

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

УДК 544.163.3+543.429.22

На правах рукописи

СУХАНОВ АНДРЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ В
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИАДАХ**

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

диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Казань 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	7
1 Основы стационарной, время-разрешенной и импульсной ЭПР - спектроскопии.....	12
1.1 Метод ЭПР	12
1.2 Электронное зеемановское взаимодействие.....	13
1.3 Ядерное зеемановское взаимодействие.....	14
1.4 Сверхтонкое взаимодействие	14
1.5 Тонкая структура спектра ЭПР или расщепление в нулевом магнитном поле	16
1.6 Спектроскопия время-разрешенного ЭПР	17
1.7 Импульсная ЭПР-спектроскопия.....	19
2 Применение ЭПР-спектроскопии для исследования фотоиндуцированных состояний.....	22
2.1 Фотоиндуцированное триплетное состояние	22
2.2 Форма линии ЭПР-спектров триплетного состояния и спиновая поляризация	26
2.3 Рекомбинация зарядов в донорно-акцепторных диадах	31
2.3.1 Спин-коррелированные радикальные пары	31
2.3.2 Форма спектров ЭПР спин-коррелированной радикальной пары.	42
2.3.3 Интеркомбинационная конверсия, индуцированная рекомбинацией заряда	44
3 Спиновые состояния в фотовозбужденных компактных донорно-акцепторных диадах	47
3.1 Механизм поляризации электронных спинов фотоиндуцированных триплетов в компактных диадах.....	47

3.2 Компактные диады, построенные из одинаковых хромофоров	64
3.3 Магнитофотоселекция в методе ВР ЭПР	70
3.4 Влияние “закрученности” компактных диад на их фотоиндуцированные свойства	84
3.5 Исследование компактных диад, обладающих термически активированной задержанной флуоресценцией, методами импульсной и ВР ЭПР-спектроскопии	90
4 Особенности спин-спинового взаимодействия между донором P_{700} и акцептором A_1 фотосистемы 1 в трегалозе.....	126
4.1 Исследование диполь-дипольного взаимодействия в нативной фотосистеме 1	130
4.2 Исследование диполь-дипольного взаимодействия в модифицированных комплексах ФС 1	136
5 Спиновые состояния в диадах на основе парамагнитных ионов Dy^{3+}	143
5.1 Спиновые состояния в диадах на основе парамагнитных ионов Dy^{3+} в присутствии ионов железа	145
5.2 Спиновые состояния в диадах на основе парамагнитных ионов Dy^{3+} в присутствии ионов алюминия	154
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	159

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

A — поглощение

A₁ — хинон-радикал фотосистемы 1

ВР ЭПР — время-разрешенный электронный парамагнитный резонанс

ДМП — дипольный момент перехода

ДЭЯР — двойной электронно-ядерный резонанс

E — испускание

КТН — квантовое туннелирование намагниченности

МММ — мономолекулярный магнит

МФС — магнитофотоселекция

ОПУ — оптический параметрический усилитель

ПЗ — перенос заряда

ПЭС — поляризация электронных спинов

РЗ — рекомбинация зарядов

РНП — расщепление в нулевом магнитном поле

РП — радикальная пара

СКРП — спин-коррелированная радикальная пара

СТВ — сверхтонкое взаимодействие

ФС 1 — фотосистема 1

ЭПР — электронный парамагнитный резонанс

1,8-DaNr — 1,8-диаминонафталин

2,3-DaNr — 2,3-диаминонафталин

A₁-core — комплексы фотосистемы 1, лишенные всех трех 4Fe4S кластеров

AQ — антрахинон

BDP-An - диады BODIPY-антрацен

BODIPY — boron-dipyrromethene, перевод: бордипиррометен

CHX — циклогексан

CIDEP — chemically induced dynamic electron polarization, перевод: химически-индуцированная поляризация электронных спинов

DABNA-1 — 5,9-diphenyl-5,9-diaza-13b-boranaphtho[3,2,1-*de*]anthracene, перевод:
 5,9-Дифенил-5,9-диаза-13b-боранафто[3,2,1-*de*]антрацен
 DAF — delay after flash, перевод: задержка после вспышки
 DF — delayed fluorescence, перевод: задержанная флуоресценция
 DFT — density functional theory, перевод: теория функционала плотности
 DMAP — диметиламинопиридин
 DtBuCzB — 2,6-Bis(3,6-di-tert-butyl-9H-carbazol-9-yl)boron, перевод: 2,6-бис(3,6-
 ди-трет-бутил-9H-карбазол-9-ил)бор
 EnT — energy transfer, перевод: перенос энергии
 ESEEM — electron spin echo envelope modulation, перевод: модуляция огибающей
 сигнала электронного спинового эха
 Fx-core — комплексы фотосистемы 1, лишенные терминальных железо-серных
 кластеров F_A/F_B
 HEX — гексан
 IBDP — 2,6-дииодо-бордипиррометен
 ICz — индоло[3,2-*b*]карбазол
 ISC — intersystem crossing, перевод: интеркомбинационная конверсия
 MR — мультирезонанс
 MR TADF — multi-resonance thermally activated delayed fluorescence, перевод:
 термически активированная задержанная флуоресценция, обусловленная мульти-
 резонансным эффектом
 NHC — N-гетероциклический карбен
 NI — нафталимид
 Nr — нафталин
 OLED — organic light-emitting diode, перевод: органический светоизлучающий
 диод
 P₇₀₀ — окисленная форма первичного донора электронов в реакционном центре
 фотосистемы 1
 PBI — периленбисимид

PI — пиромеллитимид

PTZ — фенотиазин

P_y — пирен

Rho — родамин

rISC — reverse intersystem crossing, перевод: обратная интеркомбинационная конверсия

RP-ISC — radical-pair intersystem crossing, перевод: интеркомбинационная конверсия, индуцированная радикальным механизмом

S₁ — первое возбужденное синглетное состояние.

SCRП — spin-correlated radical pair, перевод: спин коррелированная радикальная пара

SOC — spin-orbit coupling, перевод: спин-орбитальная связь

SOCT-ISC — spin-orbit charge-transfer-induced intersystem crossing, перевод: интеркомбинационная конверсия, индуцированная рекомбинацией заряда

SO-ISC — spin-orbit coupling mediated intersystem crossing, перевод: интеркомбинационная конверсия, индуцированная спин-орбитальной связью

T₁ — первое возбужденное триплетное состояние

TADF — thermally activated delayed fluorescence, перевод: термически активированная задержанная флуоресценция

TD-DFT — time-dependent density-functional theory, перевод: теория функционала плотности, зависящая от времени

TOL — толуол

ВВЕДЕНИЕ

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 хромофory 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. Падуя, 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.

1 Основы стационарной, время-разрешенной и импульсной ЭПР - спектроскопии

1.1 Метод ЭПР

Спектроскопия ЭПР (ЭПР-спектроскопия) [1], открытая Е.К. Завойским в 1944 году в г. Казани, применяется для исследования парамагнитных систем, характеризующихся спиновым квантовым числом $S \neq 0$. Внешнее магнитное поле, приложенное во время ЭПР-эксперимента, снимает вырождение состояний с различными значениями спинового магнитного квантового числа m_s за счет зеемановского взаимодействия (рисунок 1). Монохроматическое непрерывное микроволновое излучение индуцирует электронные спиновые переходы между этими состояниями, и наблюдается сигнал. ЭПР-эксперимент с постоянным микроволновым излучением заключается в измерении поглощения микроволнового излучения образцом при медленной развертке внешнего магнитного поля $\mathbf{B}_0$. Сигнал наблюдается при выполнении условий резонанса, правило отбора для ЭПР-спектроскопии: $\Delta m_s = \pm 1$ (рисунок 1).

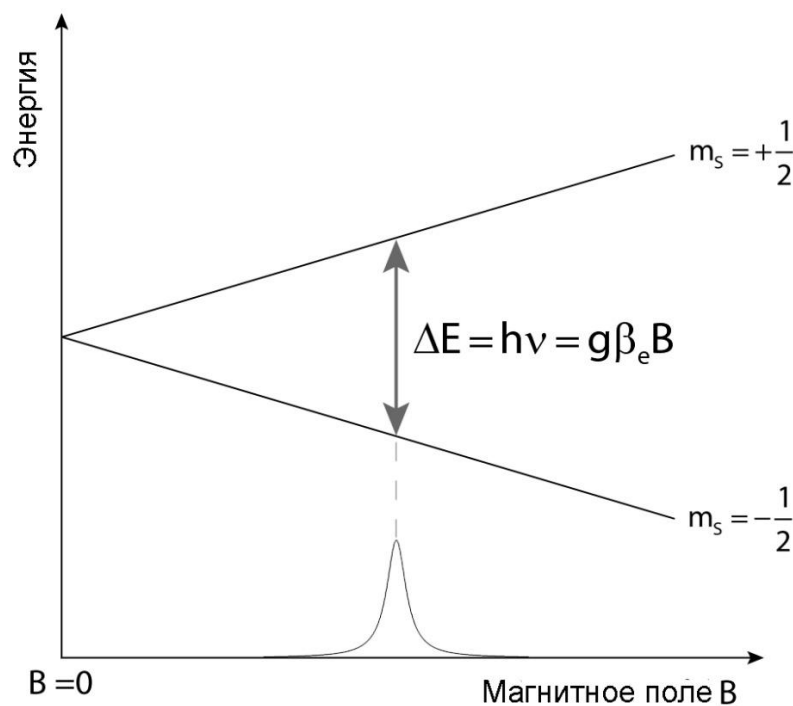


Рисунок 1 — Иллюстрация формирования сигнала ЭПР для спина $S=1/2$

В магнитном поле положение и форма сигнала ЭПР определяется свойствами парамагнитной спиновой системы [2–4], которая характеризуется взаимодействиями магнитных моментов с внешним магнитным полем и между собой. Они могут быть выражены через операторы электронного спинового углового момента и феноменологические параметры. Поэтому гамильтониан, описывающий систему, называется спиновым. Его преимущество заключается в том, что он содержит только спиновые, но не пространственные операторы. Таким образом, эксперименты по ЭПР можно описать, рассматривая только спиновую часть электронной волновой функции, что значительно упрощает теоретическое рассмотрение.

В общем случае спиновый гамильтониан может быть представлен в виде

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{EZ} + \mathbf{H}_{ZFS} + \mathbf{H}_{NZ} + \mathbf{H}_{HFI}, \quad (1)$$

где $\mathbf{H}_{EZ}$ – оператор электронного зеемановского взаимодействия, $\mathbf{H}_{ZFS}$ – оператор расщепления в нулевом магнитном поле, $\mathbf{H}_{NZ}$ – оператор ядерного зеемановского взаимодействия, $\mathbf{H}_{HFI}$ – оператор сверхтонкого взаимодействия между электроном и ядерными спинами.

Каждый тип взаимодействия можно описать тензором второго ранга, который диагонален в соответствующей системе координат, где взаимодействие полностью характеризуется тремя главными компонентами. В общем случае системы главных осей тензора относительно различных типов взаимодействия не совпадают.

1.2 Электронное зеемановское взаимодействие

Оператор $\mathbf{H}_{EZ}$ описывает взаимодействие электронного спина с внешним магнитным полем, который имеет вид

$$\mathbf{H}_{EZ} = \frac{\beta_e g \mathbf{B}_0 \mathbf{S}}{\hbar}, \quad (2)$$

где β_e – магнетон Бора электрона, $\mathbf{B}_0$ — вектор статического магнитного поля, $\mathbf{g}$ — g-тензор, $\mathbf{S}$ — оператор спина электрона, $\hbar$ – постоянная Планка. Если вклады орбитального углового момента во взаимодействие с магнитным полем и спин-орбитальные взаимодействия отсутствуют, $\mathbf{g}$ является скаляром и предполагается, его значение равно g-фактору свободного спина электрона 2,002319, который вводится для учета квантового поведения спинового углового момента.

1.3 Ядерное зеемановское взаимодействие

Оператор H_{NZ} описывает взаимодействие ядерного спина с внешним магнитным полем и выражается как

$$H_{NZ} = -\frac{\beta_n g_n B_0 I}{\hbar}, \quad (3)$$

где β_n – ядерный магнетон Бора, $\mathbf{B}_0$ — вектор статического магнитного поля, а $\mathbf{I}$ — оператор ядерного спина. Произведение $\beta_n g_n B_0 \hbar^{-1}$ определяет ларморовскую частоту прецессии ядерного спина вокруг приложенного магнитного поля, и часто обозначается как ω_I .

Вследствие зависимости от обратной массы электрона и ядра, β_e на три порядка больше β_n . Следовательно, H_{EZ} больше H_{NZ} .

1.4 Сверхтонкое взаимодействие

Оператор H_{HFI} описывает взаимодействие между магнитным моментом электронного спина и магнитным моментом ядерных спинов и имеет вид

$$H_{HFI} = \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I}, \quad (4)$$

где $\mathbf{A}$ – тензор сверхтонкого взаимодействия (СТВ), который представляет собой сумму операторов изотропного или ферми-контактного взаимодействия $a_{iso} \mathbf{1}$ и анизотропного электрон-ядерного диполь-дипольного взаимодействия $\mathbf{T}$:

$$\mathbf{A} = a_{iso} \mathbf{1} + \mathbf{T}. \quad (5)$$

Ферми-контактное взаимодействие возникает за счет конечной плотности спина на ядре, а соответствующая изотропная константа сверхтонкой связи определяется как

$$a_{iso} = \frac{2}{3} \frac{\mu_0}{\hbar} g_e \beta_e g_n \beta_n |\Psi(0)|^2, \quad (6)$$

где $|\Psi(0)|^2$ представляет собой плотность электронного спина относительно ядра.

Анизотропное диполь-дипольное взаимодействие описывается подстановкой операторов спина в классическое выражение для диполь-дипольного взаимодействия между двумя магнитными моментами. Поскольку спин электрона делокализован, выполняется усреднение по пространственному распределению электронов, что приводит $\mathbf{T}$ к бесследовому тензору с элементами

$$T_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \beta_e g_n \beta_n \left\langle \Psi_0 \left| \frac{3r_{ij} - \delta_{ij}r^2}{r^5} \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad (7)$$

где r — расстояние между электронным и ядерным спином, а Ψ_0 — молекулярная орбиталь, выраженная как линейная комбинация атомных орбиталей, μ_0 — магнитная постоянная, δ_{ij} — символ Кронекера. Можно выделить одноцентровые и двухцентровые вклады: первый возникает из-за взаимодействия электронного спина на атомной орбитали ядра N с самим ядром, а второй — из-за взаимодействия электронного спина на атомной орбитали, центрированной на другом ядре, с ядром N . В случае протонов одноцентровый вклад отсутствует, поскольку неспаренный электрон находится на s -орбитали.

Для $r \geq 0,25$ нм между ядром N и центром k -й атомной орбитали можно применить приближение точечного диполя, в рамках которого предполагается, что плотность неспаренных электронов сосредоточена на ядре k , а тензор сверхтонкого взаимодействия с ядром N аппроксимируется выражением

$$T = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \beta_e g_n \beta_n \sum_{k \neq N} \rho_k \frac{3n_k \tilde{n}_k - 1}{R_k^3}, \quad (8)$$

где ρ_k — спиновая плотность на k -й атомной орбитали, а n_k — единичный вектор, определяющий направляющие косинусы вектора в электрон-ядерной

молекулярной системе отсчета. Сверхтонкое взаимодействие может вызывать расщепление линии ЭПР.

1.5 Тонкая структура спектра ЭПР или расщепление в нулевом магнитном поле

Спиновые системы с $S > 1/2$ характеризуются $(2S+1)$ энергетическими уровнями, вырождение которых может быть снято даже в отсутствие внешнего магнитного поля благодаря дипольному взаимодействию между электронными спинами. Это взаимодействие называется расщеплением в нулевом магнитном поле (РНП) и описывается спиновым гамильтонианом

$$H_{ZFS} = \mathbf{SDS}, \quad (9)$$

где $\mathbf{D}$ — симметричный и бесследовый тензор тонкой структуры.

Диполь-дипольное взаимодействие между двумя электронными спинами можно выразить как

$$H_{DD}(r) = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_1 g_2 \beta_e^2 \left[\frac{\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}_1 \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \mathbf{r})}{r^5} \right], \quad (10)$$

где g_1 и g_2 — g-факторы для двух электронных спинов, которые можно считать равными значению g свободного электрона, а $\mathbf{r}$ — вектор, соединяющий электронные спины. Скалярные произведения в этом выражении можно разложить и переписать через полный спиновый момент импульса $\mathbf{S}$, определяемый как сумма спиновых моментов двух электронов $\mathbf{S}_1$ и $\mathbf{S}_2$. Поскольку электронные спины делокализованы, необходимо выполнить интегрирование по их пространственному распределению. Записав выражение в матричной форме, получим явный вид тензора $\mathbf{D}$:

$$H_{ZFS} = \frac{\mu_0}{8\pi\hbar} g_e^2 \beta_e^2 \begin{bmatrix} \mathbf{S}_x & \mathbf{S}_y & \mathbf{S}_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3xz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle \frac{-3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3yz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle \frac{-3xz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3yz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{S}_x \\ \mathbf{S}_y \\ \mathbf{S}_z \end{bmatrix}. \quad (11)$$

В системе главных осей **D**-тензора спиновый гамильтониан принимает вид

$$H_{ZFS} = D_x \mathbf{S}_x^2 + D_y \mathbf{S}_y^2 + D_z \mathbf{S}_z^2. \quad (12)$$

Поскольку тензор **D** бесследовый, его диагональные элементы можно выразить через два независимых параметра D и E, определяемых как:

$$D = \frac{3}{2} D_z = 3 \frac{\mu_0 g_e^2 \beta_e^2}{16\pi\hbar} \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle, \quad (13)$$

$$E = \frac{1}{2} (D_x - D_y) = 3 \frac{\mu_0 g_e^2 \beta_e^2}{16\pi\hbar} \left\langle \frac{x^2 - y^2}{r^5} \right\rangle. \quad (14)$$

Параметр D в выражении (13) связан со средним значением обратного куба расстояния между двумя электронами. Следовательно, он чрезвычайно чувствителен к среднему расстоянию между ними и может служить параметром для анализа пространственного распределения электронов. Параметр E в выражении (14) зависит от молекулярной симметрии и отражает разницу между x и y молекулярными ориентациями. Если оси x и y эквивалентны, то E=0.

Спиновый гамильтониан в терминах этих параметров имеет вид

$$H_{ZFS} = D \left[\mathbf{S}_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right] + E (\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2). \quad (15)$$

Главные оси **D**-тензора выбираются так, чтобы выполнялось условие $|D| \geq |3E|$, соответственно $|D_z| > |D_x|, |D_y|$. Направление осей **D**-тензора относительно молекулярной структуры зависит от распределения спиновой плотности в системе.

1.6 Спектроскопия время-разрешенного ЭПР

Спектроскопия время-разрешенного ЭПР (ВР ЭПР) [5–7] позволяет рассматривать короткоживущие парамагнитные частицы, генерируемые светом (такие как триплетные состояния и радикальные пары), в диапазоне времен от нескольких наносекунд до сотен микросекунд. Метод основан на традиционном непрерывном ЭПР, описанном выше. После короткого светового импульса в фиксированном магнитном поле **B** без модуляции регистрируется зависящий от

времени сигнал ЭПР. Накопив достаточное количество временных профилей (транзиентов) для достижения требуемого отношения сигнал/шум, значение поля увеличивается на ΔB и регистрируется следующий транзистент. Процедура повторяется до полного охвата спектральной ширины всех резонансных линий. Полученный первичный набор данных представляет собой двумерную зависимость амплитуды сигнала ВР ЭПР от времени t и индукции магнитного поля B .

Спектры ВР ЭПР в выбранные моменты времени t после лазерного импульса могут быть получены в виде срезов, параллельных оси магнитного поля (рисунок 2). Поскольку детектирование сигнала с высоким временным разрешением (широкой полосой пропускания) по своей природе обладает низкой чувствительностью, метод применим только к спиновым системам со значительной электронной поляризацией. Это означает, что заселенности их энергетических уровней сильно отклоняются от термодинамического равновесия при данной температуре и магнитном поле B . Метод ВР ЭПР зарекомендовал себя как эффективный инструмент для исследования первичных процессов переноса электронов в фотосинтетических реакционных центрах [8-12].

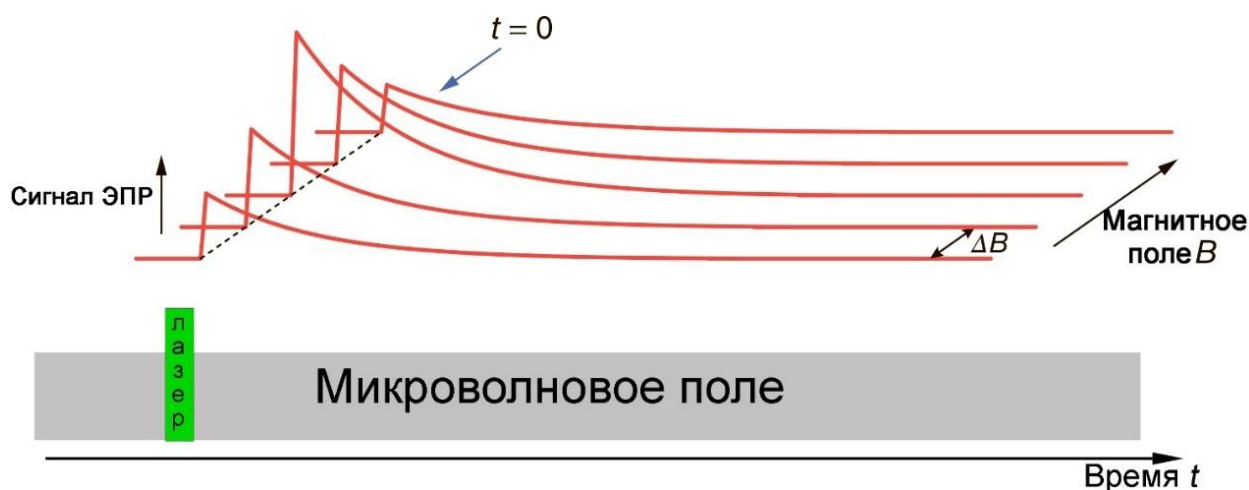


Рисунок 2 — Схематическое изображение записи спектра ВР ЭПР. Временные профили ЭПР регистрируются как функция времени t после фотовозбуждения образца лазерным импульсом [7]

1.7 Импульсная ЭПР-спектроскопия

Методы импульсного ЭПР были разработаны для преодоления ограничений спектрального и временного разрешения ВР ЭПР метода. Импульсный ЭПР основан на возбуждении парамагнитного образца высокоинтенсивными микроволновыми импульсами, обычно длительностью 16–32 нс. Эксперименты по импульсному ЭПР с различными последовательностями импульсов позволяют определить специфические свойства спиновой системы. В частности, методы двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) и модуляции огибающей электронного спинового эха (ESEEM) являются взаимодополняющими и используются для получения информации о взаимодействии электронного спина с окружающими ядрами. Обычно ДЭЯР применяется для исследования сильных сверхтонких взаимодействий, а ESEEM — для малых сверхтонких взаимодействий [13].

Порошковые спектры стационарного ВР ЭПР обычно характеризуются неоднородно уширенными спектральными линиями вследствие различного вклада отдельных спиновых пакетов. Преимущество методов импульсного ЭПР заключается в возможности возбуждения определенных спиновых пакетов и извлечения информации о взаимодействиях, которые остаются неразличимыми в спектрах стационарного ЭПР.

Эхо-детектированные спектры ЭПР с разверткой магнитного поля основаны на регистрации электронного спинового эха. Двухимпульсные или трехимпульсные последовательности являются наиболее распространенными схемами для генерации электронного спинового эха. Сигнал эха измеряется при различных значениях внешнего магнитного поля, и регистрируется интегральная интенсивность для каждого значения, что приводит к наблюдению спектра, аналогичного полученному методом стационарного ЭПР.

Методы эхо-детектированного ЭПР с разверткой поля имеют особое значение при исследовании короткоживущих частиц, генерируемых лазерным импульсом. Для фотовозбужденных триплетных состояний последовательности

импульсов предшествует лазерный импульс, генерирующий парамагнитные частицы (рисунок 3). Эхо-детектированные спектры ЭПР, зарегистрированные с переменной задержкой после вспышки (DAF) между лазерным импульсом и микроволновой последовательностью, позволяют исследовать временную эволюцию спиновой системы. Возбуждение образца лазерным импульсом перед последовательностью импульсов является общей характеристикой всех импульсных экспериментов ЭПР, применяемых к фотоиндуцированным парамагнитным частицам.

Как было сказано выше, эхо-детектированные спектры ЭПР аналогичны спектрам стационарного ВР ЭПР. Однако существует отличительная особенность между спектрами ЭПР для триплетных молекул, полученными этими методами. Ширина порошкового спектра стационарного ВР ЭПР в основном обусловлена анизотропией **D**-тензора и минимальный вклад анизотропного уширения в спектре наблюдается для канонических ориентаций. Таким образом, в канонических ориентациях времена фазовой релаксации будут максимальными, а при отклонении от них будут уменьшаться. Поскольку сигнал эхо-детектированного ЭПР регистрируется с одной и той же задержкой между микроволновыми импульсами в разных магнитных полях, то наблюдаемая интенсивность сигнала уменьшается при отклонении от канонических ориентаций. И чем больше величина

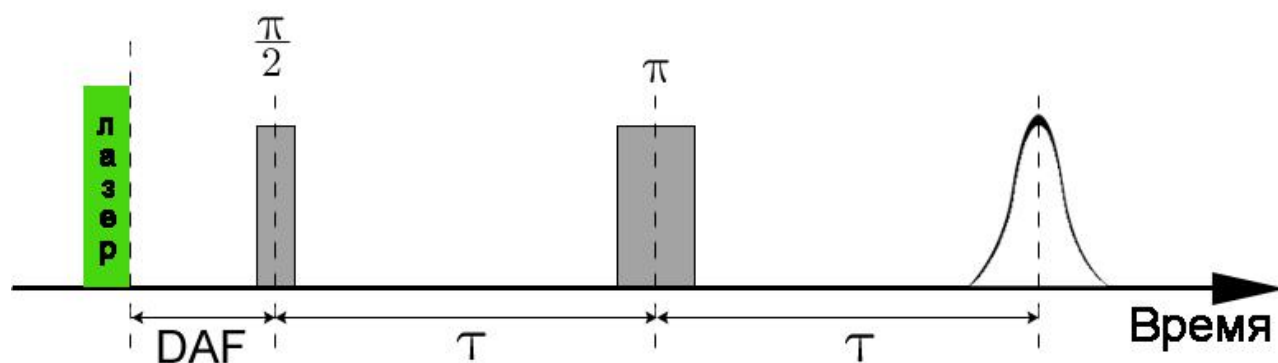


Рисунок 3 — Двухимпульсная последовательность, используемая для регистрации эхо-детектированного ЭПР [14]

параметра D , тем большее отличие наблюдается между формами спектров, полученных эхо-детектированным и ВР ЭПР методами. Пример сравнения спектров одного и того же триплетного состояния, полученных разными методами показан на рисунке 4. В эхо-детектированном спектре наблюдаются не все канонические ориентации. Это связано с тем, что разные канонические ориентации обладают различными временами фазовой релаксации.

Использование импульсных методов имеет преимущество перед стационарным ВР ЭПР, когда регистрируется изменение интенсивности сигнала эха от DAF (см. рисунок 3). В этом случае микроволновое поле не влияет на время жизни триплетного состояния (максимальное время наблюдения сигнала после лазерного импульса), в отличие от стационарного ВР ЭПР, где сигнал, как правило, наблюдается на временах, обусловленных спин-решеточной и спин-спиновой релаксациями.

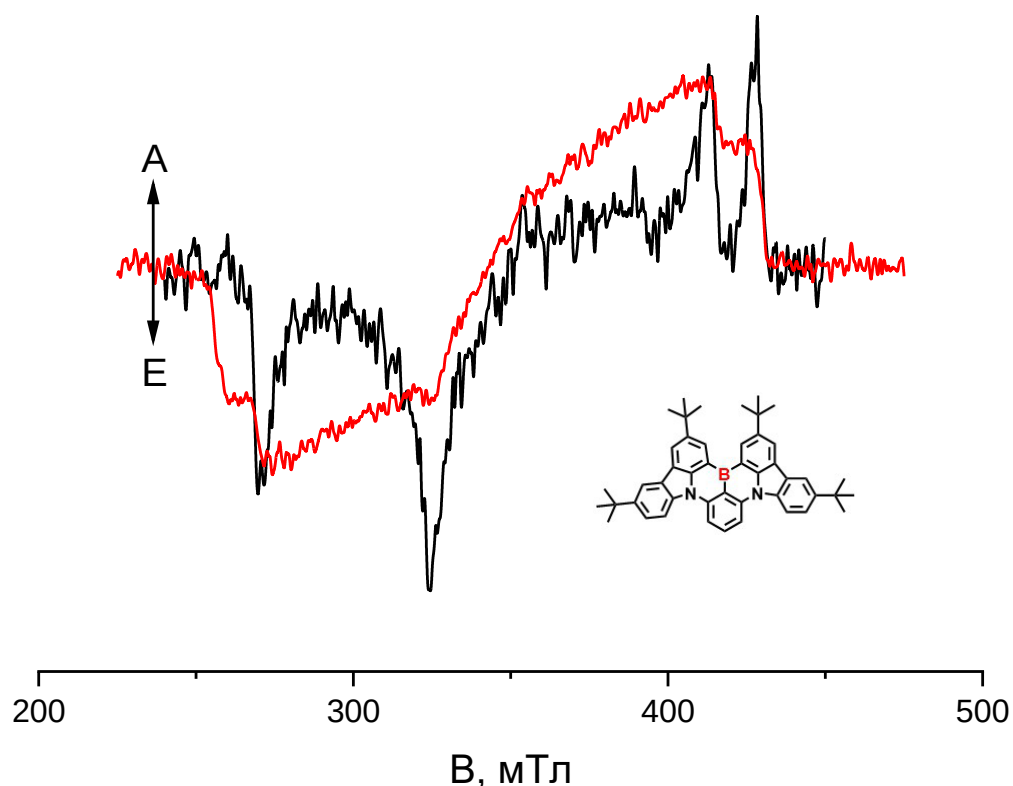


Рисунок 4 — Сравнение экспериментальных ВР (красная линия) и эхо-детектированного (черная линия) ЭПР-спектров фотовозбужденного триплетного состояния (А- поглощение, Е - испускание)

2 Применение ЭПР-спектроскопии для исследования фотоиндуцированных состояний

2.1 Фотоиндуцированное триплетное состояние

Триплетное состояние характеризуется полным спиновым квантовым числом $S=1$, что обусловлено наличием двух неспаренных параллельных электронных спинов. Основным электронным состоянием хромофора обычно является синглетное состояние S_0 , характеризующееся спиновым квантовым числом $S=0$. Возбуждение электронного перехода электромагнитным излучением генерирует возбужденное синглетное состояние S_1 молекулы, поскольку правила отбора запрещают изменение спиновой мультиплетности. Нижележащее триплетное состояние T_1 молекулы может быть заселено из этого возбужденного синглетного состояния посредством интеркомбинационной конверсии (ISC), в котором правила отбора ослабляются из-за смешивания состояний, вызванного спин-орбитальным взаимодействием. Процессы, участвующие в генерации триплетного состояния, проиллюстрированы на рисунке 5.

Переход $S_1 \rightarrow T_1$ включает в себя изменение спинового углового момента. Таким образом, для сохранения общего углового момента должна быть потеря некоторого углового момента в общей молекулярной системе. Для ароматических карбонильных соединений это орбитальный угловой момент, который изменяется при изменении спинового углового момента. Этот обмен орбитальным и спиновым угловыми моментами называют «спин-орбитальной связью» (SOC), и именно этот механизм обуславливает переход $S_1 \rightarrow T_1$ [15]. Поскольку орбитальный переход имеет специфическое пространственное распределение в молекулярной структуре можно предположить, что спиновый момент для T_1 также будет иметь специфическую ориентацию по отношению к молекулярной структуре. Эту ориентацию можно описать в терминах, которые предложил Турро [16], где спин ориентирован вдоль одной из трех осей молекулярной структуры. При рассмотрении n, n^* -переходов кетонов SOC в значительной степени определяется

локальной симметрией группы $C=O$. В работе [17] было показано, что ось z SOC, называемая осью квантования спина, направлена вдоль связи $C=O$.

Схема SOC для кетона схематически показана на рисунке 6. Основная идея механизма спин-орбитальной связи заключается в том, что орбитальный момент импульса должен изменяться одновременно со спиновым моментом импульса, так что их общая сумма остается постоянной. Эта идея схематически представлена на рисунке 6, где слева показано состояние $^1S_1(n, \pi^*)$. Орбитальное движение, соответствующее вращению $n \rightarrow \pi_y$, генерирует орбитальный момент импульса вокруг оси z .

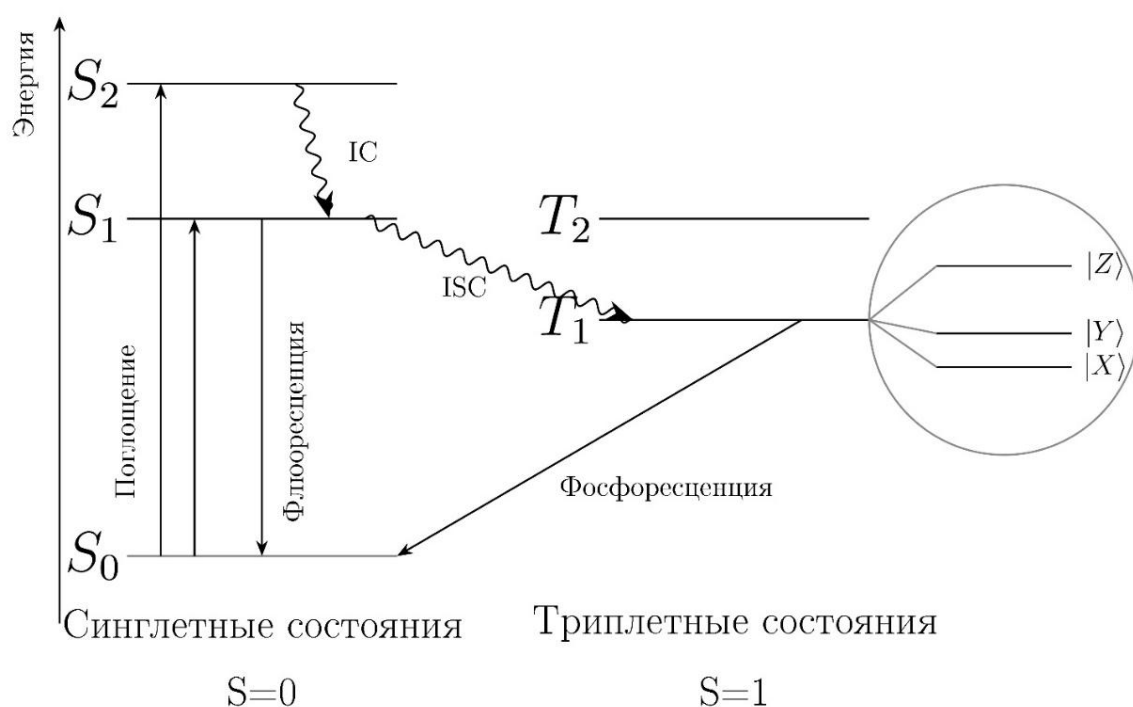


Рисунок 5 — Упрощенная схема Яблонского. На вставке показано расщепление триплетных подуровней (IC – внутренняя конверсия, ISC - интеркомбинационная конверсия) [15]

Орбитальное движение связано со спиновым движением электрона на p -орбитали и приводит к ISC из состояния $^1S_1$ в $^3T_1$. Полный угловой момент сохраняется согласно правилу отбора по спину. Смешивание наиболее сильное, когда электрон с π_y -орбитали переходит на p -орбиталь [15] (правило Эль-Саеда). Когда это происходит, образуется состояние $T_1(\pi, \pi^*)$.

Согласно данной модели, орбитальное движение, направленное вдоль оси z (направление $C=O$), селективно преобразуется в спиновое движение вдоль оси z . То есть, по мере того как орбитальный угловой момент селективно выстраивается вдоль оси z , спиновый момент селективно создается перпендикулярно оси z (показано на схеме рисунка 6 двумя последовательными стрелками). На основе подробных расчетов для кетонов эта простая модель предсказывает, что магнитный подуровень с наивысшей энергией $^3T_{+1}$ будет селективно заселяться за счет ISC из $^1S_1$ в $^3T_1$, тем самым генерируя поляризацию электронных спинов (ПЭС). В зависимости от молекулярной структуры и локальной симметрии карбонильной

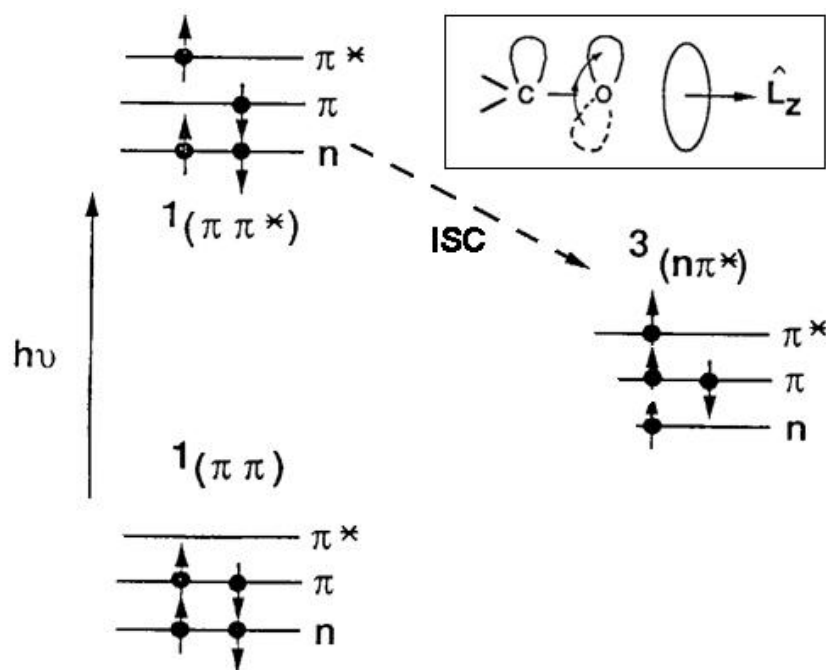


Рисунок 6 — Иллюстрация электронных состояний карбонила, включающая фотовозбуждение и ISC [17]. На вставке показано направление орбитального момента

группы, либо ${}^3T_{+1}$, либо ${}^3T_{-1}$ могут быть селективно заселены за счет ISC. Описанное предсказание легко проверяется экспериментальным исследованием методом ВР ЭПР.

Волновые функции, описывающие синглетное и триплетное состояния и выраженные как произведение пространственной и спиновой волновых функций, имеют вид:

$${}^1\Psi_0(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A\Psi_B - \Psi_B\Psi_A)(\alpha\beta - \beta\alpha), \quad (16)$$

$${}^3\Psi_1(1,2) = | +1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A\Psi_B - \Psi_B\Psi_A)\alpha\alpha, \quad (17)$$

$${}^3\Psi_0(1,2) = | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A\Psi_B - \Psi_B\Psi_A)(\alpha\beta + \beta\alpha), \quad (18)$$

$${}^3\Psi_{-1}(1,2) = | -1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A\Psi_B - \Psi_B\Psi_A)\beta\beta. \quad (19)$$

Синглетное состояние имеет симметричную пространственную и антисимметричную спиновую части, в то время как триплетное состояние имеет антисимметричную пространственную часть и три подсостояния, каждое из которых характеризуется своим значением m_S , с симметричной спиновой частью. Из-за разницы в пространственной волновой функции вклад электронного обмена в общую энергию состояний различен, и триплетное состояние обычно отвечает более низкой энергии, чем соответствующее синглетное состояние.

ISC происходит в магнитном поле ЭПР-спектрометра, и можно предположить, что приложенное поле настолько сильно, что оно взаимодействует со спином молекулы, и он выстраивается вдоль оси z лабораторной системы координат. В этом случае результирующий триплет будет сформирован преимущественно на одном из подуровней: ${}^3T_{+1}$, ${}^3T_0$ или ${}^3T_{-1}$. Полный электронный спин в данном случае будет ориентирован вдоль одной из главных молекулярных осей молекулы.

2.2 Форма линии ЭПР-спектров триплетного состояния и спиновая поляризация

Молекулы в триплетном состоянии парамагнитны и поэтому могут быть исследованы методом ЭПР-спектроскопии. Доминирующими членами спинового гамильтониана для триплетного состояния в присутствии внешнего магнитного поля являются электронное зеемановское взаимодействие и взаимодействие в нулевом магнитном поле:

$$H = H_{EZ} + H_{ZFS}. \quad (20)$$

В нулевом поле ($\mathbf{B}_0 = 0$) спиновый гамильтониан (20) можно диагонализировать, чтобы получить следующие собственные функции нулевого поля, выраженные через функции базиса $|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle$ и собственные значения:

$$|X\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-1\rangle - |+1\rangle), E_x = -D_x = \frac{1}{3}D - E; \quad (21)$$

$$|Y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|-1\rangle + |+1\rangle), E_y = -D_y = \frac{1}{3}D + E; \quad (22)$$

$$|Z\rangle = |0\rangle, E_z = -D_z = -\frac{2}{3}D. \quad (23)$$

Благодаря дипольному взаимодействию электронных спинов вырождение подуровней триплетного состояния снимается даже при отсутствии внешнего магнитного поля.

В магнитном поле $\mathbf{B}$ спиновый гамильтониан можно записать как

$$H = \frac{\beta_e g}{\hbar} (\mathbf{B}_x \mathbf{S}_x + \mathbf{B}_y \mathbf{S}_y + \mathbf{B}_z \mathbf{S}_z) + D \left[\mathbf{S}_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right] + E (\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2). \quad (24)$$

Спиновый гамильтониан (24) удобно выразить в базисе $|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle$, что соответствует собственным функциям гамильтониана в пределе сильного поля ($\mathbf{B}_0 \rightarrow \infty$), тогда

$$H = \begin{matrix} & \begin{matrix} |+1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle +1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{matrix} & \begin{pmatrix} \frac{g\beta_e}{\hbar} \mathbf{B}_z + \frac{1}{3} D & \frac{1}{2} \frac{g\beta_e}{\hbar} (\mathbf{B}_x - i\mathbf{B}_y) & E \\ \frac{1}{2} \frac{g\beta_e}{\hbar} (\mathbf{B}_x + i\mathbf{B}_y) & -\frac{2}{3} D & \frac{1}{2} \frac{g\beta_e}{\hbar} (\mathbf{B}_x - i\mathbf{B}_y) \\ E & \frac{1}{2} \frac{g\beta_e}{\hbar} (\mathbf{B}_x + i\mathbf{B}_y) & \frac{g\beta_e}{\hbar} \mathbf{B}_z + \frac{1}{3} D \end{pmatrix} \end{matrix}. \quad (25)$$

Собственные функции полного гамильтониана (25) можно получить путем диагонализации, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль одной из главных осей **D**-тензора. Для внешнего магнитного поля, направленного вдоль оси z (когда $\mathbf{B}_x=\mathbf{B}_y=0$), собственные функции, выраженные через линейные комбинации собственных функций в пределе сильного поля, и соответствующие им собственные значения, имеют вид:

$$|T_{+1}\rangle = \cos\theta|+1\rangle - \sin\theta|-1\rangle, E_+ = \frac{1}{3}D + \left(\frac{g^2\beta_e^2 B^2}{\hbar^2} + E^2\right)^{\frac{1}{2}}; \quad (26)$$

$$|T_0\rangle = |0\rangle, E_0 = -\frac{2}{3}D; \quad (27)$$

$$|T_{-1}\rangle = \sin\theta|+1\rangle + \cos\theta|-1\rangle, E_- = \frac{1}{3}D - \left(\frac{g^2\beta_e^2 B^2}{\hbar^2} + E^2\right)^{\frac{1}{2}}; \quad (28)$$

где угол θ определяется как:

$$\operatorname{tg}2\theta = \frac{E}{g\beta_e B}. \quad (29)$$

Следовательно, собственные функции и собственные значения зависят от относительных величин H_{EZ} и H_{ZFS} . В пределе сильного поля $H_{EZ} \gg H_{ZFS}$ собственные функции сводятся к $|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle$, а собственные значения определяются энергией H_{EZ} с поправкой первого порядка, обусловленной H_{ZFS} . Аналогичные решения могут быть найдены для внешнего магнитного поля, направленного вдоль осей x или y **D**-тензора. Согласно правилу отбора $\Delta m_S = \pm 1$, для каждой ориентации магнитного поля относительно главных осей **D**-тензора разрешены только два перехода: в более слабом поле $|T_{-1}\rangle \leftrightarrow |T_0\rangle$ и в более сильном поле $|T_{+1}\rangle \leftrightarrow |T_0\rangle$. На рисунке 7 представлены энергии подуровней триплетного состояния в магнитном поле, направленном вдоль главных осей **D**-тензора и разрешенные переходы $\Delta m_S = \pm 1$ для $D > 0$ и $E < 0$.

Оптически-возбужденные триплетные состояния можно исследовать с помощью ВР ЭПР и/или импульсного ЭПР методов. Каждый подуровень триплетного состояния заселяется с разной скоростью благодаря ISC, поэтому триплетное состояние сохраняется в небыльцмановском равновесном состоянии, а

заселенности спиновых подуровней отличаются от термически равновесных. Этот эффект называется ПЭС и приводит к тому, что линии ЭПР будут иметь форму поглощения или испускания в зависимости от разности заселений между подуровнями, между которыми будут происходить переходы. Пример ЭПР-спектра поляризованного триплетного состояния представлен на рисунке 8. После образования спин-поляризованного триплетного состояния фазовая и спин-решеточная релаксации стремятся восстановить равновесные заселенности подуровней. Соответственно, спектр спин-поляризованного триплетного состояния можно наблюдать только в короткие промежутки времени после образования триплетного состояния.

Спектр ЭПР монокристалла, соответствующий одной ориентации спиновой системы относительно внешнего магнитного поля будет состоять из двух линий: при значениях магнитного поля, соответствующих переходам в более слабом и более сильном поле. В неупорядоченных образцах, таких как порошки, стекла,

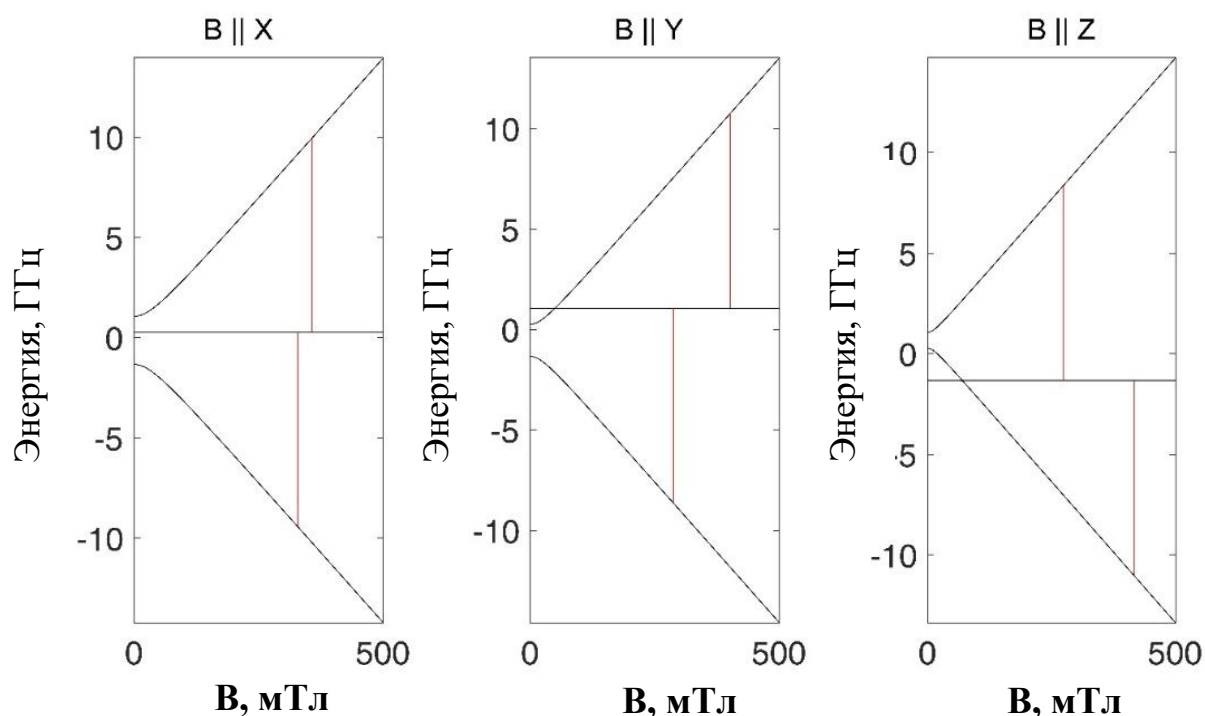


Рисунок 7 — Диаграммы энергий подуровней триплетного состояния в магнитном поле, параллельном каждой из главных осей **D**-тензора для $D > 0$ и $E < 0$ [7]

замороженные растворы и т. д., спиновая система случайным образом ориентирована относительно приложенного поля и спектр ЭПР представляет собой сумму всех спектров монокристалла для каждой ориентации. Форма линии такого порошкового спектра ЭПР обусловлена каноническими ориентациями, поэтому магнитные поля, соответствующие переходам X^- , X^+ , Y^- , Y^+ , Z^- и Z^+ , могут быть легко определены. Параметры D и E могут быть определены из расстояния между линиями, соответствующими конкретной канонической ориентации, как показано на рисунке 8.

Интенсивность спектра в канонических позициях зависит от разности населенностей двух уровней, между которыми происходит переход. Заселенности подуровней триплетного состояния во внешнем магнитном поле можно выразить через линейные комбинации заселенностей подуровней в нулевом поле

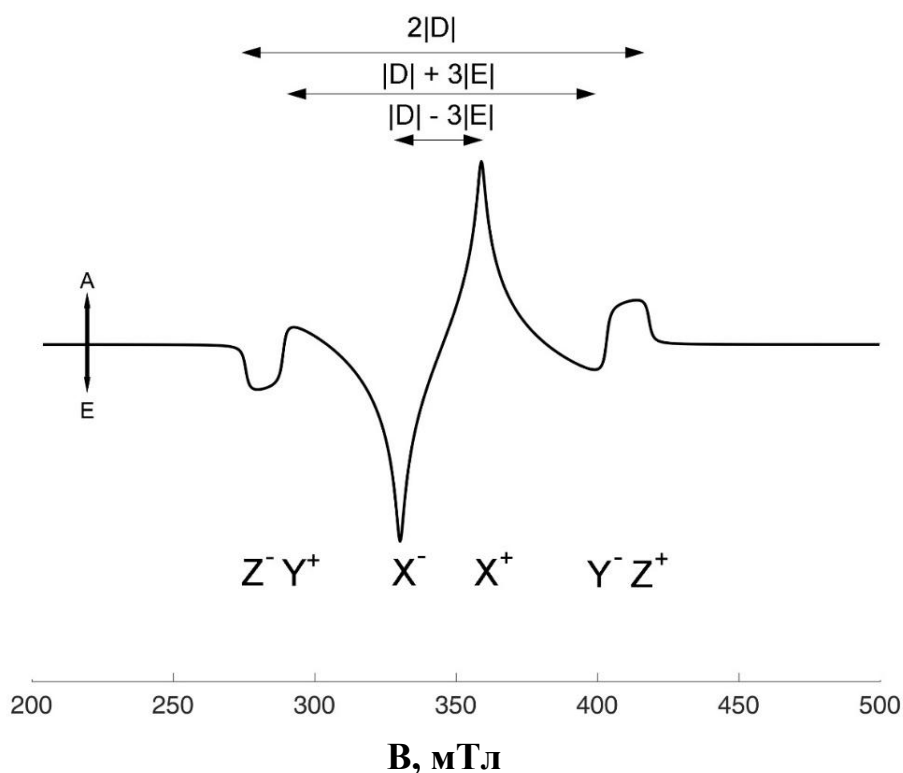


Рисунок 8 — Рассчитанный ВР ЭПР-спектр порошкового образца для триплетного состояния с $D > 0$, $E < 0$ и $P_y > P_x > P_z$ с ПЭС EAEAEA. Проиллюстрированы канонические переходы и определение параметров D-тензора по их положению в спектре (А- поглощение, Е - излучение) [7]

$$P_i = \sum_k |c_{ik}|^2 P_k, \quad (30)$$

где $i = +1, 0, -1$; $k = X, Y, Z$; c_{ik} – коэффициенты, выражающие собственные функции в сильном магнитном поле через линейные комбинации собственных функций в нулевом поле. В приближении сильного поля (при $\mathbf{B}_0 \parallel Z$) заселенности подуровней можно записать как

$$P_0 = P_z, P_{\pm} = \frac{1}{2}(P_x + P_y). \quad (31)$$

Аналогично выражение (31) можно записать вдоль других главных осей $\mathbf{D}$ -тензора. Тогда интенсивность перехода определяется

$$I_{0 \rightarrow +1} \propto P_z - \frac{1}{2}(P_x + P_y). \quad (32)$$

Следовательно, линия, соответствующая переходу $0 \rightarrow +1$, будет в форме поглощения, если $P_z > \frac{1}{2}(P_x + P_y)$, или испускания в противоположном случае.

Мультиплетная поляризация P_i характеризуется равными количествами сигналов поглощения и эмиссии, тогда как оставшаяся часть представляет собой интегральную поляризацию, которая может быть рассчитана как

$$M_S = -g_e \beta_e \langle \mathbf{S}_{1B_0} + \mathbf{S}_{2B_0} \rangle = -g_e \beta_e \sum_n P_n \langle n | \mathbf{S}_{1B_0} + \mathbf{S}_{2B_0} | n \rangle, \quad (33)$$

где $\mathbf{S}_{B_0}$ — проекция спина на направление поля.

Предположим, что P_y не равна 0 и $\mathbf{D}$ -тензор аксиально симметричен, что наблюдается в случае диполь-дипольных взаимодействий неспаренных электронных спинов в молекулах с вращательной симметрией C_3 и выше, и, следовательно, $E = 0$. Собственные состояния в этом случае могут быть определены как:

$$|1\rangle = |T_x\rangle, \quad (34)$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2R}} (-ia|T_y\rangle + b|T_z\rangle), \quad (35)$$

$$|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2R}} (ib|T_y\rangle + a|T_z\rangle), \quad (36)$$

где $a = (R + D/2)^{1/2}$, $b = (R - D/2)^{1/2}$, $R^2 = (g_e \beta_e B_0)^2 + D^2/4$.

Используя эти функции, получим:

$$P_1 = 0, P_2 = \frac{a^2}{2R} P_Y, P_3 = \frac{b^2}{2R} P_Y, \quad (37)$$

$$\langle 1 | S_{B_0} | 1 \rangle \geq 0, \langle 2 | S_{B_0} | 2 \rangle \geq g_e \beta_e B_0 / R, \langle 3 | S_{B_0} | 3 \rangle \geq -g_e \beta_e B_0 / R. \quad (38)$$

Суммируя вклады всех триплетных подуровней, получаем следующую интегральную поляризацию

$$M_S = -g_e^2 \beta_e^2 D(B_0 R^2 / 2) P_Y \sim -D P_Y. \quad (39)$$

2.3 Рекомбинация зарядов в донорно-акцепторных диадах

В процессе разделения зарядов в донорно-акцепторных диадах формируются анион- и катион- радикалы. В зависимости от взаимодействия между этими радикалами в радикальной паре (РП) могут наблюдаться различные короткоживущие парамагнитные состояния. Рассмотрим механизмы формирования РП и их рекомбинацию.

2.3.1 Спин-коррелированные радикальные пары

Радикальные пары обычно делятся на коррелированные и некоррелированные по их спиновому состоянию. В коррелированных РП электронные спины взаимно ориентированы определенным образом.

При антипараллельной ориентации суммарный спин пары равен нулю, т.е. пара является синглетной (S). В противном случае, при параллельной ориентации, спин пары равен единице, и пара является триплетной (T). Во внешнем поле энергетические уровни триплетной РП расщеплены зеемановским взаимодействием на три подуровня — T_{+1} , T_0 и T_{-1} в соответствии с тремя возможными проекциями суммарного спина на направление внешнего поля. Величина этого расщепления равна $g\beta_e B_0$. Энергии синглетных и триплетных РП в общем случае не равны из-за обменного взаимодействия между радикалами, энергия которого быстро уменьшается с увеличением расстояния между

радикалами. На расстояниях около 1 нм обменным взаимодействием можно пренебречь. На рисунке 9 представлена диаграмма энергетических уровней синглетных и триплетных РП и их расщепление во внешнем поле.

Коррелированные пары образуются в результате распада молекул-предшественников, находящихся в определенном спиновом состоянии. Сам элементарный шаг распада происходит настолько быстро, что РП наследует электронную спиновую корреляцию молекулы-предшественника. Например, термическое разложение происходящее, как правило, в результате колебательного возбуждения основного (синглетного) состояния, приводит к образованию синглетных РП. Фотохимический распад молекул может происходить как из синглетно-возбужденного, так и из триплетного состояний, давая синглетные или триплетные РП соответственно.

Электронные спины некоррелированных пар ориентированы случайным образом. Статистический вес синглетного состояния таких пар равен $1/4$, триплетного — $3/4$. Некоррелированные РП возникают, например, в результате случайной встречи двух радикалов в объеме.

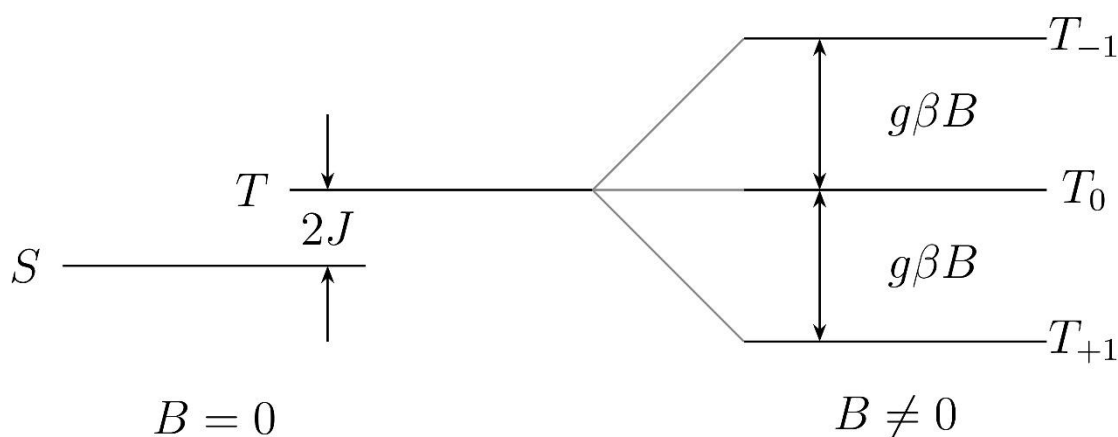


Рисунок 9 — Энергетическая диаграмма радикальной пары в нулевом и ненулевом магнитных полях [18]

Элементарная стадия рекомбинации РП, как и сам процесс образования РП, протекает с сохранением суммарного электронного спина. Это приводит к определенным правилам отбора по спину для рекомбинации РП: синглетные пары дают продукты рекомбинации в синглетном (основном или возбужденном) состоянии, а триплетные пары – в триплетном возбужденном состоянии.

Спектроскопические исследования показали, что спин-орбитальные взаимодействия являются основным фактором, индуцирующим синглет-триплетные переходы в молекулах. Однако в случае РП этот механизм неэффективен. Спин-орбитальные взаимодействия могут играть важную роль только при значительном перекрытии молекулярных орбиталей на которых находятся электроны РП, т.е. когда электронные спины связаны сильными обменными взаимодействиями. Именно такая ситуация наблюдается при синглет-триплетных переходах в молекулах. В радикальных парах, как уже отмечалось, обменные взаимодействия быстро уменьшаются с увеличением расстояния между радикалами. Синглет-триплетные РП-переходы наиболее эффективны на расстояниях, где обменными взаимодействиями можно пренебречь, и электронные спины радикалов прецессируют независимо во внешнем магнитном поле.

В обычных условиях переходы S-T в паре могут быть вызваны тремя факторами: разницей в частотах ларморовской прецессии электронных спинов двух радикалов во внешнем магнитном поле (Δg -механизм), сверхтонкими взаимодействиями неспаренных электронов с ядрами радикалов (hf -механизм) и релаксацией ориентации электронных спинов (релаксационный механизм). В первых двух случаях переходы S-T обратимы, поскольку имеют характер квантово-механических колебаний между синглетными и триплетными состояниями. Чтобы подчеркнуть эту особенность, говорят об эволюции синглет-триплетных РП. Механизм релаксации приводит к необратимым потерям спиновой корреляции. Для качественного рассмотрения механизмов переходов S-T можно использовать векторную модель спинов РП, которая была предложена К.М. Салиховым [18].

Эта модель S-T-переходов формулируются следующим образом. Во внешнем магнитном поле $\mathbf{B}_0$ спин неспаренного электрона и его магнитный момент прецессируют вокруг направления поля с ларморовской частотой

$$\omega_e = \frac{g\beta_e B_0}{\hbar}. \quad (40)$$

В векторной модели неспаренные электронные спины S_1 и S_2 синглетной РП прецессируют таким образом, что их векторная сумма всегда равна нулю (см. рисунок 10а). В триплетном состоянии векторная сумма S_1 и S_2 отлична от нуля, а полный спин РП равен единице. Рисунки 10б–г схематически показывают взаимную ориентацию спинов в трех триплетных состояниях T_{-1} , T_0 , T_{+1} , соответствующую трем значениям проекции полного спина -1 , 0 , $+1$ на направление внешнего поля.

Относительная дефазировка спиновых прецессий достаточна для переходов между состояниями S и T_0 . Действительно, единственное различие между состояниями S и T_0 заключается в том, что фазы прецессии S_1 и S_2 различаются на 180° . Следовательно, любые физические факторы, способные повлиять на относительную фазу прецессии двух спинов, могут вызвать переходы S - T_0 . Однако дефазировка спиновой прецессии не может привести к переходам T_{+1} - S или T_{-1} - S , поскольку они возможны только при изменении проекции спина одного из партнеров на ось квантования.

Рассмотрим ситуацию, когда два радикала не имеют магнитных ядер, но их частоты ларморовской прецессии ω_e различаются во внешнем магнитном поле $\mathbf{B}_0$ (Δg -механизм). Согласно векторной модели, прецессия сопровождается периодическими переходами между двумя векторными конфигурациями, показанными на рисунки 10а, б, т.е. имеют место переходы S - T_0 . Частота этих переходов определяется разностью частот ларморовской прецессии:

$$\omega_{ST_0} = \omega_1 - \omega_2 = (g_1 - g_2) \frac{\beta_e B_0}{\hbar} = \Delta g \frac{\beta_e B_0}{\hbar}, \quad (41)$$

где ω_1 , ω_2 – ларморовские частоты, а g_1 , g_2 – значения g -факторов радикалов. Необходимо отметить, что Δg -механизм синглет-триплетных переходов

эффективен только в присутствии внешнего магнитного поля: чем сильнее поле, тем чаще синглет-триплетные переходы.

Для оценки эффективности Δg -механизма предположим, что время жизни РП составляет $\tau_D \gg 10^{-1}$ с, а $\Delta g = 0,001$. Данное значение Δg типично для органических радикалов, не содержащих тяжелых атомов. Эффективное S-T₀ смешивание происходит при ω_{S-T_0} и $\tau_D = 1$. Такое требование выполняется при $\omega_{S-T_0} = 10^{-1}$ рад/с, т.е. при внешнем магнитном поле около 10^{-1} Гс.

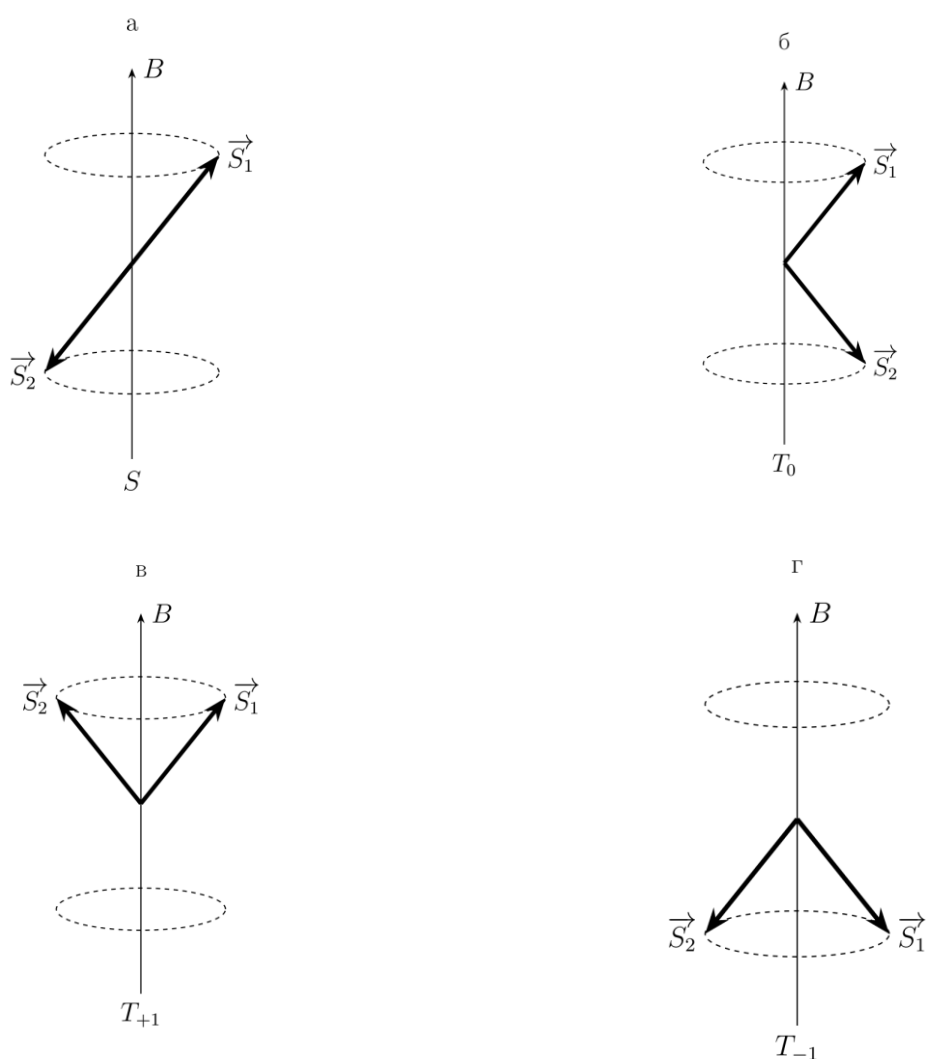


Рисунок 10 — Векторная модель радикальной пары [18]: а — ориентация спинов в состоянии S, б — в состоянии T₋₁, в — в состоянии T₀, г — в состоянии T₊₁

Проявления hf -механизма синглет-триплетных переходов зависят от напряженности внешнего магнитного поля. В сильных полях, когда B_0 превышает взаимодействие, индуцированное магнитными ядрами в месте расположения неспаренного электрона ($B_0 > 100\text{--}1000$ Гс), hf -механизм ведет себя как Δg -механизм. В таких полях спины неспаренных электронов и магнитных ядер прецессируют независимо, а hf -механизм соответствует воздействию дополнительного локального магнитного поля, изменяющего частоту прецессии неспаренного электрона. Рассмотрим, например, РП, один из радикалов которой не имеет магнитных ядер, а другой имеет одно ядро со спином $I = 1/2$ и константой СТВ, равной A . Пусть значения g -факторов обоих радикалов равны. Электронный спин первого радикала тогда будет прецессировать вокруг внешнего поля с частотой ω_e , тогда как электронный спин второго прецессирует с частотами $\omega_e + \frac{A}{2}$ и $\omega_e - \frac{A}{2}$ в зависимости от ориентации ядерного спина. Таким образом, разница в частотах прецессии приведет к переходам $S \rightarrow T_0$, их частота равна $\omega_{S-T_0} = \frac{A}{2}$.

В слабых магнитных полях, сравнимых с СТВ, hf - и Δg -механизмы демонстрируют принципиальное различие: СТВ индуцирует переходы из синглетного в три триплетных состояния. Векторная модель объясняет это поведение тем, что в случае СТВ неспаренный электрон прецессирует вокруг полного поля, представляющего собой векторную сумму внешнего и сверхтонкого полей. В достаточно сильном внешнем поле направления полного и внешнего полей практически совпадают, и, следовательно, проекции спина электрона на B_0 не меняются. В слабых полях, напротив, полное поле не совпадает с внешним, и прецессия вокруг полного поля влияет на проекцию спина на направление внешнего поля. В результате становятся возможными переходы из S не только в T_0 , но и в T_{+1} и T_{-1} состояния.

Динамику вышеописанной особенности спина радикала, подчиняющегося hf -механизму, можно проиллюстрировать рассмотрев процессы протекающие при нулевом внешнем поле. При $B_0 = 0$ электронный и ядерный спины одного из

радикалов прецессируют вокруг полного спина, совершая взаимное флип-флоп движение, приводящее к S-T переходам (см. рисунок 11).

Частота S-T переходов, индуцированных СТВ неспаренных электронов с магнитными ядрами, определяется константами этого взаимодействия. Типичные значения констант для органических свободных радикалов составляют 10^8 — 10^9 рад·с. Это означает, что hf -механизм S-T переходов эффективен при временах жизни РП порядка 10^{-8} – 10^{-9} с. В некоторых случаях константы СТВ свободных радикалов могут достигать значительно больших значений, например, для некоторых металлоорганических радикалов. В этом случае переходы происходят за малые времена.

Рассмотрим релаксационный механизм. Релаксация ориентации спина во внешнем магнитном поле описывается двумя характерными временами: временем продольной релаксации T_1 , характеризующим скорость достижения равновесного значения проекции спина на направление поля, и временем фазовой (или поперечной) релаксации T_2 , характеризующим скорость затухания компоненты спиновой поляризации, перпендикулярной к $\mathbf{B}_0$. Фазовая релаксация спиновых прецессий S_1 и S_2 снижает когерентность и вызывает переходы S-T₀ со скоростью

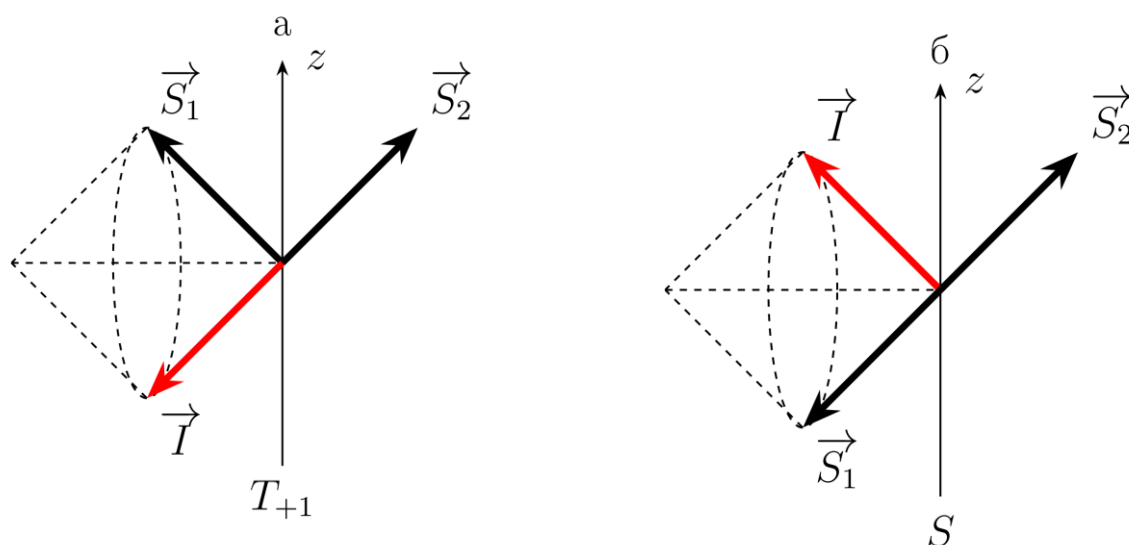


Рисунок 11 — Векторная модель hf -механизма S-T переходов РП [18]: а — в состоянии T_{+1} ; б — в состоянии S

$1/T_2$. Продольная спиновая релаксация приводит к переходам $S-T_{+1}$ и $S-T_{-1}$ со скоростью $1/T_1$.

В случае свободных радикалов релаксация электронного спина обусловлена главным образом случайной модуляцией анизотропных взаимодействий – сверхтонкого (анизотропия СТВ) и зеемановского (анизотропия g -тензора), вызванной вращением. При обсуждении Δg - и hf -механизмов учитывались только изотропные компоненты этих взаимодействий. Такое приближение в Δg - и hf -механизмах оправдано, поскольку из-за быстрого хаотического вращения радикала с характерным временем порядка 10^{-9} с анизотропные взаимодействия усредняются до нуля, и электронный спин может воспринимать только усредненное локальное поле, обусловленное изотропной компонентой взаимодействия.

Релаксационный механизм значительно менее эффективен, чем Δg - и hf -механизмы и им можно пренебречь. Однако иногда радикалы в РП имеют достаточно короткие времена релаксации, чтобы этот механизм стал преобладающим. Но такие случаи редки для свободных радикалов, они типичны для парамагнитных комплексных ионов и триплетных молекул, поскольку в них могут реализовываться другие более эффективные механизмы спиновой релаксации.

Принципы теории поляризации спинов неспаренных электронов в радикальных химических реакциях (CIDEP) были предложены Каптейном и Остерхоффом [19]. Позднее теория CIDEP была развита в рамках модели РП Адрианом [20–22], Аткинсом [23, 24], Педерсеном и Фридом [25, 26] и другими. Переходы $S-T_0$ являются основным каналом эволюции синглет-триплетной РП.

Векторная модель CIDEP в приближении $S-T_0$ была разработана Адрианом, Мончиком [27] и Салиховым [28]. В этой модели синглетные и триплетные состояния РП T_0 спины радикальных электронов не поляризованы. Для качественного обсуждения этой проблемы Салиховым было рассмотрено

движение некоторого эффективного спина с динамикой спина РП и рассмотрена ее векторная модель. Предположим, что РП имеет спин-гамильтониан

$$\mathbf{H} = \hbar\omega_1 \mathbf{S}_{1z} + \hbar\omega_2 \mathbf{S}_{2z} - \hbar J(1/2 + 2\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2). \quad (42)$$

В приближении S-T₀ динамика спина допускает два состояния: S и T₀. Известно [29], что любая двухуровневая система может быть представлена некоторым эффективным спином F = 1/2. Пусть S и T₀ — собственные состояния оператора F_z: F_z|T₀⟩ = (1/2)|T₀⟩, F_z|S⟩ = -(1/2)|S⟩.

Тогда собственные состояния x-проекции спинного момента **F** равны:

$$\mathbf{F}_x |\psi_+\rangle = (1/2) |\psi_+\rangle, \quad (43)$$

$$\mathbf{F}_x |\psi_-\rangle = -(1/2) |\psi_-\rangle, \quad (44)$$

$$|\psi_+\rangle = (|S\rangle + |T_0\rangle)/\sqrt{2} \equiv |m_1 = 1/2, m_2 = -1/2\rangle, \quad (45)$$

$$|\psi_-\rangle = (|S\rangle - |T_0\rangle)/\sqrt{2} \equiv |m_1 = -1/2, m_2 = 1/2\rangle, \quad (46)$$

где m = ±1 обозначает состояния неспаренных электронов с положительной и отрицательной спиновой плотностью. Таким образом, различные состояния эффективного спина находятся во взаимно однозначном соответствии с состояниями спина РП (как показано на рисунке 12). Движение спина **F** является однозначной моделью полной спиновой динамики неспаренного электрона, если не нарушаются условия применимости приближения S-T₀.

В терминах эффективного спина гамильтониан спина РП в модели S-T₀ имеет вид

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -2\hbar J \mathbf{F}_z + \hbar(\omega_1 - \omega_2) \mathbf{F}_x. \quad (47)$$

Видно, что спин **F** прецессирует в эффективном магнитном поле с продольной составляющей, пропорциональной обменному интегралу, и поперечной составляющей, пропорциональной разности ларморовских спиновых частот (рисунки 12б, в). Частота прецессии спина **F** равна

$$\omega_{\text{eff}} = [4J^2 + (\omega_1 - \omega_2)^2]^{1/2}. \quad (48)$$

Векторная модель движения эффективного спина позволяет проследить процесс формирования поляризации неспаренного электрона РП. Предположим, что

обменный интеграл отрицателен, а ларморовская частота состояния S_1 превышает частоту другого спина. Рассматриваемый случай соответствует эффективному магнитному полю, показанному на рисунках 12б, в. Пусть РП триплетно-рожденная, т.е. эффективный спин ориентирован вдоль положительной полуоси z (рисунок 12б). Вектор $\mathbf{F}$ прецессирует вокруг эффективного магнитного поля $\mathbf{B}_{eff}$ и таким образом отклоняется от оси z , что приводит к появлению

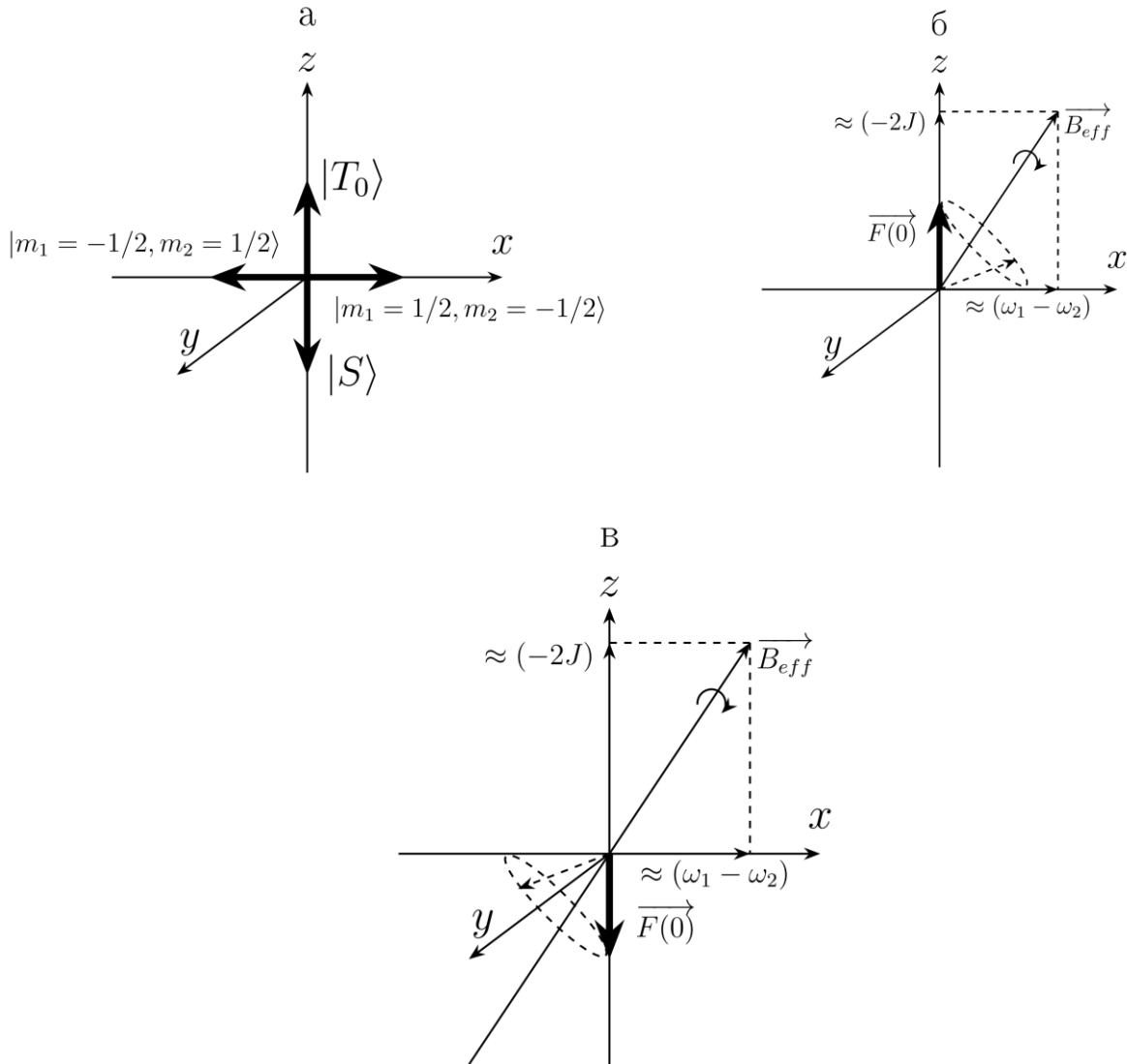


Рисунок 12 — Векторная модель РП, описывающая формирование электронной спиновой поляризации [18]: а — векторная модель CIDEP в приближении S- T_0 , б — эффективный спин $\mathbf{F}$ ориентирован вдоль положительной полуоси z , в — эффективный спин $\mathbf{F}$ ориентирован вдоль отрицательной полуоси z

ненулевой поперечной составляющей $\mathbf{F}$, направленной вдоль положительной полуоси x . Это эквивалентно увеличению населенности состояния, спиновая плотность которого положительна в одном радикале и отрицательна в другом (см. рисунок 12а). Если РП рождается в синглетном состоянии то, согласно рисунку 12в, эффективная прецессия спина индуцирует противоположные спиновые поляризации: спиновая плотность первого радикала отрицательна, а другого положительна.

Векторная модель движения эффективного спинового момента показывает, что электроны синглетно и триплетнорожденных РП поляризованы противоположно. На рисунках 12б, в показано, что изменение знака обменного интеграла приводит к изменению знака спиновой поляризации.

Если РП является либо синглетно, либо триплетнорожденной, т. е. эффективный вектор направлен вдоль оси z , электронные поляризации возникают в результате одновременного воздействия разности зеемановских частот и обменного взаимодействия. Для доказательства этого предположим, что обменный интеграл равен нулю. Тогда эффективное магнитное поле $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ направлено вдоль оси x , и в этом случае вектор $\mathbf{F}$ прецессирует в плоскости yz . Эта прецессия влияет на y - и z -проекции вектора $\mathbf{F}$. Изменения z -проекции отражают синглет-триплетные переходы, индуцированные разностью ларморовских электронных частот. В то же время x -проекция остается нулевой, и, несмотря на S - T_0 смешивание, электронная поляризация не возникает. Аналогично при $\omega_1 = \omega_2$ и $J \neq 0$ x -проекция равна нулю, и спины не поляризованы.

Оптимальным условием для CIDEP является [19]

$$2|J| = |\omega_1 - \omega_2|, \quad (49)$$

когда эффективное магнитное поле направлено вдоль биссектрисы угла между осями x и z , а вектор $\mathbf{F}$ может достичь оси x в процессе прецессии. При $\omega_{\text{eff}}t = \pi$ электронные спины находятся либо в состояниях $|m_1 = -1/2, m_2 = 1/2\rangle$, либо $|m_1 = +1/2, m_2 = -1/2\rangle$, т.е. полностью поляризованы.

2.3.2 Форма спектров ЭПР спин-коррелированной радикальной пары

Следуя стандартной формулировке РП [18, 30–33], описанной выше, рассмотрим простую модель для двух электронных спинов с обменным взаимодействием $2J$ и различными g -факторами

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{ez}} + \mathbf{H}_{\text{exch}} = \beta_e \mathbf{B}(\mathbf{g}_1 \mathbf{S}_{1z} + \mathbf{g}_2 \mathbf{S}_{2z}) - 2J \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2. \quad (50)$$

Тогда разность g -факторов становится смешивающим членом между двумя энергетически равными состояниями S и T_0

$$(\mathbf{g}_1 \mathbf{S}_{1z} + \mathbf{g}_2 \mathbf{S}_{2z})|S\rangle = \frac{(g_1 - g_2)|\uparrow\downarrow\rangle - (g_2 - g_1)|\downarrow\uparrow\rangle}{2\sqrt{2}} = \frac{\Delta g}{2} |T_0\rangle \quad (51)$$

Полная матричная форма этого уравнения выглядит так

$$\mathbf{H} = \frac{\beta_e \mathbf{B}}{2} \begin{bmatrix} -g_1 - g_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2J & \Delta g & 0 \\ 0 & \Delta g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g_1 + g_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |T_{-1}\rangle \\ |S\rangle \\ |T_0\rangle \\ |T_{+1}\rangle \end{bmatrix} \quad (52)$$

или в магнитно-полевых единицах

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} -\mathbf{B}_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2J & Q & 0 \\ 0 & Q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |T_{-1}\rangle \\ |S\rangle \\ |T_0\rangle \\ |T_{+1}\rangle \end{bmatrix} \quad (53)$$

где $\mathbf{B}_0$ — центральное магнитное поле, а $2Q$ — разность значений магнитного поля между двумя резонансными пиками. Диагонализация блока S - T_0 дает новые собственные состояния и соответствующие им собственные значения:

$$|S'\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |S\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |T_0\rangle, \quad (54)$$

$$|T'_0\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |T_0\rangle - \sin \frac{\theta}{2} |S\rangle, \quad (55)$$

$$\langle S' | \mathbf{H} | S' \rangle = J + \Omega, \quad (56)$$

$$\langle T'_0 | \mathbf{H} | T'_0 \rangle = J - \Omega, \quad (57)$$

где θ, Ω можно определить из рисунка 13б. Переходы из новых собственных состояний S' и T'_0 в состояния $T_{\pm 1}$ указаны в таблице 1, они частично разрешены. Поскольку $\Omega \geq |J| \geq 0$, все четыре перехода можно сгруппировать в два дублета:

один с центром в $B_0 + \Omega$, а другой в $B_0 - \Omega$, с общим расщеплением $2J$. Предыдущие обсуждения модели с четырьмя состояниями предполагали, что $J \geq Q$, $\tan \theta$ и θ велики, что приводит к большим вероятностям переходов для каждой линии. Однако модель с четырьмя состояниями является обобщенной, но дает разумные результаты, даже если $J \sim Q$, но с неточными вероятностями переходов.

В этом случае в спектре ЭПР будут наблюдаться два перехода в поглощении, а два других – в испускании. При положительном значении $2J$ переходы в таблице 1 отсортированы от высоких энергий к низким и будут проявляться в спектре ЭПР

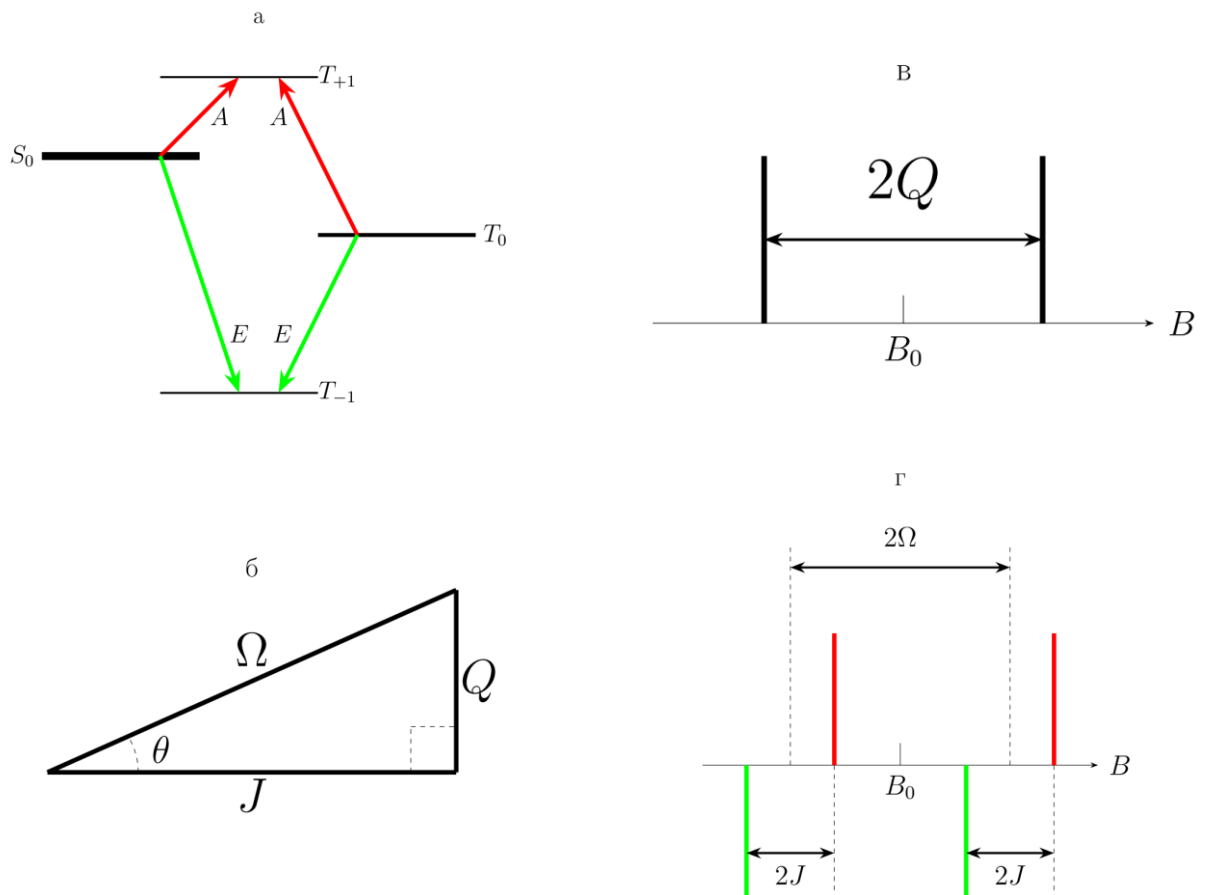


Рисунок 13 — Уровни энергии и спектр ЭПР для РП: а — вероятные переходы для спин-коррелированной РП; б — тригонометрическое соотношение между параметрами Q, J, Ω и θ ; в — стик-спектр для РП без учета обменного взаимодействия; г — стик-спектр для РП с учетом обменного взаимодействия [31]

от низких полей к высоким. Наблюдаемая картина ПЭС будет равна ЕАЕА (см. рисунок 13г).

На рисунке 14 показан типичный спектр РП, рожденная в синглетном состоянии. Из спектра видно, что наблюдается картина ПЭС типа ЕАЕА, предсказанная в модели РП.

В случае триплетного предшественника РП в спектре ЭПР, как правило, наблюдается две линии — одна в поглощении, а другая в испускании. Интенсивность этих линий зависит от величины обмена между радикалами в РП и заселенностей триплетных подуровней.

2.3.3 Интеркомбинационная конверсия, индуцированная рекомбинацией заряда

Индукцированная рекомбинацией заряда (РЗ) интеркомбинационная конверсия в ортогональных компактных диадах привлекает большое внимание в последнее время [34–36]. В этих диадах донор и акцептор электронов непосредственно связаны друг с другом и принимают ортогональную геометрию. Изменения орбитального углового момента импульса во время рекомбинации зарядов в ортогональных диадах компенсируют изменение углового момента электрона в ISC, и, как следствие, угловой момент сохраняется, а ISC усиливается (см. рисунок 15). Этот механизм ISC называется интеркомбинационной конверсией, индуцированной рекомбинацией заряда (SOCT-ISC).

Таблица 1 — Энергия, вероятность переходов и тип поляризации для спин-коррелированной РП [31]

Переход	Энергия	Вероятность перехода	Тип поляризации
$S \rightarrow T_{-1}$	$B + \Omega + J$	$\sin^2(\theta/2)$	Испускание
$T_0 \rightarrow T_{+1}$	$B + \Omega - J$	$\cos^2(\theta/2)$	Поглощение
$T_0 \rightarrow T_{-1}$	$B - \Omega + J$	$\cos^2(\theta/2)$	Испускание
$S \rightarrow T_{+1}$	$B - \Omega - J$	$\sin^2(\theta/2)$	Поглощение

В случае если донор и акцептор расположены ортогонально относительно друг друга, то пара может рекомбинировать в триплетное состояние донора или акцептора. Такая рекомбинация связана с тем, что анион- и катион-радикалы в синглетной РП имеют разный орбитальный момент и при рекомбинации орбитальный момент катион- или анион-радикалов изменяется, что приводит к изменению спина донора или акцептора. Если триплет образуется на доноре, орбитальная симметрия анион-радикала акцептора будет играть более важную роль (по сравнению с симметрией триплета донора) для величины матричного элемента спин-орбитального взаимодействия, и наоборот. В этой концепции квантовый выход ISC будет максимальным, если орбитали донора и акцептора ортогональны.

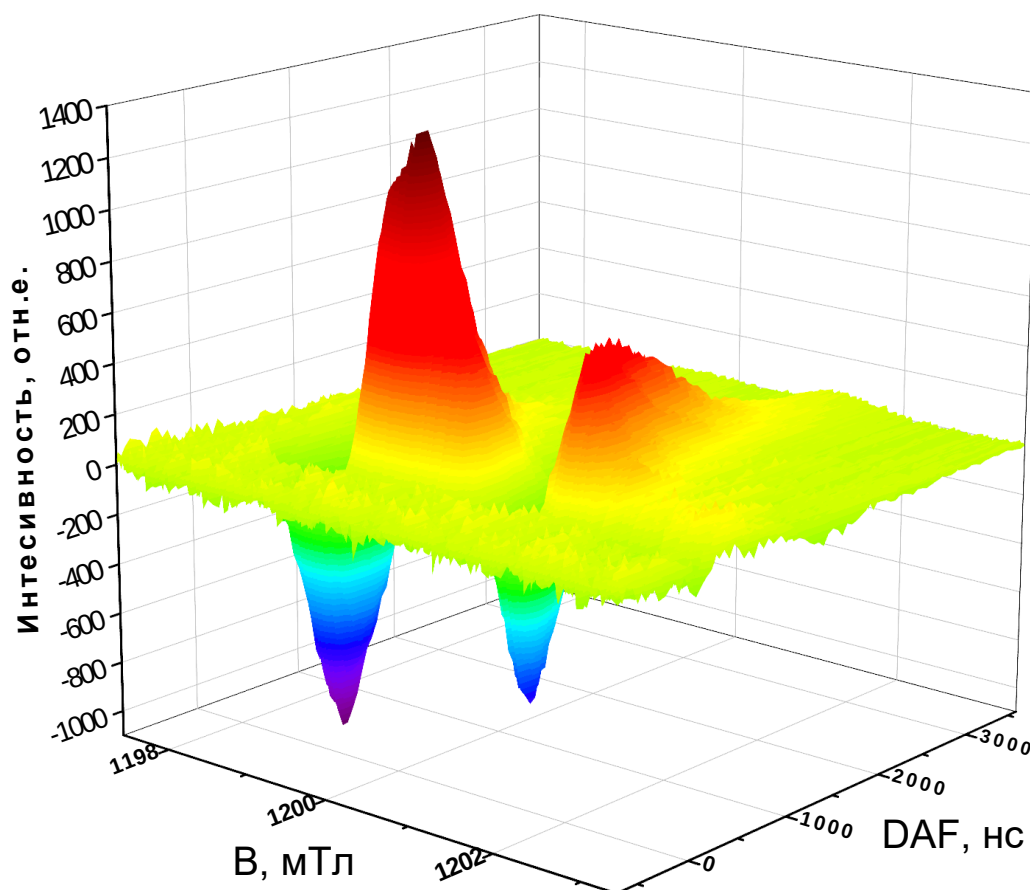


Рисунок 14 — Время-разрешенный спектр ЭПР радикальной пары фотосистемы 1 в Q-диапазоне

В общем же случае возможна рекомбинация синглетной РП в триплетную за счет hf -механизма и затем формирование триплетного состояния донора и/или акцептора. В этом случае возможно формирование трех состояний: триплетной РП, триплет донора и акцептора. Такое предсказание было подтверждено экспериментально [37] и описано в следующей главе.

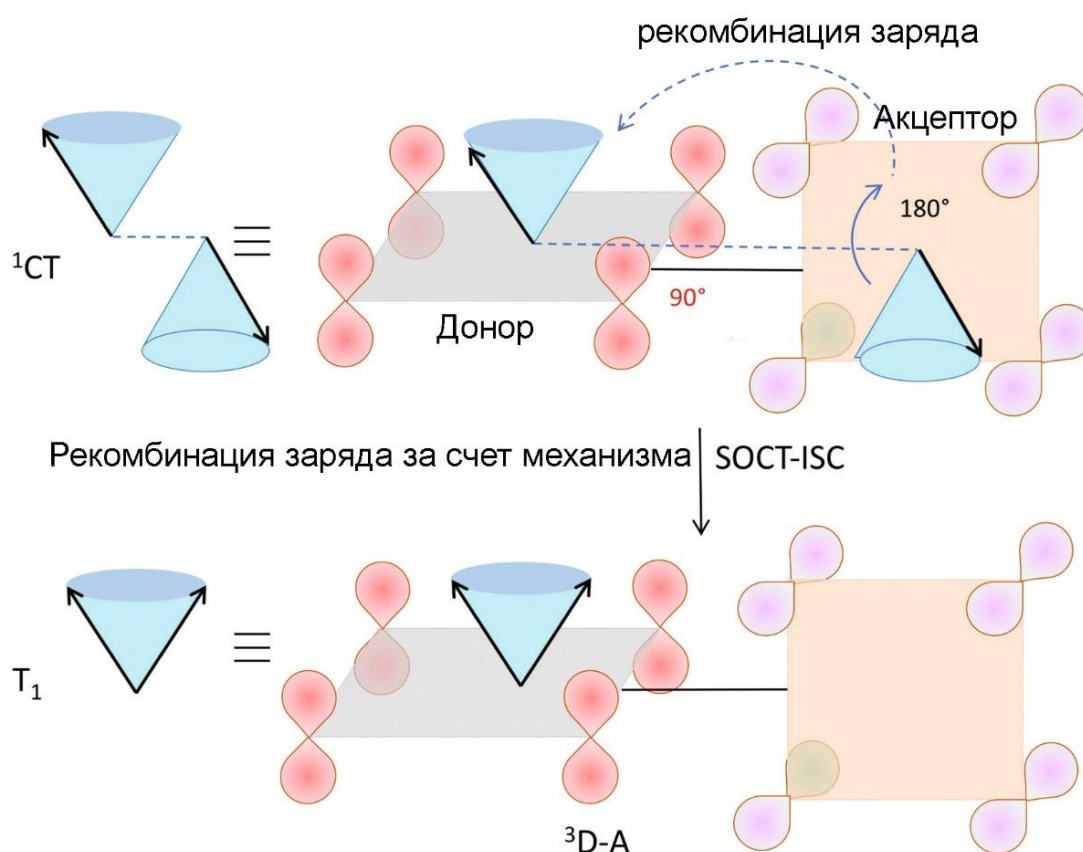


Рисунок 15 — Схематическое изображение процесса SOCT-ISC [35]

3 Спиновые состояния в фотовозбужденных компактных донорно-акцепторных диадах

3.1 Механизм поляризации электронных спинов фотоиндуцированных триплетов в компактных диадах

В данной главе представлены результаты исследования SOCT-ISC механизма поляризации электронных спинов триплетного состояния методом ВР ЭПР для компактных донорно-акцепторных диад, в которых изменяется взаимная ориентация между ними. Такие диады могут находить применение в органической электронике [38–40], фотовольтаике [41, 42], создании искусственного фотосинтеза [43], а также в биомедицине [44]. 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. Согласно механизму SOCT-ISC, в процессе разделения зарядов образуется хорошо изолированное триплетное состояние. ПЭС, обусловленное механизмом SOCT-ISC, очень чувствительна к взаимной ориентации субъединиц в диадах [37, 45, 46]. В общем случае для механизма SOCT-ISC заселяется спиновое состояние вдоль направления, соответствующего оси вращения орбитального момента [47].

Первый пример — это диады BODIPY-антрацен (BDP-An). Известно, что BDP-An обладают эффективной ISC [48, 49]. Были сконструированы диады BDP-An [37] с различной взаимной ориентацией BODIPY и антраценовых фрагментов (BDP-AN-1–BDP-AN-4, рисунок 16). Обнаружено, что двугранный угол между BODIPY и антраценом составляет почти 90° (как для BDP-AN-2, так и для BDP-AN-3), однако скорость ISC существенно различается. Более того, механизм SOCT-ISC диад BDP-An фактически не был однозначно подтвержден [48–50]. В работе [37] проведено детальное исследование с использованием спектроскопии ВР ЭПР для выяснения механизма ISC.

Для одной из диад BDP-An в спектрах ВР ЭПР наблюдались три триплетных состояния: ^3An , ^3BDP и $^3\text{ПЗ}$. Кроме того, для диад наблюдалась задержанная

флуоресценция [50], основанная на триплет-триплетной аннигиляции, что редко встречается для флуорофоров BODIPY.

Следующий пример [51] – это диады нафталимида (NI)–пирена (Py), в которых Py выступает в роли донора электронов, а NI — акцептора. Связь двух фрагментов осуществляется в положениях 4-С и 3-С фрагмента NI и в положении 1 пиренового фрагмента для диад NI-Py-1 и NI-Py-2 соответственно (см. рисунок 17). Данные диады перилена-нафталимида имеют высокую эффективность ISC (80%). Механизм ISC был исследован методом ВР ЭПР.

Наблюдались долгоживущее состояние переноса заряда (ПЗ) в новых ортогональных компактных диадах родамина (Rho) в качестве донора электронов

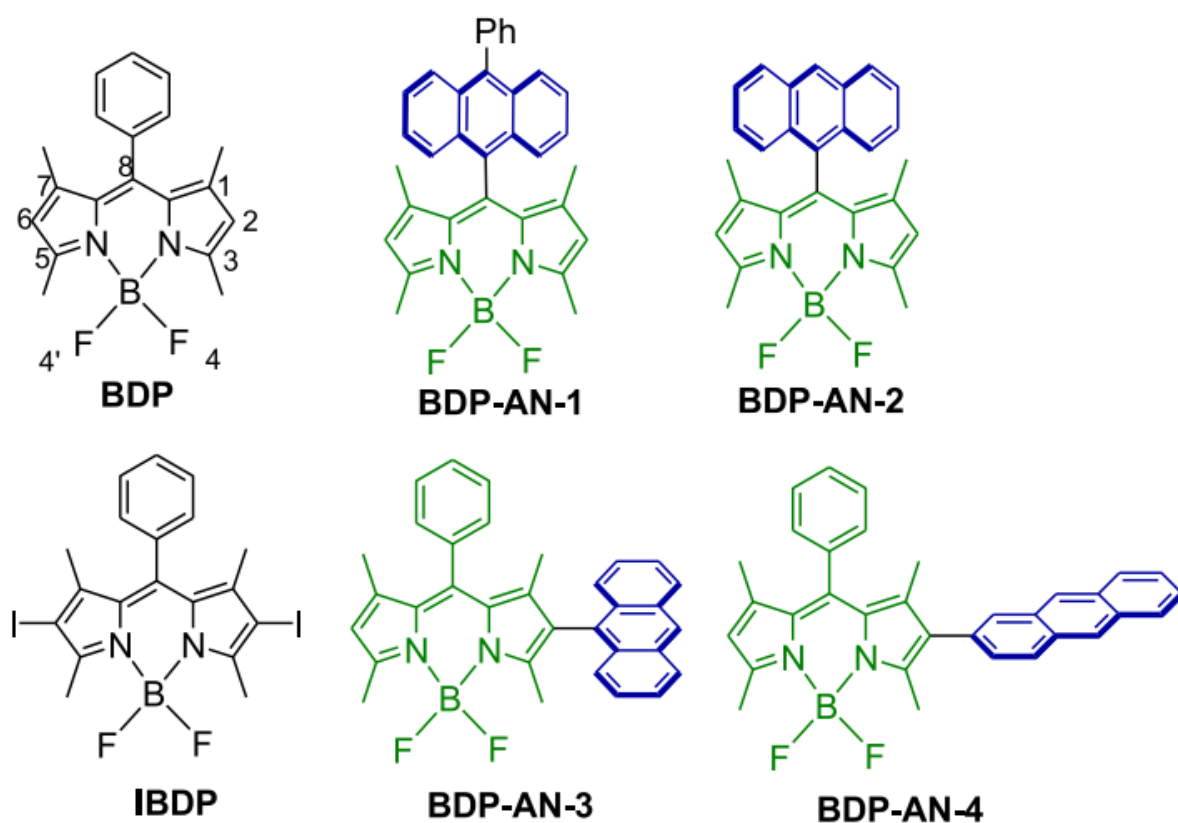


Рисунок 16 — Химические структуры компактных донорно-акцепторных диад, построенных из BODIPY (BDP) и антрацена (An) [37]

и пиромеллитимид (PI) или тионированный пиромеллитимид качестве акцептора электронов (рисунок 18) [52]. Применение метода ВР ЭПР позволило определить спиновую мультиплетность долгоживущего состояния.

Также была исследована серия спироэлектронных донорно-акцепторных ортогональных диад на основе Rho в качестве донора электронов и нафталина (Np) или антрахинона (AQ) в качестве акцептора [53] (см. рисунок 19). Установлена сильная зависимость фотофизических свойств диад от положения аминогрупп в хромофорах Np в диадах 1,8-DaNp-Rho и 2,3-DaNp-Rho. Для 2,3-DaNp-Rho наблюдалось состояние ^3LE с временем жизни 47 мкс, однако для AQ-Rho наблюдалось долгоживущее $^3\text{P3}$ -состояние (0,62 мкс) с квантовым выходом 58%.

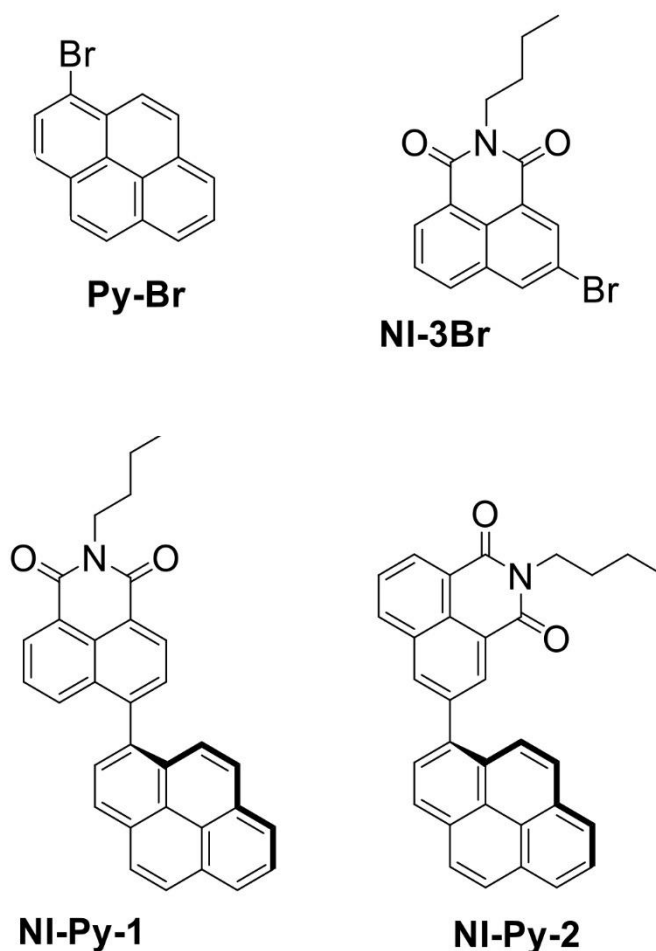


Рисунок 17 — Химические структуры компактных донорно-акцепторных диад, построенных из нафталимида(NI)–пирена (Py) [51]

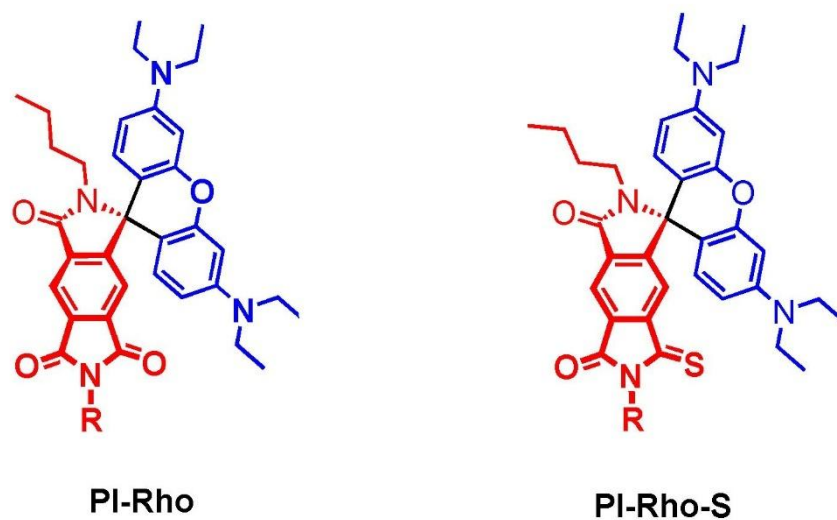


Рисунок 18 — Химические структуры компактных донорно-акцепторных диад, построенных из родамина (Rho) и пиромеллитимида (PI) или тионированного пиромеллитимида [52]

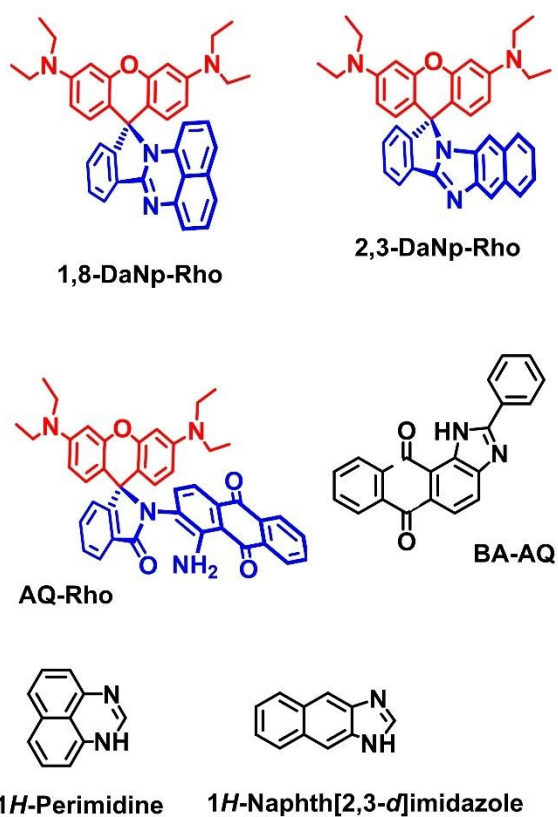


Рисунок 19 — Химические структуры компактных донорно-акцепторных диад, построенных из родамина (Rho) и нафталина (Np) или антрахинона (AQ) [53]

Картина ПЭС спектров ВР ЭПР может способствовать пониманию различных механизмов ISC [45, 47]. Параметры РНП, $|D|$ и $|E|$, напротив, полезны для рассмотрения пространственного ограничения (или локализации) триплетного состояния и симметрии молекулы в состоянии T_1 , соответственно; эта информация труднодоступна для других методов оптической спектроскопии, например, для временной спектроскопии нестационарного поглощения.

Экспериментальные спектры ВР ЭПР триплетных состояний 2,6-дииодо-ВODIPY (IBDP, рисунок 16), BDP-AN-1, BDP-AN-2, BDP-AN-3 и BDP-AN-4 при 80 К представлены на рисунке 20 вместе с их симуляциями (параметры подгонки приведены в таблице 2). В целом все диады имеют сигнал в половинном поле ($\Delta M_S = 2$) при 160–165 мТл (рисунок 20), что является типичным сигналом триплетного возбужденного состояния.

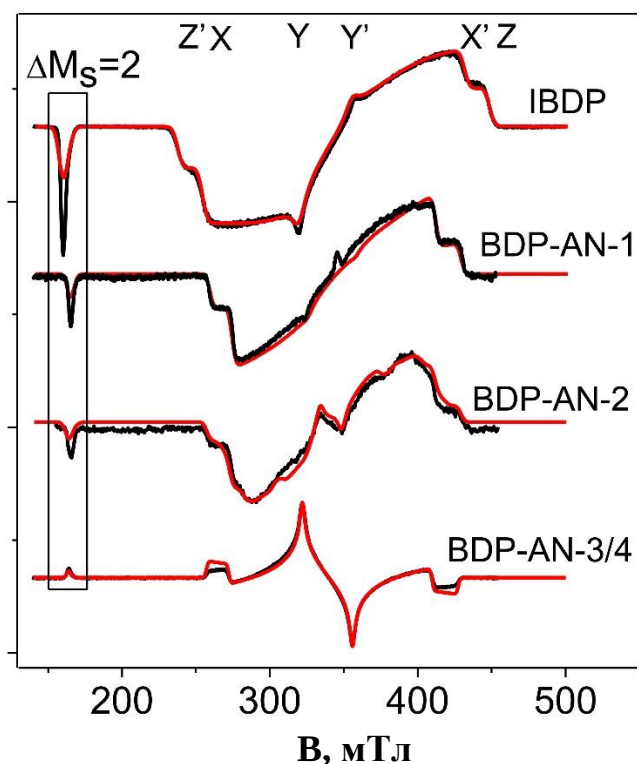


Рисунок 20 — Экспериментальные и рассчитанные (красная линия) спектры ВР ЭПР для диад BDP-AN-1, BDP-AN-2, BDP-AN-3/4 и хромофора IBDP (рисунок 16) при 80 К в X-диапазоне (А – поглощение, Е – испускание) [37]

Несмотря на различную картину ПЭС спектров во всех диадах BDP-An спектральные особенности относительно главных направлений расположены в одних и тех же полях (в пределах экспериментальной точности). Они связаны с идентичными триплетными состояниями со значениями D и E, равными $-85,0$ и $17,5$ мТл.

Отметим, что в ВР ЭПР-спектрах диад BDP-An наблюдались два разных типа ПЭС (см. рисунок 20). Для BDP-AN-1 и BDP-AN-2 картина ПЭС равна EEEAAA, 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 2). Два типа поляризации радикально различаются и объясняются перенаселенностью 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 2). Несмотря 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 ISC и в этом случае.

Таблица 2 — Параметры D, E и начальные относительные заселенности P_x, P_y, P_z спиновых подуровней [37]

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>ПЗ</i>	$-40,0$	$8,5$	$0,18$	$1,00$	$0,00$
BDP-AN-3/4	$-85,0$	$17,5$	$0,10$	$1,00$	$0,00$

Детальное исследование показывает, что в спектрах ВР ЭПР для BDP-AN-2 явно присутствуют и другие особенности. Помимо основного состояния ^3BDP , для хорошего описания экспериментального спектра требуются два дополнительных вклада. Три вклада показаны на рисунке 21. Параметры 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 состояния T_1). Этот вывод согласуется с исследованиями наносекундного временного поглощения диад [49]. Разная картина поляризации спектров ВР ЭПР обусловлена наличием различных каналов заселения, а именно разной спиновой селективностью при образовании триплетов.

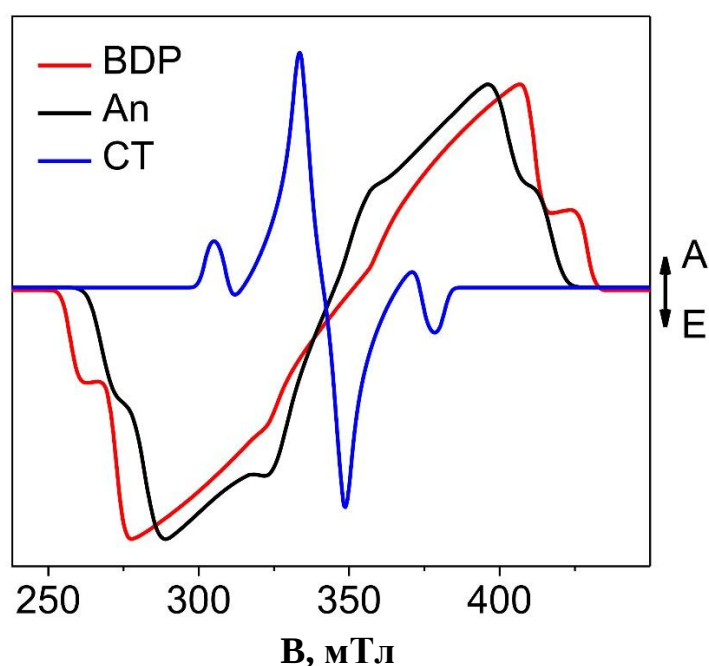


Рисунок 21 — Иллюстрация трех спектров ВР ЭПР, которые были использованы для описания спектра BDP-AN-2 [37]

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. Предполагалось, что триплет с большим абсолютным значением D связан с триплетным состоянием, локализованным на антраcene. Справедливость данной гипотезы была подтверждена методом ВР ЭПР на замороженном растворе антрацена (см. рисунок 22): по результатам моделирования спектра были определены параметры РНП: $D=77,8$ мТл и $E=-9,0$ мТл (см. таблицу 2). Для BDP-AN-1 наблюдается разница между рассчитанными и экспериментальными спектрами ВР ЭПР, которая может быть связана с присутствием спектра от триплетного состояния антрацена наряду с локализованным триплетным состоянием BDP в качестве основного спектра ВР ЭПР.

Спектр с меньшим абсолютным значением D ($D = -40$ мТл) для BDP-AN-2 относится к $^3P_3$ -состоянию, локализованным на фрагменте BDP и фрагменте

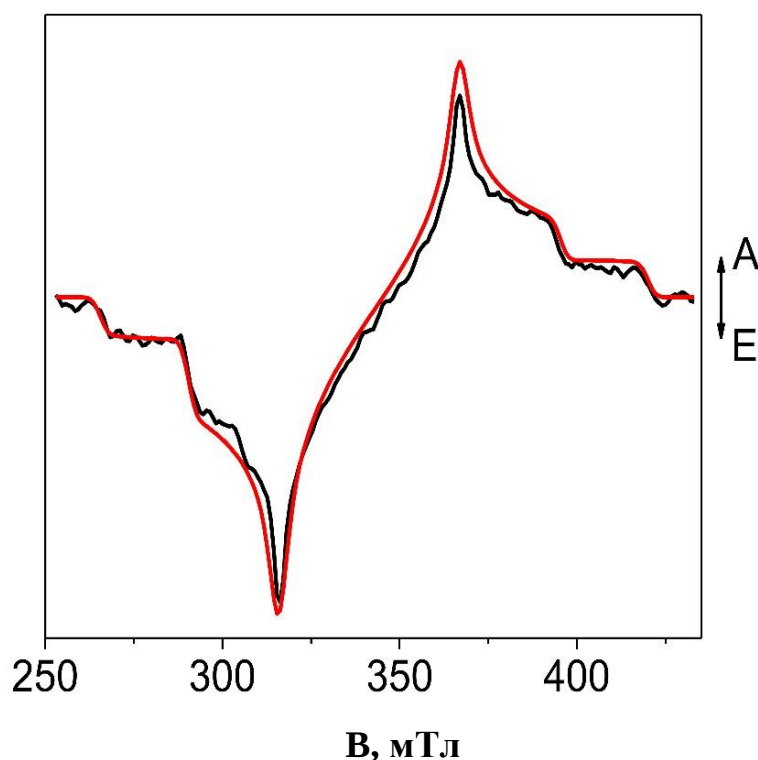


Рисунок 22 — Экспериментальный (черная линия) и рассчитанный (красная линия) ВР ЭПР-спектры антрацена (An) в X-диапазоне при температуре 80 К [37]

антрацена. Таким образом, в приближении точечных диполей и значения параметра D можно оценить расстояние между двумя электронами $^3P_3$ -состояния равное $4,2 \text{ \AA}$, что согласуется с электронной конфигурацией (расстояние между центрами фрагментов BDP и антрацена в BDP-AN-2, основанное на оптимизации геометрии методом DFT [37], составляет $4,4 \text{ \AA}$).

Наблюдение двух триплетных состояний в одной и той же молекуле (для BDP-AN-2 и BDP-AN-1) с помощью ВР ЭПР довольно необычно [54] 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.

Методом ВР ЭПР впервые были исследованы диады на основе NI и Ру и хромофор Ру-Br (см. рисунок 17). Спектры ВР ЭПР триплетного состояния Ру-Br в замороженном растворе при 80 K показаны на рисунке 23а. Ранее спектры ЭПР Ру были измерены в монокристалле флуорена, легированного пиреном и значения $|D|$ и $|E|$ были определены как 2398 МГц и 539 МГц соответственно [55]. Спектр ЭПР пирена в водной мицелле додецилсульфата натрия был получен ранее, но наблюдаемый сигнал был отнесен к катиону Ру, полученному при двухфотонной ионизации [56]. Также были исследованы флуоресцентные свойства диад пирен-

пиразолнитронил и иминонитроксильных оксидов, но триплетное состояние и поляризация электронных спинов не исследовались [57].

В спектрах ВР ЭПР Ру-Br наблюдалась картина ПЭС типа EEEAAA, которая типична для триплетного состояния органических хромофоров, обусловленная SO-ISC [28,37,38]. Значения $|D|$ и $|E|$ были определены как 2350 МГц и 510 МГц соответственно (см. таблицу 3). Эти значения близки к наблюдаемым для пирена при легировании кристалла флуорена [55].

Из моделирования спектров ВР ЭПР Ру-Br были определены начальные заселенности подуровней триплетного состояния, которые составили $P_x:P_y:P_z = 0,00:0,33:0,67$. Спектр триплетного состояния для естественного Ру не наблюдался

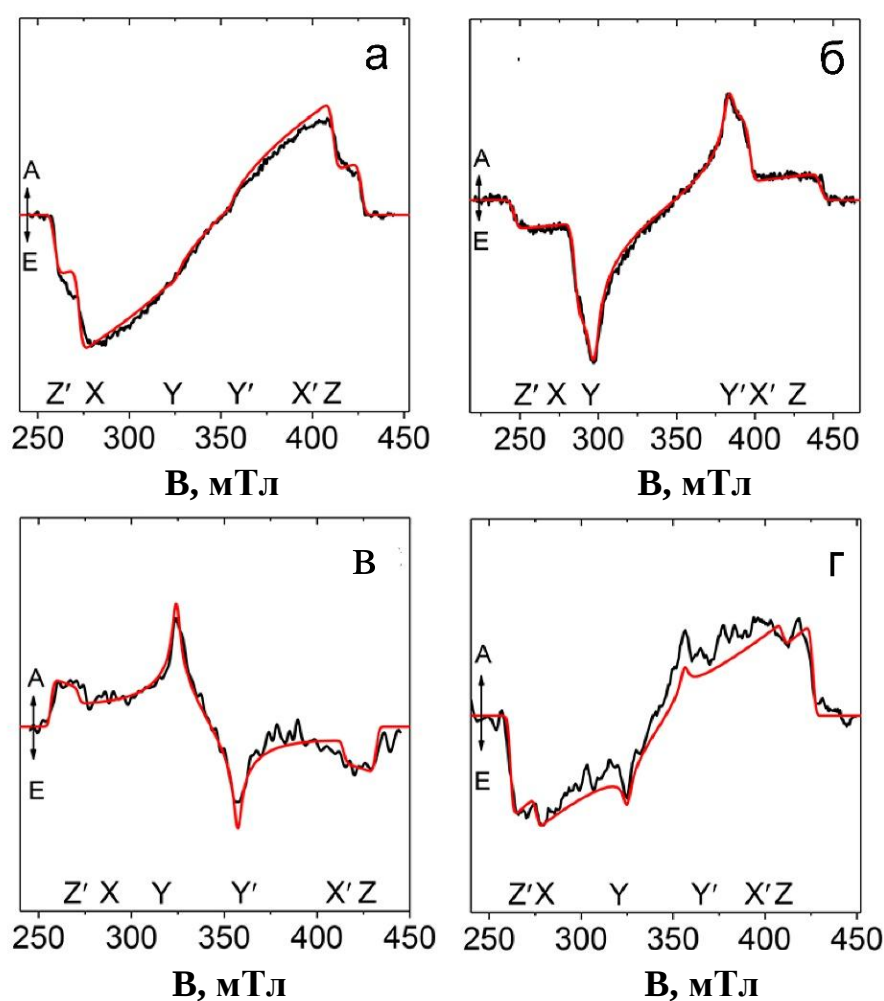


Рисунок 23 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) ВР ЭПР-спектры в X-диапазоне при температуре 80 К [51]: а — для Ру-Br; б — для Ni-3Br; в — для NI-Ru-1; г — для NI-Ru-2

из-за низкого квантового выхода ISC. Триpletное состояние NI-4Br было исследовано в работе [58], для которого ПЭС равна EAEAEA. Параметры тонкой структуры были определены как $|D| = 2590$ МГц и $|E| = 150$ МГц соответственно. Относительные заселенности подуровней состояния T_1 NI-4Br составляют $P_x:P_y:P_z = 0,33:0,67:0,00$. Для NI-3Br наблюдалась ПЭС типа EEEAAA (см. рисунок 23б) и почти аналогичные параметры $|D| = 2750$ МГц и $|E| = 120$ МГц, однако населенности подуровня состояния T_1 NI-3Br составляют $P_x:P_y:P_z = 0,00:0,00:1,00$, что резко отличается от NI-4Br (таблица 3).

Спектры ВР ЭПР для диад NI-Py-1 и NI-Py-2 представлены на рисунках 23в, г. Наблюдается картина ПЭС типа AEAEAE для NI-Py-1, которая отличается от Py-Br и NI-3Br, и, следовательно, механизм ISC NI-Py-1 должен отличаться от SO-ISC. Параметры $|D|$ и $|E|$ NI-Py-1 были определены как 2450 МГц и 510 МГц соответственно. Основываясь на параметрах РНП, триpletное состояние NI-Py-1 ограничено пиреновым фрагментом. Это согласуется с результатами фемтосекундной абсорбционной спектроскопии [51].

Отметим, что для NI-Py-2 наблюдался спектр ВР ЭПР с другой картиной ПЭС EEEAAA. Более того, относительные заселенности состояния T_1 сильно отличаются от таковых для NI-Py-1 (таблица 3).

Таблица 3 — Параметры D, E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [51]

Соединение	$ D $, МГц	$ E $, МГц	P_x	P_y	P_z
NI-Py-1	2450	510	0,20	0,80	0,00
NI-Py-2	2300	479	0,00	0,00	1,00
Py-Br	2350	510	0,00	0,33	0,67
NI-3Br	2750	120	0,00	0,00	1,00
NI-4Br [57]	2590	150	0,33	0,67	0,00

Изменение картины ПЭС, зависящее от геометрии, является особенностью типичной для донорно-акцепторных диад, в которых реализуется механизм SOCT- Для донорно-акцепторных диад, построенных из Rho и PI или тионированного пиромеллитимида (рисунок 18), наблюдались спектры ВР ЭПР триплетных состояний (рисунок 24) с необычно малыми параметрами D: 540 МГц и 600 МГц для PI-Rho и PI-Rho-S соответственно (таблица 4). Значения E составляют

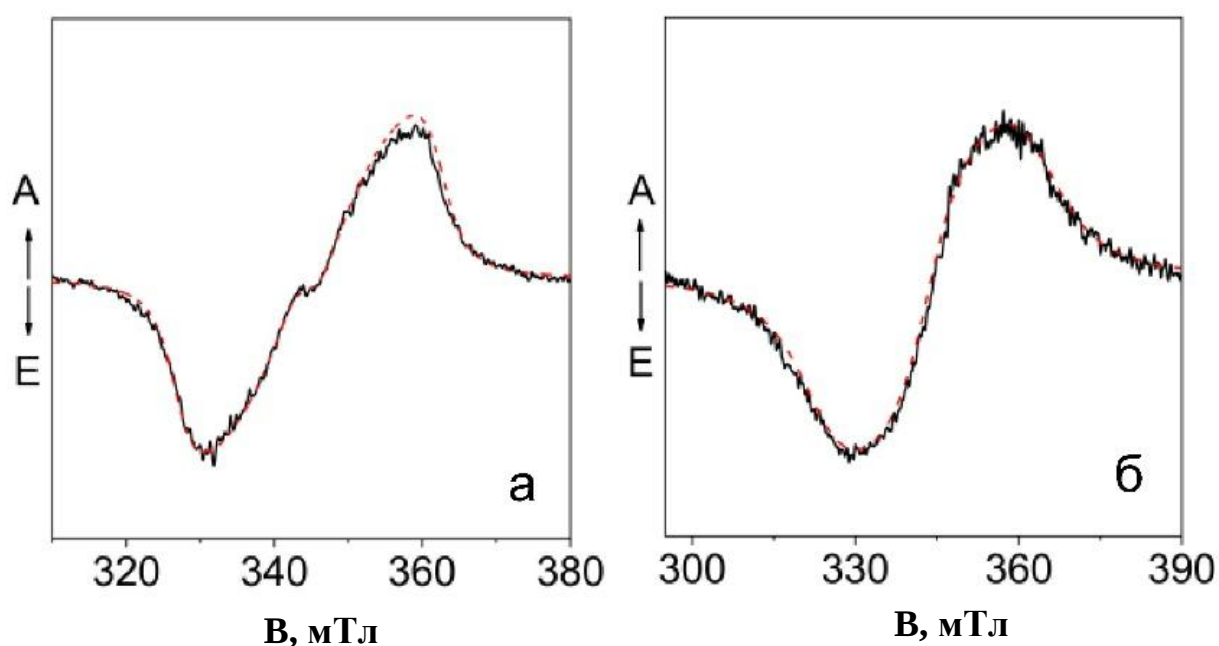


Рисунок 24 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные пунктирные линии) спектры ВР ЭПР в X-диапазоне при температуре 80K [52]: а — для PI-Rho; б — для PI-Rho-S

Таблица 4 — Параметры D, E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [52]

Соединение	[D; E], МГц	[P_x : P_y : P_z]
PI-Rho (эксперимент)	[540; 148]	[0,0:0,0:1,0]
PI-Rho-S (эксперимент)	[600; 162]	[0,0:0,7:0,3]
PI-Rho (расчет)	[3820; 813]	—
PI-Rho-S (расчет)	[480; 7]	—

148 МГц и 162 МГц для PI-Rho и PI-Rho-S соответственно. Это необычно для небольших хромофоров, таких как PI, поскольку локализация триплетного состояния ограничена малой π -сопряженной системой и значение D должно быть около 3230 МГц. Ранее были измерены спектры ВР ЭПР триплетного состояния нативного хромофора PI, значения D и E составляли 3234 МГц и 898 МГц соответственно [59]. Для сравнения, значение D нафталимида находится в диапазоне 1428–2590 МГц [58, 60], а триплетное состояние нафалендиимида имеет параметр D, равный 2225 МГц [60]. Следовательно, регистрируемые переходные состояния относятся к состоянию $^3\text{ПЗ}$ [61]. Квантово-химические расчеты параметра D для предполагаемой референтной молекулы (группа PI в PI-Rho) дают значение равным 170 МГц, что в два или три раза превышает экспериментальные значения для PI-Rho и PI-Rho-S [52]. Следовательно, наблюдаемое состояние в спектрах ВР ЭПР не является состоянием ^3LE , локализованным на PI фрагментах. Для Rho расчет показывает, что в этой малой молекуле параметр D также большой (3820 МГц) (таблица 4). Расчет параметра D для состояния ПЗ приводит к значению равному 480 МГц, что близко к экспериментальному результату ($D = 540$ МГц для PI-Rho). Таким образом, можно заключить, что экспериментальное значение D, найденное для диады PI-Rho, можно отнести к состоянию с ПЗ.

Первоначально при исследовании донорно-акцепторных диад, построенных из Rho и Nr или AQ (рисунок 19), были определены характеристики для триплетных состояний хромофоров, используемых в диадах. Для 1Н-перимидина наблюдался типичный спектр ВР ЭПР триплетного состояния (^3LE) (рисунок 25а), обусловленный спин-орбитальным взаимодействием с наблюдаемой ПЭС вида ЕЕЕААА. Моделирование спектров ВР ЭПР дает параметры D и E 2300 МГц и 290 МГц соответственно (таблица 5). Относительные заселенности трех подуровней состояния T_1 составляют $P_x:P_y:P_z = 0,33:0,67:0,00$. Для сравнения, D для 1-аминонафталина составляет 2827 МГц. Более того, параметры D и E нафталина были определены как 3022 МГц и 462 МГц соответственно. По сравнению с 1-аминонафталином, значения D и значения E для 1Н-перимидина уменьшаются.

Также был исследован аналог 1Н-нафт[2,3-d]имидазола методом ВР ЭПР (рисунок 25б). Наблюдался спектр ВР ЭПР с ПЭС вида ЕЕЕААА. Однако моделирование спектров 1Н-нафт[2,3-d]имидазола дает иные значения параметров D и E, равные 1800 МГц и 160 МГц соответственно, по сравнению с 1Н-перимидином. Более того, заселенности трех подуровней состояния T_1 1Н-

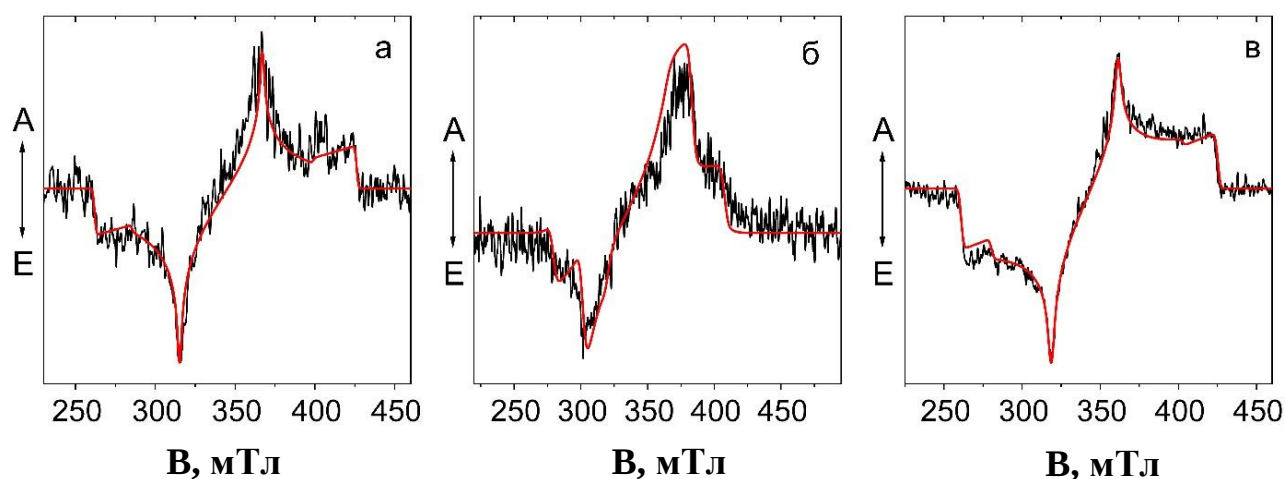


Рисунок 25 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР в X-диапазоне при температуре 80K [53]: а — для 1Н-перимидина; б — 1Н-нафт[2,3-d]имидазола; в — для 2,3-DaNP-Rho

Таблица 5 — Параметры D, E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [53]

Соединение	[D; E], МГц	$[P_x:P_y:P_z]$
2,3-DaNP-Rho	[2300; -270]	[0,37:0,63:0,00]
AQ-Rho	—	—
Спес 1	[1400; -410]	S-T ₀
Спес 2	[1400; -410]	[0,00:0,00:1,00]
Спес 3	Радикальная пара	—
1Н-перимидин	[2300; -290]	[0,33:0,67:0,00]
1Н-нафт[2,3-d]имидазол	[1800; -160]	[0,63:0,37:0,00]
BA-AQ	[1600; -355]	[1,00:0,00:0,00]

нафт[2,3-d]имидазола составляют $P_x:P_y:P_z = 0,63:0,37:0,00$, что отличается от таковых для 1H-перимидина (таблица 5).

Для 1,8-DaNp-Rho сигнал в замороженном растворе при температуре 80 К не наблюдался. Вероятно, это связано с малым квантовым выходом ISC в 1,8-DaNp-Rho, что удивительно, поскольку π -сопряжение 1H-перимидина и 1,8-DaNp-Rho практически одинаково. Для 2,3-DaNp-Rho был зарегистрирован спектр ВР ЭПР триплетного состояния (рисунок 25в) с ПЭС вида EEEAAA. Моделирование спектров ВР ЭПР показывает, что параметры D и E составляют 2300 МГц и 270 МГц соответственно, что больше, чем для 1H-нафт[2,3-d]имидазола. Эти данные указывают на то, что наблюдается состояние ^3LE , локализованное на фрагменте 1H-нафт[2,3-d]имидазола, а не ^3PZ состояние, что согласуется с оптическими данными.

Из моделирования спектров ВР ЭПР установлено, что заселенности трех подуровней состояния T_1 2,3-DaNp-Rho составляют $P_x:P_y:P_z = 0,37:0,63:0,00$, что отличается от таковых для 1H-нафт[2,3-d]имидазола. Следовательно, ISC 2,3-DaNp-Rho можно приписать к механизму SOCT-ISC.

Спектр триплетного состояния с ПЭС вида EEAЕAA наблюдался для ВА-AQ (рисунок 26а). Моделирование дает параметры D и E, равными 1600 МГц и 355 МГц соответственно. Отметим, что значения параметров D и E триплетного состояния ВА-AQ отличаются от значений для триплетного состояния AQ, которые равны 2831 МГц и 266 МГц соответственно [62, 63].

Исследование спектров ВР ЭПР для AQ-Rho показало (рисунок 26б), что картина ПЭС сложнее, чем у эталонного соединения ВА-AQ. Для удовлетворительного моделирования спектров ВР ЭПР AQ-Rho требуются предположить наличие трех спектров. Два вида спектров имеют одинаковые параметры D и E (таблица 5), но различные соотношения заселенностей трех подуровней. Основываясь на параметрах D и E соединения AQ-Rho, можно заключить, что эти два вида спектров обусловлены двумя различными механизмами спиновой поляризации для образования ^3LE состояния,

локализованного на хромофоре AQ-Rho. Предполагается, что в AQ-Rho реализуются два различных механизма ISC: один — механизм интеркомбинационной конверсии, индуцированной радикальным механизмом (RP-ISC), ему отвечает спектр (Спекс 1, см. рисунок 26б) с ПЭС вида АЕЕААЕ, уникальная особенность триплетных состояний, образованных посредством S-T₀ механизма; другой — механизм SOCT-ISC (ПЭС триплетного состояния вида АААЕЕЕ) [31, 62, 64], третий вид — это ³РЗ-состояние с величиной обмена в режиме спин-коррелированной радикальной пары [54, 65, 66]. Предположение о двух вкладах механизмов ISC в спектр ВР ЭПР ³LE-состояния было сделано на основе моделирования спектров при лазерном облучении с длиной волны 470 нм (рисунок 26б) и 355 нм (рисунок 27). Это согласуется с оптическими данными, в которых наблюдалось ³РЗ-состояние, и поэтому вполне логично наблюдать более одного парамагнитного состояния для AQ-Rho при криогенных температурах в замороженном растворе. Во-первых, РЗ-состояние (2,27 эВ) имеет схожую энергию с ³LE-состоянием (2,29 эВ) в замороженном растворе (отметим, что энергия РЗ-состояния увеличивается в замороженном растворе из-за отсутствия эффекта

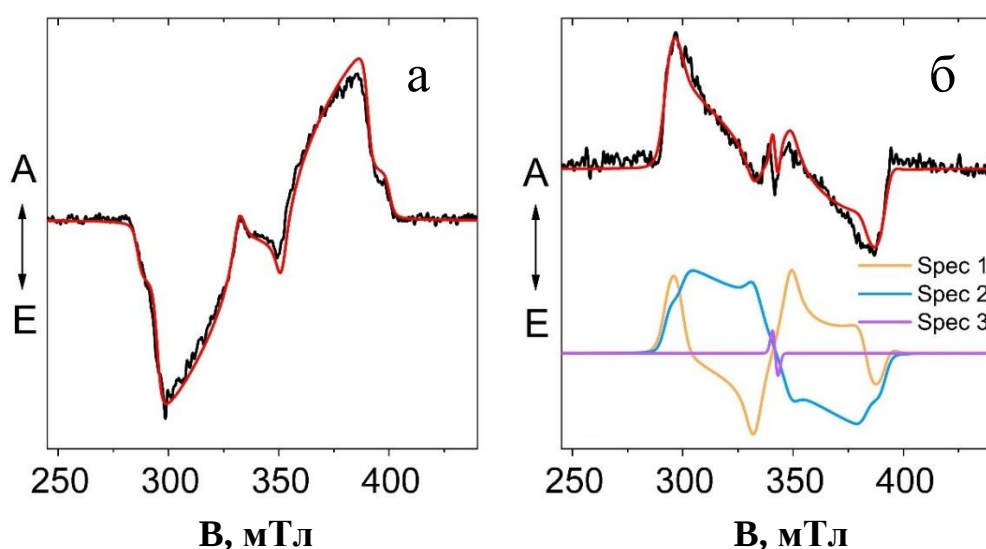


Рисунок 26 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР диад в X-диапазоне [53]: а — для ВА-AQ при фотовозбуждении лазером с длиной волны 400 нм; б — для AQ-Rho при фотовозбуждении лазером с длиной волны 470 нм. Рассчитанный спектр для AQ-Rho является суммой спектров Спекс1, Спекс2 и Спекс3

сольватации). Во-вторых, кинетика разделения заряда ${}^3\text{LE} \rightarrow {}^3\text{PZ}$ медленная (20 нс при комнатной температуре [53]). Таким образом, исследование методом ВР ЭПР предоставляет убедительные доказательства фотофизических процессов в AQ-Rho.

Следует отметить, что картина ПЭС спектра 1 вида AEEAAE, наблюдаемая для AQ-Rho, реализуется посредством смешивания состояний S - T_0 и отличается от предыдущего предположения, что RP-ISC невозможен для компактных диад донор-акцептор электронов из-за исключительно больших интегралов обмена для неспаренных электронов в таких молекулярных системах [21]. Однако недавние исследования показывают, что RP-ISC может реализоваться в компактных диадах, особенно когда геометрия близка к ортогональной, а электронная связь между донором и акцептором слаба [58, 67].

Приведенные примеры исследований методом ВР ЭПР показывают, что данный метод является мощным методом исследования механизмов ISC в

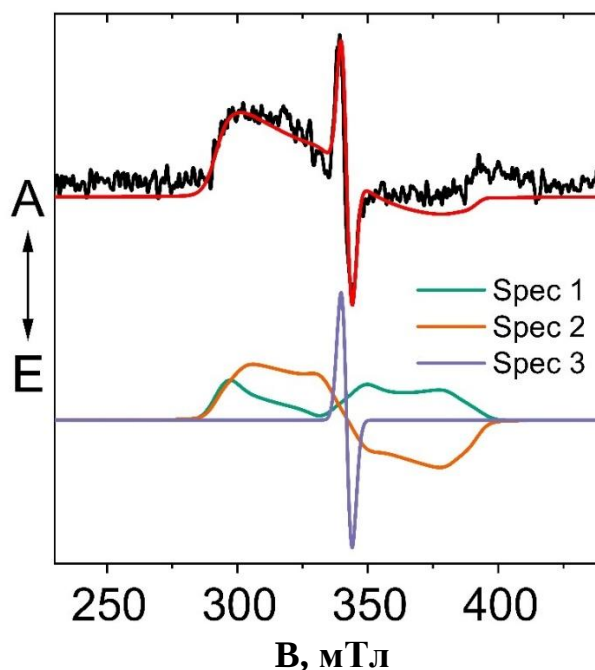


Рисунок 27 — Экспериментальный (черная линия) и рассчитанный (красная линия) спектры ВР ЭПР AQ-Rho в X-диапазоне при фотовозбуждении лазером с длиной волны 355 нм [53]. Рассчитанный спектр является суммой спектров Spec1, Spec2 и Spec3

компактных донорно-акцепторных диадах. Впервые были зарегистрированы три триплетных возбужденных состояния в компактных донорно-акцепторных диадах, построенных из фрагментов BODIPY и антрацена. Наличие существования трех триплетных состояний предсказывается теорией в рамках механизма SOCT. Все приведенные выше исследования диад состояли из разных типов хромофоров. Сложность исследования механизма ISC в диадах с идентичными хромофорами обусловлена наложением их оптических спектральных характеристик. Одним из эффективных подходов к выяснению природы этого процесса может стать применение метода ЭПР.

3.2 Компактные диады, построенные из одинаковых хромофоров

Ортогональные димеры BODIPY, т.е. диады из двух молекул BODIPY, являются типичными представителями компактных электронно-донорно-акцепторных диад, которые демонстрируют эффективную ISC [68, 69]. Однако механизм ISC в этих диадах остается не до конца изученным. Первоначально предполагалось, что в этих диадах ISC протекает через дважды возбужденные состояния [70]. Позже с помощью фемтосекундной спектроскопии было подтверждено, что ISC протекает посредством процессов разделения и рекомбинации зарядов, т.е. посредством SOCT-ISC [71, 72]. Недавно было предложено, что синглетное деление отвечает за ISC в этих ортогональных диадах BODIPY [73]. Таким образом, механизм ISC в димерах BODIPY все еще требует уточнения. Следует отметить, что фемтосекундные спектры не позволяют в полной мере различить RP ISC, SOCT ISC и даже синглетное деление, поскольку одно и то же состояние ПЗ может быть вовлечено во все эти механизмы [74].

В разделе 3.1 было описано, что для диады на основе антрацена и BODIPY наблюдались два локализованных триплетных состояния и $^3\text{PЗ}$ -состояние одновременно [37]. Для ортогональных димеров BODIPY остается открытым вопрос о возможности внутримолекулярного переноса энергии (EnT) между триплетными состояниями и локализации возбужденного триплета. Из-за сходства

оптических спектральных характеристик двух субъединиц в димерах BODIPY (рисунок 28) трудно подтвердить внутримолекулярный триплетный ЕпТ с помощью оптических методов спектроскопии. Спектроскопия ВР ЭПР может быть полезна для решения этих задач [75]. Спектры ВР ЭПР ВВ-1 и ВВ-2 представлены на рисунке 29. Картина ПЭС для ВВ-1 представляет собой ААЕАЕЕ (рисунок 29а), тогда как для ВВ-2 ПЭС равна ЕАЕАЕА (рисунок 29б). Значения

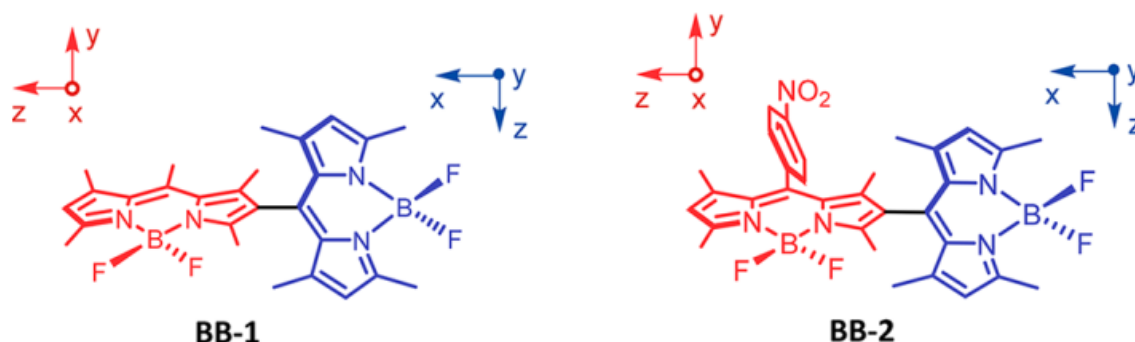


Рисунок 28 — Химическая структура диад, построенных из производных BODIPY [75]

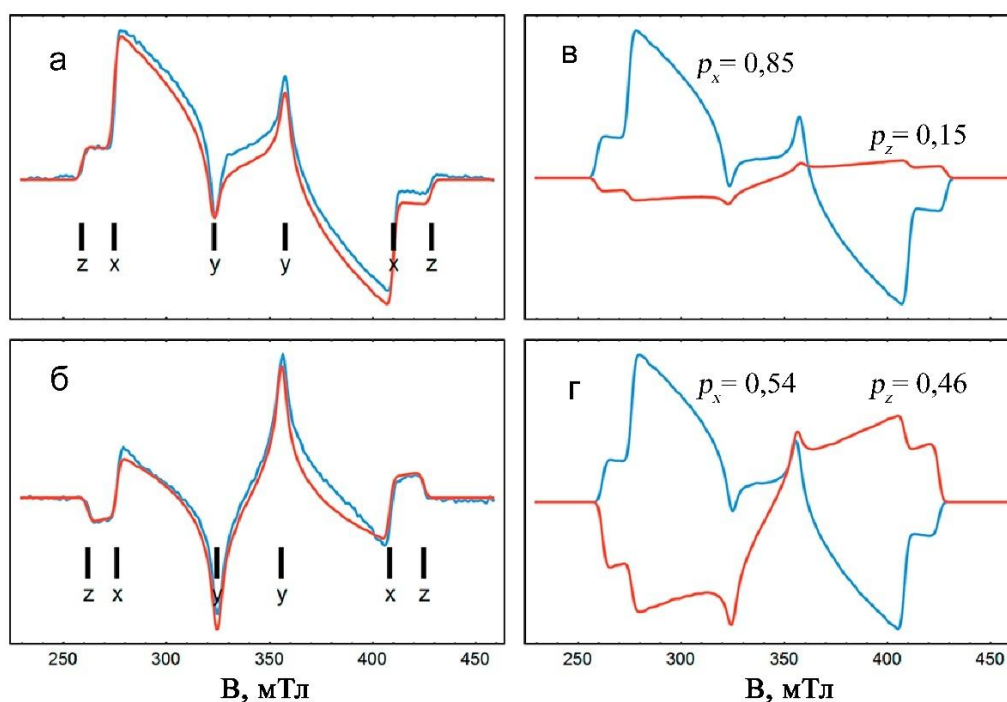


Рисунок 29 — Экспериментальные (голубые линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР [75]: а — для ВВ-1; б — для ВВ-2; в — модельные спектры, которые описывают наблюдаемый спектр для ВВ-1; г — модельные спектры, которые описывают наблюдаемый спектр для ВВ-2

параметров тонкой структуры аналогичны значениям фотовозбужденного триплетного состояния производного мономера BODIPY (2-йод-BODIPY, таблица 6), но картина ПЭС для мономера отлична и равна EEEAAA. Эти результаты указывают на то, что распределение триплетного состояния диад сильно ограничено одной субъединицей в димере. Квинтетное состояние в спектрах ВР ЭПР не наблюдается. Поэтому синглетное деление, недавно предложенное как ответственное за ISC димеров BODIPY [73], маловероятно [74, 76].

ISC в мономерах BODIPY, не содержащих тяжелых атомов, неэффективна [77], в то время как наблюдаемые сигналы от ВВ-1 и ВВ-2 очень интенсивные. Таким образом, ПЭС в этих димерах не обусловлена спин-орбитальным взаимодействием незамещенных субъединицы, а формирование триплетного состояния обусловлено механизмом SOCT-ISC [75].

В случае механизма SOCT-ISC заселяется спиновое состояние вдоль направления, соответствующего оси вращения орбитального момента [47]. Показано, что π -плоскости сопряжения субъединиц h и v в двух димерах (рисунок 28) почти перпендикулярны друг другу [75]. 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 [78] (см. рисунок 28). Следовательно, заселенность подуровня T_z

Таблица 6 — Параметры D , E , начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [75]

Соединение	$[D; E]$, МГц	$[P_x:P_y:P_z]$
2-йод-BODIPY	$[-2595; -575]$	$[0,10:0,15:0,00]$
ВВ-1	$[-2350; 470]$	$[0,85:0,00:0,15]$
ВВ-2	$[-2280; 470]$	$[0,54:0,00:0,46]$

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 были смоделированы на основе указанной начальной заселенности. Относительные вклады начальных заселенностей состояний T_z и T_x (соответствующих h-субъединице и v-субъединице соответственно) показаны на рисунках 29в и 29г. 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). Различие между экспериментальными и смоделированными спектрами обусловлено чрезмерно упрощенной моделью, которая не включает релаксационные и спектральные диффузионно-подобные процессы, инициированные внутримолекулярным ЕпТ между двумя субъединицами. Моделирование экспериментальных кривых ВР ЭПР показывает, что их можно разложить на два типа ПЭС, соответствующих заселенности x- и z-подуровней. Предполагая доминирование SOCT-ISC механизма, можно отнести эти состояния к разным триплетам, T_v и T_h , относящиеся v-субъединицы и h-субъединицы 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 6). 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.

Параметры моделирования и начальные заселенности представлены в таблице 6. Заселенности начального спинового состояния в димерах отличаются от заселенностей мономера.

Существует два процесса: прямая SOCT-ISC и внутримолекулярный ЕпТ между триплетными состояниями h -субъединицы и v -субъединицы димеров. SOCT-ISC требует изменения направления орбитального момента относительно плоскости одного из хромофоров. Исходя из геометрии димеров (рисунок 28), эти процессы включают вращение орбитального момента вокруг направления мостика, соединяющего два хромофора, которое коллинеарно оси z h -субъединицы и оси x v -субъединицы (рисунок 28). Следовательно, начальные заселенности P_x и P_z , формирующиеся в процессе РЗ, соответствуют заселенностям T_x и T_z состояний на v - и h -субъединицах соответственно. Позже эти популяции могут быть перераспределены в процессе внутримолекулярного ЕпТ. В отсутствие внешнего магнитного поля и во время ЕпТ заселенность T_z субъединицы h становится заселенностью T_x субъединицы v , и наоборот [79]. В итоге оба процесса, РЗ и последующий ЕпТ, будут способствовать поддержанию доминирующей заселенности триплетных состояний вдоль оси вращения орбитального момента (см. рисунок 30).

В обеих диадах преобладает заселенность триплетного состояния, локализованного на v -субъединице. Это указывает на его более эффективное первичное образование и пониженный энергетический уровень, что согласуется с распределением спиновой плотности [80]. Для исследования баланса двух триплетных состояний были зарегистрированы спектры ВР ЭПР при различных температурах (рисунок 31). На рисунке показана нормированная заселенность P_z , полученная при различных температурах и временах задержки после лазерной вспышки.

Относительные веса были получены путем подгонки экспериментальных данных двумя поляризационными вкладками, показанными на рисунках 29в, г. В случае ВВ-1 (рисунок 31а) относительная заселенность p_z изменяется от 5% до 15%

в температурном диапазоне 80–120 К. При 100 К она значительно уменьшается в 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.

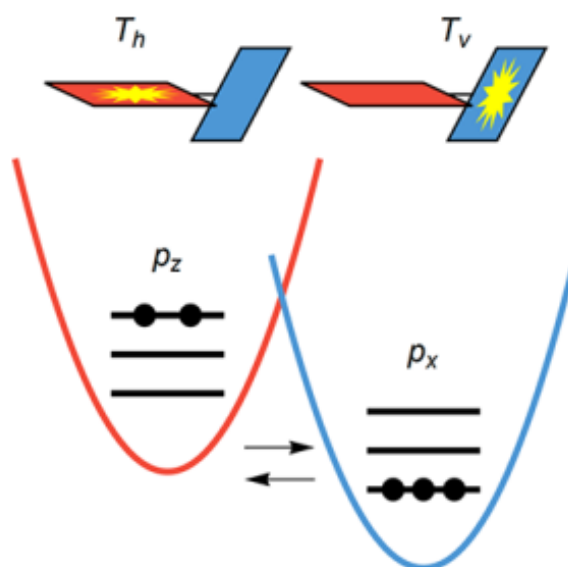


Рисунок 30 — Энергетическая схема возбужденных триплетных состояний димера BODIPY [75]

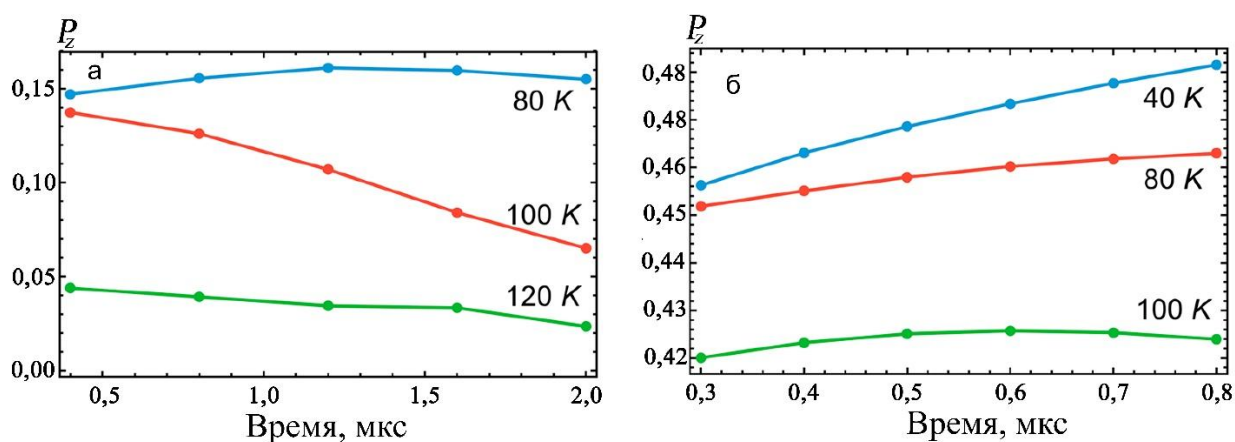


Рисунок 31 — Температурная и временная зависимости нормированной заселенности P_z ($P_y = 0, P_x + P_z = 1$), полученные из описания экспериментальных спектров [75]: а — для ВВ-1; б — для ВВ-2

Методом ВР ЭПР однозначно показано, что фотовозбуждение ортогональных диад BODIPY приводит к формированию двух сосуществующих триплетных состояний. ПЭС в этих системах обусловлена механизмом SOCT-ISC, следствием чего является различное заселение данных триплетных состояний, локализованных либо на h -, либо на v -субъединицах в изолированных молекулах димера. Относительный вклад электронной поляризации z -подуровня ниже, чем x -подуровня, что отражает меньшую заселенность первого и согласуется с более высокой энергией h -субъединицы по сравнению с v -субъединицей.

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.

Различия в ПЭС триплетных состояний диад позволяют идентифицировать каналы рекомбинации зарядов и определить механизм ISC. Однако спектры ВР ЭПР могут содержать вклад изолированного хромофора, что требует надежного разграничения сигналов самой диады и входящей в ее состав субъединицы. Для решения этой задачи целесообразно использовать методику магнитофотоселекции (МФС).

3.3 Магнитофотоселекция в методе ВР ЭПР

Направление ориентации оптического дипольного момента перехода (ДМП) хромофора можно определить из измерений поглощения света с контролируемым направлением поляризации в образце, в котором все молекулы ориентированы одинаковым образом. Макроскопическое ориентирование молекул может быть получено с использованием нематических жидких кристаллов [81], вытянутых полимеров [82] или монокристаллов [83]. Тем не менее определение ориентации

вектора ДМП в изотропных образцах остается сложной задачей. В некоторых случаях эта проблема была решена с помощью поглощения поляризованного света в сочетании с использованием различных методов, например, ИК-Фурье-спектроскопии [84] или флуоресцентной спектроскопии [85].

МФС – это явление, наблюдаемое для фотовозбужденных триплетных состояний, генерируемых поляризованным светом. Ранее МФС использовалась для получения информации об ориентации ДМП [64, 86] в грубом приближении, что ДМП ориентирован вдоль одной из главных осей тензора РНП триплетного состояния [5, 64, 87]. В настоящий момент разработаны пакеты программ [88, 89], позволяющие рассчитывать ВР ЭПР-спектры, учитывающие вклад поляризованного и деполаризованного света, а также любое направление тензора РНП относительно вектора ДМП.

Расчеты спектров ВР ЭПР проводят в предположении, что ориентационное распределение триплетных молекул напрямую связано с распределением фотовозбужденных синглетных состояний, которые, в свою очередь, зависят от угла θ между $\vec{\mu}$ и $\vec{E} = E \hat{u}_E$ ($\hat{u}_E$ – единичный вектор поляризованного поля, $\vec{\mu}$ – вектор ДМП). Тогда можно легко вывести, что заселенность (p) возбужденных молекул синглетного состояния имеет вид $p \sim (\hat{u}_\mu \cdot \hat{u}_E)^2 = \cos^2 \theta$. Это ориентационное распределение молекул в триплетном состоянии учитывается при расчете спектров ВР ЭПР.

Полный расчет спектров ВР ЭПР проводится путем введения вероятности обнаружения возбужденной молекулы определенной ориентации в лабораторной системе отсчета:

$$p(\alpha, \beta, \gamma) = (\hat{u}_\mu \cdot \hat{u}_E)^2 / N, \quad (58)$$

где N — константа нормировки.

В общем случае функция ориентационного распределения зависит от трех углов Эйлера α, β, γ относительно преобразования молекулярной системы. И обычно используются два канонических направления поляризации

возбуждающего света: параллельно или перпендикулярно магнитному полю. Таким образом, принимая во внимание факторизацию плотности вероятности $p(\alpha, \beta, \gamma) = p(\alpha, \beta) p(\gamma)$, выражение для интенсивности линии может быть представлено в виде

$$I_{\alpha\beta}(B) = \frac{I_{\alpha\beta\gamma}(B)}{\int_0^{2\pi} p(\gamma) d\gamma} = \sum_{+/-} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} G [B_{res}(\alpha, \beta) - B] P_{\pm}(\alpha, \beta, B) p(\alpha, \beta) \sin \beta d\alpha d\beta. \quad (59)$$

Интегрирование проводится в молекулярной системе координат, где $G [B_{res}(\alpha, \beta) - B]$ – гауссова функция формы линии, B_{res} – резонансное значение поля в данной ориентации, а $P_{\pm}(\alpha, \beta, B)$ – разница между начальными заселенностями двух спиновых подуровней триплетного состояния.

Вероятность p направлений поляризации света параллельно или перпендикулярно магнитному полю может быть определена следующим образом: для магнитного поля, параллельного поляризации света,

$$p(\alpha, \beta, \gamma) = c \left[\frac{3}{8\pi^2} \cos^2 \beta \right] + (1 - c) \frac{1}{8\pi^2}; \quad (60)$$

для магнитного поля, перпендикулярного поляризации света,

$$p(\alpha, \beta, \gamma) = c \left[\frac{1}{8\pi^2} \sin^2 \beta \cos^2 \gamma \right] + (1 - c) \frac{1}{8\pi^2}. \quad (61)$$

В приведенных выше выражениях константа c определяет относительный вес поляризованного света по отношению к деполяризованному.

В экспериментах по МФС необходимо вращать плоскость поляризации света, и обычно это делается с помощью полуволновой пластинки (рисунок 32). Алгоритм применения методики МФС заключается в следующем:

- из измерений спектров ВР ЭПР с деполяризованным светом определяется начальные заселенности спиновых подуровней и величины РНП. Измерения с деполяризованным светом выполняются двумя способами: с помощью оптического деполяризатора либо путем математического сложения спектров. Во втором случае отдельно измеряются спектры для вертикальной и горизонтальной

поляризаций, после чего они суммируются в соотношении двух частей вертикальной к одной части горизонтальной. Такой подход был ранее применен в работе по исследованию порфиринов [90];

- из измерений спектров с горизонтальной и вертикальной поляризацией определяется направление ДМП относительно тензора РНП;

- зная направление вектора ДМП для фотовозбужденных синглетных состояний, можно определить, какое синглетное состояние участвует в ISC.

Обычно методика МФС применяется для систем, состоящих из одной молекулы хромофора.

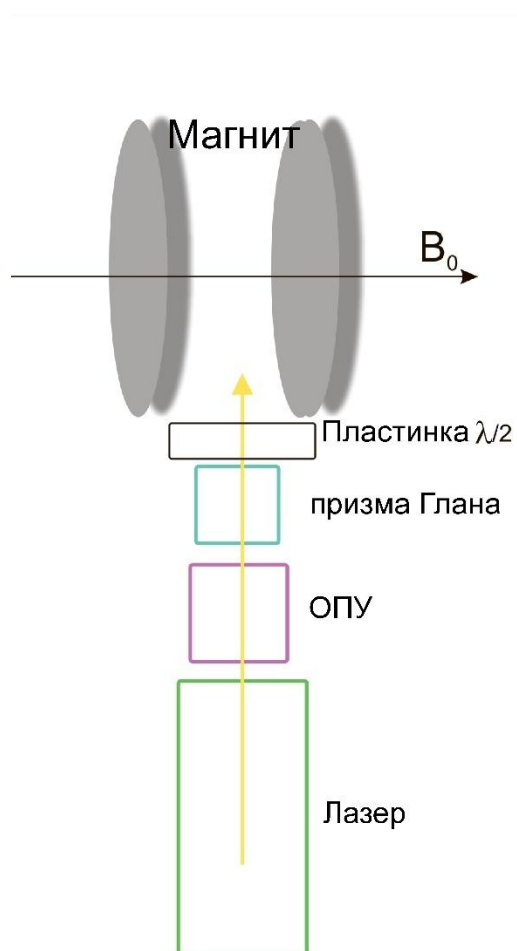


Рисунок 32 — Схема экспериментальной установки для проведения измерений методом ВР ЭПР с МФС (ОПУ — оптический параметрический усилитель)

Исследованы процессы ISC для двух производных BODIPY [91], не содержащих тяжелых атомов: BDP-B, обладающего закрученным π -сопряженным каркасом с бензо-конъюгацией, и BDP-P, содержащего фенантроновый фрагмент в цепи сопряжения (см. рисунок 33). Отметим, что BDP-B имеет (плоский π -сопряженный каркас и имеет более слабое поглощение в УФ-видимом диапазоне ($\epsilon = 3,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 569 нм) и флуоресценцию ($< 0,1\%$), короткоживущее синглетно-возбужденное состояние (время жизни флуоресценции 0,2 нс) и долгоживущее триплетное состояние (132,3 мкс). В отличие от BDP-B, более скрученный BDP-P характеризуется интенсивным поглощением в УФ-видимом диапазоне ($\epsilon = 9,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 640 нм), высоким квантовым выходом флуоресценции (70%), а также удлиненным временем жизни синглетного состояния (6,4 нс) и сокращенным временем жизни триплетного состояния (18,9 мкс). Для BDP-B идентифицировано темное состояние S_1 .

Проведен анализ спектров ВР ЭПР BDP-B и BDP-P, полученных при возбуждении образцов лазерным излучением, поляризованным перпендикулярно или параллельно магнитному полю. Для BDP-B общая картина ПЭС равна ААЕАЕЕ (рисунок 34а). Эта картина ПЭС отличается от 2,6-диiodoBODIPY и 2-iodoBODIPY, для которых триплетные состояния формируются посредством ISC

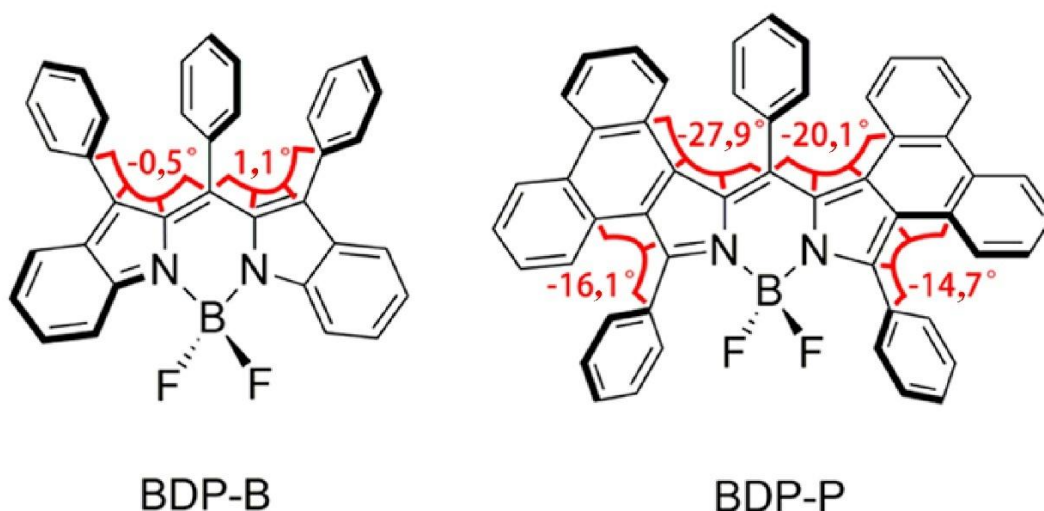


Рисунок 33 — Химические структуры соединений BDP-B и BDP-P [91]

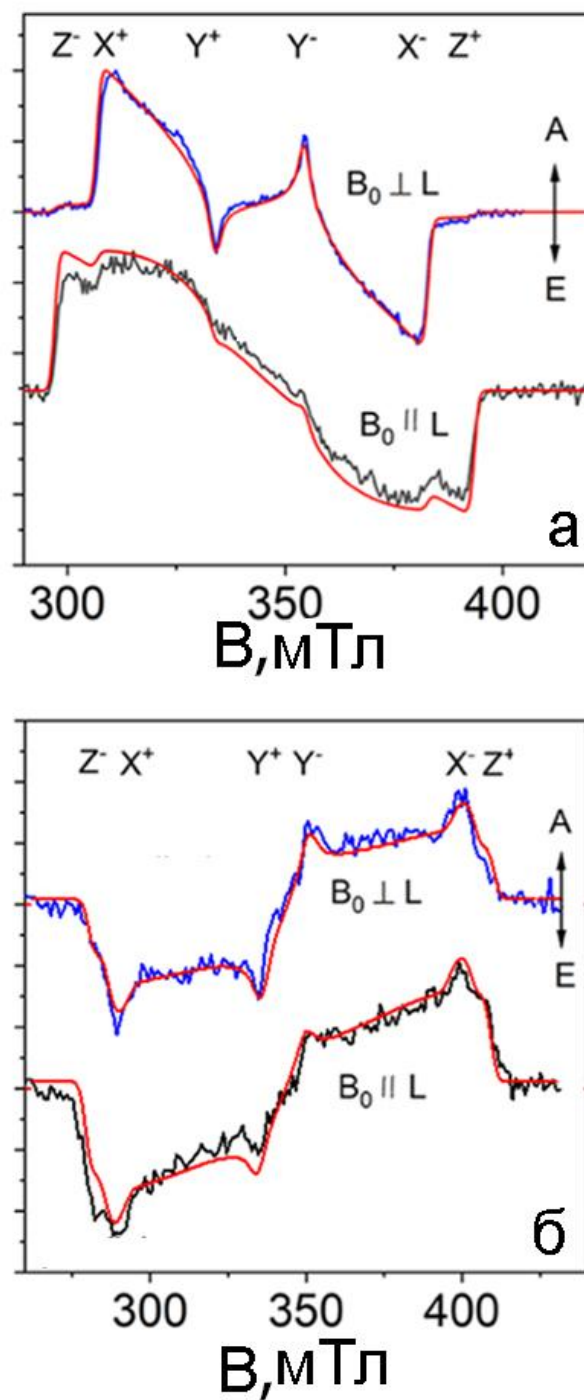


Рисунок 34 — Экспериментальные и рассчитанные спектры ВР ЭПР при различных ориентациях вектора поляризации света L и направления магнитного поля B_0 [91]: а — для BDP-B; б — для BDP-P. На рисунке введены следующие обозначения: красная линия — рассчитанный спектр; синяя линия — перпендикулярная ориентация; черная линия — параллельная ориентация

в присутствии тяжелого атома (спин-орбитальной связи), в этом случае картина ПЭС спектра ВР ЭПР триплетного состояния равна EEEAAA [37, 78]. Параметр $|D|$ триплетного состояния BDP-B определен как 1350 МГц, а значение $|E|$ как 260 МГц (таблица 7). Для сравнения 2-иодободипы имеет параметры D и E как -2595 и 575 МГц соответственно, а для 2,6-дииодободипы параметры D и E составляют -2962 и 655 МГц [37, 78] соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что триплетное состояние BDP-B локализовано на более протяженной π -сопряженной системе по сравнению с нативными производными BODIPY [92].

Таблица 7 — Параметры D , E , начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней и углы ω , ϕ ДМП для BDP-B и BDP-P (см. рисунок 35) [91]

Соединение	$[D; E]$, МГц	$[P_x:P_y:P_z]$	ДМП (ω, ϕ)
BDP-B	$[-1350; 260]$	$[1,00:0,00:0,00]$	$(10^\circ, 90^\circ)$
BDP-P	—	—	—
Спектр 1	$[-1820; 467]$	$[0,23:0,00:0,77]$	$(30^\circ, 45^\circ)$
Спектр 2	$[-1647; 420]$	$P_{+1} = 1, P_0 = 0, P_{-1} = 1$	$(30^\circ, 45^\circ)$

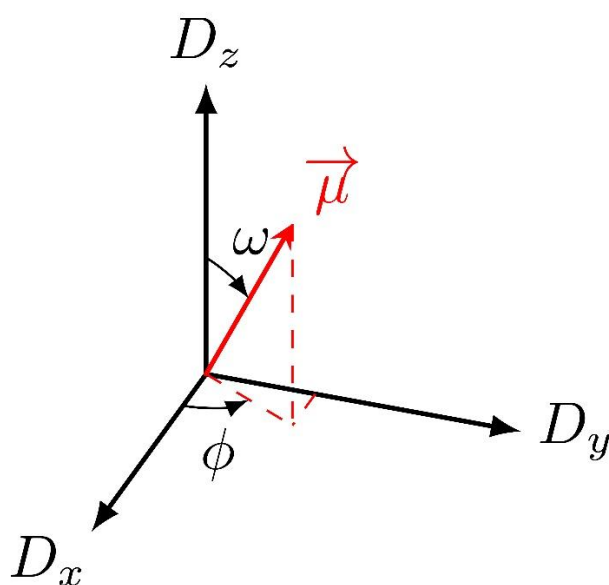


Рисунок 35 — Ориентация ДМП в системе координат тонкой структуры [90]

Для BDP-P сигнал ВР ЭПР в замороженном растворе не был обнаружен. При добавлении 20% этилиодида спектры ВР ЭПР наблюдаются с картиной ПЭС ЕЕЕААА (рисунок 34б, черная линия). Аналогичное исследование с применением этилиодида было проведено для соединения BDP-B (см. рисунок 36). Установлено, что внешний эффект тяжелого атома практически не сказывается на картине ПЭС. Тем не менее в спектре был зафиксирован триплетный сигнал (см. рисунок 37), возникновение которого обусловлено РЗ — на его долю приходится около 2/3 общей интенсивности. Данный спектр имеет характерную картину ПЭС – ЕАЕАЕА и может быть описан начальной заселенностью спиновых подуровней в магнитном поле ($P_{+1} = 1, P_0 = 0, P_{-1} = 1$). Параметры $|D|$ и $|E|$ BDP-P были определены как 1820 и 467 МГц соответственно (таблица 7). Стоит отметить этот результат, поскольку значение $|D|$ больше, чем для BDP-B (1350 МГц), однако BDP-P имеет больший π -сопряженный каркас. Моделирование показывает, что в BDP-P состояние T_z является перенасыщенным ($P_x:P_y:P_z = 0,23:0,00:0,77$, при $D < 0$, таблица 7). Эта селективность резко отличается от селективности для BDP-B.

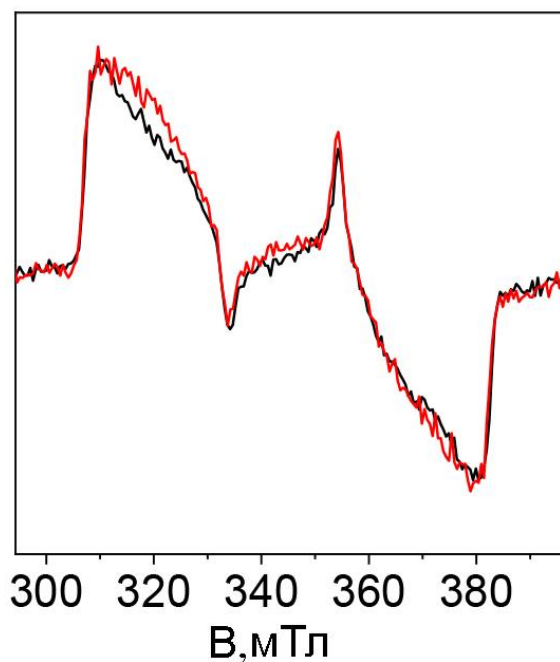


Рисунок 36 — Сравнение спектров ВР ЭПР, полученных при DAF = 400 нс, соединения BDP-B с добавлением 20% этилиодида (красная линия) и без него (черная линия) [91]

Сильная интенсивность z-компонент при возбуждении светом с параллельной поляризацией для этих двух молекул позволяет сделать вывод, что ДМП почти параллелен главному направлению z-оси **D**-тензора триплетного состояния (рисунок 34). Ориентации главных осей тензора РНП относительно ДМП были определены как 10° и 30° для BDP-B и BDP-P соответственно. Можно отметить, что при правильной ориентации фенильных групп молекул BDP-B и BDP-P имеют симметрию C_{2v} , поэтому ожидается, что главные направления тензора РНП и ДМП совпадают. Вместо этого обе молекулы имеют несоответствие между дипольной осью z и ДМП. Это можно интерпретировать как явное искажение симметрии, и искажение для BDP-P больше.

Из расчетов было установлено, что в отличие от BDP-P в BDP-B переход $S_0 \rightarrow S_1$ запрещен: он имеет очень малую силу осциллятора ($f = 0,10$). Однако переход $S_0 \rightarrow S_3$ вносит вклад в основную полосу поглощения с центром 569 нм (561 нм по расчетам) с большой силой осциллятора ($f = 0,89$). Следовательно, состояние S_3 релаксирует в состояние S_1 неадиабатически за счет сильной

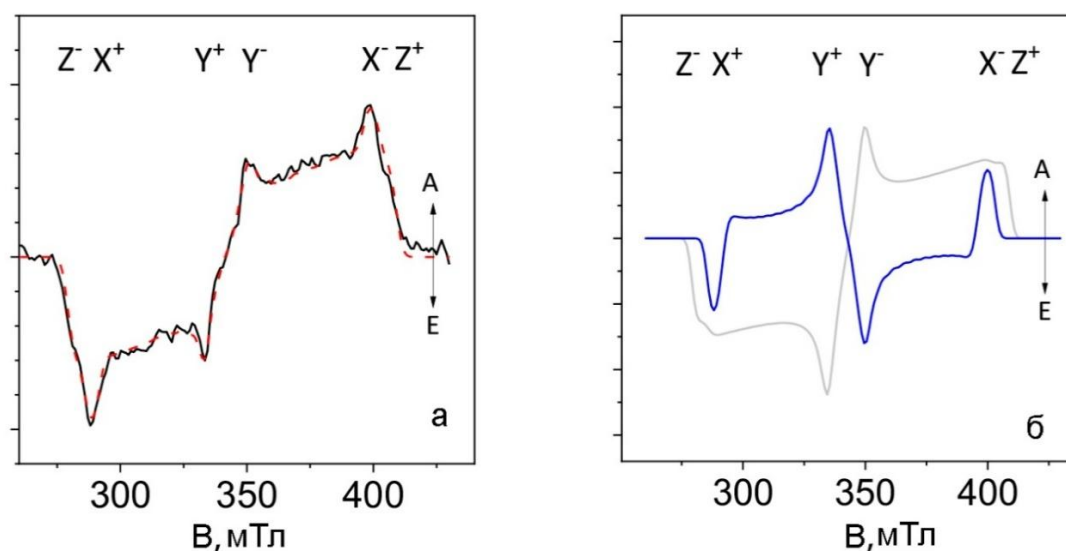
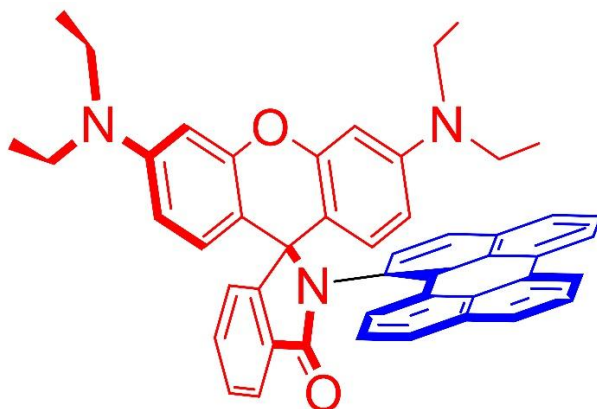


Рисунок 37 — Экспериментальный и рассчитанные ВР ЭПР-спектры для BDP-P [91]: а — с добавлением 20% этилиодида (черная линия — эксперимент, красная пунктирная линия — расчет); б — модельные спектры, которые использованы для описания экспериментального спектра (серая линия — спектр 1, синяя линия — спектр 2 (см. таблицу 7))

вибронной связи, которая должна быть доминирующей для такого низколежащего темного состояния. Эти теоретические предсказания подтверждаются коротким временем жизни флуоресценции BDP-B и тем, что направление ДМП для BDP-B практически не отличается от направления ДМП для BDP-P, у которого S_1 -состояние участвует в ISC.

Впервые была применена методика МФС для исследования диады, построенной из спирородамина(Rho) и перилена (Pery) [93]. Эта диада является структурно жестким и стерически перегруженной молекулярной системой. Фрагмент Rho прикреплен через связь N-C к электроноакцепторному фрагменту в 1-м положении фрагмента Pery (Rho-Pery-1, рисунок 38).

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 ЕАЕАЕА (рисунок 39). Впервые обнаружен значительный эффект МФС для диады. Картина ПЭС резко отличается от картины для 3-Br-Pery, которая имеет ПЭС вида ЕЕЕААА [51].



Rho-Pery-1

Рисунок 38 — Химическая структура диады, построенной из спирородамина(Rho) и перилена (Pery) [93]

Для 3-Br-Pery триплетное состояние формируется посредством ISC [94]. Отметим, что ПЭС Rho-Pery-1 (ЕАЕАЕА) отличается от большинства ранее описанных компактных диад, триплетные состояния которых сформированы за счет SOCT-ISC. В этих диадах фрагмент Pery выступает либо в роли донора, либо акцептора. Например, для ранее описанных диад перилен-фенотиазин триплетное состояние, локализованное на периленовом фрагменте, имеет ПЭС вида АААЕЕЕ или ЕЕАЕАА [51].

Параметры D и E были получены из моделирования спектров ВР ЭПР (таблица 8): 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 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 [93].

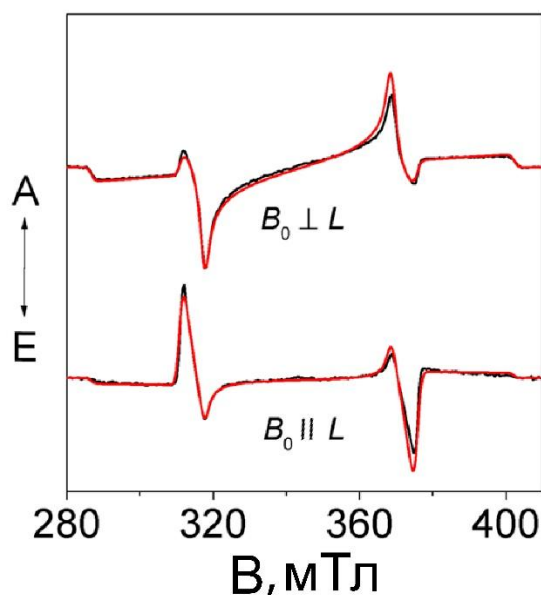


Рисунок 39 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР для Rho-Pery-1 полученные при различных ориентациях вектора поляризации света $\mathbf{L}$ и направления магнитного поля $\mathbf{B}_0$ ($B_0 \perp L$ — перпендикулярная ориентация, $B_0 \parallel L$ — параллельная) [93]

Как показано ранее, МФС отчетливо проявляется для диад, что открывает перспективы ее использования для изучения механизмов ISC. Данный подход позволяет получить дополнительную информацию о процессах безызлучательного перехода между состояниями.

Примером эффективности метода служит исследование диады на основе двух молекул нафталимида (NI) [95] (см. рисунок 40), где установлено, что ключевым элементом электронного строения таких соединений является наличие состояния с переносом заряда. Высокая эффективность ISC наблюдалась для диады, в которой один блок NI имеет 4-аминозаместитель, а другой блок NI без

Таблица 8 — Параметры D, E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [93]

Соединение	[D; E], МГц	[$P_x:P_y:P_z$]
Rho-Pery-1	[1620; 64]	[0,00:0,91:0,09]
3-Br-Pery [93]	[1590; 105]	[0,60:0,40:0,00]

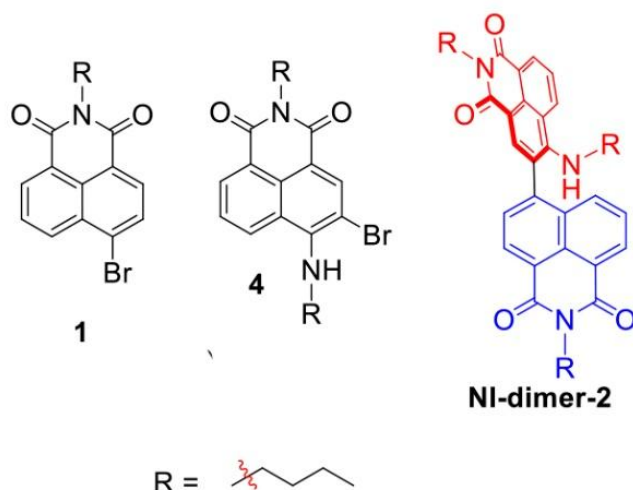


Рисунок 40 — Химические структуры производных нафталимида (NI) и диады, построенной из нафталимида (NI-dimer-2) [95]

него. Для другой диады, в котором оба блока NI не имеют аминзамещения, ISC не наблюдается, и соответственно, триплетное состояние в спектрах ВР ЭПР также не наблюдается.

Эффект МФС исследован для всех указанных соединений. Установлено, что ширина линий в спектрах ВР ЭПР остается неизменной при варьировании плоскости поляризации возбуждающего лазерного излучения (см. рисунок 41). Вместе с тем относительная интенсивность переходов при канонических ориентациях существенно зависит от направления поляризации, что прямо свидетельствует о наличии эффекта МФС.

Так, на примере соединения 1 (см. рисунок 41б) отчетливо видно

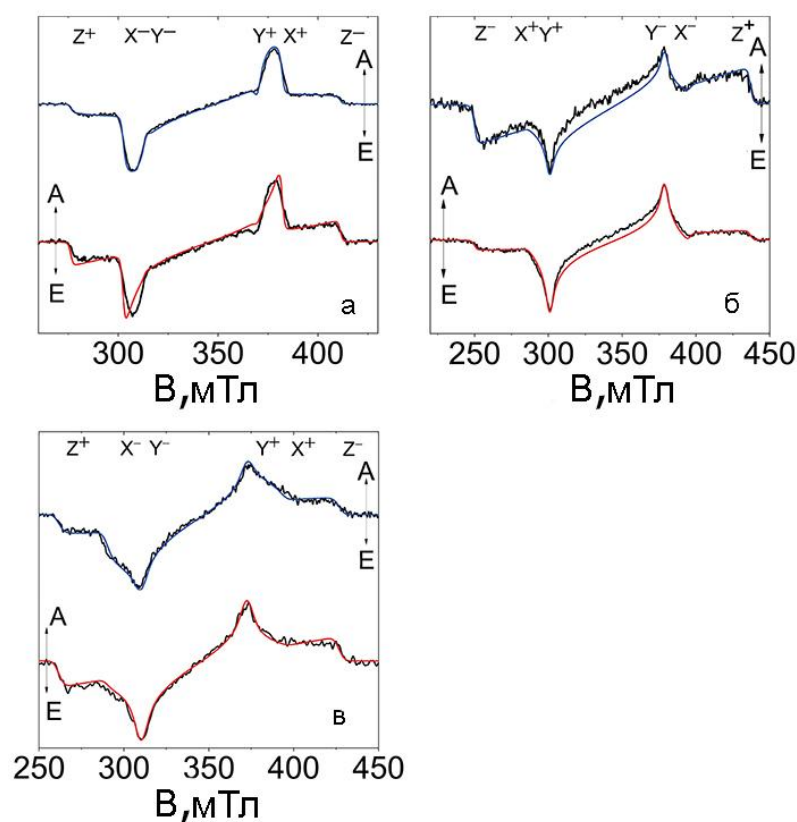


Рисунок 41 — Экспериментальные и рассчитанные спектры ВР ЭПР диады, полученные для разных ориентаций вектора поляризации света и направления магнитного поля [95]: а — для NI-dimer-2; б — для соединения 1 (см. рисунок 40); в — для соединения 4 (см. рисунок 40). На рисунке введены следующие обозначения: черная линия — эксперимент; красная линия — рассчитанный спектр для перпендикулярной ориентации; синяя линия — рассчитанный спектр для параллельной ориентации

значительное перераспределение интенсивности сигнала вдоль оси z при смене поляризации света. Увеличение интенсивности z -компоненты, где возбуждение параллельно внешнему магнитному полю, означает, что ДМП практически параллелен главному z -направлению триплетного состояния. Ориентации ДМП относительно тензора РНП для всех соединений определены с помощью моделирования спектров ВР ЭПР (см. таблицу 9).

Сравнивая полученные значения параметров тонкой структуры, начальную заселенность и направление ДМП для мономеров и для диады NI-dimer-2 можно заключить, что ISC в диаде NI-dimer-2 обусловлена механизмом SOCT-ISC. Картина поляризации для диады отлична от картины ПЭС для мономеров. И вектор ДМП направлен иначе, чем для мономеров. Это указывает на то, что S_1 -состояние для диады не участвует в процессах ISC.

Показано, что применение МФС в ВР ЭПР-спектроскопии позволяет определять ориентацию вектора ДМП относительно тензора тонкой структуры для хромофоров на основе одной молекулы. В сочетании с квантово-химическими расчетами этот подход также дает возможность выявлять существование темных возбужденных синглетных состояний.

Впервые продемонстрирована применимость МФС для компактных диад и показано, что полученная информация о направлении ДМП полезна для исследования механизмов ISC, протекающих в этих системах.

Таблица 9 — Параметры D , E , начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней и углы ω , ϕ ДМП [95]

Соединение	$[D; E]$, МГц	$[P_x:P_y:P_z]$	ДМП (ω , ϕ)
NI-dimer-2	[1894; -111]	[0,00:0,78:0,22]	75°, 65°
соединение 1 (рисунок 40)	[2630; -164]	[0,63:0,00:0,37]	0°, 0°
соединение 4 (рисунок 40)	[2314; 193]	[0,00:0,38:0,62]	80°, 0°

Все приведенные результаты исследования механизмов ISC были выполнены для «жестких» диад. Особый интерес представляют диады с «нежестким» каркасом, т.к. молекулярные системы на основе углерода с искривленной архитектурой, такие 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.

3.4 Влияние “закрученности” компактных диад на их фотоиндуцированные свойства

В первом примере исследования компактных диад с «нежестким» каркасом продемонстрированы свойства двух производных периленбисимида (PBI) с антрильными (PBI-1) и карбазольными (PBI-2) фрагментами (рисунок 42). Эти соединения имеют закрученные π -структуры и имеют красную область поглощения в УФ-видимой области по сравнению с нативным хромофором PBI [96]. Они обладают эффективной ISC (квантовый выход синглетного кислорода

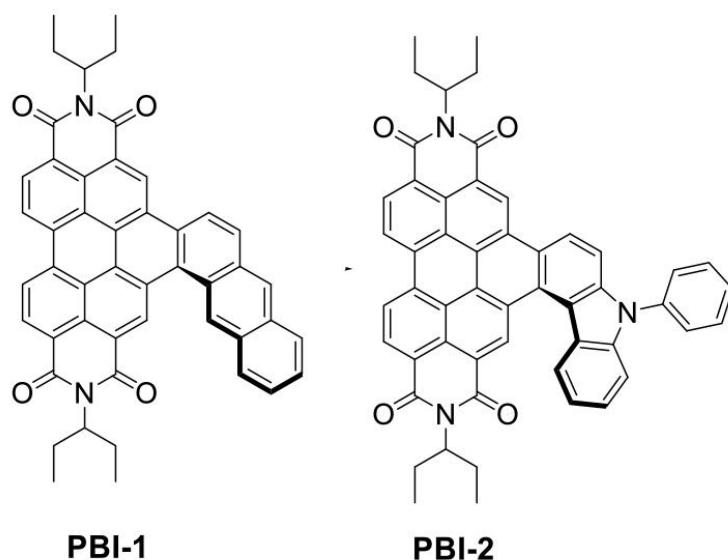


Рисунок 42 — Химическая структура диад, построенных из периленбисимида (PBI) с антрильными (PBI-1) и карбазольными (PBI-2) фрагментами [96]

составляет 85%) и долгоживущим триплетным состоянием (382 мкс в жидком растворе и 4,28 мс в твердой полимерной пленке). Закрученные производные имеют более высокую энергию T_1 (1,48–1,56 эВ) по сравнению с исходным хромофором PBI (1,20 эВ), что является преимуществом для применения производных в качестве триплетных фотосенсибилизаторов. Теоретический расчет плотности состояний Франка–Кондона, основанный на методах динамики возбужденных состояний, показал, что эффективность ISC в закрученных производных PBI обусловлена увеличением спин-орбитальной связи для состояний S_1-T_1 и S_1-T_2 [96].

Использование метода ВР ЭПР позволило исследовать механизмы ISC в этих закрученных структурах. Спектры ВР ЭПР PBI-1 и PBI-2, наблюдаемые в замороженном растворе, представлены на рисунках 43а, б соответственно. Спектры ВР ЭПР диад PBI-1 и PBI-2 демонстрируют ПЭС типа EAEAEA, тогда как у PBI наблюдается EEEAAA. Причиной возникновения триплетного состояния в последнем случае выступает спин-орбитальное взаимодействие [54].

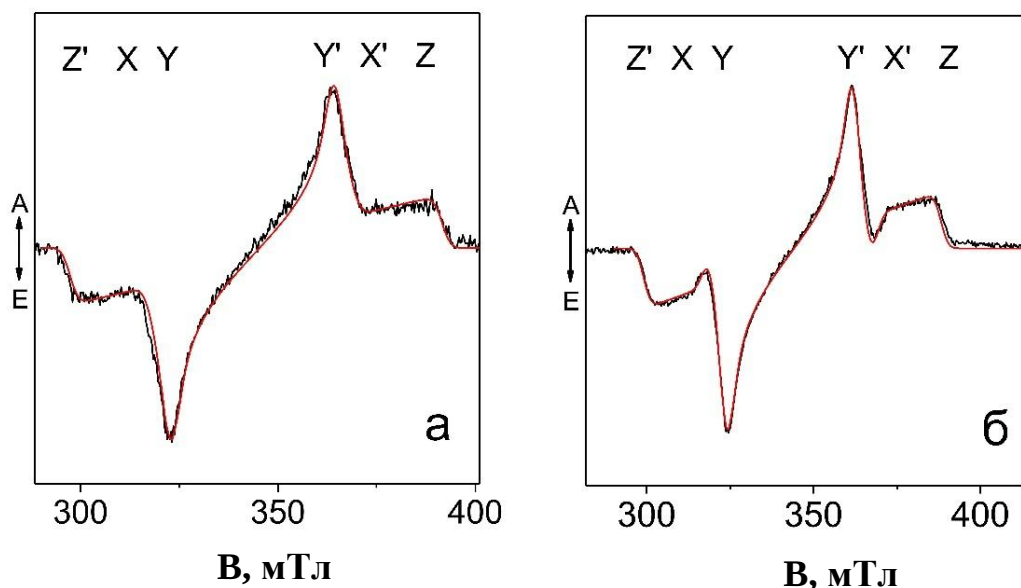


Рисунок 43 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР диад в X-диапазоне при температуре 80 К [96]: а — для PBI-1; б — для PBI-2

Параметры расщепления в нулевом поле для PBI-1 составляют $|D| = 47,1$ мТл и $|E| = 1,9$ мТл, тогда как для PBI-2 $|D| = 44,6$ мТл и $|E| = 2,2$ мТл. Параметры были получены путем моделирования спектров ВР ЭПР (таблица 10). Значение D аналогично плоскому фрагменту PBI ($|D| = 46,5$ мТл), ранее определенного для диад PBICz, в которых ISC была обусловлена механизмом SOCT-ISC [97]. Однако значение E значительно меньше, чем у плоского PBI ($|E| =$ около 4,2 мТл). Анализ параметров **D**-тензора позволяет сделать вывод, что в закрученных производных спиновая плотность триплетного состояния преимущественно локализована на фрагменте PBI.

Относительные заселенности триплетных подуровней определены, исходя из двух условий: $D > 0$ и $E < 0$ (таблица 10). Предсказать точный знак значений D и E из спектров ЭПР сложно. Предполагается, что знак $D > 0$ для текущих закрученных производных PBI.

Предполагая $D > 0$, относительные населенности трех триплетных подуровней PBI-1 составляют $P_x; P_y; P_z = 0,4; 0,6; 0,0$, что аналогично таковому для ранее описанной диады PBI-Ph1-PTZ ($P_x/P_y/P_z = 0,35; 1,00; 0,00$). Для обеих диад наблюдается перенаселенность состояния T_y ($P_y > P_x, P_z$) [53].

Таким образом спектроскопия ВР ЭПР показала, 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

Таблица 10 — Параметры D , E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [96]

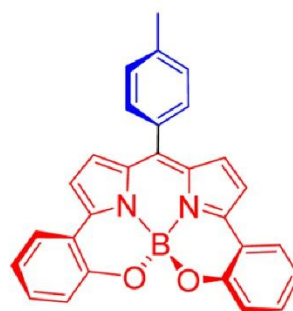
Соединение	$[D; E]$, мТл	$[P_x; P_y; P_z]$
PBI-1	$[47,1; -1,9]$	$[0,4; 0,6; 0,0]$
PBI-2	$[44,6; -2,2]$	$[0,2; 0,8; 0,0]$

антрилил и карбазольный фрагменты не является значительным. В противном случае значение D должно быть меньше. Это предположение подтверждается теоретическим расчетом спиновой плотности триплетного состояния [96].

Следующий пример, связанный с исследованием взаимосвязи между закрученным каркасом ароматических хромофоров и эффективностью ISC, выполнен для производной молекулы BODIPY, хелатированной N,N,O,O-бором (Ph-BO), имеющей сильно искаженную молекулярную структуру (рисунок 44) [98]. Этот хромофор обладает высокой флуоресценцией, демонстрируя неэффективную ISC (квантовый выход синглетного кислорода составляет 12%). Эти



An-BO



Ph-BO

Рисунок 44 — Химические структуры молекулы искаженного BODIPY, содержащего антрил в мезо-положении (An-BO) и производной молекулы BODIPY, хелатированной N,N,O,O-бором (Ph-BO) [98]

характеристики отличаются от свойств спиральных ароматических углеводородов, скрученный каркас которых способствует увеличению скорости ISC. Неэффективная ISC обусловлена наличием большой синглет-триплетной энергетической щели (0,61 эВ). Данное предположение экспериментально подтверждено для искаженной молекулы BODIPY, содержащей антрил в мезо-положении (An-BO, рисунок 44), для которой квантовый выход синглетного кислорода увеличивается до 40%. Повышенный выход ISC объясняется наличием состояния T_2 , локализованном на антрильном фрагменте, с энергией, близкой к энергии состояния S_1 [98].

Спектры ВР ЭПР Ph-BO и An-BO представлены на рисунке 45. Спектры полностью описываются наличием одиночного триплетного состояния. Более того, соответствующие параметры подгонки (D, E и P_x , P_y , P_z) сопоставимы для двух соединений, что ясно указывает на локализацию триплетного состояния на

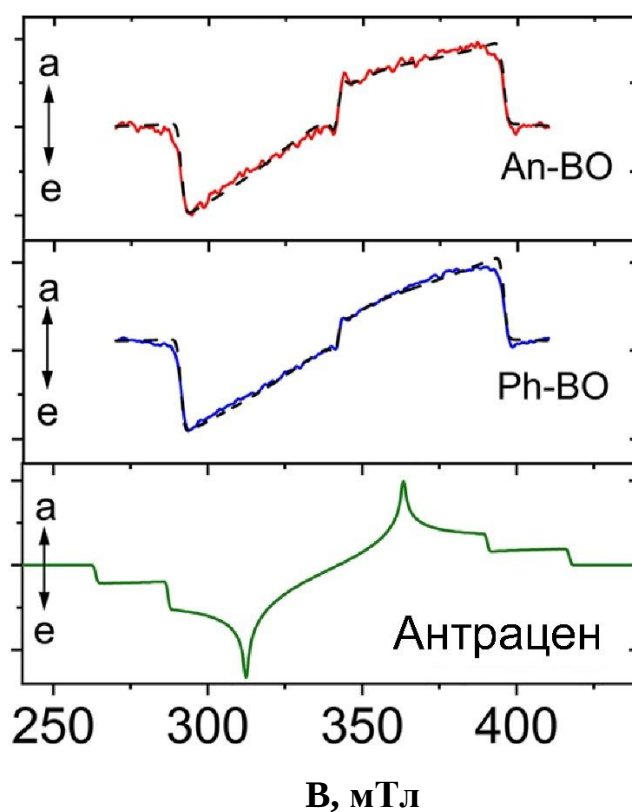


Рисунок 45 — Экспериментальные (цветные линии) и рассчитанные (черные пунктирные линии) спектры ВР ЭПР при температуре 80 К в X-диапазоне [98]

фрагменте ВО. Картина ПЭС для обоих соединений соответствует EEEAAA [37, 78, 99, 100]. Ранее зафиксированный в компактных ортогональных диадах BODIPY спектр ВР ЭПР триплетного состояния был обусловлен механизмом SOCT-ISC.

Картина ПЭС в подобных системах строго зависит от молекулярной структуры. Данный факт позволяет исключить механизм SOCT-ISC для An-BO, что полностью согласуется с результатами стационарной флуоресценции и фемтосекундной спектроскопии [98]. Ранее также было показано, что ПЭС триплетного состояния молекулярного конъюгата скрученного нафталина с BODIPY характеризуется ПЭС AEAEAE [101]. Таким образом, ПЭС триплетных состояний скрученных производных BODIPY сильно зависит от их молекулярной структуры [92]. И подобные системы скрученных производных BODIPY демонстрируют высокую селективность процессов ISC [94, 102].

Из моделирования спектров ВР ЭПР получены параметры D и E для Ph-BO: –1470 МГц и 477 МГц. Данные значения практически совпадают для An-BO (таблица 11). Схожие параметры D и E указывают на то, что состояние T_1 молекул ограничено хромофором ВО. Эти параметры отличаются от параметров для 2,6-дииодо-BODIPY, для которого значения D и E составляют –2940 МГц и 655 МГц (таблица 11), а ромбичность (неаксиальность) пространственного распределения волновой функции триплетного состояния E/D увеличена по сравнению с

Таблица 11 — Параметры D, E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [98]

Соединение	[D; E], МГц	$[P_x:P_y:P_z]$
An-BO	[–1470; 467]	[0,00:0,00:1,00]
Ph-BO	[–1470; 477]	[0,00:0,00:1,00]
2,6-дииодоBODIPY	[–2940; 655]	[0,00:0,15:1,00]

нативным BODIPY [37, 78]. Эти результаты показывают, что триплетное состояние делокализовано по закрученному молекулярному каркасу. Важно отметить, что параметры D и E для Ph-BO и An-BO практически совпадают для недавно рассмотренной производной BODIPY с нафталином, которая также имеет спиральную форму [101]. Соотношения заселенностей подуровней состояния T_1 для An-BO и для Ph-BO не различаются (таблица 11), при этом подуровень T_z состояния T_1 перенаселен для обоих, что подтверждается теоретическими расчетами [98]. Основной вывод данного примера заключается в том, что скрученное сопряжение не обязательно способствует увеличению ISC. Селективность процесса ISC, которая хорошо проявляется в картине ПЭС спектров триплетного состояния, сильно зависит от молекулярной структуры [92, 101–103]. И из анализа спектров ВР ЭПР можно установить локализацию триплетного состояния в закрученных системах [104].

Одним из классов новых триплетных фоточувствительных систем являются системы, обладающих термически активированной задержанной флуоресценцией (TADF). Это новый класс систем, перспективный для создания органического светоизлучающего диода (OLED) нового поколения. В компактных диадах может также наблюдаться TADF. Механизм в таких диадах малоисследован. Метод ЭПР-спектроскопии может установить механизмы разделения и рекомбинации зарядов в таких диадах.

3.5 Исследование компактных диад, обладающих термически активированной задержанной флуоресценцией, методами импульсной и ВР ЭПР-спектроскопии

Явление TADF было впервые обнаружено в начале XX века, но его механизм оставался неясным. Льюис и Каша открыли задержанную флуоресценцию Е-типа, когда повторно заселенные синглетные состояния вызывали задержанное излучение [105]. Паркер и Хэтчард исследовали задержанную флуоресценцию в

органических молекулах, разделяя ее на термически активированную (Е-тип) и триплет-триплетную аннигиляцию (Р-тип) [106].

Современные исследования показали, что небольшое расщепление между возбужденными синглетными и триплетными состояниями способствует эффективной обратной интеркомбинационной конверсии (rISC). Работы [107–110] сыграли ключевую роль в создании эффективных излучателей на основе органических молекул с TADF. В настоящее время материалы TADF рассматриваются как третье поколение OLED после флуоресцентных и фосфоресцентных устройств.

Диады, демонстрирующие TADF, также привлекают внимание благодаря их потенциалу для использования в OLED [108, 111–113]. 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 [112, 113].

Изначально была предложена модель с двумя состояниями для объяснения rISC [111]. Согласно этой модели, для наблюдения TADF состояния T_1 и S_1 должны иметь близкую энергию. Однако электронная конфигурация этих состояний остается неясной. В большинстве случаев предполагается, что эти состояния являются РЗ-состояниями, но переход между ними запрещен, что делает модель двух состояний недостаточной.

Большинство исследований TADF ограничиваются стационарной и временной фотолюминесцентной спектроскопией, которая не дает прямых доказательств существования «темных» состояний. Недавно была предложена модель трех состояний для диад: излучательное $^1PЗ$ -состояние, темное $^3PЗ$ -состояние и локализованное на хромофоре ^3LE -состояние [114, 115]. Последнее состояние необходимо для перехода из $^3PЗ$ - в $^1PЗ$ -состояние. Метод ВР ЭПР позволяет наблюдать спектры триплетных состояний $^3PЗ$ и ^3LE [58, 61, 116].

Излучатели с TADF могут найти также применение в биовизуализации, фотокатализе и датчиках кислорода, температуры и механического напряжения.

Однако остаются нерешенными вопросы влияния спин-вибронной связи и стабильности материала.

Особый интерес представляет новый класс соединений, сочетающих принципы TADF с мультirezонансной (MR) структурой [117]. Эти соединения имеют уникальную делокализацию электронных состояний, что обеспечивает малый стоксовый сдвиг, высокую эффективность фотолюминесценции и узкую полосу излучения. Механизм rISC в этих соединениях до конца не изучен, но предполагается участие более высоких триплетных состояний [118, 119].

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 [119]. Это, вероятно, связано с тем, что арены с большими плоскими каркасами π -сопряжения обычно имеют гораздо более низкие уровни энергии состояния T_1 , чем состояние PЗ, что делает процессы rISC и TADF невозможными.

В работах [58, 116, 120] исследованы новые компактные диады на основе PTZ и NI с целью тонкой настройки электронного взаимодействия и исследования его влияния на фотофизические свойства.

Для первой серии диад (см. рисунок 46) конформация диад ограничена

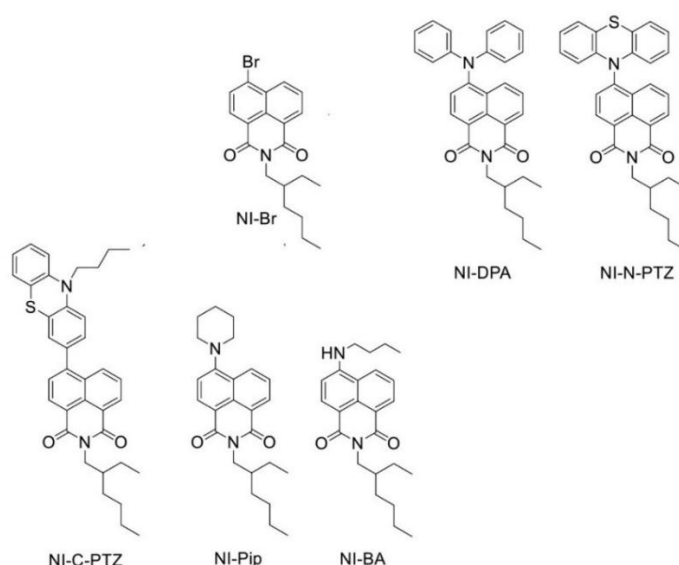


Рисунок 46 — Химические структуры диад на основе фенотиазина (PTZ) и нафталимида (NI) и производных нафталимида [58]

затрудненным вращением вокруг связей С-С или С-N. Конформация диады может влиять на ее электронные свойства, например, в случае ортогональной геометрии донора электронов и акцепторных блоков, при возникновении разделения зарядов и рекомбинации.

Спектры флуоресценции соединений представлены на рисунке 47. Общая тенденция заключается в том, что в диадах с сильной электронной связью между донором и акцептором дают более интенсивную эмиссию, чем для диад с более слабой электронной связью. Например, NI-Pip, NI-BA и NI-DPA демонстрируют более яркую эмиссию в гексане, чем NI-N-PTZ.

Исследовано излучение NI-N-PTZ и NI-C-PTZ в различных растворителях (рисунок 47б, в). Отметим, что в NI-N-PTZ наблюдается полоса излучения с центром 600 нм в гексане. Эта широкая бесструктурная полоса излучения относится к излучающему состоянию $^1P_3$, что подтверждается расчетами методами TD-DFT и ADC [121]. Такая полоса излучения не наблюдается в других растворителях, и флуоресценция тушится в полярных растворителях. Для NI-C-PTZ аналогичные полосы излучения наблюдались в гексане и толуоле (рисунок

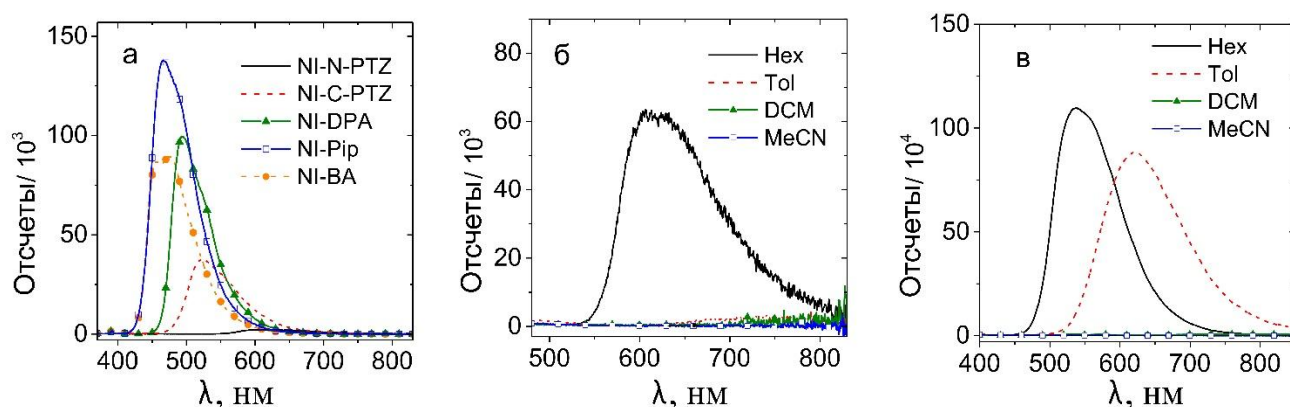


Рисунок 47 — Спектры флуоресценции в разных растворителях [58]: а — сравнение спектров флуоресценции для соединений, изображенных на рисунке 46, в гексане при накачке с $\lambda=350$ нм; б — для NI-N-PTZ; в — для NI-C-PTZ. Введены обозначения: Hex – гексан, Tol – толуол, DCM – дихлорметан, MeCN – ацетонитрил

47в). В системе NI-N-PTZ связь между фрагментами выражена слабее, чем в аналоге NI-C-PTZ. Вследствие этого у соединения NI-N-PTZ наблюдается меньшая энергетическая щель (ΔE_{ST}) и более низкая энергия первого возбужденного синглетного состояния S_1 . Поэтому именно оно демонстрирует повышенную чувствительность к полярности среды: при переходе от неполярного гексана ($\epsilon=1,88$) к умеренно полярному толуолу ($\epsilon=2,38$) происходит сильная стабилизация его S_1 -состояния за счет сольватации переноса заряда. У изомера NI-C-PTZ фрагменты связаны прочнее, что удерживает энергию S_1 -состояния на более высоком уровне по сравнению с NI-N-PTZ. При этом излучение изолированного хромофора нафталимида (NI) пренебрежимо мало.

Фотофизические свойства соединений представлены в таблице 12. Флуоресцентное излучение NI-N-PTZ (600 нм в гексане, 2,07 эВ) и NI-C-PTZ (522 нм в толуоле, 2,38 эВ) указывает на то, что энергия $^1P_3$ очень близка к триплетному состоянию хромофора NI (2,09 эВ) [67,74,75],

Таблица 12 — Фотофизические свойства* соединений, изображенных на рисунке 46

Соединение	λ_{abs} , нм	ϵ	λ_{em} , нм	τ_F , нс	τ_T , нс	Φ_F	Φ_Δ
NI-N-PTZ	330	0,182	600	22,6 (97%); 2581,0 (3%)	2,6	0,03	0,16
NI-C-PTZ	330	0,172	522	3,9	146,1	0,36	0,10
NI-DPA	440	0,122	494	13,8	—	0,70	0,00
NI-Pip	383	0,107	467	8,9	—	0,67	0,00
NI-BA	408	0,110	463	10,3	—	0,60	0,00

* λ_{abs} — максимальная длина волны поглощения в гексане, ϵ — молярный коэффициент экстинкции в $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, λ_{em} — длина волны испускания, τ_F — время жизни флуоресценции, τ_T — время жизни фосфоресценции, Φ_F — абсолютный квантовый выход флуоресценции, Φ_Δ — абсолютный квантовый выход синглетного кислорода

поэтому множество триплетных состояний может быть вовлечено в путь релаксации возбужденного состояния [17,38,39,41,77].

Влияние различных атмосфер на люминесценцию NI-N-PTZ и NI-C-PTZ проанализировано на рисунке 48. Обоснованием для такого рода измерений является то, что триплетное состояние может быть значительно потушено молекулярным кислородом [122]. Напротив, тушение нормальной флуоресценции жизни синглетного возбужденного состояния [122]. Обнаружено, что флуоресценция NI-N-PTZ значительно потушена в азириванном растворе по сравнению с деазириванным раствором. Тушение кислородом существенно

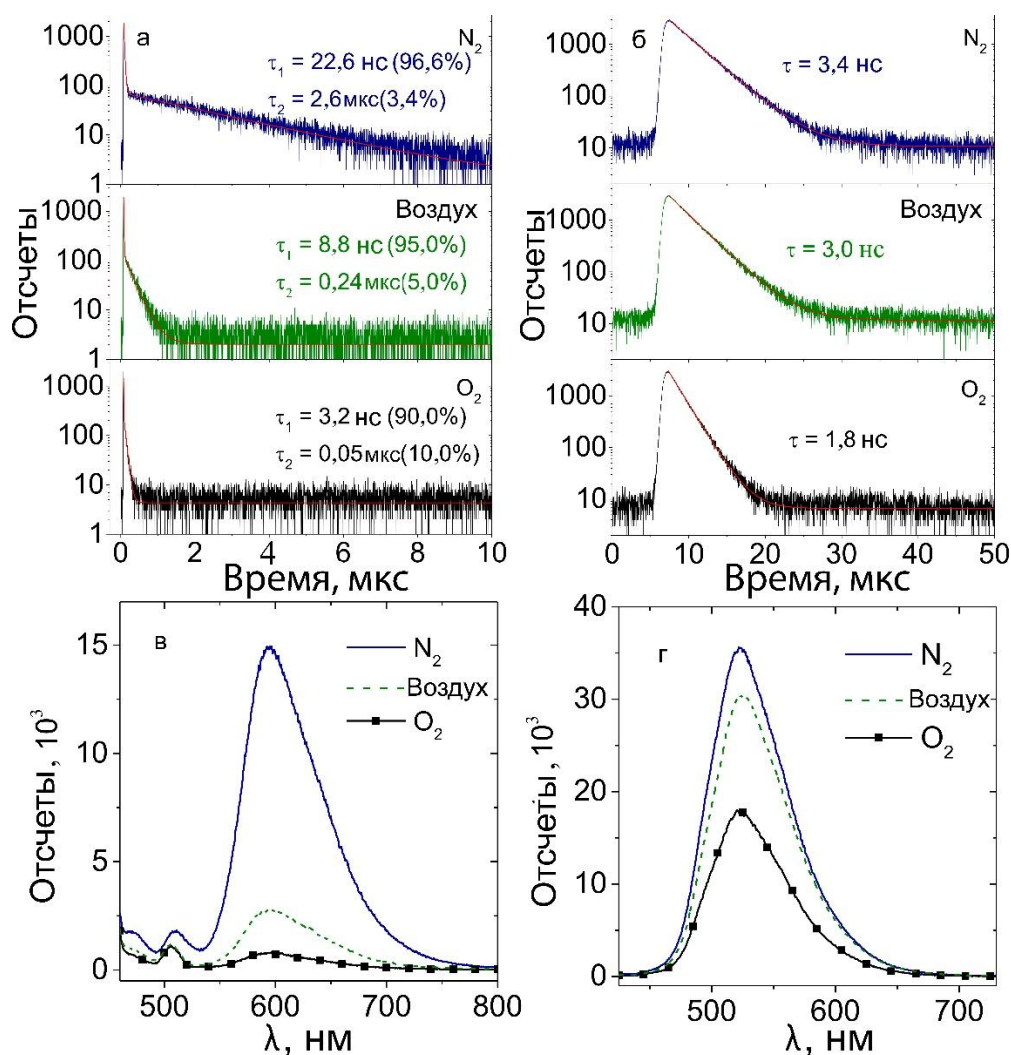


Рисунок 48 — Временные зависимости флуоресценции [58]: а — для NI-N-PTZ; б — NI-C-PTZ. Спектры флуоресценции, полученные в разных атмосферах (азот — N₂, воздух, кислород — O₂), в гексане: в — для NI-N-PTZ; г — для NI-C-PTZ

ограничено в растворе, насыщенном O_2 (см. рисунок 48в), из-за спиновой мультиплетности и малого времени жизни возбужденного состояния. Однако для NI-C-PTZ тушение значительно слабее (рисунок 48г). Полученные данные указывают на то, что триплетное возбужденное состояние вносит больший вклад в излучательный процесс NI-N-PTZ по сравнению с изомером NI-C-PTZ. Это свидетельствует о реализации механизма TADF в качестве основного канала свечения для соединения NI-N-PTZ.

Спектры ВР ЭПР NI-Br и NI-C-PTZ типичны для триплетных состояний с ПЭС типа EAEAEA (рисунок 49а, б). Параметры D и E, характеризующие расщепление триплетного состояния в нулевом магнитном поле, определены с помощью компьютерного моделирования (таблица 13). Знак параметра D ($D > 0$) для NI-Br определяется из эксперимента с использованием измерений в жидком кристалле. В остальных примерах расчета положительный знак параметра D выбирается по аналогии.

Наблюдаемая картина ПЭС может быть сформирована посредством процесса SO-ISC. Для NI-Br ISC обусловлена наличием тяжелого атома Br, а спиновая

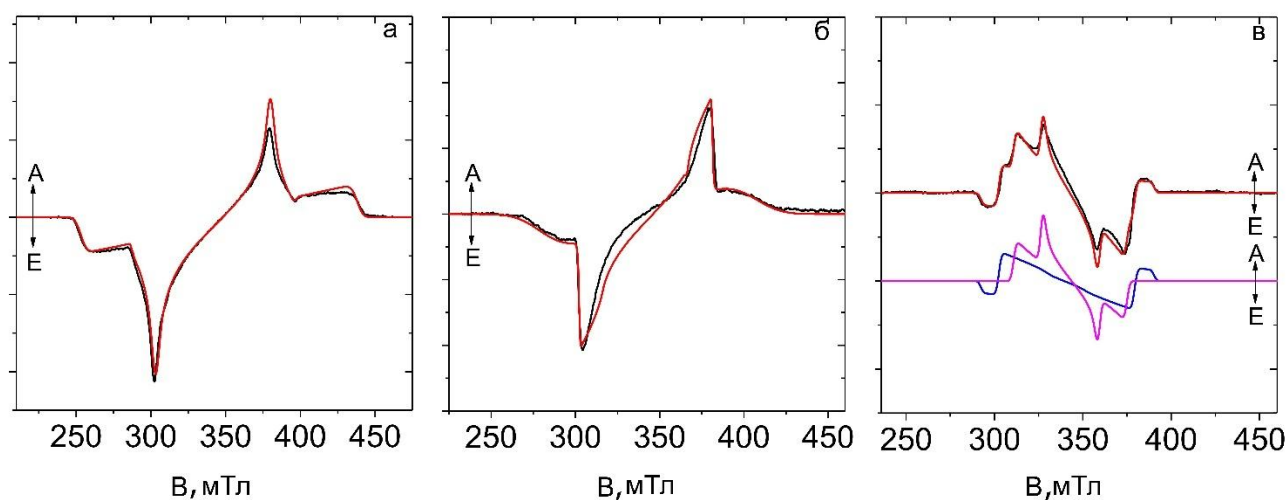


Рисунок 49 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР [58]: а — для NI-Br; б — для NI-C-PTZ; в — для NI-N-PTZ. Рассчитанный спектр для NI-N-PTZ получен суммой из двух модельных спектров Spectrum 1 (синяя линия) и Spectrum 2 (розовая линия)

плотность триплетного состояния локализована на NI. Для диад показано, что если ориентация между донором электронов и акцептором ортогональна, а перенос заряда между ними сопровождается значительным изменением орбитального углового момента, то рекомбинация заряда $^1P_3$ -состояния может сопровождаться переворотом электронного спина с непосредственным образованием триплетного состояния [47]. Следовательно, наблюдаемая картина ПЭС EAEAEA и изменение заселенностей подуровней NI-C-PTZ приписываются механизму SOCT-ISC. Однако параметр D и относительные заселенности подуровней NI-C-PTZ отличаются от таковых для NI-Br (таблица 13), обычный механизм SO-ISC также не может быть исключен для формирования картины ПЭС EAEAEA.

Значение параметра D для NI-C-PTZ (1800 МГц) намного меньше, чем у NI-Br (2590 МГц), что связано с делокализацией спиновой плотности триплетного состояния от фрагмента NI к фрагменту PTZ в NI-C-PTZ [67]. Параметр D также меньше ранее определенного значения для фрагмента NI (2227 МГц) [60].

Отметим, что для NI-N-PTZ ни механизм SOCT-ISC, ни механизм RP-ISC, которые могут индуцировать формирование ПЭС по отдельности, не могут дать удовлетворительного описания экспериментального спектра ВР ЭПР (рисунок 49в). Анализ показывает, что спектр NI-N-PTZ, который наблюдался при задержках 0,6–0,7 мкс, представляет собой сумму двух спектров, а именно Spectrum 1 и

Таблица 13 — Параметры D, E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [58]

Соединение	[D; E], МГц	$[P_x:P_y:P_z]$
NI-Br	[2590; –150]	[0,33;0,67;0,00]
NI-C-PTZ	[1800; –140]	[0,70;0,30;0,00]
NI-N-PTZ	—	—
Spectrum 1	[1380; –260]	[0,00;0,00;1,00]
Spectrum 2	[900; 0]	[0,00;1,00;0,00]

Spectrum 2. Spectrum 2 имеет картину ПЭС АААЕЕЕ. Экспериментальные и смоделированные спектры в Q-диапазоне (см. рисунок 50) лучше всего совпадают при $D = 900$ МГц и $E = 0$ МГц (см. таблицу 13).

Дальнейшие исследования [116] ряда диад на основе PTZ и NI (рисунок 51) показали, что наблюдаемые спектры также описываются суммой двух спектров. Данный ряд интересен тем, что в нем изменяется TADF, который был исследован оптической спектроскопией ранее [123]. Фотофизические данные приведены в работе [116].

Для всего исследованного ряда соединений были зарегистрированы спектры ВР ЭПР. Для TADF-излучателей NI-PTZ (рисунок 52а) исходная картина ПЭС ЕЕЕААА с течением времени после лазерного импульса трансформировалась в АААЕЕЕ. Таким образом, при увеличении задержки регистрации наблюдается инверсия паттерна электронной спиновой плотности $^3P_3$ -состояния (рисунок 52а). Аналогичное изменение спектра зафиксировано и для диады NI-N-PTZ [58]. Анализ экспериментального спектра ВР ЭПР для NI-PTZ показывает (рисунок 52б), что для удовлетворительного моделирования требуются два спектра. Один спектр имеет

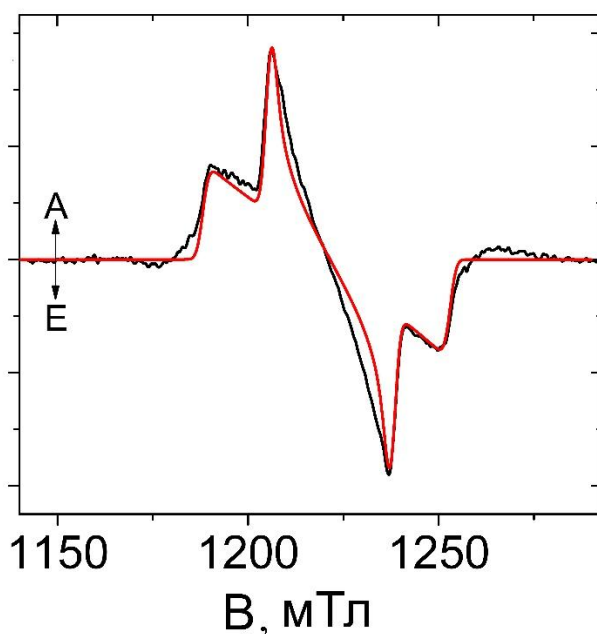


Рисунок 50 — Экспериментальный (черная линия) и рассчитанный (красная линия) ВР ЭПР-спектры для NI-N-PTZ в Q-диапазоне при температуре 80К [58]

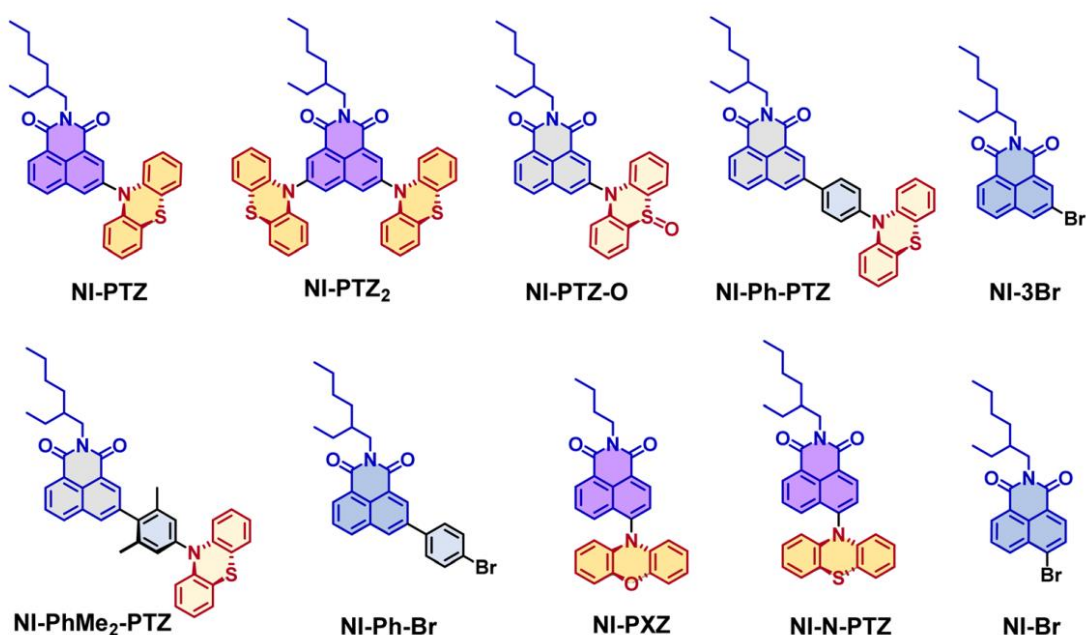


Рисунок 51 — Химические структуры диад на основе фенотиазина (PTZ) и нафталимида (NI), и производных нафталимида [116]

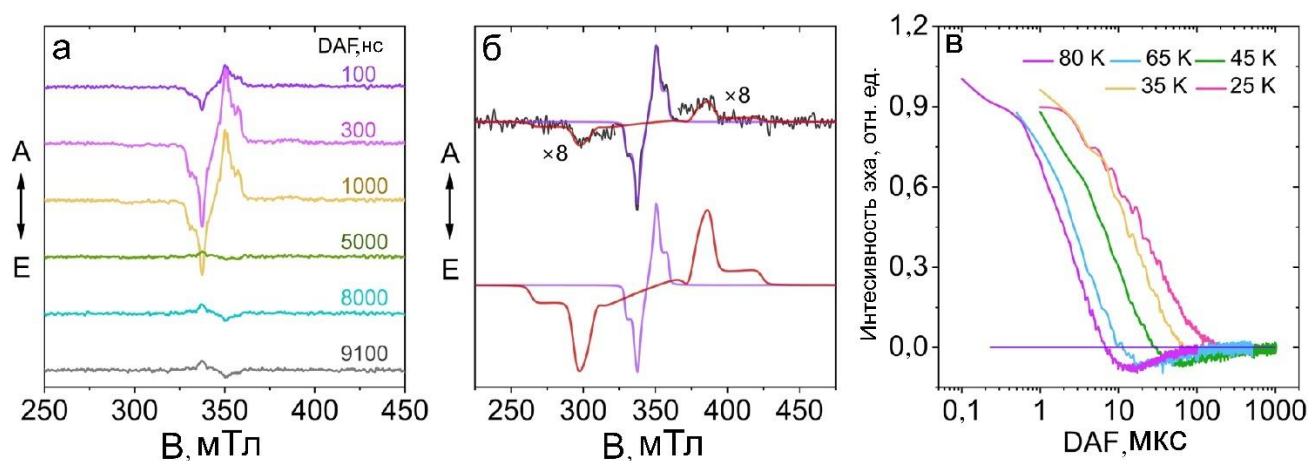


Рисунок 52 — Спектры ВР ЭПР для NI-PTZ [116]: а — при различных DAF; б — экспериментальный (черная линия) и рассчитанные (красная и фиолетовая линии, обозначенные как $S_{\text{pec 1}}$ и $S_{\text{pec 2}}$ соответственно) спектры; в — временная эволюция сигнала спинового эха от DAF для NI-PTZ при различных температурах. Сигнал эха регистрировался в магнитном поле 350 мТл

значительно больший параметр $|D|$, равный 2250 МГц, и параметр E , равный 150 МГц, с ПЭС EEAЕAA, что характерно для триплетного состояния, заселяемого по механизму SOCT-ISC. Основываясь на полученных величинах $|D|$ и E , это триплетное состояние относится к ^3LE . Несмотря на то, что интенсивность спектра Spes 2, соответствующая состоянию ^3LE , слаба, наблюдаемый сигнал можно отличить от фонового шума (рисунок 526).

С другой стороны, спектр Spes1 описывается гораздо меньшими параметрами $|D|$ и E , равными 430 МГц и 0 МГц соответственно. Таким образом, триплетное состояние с малым значением $|D|$ относится к $^3PЗ$ -состоянию [23,50,71], и данное значение $|D|$ $^3PЗ$ -состояния меньше, чем для NI-N-PTZ ($|D| = 900$ МГц). Форма триплетного спектра позволяет считать, что электронное обменное взаимодействие и электронное спин-спиновое дипольное взаимодействие значительно больше, чем в РП, 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 $^3PЗ$ -состояния в спектрах ВР ЭПР. Аналогичная тенденция наблюдалась при сравнении диады NI-PTZ с диадой NI-PTZ-О, поскольку доля $^3PЗ$ -состояний уменьшалась в NI-PTZ-О, а TADF не наблюдался. Однако для NI-PTZ₂ TADF слабее, чем у NI-PTZ. Это связано с тем, что нижними триплетным состоянием является $^3PЗ$ -состояния. Следовательно, вывод о том, что излучатель TADF демонстрирует более значительный вес $^3PЗ$ -состояния в спектрах ВР ЭПР, применим только к случаю, когда состояние ^3LE является низколежащим триплетным состоянием.

Причиной инверсии ПЭС в спектрах ВР ЭПР $^3PЗ$ -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) [37]; (II) перенос энергии между $^3PЗ$ - и ^3LE -состояниями, приводящее к селективности процесса $^3PЗ \rightarrow ^3LE$ по электронному спину. Температурная зависимость интенсивности электронного спинового эха как функция от DAF отображает инверсию ПЭС и показывает существенное изменение динамики

населенностей $^3P_3$ -состояния с понижением температуры (см. рисунок 52в). Этот экспериментальный факт подтверждает роль спин-вибронного взаимодействия в инверсии населенностей $^3P_3$ -состояния. Начальная картина ПЭС спектра соответствует перенаселенности T_x $^3P_3$ -состояния (рисунок 52а), что согласуется с расчетом констант спин-орбитальных матричных элементов (SOCME), включающим приближение Герцберга–Теллера [116], между ^3LE - и $^3P_3$ -состояниями. 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 $t(T_z) \geq t(T_y)$. Экспериментальные спектры ВР ЭПР смоделированы с помощью программы, учитывающей анизотропию скоростей распада подуровней триплетного состояния, а также спин-решеточную и спин-спиновую релаксацию [124]. Спектры, представленные на рисунке 53, смоделированы с параметрами $t(T_x) = t(T_y) = 5$ мс и $t(T_z) = 50$ мс, и наблюдаемая временная эволюция спектров хорошо

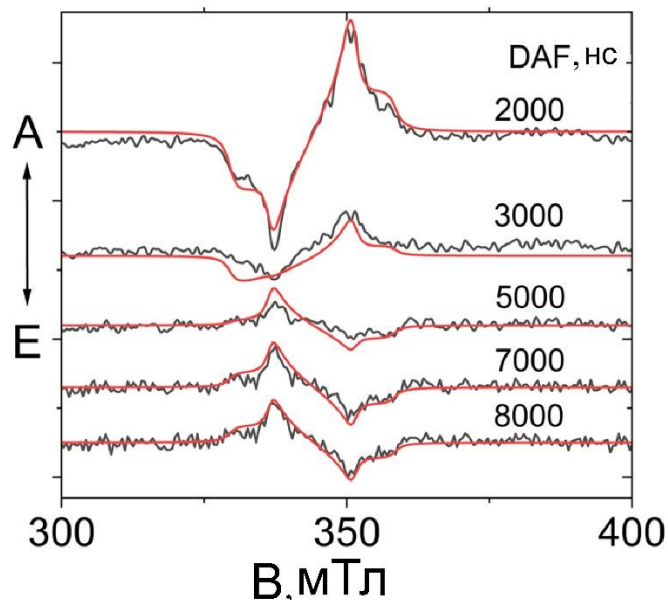


Рисунок 53 — Экспериментальная (черная линия) и рассчитанная (красная линия) эволюции ВР ЭПР-спектров для NI-PTZ [116]

воспроизводятся 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.

Ранее было опубликовано исследование ВР ЭПР эталонных излучателей TADF на основе карбазолилдицианобензола (4Cz-IPN) [67]. Результаты показывают, что индуцированный сверхтонкой связью ISC, т.е. RP-ISC [54, 60], играет значительную роль в TADF. Это связано с тем, что спектр ВР ЭПР состояния ^3LE имеет характерную картину ПЭС за счет механизма RP-ISC, т.е. AEEAAE, [125, 126], которая отличается от триплетного состояния, заселяемого по обычному механизму SO-ISC. С другой стороны, состояние ^3LE , наблюдаемое для эталонных излучателей TADF Cz-T и PIC-TRZ, имеет ПЭС EEEAAA, что характерно для триплетного состояния, заселяемого по механизму SO-ISC. Для диады NI-PTZ наблюдается ^3LE -состояние с ПЭС EEAEAA, что исключает механизм RP-ISC. Предполагается, что основной механизм формирования ПЭС связан с SOCT-ISC. [127, 128]. Другое исследование 4Cz-IPN методом ВР ЭПР не подтвердило механизм RP-ISC [129]. Результаты показали, что торсионные колебания способствуют SO-ISC, однако в обоих случаях $^3\text{PЗ}$ -состояние не наблюдалось.

Следует отметить, что для диад, построенных из NI и PTZ, для которых наблюдается TADF, характерно формирование $^3\text{PЗ}$ -состояние. Одновременное наблюдение $^3\text{PЗ}$ - и ^3LE -состояний для этих соединений и его корреляция с механизмом TADF предоставили экспериментальные доказательства возможного механизма спин-вибронной связи в процессе TADF в электронных донорно-акцепторных диадах [23,39,42,50]. Одной уникальной характеристикой текущих TADF-излучателей является инверсия ПЭС при увеличении DAF, что редко наблюдалось в предыдущих исследованиях TADF-излучателей [61, 67, 129].

Для удовлетворительного описания спектров ВР ЭПР диады NI-PTZ-О необходимо учитывать вклад двух типов состояний (рисунок 54). При этом доля спектра ^3LE -состояния в общем сигнале оказывается существенно выше, чем у соединения NI-PTZ (рисунок 52б). Это согласуется с оптическими спектральными

исследованиями [123]. Инверсия ПЭС соединения NI-PTZ-O (см. рисунок 54а) согласуется с аналогичной зависимостью для исходного NI-PTZ (см. рисунок 52а). Однако разница энергий между ^3LE - и $^1\text{PЗ}$ - состояниями относительно велика, поэтому она не вызывает rISC.

Для диады NI-PTZ₂ (рисунок 55) $^3\text{PЗ}$ -состояние также наблюдалось с $|D|$,

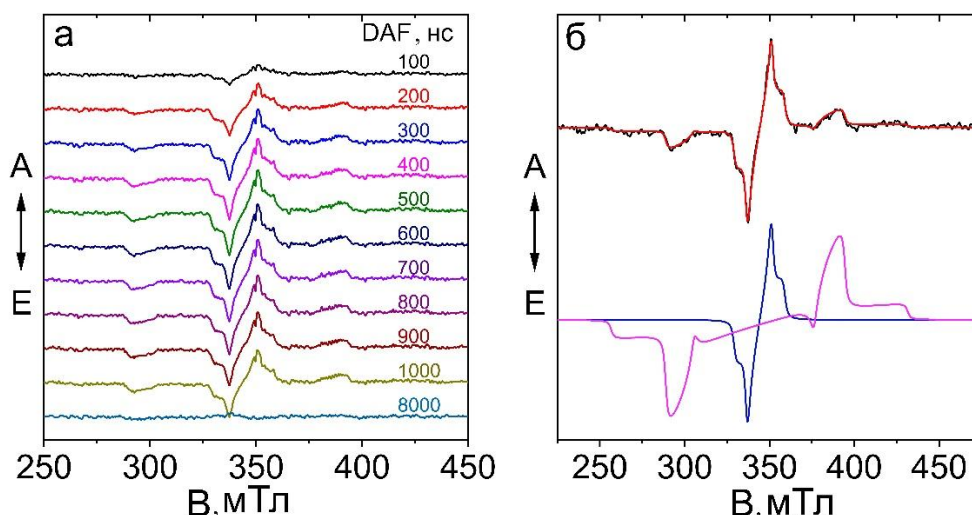


Рисунок 54 — Спектры ВР ЭПР для NI-PTZ-O [116]: а — для различных DAF; б — описание наблюдаемого спектра (красная линия — расчет, черная линия — эксперимент). Рассчитанный спектр получен как сумма спектров Spectrum 1 (синяя линия) и Spectrum 2 (фиолетовая линия)

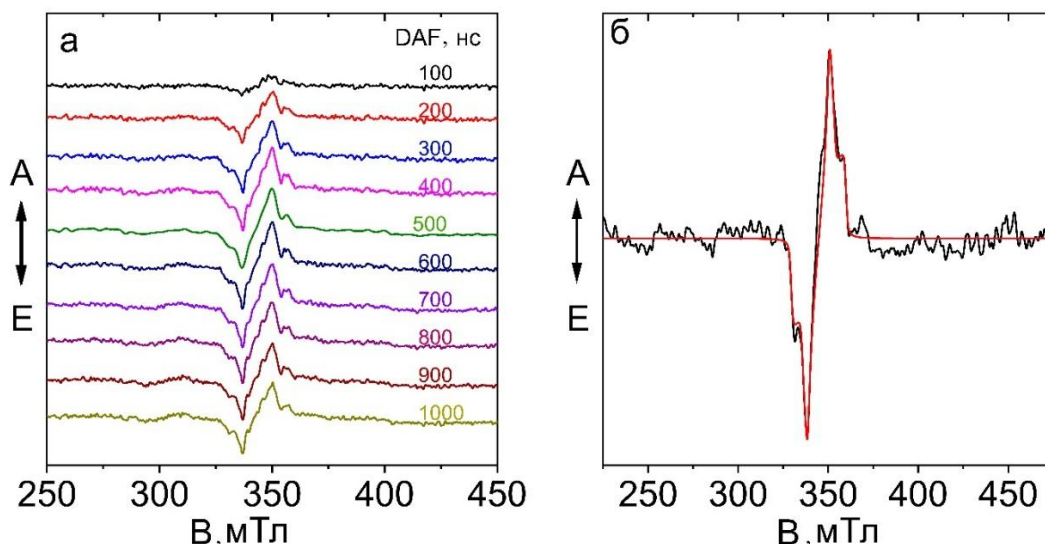


Рисунок 55 — Спектры ВР ЭПР для NI-PTZ₂ [116]: а — временная эволюция при различных DAF; б — описание наблюдаемого спектра (красная линия -расчет, черная линия - эксперимент)

равным 425 МГц, и $E = 0$ МГц. Ранее было обнаружено, что для этой диады наблюдается слабая TADF [123]. Однако в этом случае наблюдается 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 ^3PZ - состояниями. В результате для NI-PTZ (эффективность TADF высокая) и NI-PTZ₂ (эффективность TADF низкая) нижними триплетным состоянием являются ^3LE - или ^3PZ -состояния 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 ^3PZ -состояние, кинетика замедленной флуоресценции 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 PZ-состояния примерно на 0,7 эВ по сравнению с NI-PTZ. Для данных диад характерно проявление TADF [123], поскольку их энергия PZ-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. Таким образом, данный спектр относится к состоянию ^3LE .

Аналогичный спектр ВР ЭПР наблюдался для NI-PhMe₂-PTZ (рисунок 56б). 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 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-PhPTZ. Поэтому наличие метильной группы обуславливает изменение пространственной ориентации между NI и PTZ, что приводит к наблюдению различных картин ПЭС триплетного состояния.

Данные исследований методом ВР ЭПР в целом хорошо согласуются с результатами оптических спектров (см. рисунок 57). Для NI-PTZ в неполярных

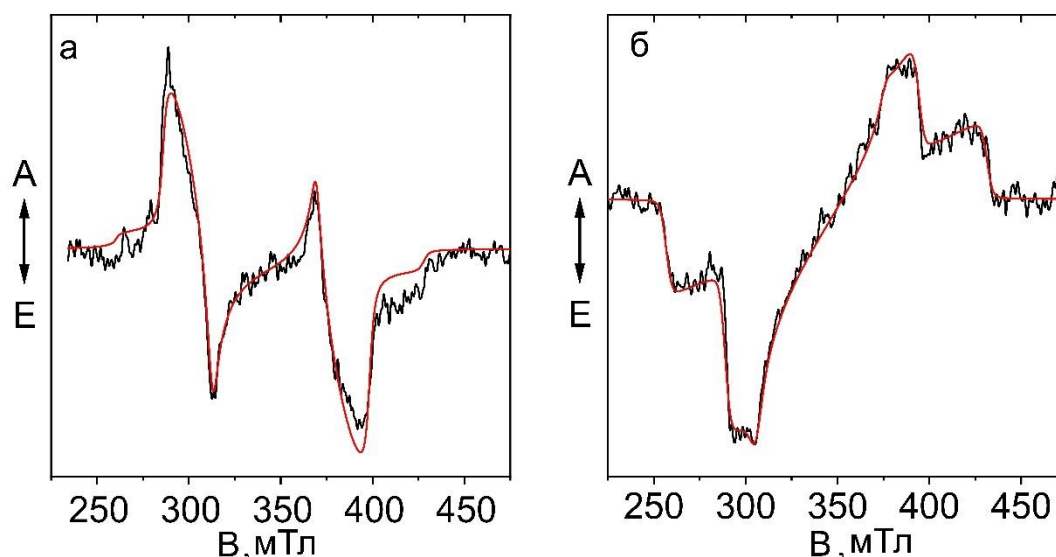


Рисунок 56 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР при температуре 80 К в X-диапазоне [116]: а — для NI-Ph-PTZ; б — для NI-PhMe₂-PTZ

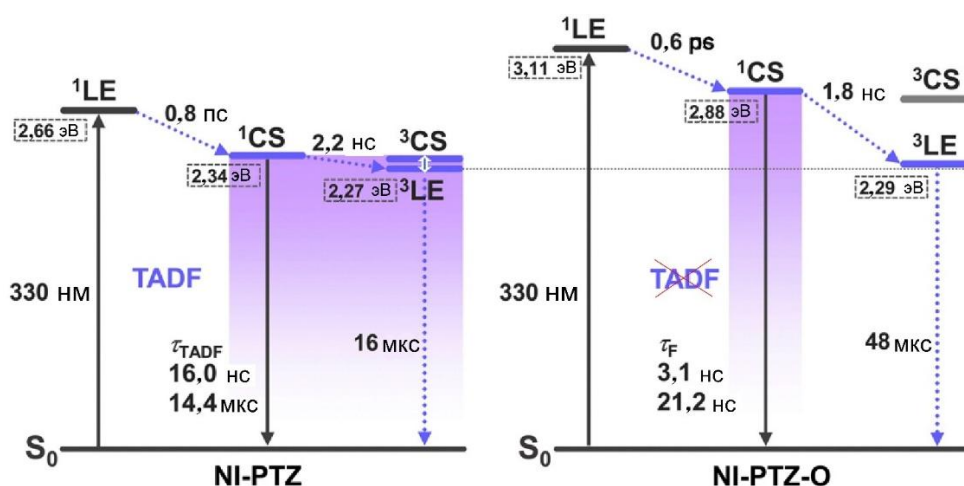


Рисунок 57 — Схемы Яблонского иллюстрирующие фотофизические процессы в NI-PTZ и NI-PTZ- O [116]. Введены обозначения: ¹LE – локализованное синглетное состояние; ³LE – локализованное триплетное состояние; ¹РЗ – синглетное состояние с разделенными зарядами; ³РЗ - триплетное состояние с разделенными зарядами

растворителях, таких как гексан, $^1P3$ - и $^3P3$ -состояния имеют схожую энергию с ^3LE -состоянием, и наблюдается TADF. Спектры ВР ЭПР подтверждают сосуществование $^3P3$ - и ^3LE -состояний. Предполагается, что ISC в донорно-акцепторных излучателях TADF осуществляется посредством механизма SOCT-ISC. Однако для NI-PTZ в полярных растворителях энергия $P3$ -состояния значительно уменьшается, а энергетический зазор между $P3$ - и ^3LE -состояниями увеличивается, поэтому TADF не наблюдается. Для NI-PTZ-O, NI-Ph-PTZ и NI-PhMe₂-PTZ TADF также не наблюдается, поскольку энергия $P3$ -состояния значительно увеличивается.

Следующим этапом работы является исследование фотофизических свойств диад, построенных также из PTZ и NI, но с большим расстоянием между ними (рисунок 58). В отличие от ранее описанных аналогов NI-PTZ, наблюдалась значительная полоса испускания $P3$ -состояния с центром около 600 нм [120] и флюоресценция с временами жизни 13,8 нс (42%) и 321,6 мкс (56%). Наносекундная временная абсорбционная спектроскопия показывает, что в циклогексане (CHX) наблюдается только состояние ^3NI (время жизни $\tau = 274,7$ мкс), в ацетонитриле (ACN) наблюдается только $P3$ -состояние ($\tau = 1,4$ мкс), тогда как в растворителе с промежуточной полярностью, таком как толуол (TOL), наблюдаются как состояния $^3NI^*$ (более короткоживущие), так и $P3$ -состояния. Фемтосекундная спектроскопия временного поглощения показывает,

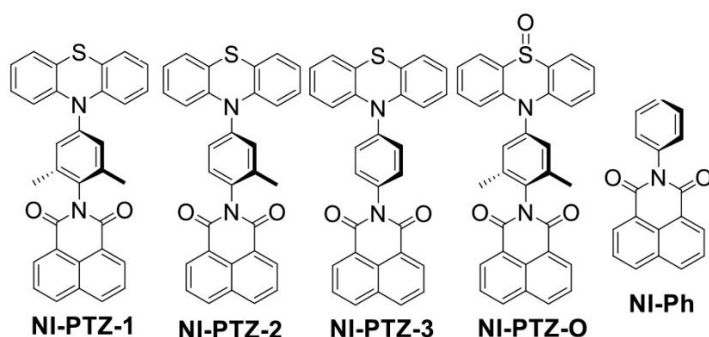


Рисунок 58 — Химические структуры диад на основе фенотиазина и нафталимида [120]

что разделение зарядов происходит как в неполярных, так и в полярных растворителях с постоянными времени от менее 1 пс в ACN до примерно 60 пс в СНХ.

Методом ВР ЭПР первоначально исследовано эталонное соединение NI-Ph (рисунок 59а). 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. Для диады NI-PTZ-1 наблюдается схожий спектр ВР ЭПР как для 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 (таблица 14). Эти значения близки к хромофору NI, поэтому триплетное состояние ограничено фрагментом NI (т.е. состоянием ^3LE). Это подтверждается более высокой энергией состояния T_1 фрагмента PTZ (2,6 эВ), чем фрагмента NI

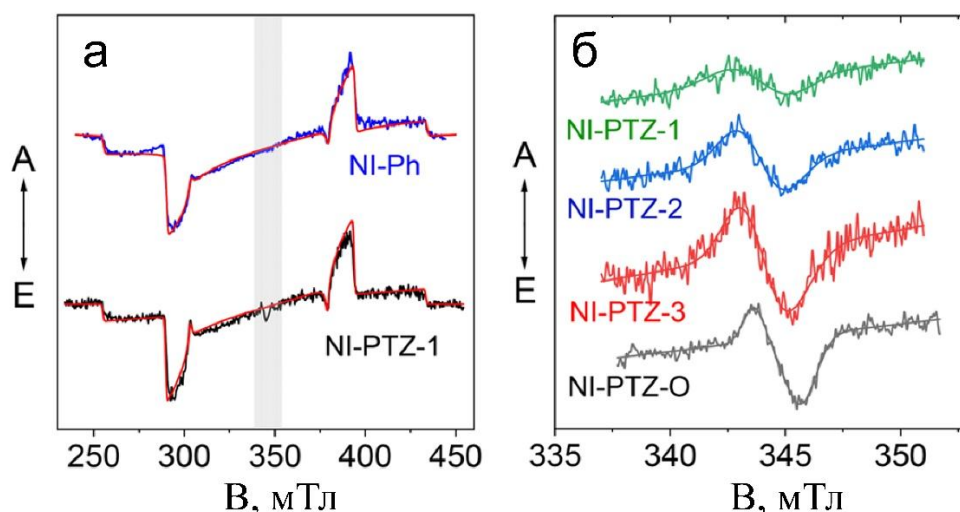


Рисунок 59 — Спектры ВР ЭПР [120]: а — экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры для NI-Ph и NI-PTZ-1; б — центральная часть спектра для NI-PTZ-1, NI-PTZ-2, NI-PTZ-3, NI-PTZ-O

(2,3 эВ) [130, 131]. Кроме того, для триплетного состояния фрагмента PTZ обнаружено значительно более высокое значение D , составившее 3747 МГц [132].

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. Аналогичный результат был получен для диады NI-антрил с фенильным линкером между двумя звеньями [133] и подтверждается результатами, полученными для диады NI-PTZ, содержащей гибкий линкер, для которой предполагается, что $^1\text{NI}^*$ является предшественником РЗ-состояния, а ^3NI - состояние не образуется в результате РЗ. Следует отметить, что в замороженном растворе при 80 К эффект сольватации в значительной степени устраняется. Таким образом, полярность микроокружения должна быть очень низкой. Аналогичные результаты наблюдались для NI-PTZ-2 и NI-PTZ-3.

Тщательный анализ спектров ВР ЭПР NI-PTZ-1 показывает наличие слабого узкого сигнала в середине спектра (см. рисунок 596). 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 [133–135]. Аналогичные результаты наблюдаются для NI-PTZ-2 и NI-PTZ-3. Для ранее

Таблица 14 — Параметры D , E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [120]

Соединение	$[D; E]$, МГц	$[P_x:P_y:P_z]$
NI-PTZ-1	$[2500; -132]$	$[0,87:0,13:0,00]$
NI-PTZ-2	$[2500; -132]$	$[0,89:0,11:0,00]$
NI-PTZ-3	$[2500; -132]$	$[0,90:0,10:0,00]$
NI-PTZ-O	$[2500; -132]$	$[0,83:0,17:0,00]$
NI-Ph	$[2500; -132]$	$[0,82:0,18:0,00]$

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 [58]. Однако для диад, таких как NI-PTZ-1, перекрытие спиновой плотности незначительно из-за промежуточного фенильного фрагмента и 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.

При замене донора фенотиазина в диаде NI-PTZ на индоло-[3,2-*b*]-карбазол (ICz) (рисунок 60), TADF наблюдается в *n*-гексане, но отсутствует в полярных растворителях. Временная абсорбционная спектроскопия выявила

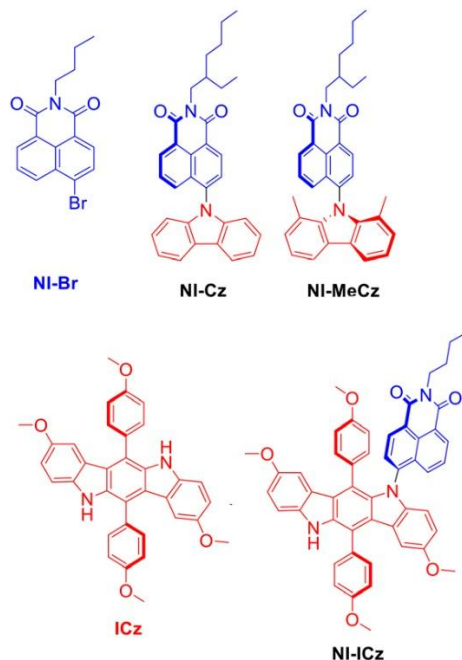


Рисунок 60 — Химические структуры хромофоров нафталимида (NI-Br), индоло-[3,2-*b*]-карбазола (ICz) и диад на их основе [136]

образование триплетных состояний в диаде NI-ICz (^3NI) (время жизни $\tau = 8,6$ мкс в н-гексане, 1,4 мкс в TOL и 0,13 мкс в ACN) [136].

Исследования диады NI-Cz методом ВР ЭПР (рисунок 61в), обладающей низколежащим триплетным состоянием ^3NI , показали, что ее спектр характеризуется картиной ПЭС типа EEEAAA [137]. Моделирование спектров ВР ЭПР позволяет определить параметры $|D|$ и $|E|$, равные 2250 МГц и 0 МГц соответственно. Эти данные подтверждают предыдущий вывод о том, что самым нижним триплетным состоянием для NI-Cz является состояние ^3NI , поскольку параметр $|D|$ близок к таковому для NI-Br или чистого NI. Заселенности триплетного состояния в T_x , T_y и T_z составляют 0,00:1,00:0,00. Разница между относительными заселенностями NI-Br и NI-Cz указывает на разный механизм ISC: для NI-Cz это SOCT-ISC, а для NI-Br — SO-ISC.

Зарегистрированный для ICz спектр ВР ЭПР приведен на рисунке 61б. Из-за значительных размеров π -сопряжения в этом производном карбазола можно ожидать, что параметр $|D|$ будет иметь малое значение. Спектр ВР ЭПР триплетного состояния ICz имеет картину ПЭС EEEAAA. Из моделирования

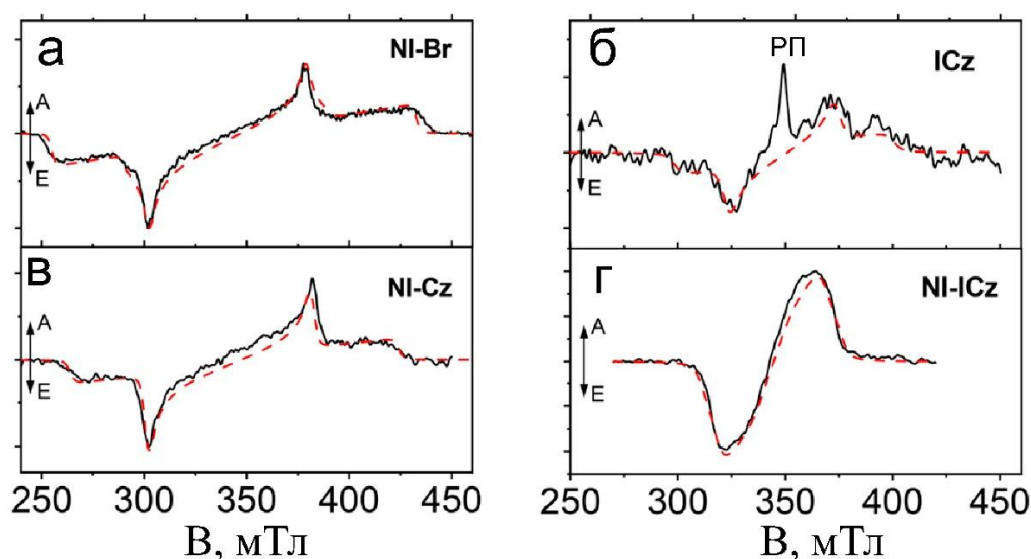


Рисунок 61 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные пунктирные линии) спектры ВР ЭПР при температуре 80 К [136]: а — для NI-Br; б — для ICz (РП - радикальная пара); в — для NI-Cz; г — для NI-ICz

определены параметры $|D|$ и $|E|$, равные 1500 МГц и 0 МГц соответственно. Следует отметить, что величина $|D|$ составляет менее половины величины триплетного состояния карбазола, где величины $|D|$ и $|E|$ равны 3000 МГц и 360 МГц соответственно [138]. Эти результаты указывают на то, что ICz имеет молекулярную структуру с большим π -сопряжением, а его молекулярная форма обеспечивает лучшую симметрию волновой функции триплетного состояния относительно оси z , и таким образом, для триплетного состояния ICz ожидается пренебрежимо малое значение E по сравнению с исходным Cz [97, 138].

Спектр ВР ЭПР диады NI-ICz (рисунок 61г), и его спектральные характеристики отличается от таковых для ^3NI и ^3ICz . Однако наблюдаемый сигнал не соответствует состоянию спин коррелированной радикальной пары (SCRП) [54, 59, 66, 139]. Из-за небольшого расстояния между донором и акцептором (фактически два блока соединены одинарной связью C–N) реализуется сильное спин-спиновое взаимодействие и формируется триплетное состояние. Из моделирования определены параметры $|D|$ и $|E|$: 900 МГц и 180 МГц соответственно. Величина $|D|$ почти вдвое меньше, чем у ICz. Основываясь на малом значении $|D|$, предполагается, что наблюдаемый ВР ЭПР-спектр обусловлен $^3\text{PЗ}$ -состоянием, а не состояниями ^3ICz или ^3NI . В приближении модели точечных диполей значение $|D|$ обратно пропорционально третьей степени расстояния между электронами [125], откуда можно оценить, что степень делокализации спиновой плотности триплетного состояния NI-ICz в 1,4 раза больше, чем у состояния ^3NI и в 1,2 раза больше, чем у состояния ^3ICz . Отнесение наблюдаемого сигнала в NI-ICz к $^3\text{PЗ}$ -состоянию согласуется с данными расчетов методом DFT [136]. Более того, из-за короткого расстояния между донором и акцептором, спин-спиновое дипольное взаимодействие находится в режиме сильного взаимодействия [65, 140, 141]. Из-за специфической геометрии молекул для PЗ-состояния не ожидается аксиальной симметрии, и таким образом, возможно наличие параметра E [125, 126].

При замене акцептора NI в диаде NI-PTZ на антрахинон (AQ) TADF наблюдается (время жизни 17,7 нс (99,9%) и 1,5 мкс (0,1%)) [62]. Донор PTZ

непосредственно соединен одинарной связью C-N с AQ (рисунок 62). Энергия состояния синглетного $^1PЗ$ -состояния (2,0 эВ в циклогексане) ниже, чем у триплетного ^3AQ -состояния (2,7 эВ) или триплетного ^3PTZ -состояния (2,6 эВ). Исследованы также диады, в которых донор PTZ был окислен (AQ-PTZ-O и AQPTZ-O₂, рисунок 62). Ожидалось увеличение энергии PЗ-состояния (при сохранении других параметров) [142, 143]. В этих диадах TADF также наблюдается [62].

Применение метода ВР ЭПР показало наличие фотовозбужденных парамагнитных состояний (рисунок 63). В спектрах ВР ЭПР наблюдается ПЭС вида

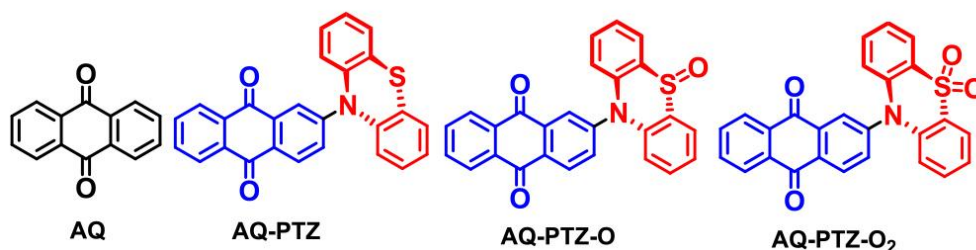


Рисунок 62 — Химические структуры AQ и диад на основе AQ и PTZ [62]

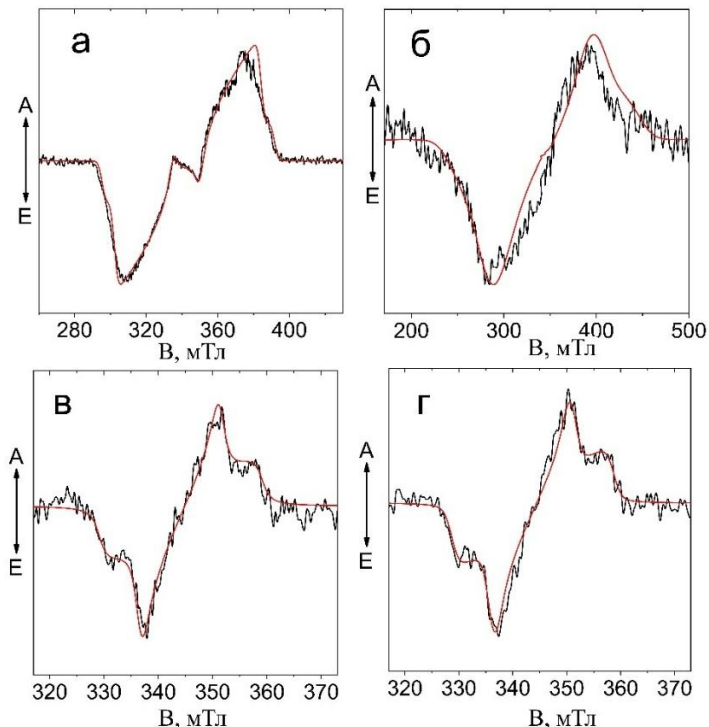


Рисунок 63 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР при температуре 80 К [62]: а — для AQ-PTZ; б — для AQ; в — для AQ-PTZ-O; г — для AQ-PTZ-O₂

ЕЕАЕАА. Параметры $|D|$ и $|E|$, равные 48,2 мТл и 11,2 мТл соответственно, триплетного состояния, определенные из моделирования (таблица 15), значительно меньше, чем для триплетного состояния нативного AQ ($|D| = 101$ мТл, $|E| = 9,5$ мТл) [63]. Полученные данные указывают на то, что спиновая плотность триплетного состояния AQ-PTZ не локализована на AQ (состояние ^3LE), а делокализована на диаде ($^3P3$).

Спектры ВР ЭПР AQ-PTZ-O и AQ-PTZ-O₂ (рисунок 63) имеют меньшие параметры D и E по сравнению с AQ-PTZ, и это связано с увеличением расстояния между донором и акцептором в AQ-PTZ-O и AQ-PTZ-O₂.

Электронная спиновая плотность состояния T_1 молекулы AQ-PTZ делокализована по всей молекуле (рисунок 64а). На основании расчетов

Таблица 15 — Параметры D, E и начальная относительная заселенность P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [62]

Соединение	$[D ; E]$, мТл	$[P_x:P_y:P_z]$
AQ-PTZ	[48,2; 11,2]	[0,9:0,1:0]
AQ	[101; 9,5]	[0:0,3:0,7]
AQ-PTZ-O	[15; 0]	[1:0:0]
AQ-PTZ-O ₂	[15; 0]	[1:0:0]

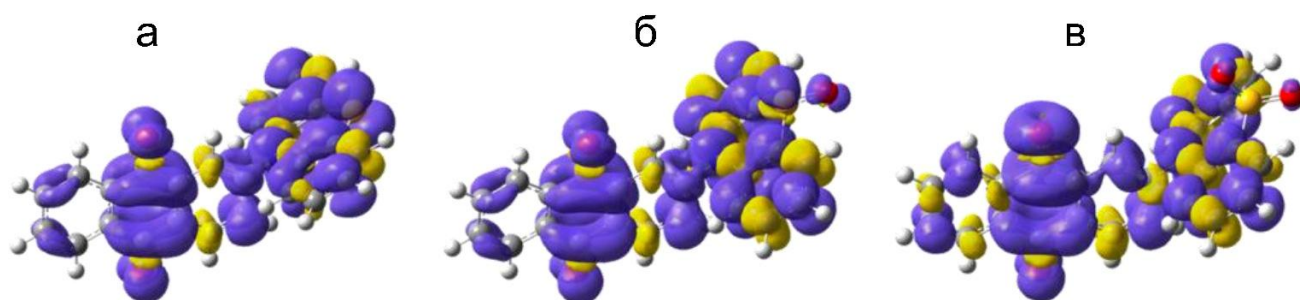


Рисунок 64 — Рассчитанные электронные спиновые плотности триплетных состояний [62]: а — для AQ-PTZ; б — для AQ-PTZ-O; в — для AQ-PTZ-O₂

двугранных углов между блоками AQ и PTZ в состояниях S_0 и T_1 (рисунок 65), π -сопряжение между блоками AQ и PTZ исключается. Локализованное триплетное состояние AQ (2,7 эВ) выше, чем у PTZ (2,6 эВ); таким образом, равновесие между ^3AQ и ^3PTZ не существует, и состояние T_1 молекулы AQ-PTZ является состоянием с переносом заряда (1,9 эВ, полученным из теоретического расчета). Этот вывод подтверждается оптическими данными и данными, полученными методом ЭПР. Таким образом, триплетные состояния в AQ-PTZ-O и AQ-PTZ-O₂ являются $^3PЗ$ -состояниями (рисунок 63). Фотофизические процессы AQ-PTZ и AQ-PTZ-O суммированы и представлены схематически на рисунке 66.

Для исследования взаимосвязи между молекулярными структурами и возможностью переноса заряда, а также ISC синтезирована серия диад

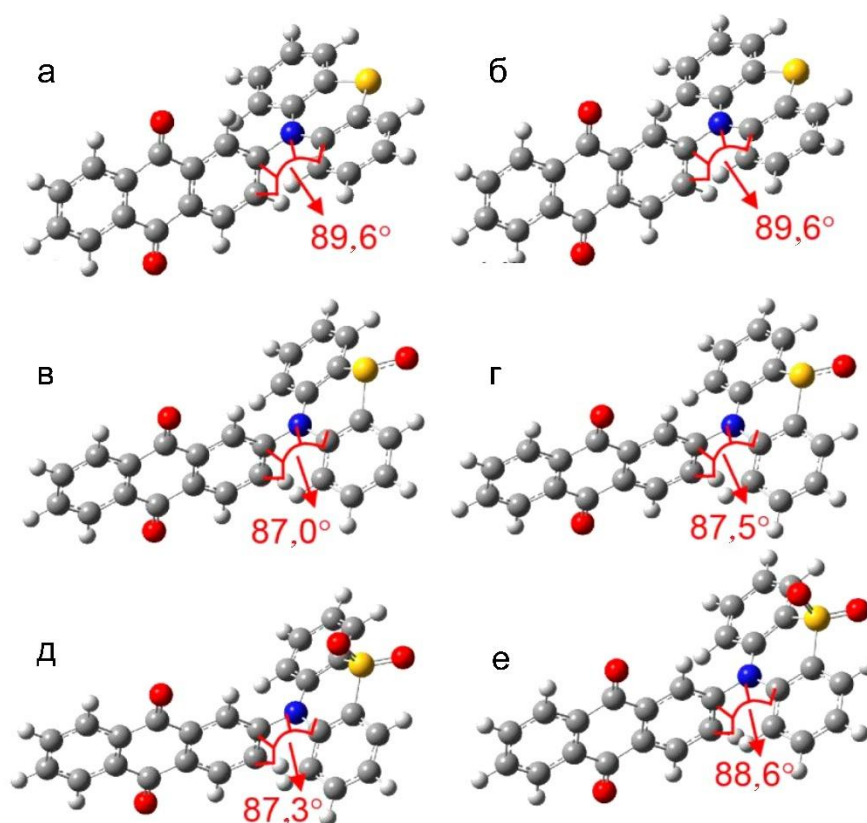


Рисунок 65 — Оптимизированные структуры [62]: а — для AQ-PTZ в вакууме; б — для AQ-PTZ в ACN; в — для AQ-PTZ-O в CHX; г — для AQ-PTZ-O в ACN; д — для AQ-PTZ-O₂ в CHX; е — для AQ-PTZ-O₂ в ACN. На рисунке указаны двугранные углы между AQ и PTZ

построенных из PTZ и AQ, но с большим расстоянием между ними [144].

По сравнению с ранее описанной диадой PTZ–AQ с прямым соединением двух фрагментов через одинарную связь C–N фрагменты PTZ и AQ соединены через π -фениленовые или π -бифениленовые связи (рисунок 67). Конформационное ограничение накладывается путем присоединения орто-метильных групп к фениленовому линкеру. В этих диадах TADF также наблюдается. Время жизни мгновенной флуоресценции в циклогексане 62,0 нс (99,2%) и 245,0 нс (93,5%) для PTZ-Ph-AQ и PTZ-PhMe-AQ соответственно (обычно время жизни около 20 нс); время жизни задержанной флуоресценции для этих двух диад было определено как 2,4 мкс (6,5%) и 7,6 мкс (0,8%) соответственно для PTZ-Ph-AQ и PTZ-PhMe-AQ.

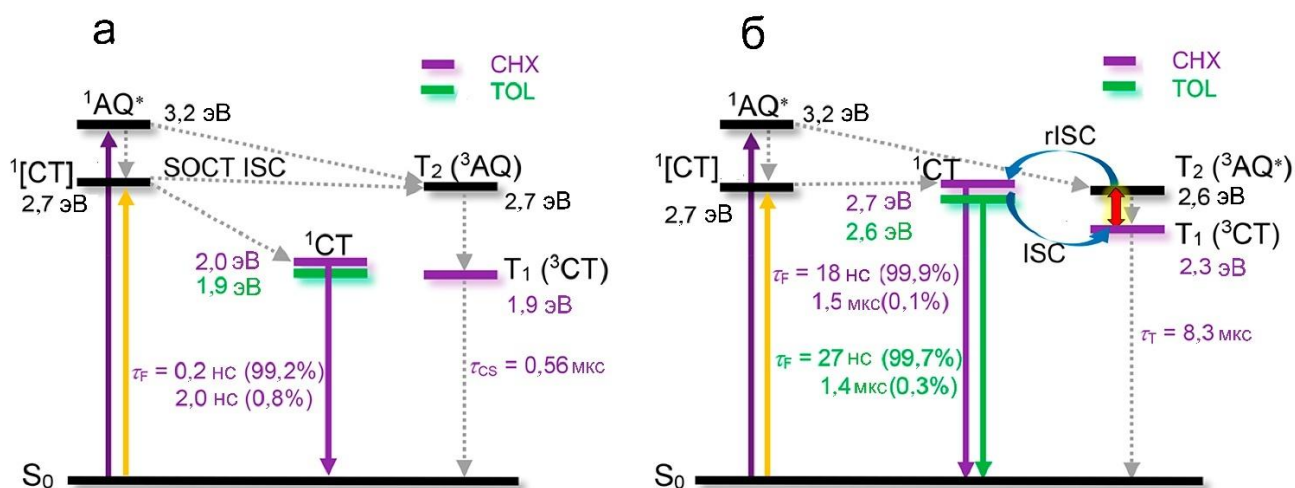


Рисунок 66 — Упрощенные схемы Яблонского [62]: а — для AQ-PTZ; б — для AQ- PTZ-O

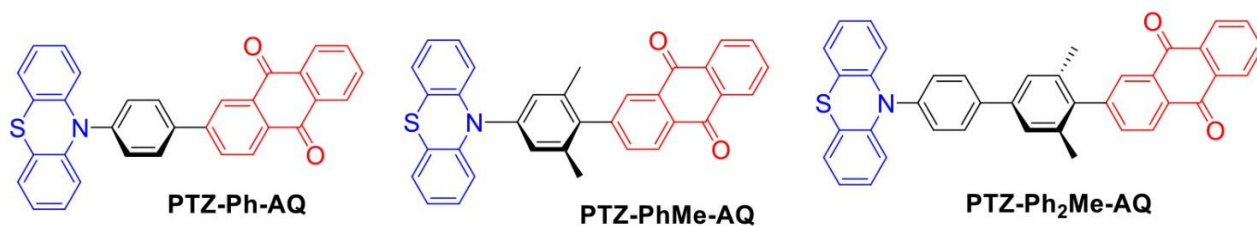


Рисунок 67 — Химические структуры диад на основе PTZ и AQ [144]

Для диады, содержащей бифениленовый линкер (PTZ-Ph₂MeAQ) TADF не наблюдается [144].

Регистрация спектров ВР ЭПР позволила описать образующееся в диадах при фотовозбуждении РЗ-состояние. Из картины ПЭС спектров ВР ЭПР и моделирования можно получить величину электронного спин-спинового дипольного взаимодействия и электронного обменного взаимодействия (как знак, так и величину) [18, 126, 145–147]. ПЭС ВР ЭПР-спектров радикальной пары зависит от знака и величины энергии обмена J и спиновой мультиплетности предшественника [18, 126].

В случае PTZ-Ph-AQ (рисунок 68а) наблюдается спектр с ПЭС вида АЕАЕ, что является типичным признаком SCRП [92,95,96]. Из моделирования спектра определено значение обмена $2J$: 60 МГц (2,14 мТл). Картина ПЭС и положительный знак J указывают на то, что РЗ-состояние имеет триплетного предшественника. Это согласуется с оптическими спектральными исследованиями. Описанный ранее комплекс тримера PTZ и AQ с бицикло[2.2.2]октановым фрагментом демонстрирует спектр SCRП с $J = 0,8 \pm 0,2$ мТл и противоположным типом поляризации [66].

Наблюдение несколько большей величины J в данном случае обосновано,

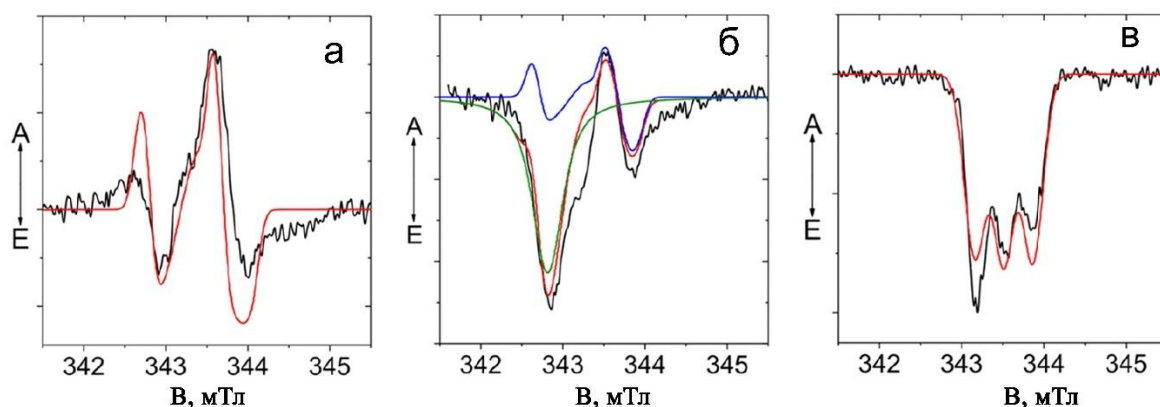


Рисунок 68 — ВР ЭПР-спектры в TOL при комнатной температуре (черные линии — эксперимент, красные линии — расчет) [144]: а — для PTZ-Ph-AQ; б — для PTZ- PhMe-AQ (рассчитанный спектр получен как сумма двух спектров, обозначенных синей и зеленой линиями соответственно); в — для PTZ-Ph₂Me-AQ

поскольку линкер в PTZ-Ph-AQ короче. Для PTZ-PhMe-AQ наблюдалась другая форма спектра. Моделирование показывает, что существует аналогичная картина ПЭС вида АЕ, но присутствует интегральная поляризация в виде испускания (рисунок 68б). Соединение PTZ-Ph₂Me-AQ демонстрирует полностью эмиссионный сигнал (рисунок 68в).

Из моделирования определено, что $|2J| \geq 8A$, где A - параметр СТВ с магнитным ядром ^{14}N . Отметим, что величина J в этой диаде больше, чем в PTZ-PhMe-AQ и PTZ-Ph-AQ, но линкер в PTZ-Ph₂Me-AQ длиннее. Ранее эмиссионный спектр ВР ЭПР был зарегистрирован для диады PTZ-AQ с бицикло[2.2.2]октановым линкером, для которого $|J|$ составлял 1,5–2,2 мТл [66, 140]. Эти результаты однозначно демонстрируют, что обменное взаимодействие в РП с РЗ-состоянием находится в режиме слабого взаимодействия [52, 58, 61, 134, 141, 148].

На основе полученных результатов построена упрощенная диаграмма Яблонского для объяснения фотофизических процессов в диадах (см. рисунок 69). Уровни энергии для синглетных и триплетных возбужденных состояний соединений получены с помощью расчетов метода DFT. При фотовозбуждении PTZ-Ph-AQ заселяется синглетное возбужденное состояние диады. Затем происходит перенос электрона. $^3РЗ$ -состояние имеет длительное время жизни, что

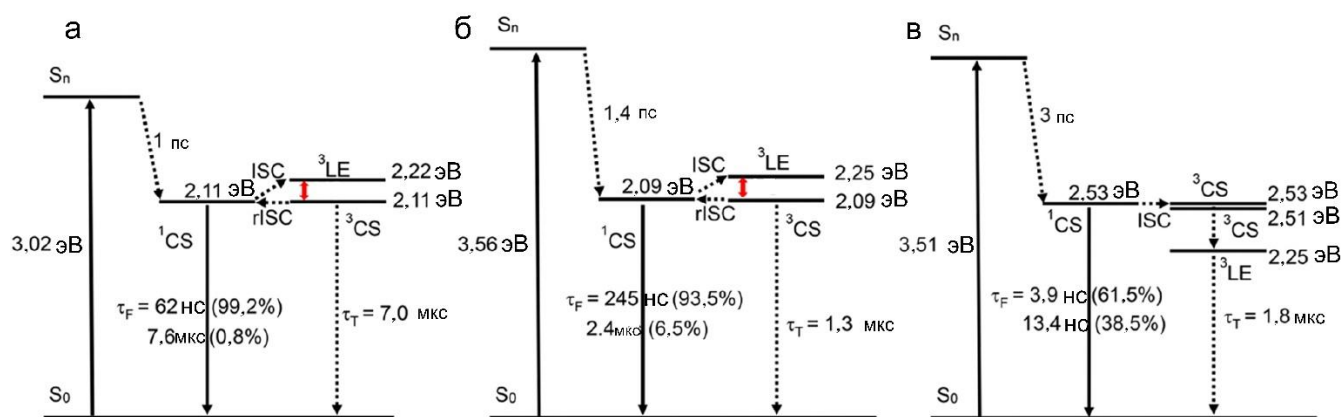


Рисунок 69 — Упрощенные схемы Яблонского [144]: а — для PTZ-Ph-AQ; б — для PTZ-PhMe-AQ; в — для PTZ-Ph₂Me-AQ

регистрируется в оптических данных и спектрах ВР ЭПР. Из-за близко расположенных $^1P_3$ -(2,11 эВ) и $^3P_3$ (2,11 эВ)-состояний происходит rISC в этом соединении, и наблюдается TADF с длительным временем жизни. PTZ-PhMe-AQ имеет схожие фотофизические процессы. Для PTZ-Ph₂Me-AQ при фотовозбуждении происходит перенос электрона от PTZ к AQ (3 пс), за которым следует заселение состояния ^3AQ . Экспериментальные данные и расчеты методом DFT показывают, что двухуровневая модель может быть недостаточной для объяснения TADF. Скорее всего, в TADF должно быть задействовано близкорасположенное состояние ^3LE .

Дополнительно исследовано влияние тяжелых атомов на ISC и rISC в диадах с NI и PTZ или 10H-феноселеназином (PSeZ) (рисунок 70) [149]. Времена жизни замедленной флуоресценции диад, содержащих тяжелые атомы (5,9 мкс для NI-PSeZ и 16,5 мкс для NI-PTZ-2Br соответственно), оказались больше, чем у аналога NI-PTZ, не содержащего тяжелых атомов (2,0 мкс). Время жизни триплетного состояния (1,3 мкс для NI-PTZ) не сокращается в присутствии тяжелых атомов (4,5 мкс для NIPSeZ и 5,3 мкс для NI-PTZ-2Br).

Как и для NI-PTZ, спектры ВР ЭПР для NI-PSeZ представляют собой сумму двух триплетных спектров с различными параметрами D (рисунок 71).

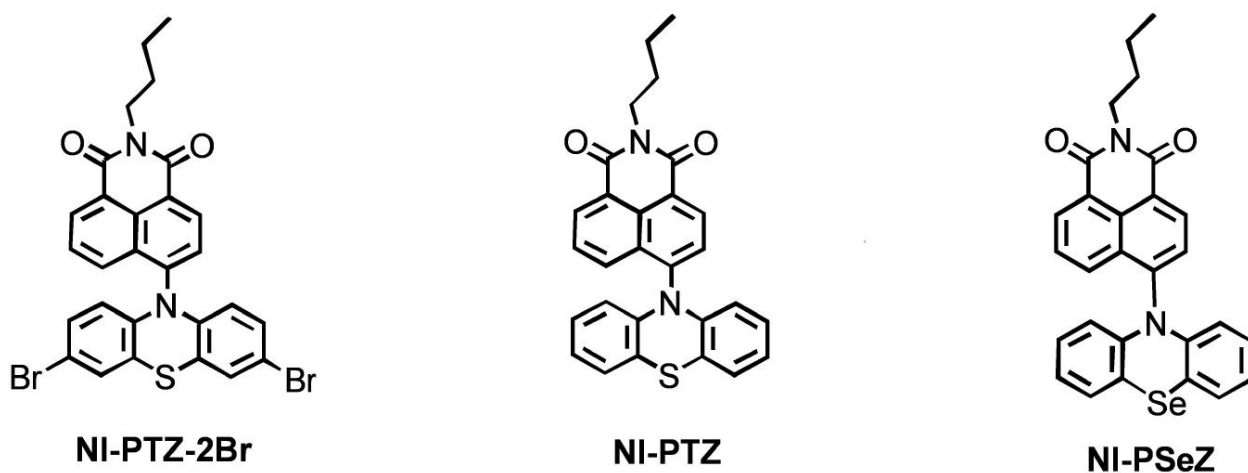


Рисунок 70 — Химические структуры диад на основе NI и PTZ [149]

Экспериментальный спектр для NI-PSeZ имеет ПЭС вида EAEAEA, который аналогичен спектру NI-Br. Первое наблюдаемое триплетное состояние (синяя линия, рисунок 71в) имеет параметр $D=2350$ МГц, тогда как другое триплетное состояние имеет ПЭС вида EEEAAA с параметром $D=1050$ МГц (зеленая линия, рисунок 71в). Сравнение значений параметров D со спектром эталонного соединения NI-Br показывает: сигнал с $D=2350$ МГц соответствует ^3LE -состоянию хромофора NI, а сигнал с $D=1050$ МГц — $^3P3$ -состоянию (см. таблицу 16). На основе ранее полученных данных, а также зафиксированного быстрого разделения зарядов, предполагается, что механизм ISC в NI-PSeZ — это SOCT-ISC [150]. Обнаружено, что картина ПЭС $^3P3$ -состояния инвертируется при большей задержке после лазерной вспышки. Инверсия картины ПЭС обычно вызвана различными скоростями распада триплетных подуровней. Параметры, полученные при моделировании экспериментальных спектров, показывают корреляцию между перенаселенностью подуровня триплетного состояния и последующим более быстрым распадом этого подуровня по сравнению

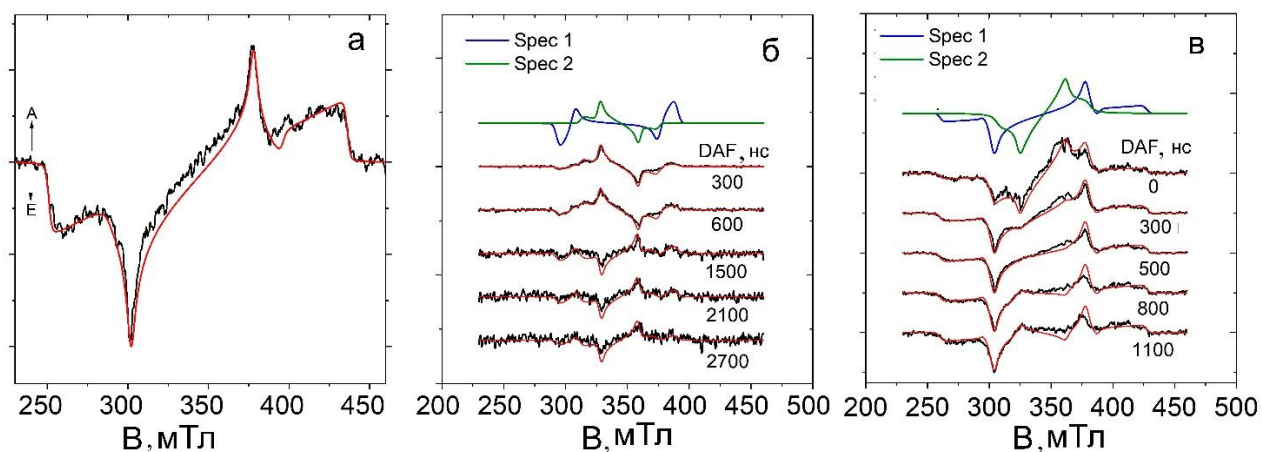


Рисунок 71 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ВР ЭПР при различных DAF и температуре 80 K [149]: а — для NI-Br; б — для NI-PTZ (рассчитанный спектр при DAF = 300 нс получен как сумма спектров Spec 1 и Spec 2); в — для NI-PSeZ (рассчитанный спектр при DAF = 0 нс получен как сумма спектров Spec 1 и Spec 2)

с двумя другими. Как и в случае NI-PSeZ, для удовлетворительного моделирования экспериментальных спектров ВР ЭПР требуются два спектра (таблица 16). На основании параметров D и E один из них относится к состоянию ^3NI , а другой спектр, имеющий меньший параметр D, относится к $^3\text{PЗ}$ -состоянию. Отметим, что параметры D и E для ^3NI - и $^3\text{PЗ}$ -состояний соединений NI-PTZ и NI-PSeZ близки, относительные коэффициенты заселенности P_x , P_y , P_z и скорости распада k_x , k_y , k_z спиновых состояний в нулевом поле, полученные при моделировании спектров ВР ЭПР, значительно различаются (таблица 16). Для удовлетворительного моделирования спектров ВР ЭПР диады NI-PTZ-2Br требуется три спектра (рисунок 72б). Спектр с величиной D равной 2400 МГц и картиной ПЭС ЕАЕАЕА относится к ^3NI . Спектры Spec_1 и Spec_2 имеют схожие параметры D и E, но различаются картиной ПЭС. Спектр Spec_3 имеет меньшее значение параметра D, что указывает на делокализацию спиновой плотности триплетного состояния между фрагментами NI и PTZ. Спектр с параметром D, равным 1150 МГц, относится к $^3\text{PЗ}$ -состоянию.

Таблица 16 — Параметры D, E, начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней и скорости распада k_x , k_y , k_z спиновых состояний в нулевом поле [149]

	[D ; E], МГц	$[P_x:P_y:P_z]$	$[k_x:k_y:k_z]$, мкс ⁻¹
NI-Br	[2600; -163]	[0,29:0,71:0,00]	—
NI-PTZ	[2300; -144] – Spec 1	[0,67:0,00:0,33]	—
	[900; ≤ -9] – Spec 2	[0,00:0,09:0,91]	[1,40:1,40:4,30]
NI-PSeZ	[2350; -94] – Spec 1	[0,23:0,77:0,00]	—
	[1050; ≤ -10] – Spec 2	[0,56:0,22:0,22]	[3,00:1,00:1,00]
NI-PTZ-2Br	[2400; -130] – Spec 1	[0,33:0,67:0,00]	—
	[2400; -130] – Spec 1	Интегральная ПЭС	—
	[1100; -50] – Spec 3	[0,00:0,89:0,11]	[0,05:0,05:4,00]

Фотофизические свойства NI-PSeZ можно описать в упрощенной схеме (рисунок 73), основываясь на данных, полученных методами оптической спектроскопии, ВР ЭПР и DFT-расчетов. При фотовозбуждении NI-PSeZ заселяется синглетное возбужденное состояние. Затем после быстрого переноса электрона (1 пс) образуется состояние $^1PЗ$. Энергетическая щель между состояниями $^1PЗ$ и $^3PЗ$ мала [149], и энергии трех состояний близки друг к другу.

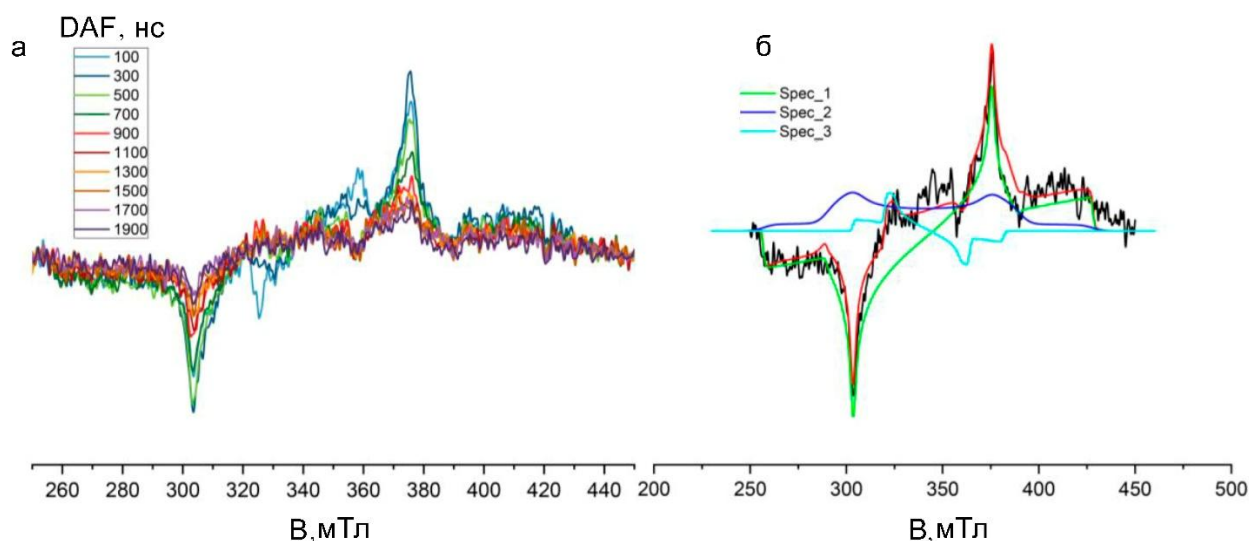


Рисунок 72 — Спектры ВР ЭПР для NI-PTZ-2Br при 80 К [149]: а — при различных DAF; б — экспериментальный (черная линия) и рассчитанный (красная линия) спектры. Рассчитанный спектр получен как сумма трех спектров Spec1, Spec 2 и Spec 3

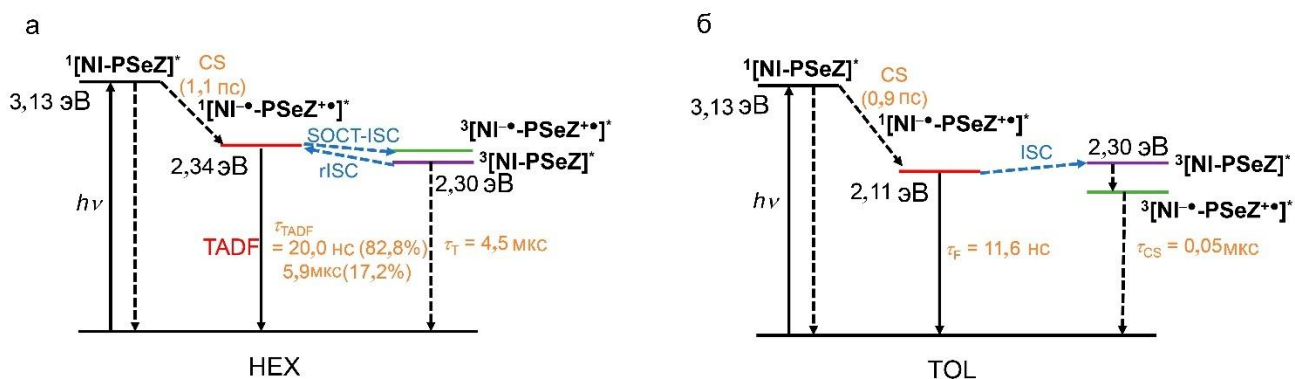


Рисунок 73 — Упрощенные схемы Яблонского для NI-PSeZ в разных растворителях [149]: а — в HEX; б — в TOL

Спин-вибронная связь возникает между ^3LE - и ^3PZ -состояниями, поэтому TADF наблюдается. В полярных растворителях долгоживущее ^3PZ -состояние также регистрируется, и спин-вибронная связь отсутствует, поскольку энергия ^3PZ -состояния ниже, чем энергия ^3LE -состояния. Предполагавшееся увеличение скорости ISC в ряду $\text{S} < \text{Br} < \text{Se}$ не подтвердилось, поскольку константы скоростей как радиационной, так и безызлучательной дезактивации в основное состояние оказались значительно меньше. Следовательно, эффект тяжелого атома присутствует, но не оказывает существенного влияния на TADF.

Последняя часть данного параграфа посвящена исследованию TADF, основанной на эффекте MR (DABNA-1 и DtBuCzB, рисунок 74). Установлено [151], что TADF в жидком растворе не наблюдается, 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 не наблюдается [151].

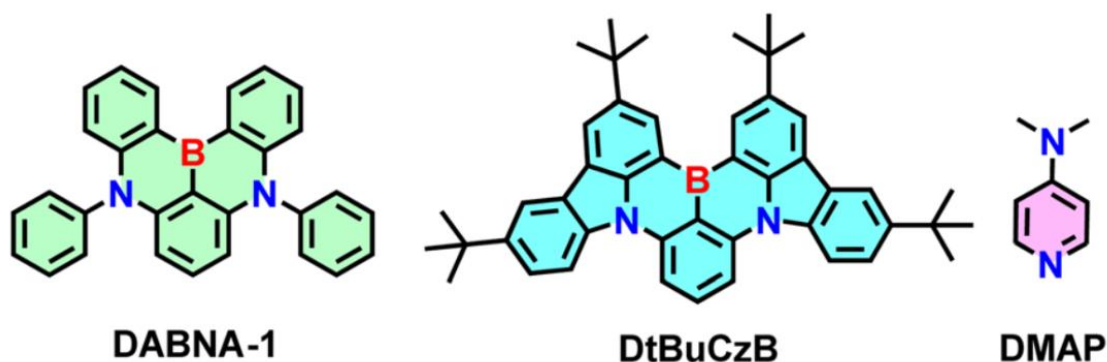


Рисунок 74 — Химические структуры DABNA-1, DtBuCzB и DMAP [151]

Триплетные состояния двух эмиттеров MR TADF, DABNA-1 и DtBuCzV (рисунок 74) исследованы в замороженном растворе при температуре 80K (рисунок 75). Для DABNA-1 и DtBuCzV наблюдается поляризованный спектр ВР ЭПР с характеристиками ЕЕЕААА. Наблюдался только один триплет независимо от концентрации этих соединений. Спектры двух соединений различаются только картиной ПЭС (таблица 17).

Зарегистрированы спектры ВР ЭПР соединений при связывании с DMAP (рисунок 75в, г). Отметим, что спектр ВР ЭПР аддукта DABNA/DMAP соответствует одному типу триплетного состояния (рисунок 75в), и моделирование

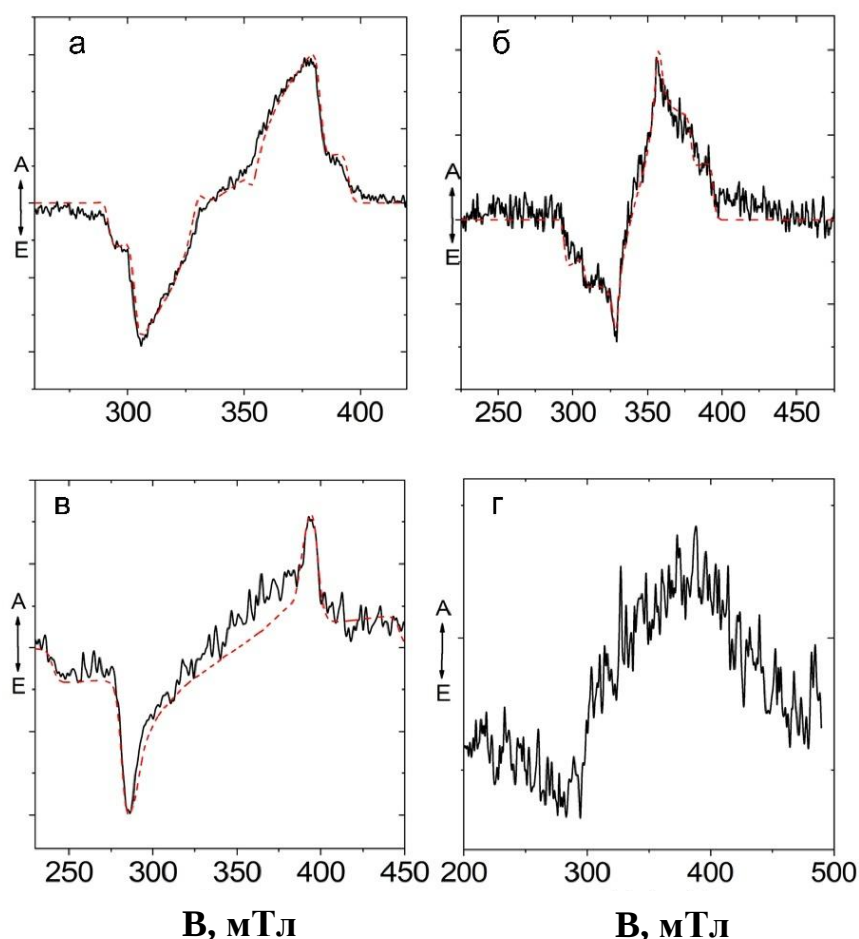


Рисунок 75 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные пунктирные линии) спектры ВР ЭПР [151]: а — для DABNA-1; б — для DtBuCzV; в — для смеси DABNA-1 и 50 эквивалентов DMAP; г — для смеси DtBuCzV и 50 эквивалентов DMAP

показывает, что параметр D составляет 2900 МГц, в то время как параметр $E = -116$ МГц (таблица 17). 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 [58, 80]. При температуре 80 К фотодиссоциация аддукта DABNA-1/DMAP может подавляться [151]. Более широкий ВР ЭПР-спектр слабой интенсивности наблюдается для DtBuCzB при связывании с DMAP из-за частичной фотодиссоциации (рисунок 75г).

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 наблюдается увеличение параметра D , что согласуется с уменьшением π -сопряжения при связывании. Эти данные полезны для понимания механизма TADF. На основании данных, полученных методами ВР ЭПР, оптической спектроскопии и расчетов методами TD-DFT, предложена структура аддуктов DtBuCzB/NHC и DABNA-1/NHC [151].

Таблица 17 — Параметры D , E и начальные относительные заселенности P_x , P_y , P_z спиновых подуровней [151]

	$[D; E]$, 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	$[2900; -116]$	$[0,80:0,20:0,00]$

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. В этом отношении очень важным является экспериментальное наблюдение сигналов ЭПР от двух триплетов: ^3LE и ^3PZ . Данный эффект обнаружен впервые, а наличие двух триплетных состояний подтверждено для различных диад, проявляющих свойства TADF. Полученные результаты убедительно подтверждают модель, согласно которой три состояния ^3LE , ^3CT и ^1CT принимают участия в процессе rISC.

Исследование впервые показало, 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. Показано, что ^3PZ -состояние обусловлено сильным спин-спиновым дипольным взаимодействием между донором и акцептором в компактных диадах.

Впервые исследованы триплетные состояния методом ВР ЭПР DABNA-1 и DtBuCzV и их аддуктов DtBuCzV/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 исследования фундаментальной фотохимии триплетных возбужденных состояний в подобных системах.

4 Особенности спин-спинового взаимодействия между донором P_{700} и акцептором A_1 фотосистемы 1 в трегалозе

Применение ЭПР-спектроскопии [152–158] для определения структурных характеристик реакционного центра (РЦ), например расстояния между кофакторами РЦ, основано на измерении энергии спин-спинового диполь-дипольного взаимодействия между разделенными зарядами. Это взаимодействие зависит от расстояния r между разделенными зарядами

$$H_{d-d} = (g_1 g_2 \beta^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) / r^3) S_{1z} S_{2z}. \quad (62)$$

Здесь g_k , S_{kz} , $k=1,2$, g -факторы и проекции оператора спинового момента разделенных зарядов на направление внешнего постоянного магнитного поля B_0 , которое выбрано в качестве оси квантования спинов, β -магнетон Бора, θ -угол между направлением внешнего магнитного поля и радиус-вектором, соединяющим электронные спины на доноре электрона (P_{700}^+) и акцепторе электрона (A_1^-).

В частности, хорошо известно, что спад сигнала первичного электронного спинового эха разделенных зарядов РЦ осциллирует с определенной частотой, которая определяется спин-спиновым диполь-дипольным взаимодействием между разделенными зарядами в РЦ [153, 156]. Ожидаемая частота модуляции спада сигнала первичного спинового эха равна

$$\omega_{d-d} = (g_1 g_2 \beta^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) / r^3) / \hbar. \quad (63)$$

Отсюда видно, что ω_{d-d} сигнала ESEEM зависит от расстояния r между спинами разделенных зарядов и от ориентации РЦ относительно направления внешнего магнитного поля. РЦ в образце ориентирован случайным образом. В этой ситуации функция распределения частоты модуляции имеет особенность — наибольший статистический вес имеет та, которая соответствует ориентации $\theta = \pi/2$ [156], т.е. в сигнале ESEEM проявляется только

$$\omega_{d-d} \equiv \Omega = (g_1 g_2 \beta^2 / r^3) / \hbar. \quad (64)$$

Таким образом, расчет расстояния между разделенными зарядами (кофакторами РЦ) проводится по формуле (64), используя параметр модуляции спада сигнала электронного спинового эха. При этом следует учитывать возможное

отклонение экспериментального значения этого параметра от теоретической диполь-дипольной частоты. Теоретические работы [157, 158] показывают, что вследствие случайных переворотов спинов в процессе спин-решеточной релаксации наблюдаемая частота модуляции сигнала ESEEM оказывается ниже истинной диполь-дипольной частоты. Физически этот эффект обусловлен спин-решеточной релаксацией и аналогичен затуханию осциллятора под действием вязкого трения.

В РЦ спины разделенных зарядов должны иметь разные скорости спин-решеточной релаксации, так как спин электрона на хиноне взаимодействует со спинами железо-сернистых комплексов. Согласно теории [157], в спад сигнала спинового эха спина P^+ вносит вклад диполь-дипольное взаимодействие со спином электрона на A_1^-

$$V(2\tau) = \left[\left(\cosh(R\tau) + \frac{1}{2T_1 R} \sinh(R\tau) \right)^2 + \left(\frac{\omega_d - d}{2R} \right)^2 \sinh^2(R\tau) (1 - \langle \sin^2(\varphi) \rangle) \right] e^{-\frac{\tau}{T_1}}. \quad (65)$$

Отметим, что в работе [158] ошибочно указано, что частота случайных переворотов спина W в ходе спин-решеточной релаксации связана с временем спин-решеточной релаксации T_1 соотношением $1/T_1 = W$. Правильное соотношение $1/T_1 = 2W$ [157]. В этом уравнении T_1 – время спин-решеточной релаксации спина электрона на A_1^- , φ – угол поворота спина A_1^- вторым СВЧ-импульсом, который формирует первичное спиновое эхо спина электрона P^+ ,

$$R = \frac{1}{2T_1} \sqrt{(1 - (\omega T_1)^2)}. \quad (66)$$

В случае разделенных зарядов в РЦ линии в спектре ЭПР P^+ и A_1^- мало перекрываются, поэтому в экспериментах по наблюдению сигнала спинового эха спинов P^+ вероятность, $p = \langle \sin^2(\varphi/2) \rangle$, возбуждения СВЧ-импульсами спинов A_1^- должна быть меньше единицы.

Согласно уравнению (65), формирование модуляции сигнала электронного спинового эха определяется двумя факторами: характером возбуждения спиновой

пары СВЧ-импульсами и процессами фазовой релаксации, обусловленными диполь-дипольным взаимодействием. Предположим, что скорость спин-решеточной релаксации равна нулю. Тогда уравнение (65) принимает вид

$$V(2\tau) = (\cosh^2(i\omega_{d-d}\tau/2) - \sinh^2(i\omega_{d-d}\tau/2)(1-2p)) = (1+p\cos(\omega_{d-d}\tau)), \quad (67)$$

который хорошо известен в теории двойного электрон-электронного резонанса [156]. Из уравнения (67) видно, что без случайных переворотов спинов в ходе спин-решеточной релаксации диполь-дипольное взаимодействие вызывает модуляцию сигнала спинового эха только, если СВЧ-импульсы возбуждают оба спина пары. Если же импульсы, формирующие сигнал спинового эха, не возбуждают спин партнера того спина, от которого наблюдается сигнал эха, т.е. в уравнении (67) $p = \langle \sin^2(\varphi/2) \rangle = 0$, то вклад диполь-дипольного взаимодействия в паре разделенных зарядов в сигнале ESEEM описывается как [157]

$$V(2\tau) = \{(\cosh(R\tau) + (1/(2T_1R))\sinh(R\tau))^2 + \left(\frac{\omega_{d-d}}{2R}\right)^2 \sinh^2(R\tau)\} e^{-\frac{\tau}{T_1}}. \quad (68)$$

Отличие выражения (67) от (68) заключается в том, что случайные перевороты спинов в ходе спин-решеточной релаксации могут вызвать модуляцию спада сигналов спинового эха даже если $p=0$ при достаточно длинных временах спин-решеточной релаксации T_1 , когда выполняется условие

$$\omega_{d-d} T_1 > 1. \quad (69)$$

При выполнении этого условия

$$R = i \frac{1}{2T_1} \sqrt{((\omega T_1)^2 - 1)} \equiv iR_0, \quad (70)$$

где $R_0 = \frac{1}{2T_1} \sqrt{((\omega T_1)^2 - 1)}$.

С учетом выражений (69) и (70) уравнение (68) можно записать как

$$V(2\tau) = \left\{ \left(\cos(R_0\tau) + \left(1/(2T_1R_0)\right) \sin(R_0\tau) \right)^2 + \left(\omega_{d-d}/(2R) \right)^2 \sin^2(R_0\tau) \right\} e^{-\frac{\tau}{T_1}}. \quad (71)$$

Отметим, что модуляция спада сигнала спинового эха при $p=0$, вызванная случайными переворотами спинов в ходе спин-решеточной релаксации, приводит

к созданию методики RIDME определения расстояния между двумя парамагнитными центрами [159, 160].

Общая формула (67), которая учитывает и возможный переворот спина партнера наблюдаемого спина, $p \neq 0$, при этом принимает вид

$$V(2\tau) = \{(\cos(R_0\tau) + (1/(2T_1R_0))\sin(R_0\tau))^2 + (\omega_{d-d}/(2R_0))^2 \sin^2(R_0\tau)(1-2p)\} e^{-\frac{\tau}{T_1}}. \quad (72)$$

Согласно выражениям (71) и (72) модуляция спада сигналов электронного спинового эха описывается слагаемыми пропорциональными $\sin(2R_0\tau)$ и $\cos(2R_0\tau)$, которые осциллируют с частотой

$$\Omega_{\text{mod}} = 2R_0 = \frac{1}{T_1} \sqrt{((\omega T_1)^2 - 1)}. \quad (73)$$

При выполнении условия $\omega_{d-d} T_1 \gg 1$, частота модуляции огибающей кривой спада сигнала спинового эха (71) стремится к дипольной частоте ω_{d-d} . Уравнение (73) в этом случае можно переписать как

$$\Omega_{\text{mod}} = \omega_{d-d} \sqrt{((x)^2 - 1)}/x, \quad x = \omega_{d-d} T_1. \quad (74)$$

На рисунке 76 показано уменьшение частоты модуляции спада сигналов

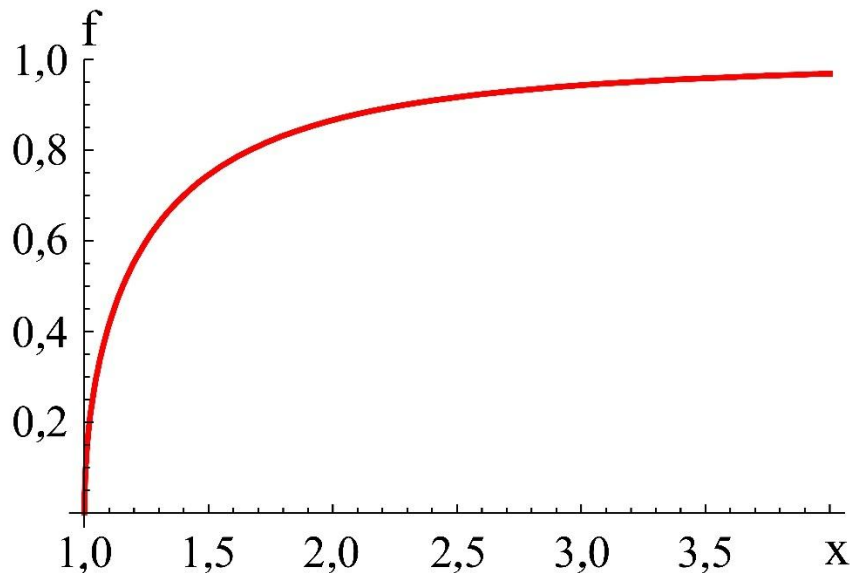


Рисунок 76 — Зависимость частоты модуляции спада сигналов спинового эха f от параметра x , который задает соотношение дипольной частоты и скорости спин-решеточной релаксации [14]

спинового эха $f \equiv \Omega_{\text{mod}}/\omega_{\text{d-d}}$ при изменении параметра x . Из рисунка 76 видно, что в области медленной спин-решеточной релаксации, при $x=\omega_{\text{d-d}}$ $T_1 \geq 4$, частота модуляции спада сигнала эха выходит на предел $\Omega_{\text{mod}}=\omega_{\text{d-d}}$. В области быстрой спин-решеточной релаксации, при $x=\omega_{\text{d-d}}$ $T_1 \leq 1$, $\Omega_{\text{mod}}=0$, т. е. модуляция спада сигнала спинового эха за счет диполь-дипольного взаимодействия между разделенными зарядами исчезает.

Приведенные теоретические результаты показывают, что даже при наличии случайной модуляции спин-спинового взаимодействия в ходе спин-решеточной релаксации метод электронного спинового эха в принципе позволяет извлечь из экспериментальных данных слабые диполь-дипольные взаимодействия между спинами разделенных зарядов в РЦ, 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 в РЦ (термическое расширение), так и температурной зависимости спин-решеточной релаксации спинов.

4.1 Исследование диполь-дипольного взаимодействия в нативной фотосистеме 1

Пигмент-белковые комплексы фотосистемы 1 (ФС 1) были выделены из клеток цианобактерий *Synechocystis* sp. PCC 6803. После чего были подготовлены растворы комплексов ФС1 с трегалозой в молярном соотношении 1:40000. Для получения трегалозных матриц полученный раствор высушивался в присутствии насыщенных водных растворов соли LiCl. При высушивании в присутствии соли LiCl за время экспозиции 14 дней достигалась влажность 11%.

Измерения проводились в Q-диапазоне частот. Протокол эксперимента показан на рисунке 77. Лазерный импульс создает пары разделенных зарядов. После некоторой задержки подается последовательность двух СВЧ-импульсов,

которые формируют сигнал первичного электронного спинового эха. Регистрируется амплитуда сигнала эха в зависимости от интервала времени между двумя СВЧ-импульсами, которые возбуждают преимущественно спины электронов P^+ .

Наблюдаемый спектр свидетельствует о формировании неравновесной поляризации электронных спинов в спин-коррелированной паре разделенных зарядов и имеет тип ЕАЕА. При комнатной температуре спектр имеет типичную форму для радикальной пары, полученную при криогенных температурах замороженного водно-глицеринового раствора [161]. Количественный анализ поляризации электронных спинов разделенных зарядов в РЦ позволяет находить расстояние между спинами, так как формирование неравновесной спиновой поляризации в этой ситуации связан с диполь-дипольным взаимодействием спинов [162, 163].

Однако прямым методом измерения диполь-дипольного взаимодействия является модуляция спада сигнала спинового эха, вызванная этим взаимодействием. Поэтому в работе для измерения расстояния в радикальной паре использован метод ESEEM. Измерения выполнены для трегалозных матриц при

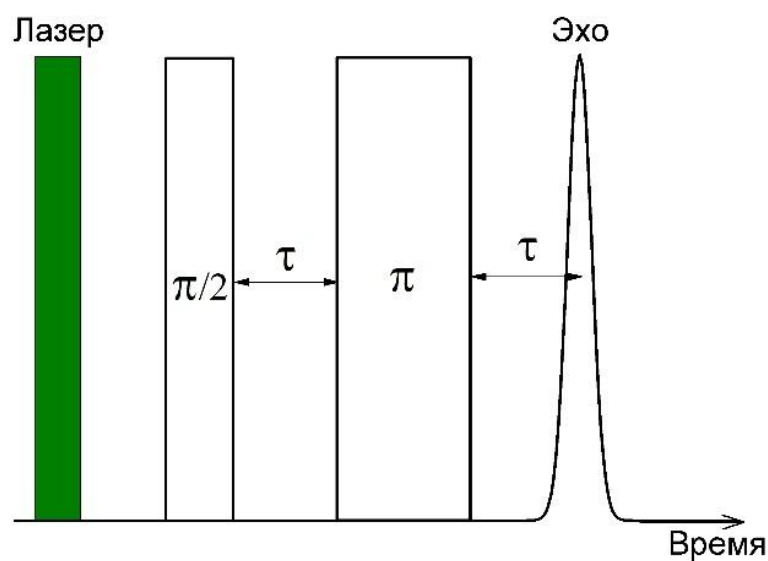


Рисунок 77 — Протокол эксперимента [14]

различных температурах. На рисунке 78 представлены экспериментальные данные температурной зависимости сигнала ESEEM для ФС 1. Фурье образы, полученные из временных сигналов ESEEM, приведены на рисунке 79. Из этих данных следует, что при увеличении температуры частота модуляции уменьшается.

Предположим, что наблюдаемая в эксперименте частота модуляции спада сигнала эха определяется только диполь-дипольным взаимодействием спинов разделенных зарядов в РЦ. Принимая $\Omega = (g_1 g_2 \beta^2 / r^3) / \hbar = 2\pi\nu_{\text{exp}}$, наблюдаемым в эксперименте частотам модуляции можно поставить в соответствие расстояние r между спинами, для которого дипольная частота равна наблюдаемой частоте модуляции спада сигнала эха. Результаты приведены в таблице 18.

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.

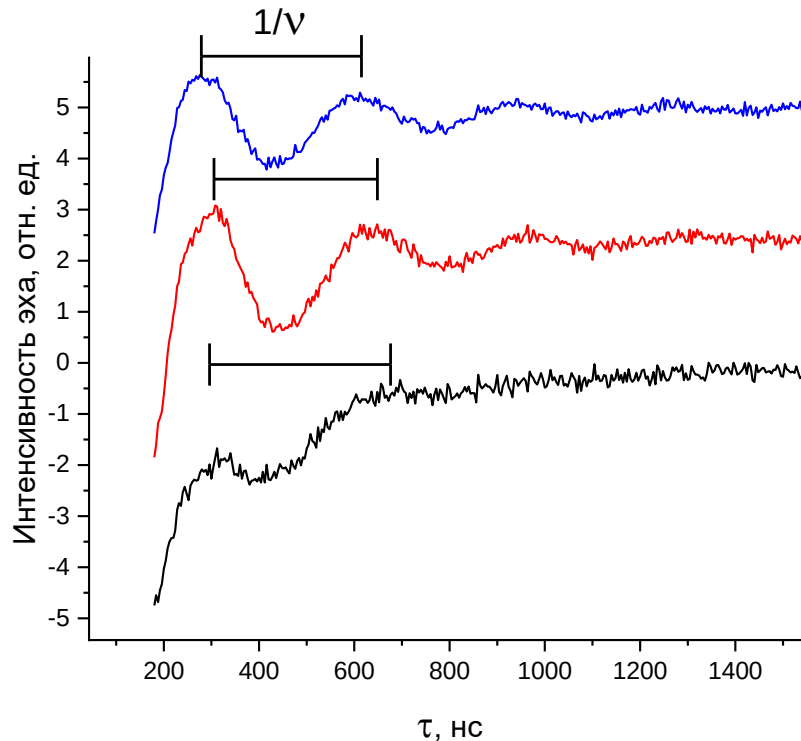


Рисунок 78 — Сигналы ESEEM при различных температурах [14]: синяя линия – 150 К; красная линия – 220 К; черная линия – 290 К

Тогда необходимо принять, что при нагревании от 120 К до комнатной температуры расстояние увеличивается на 0,07 нм. Такое возможно, но это значительное увеличение расстояния между атомами в супрамолекуле, каковой является реакционный центр фотосинтетической системы. Предполагается, что термическое расширение вносит в данном случае меньший вклад, так как уменьшение частоты модуляции может вполне объясняться случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия между спинами случайными переворотами спинов в ходе спин-решеточной релаксации. В спин-решеточную релаксацию A_1^-

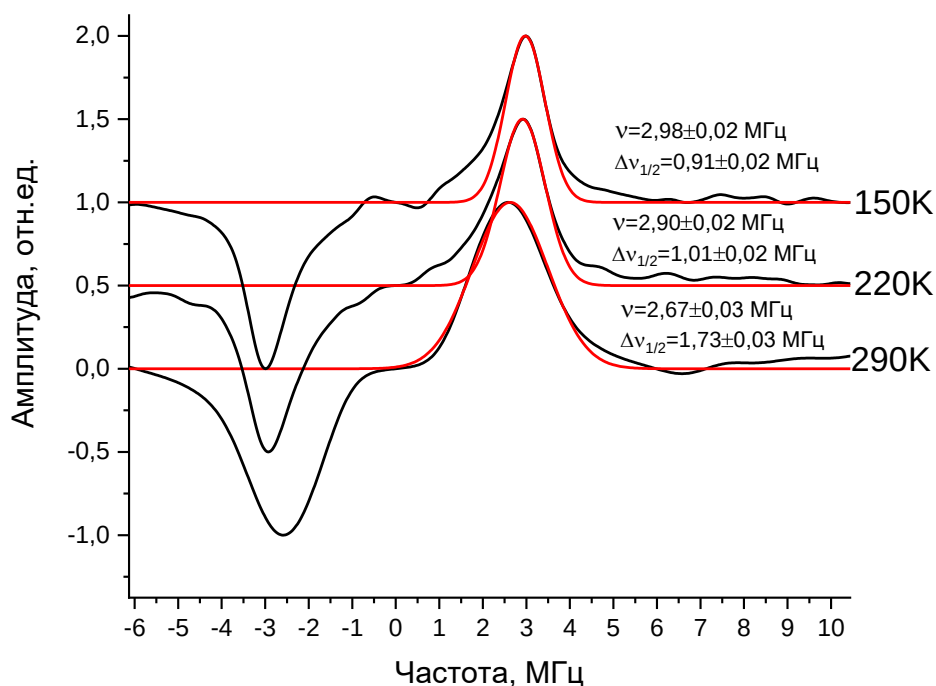


Рисунок 79 — Фурье-образы сигналов ESEEM P_{700}^+ ФС 1 в трегалозной матрице при разных температурах [14]

Таблица 18 — Температурная зависимость расстояния R_{P-A} между P_{700}^+ и A_1^- [14]

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

может вносить заметный вклад взаимодействие со спинами железа в железо-сернистых кластерах реакционного центра. 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. Выше отмечалось, что этот эффект имеет такую же физическую природу как и уменьшение частоты колебаний маятника в вязкой среде. Хорошо известно, 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.

В начале этой главы было отмечено, частоты модуляции спада сигнала эха не зависят от характера возбуждения спинов пары СВЧ-импульсами. Однако характер возбуждения влияет на глубину модуляции. Спектры ЭПР разделенных зарядов перекрываются не сильно, поэтому параметр p в уравнении (73), который задает вероятность переворота спина A_1^- СВЧ π -импульсом, формирующим сигнал эха спина P^+ , должен быть существенно меньше 1. С использованием уравнения (73) проведены расчеты сигналов ESEEM с одной и той же частотой диполь-дипольного взаимодействия Ω , но при различных значениях спин-решеточной релаксации. Расчеты были проведены для нескольких значений параметра p . Ниже приведено качественное сравнение экспериментальных и численно-рассчитанных данных ESEEM (рисунок 80). Расчет был выполнен для $\Omega=3$ МГц при $T_1=0,8$ мкс и $T_1=1,5$ мкс.

Как следует из рисунка 80, наблюдаемое при повышении температуры уменьшение частоты модуляции спада эха объясняется случайной модуляцией диполь-дипольного взаимодействия, обусловленной инверсиями спина электрона на восстановленном акцепторе-хиноне (A_1^-) 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 (F_x-core ФС 1) или полностью (A₁-core ФС 1) железо-серные комплексы РЦ. Пигмент-белковые комплексы ФС 1 были выделены из клеток цианобактерий *Synechocystis* sp. PCC 6803. Комплексы ФС 1, лишенные терминальных железо-серных кластеров F_A/F_B и субъединицы PsaC (F_x-core) получены путем обработки интактных комплексов ФС 1 в присутствии 6 Моль мочевины с последующим многократным промыванием суспензии буфером 50 мМоль HEPES-NaOH (pH=7,5) и 0,03% детергента.

Препараты ФС 1, лишенные всех трех 4Fe4S кластеров (A₁-core), получены путем инкубации F_x-core комплексов в присутствии избытка феррицианида с последующим многократным промыванием. После чего были подготовлены растворы комплексов с трегалозой в молярном соотношении 1:40000. Для получения трегалозных матриц полученный раствор высушивался в присутствии насыщенных водных растворов соли LiCl.

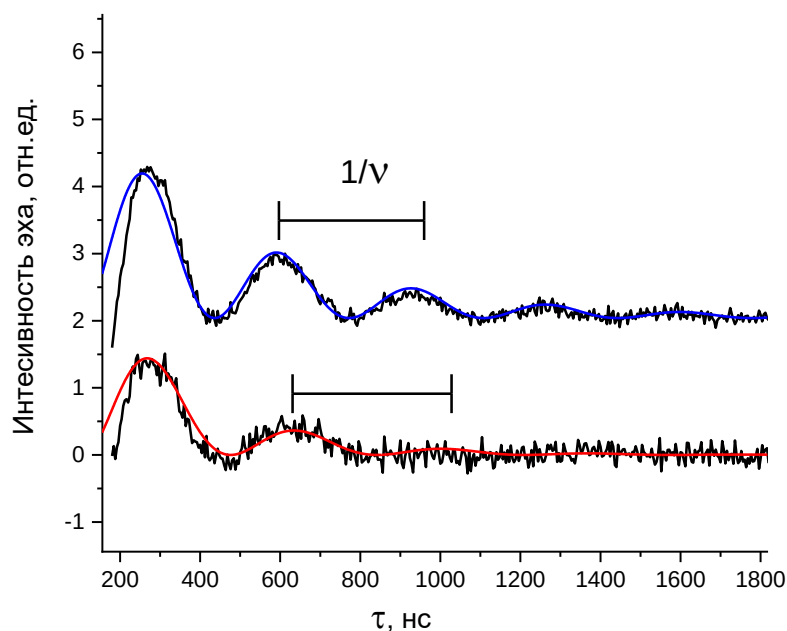


Рисунок 80 — Сравнение сигналов ESEEM при различных температурах и рассчитанных при различных значениях времени спин-решеточной релаксации T_1 [14]. На рисунке введены следующие обозначения: черные линии – эксперимент; красная линия – расчет при температуре 290 К и $T_1 = 0,8$ мкс; синяя линия – расчет при температуре 150 К и $T_1 = 2,8$ мкс

4.2 Исследование диполь-дипольного взаимодействия в модифицированных комплексах ФС 1

Зависимости модуляции сигналов ESEEM для Fx-core и результаты их Фурье-преобразования представлены на рисунках 81 и 82 соответственно. Анализ

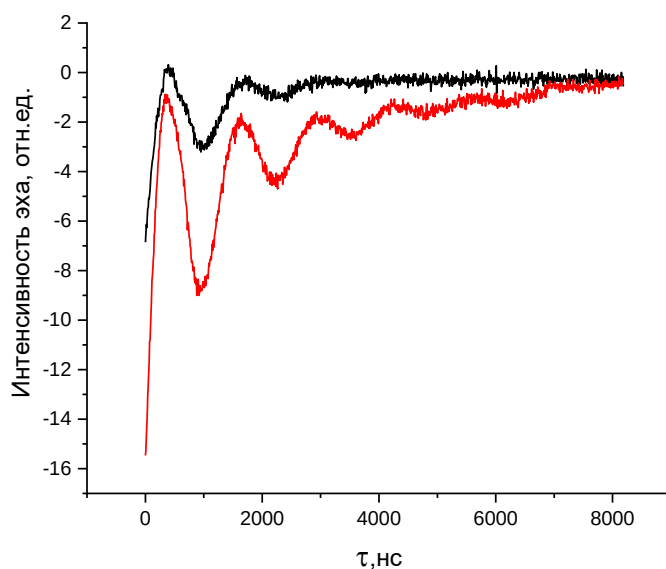


Рисунок 81 — ESEEM-сигналы для Fx-core ФС 1 при двух значениях температур [164]: черная линия – 290 К; красная линия – 150 К

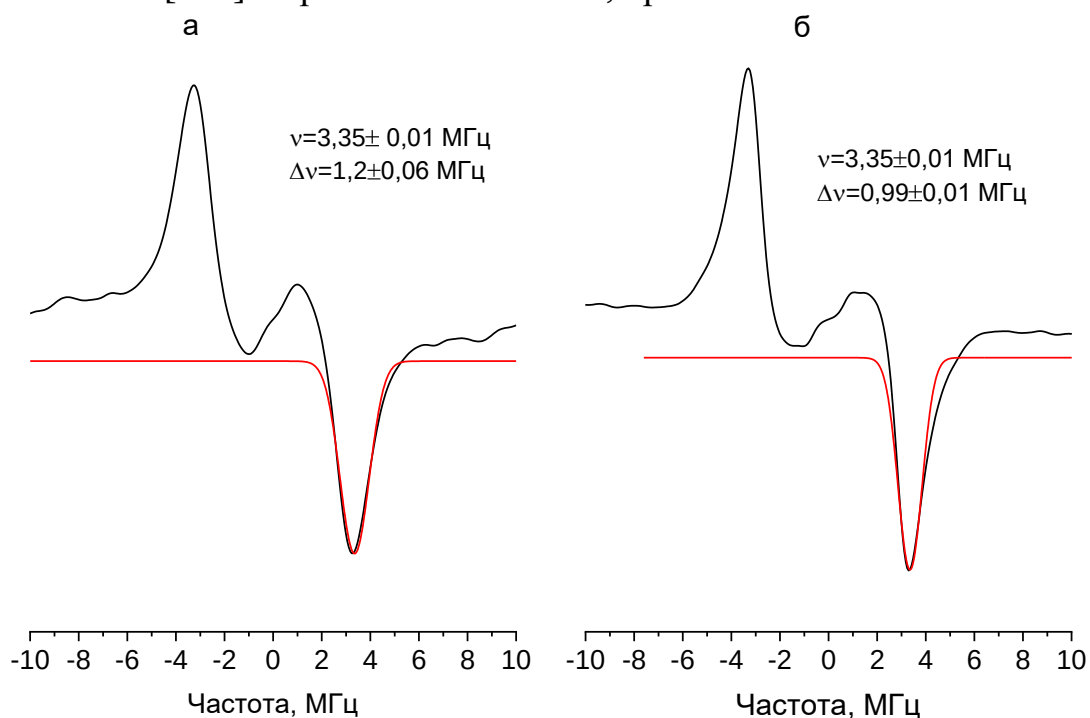


Рисунок 82 — Фурье-образы ESEEM-сигналов P_{700} комплекса Fx-core ФС 1 [164]: а — при комнатной температуре; б — при температуре 150 К

Фурье-спектров показывает, что в исследуемой системе частота модуляции не зависит от температуры, что резко контрастирует с поведением интактных комплексов ФС 1.

Расчетные значения расстояний между разделенными зарядами, полученные из данной частоты, остаются неизменными при разных температурах (см. таблицу 19). 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 83 приведены результаты ESEEM-экспериментов для комплексов A_1 -core в трегалозной матрице [164]. В этом случае удалены все железо-серные

Таблица 19 — 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 [164]

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

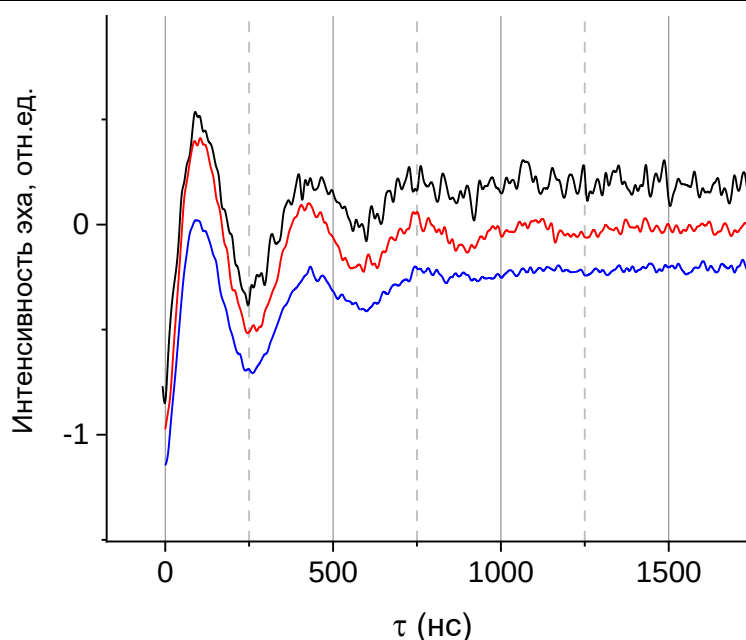


Рисунок 83 — ESEEM-сигналы P_{700} комплекса A_1 -core ФС 1 для различных температур [165]. На рисунке введены следующие обозначения: синяя линия — сигнал при температуре 280 К в трегалозной матрице; красная линия — при температуре 150 К в трегалозной матрице; черная линия — при температуре 150 К в водно-глицериновом растворе

кластеры. На рисунке 84 приведены Фурье-образы кривых, полученных в эксперименте. 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. 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 реакционного центра. 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 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

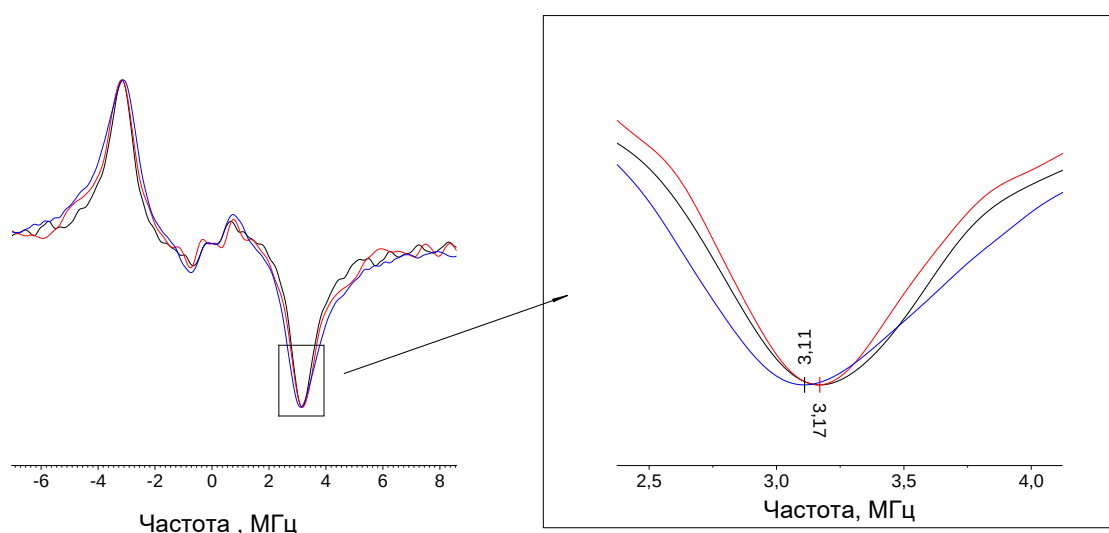


Рисунок 84 — Фурье образы сигналов ESEEM, представленных на рисунке 83 [165]. На рисунке введены следующие обозначения: синяя линия — при температуре 280 К в трегалозной матрице; красная линия — при температуре 150 К в трегалозной матрице; черная линия — при температуре 150 К в водно-глицериновом растворе

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

$$V(\tau) = \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma}} (1 - p + p \cos(\omega\tau)) d\omega, \quad (75)$$

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.

На рисунках 85, 86 приведены результаты подгонки, рассчитанной с помощью выражения (75). Параметры расчета, которые дают наилучшее описание эксперимента, приведены в таблице 20 (вторая колонка). Для A_1 -core ФС 1 получены результаты, существенно отклоняющиеся от теоретических ожиданий. Во-первых, межзарядные расстояния в реакционном центре модифицированного

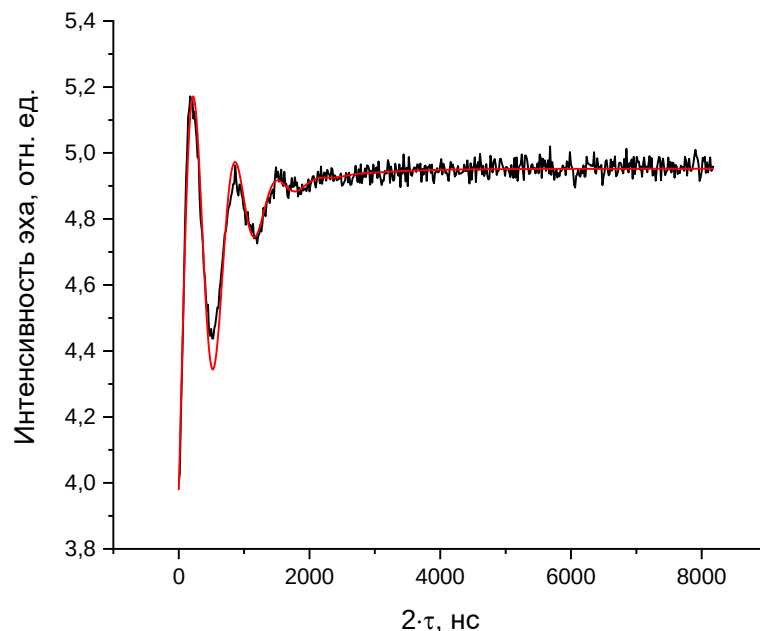


Рисунок 85 — ESEEM-сигналы P_{700} комплекса A_1 -core ФС 1 при температуре 280 К [165]: черная линия — эксперимент; красная линия — расчетная кривая с параметрами, представленными в таблице 20

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 реакционного центра. 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.

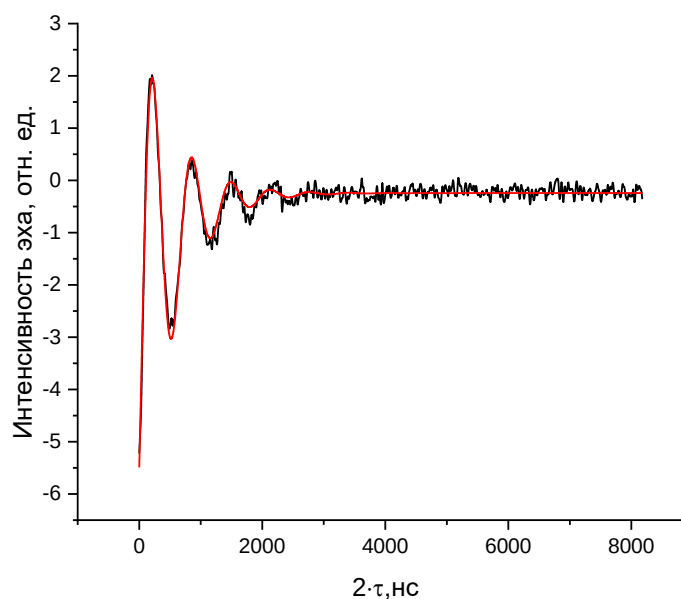


Рисунок 86 — ESEEM-сигналы P_{700} комплекса A_1 -core ФС 1 при температуре 150 К [165]: черная линия – эксперимент; красная линия – расчетная кривая с параметрами, представленными в таблице 20

Таблица 20 — Частота модуляции ESEEM-сигнала для A_1 -core ФС 1, полученная двумя различными способами [165]

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

Для объяснения эксперимента приходится предполагать, что в температурном интервале перескоки электронов происходят достаточно быстро, так что проявляется только усредненная частота модуляции $\Omega_{\text{mod}} = f \cdot 2,98 + (1 - f) \cdot 3,35$ МГц, где f и $1 - f$ — это статистические веса пар разделенных зарядов в А- и В-ветвях реакционного центра. Для природного РЦ частота модуляции взята при $T = 150\text{K}$. Тогда для объяснения уменьшения частоты модуляции с повышением температуры (таблица 20) предполагается, что с повышением температуры должна расти доля f разделенных пар зарядов в А-ветви: $f = 0,49$ при $T = 150\text{K}$ и $f = 0,65$ при $T = 290\text{K}$. При таком подходе для объяснения температурной зависимости нет надобности учитывать возможное тепловое расширение, которое бы указывало на то, что трегалоза уже не защищает ФС при нагревании. Альтернативная модель статического разброса пар разделенных зарядов с разными расстояниями между зарядами также может объяснить температурную зависимость частоты модуляции ESEEM-сигнала, если предположить, что с температурой изменяется статистический вес пар с разными расстояниями между зарядами. Полученные результаты для всех систем суммированы в таблице 21.

Впервые зафиксирован сдвиг частоты диполь-дипольного взаимодействия, обусловленный не термическим расширением РЦ, а модуляцией за счет спиновой

Таблица 21 — Частоты модуляции наблюдаемого сигнала эха и расстояния между разделенными зарядами для трех комплексов ФС 1 [14, 164, 165]

Комплексы ФС 1	Наблюдаемая частота, МГц	Расстояние, Å
Интактный тип	2,98	26,00
Fx-core	3,35	25,00
A ₁ -core	3,17 – при температуре 150K	25,47
	3,11 – при температуре 280K	25,63

релаксации восстановленного акцепторного хинона (A_1^-) в нативной ФС 1 [14].

Определены расстояния между разделенными зарядами в РЦ Fx-core [164] и A_1 -core [165] комплексов ФС 1 в интервале температур от 150 К до 280 К. Эти данные сопоставлены с полученными ранее результатами исследования нативной ФС 1. Показано, что в интактных и модифицированных реакционных центрах ФС 1 в трегалозной матрице расстояние между кофакторами P_{700}^+ и A_1^- не меняется при изменении температуры в довольно широком интервале, т.е. не проявляется термическое расширение. Согласно предложенной модели, это происходит за счет такой перестройки архитектуры водородных связей с участием молекул трегалозы на поверхности реакционного центра, которая в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна изменяет поверхностное натяжение таким образом, чтобы препятствовать изменению молекулярной структуры реакционного центра при изменении температуры.

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.

5 Спиновые состояния в диадах на основе парамагнитных ионов Dy^{3+}

С момента открытия первого МММ [166–168] значительно вырос интерес к полиядерным комплексам переходных металлов из-за их свойств блокирования намагничивания. Они ведут себя как наноманиты, но молекулярного происхождения, что делает их потенциальными кандидатами для молекулярной спинтроники, квантовых компьютеров и устройств хранения данных высокой плотности [169–172]. Вторая особенность таких молекул состоит в том, что релаксация намагниченности демонстрирует квантовые эффекты, и проявляется это в квантовом туннелировании намагниченности (КТН) [168, 173, 174].

Первый описанный МММ, ацетатный комплекс Mn_{12} [166], 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 J и высокую анизотропию магнитных свойств. Это позволяет получить предпосылки создания хорошего МММ, обеспечивая возможность управления процессом КТН. Эффективный МММ должен обладать высоким барьером намагниченности, высокой коэрцитивной силой в петлях магнитного гистерезиса и высокой температурой блокировки. Недавно было показано, что эндоэдральный фуллерен $\text{Dy}_2@C_{80}$ [175] имеет температуру блокировки 18 К и $[\text{K}(\text{crypt-222})][(\text{CrMe}_4\text{H}_2\text{Tb})_2(m\text{-N}\cdot 2)]$ до 20 К [176].

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 [176].

Эффективной стратегией является объединение анизотропных ионов лантаноидов Dy^{III} и Tb^{III} с изотропными ионами переходных металлов (Fe^{III} , Cr^{III}), что способствует формированию супербарьера намагниченности за счет обменного взаимодействия. В качестве примера можно привести ряд соединений Dy_2Cr_2 , где КТН подавляется благодаря сильному магнитному обмену между Dy^{III} и Cr^{III} [177].

Данный процесс приводит к созданию многоуровневого релаксационного барьера, параметры которого зависят от величины взаимодействия. Несмотря на то, что этот подход является многообещающим, его нелегко предвидеть. Априори определить какие системы будут хорошими магнитами невозможно. Однако, сочетая экспериментальные исследования с расчетами *ab initio* можно во многих случаях получить необходимое понимание.

В работе [178] проведено исследование методом ЭПР и выполнены *ab initio* расчеты серии $[\text{Fe}_2\text{Dy}_2(\text{OH})_2(\text{teaH})_2(\text{RC}_6\text{H}_4\text{COO})_6]$ соединений, в которых teaH = триэтаноламин и R = мета-CN (1), пара-CN (2), мета-метил (3), пара- NO_2 (4) и пара-метил (5) (рисунок 87). Комплексы были синтезированы и охарактеризованы ранее [179].

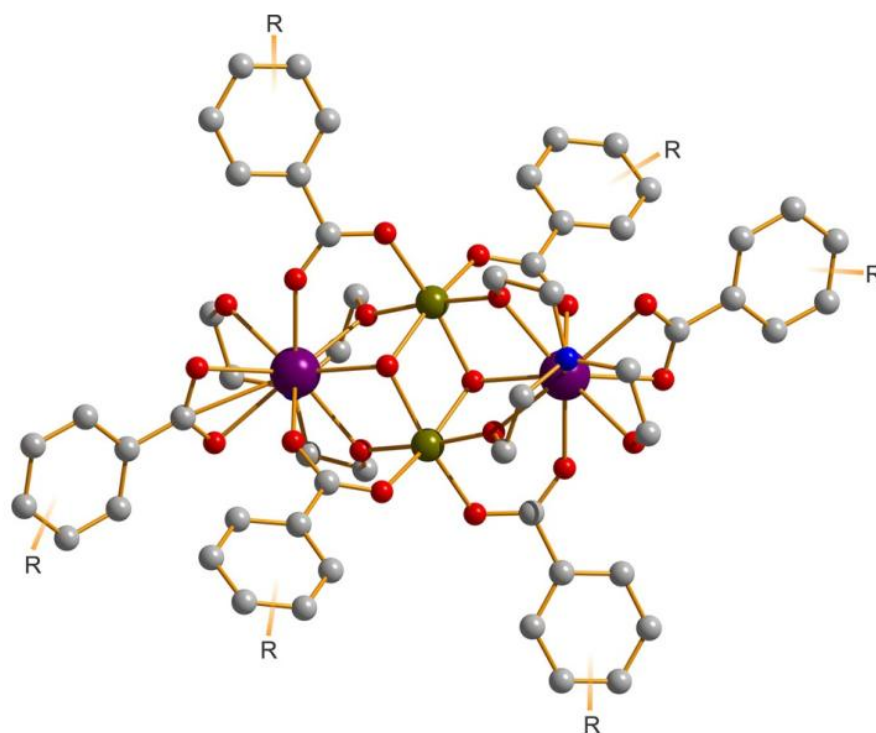


Рисунок 87 — Структуры соединений 1–5 [178]. Цветовая схема: розовый – Dy; зеленый – Fe; серый – C; красный – O. R = мета-CN (1), пара-CN (2), мета-метил (3), пара- NO_2 (4) и пара-метил (5). Атомы водорода не показаны

В работе [180] проведено исследование соединения $[\text{Al}_2\text{Dy}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{L})_2(\text{O}_2\text{CPh-Me-p})_6](\text{Al}_2\text{Dy}_2)$. В обоих случаях основой комплекса является диада из ионов диспрозия. Расчеты *ab initio* выполнены с использованием пакета программ Molcas 8.0 [181–183]. Детали расчетов приведены в работе [178].

Регистрация спектров ЭПР исследуемых соединений в X-, Q- и W-диапазонах СВЧ проводилась при различных температурах с последующим моделированием в программе EasySpin [184]. В частности, поликристаллические образцы 1–5 измерялись в X-диапазоне (спектрометр Bruker EMXplus) в интервале температур 4–30 К. Спектры в Q-диапазоне регистрировались на приборе Bruker ELEXSYS E580 при 5–30 К. Измерения соединения 5 в W-диапазоне (Bruker ELEXSYS E680) выполнялись при температуре 4,2 К.

5.1 Спиновые состояния в диадах на основе парамагнитных ионов Dy^{3+} в присутствии ионов железа

Как показано на примере изоструктурных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{teaH})_2(\text{O}_2\text{CCPh})_6]\cdot 3\text{MeCN}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Dy, Y}$) в работе [185], между ионами железа 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 (рисунок 88) указывает на то, что спектры обусловлены переходами только в этих низколежащих дублетах (см. рисунок 89).

Основной магнитный дублет (g_z не равен нулю) можно представить как

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \text{ и } \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle). \quad (76)$$

Состояния возбужденных дублетов можно записать в виде

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \text{ и } \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (77)$$

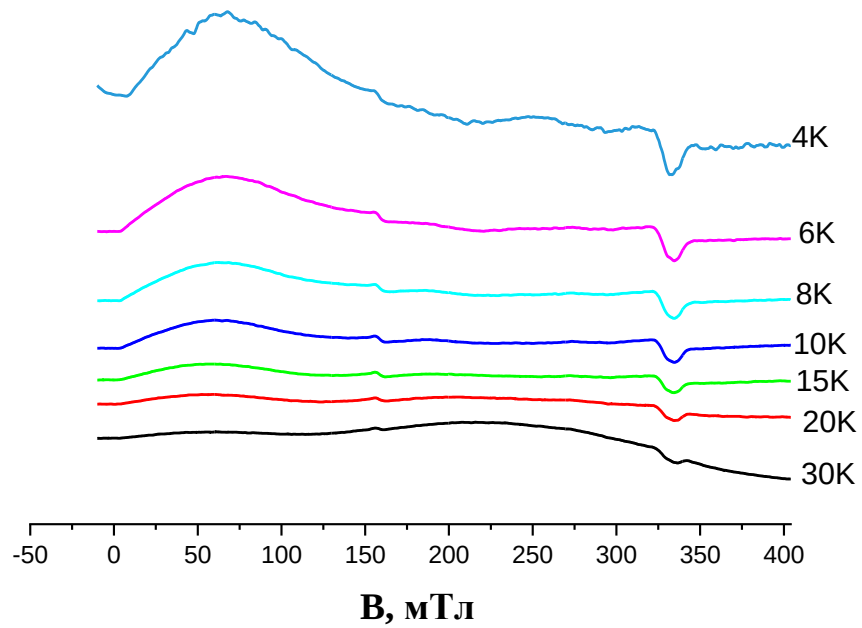


Рисунок 88 — Температурная зависимость спектров ЭПР соединения 1 в X-диапазоне [185]

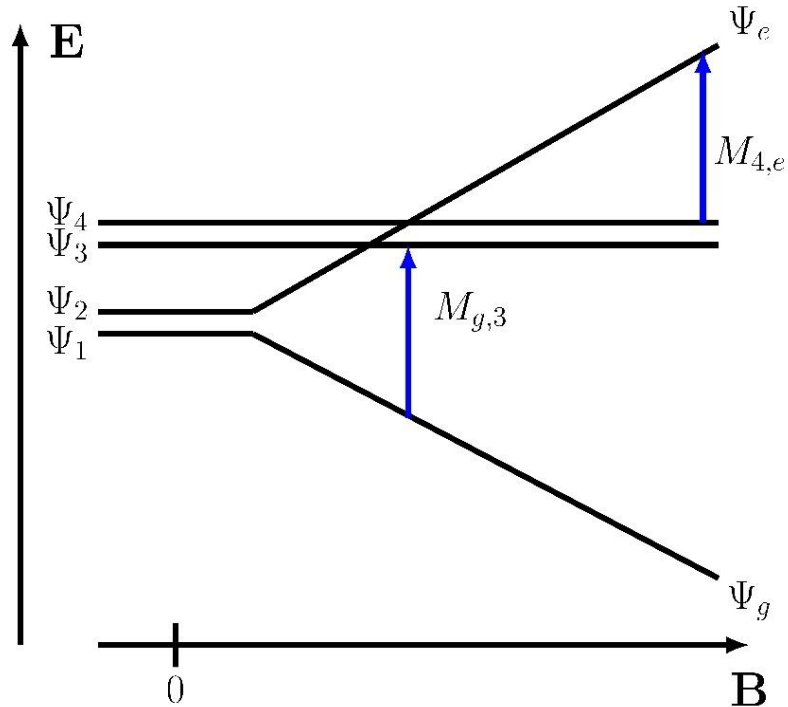


Рисунок 89 — Схематическое изображение зеемановского расщепления двух низших дублетов в приложенном поле $\mathbf{B}$ вдоль $\mathbf{g}_z$. ЭПР-переходы показаны синими стрелками [185]

Стрелки в выражениях (76) и (77) указывают направление магнитных моментов ионов диспрозия вдоль их главных магнитных осей. При приложении магнитного поля основной дублет расщепляется, причем величина этого расщепления значительно превышает исходный энергетический зазор между компонентами дублета, что приводит к эффективному смешиванию двух состояний $\psi_g = |\uparrow\uparrow\rangle$ и $\psi_e = |\downarrow\downarrow\rangle$ (рисунок 89). С другой стороны, возбужденный дублет не расщепляется из-за своей немагнитной природы. Из рисунка 89 ясно, что сигналы ЭПР возникают вследствие переходов $\psi_g \leftrightarrow \psi_3$ и $\psi_e \leftrightarrow \psi_3$. Магнитный дипольный матричный элемент, связывающий ψ_g, ψ_e и ψ_3 равен нулю, и переходы могут происходить только между состояниями ψ_g и ψ_3 и между состояниями ψ_3 и ψ_e с матричными элементами $M_{g,3} = \langle \psi_g | M_{x,y} | \psi_3 \rangle$ и $M_{3,e} = \langle \psi_3 | M_{x,y} | \psi_e \rangle$ соответственно. Интенсивности переходов пропорциональны квадрату этого матричного элемента:

$$|(M_x)_{ij}|^2 \cos^2 \phi_x + |(M_y)_{ij}|^2 \cos^2 \phi_y, \quad (78)$$

где ϕ_x и ϕ_y — углы между приложенным микроволновым полем $\mathbf{B}_1$ (которое перпендикулярно приложенному полю $\mathbf{B}$) и осями x и y , перпендикулярными оси анизотропии иона диспрозия z . Из-за близких интенсивностей переходов $\psi_g \leftrightarrow \psi_3$ и $\psi_e \leftrightarrow \psi_3$ и очень малого расщепления между основным и первым возбужденным дублетами (что приводит к их близкой заселенности при исследованных температурах) два сигнала перекрываются, и в спектрах ЭПР этих комплексов наблюдается только одна линия. Для соединений 1–4 порядок уровней противоположен, но это не влияет на форму спектров ЭПР. В общем случае в спектрах ЭПР поликристаллических образцов должны наблюдаться сигналы, соответствующие главным осям z, x и y g -тензора. Для соединений 1–5 из-за малых значений g_x и g_y , порядка 0,01–0,20, в спектрах видны только сигналы, соответствующие направлению оси z g -тензора, ориентированной вдоль магнитного поля. Малые значения g_x и g_y также объясняют низкую интенсивность сигналов. В спектрах поликристаллических образцов может наблюдаться также

«запрещенный» переход $\psi_4 \leftrightarrow \psi_3$, интенсивность которого возрастает с отклонением симметрии взаимодействия от аксиальной.

Из расчетов *ab initio* были получены энергии основного и возбужденных состояний для соединений 1–5 с учетом обменных и дипольных вкладов от взаимодействий Dy–Dy, Fe–Dy и Fe–Fe (таблица 22).

Таблица 22 — Рассчитанная энергия (в см^{-1}) основного и возбужденных состояний для соединений 1–5 [178]

1	2	3	4	5
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0581	0,4200	0,4690	0,1790	0,0404
0,0584	0,4200	0,4690	0,1790	0,0412
7,6000	5,5000	9,7500	4,7300	8,6230
7,6000	5,5000	9,7500	4,7300	8,6240
8,4700	5,9400	10,1500	5,0100	9,5580
8,4700	5,9400	10,1500	5,0100	9,5600
8,4800	6,0900	10,2800	5,1500	9,5860
8,4800	6,0900	10,2800	5,1500	9,5920
8,7400	6,2100	10,5700	5,2500	9,6230
8,7400	6,2100	10,5700	5,2500	9,6270
9,0900	6,6700	11,0000	5,8200	10,2940
9,0900	6,6700	11,0000	5,8200	10,2980
9,6400	6,9000	11,0800	6,0600	10,3100
9,6400	6,9000	11,0800	6,0600	10,3140

Наилучшее соответствие экспериментальных и смоделированных спектров ЭПР с использованием *ab initio* параметров получено для комплекса 5 (рисунок 90).

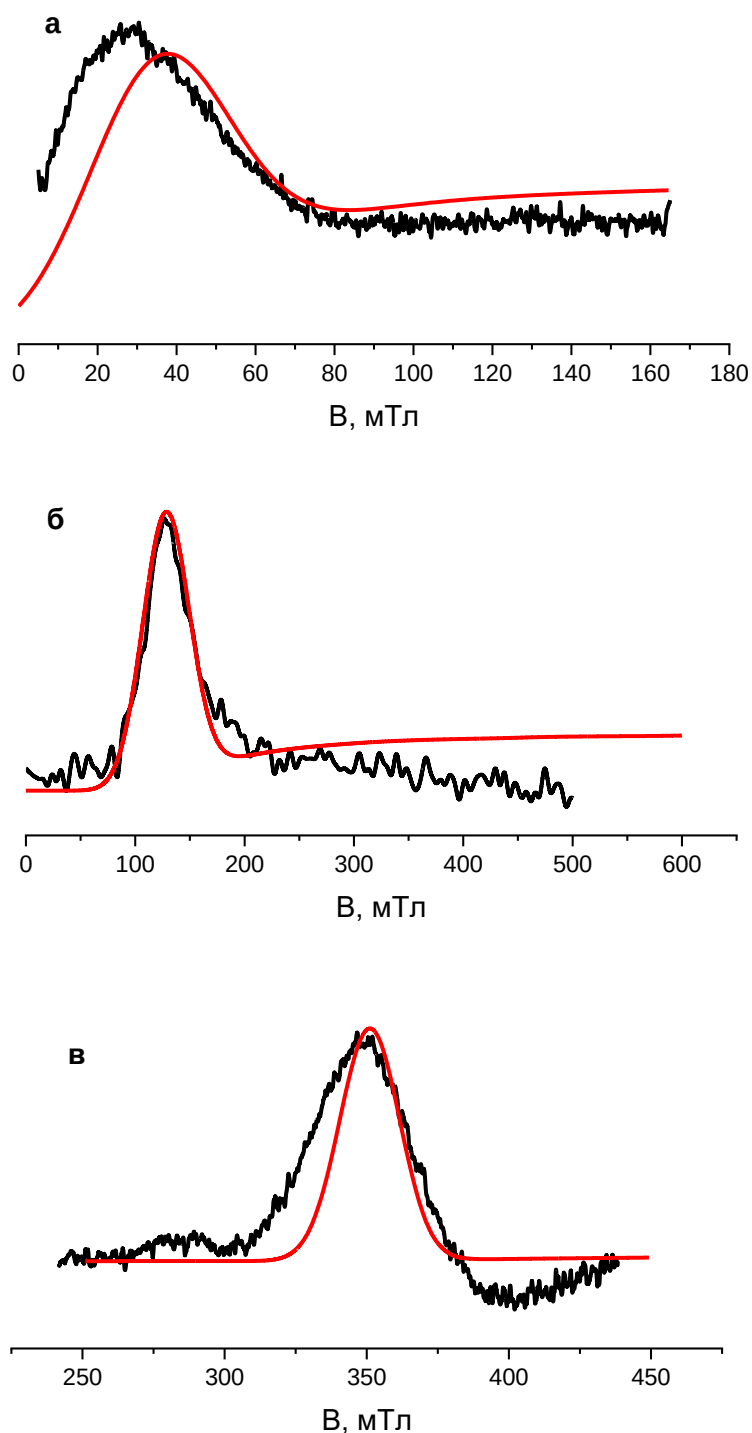


Рисунок 90 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) ЭПР-спектры соединения 5 [178]: а — в X-диапазоне; б — в Q-диапазоне; в — W-диапазоне

Описание спектров выполнено в рамках спин-гамильтониана:

$$\mathbf{H}_{\text{exch}} = \widetilde{\mathbf{S}}_1 \mathbf{J} \widetilde{\mathbf{S}}_2, \quad (79)$$

где эффективный спин $\widetilde{\mathbf{S}} = 1/2$, $\mathbf{J}$ — 3x3-матрица обменного взаимодействия, девять элементов которой могут быть параметризованы одним изотропным параметром, пятью симметричными анизотропными параметрами и тремя антисимметричными обменными параметрами [186, 187]. 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 [188] ($J_{\text{Ising}} = J_{zz}$), заданный следующим видом

$$\mathbf{H}_{\text{exch}} = -J_{zz} \mathbf{S}_{1z} \mathbf{S}_{2z}. \quad (80)$$

Для соединения 5 определены параметры анизотропии $g_x = 0,12$, $g_y = 0,20$, $g_z = 1,9$ и величина обмена $J = 0,08 \text{ см}^{-1}$. 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 (рисунок 91), допуская небольшое отклонение от взаимодействия Изинга путем введения параметра $J_{yy}^* = 0,013 \text{ см}^{-1}$, а параметр $J_{zz}^* = 0,27 \text{ см}^{-1}$, что немного отличается от рассчитанного значения 0,36, приведенного в таблице 22. Значения поперечных компонент g -фактора мало влияют на спектр ЭПР, и в моделировании были использованы значения g -факторов из расчетов *ab initio* (таблица 23).

Для соединения 1 спектр ЭПР X-диапазона (рисунок 92) удовлетворительно описывается с параметрами $J_{zz} = 0,116 \text{ см}^{-1}$ (см. таблицу 22),

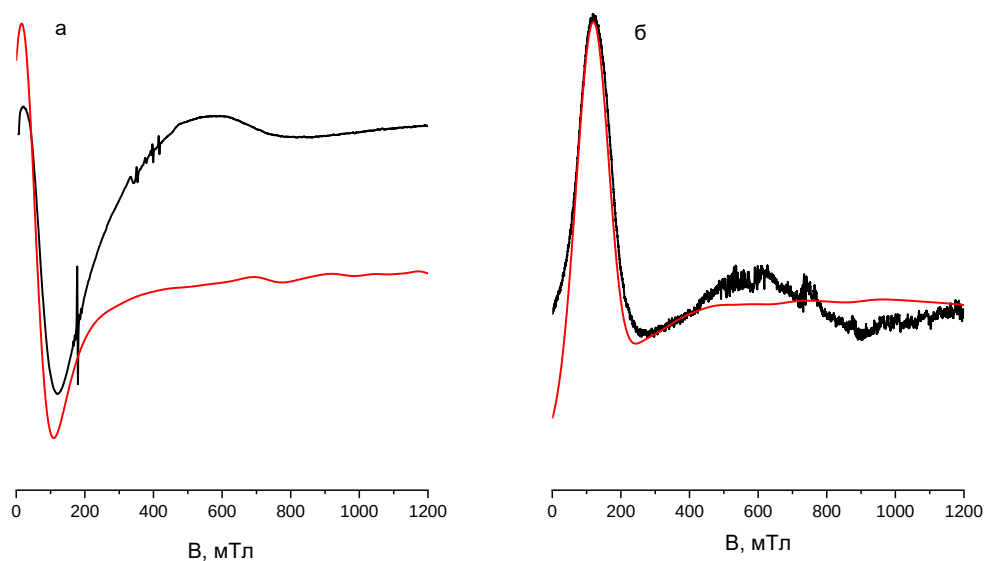


Рисунок 91 — Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) ЭПР-спектры соединения 4 [178]: а — в X-диапазоне; б — в Q-диапазоне

Таблица 23 — Энергия крамеровских дублетов и g-факторы основного крамеровского дублета ионов диспрозия для соединений 1–5 [178]

Энергия, см ⁻¹	1	2	3	4	5
	0	0	0	0	0
	86	115	106	106	87
	122	180	188	148	126
	150	189	228	177	164
	170	241	279	215	193
	210	266	311	254	207
	295	332	385	332	273
	386	479	459	446	434
	g-факторы основного состояния				
g _x	0,13	0,052	0,012	0,062	0,12
g _y	0,22	0,088	0,026	0,086	0,20
g _z	19,20	19,500	19,660	19,430	19,19

добавив, как и в случае для соединения 4, член J_{yy}^* . Данное значение относительно мало $J_{yy}^* = 0,016 \text{ см}^{-1}$. Поскольку поперечные компоненты **g**-тензора оказывают незначительное влияние на спектр ЭПР, при моделировании использовались их теоретические значения, полученные из квантовохимических расчетов *ab initio* (таблица 23).

В случае соединения 2 (см. рисунок 93) сигнал ЭПР Q-диапазона смещен в

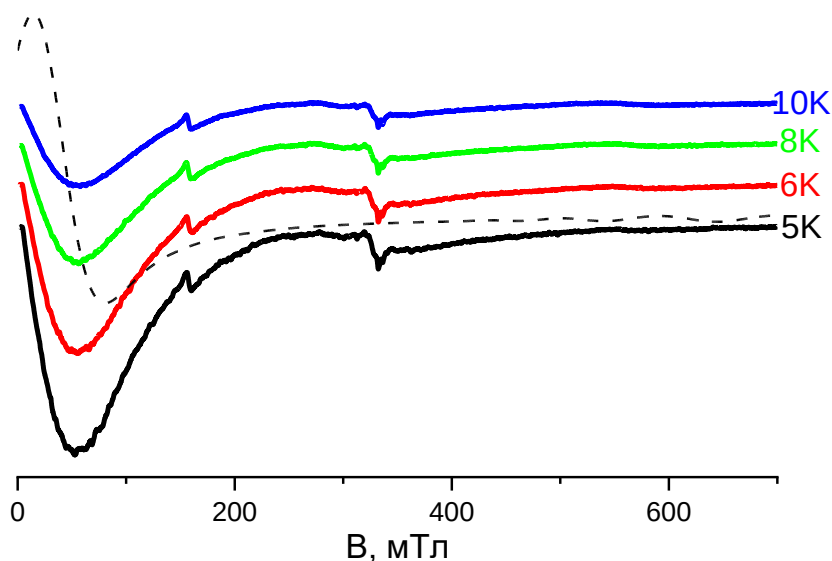


Рисунок 92 — Экспериментальные (цветные линии) и рассчитанный (пунктирная линия) ЭПР-спектры соединения 1 в X – диапазоне [178]

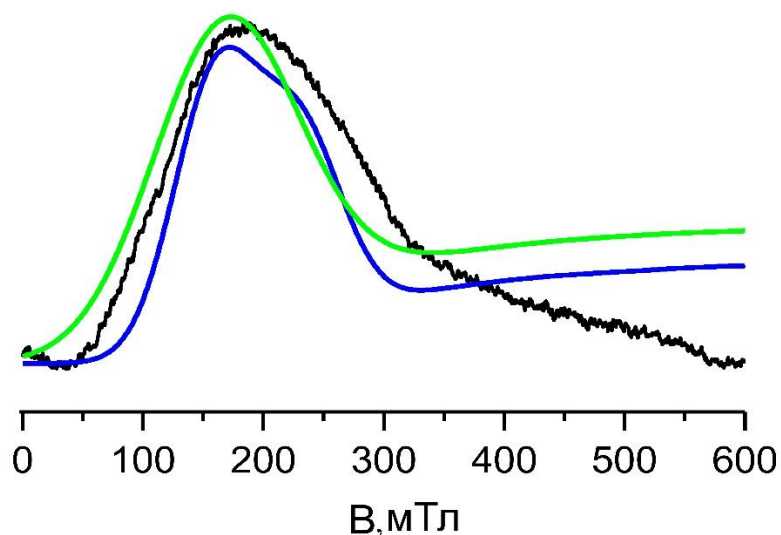


Рисунок 93 — Экспериментальный (черная линия) и рассчитанные (синяя и зеленая линии) ЭПР-спектры соединения 2 в Q – диапазоне [178]. Параметры для синей линии – $g_z=14,5$, $g_x=g_y = 0,1$; для зеленой линии – $g_z=14,5$, $g_x=g_y = 0,1$ и $J = 0,1 \text{ см}^{-1}$

сторону значительно более сильного магнитного поля, что делает невозможным моделирование с использованием *ab initio* значения $g_z = 19$ (таблица 23). Полученное положение сигнала соответствует $g_z = 14,5$ (см. рисунок 93). Это расхождение не может быть объяснено структурными причинами, поскольку все соединения изоструктурны, и расчеты *ab initio* соответственно предсказывают близкие значения g_z для всех комплексов. Более того, данные по низкотемпературной намагниченности для соединения 2 (см. рисунок 94) хорошо описываются расчетным значением $g_z = 19$. Учитывая, что намагниченность линейно зависит от g -фактора, значение $g_z = 14,5$, полученное методом ЭПР, не воспроизводит экспериментальные данные по намагниченности, которые, с другой стороны, хорошо описываются расчетами *ab initio*.

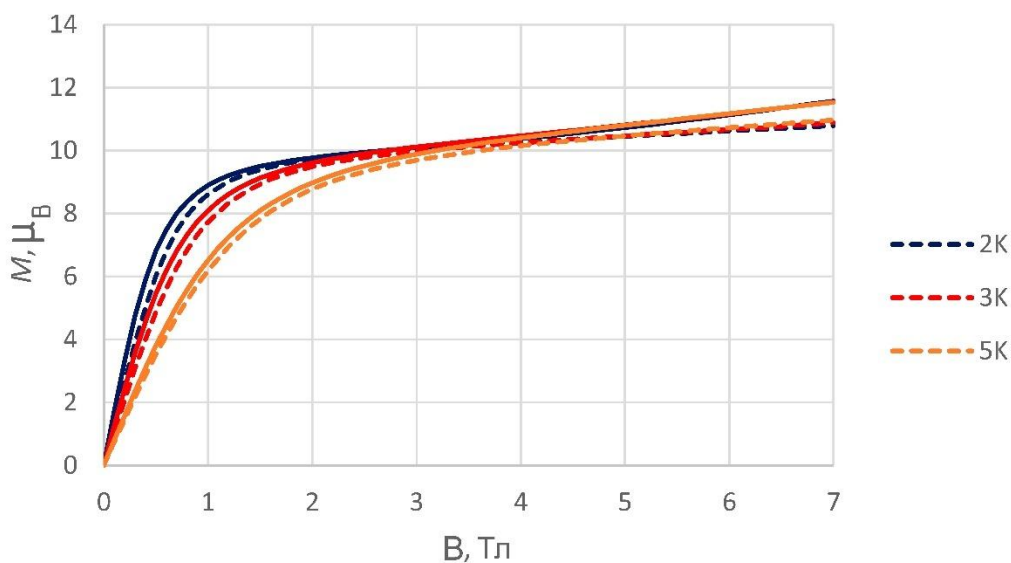


Рисунок 94 — Экспериментальные (пунктирные линия) и рассчитанные (сплошные линии) зависимости намагниченности M от приложенного магнитного поля B для соединения 2 при различных температурах [178]

5.2 Спиновые состояния в диадах на основе парамагнитных ионов Dy^{3+} в присутствии ионов алюминия

В случае, когда заменяются парамагнитные ионы железа 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 95. Спектры наблюдаются при температурах ниже 30 К.

Диполь-дипольное взаимодействие имеет аналогичную коллинеарную изинговую форму, а параметр J_{zz} в выражении (80) представляет собой сумму вкладов обменного и дипольного взаимодействий. Известно, что сигналы, соответствующие главным ориентациям магнитных осей, наблюдаются в 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 наблюдаются 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 не наблюдается. 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. 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° [189], 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, что согласуется с результатами *ab initio* расчетов [189]. Экспериментальное значение J_{zz} выше, чем полученное из расчетов.

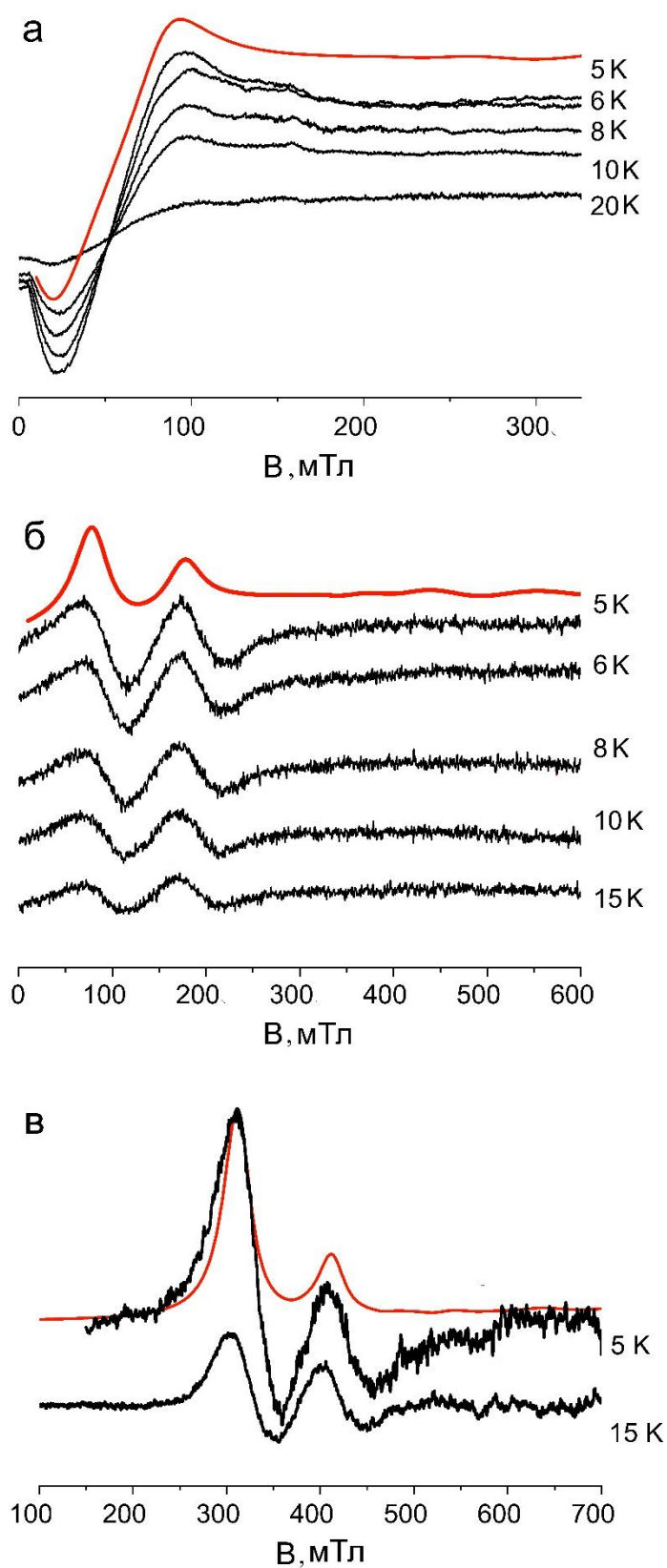


Рисунок 95 — Температурная зависимость спектров ЭПР соединения Al_2Dy_2 [180]: а — в X-диапазоне; б — в Q-диапазоне; в — в W-диапазоне. Черная линия — эксперимент; красная линия — расчет

Результаты исследования родственных соединений Fe_2Dy_2 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. Наличие слабого спин-спинового взаимодействия между ионами диспрозия объясняет небольшое расщепление двух низших дублетов. Малая величина энергетической щели объясняет наблюдаемую релаксацию намагниченности. Релаксация намагниченности происходит путем переворота спина отдельных ионов диспрозия и учитывая, что оба дублета практически полностью заселены в исследованном диапазоне температур, становится неудивительно, что данные соединения не проявляют свойства мономолекулярных магнитов. 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 $\mathbf{g}$ -тензоров основного дублета иона диспрозия (таблица 23) допускает КТН, что препятствует возникновению блокировки 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 ^3LE и с разделенными зарядами ^3PZ — 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Завойский Е.К., Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Новый метод исследования парамагнитной абсорбции // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1944. — Т. 14, № 10–11. — С. 407–409.
2. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Том 1. — Москва: Мир, 1972. — 652 с.
3. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Том 2. — Москва: Мир, 1973. — 350 с.
4. Weil J.A., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. — Hoboken: Wiley-Interscience, 2007. — 688 p.
5. Kim S.S., Weissman S.I. Detection of transient electron paramagnetic resonance // Journal of Magnetic Resonance. — 1976. — V. 24, № 1. — P. 167–169.
6. Weissman S.I. Recent developments in electron paramagnetic resonance: transient methods // Annual Review of Physical Chemistry. — 1982. — V. 33, № 1. — P. 301–318.
7. Weber S. Transient EPR // eMagRes. — 2017. — V. 6, № 2. — P. 255–270.
8. Hoff A.J. Advanced EPR: applications in biology and biochemistry. — Amsterdam: Elsevier, 1989. — 918 p.
9. Aartsma T.J., Matysik J. Biophysical techniques in photosynthesis. Volume 2 // Advances in Photosynthesis and Respiration. Volume 26 / Ed. by T.J. Aartsma, J. Matysik. — Dordrecht: Springer Science, 2008. — P. 325–343. — 544 p.
10. Forbes M.D.E., Jarocha L.E., Sim S., Tarasov V.F. Time-resolved electron paramagnetic resonance spectroscopy // Advances in Physical Organic Chemistry / Ed. by I.H. Williams, N.H. Williams. — Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2013. — P. 1–83. — 232 p.
11. Van Der Est A. Transient EPR: using spin polarization in sequential radical pairs to study electron transfer in photosynthesis // Photosynthesis Research. — 2009. — V. 102, № 2–3. — P. 335–347.

12. Kothe G., Thurnauer M.C. What you get out of high-time resolution electron paramagnetic resonance: example from photosynthetic bacteria // *Photosynthesis Research*. — 2009. — V. 102, № 2–3. — P. 349–365.

13. Schweiger A., Jeschke G. Principles of pulse electron paramagnetic resonance. — Oxford: Oxford University Press, 2005. — 578 p.

14. Sukhanov A.A., Mamedov M.D., Möbius K., Semenov A.Yu., Salikhov K.M. The decrease of the ESEEM frequency of $P_{700}^+ A_1^-$ 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.

15. Turro N.J. Modern molecular photochemistry. — Sausalito: University Science Books, 1991. — 628 p.

16. Turro N.J., Kleinman M.H., Karatekin E. Electron spin polarization and time-resolved electron paramagnetic resonance: applications to the paradigms of molecular and supramolecular photochemistry // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2000. — V. 39, № 24. — P. 4436–4461.

17. Wan J.K.S., Depew M.C. Time-resolved ESR spectroscopy (CIDEP) of ketones // *Research on Chemical Intermediates*. — 1993. — V. 18, № 2. — P. 227–292.

18. Salikhov K.M., Molin Y.N., Sagdeev R.Z. Spin polarization and magnetic effects in radical reactions. — Budapest: Akademiai Kiado, 1984. — 419 p.

19. Kaptein R., Oosterhoff J.L. Chemically induced dynamic nuclear polarization II // *Chemical Physics Letters*. — 1969. — V. 4, № 4. — P. 195–197.

20. Adrian F.J. Contribution of $S_0 \leftrightarrow T_{\pm 1}$ intersystem crossing in radical pairs to chemically induced nuclear and electron spin polarizations // *Chemical Physics Letters*. — 1971. — V. 10, № 1. — P. 70–74.

21. Adrian F.J. Singlet-triplet splitting in diffusing radical pairs and the magnitude of chemically induced electron spin polarization // *The Journal of Chemical Physics*. — 1972. — V. 57, № 12. — P. 5107–5113.

22. Adrian F.J. Theory of anomalous electron spin resonance spectra of free radicals in solution. Role of diffusion-controlled separation and reencounter of radical pairs // The Journal of Chemical Physics. — 1971. — V. 54, № 9. — P. 3918–3923.

23. Atkins P.W., Gurd R.C., McLauchlan K.A., Simpson A.F. Electron spin resonance emission spectra in solution // Chemical Physics Letters. — 1971. — V. 8, № 1. — P. 55–58.

24. Atkins P.W. Chemically induced electron spin polarisation and radical pair reencounters // Chemical Physics Letters. — 1973. — V. 18, № 2. — P. 290–294.

25. Pedersen J.B., Freed J.H. Theory of chemically induced dynamic electron polarization I // The Journal of Chemical Physics. — 1973. — V. 58, № 7. — P. 2746–2762.

26. Pedersen J.B., Freed J.H. Theory of chemically induced dynamic electron polarization II // The Journal of Chemical Physics. — 1973. — V. 59, № 6. — P. 2869–2885.

27. Monchick L., Adrian F.J. On the theory of chemically induced electron polarization (CIDEP): Vector model and an asymptotic solution // The Journal of Chemical Physics. — 1978. — V. 68, № 10. — P. 4376–4383.

28. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. — Новосибирск: Наука, 1978. — 296 с.

29. Абрагам А. Ядерный магнетизм. — Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. — 553 с.

30. Closs G.L., Forbes M.D.E., Norris J.R. Spin-polarized electron paramagnetic resonance spectra of radical pairs in micelles: observation of electron spin-spin interactions // The Journal of Physical Chemistry. — 1987. — V. 91, № 13. — P. 3592–3599.

31. Hore P.J., Hunter D.A., McKie C.D., Hoff A.J. Electron paramagnetic resonance of spin-correlated radical pairs in photosynthetic reactions // Chemical Physics Letters. — 1987. — V. 137, № 6. — P. 495–500.

32. Norris J.R., Morris A.L., Thurnauer M.C., Tang J. A general model of electron spin polarization arising from the interactions within radical pairs // *The Journal of Chemical Physics*. — 1990. — V. 92, № 7. — P. 4239–4249.

33. Kevan L., Bowman M.K. Modern pulsed and continuous-wave electron spin resonance. — New York: John Wiley, 1990. — 440 p.

34. Filatov M.A. Heavy-atom-free BODIPY photosensitizers with intersystem crossing mediated by intramolecular photoinduced electron transfer // *Organic and Biomolecular Chemistry*. — 2020. — V. 18, № 1. — P. 10–27.

35. Gibbons D.J., Farawar A., Mazzella P., Leroy-Lhez S., Williams R.M. Making triplets from photo-generated charges: observations, mechanisms and theory // *Photochemical and Photobiological Sciences*. — 2020. — V. 19, № 2. — P. 136–158.

36. Hou Y., Zhang X., Chen K., Liu D., Wang Z., Liu Q., Zhao J., Barbon A. Charge separation, charge recombination, long-lived charge transfer state formation and intersystem crossing in organic electron donor/acceptor dyads // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2019. — V. 7, № 39. — P. 12048–12074.

37. 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.

38. Collier C.P., Wong E.W., Belohradský M., Raymo F.M., Stoddart J.F., Kuekes P.J., Williams R.S., Heath J.R. Electronically configurable molecular-based logic gates // *Science*. — 1999. — V. 285, № 5426. — P. 391–394.

39. Aradhya S.V., Venkataraman L. Single-molecule junctions beyond electronic transport // *Nature Nanotechnology*. — 2013. — V. 8, № 6. — P. 399–410.

40. Metzger R.M. Unimolecular electronics // *Chemical Reviews*. — 2015. — V. 115, № 11. — P. 5056–5115.

41. Yuan J., Zhang Y., Zhou L., Zhang G., Yip H.L., Lau T.K., Lu X., Zhu C., Peng H., Johnson P.A., Leclerc M., Cao Y., Ulanski J., Li Y., Zou Y. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core // *Joule*. — 2019. — V. 3, № 4. — P. 1140–1151.

42. Li G., Shrotriya V., Huang J., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends // *Nature Materials*. — 2005. — V. 4, № 11. — P. 864–868.

43. Gust D., Moore T.A., Moore A.L. Solar fuels via artificial photosynthesis // *Accounts of Chemical Research*. — 2009. — V. 42, № 12. — P. 1890–1898.

44. Dolmans D.E., Fukumura D., Jain R.K. Photodynamic therapy for cancer // *Nature Reviews Cancer*. — 2003. — V. 3, № 5. — P. 380–387.

45. Willigen H.V., Jones G., Farahat M. Time-resolved EPR study of photoexcited triplet-state formation in electron-donor-substituted acridinium ions // *The Journal of Physical Chemistry*. — V. 100, № 9. — P. 3312–3316.

46. Hou Y., Biskup T., Rein S., Wang Z., Bussotti L., Russo N., Foggi P., Zhao J., Di Donato M., Mazzone G., Weber S. Spin-orbit charge recombination intersystem crossing in phenothiazine–anthracene compact dyads: effect of molecular conformation on electronic coupling, electronic transitions, and electron spin polarizations of the triplet states // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — V. 122, № 49. — P. 27850–27865.

47. Dance Z.E.X., Mickley S.M., Wilson T.M., Ricks A.B., Scott A.M., Ratner M.A., Wasielewski M.R. Intersystem crossing mediated by photoinduced intramolecular charge transfer: julolidine–anthracene molecules with perpendicular π systems // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2008. — V. 112, № 18. — P. 4194–4201.

48. Filatov M.A., Karuthedath S., Polestshuk P.M., Savoie H., Flanagan K.J., Sy C., Sitte E., Telitchko M., Laquai F., Boyle R.W., Senge M.O. Generation of triplet excited states via photoinduced electron transfer in meso-anthra-BODIPY: fluorogenic

response toward singlet oxygen in solution and in vitro // Journal of the American Chemical Society. — 2017. — V. 139, № 18. — P. 6282–6285.

49. Zhang X., Feng N. Photoinduced electron transfer-based halogen-free photosensitizers: covalent meso-aryl (phenyl, naphthyl, anthryl, and pyrenyl) as electron donors to effectively induce the formation of the excited triplet state and singlet oxygen for BODIPY compounds // Chemistry. An Asian Journal. — 2017. — V. 12, № 18. — P. 2447–2456.

50. Wang Z., Zhao J. BODIPY–anthracene dyads as triplet photosensitizers: effect of chromophore orientation on triplet-state formation efficiency and application in triplet–triplet annihilation upconversion // Organic Letters. — 2017. — V. 19, № 17. — P. 4492–4495.

51. 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.

52. 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.

53. 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.

54. Dance Z.E.X., Mi Q., McCamant D.W., Ahrens M.J., Ratner M.A., Wasielewski M.R. Time-resolved EPR studies of photogenerated radical ion pairs separated by *p*-phenylene oligomers and of triplet states resulting from charge

recombination // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — V. 110, № 50. — P. 25163–25173.

55. Griffith O.H. Magnetic resonance of the triplet state of oriented pyrene molecules // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1965. — V. 69, № 4. — P. 1429–1431.

56. Kawai A., Shikama A., Mitsui M., Obi K. Time resolved ESR study on the photochemical reactions of pyrene and nitroxide radical system in micelle: formation of spin-correlated pyrene cation–nitroxide pairs // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 2001. — V. 74, № 7. — P. 1203–1211.

57. Borozdina Y.B., Kamm V., Laquai F., Baumgarten M. Tuning the sensitivity of fluorophore–nitroxide radicals // *Journal of Materials Chemistry*. — 2012. — V. 22, № 26. — P. 13260–13267.

58. 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.

59. Nakamura H., Terazima M., Hirota N., Nakajima S., Osuka A. Investigation of spin-correlated ion pairs in distance-fixed triads by time-resolved electron paramagnetic resonance // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 1995. — V. 68, № 8. — P. 2193–2202.

60. Wiederrecht G.P., Svec W.A., Wasielewski M.R., Galili T., Levanon H. Novel mechanism for triplet state formation in short distance covalently linked radical ion pairs // *Journal of the American Chemical Society*. — 2000. — V. 122, № 40. — P. 9715–9722.

61. Drummond B.H., Aizawa N., Zhang Y., Myers W.K., Xiong Y., Cooper M.W., Barlow S., Gu Q., Weiss L.R., Gillett A.J., Credgington D., Pu Y.-J., Marder S.R., Evans E.W. Electron spin resonance resolves intermediate triplet states in

delayed fluorescence // *Nature Communications*. — 2021. — V. 12, № 1. — P. 4532:1–11.

62. 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.

63. Yamauchi S., Hirota N. A time resolved EPR study of the lowest excited triplet states of α -chloroanthraquinones // *The Journal of Chemical Physics*. — 1987. — V. 86, № 11. — P. 5963–5970.

64. Judeikis H.S., Siegel S. Magnetophotoselection. Effect of depopulation and triplet-triplet absorption // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1970. — V. 74, № 6. — P. 1228–1235.

65. Suzuki S., Sugimura R., Kozaki M., Keyaki K., Nozaki K., Ikeda N., Akiyama K., Okada K. Highly efficient photoproduction of charge-separated states in donor–acceptor-linked bis(acetylide) platinum complexes // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — V. 131, № 30. — P. 10374–10375.

66. Karimata A., Suzuki S., Kozaki M., Kimoto K., Nozaki K., Matsushita H., Ikeda N., Akiyama K., Kosumi D., Hashimoto H., Okada K. Direct observation of hole shift and characterization of spin states in radical ion pairs generated from photoinduced electron transfer of (phenothiazine)_n–anthraquinone ($n = 1, 3$) dyads // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2014. — V. 118, № 47. — P. 11262–11271.

67. Ogiwara T., Wakikawa Y., Ikoma T. Mechanism of intersystem crossing of thermally activated delayed fluorescence molecules // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2015. — V. 119, № 14. — P. 3415–3418.

68. Cakmak Y., Kolemen S., Duman S., Dede Y., Dolen Y., Kilic B., Kostereli Z., Yildirim L.T., Dogan A.L., Guc D., Akkaya E.U. Designing excited states: theory-guided access to efficient photosensitizers for photodynamic action // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2011. — V. 50, № 50. — P. 11937–11941.

69. Epelde-Elezcano N., Palao E., Manzano H., Prieto-Castañeda A., Agarrabeitia A.R., Tabero A., Villanueva A., de la Moya S., López-Arbeloa Í., Martínez-Martínez V., Ortiz M.J. Rational design of advanced photosensitizers based on orthogonal BODIPY dimers to finely modulate singlet oxygen generation // *Chemistry. A European Journal*. — 2017. — V. 23, № 20. — P. 4837–4848.

70. Duman S., Cakmak Y., Kolemen S., Akkaya E.U., Dede Y. Heavy atom free singlet oxygen generation: doubly substituted configurations dominate S_1 states of bis-BODIPYs // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2012. — V. 77, № 10. — P. 4516–4527.

71. Zhang X.-F., Yang X., Xu B. PET-based bisBODIPY photosensitizers for highly efficient excited triplet state and singlet oxygen generation: tuning photosensitizing ability by dihedral angles // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2017. — V. 19, № 36. — P. 24792–24804.

72. Liu Y., Zhao J., Iagatti A., Bussotti L., Foggi P., Castellucci E., Di Donato M., Han K.L. A revisit to the orthogonal BODIPY dimers: experimental evidence for the symmetry breaking charge transfer-induced intersystem crossing // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — V. 122, № 5. — P. 2502–2511.

73. Montero R., Martínez-Martínez V., Longarte A., Epelde-Elezcano N., Palao E., Lamas I., Manzano H., Agarrabeitia A.R., López Arbeloa I., Ortiz M.J., Garcia-Moreno I. Singlet fission mediated photophysics of BODIPY dimers // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2018. — V. 9, № 3. — P. 641–646.

74. Basel B.S., Zirzmeier J., Hetzer C., Phelan B.T., Krzyaniak M.D., Reddy S.R., Coto P.B., Horwitz N.E., Young R.M., White F.J., Hampel F., Clark T., Thoss M., Tykwinski R.R., Wasielewski M.R., Guldi D.M. Unified model for singlet fission within a non-conjugated covalent pentacene dimer // *Nature Communications*. — 2017. — V. 8, № 1. — P. 15171:1–8.

75. 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.

76. Nagashima H., Kawaoka S., Akimoto S., Tachikawa T., Matsui Y., Ikeda H., Kobori Y. Singlet-fission-born quintet state: sublevel selections and trapping by multiexciton thermodynamics // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2018. — V. 9, № 19. — P. 5855–5861.

77. Benniston A.C., Copley G. Lighting the way ahead with boron dipyrromethene (BODIPY) dyes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2009. — V. 11, № 21. — P. 4124–4131.

78. Toffoletti A., Wang Z., Zhao J., Tommasini M., Barbon A. Precise determination of the orientation of the transition dipole moment in a BODIPY derivative by analysis of the magnetophotoselection effect // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2018. — V. 20, № 31. — P. 20497–20503.

79. Akiyama K., Tero-Kubota S., Ikoma T., Ikegami Y. Spin polarization conservation during intramolecular triplet-triplet energy transfer studied by time-resolved EPR spectroscopy // *Journal of the American Chemical Society*. — 1994. — V. 116, № 12. — P. 5324–5327.

80. Wu W., Cui X., Zhao J. Hetero BODIPY-dimers as heavy atom-free triplet photosensitizers showing a long-lived triplet excited state for triplet–triplet annihilation upconversion // *Chemical Communications*. — 2013. — V. 49, № 79. — P. 9009–9011.

81. Luckhurst G.R., Veracini C.A. *The molecular dynamics of liquid crystals*. — Dordrecht: Springer, 1994. — 610 p.

82. van Zandvoort M.A.M.J., Wróbel D., Lettinga P., Ginkel G., Levine Y.K. The orientation of the transition dipole moments of chlorophyll A and pheophytin A in their molecular frame // *Photochemistry and Photobiology*. — 1995. — V. 62, № 2. — P. 299–308.

83. Barbon A., Bott E.D., Brustolon M., Fabris M., Kahr B., Kaminsky W., Reid P.J., Wong S.M., Wustholz K.L., Zanré R. Triplet states of the nonlinear optical chromophore DCM in single crystals of potassium hydrogen phthalate and their

relationship to single-molecule dark states // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — V. 131, № 32. — P. 11548–11557.

84. Theisen M., Linke M., Kerbs M., Fidler H., Madjet M.E.-A., Zacarias A., Heyne K. Femtosecond polarization resolved spectroscopy: A tool for determination of the three-dimensional orientation of electronic transition dipole moments and identification of configurational isomers // *The Journal of Chemical Physics*. — 2009. — V. 131, № 12. — 124511: 1–8.

85. Mu T., Chen S., Zhang Y., Guo P., Chen H. Determining the orientation of transition moments and depolarization by fluorescence polarizing angle spectrum // *Optics Express*. — 2015. — V. 23, № 9. — P. 1748–11754.

86. Thurnauer M.C., Norris J.R. Magnetophotoselection applied to the triplet state observed by EPR in photosynthetic bacteria // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. — 1976. — V. 73, № 2. — P. 501–506.

87. Ceola S., Franco L., Maggini M., Corvaja C. Optical spectrum of C60 mono-adducts: assignment of transition bands using time-resolved EPR magneto-photo-selection // *Photochemical and Photobiological Sciences*. — 2006. — V. 5, № 12. — P. 1177–1182.

88. Nehr Korn J., Schnegg A., Holldack K., Stoll S. General magnetic transition dipole moments for electron paramagnetic resonance // *Physical Review Letters*. — 2015. — V. 114, № 1. — 010801: 1–5.

89. Strzelczyk R., Ciuti S., Carella A., Bortolus M., Franco L., Zoleo A., Ruzzi M., Toffoletti A., Di Valentin M., Carbonera D., Barbon A. Analysis and simulation of EPR spectra of photoexcited triplet states // *Applied Magnetic Resonance*. — 2024. — V. 55, № 12. — P. 1515–1537.

90. Barbon A., Dal Farra M.G., Ciuti S., Albertini M., Bolzonello L., Orian L., Di Valentin M. Comprehensive investigation of the triplet state electronic structure of free-base 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin by a combined advanced EPR and theoretical approach // *The Journal of Chemical Physics*. — 2020. — V. 152, № 3. — 034201: 1–12.

91. 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.

92. Dong Y., Dick B., Zhao J. Twisted BODIPY derivative as a heavy-atom-free triplet photosensitizer showing strong absorption of yellow light, intersystem crossing, and a high-energy long-lived triplet state // *Organic Letters*. — 2020. — V. 22, № 14. — P. 5535–5539.

93. 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.

94. Imran M., Zhang X., Wang Z., Chen X., Zhao J., Barbon A., Voronkova V.K. Electron spin dynamics in excited state photochemistry: recent development in the study of intersystem crossing and charge transfer in organic compounds // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2021. — V. 23, № 30. — P. 15835–15868.

95. 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.

96. 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.

97. Rehmat N., Toffoletti A., Mahmood Z., Zhang X., Zhao J., Barbon A. Carbazole-perylenebisimide electron donor/acceptor dyads showing efficient spin orbit charge transfer intersystem crossing (SOCT-ISC) and photo-driven intermolecular electron transfer // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2020. — V. 8, № 14. — P. 4701–4712.

98. 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.

99. Dong Y., Sukhanov A.A., Zhao J., Elmali A., Li X., Dick B., Karatay A., Voronkova V.K. Spin-orbit charge-transfer intersystem crossing (SOCT-ISC) in BODIPY-phenoxazine dyads: effect of chromophore orientation and conformation restriction on the photophysical properties // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — V. 123, № 37. — P. 22793–22811.

100. Wang Z., Toffoletti A., Hou Y., Zhao J., Barbon A., Dick B. Insight into the drastically different triplet lifetimes of BODIPY obtained by optical/magnetic spectroscopy and theoretical computations // *Chemical Science*. — 2021. — V. 12, № 8. — P. 2829–2840.

101. Wang Z., Huang L., Yan Y., El-Zohry A.M., Toffoletti A., Zhao J., Barbon A., Dick B., Mohammed O.F., Han G. Elucidation of the intersystem crossing mechanism in a helical BODIPY for low-dose photodynamic therapy // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2020. — V. 59, № 37. — P. 16114–16121.

102. Wang Z., Zhang X., Zhao J. Electron spin dynamics of the intersystem crossing of triplet photosensitizers that show strong absorption of visible light and long-lived triplet states // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2021. — V. 125, № 35. — P. 19097–19109.

103. Dong Y., Taddei M., Doria S., Bussotti L., Zhao J., Mazzone G., Di Donato M. Torsion-induced nonradiative relaxation of the singlet excited state of *meso*-thienyl BODIPY and charge separation, charge recombination-induced intersystem

crossing in its compact electron donor/acceptor dyads // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2021. — V. 125, № 18. — P. 4779–4793.

104. 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. — 524: 1–17.

105. Lewis G.N., Kasha M. Phosphorescence and the triplet state // *Journal of the American Chemical Society*. — 1944. — V. 66, № 12. — P. 2100–2116.

106. Parker C.A., Hatchard C.G. Delayed fluorescence from solutions of anthracene and phenanthrene // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. — 1962. — V. 269, № 1339. — P. 574–584.

107. Endo A., Sato K., Yoshimura K., Kai T., Kawada A., Miyazaki H., Adachi C. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes // *Applied Physics Letters*. — 2011. — V. 98, № 8. — 083302: 1–3.

108. Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence // *Nature*. — 2012. — V. 492, № 7428. — P. 234–238.

109. Niwa A., Kobayashi T., Nagase T., Goushi K., Adachi C., Naito H. Temperature dependence of photoluminescence properties in a thermally activated delayed fluorescence emitter // *Applied Physics Letters*. — 2014. — V. 104, № 21. — 213303: 1–4.

110. Olivier Y., Yurash B., Muccioli L., D'Avino G., Mikhnenko O., Sancho-García J.C., Adachi C., Nguyen T.Q., Beljonne D. Nature of the singlet and triplet excitations mediating thermally activated delayed fluorescence // *Physical Review Materials*. — 2017. — V. 1, № 7. — 075602: 1–14.

111. Tanaka H., Shizu K., Miyazaki H., Adachi C. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine–triphenyltriazine (P_xZ–

TRZ) derivative // *Chemical Communications*. — 2012. — V. 48, № 93. — P. 11392–11394.

112. Zhou J., Chen P., Wang X., Wang Y., Wang Y., Li F., Yang M., Huang Y., Yu J., Lu Z. Charge-transfer-featured materials—promising hosts for fabrication of efficient OLEDs through triplet harvesting via triplet fusion // *Chemical Communications*. — 2014. — V. 50, № 57. — P. 7586–7589.

113. Yang Z., Mao Z., Xie Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J., Xu J., Chi Z., Aldred M.P. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials // *Chemical Society Reviews*. — 2017. — V. 46, № 3. — P. 915–1016.

114. Gibson J., Monkman A.P., Penfold T.J. The importance of vibronic coupling for efficient reverse intersystem crossing in thermally activated delayed fluorescence molecules // *ChemPhysChem*. — 2016. — V. 17, № 19. — P. 2956–2961.

115. Etherington M.K., Gibson J., Higginbotham H.F., Penfold T.J., Monkman A.P. Revealing the spin–vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence // *Nature Communications*. — 2016. — V. 7, № 1. — P. 13680: 1–7.

116. 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.

117. Hatakeyama T., Shiren K., Nakajima K., Nomura S., Nakatsuka S., Kinoshita K., Ni J., Ono Y., Ikuta T. Ultrapure blue thermally activated delayed fluorescence molecules: efficient HOMO–LUMO separation by the multiple resonance effect // *Advanced Materials*. — 2016. — V. 28, № 14. — P. 2777–2781.

118. Kaneko M., Kohata S., Nakanotani H., Adachi C. Unusual anti-stokes photoluminescence from a polymer film containing thermally activated delayed fluorescent molecules // *Chemical Physics Letters*. — 2025. — V. 869. — P. 142017: 1–5.

119. Hu Y.X., Miao J., Hua T., Huang Z., Qi Y., Zou Y., Qiu Y., Xia H., Liu H., Cao X., Yang C. Efficient selenium-integrated TADF OLEDs with reduced roll-off // *Nature Photonics*. — 2022. — V. 16, № 11. — P. 803–810.

120. 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.

121. 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.

122. Lakowicz J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. — Boston: Springer, 1999. — 954 p.

123. Ye K., Cao L., Van Raamsdonk D.M.E., Wang Z., Zhao J., Escudero D., Jacquemin D. Naphthalimide-phenothiazine dyads: effect of conformational flexibility and matching of the energy of the charge-transfer state and the localized triplet excited state on the thermally activated delayed fluorescence // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. — 2022. — V. 18. — P. 1435–1453.

124. Mambetov A., Sukhanov A., Zhang X., Zhao J., Voronkova V. Electron spin dynamics of the photoexcited triplet states of bromoperylenebisimide compounds: computation and analysis of the electron spin polarization evolution in TREPR spectra // *Applied Magnetic Resonance*. — 2024. — V. 55, № 12. — P. 1553–1567.

125. Richert S., Tait C.E., Timmel C.R. Delocalisation of photoexcited triplet states probed by transient EPR and hyperfine spectroscopy // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2017. — V. 280. — P. 103–116.

126. Verhoeven J. On the role of spin correlation in the formation, decay, and detection of long-lived, intramolecular charge-transfer states // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. — 2006. — V. 7, № 1. — P. 40–60.

127. Imran M., Sukhanov A.A., Wang Z., Karatay A., Zhao J., Mahmood Z., Elmali A., Voronkova V.K., Hayvali M., Xing Y.H., Weber S. Electronic coupling and spin–orbit charge-transfer intersystem crossing in phenothiazine–perylene compact electron donor/acceptor dyads // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — V. 123, № 12. — P. 7010–7024.

128. Xiao X., Pang J., Sukhanov A.A., Hou Y., Zhao J., Li M.-D., Voronkova V.K. The effect of one-atom substitution on the photophysical properties and electron spin polarization: Intersystem crossing of compact orthogonal perylene/phenoxazine electron donor/acceptor dyad // *The Journal of Chemical Physics*. — 2020. — V. 153, № 18. — 184312: 1–15.

129. Evans E.W., Olivier Y., Puttisong Y., Myers W.K., Hele T.J.H., Menke S.M., Thomas T.H., Credgington D., Beljonne D., Friend R.H., Greenham N.C. Vibrationally assisted intersystem crossing in benchmark thermally activated delayed fluorescence molecules // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2018. — V. 9, № 14. — P. 4053–4058.

130. Cho D.W., Fujitsuka M., Sugimoto A., Yoon U.C., Mariano P.S., Majima T. Photoinduced electron transfer processes in 1,8-naphthalimide-linker-phenothiazine dyads // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — V. 110, № 23. — P. 11062–11068.

131. Bent D.V., Hayon E. Excited state chemistry of aromatic amino acids and related peptides. III. Tryptophan // *Journal of the American Chemical Society*. — 1975. — V. 97, № 10. — P. 2612–2619.

132. Borowicz P., Herbich J., Kapturkiewicz A., Anulewicz-Ostrowska R., Nowacki J., Grampp G. Nature of the lowest triplet states of 4'-substituted N-phenylphenothiazine derivatives // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2000. — V. 2, № 19. — P. 4275–4280.

133. Chen K., Kurganskii I.V., Zhang X., Elmali A., Zhao J., Karatay A., Fedin M.V. Intersystem crossing and electron spin selectivity in anthracene-naphthalimide compact electron donor-acceptor dyads showing different geometry and electronic coupling magnitudes // *Chemistry. A European Journal*. — 2021. — V. 27, № 27. — P. 7572–7587.

134. Subedi D.R., Gobeze H.B., Kandrashkin Y.E., Poddutoori P.K., Van Der Est A., D'Souza F. Exclusive triplet electron transfer leading to long-lived radical ion-pair formation in an electron rich platinum porphyrin covalently linked to fullerene dyad // *Chemical Communications*. — 2020. — V. 56, № 45. — P. 6058–6061.

135. Obondi O.C., Lim G.N., Churchill B., Poddutoori P.K., Van Der Est A., D'Souza F. Modulating the generation of long-lived charge separated states exclusively from the triplet excited states in palladium porphyrin–fullerene conjugates // *Nanoscale*. — 2016. — V. 8, № 15. — P. 8333–8344.

136. 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.

137. Tang G., Yang W., Zhao J. Naphthalimide–carbazole compact electron donor–acceptor dyads: effect of molecular geometry and electron-donating capacity on the spin-orbit charge transfer intersystem crossing // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2022. — V. 126, № 23. — P. 3653–3668.

138. Saiful I.S.M., Heinze P., Ohba Y., Yamauchi S., Yamamoto M., Tohda Y., Tani K. Interplanar interactions in the excited triplet states of carbazole dimers by means of time-resolved EPR spectroscopy // *Molecular Physics*. — 2006. — V. 104, № 10–11. — P. 1535–1542.

139. Carmieli R., Smeigh A.L., Mickley Conron S.M., Thazhathveetil A.K., Fuki M., Kobori Y., Lewis F.D., Wasielewski M.R. Structure and dynamics of photogenerated triplet radical ion pairs in DNA hairpin conjugates with anthraquinone

end caps // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — V. 134, № 27. — P. 11251–11260.

140. Karimata A., Kawauchi H., Suzuki S., Kozaki M., Ikeda N., Keyaki K., Nozaki K., Akiyama K., Okada K. Photoinduced charge separation of 10-phenyl-10*H*-phenothiazine–2-phenylanthraquinone dyad bridged by bicyclo[2.2.2]octane // *Chemistry Letters*. — 2013. — V. 42, № 8. — P. 794–796.

141. Zarrabi N., Bayard B.J., Seetharaman S., Holzer N., Karr P., Ciuti S., Barbon A., Di Valentin M., Van Der Est A., D'Souza F., Poddutoori P.K. A charge transfer state induced by strong exciton coupling in a cofacial μ -oxo-bridged porphyrin heterodimer // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2021. — V. 23, № 2. — P. 960–970.

142. Rout Y., Montanari C., Pasciucco E., Misra R., Carlotti B. Tuning the fluorescence and the intramolecular charge transfer of phenothiazine dipolar and quadrupolar derivatives by oxygen functionalization // *Journal of the American Chemical Society*. — 2021. — V. 143, № 26. — P. 9933–9943.

143. Huang B., Chen W., Li Z., Zhang J., Zhao W., Feng Y., Tang B.Z., Lee C. Manipulation of molecular aggregation states to realize polymorphism, AIE, MCL, and TADF in a single molecule // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2018. — V. 130, № 38. — P. 12653–12657.

144. 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.

145. Yonemura H., Forbes M.D.E. Electron spin exchange in linked phenothiazine–viologen charge transfer complexes incorporated in “through-ring” (rotaxane) α -cyclodextrins // *Photochemistry and Photobiology*. — 2015. — V. 91, № 3. — P. 672–677.

146. Hintze C., Steiner U.E., Drescher M. Photoexcited triplet state kinetics studied by electron paramagnetic resonance spectroscopy // *ChemPhysChem*. — 2017. — V. 18, № 1. — P. 6–16.

147. Biskup T. Structure–function relationship of organic semiconductors: detailed insights from time-resolved EPR spectroscopy // *Frontiers in Chemistry*. — 2019. — V. 7. — 10: 1–22.

148. Xiao X., Kurganskii I., Maity P., Zhao J., Jiang X., Mohammed O.F., Fedin M. A long-lived charge-separated state of spiro compact electron donor–acceptor dyads based on rhodamine and naphthalenediimide chromophores // *Chemical Science*. — 2022. — V. 13, № 45. — P. 13426–13441.

149. Pei Y., Sukhanov A.A., Chen X., Iagatti A., Doria S., Dong X., Zhao J., Li Y., Chi W., Voronkova V.K., Di Donato M., 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.

150. Sharma N., Wong M.Y., Hall D., Spuling E., Tenopala-Carmona F., Privitera A., Copley G., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Murawski C., Gather M.C., Beljonne D., Olivier Y., Samuel I.D.W., Zysman-Colman E. Exciton efficiency beyond the spin statistical limit in organic light emitting diodes based on anthracene derivatives // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2020. — V. 8, № 11. — P. 3773–3783.

151. 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.

152. Möbius K., Lubitz W., Savitsky A. High-field EPR on membrane proteins – crossing the gap to NMR // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. — 2013. — V. 75. — P. 1–49.

153. Милов А.Д., Салихов К.М., Широв М.Д. Применение метода двойного резонанса в электронном спиновом эхо для изучения пространственного распределения парамагнитных центров в твердых телах // Физика твердого тела. — 1981. — Т. 23, № 4. — С. 975–982.

154. Dzuba S.A., Gast P., Hoff A.J. ESEEM study of spin-spin interactions in spin-polarised $P^+Q_A^-$ pairs in the photosynthetic purple bacterium *Rhodobacter sphaeroides* R26 // Chemical Physics Letters. — 1995. — V. 236, № 6. — P. 595–602.

155. Hoff A.J., Gast P., Dzuba S.A., Timmel C.R., Fursman C.E., Hore P.J. The nuts and bolts of distance determination and zero- and double-quantum coherence in photoinduced radical pairs // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 1998. — V. 54, № 14. — P. 2283–2293.

156. Salikhov K.M., Khairuzhdinov I.T., Zaripov R.B. Three-pulse ELDOR theory revisited // Applied Magnetic Resonance. — 2014. — V. 45, № 6. — P. 573–619.

157. Salikhov K.M., Dzuba S.A., Raitsimring A.M. The theory of electron spin-echo signal decay resulting from dipole-dipole interactions between paramagnetic centers in solids // Journal of Magnetic Resonance. — 1981. — V. 42, № 2. — P. 255–276.

158. Жидомиров Г.М., Салихов К.М. К теории спектральной диффузии в магнитно-разбавленных твердых телах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1969. — Т. 29, № 6. — С. 1933–1939.

159. Kulik L.V., Dzuba S.A., Grigoryev I.A., Tsvetkov Yu.D. Electron dipole–dipole interaction in ESEEM of nitroxide biradicals // Chemical Physics Letters. — 2001. — V. 343, № 3–4. — P. 315–324.

160. Kulik L.V., Salnikov E.S., Dzuba S.A. Nuclear spin relaxation in free radicals as revealed in a stimulated electron spin echo experiment // Applied Magnetic Resonance. — 2005. — V. 28, № 1–2. — P. 1–11.

161. Savitsky A., Gupta O., Mamedov M., Golbeck J.H., Tikhonov A., Möbius K., Semenov A. Alteration of the axial met ligand to electron acceptor A0 in photosystem I: effect on the generation of $P_{700}^+ A_1^-$ radical pairs as studied by W-band transient EPR // Applied Magnetic Resonance. — 2010. — V. 37, № 1–4. — P. 85–102.

162. Angerhofer A., Bittl R. Radicals and radical pairs in photosynthesis // *Photochemistry and Photobiology*. — 1996. — V. 63, № 1. — P. 11–38.

163. Stehlik D., Möbius K. New EPR methods for investigating photoprocesses with paramagnetic intermediates // *Annual Review of Physical Chemistry*. — 1997. — V. 48, № 1. — P. 745–784.

164. 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.

165. 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.

166. Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster // *Nature*. — 1993. — V. 365, № 6442. — P. 141–143.

167. Ardavan A., Rival O., Morton J.J.L., Blundell S.J., Tyryshkin A.M., Timco G.A., Winpenny R.E.P. Will spin-relaxation times in molecular magnets permit quantum information processing? // *Physical Review Letters*. — 2007. — V. 98, № 5. — 057201: 1–4.

168. Gatteschi D., Sessoli R. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2003. — V. 42, № 3. — P. 268–297.

169. Aromí G., Aguilà D., Gamez P., Luis F., Roubeau O. Design of magnetic coordination complexes for quantum computing // *Chemical Society Reviews*. — 2012. — V. 41, № 2. — P. 537–546.

170. Timco G.A., Carretta S., Troiani F., Tuna F., Pritchard R.J., Muryn C.A., McInnes E.J.L., Ghirri A., Candini A., Santini P., Amoretti G., Affronte M.,

Winnepenny R.E.P. Engineering the coupling between molecular spin qubits by coordination chemistry // *Nature Nanotechnology*. — 2009. — V. 4, № 3. — P. 173–178.

171. Troiani F., Affronte M. Molecular spins for quantum information technologies // *Chemical Society Reviews*. — 2011. — V. 40, № 6. — P. 3119–3129.

172. Leuenberger M.N., Loss D. Quantum computing in molecular magnets // *Nature*. — 2001. — V. 410, № 6830. — P. 789–793.

173. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. *Molecular nanomagnets*. — Oxford: Oxford University Press, 2006. — 395 p.

174. Clemente-Juan J.M., Coronado E., Gaita-Ariño A. Magnetic polyoxometalates: from molecular magnetism to molecular spintronics and quantum computing // *Chemical Society Reviews*. — 2012. — V. 41, № 22. — P. 7464–7478.

175. Liu F., Krylov D.S., Spree L., Avdoshenko S.M., Samoylova N.A., Rosenkranz M., Kostanyan A., Greber T., Wolter A.U.B., Büchner B., Popov A.A. Single molecule magnet with an unpaired electron trapped between two lanthanide ions inside a fullerene // *Nature Communications*. — 2017. — V. 8, № 1. — 16098: 1–9.

176. Ungur L., Thewissen M., Costes J.-P., Wernsdorfer W., Chibotaru L.F. Interplay of strongly anisotropic metal ions in magnetic blocking of complexes // *Inorganic Chemistry*. — 2013. — V. 52, № 11. — P. 6328–6337.

177. Langley S.K., Wielechowski D.P., Vieru V., Chilton N.F., Moubaraki B., Abrahams B.F., Chibotaru L.F., Murray K.S. A $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2$ single-molecule magnet: enhancing the blocking temperature through 3d magnetic exchange // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2013. — V. 52, № 46. — P. 12014–12019.

178. 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.

179. Baniodeh A., Mereacre V., Magnani N., Lan Y., Wolny J.A., Schünemann V., Anson C.E., Powell A.K. Para versus meta ligand substituents as a

means of directing magnetic anisotropy in Fe_2Dy_2 coordination clusters // *Chemical Communications*. — 2013. — V. 49, № 83. — P. 9666–9668.

180. 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.

181. Murugesu M., Layfield R.A. Lanthanides and actinides in molecular magnetism. — Weinheim: Wiley-VCH, 2015. — 346 p.

182. Aquilante F., Autschbach J., Carlson R.K., Chibotaru L.F., Delcey M.G., De Vico L., Fdez. Galván I., Ferré N., Frutos L.M., Gagliardi L., Garavelli M., Giussani A., Hoyer C.E., Li Manni G., Lischka H., Ma D., Malmqvist P.Å., Müller T., Nenov A., Olivucci M., Pedersen T.B., Peng D., Plasser F., Pritchard B., Reiher M., Rivalta I., Schapiro I., Segarra-Martí J., Stenrup M., Truhlar D.G., Ungur L., Valentini A., Vancoillie S., Veryazov V., Vysotskiy V.P., Weingart O., Zapata F., Lindh R. MOLCAS 8: new capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table // *Journal of Computational Chemistry*. — 2016. — V. 37, № 5. — P. 506–541.

183. Chibotaru L.F., Ungur L. Ab initio calculation of anisotropic magnetic properties of complexes. I. Unique definition of pseudospin Hamiltonians and their derivation // *The Journal of Chemical Physics*. — 2012. — V. 137, № 6. — 064112: 1–22.

184. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2006. — V. 178, № 1. — P. 42–55.

185. 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 $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2$ complexes // *Dalton Transactions*. — 2013. — V. 42, № 24. — P. 8926–8938.

186. Tarasenko R., Darwich A., Čížmár E., Orendáč M., Orendáčová A. EPR study of spin anisotropies in the $S = 1/2$ spatially anisotropic triangular quantum magnet $\text{Cu}(\text{tn})\text{Cl}_2$ // *IEEE Transactions on Magnetics*. — 2025. — V. 61, № 12. — P. 1–4.

187. Москвин А.С. Взаимодействие Дзялошинского и обменно-релятивистские эффекты в ортоферритах // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2021. — Т. 159, № 4. — С. 607–643.

188. Chibotaru L.F., Iwahara N. Ising exchange interaction in lanthanides and actinides // *New Journal of Physics*. — 2015. — V. 17, № 10. — 103028: 1–19.

189. Peng Y., Singh M.K., Mereacre V., Anson C.E., Rajaraman G., Powell A.K. Mechanism of magnetisation relaxation in $\text{M}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}$) “Butterfly” complexes: how important are the transition metal ions here? // *Chemical Science*. — 2019. — V. 10, № 21. — P. 5528–5538.