. — e202403758: 1–15.

25. Sukhanov A.A., Wu Y., Hou Y., Li B., Dong Y., Zhao J., Voronkova V.K., Dick B. Twisted anthracene-fused BODIPY: intersystem crossing and torsion-induced non-radiative relaxation of the singlet excited state // *Molecules*. — 2026. — V. 31, №. 3. — P. 524: 1–17.