БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Объект авторского права
УДК 546.55/.59[544.15+544.174.2+544.163.2+544.478];
547.7/8[544.15+544.174.2+544.163.2]; 541.49:544.163.3

МАТУЛИС
Виталий Эдвардович

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ И КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2025

Работа выполнена в Белорусском государственном университете и в Учреждении Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Научный консультант – **Ивашкевич Олег Анатольевич,**
академик НАН Беларуси, доктор химических наук, главный научный сотрудник учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

Официальные оппоненты: **Кулак Анатолий Иосифович,**
академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»;

Максименко Сергей Афанасьевич,
доктор физико-математических наук, профессор, директор научно-исследовательского учреждения «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета;

Андрианов Александр Михайлович,
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории белковой инженерии государственного научного учреждения «Институт биоорганической химии НАН Беларуси».

Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится 15 апреля 2025 г. в 10.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220006, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407. Телефон ученого секретаря +375-17-209-57-09, e-mail: loginonv@bsu.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «12» марта 2025 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций Д 02.01.09,
доктор химических наук, профессор Н.В.Логинова

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия доля публикаций, содержащих данные квантовохимических расчетов, неуклонно растет. Квантовохимические расчеты используются как для верификации гипотез и теорий относительно селективности химических реакций, их механизма, взаимосвязи «структура-свойства», выдвигаемых на основании экспериментальных данных, так и для дополнения и объяснения результатов эксперимента, например, при описании электронных спектров люминофоров. Некоторые исследования, такие как установление геометрической структуры малых частиц в газовой фазе или растворе, принципиально невозможно провести без применения теоретических расчетов. Увеличение доли квантовохимических расчетов в современных исследовательских работах в первую очередь связано с развитием компьютерной техники, что, с одной стороны, позволило проводить моделирование структуры и свойств достаточно сложных систем, с другой стороны, обеспечило возможность применять более точные методы расчета, а значит – получать более надежные данные. Указанные причины способствовали разработке и реализации в компьютерных программных пакетах новых более совершенных приближений и расчетных схем. Особенно большое развитие и применение получили расчетные методы, основанные на теории функционала плотности (*density functional theory*, DFT). Их широкое распространение объясняется высокой точностью, возможностью параметризации функционалов для лучшего решения конкретной задачи, и, вместе с тем, сравнительно малыми затратами компьютерного времени при проведении расчетов даже сложных систем. Вследствие того, что любой расчет в рамках метода DFT использует приближения, зачастую необходима верификация применяемого метода расчета для оценки надежности получаемых данных. Проблема верификации становится все более актуальной с учетом того, что количество разработанных функционалов постоянно увеличивается. Несмотря на то, что в рамках DFT можно с высокой точностью рассчитывать геометрические, электронные и энергетические характеристики систем в основном электронном состоянии, применимость большинства разработанных функционалов для надежного расчета характеристик молекулярных систем в электронно-возбужденном состоянии ограничена. Вместе с тем, разработка прецизионных методов расчета электронно-возбужденных состояний является очень актуальной при исследованиях свойств люминофоров, молекулярном дизайне излучателей органических светодиодов (*organic light-emitting diode*, OLED), а также при решении задачи установления структуры кластеров металлов.

Диссертационная работа посвящена разработке методов расчета

геометрической, электронной структуры и энергетических характеристик кластеров некоторых металлов и органических люминофоров в электронно-возбужденных состояниях и последующему применению разработанных методов для установления пространственного строения, исследования физико-химических свойств, выявления и объяснения взаимосвязи между строением и свойствами, а также молекулярного дизайна материалов с требуемыми характеристиками.

В рамках диссертации исследована геометрическая структура и размерная зависимость ряда физико-химических свойств кластеров серебра и меди. Выбор кластеров данных металлов в качестве объектов исследования обусловлен тем, что они проявляют высокую каталитическую активность, а также наличием надежных экспериментальных данных фотоэлектронной спектроскопии. Следует особо отметить, что выявление взаимосвязи между размером, строением и свойствами металлических кластеров является очень важным, поскольку регулирование свойств может осуществляться, в том числе, за счет изменения размера кластера. Исследованы особенности пространственного и электронного строения в основном и электронно-возбужденных состояниях люминофоров на основе бор-дипиррометена (*boron-dipyrromethene*, BODIPY) и аза-бор-дипиррометена (*aza-boron-dipyrromethene*, aza-BODIPY), а также излучателей OLED. Значительное внимание в диссертации уделено изучению взаимосвязей между особенностями пространственного строения, природой и положением заместителей, индексами внутримолекулярного переноса заряда при возбуждении молекул, оптическими свойствами и квантовой эффективностью, знание которых необходимы для молекулярного дизайна новых биомаркерных люминофоров и светоизлучающих материалов для OLED с требуемыми характеристиками.

Автор считает приятным долгом выразить признательность академику НАН Беларуси О. А. Ивашкевичу, чья активная поддержка сделала возможным выполнение настоящего исследования, а также заведующему лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ кандидату химических наук Ю. В. Григорьеву и сотрудникам лаборатории, принимавшим участие в решении отдельных задач при ее выполнении. Выражаю также благодарность профессору Ю. Гражулявичюсу (Каунасский технологический университет, Литва) за плодотворное сотрудничество в области химии люминофоров, профессору С. Нозаки (Университет электрокоммуникаций Токио, Япония) за совместную работу по исследованию оптических свойств кластеров золота и профессору Б. Керстингу (Университет Лейпцига, ФРГ) за проведенные магнетохимические исследования биядерных комплексов Ni(II) и Fe(II).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг. (утверждено постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19 апреля 2010 г. № 585) «2.1. Направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей «структура-свойства», супрамолекулярные, гибридные и молекулярно-организованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства синтетических и природных полимеров», на 2016–2020 гг. (утверждено постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г. № 190) «2. Химический синтез и продукты», а также на 2021–2025 гг. (утверждено указом Президента Республики Беларусь от 7 мая 2020 г. № 156) «Физика фундаментальных взаимодействий микро- и макромира, зарождающиеся технологии (квантовые, когнитивные, нейроцифровые, антропоморфные)».

Работа выполнялась в рамках следующих заданий государственных научных программ: проект «Квантовохимическое исследование пространственного, электронного строения и каталитической активности кластеров серебра, адсорбированных на поверхности диоксида титана» (2008–2010 гг., проект № Х08М-056); международный проект БРФФИ и Научно-технологического фонда Монголии «Квантовохимическое исследование углеродсодержащих энергетических материалов» (2009–2011 гг., проект № Х09МН-001); ГПНИ «Химические реагенты и материалы», задание «Исследование закономерностей гетерогенных фотокаталитических процессов с целью создания новых катализаторов деструкции органических веществ и разработки методов селективного осаждения металлов» (2006–2010 гг.); проект БРФФИ «Квантовохимическое и спектроскопическое исследование структуры и свойств наночастиц серебра, стабилизированных производными тетразола» (2012–2014 гг., проект № Х12М-049); ГПНИ «Фундаментальная и прикладная медицина и фармация», подпрограмма «Химфармсинтез», задание «Разработка подходов к целенаправленному синтезу биологически активных производных азолов – потенциальных противоопухолевых средств и фунгицидов» (2011–2015 гг.); проект БРФФИ «Координационные и металлорганические соединения поздних переходных металлов для применения в терапии и диагностике опухолевых заболеваний: синтез, строение, физико-химические свойства и антипролиферативная активность» (2020–2022 гг., проект № Х20Р-066); проект БРФФИ и Национального фонда естественных наук Китая «Совместное экспериментальное и теоретическое исследование процессов восстановления

оксидов азота на композитном катализаторе на основе гетерополикислот, интеркалированных в цеолитоподобные имидазолятные каркасы» (2021–2023 гг., проект № Х22КИ-026).

Цель и задачи исследования. *Цель исследования* состояла в разработке методов квантовохимических расчетов свойств кластеров металлов IB-группы и органических люминофоров в электронно-возбужденном состоянии, позволяющих надежно установить геометрическую структуру указанных кластеров и сформировать основу для молекулярного дизайна новых фотолюминесцентных биомаркеров и структур донорно-акцепторного типа, перспективных для создания светоизлучающих материалов OLED.

Для достижения указанной цели сформулированы следующие основные *задачи*:

разработка надежного метода расчета характеристик фотоэлектронных спектров (*photoelectron spectra*, PHES) кластеров металлов IB-группы и решение на этой основе обратной задачи установления геометрической структуры кластеров из параметров их фотоэлектронных спектров;

исследование закономерностей влияния размера и геометрической структуры кластеров на их физико-химические свойства (энергия связи на атом (*binding energy per atom,* E_b^- / n), вертикальная энергия отрыва электрона (*vertical detachment energy,* VDE), энергетический зазор между граничными орбиталями (*HOMO-LUMO separation,* HLS), вклад *d*-электронов в энергию связи, структурная жесткость, реакционная способность по отношению к молекуле NO), что позволит применить полученные данные для теоретического моделирования каталитических реакций в рамках кластерной модели;

теоретическое моделирование процесса каталитической и фотокаталитической фрагментации оксида азота(II), катализируемой кластерами серебра, адсорбированными на поверхности диоксида титана (в сравнении с результатами исследования взаимодействия NO со свободными кластерами серебра), что позволит оценить влияние подложки на каталитические свойства систем Ag/TiO_2;

разработка методов расчета геометрической и электронной структуры органических люминофоров в основном и электронно-возбужденном состоянии в рамках теории функционала плотности для нестационарных состояний (*time-dependent density functional theory*, TD-DFT) с использованием подходов, развитых для кластеров металлов;

применение разработанных подходов для исследования строения излучателей светодиодов, работающих по принципу термоактивируемой замедленной флуоресценции (*thermally activated delayed fluorescence*, TADF) в основном и электронно-возбужденных состояниях, включающего расчеты следующих характеристик – спектры поглощения и фотолюминесценции,

разность энергий первого синглетного (S1) и триплетного (T1) возбужденных состояний (ΔE_{ST}), индексы внутримолекулярного переноса заряда (*intra-molecular charge transfer*, ICT): сила осциллятора (*f*), изменение дипольного момента при переходе из основного в электронно-возбужденное состояние ($\Delta\mu$), степень перекрывания пространственных частей волновых функций основного и возбужденного состояний (S_{+-}) и степень разделения положительных и отрицательных частей электронной плотности основного и возбужденного состояний (τ), выявление взаимосвязи между внутренней квантовой эффективностью излучателя TADF и индексами ICT;

создание эффективной стратегии молекулярного дизайна соединений-излучателей светодиодов третьего поколения TADF, основанной на прецизионном расчете энергетических характеристик и распределения электронной плотности в синглетных и триплетных состояниях, а также установленной корреляции между квантовой эффективностью излучателя TADF и расчетными значениями индексов ICT;

разработка методов расчета энергии обменного взаимодействия между магнитными центрами в биядерных комплексах металлов для ферро- и антиферромагнитных состояний и исследование взаимосвязи между строением и свойствами указанных систем.

Объекты исследования: кластеры серебра, меди и золота, кластеры серебра на подложке диоксида титана, биядерные комплексы Ni(II) и Fe(II), органические люминофоры на основе BODIPY, излучатели TADF.

Предмет исследования: моделирование структуры и физико-химических свойств кластеров металлов IB-группы и органических люминофоров в основном и электронно-возбужденных состояниях; геометрическая структура металлических кластеров; взаимосвязь «структура-свойства»; дизайн материалов с заданными свойствами с использованием разработанных методов моделирования структуры и физико-химических свойств.

Научная новизна. Впервые надежно установлена геометрическая структура кластеров серебра и меди (Me_n^-, $n\leq17$) и пространственное строение кластеров Au_8. Верификация геометрической структуры кластеров меди и серебра основывалась на сопоставлении рассчитанного с использованием авторского функционала S2LYP и экспериментального фотоэлектронных спектров, являющихся, как показано в работе, чрезвычайно чувствительными к пространственному строению малых кластеров. Впервые систематически исследованы процессы изомеризации кластеров меди и серебра и показано, что кластеры, содержащие до 15 атомов, характеризуются нежесткой геометрической структурой в условиях экспериментального исследования методами PHES. Установлена и объяснена размерная зависимость и зависимость от природы металла физико-химических свойств кластеров меди и серебра:

геометрическое и электронное строение, энергия связи, VDE, HLS, реакционная способность по отношению к NO. Обосновано и апробировано использование кластеров Me_{17} для моделирования каталитических процессов на поверхности меди и серебра. Разработана методика прецизионного расчета спектров поглощения и фотолюминесценции люминофоров на основе BODIPY и aza-BODIPY. Установлен и объяснен характер смещения максимумов в оптических спектрах производных BODIPY в зависимости от природы и положения заместителей в трициклическом ядре. Разработан алгоритм, позволяющий предсказывать положение максимумов на основании анализа длин связей в ароматической системе. Установлена взаимосвязь между геометрической, электронной структурой, индексами ICT и квантовой эффективностью TADF-излучателей, и на этой основе реализован и экспериментально апробирован новый подход к молекулярному дизайну, позволивший создать OLED-устройства с высокой квантовой эффективностью.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные с применением теории TD-DFT и авторского функционала S2LYP геометрические структуры кластеров Ag_n^- и Cu_n^- ($n \leq 17$), что имеет фундаментальное значение для развития теории строения металлических кластеров, а также позволило развить ранее предложенный нами эффективный метод определения структур, соответствующих глобальным минимумам на поверхности потенциальной энергии.

2. Результаты исследования структурной жесткости кластеров меди и серебра, позволившие установить что энергия активации изомеризации кластеров увеличивается с ростом их размера, и кластеры, содержащие до 15 атомов, характеризуются нежесткой геометрической структурой в условиях экспериментального исследования методами фотоэлектронной спектроскопии, тогда как кластеры большего размера должны иметь жесткую структуру, но при этом свойства их изомеров очень близки.

3. Установленные и объясненные взаимосвязи между размером, геометрической структурой и физико-химическими свойствами кластеров меди и серебра (энергия связи на атом, VDE, HLS, вклад *d*-электронов в энергию связи, реакционная способность по отношению к молекуле NO), позволившие выявить причины сходства и различия между кластерами этих металлов, а также разработать эффективную кластерную модель исследования каталитических процессов с участием частиц меди и серебра.

4. Установленная на основании совместного теоретического и экспериментального исследования люминесцентных свойств кластеров золота геометрическая структура Au_8, устойчивого в водном коллоидном растворе в течение длительного времени и обладающего люминесцентными свойствами с длиной волны излучения на пороге видимого света и ближнего ультрафиолета.

5. Результаты исследования взаимодействия NO с индивидуальными кластерами серебра и кластерами на подложке TiO_2, позволившие установить и объяснить влияние подложки на каталитические свойства систем Ag/TiO_2, в том числе в условиях протекания фотокаталитического процесса.

6. Разработанные в рамках теории TD-DFT методы прецизионного расчета положения максимумов в спектрах поглощения и фотолюминесценции люминофоров на основе BODIPY и aza-BODIPY и алгоритм оценки смещения максимумов поглощения и фотолюминесценции в зависимости от природы и положения заместителей в трициклическом ядре BODIPY на основании анализа геометрической структуры, позволяющие осуществлять молекулярный дизайн люминофоров с заданными свойствами.

7. Разработанный и апробированный путем совместного теоретического и экспериментального исследования 22 структур метод молекулярного дизайна TADF-излучателей, базирующийся на установленной взаимосвязи между квантовой эффективностью излучателя, его геометрической структурой в основном и электронно-возбужденном состояниях и индексами ICT, что позволило создать новые светодиодные материалы с высокой квантовой эффективностью.

8. Результаты исследования магнитных свойств биядерных комплексов Ni и Fe с 24-членным гексаазадитиофенолятным макроциклическим лигандом, позволившие предложить надежный метод расчета констант обменного взаимодействия в указанных комплексах и исследовать влияние природы лиганда-гостя на магнитные свойства.

Личный вклад соискателя ученой степени. Вклад соискателя ученой степени заключается в постановке целей и задач исследования, а также анализе и интерпретации полученных результатов. Автором сформулирована идея об использовании разработанных методов расчета электронно-возбужденных состояний для надежного установления структуры кластеров металлов и молекулярного дизайна излучателей OLED третьего поколения с заданными спектральными характеристиками. Диссертантом самостоятельно разработаны и реализованы методы и модели расчета соединений, описанные в работе. Определение общей тематики исследования, обсуждение задач, полученных результатов и выводов проводилось совместно с научным консультантом академиком О. А. Ивашкевичем. Получение и экспериментальное исследование оптических свойств кластеров золота проводилось на кафедре электронной инженерии университета электрокоммуникаций (Токио, Япония) под руководством профессора С. Нозаки. Магнетохимические исследования биядерных комплексов Fe(II) и Ni(II) проведены в Университете Лейпцига (Германия) под руководством профессора Б. Керстинга. Синтез и экспериментальные исследования излучателей OLED проводились в Каунасском

технологическом университете под руководством профессора Ю. Гражулявичюса.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты исследований были представлены на следующих республиканских и международных конференциях: «Свиридовские чтения» (Минск, Беларусь, 2006, 2008, 2009, 2010, 2018, 2022), «EEESD'06» (Афины, Греция, 2006), «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург–Хилово, Россия, 2006, 2009), «Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Москва, Россия, 2007), «III International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics» (Москва, Россия, 2008), «Integrating science and technology for a sustainable and secure future: energy, environment, informatics and human health» (Минск, Беларусь, 2008), «Интегрированные формы обучения в области фундаментальной химии» (Минск, Беларусь, 2009), Nanomeeting «Physics, Chemistry and Application of Nanostructures» (Минск, Беларусь, 2009, 2013), «Photonics And Optoelectronics. Symposium, 2010» (Чэнду, Китай, 2010), «Titania for all seasons: Multifunctionality of an undercover semiconductor» (Бремен, Германия, 2010), «ψ_k – 2010 Conference» (Берлин, Германия, 2010), «16th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters» (Лювен, Бельгия, 2012), «XI Менделеевская Международная конференция» (Санкт-Петербург, Россия, 2019).

Опубликование результатов диссертации. По результатам исследований, составляющих основу диссертационной работы, опубликовано 57 научных работ, в том числе: 39 статей в научных рецензируемых журналах (среди которых 29 статей в журналах дальнего зарубежья с импакт-фактором от 2 до 10, в том числе 17 статей в журналах первого квартиля), соответствующих п.19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоения ученых званий (36,1 авт. л.); 7 статей в рецензируемых сборниках научных трудов; 5 публикаций в сборниках материалов научных конференций; 5 тезисов докладов и 1 учебное пособие для студентов химических и физических специальностей учреждений, обеспечивающих получение высшего образования, с грифом Министерства образования РБ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, четырех глав основной части, заключения, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 299 страницах, включая 59 таблиц, 125 рисунков и 32 формулы на 92 страницах; приложение на 2 страницах. Список использованных источников состоит из 313 наименований на 28 страницах, включая 57 публикаций соискателя на 7 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** работы обобщены и систематизированы литературные данные о строении и свойствах кластеров металлов IB-группы, а также о методах квантовохимических расчетов характеристик кластеров. Показано, что фотоэлектронный спектр кластеров металлов IB-группы очень чувствителен к их пространственному строению, что позволяет устанавливать геометрическую структуру на основании сопоставления рассчитанного для различных изомеров и экспериментального PHES. Кроме того, PHES содержит несколько пиков, что повышает надежность идентификации структуры, и в литературе имеются надежные экспериментальные данные PHES анионных кластеров серебра и меди. Заряженные анионные кластеры, получаемые при помощи испарения с поверхности металла с последующим охлаждением газом-носителем (He), могут быть разделены на пучки в зависимости от соотношения массы к заряду во времяпролетном масс-спектрометре с последующим снятием PHES. Поэтому, в качестве объектов для определения структуры, выбраны анионные кластеры. Показано, что прецизионный теоретический расчет PHES кластеров металлов представляет собой очень сложную задачу, и к моменту постановки диссертационной работы были надежно идентифицированы структуры анионных кластеров серебра и меди с количеством атомов до 10. Следует отметить, что указанные структуры установлены автором данной работы в рамках его кандидатской диссертации. Выполнен литературный обзор принципов работы излучателей TADF, а также применимости различных функционалов DFT для расчета их электронных характеристик в основном и электронно-возбужденном состояниях. Показано, что применимость большинства разработанных функционалов для расчетов возбужденных состояний плохо изучена. Вместе с тем, разность энергий состояний S1 и T1 (ΔE_{ST}) определяет квантовую эффективность TADF-излучателя. Поэтому разработка надежных способов расчета величины ΔE_{ST}, а также установление взаимосвязи ΔE_{ST} с индексами ICT, необходима для молекулярного дизайна OLED материалов с высокой квантовой эффективностью.

Вторая глава работы посвящена исследованию пространственного, электронного строения и физико-химических свойств кластеров металлов IB-группы. С использованием авторского функционала электронной плотности S2LYP в рамках теории TD-DFT впервые надежно установлены структуры анионных кластеров серебра и меди с количеством атомов 11–17 (рисунок 1). Идентификация структуры проводилась на основании сопоставления рассчитанных для различных изомеров и экспериментальных параметров PHES. Для построения возможных изомерных структур кластеров использовалась обнаруженная автором закономерность – наиболее устойчивый изомер с количеством атомов n образуется путем добавления атома к ребру или грани наиболее устойчивой структуры с количеством атомов n–1. Этот подход позволил найти глобальные минимумы на

поверхности потенциальной энергии (*potential energy surface*, PES) кластеров меди и серебра, которая, как показано в работе, содержит большое количество изомеров с близкими энергиями.

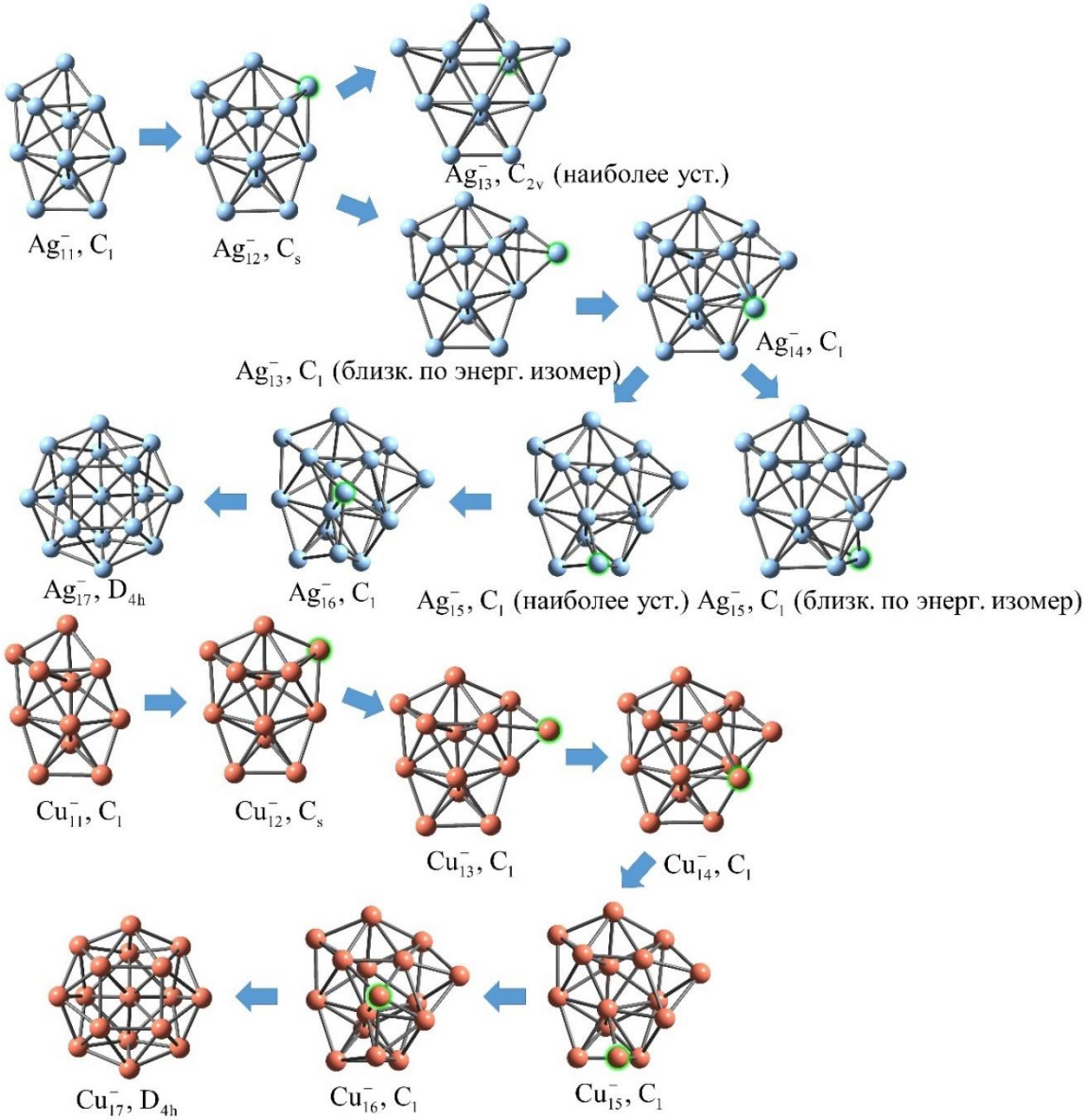


Рисунок 1 – Установленные структуры анионных кластеров серебра и меди, наблюдающиеся в экспериментальном PHES. Зеленым цветом подсвечен атом, добавлением которого из структуры с количеством атомов n–1 образуется структура с количеством атомов n

Проведенное сравнительное исследование пространственного строения и структурной жесткости кластеров Ag и Cu различного размера показало, что последние имеют более жесткую структуру и менее гладкую PES. Этот факт объяснен тем, что кластеры меди характеризуются более высокими энергиями (*n*–1)*d*-электронов относительно высшей занятой молекулярной орбитали (*highest occupied molecular orbital*, HOMO), и, как следствие, *sd*-гибридизацией, которая приводит к появлению направленности связей. Показано, что с увеличением размеров кластеров энергия активации изомеризации возрастает, это объяснено

ростом энергии связи на атом. Анализ размерной зависимости энергетических и электронных характеристик показал, что с ростом размера кластера наблюдаются следующие тенденции – появляется больше изомеров, имеющих практически одинаковую полную энергию и схожие физико-химические свойства; уменьшается склонность кластеров к изомеризации. Показано, что кластеры серебра и меди, содержащие 15 и менее атомов, при температуре 200 К (внутренняя температура анионных кластеров при регистрации фотоэлектронных спектров) претерпевают превращения из одной изомерной структуры в другую, так как энергетические барьеры их изомеризации малы. В частности, показано, что в экспериментальных PHES Cu_7^-, Ag_9^-, Ag_{13}^- и Ag_{15}^- наблюдаются сигналы от двух изомеров. В остальных случаях термодинамическая устойчивость изомеров малых кластеров сильно отличается, поэтому в экспериментальных PHES наблюдаются сигналы только от одного изомера, содержание которого в равновесной смеси в десятки или сотни раз больше. Кластеры, содержащие несколько десятков атомов, не должны изомеризоваться в условиях экспериментального снятия PHES.

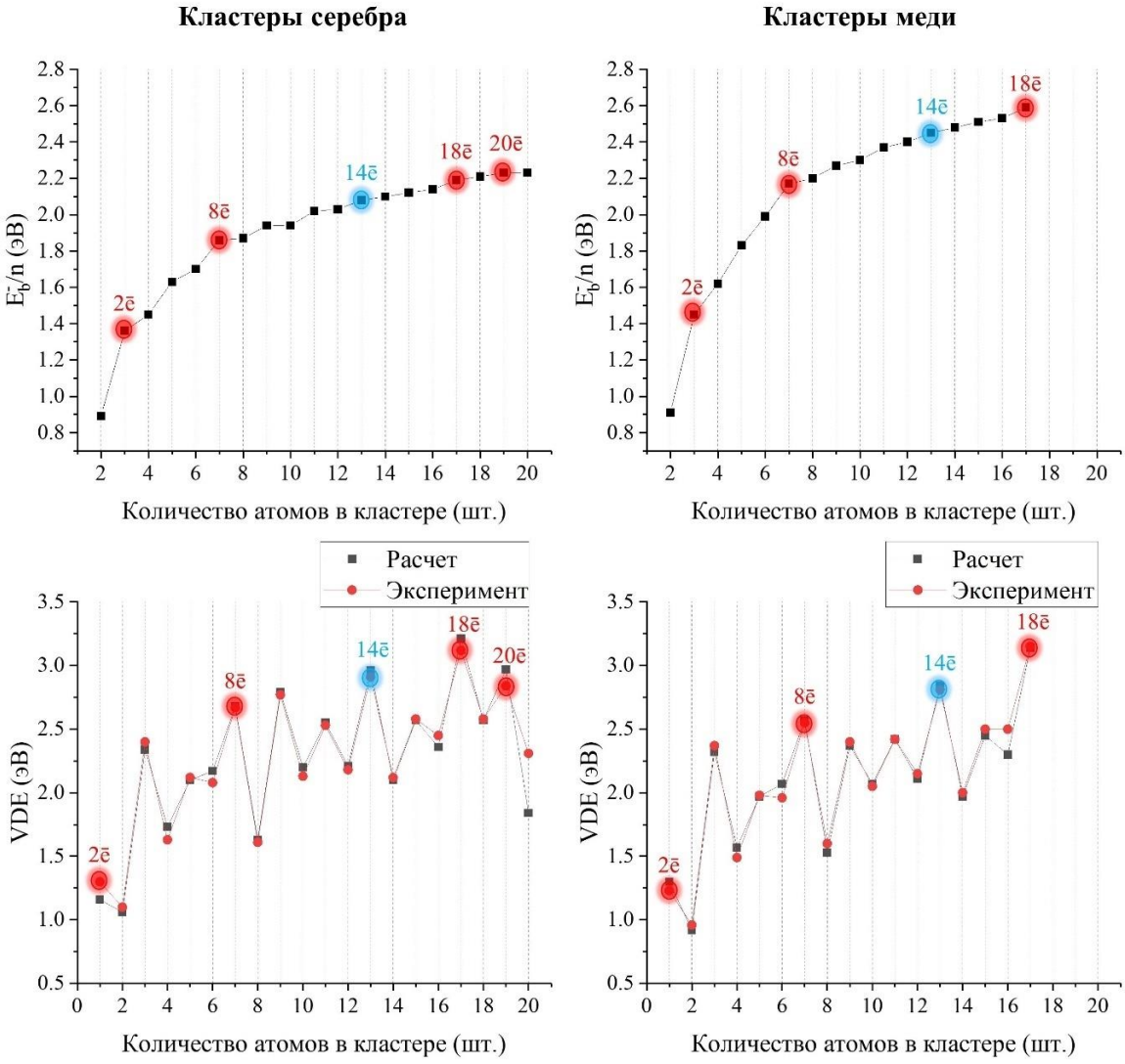


Рисунок 2 – Рассчитанные зависимости E_b^- / n и VDE, а также экспериментальная зависимость VDE от количества атомов в кластере

На рисунке 2 приведены графики зависимости величин E_b^- / n и VDE от количества атомов в кластерах серебра и меди. Красным на графиках выделены точки, соответствующие заполненным электронным оболочкам, а также подписано количество электронов в оболочке. Видно, что в размерной зависимости указанных величин четко проявляются эффект заполненных оболочек и осцилляции для кластеров с четным и нечетным количеством электронов, причем в случае Ag эти эффекты выражены сильнее, что объясняется меньшей энергией (*n*–1)*d*-электронов относительно HOMO.

На основании анализа результатов размерной зависимости электронной структуры предложена и обоснована кластерная модель Me_{17} для изучения процессов гетерогенного катализа с использованием медных и серебряных катализаторов. Эффективность предложенной модели подтверждена на примере исследования взаимодействия кластера Ag_{17} с молекулой NO (рисунок 3). Так, рассчитанная частота валентного колебания свободной молекулы NO составила 2037 $см^{-1}$, что на 6,8 % больше экспериментального значения. Результаты расчета частоты для NO, адсорбированной над атомом серебра на кластере Ag_{17}, составили 1763 $см^{-1}$, что всего на 0,7 % выше экспериментального значения для случая адсорбции NO на поверхности Ag(111).

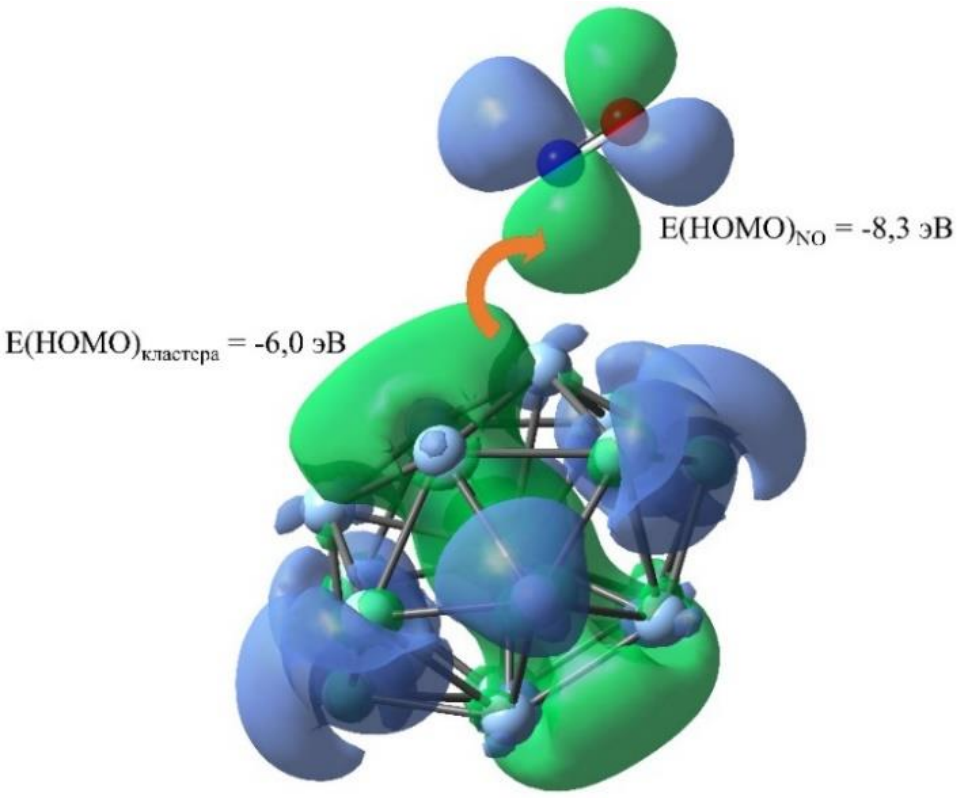


Рисунок 3 – Изоэлектронные поверхности и энергии HOMO кластера Ag_{17} и молекулы NO. Стрелкой показано направление переноса заряда при адсорбции

Установленная сильная зависимость энергии электронных переходов между основным и электронно-возбужденными состояниями кластеров IB-металлов от их

геометрической структуры использовалась для идентификации пространственного строения кластера Au_8. Исследование проводилось совместно с группой проф. Нозаки (Токио, Япония), которая выполняла эксперимент. Сопоставление рассчитанных для шести изомеров Au_8 спектров поглощения с экспериментальными данными показало, что экспериментально наблюдается структура «шестиугольник+1» (таблица 1). Рассчитанная для данной структуры величина стоксова сдвига мала (рисунок 4), что также согласуется с экспериментальными данными.

Таблица 1 – Рассчитанные для структуры «шестиугольник+1» и экспериментальные положения максимумов поглощения (λ_{ABS}) кластера Au_8

Номер пика	λ_{ABS}, нм	
	Расчет	Эксперимент
1	371,3	375,5
2	278,7	257,2
3	233,1	226,4

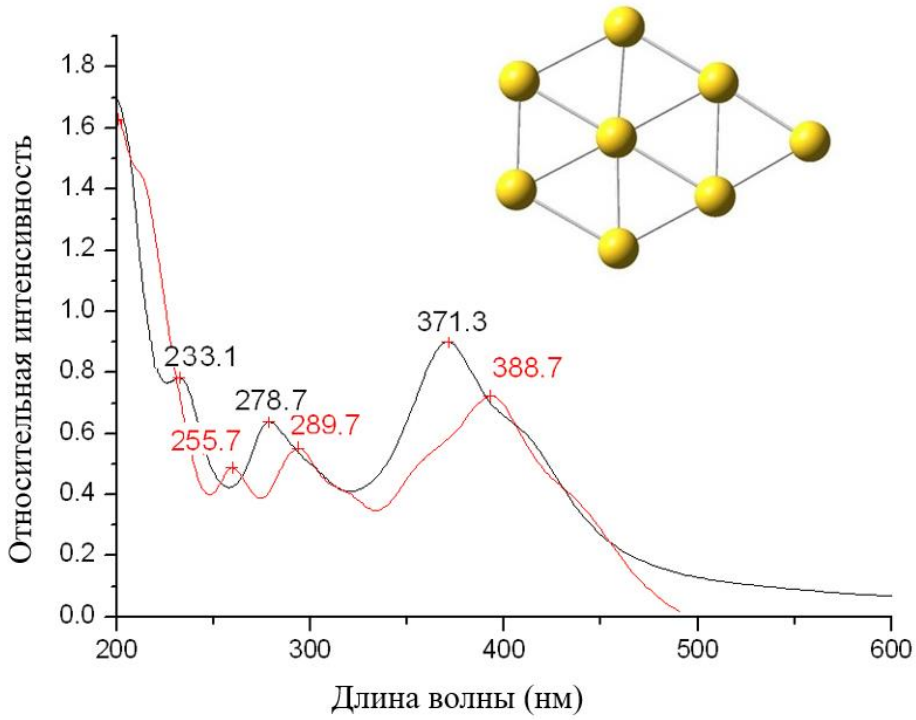


Рисунок 4 – Рассчитанные спектры поглощения (черный цвет) и испускания (красный цвет) кластера Au_8

Установлены способы координации производных тетразола с поверхностью частиц серебра и проведено исследование зависимости смещения характеристических частот нормальных колебаний от способа координации. Полученные данные позволяют получать информацию о характере взаимодействия производных тетразола с частицами серебра на основании анализа экспериментальных ИК-спектров.

Проведено исследование строения кластеров серебра, адсорбированных на поверхности TiO_2 и взаимодействия указанных систем с молекулой NO. Показано, что наиболее предпочтительными для адсорбции кластеров серебра участками поверхности TiO_2 являются углубления между мостиковыми атомами кислорода. При этом существенный вклад в энергию взаимодействия вносит перекрывание орбиталей серебра с *p*-орбиталями кислорода. Этим объясняется бóльшая энергия адсорбции кластеров серебра на рутиле по сравнению с анатазом. Стремление увеличить степень перекрывания орбиталей приводит к сильной деформации структуры кластера в результате адсорбции (рисунок 5). Показано, что последний фактор оказывает существенное влияние на каталитическую активность. Так, при взаимодействии NO с нейтральным кластером Ag_8(I) не наблюдается существенного удлинения связи *r(*N–O) и уменьшения частоты валентного колебания *υ*(N–O) (таблица 2), а в случае взаимодействия с катионным кластером длина связи укорачивается. Для Ag_8(II) удлинение связи наблюдается даже при адсорбции на катионном кластере, что является важным, так как адсорбированные на поверхности TiO_2 кластеры положительно заряжены. В случае же взаимодействия с нейтральным кластером Ag_8(II) наблюдается сильное удлинение связи N–O. Последнее объясняет высокую фотокаталитическую активность систем Ag/TiO_2 по отношению к фрагментации NO. Из рисунка 6 видно, что в запрещенной зоне Ag/TiO_2 имеются уровни энергии серебра, на которые могут переходить фотоэлектроны, тем самым уменьшая положительный заряд на кластере и способствуя удлинению связи N–O.

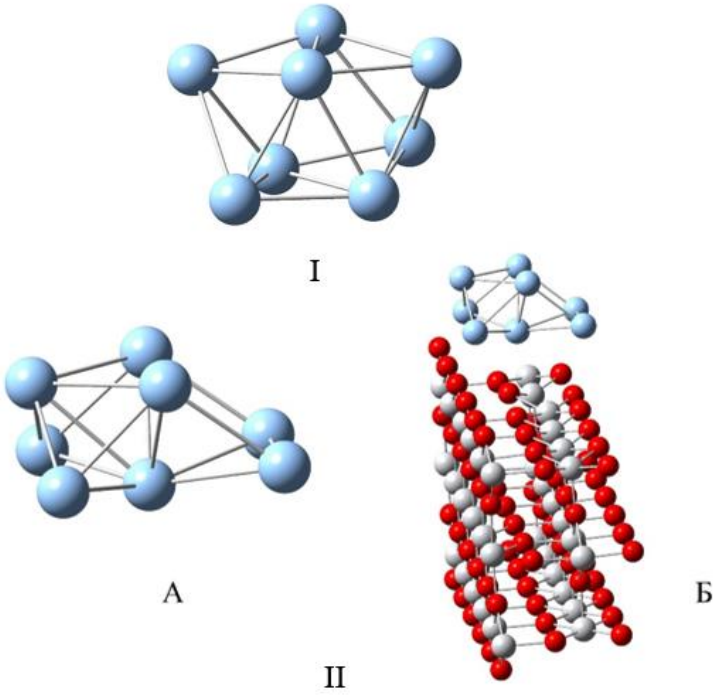


Рисунок 5 – Структуры кластеров Ag_8: I – наиболее устойчивый кластер в газовой фазе, II – наиболее устойчивый кластер, адсорбированный на поверхности рутила (без (А) и с (Б) изображением поверхности TiO_2)

Таблица 2 – Рассчитанные характеристики систем Ag_8–NO в сравнении с NO в газовой фазе

Параметр	Ag_8(I)–NO		Ag_8(II)–NO		NO(г)
	нейтр.	катион	нейтр.	катион	
r(N–O), Å	1,159	1,146	1,217	1,178	1,151
υ(N–O), см$^{-1}$	1925	1935	1665	1777	1920

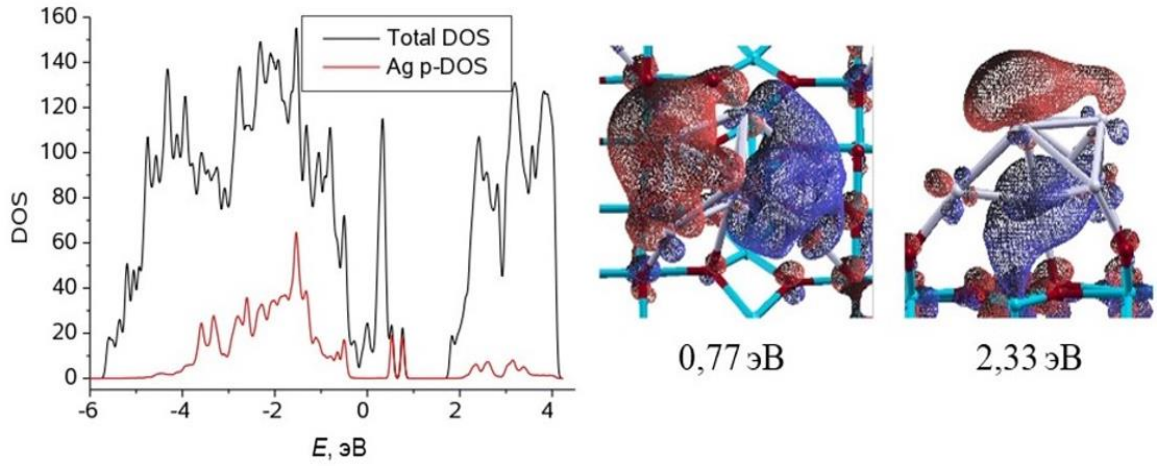


Рисунок 6 – DOS-диаграмма и изоэлектронные поверхности электронной плотности некоторых собственных состояний кластера Ag_8(II), адсорбированного на поверхности рутила

Третья глава диссертации посвящена разработке методов расчета спектров поглощения, фотолюминесценции, количественных характеристик индексов ICT и ΔE_{ST} органических люминофоров с использованием опыта, накопленного при расчетах электронной структуры металлических кластеров в основном и возбужденных состояниях, а также применению разработанных методов для молекулярного дизайна излучателей TADF.

На первом этапе были разработаны прецизионные методы расчета положения максимумов в спектрах поглощения и фотолюминесценции органических люминофоров на основе BODIPY и aza-BODIPY. Для этой цели был выбран набор из 11 соединений (рисунок 7), максимумы поглощения и фотолюминесценции которых равномерно покрывают спектральный интервал, соответствующий видимой области. В результате были разработаны корреляционные уравнения, позволяющие в комбинации с функционалами CAM-B3LYP, wB97XD, M062X и базисным набором 6-31+G(d) получать надежные данные о положении максимумов поглощения ($R^2 > 0,98$) и фотолюминесценции ($R^2 > 0,95$) в пределах видимой области спектра. Кроме того, проведены исследования влияния природы и положения заместителей в трициклическом ядре BODIPY на характер смещения максимумов в электронных спектрах. Установленные закономерности наглядно проиллюстрированы на рисунке 8.

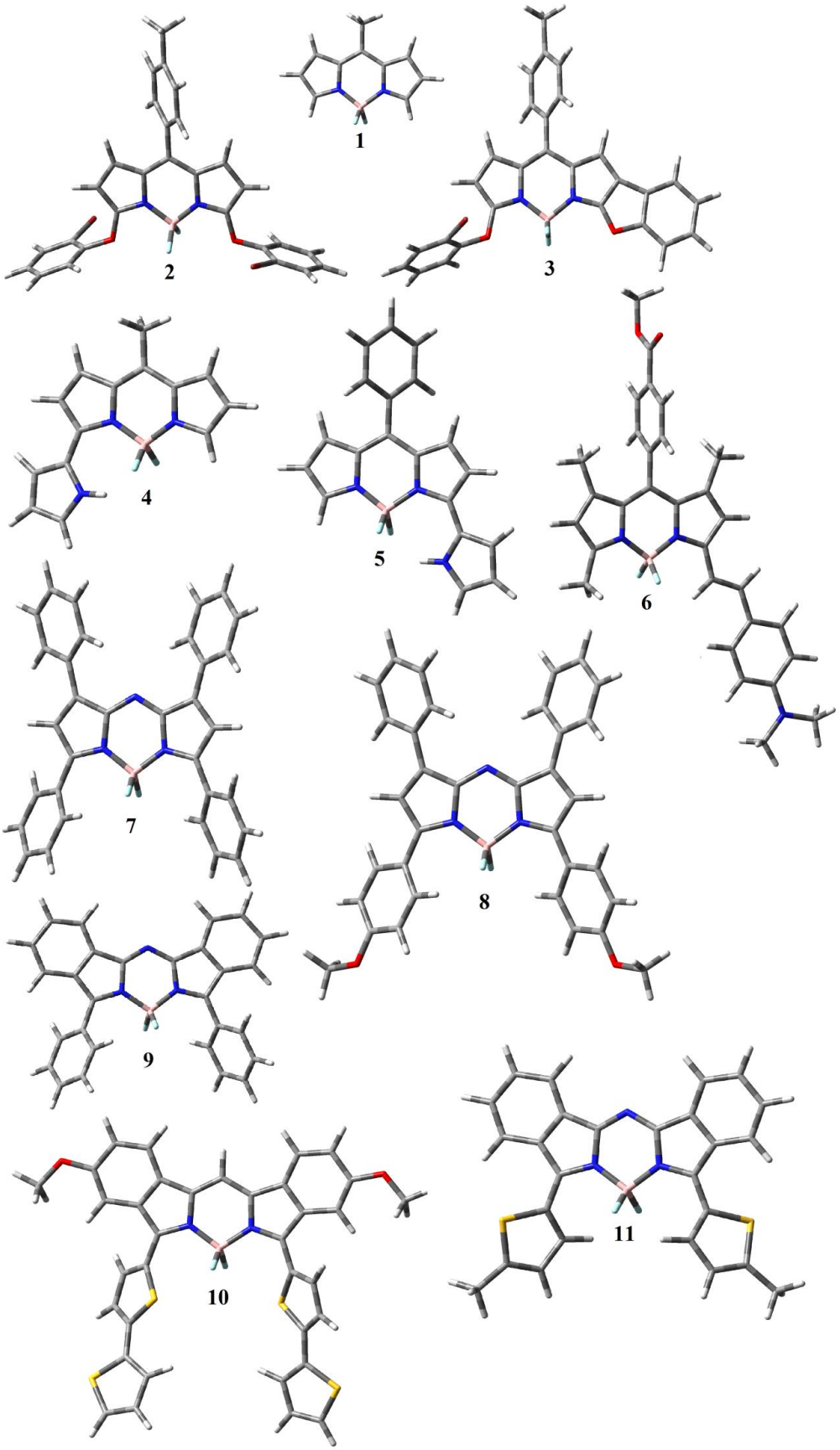
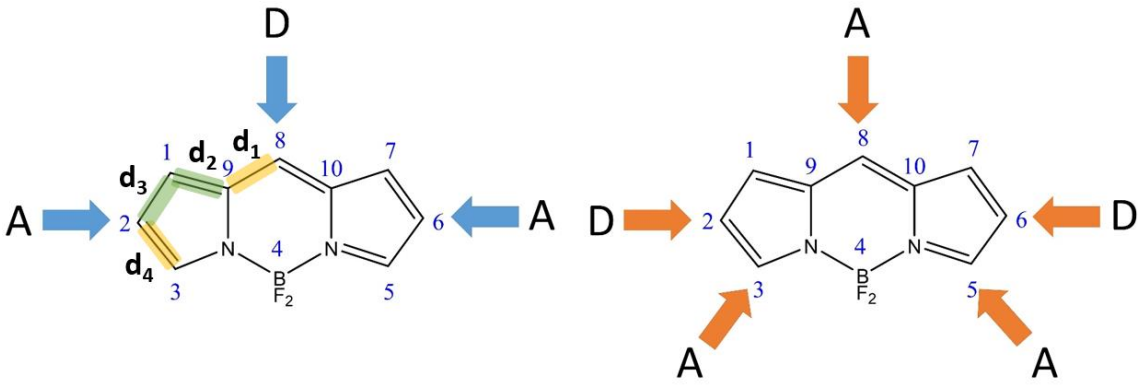


Рисунок 7 – Оптимизированные методом B3LYP/6-31+G(d) структуры производных BODIPY и aza-BODIPY. Розовый цвет – B, красный – O, синий – N, голубой – F, желтый – S



Сдвиг в коротковолновую область Сдвиг в длинноволновую область

Рисунок 8 – Иллюстрация влияния природы заместителей (A – акцепторный, D – донорный) на смещения максимумов поглощения и фотолюминесценции производных BODIPY

Разработан простой алгоритм, позволяющий предсказывать смещения максимумов поглощения и фотолюминесценции производных BODIPY на основании расчетных величин длин связей в трициклическом ядре:

$$Q = (d_4 - d_1) + (d_2 - d_3), \quad (1)$$

где $d_{1\text{-}4}$ длины связей в системе сопряжения: d_1 – C8–C9, d_2 – C1–C9, d_3 – C1–C2 и d_4 – C2–C3 (рисунок 8). Увеличение рассчитанного значения параметра Q относительно незамещенного BODIPY означает батохромный, а уменьшение – гипсохромный сдвиг в электронных спектрах поглощения и фотолюминесценции (таблица 3). Следует особо отметить, что на основании представленного алгоритма можно прогнозировать спектральные характеристики производных BODIPY, не прибегая к трудоемким расчетам в рамках теории TD-DFT.

Таблица 3 – Рассчитанные значения Q-параметров производных BODIPY и прогнозируемое на их основе смещение максимумов в оптических спектрах

Заместитель и его положение	Q, Å	ΔQ, Å	Спектральный сдвиг
Незамещенный	0,04698	–	–
OMe 8- 2,6-	 0,01016 0,05469	 −0,03682 0,00771	 гипсохромный батохромный
NO_2 8- 2,6- 3,5-	 0,06487 0,04188 0,04861	 0,01789 −0,00510 0,00163	 батохромный гипсохромный батохромный

Далее исследовалась применимость разработанных для BODIPY методов расчета возбужденных состояний (установленные корреляционные уравнения в

сочетании с функционалами CAM-B3LYP, wB97XD, M062X и базисным набором 6-31+G(d)) для молекулярного дизайна излучателей TADF.

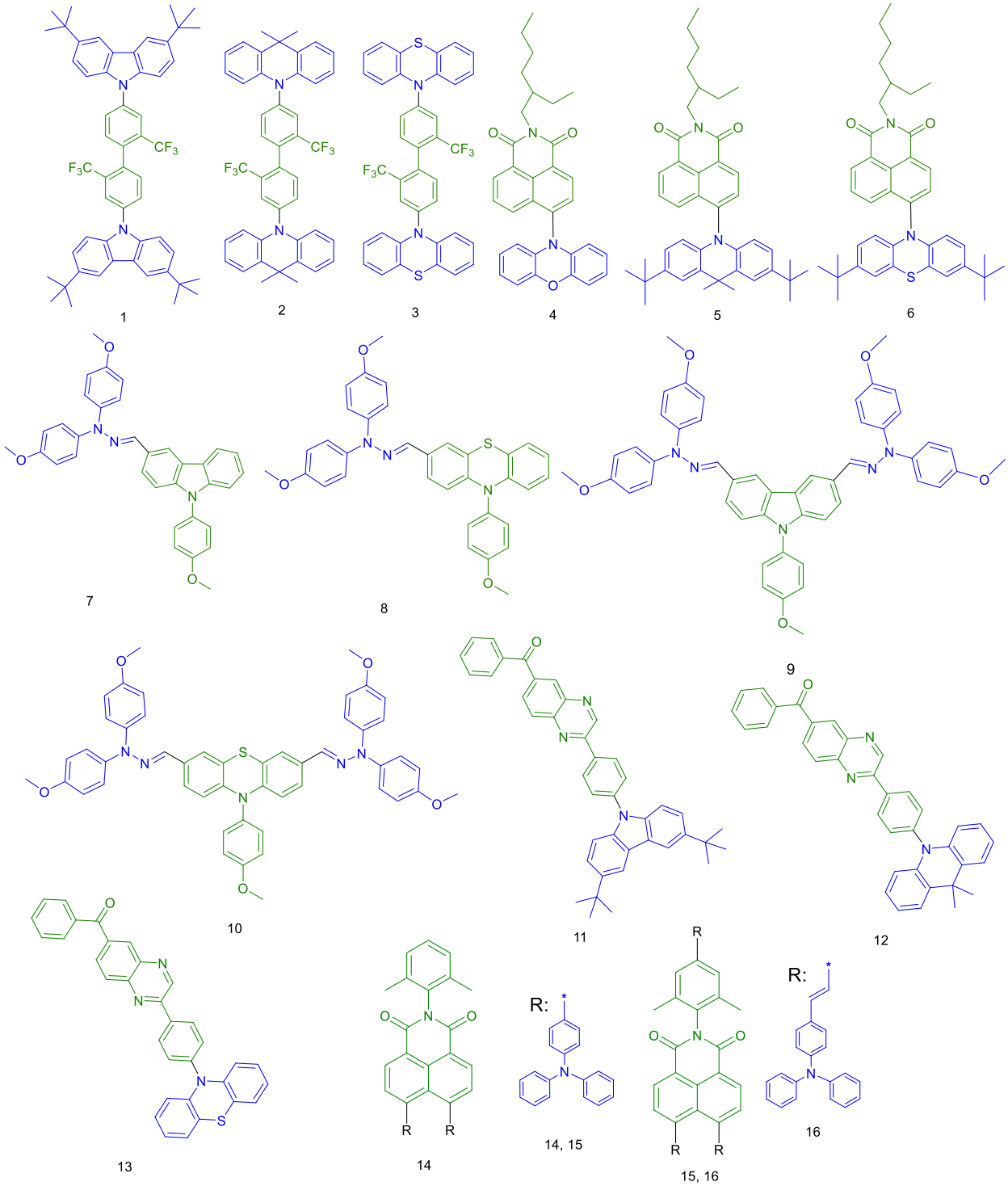


Рисунок 9 – Формулы исследованных излучателей TADF. Акцепторные фрагменты обозначены зеленым цветом, донорные – синим

При этом особое внимание уделялось проблеме точного расчета энергий триплетных состояний и величины ΔE_{ST}, так как при исследовании производных BODIPY данный вопрос не изучался. Помимо расчетов спектральных характеристик и величин ΔE_{ST}, была исследована применимость предложенных

методов для вычисления индексов ICT: f, $\Delta\mu$, S_{+-} и τ, а также изучена корреляция указанных индексов с величиной ΔE_{ST}, определяющей внутреннюю квантовую эффективность молекулярного излучателя TADF. Для этого выполненные с использованием функционалов CAM-B3LYP, wB97XD, M062X расчеты указанных характеристик 16 соединений (рисунок 9), содержащих различные донорные и акцепторные фрагменты и представляющих потенциальный интерес в качестве излучателей TADF, сопоставлены с экспериментальными данными, полученными группой проф. Гражулявичуса и опубликованными в наших совместных работах.

В качестве донорных групп в рассмотренных соединениях выступали фрагменты: карбазола (соединения **1**, **11**), диметилакридина (**2**, **5**, **12**), фенотиазина (**3**, **6**, **13**), феноксазина (**4**), карбальдегид-N,N-ди(4-метоксифенил)гидразона (**7-10**), трифениламина (**14-16**). В качестве акцепторных групп в рассмотренных соединениях выступали фрагменты: бис(трифторметил)бифенила (**1-3**), 1,8-нафталимида (**4-6, 14-16**), 9-(4-метоксифенил)карбазола (**7**), 10-(4-метоксифенил)фенотиазина (**8**), хиноксалина (**11-13**).

На основании сопоставления расчетных и экспериментальных данных показано, что результаты расчетов ΔE_{ST} с использованием широко применяемых функционалов CAM-B3LYP и wB97XD оказываются недостаточно точными для больших сопряженных систем донорно-акцепторного типа из-за ошибки при вычислении энергии триплетных состояний. Более того, для соединений **11**–**13** функционал wB97XD неверно предсказывает электронную структуру состояния S1. Это демонстрирует рисунок 10, где сопоставлены рассчитанные для структуры **12** с использованием функционалов wB97XD и M062X изоэлектронные поверхности разности электронной плотности состояний S1 и S0 ($\Delta\rho$ S1–S0), переноса заряда в результате перехода S0→S1 (S0→S1 CT), высшей занятой натуральной орбитали перехода (*highest occupied natural transition orbital*, HONTO) и низшей свободной натуральной орбитали перехода (*lowest unoccupied natural transition orbital*, LUNTO). Как видно из рисунка 10, согласно методу расчета wB97XD/6-31+G(d) переход S0→S1 не сопровождается переносом заряда, а является локальным возбуждением хиноксалинового фрагмента, что приводит к практически одинаковым значениям λ_{ABS} для соединений **11**–**13** (402, 403 и 403 нм, соответственно). Полученный результат не согласуется как экспериментальными значениями λ_{ABS}, так и тем, что указанный переход характеризуется очень низкой интенсивностью в спектре поглощения. Последнее косвенно свидетельствует о том, что переход S0→S1 сопровождается сильным переносом заряда. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими данными, полученными с использованием функционала M062X, согласно которым указанный переход сопровождается переносом заряда с диметилакридинового на хиноксалиновый фрагмент

(рисунок 10). Кроме того, рассчитанные для соединений **11**–**13** значения λ_{ABS} (422, 439 и 419 нм, соответственно) близки к экспериментальным (410, 440 и 405 нм, соответственно). Различие значений λ_{ABS} в ряду веществ **11**–**13** объяснено разным строением донорного фрагмента, с которого происходит перенос электронной плотности в результате перехода S0→S1.

Показано, что метод M062X/6-31+G(d) позволяет надежно предсказывать значения ΔE_{ST} для всего рассмотренного ряда излучателей TADF (структуры **1**–**16** на рисунке 9). Скорректированные с помощью разработанных уравнений положения максимумов в спектрах поглощения (λ_{ABS}) и фотолюминесценции (λ_{PL}) также согласуются с экспериментальными данными. Кроме того, рассчитанные в рамках метода M062X/6-31+G(d) значения индексов f и S_{+-} хорошо коррелируют с величинами ΔE_{ST}, что использовано при молекулярном дизайне новых излучателей TADF с заданными характеристиками.

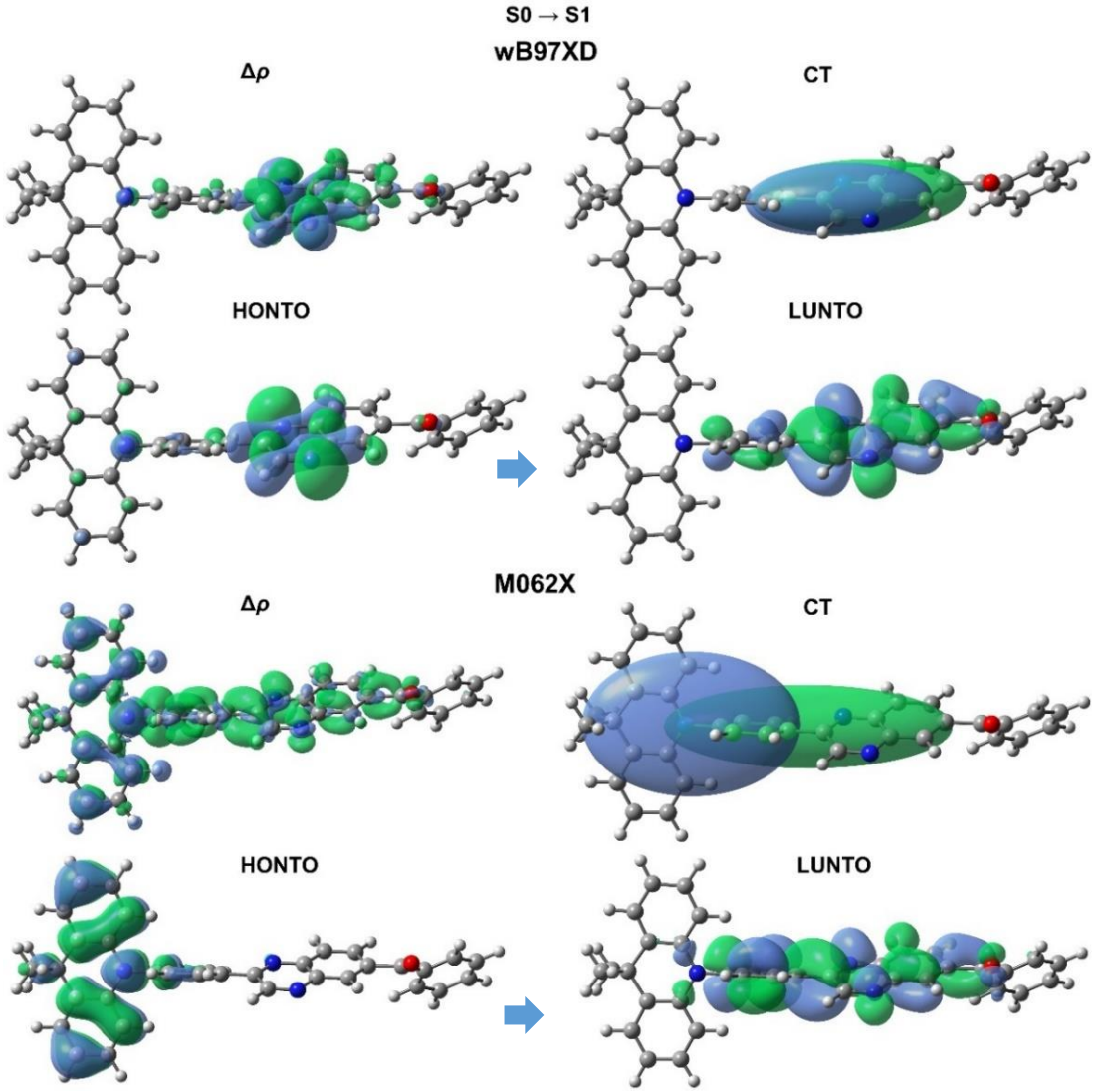


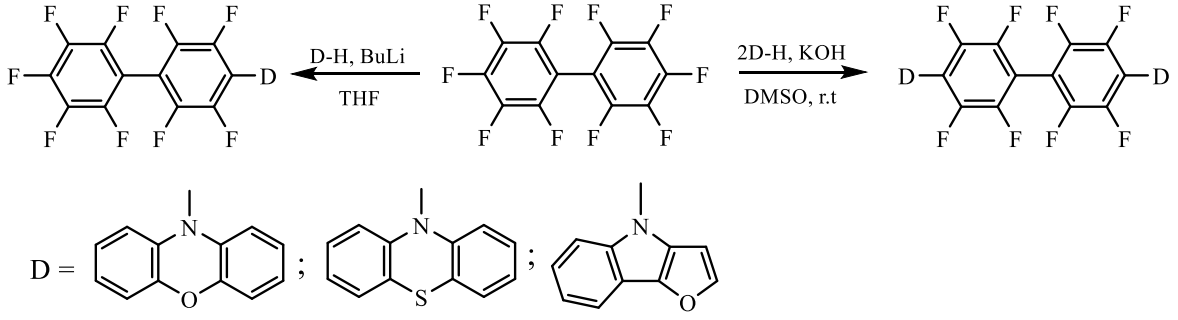
Рисунок 10 – Рассчитанные изоэлектронные поверхности Δρ S1–S0, S0→S1 CT, HONTO и LUNTO, соответствующие переходу S0→S1, для соединения 12 в растворе толуола. Зеленые (синие) области указывают на увеличение (уменьшение) ρ при электронном переходе

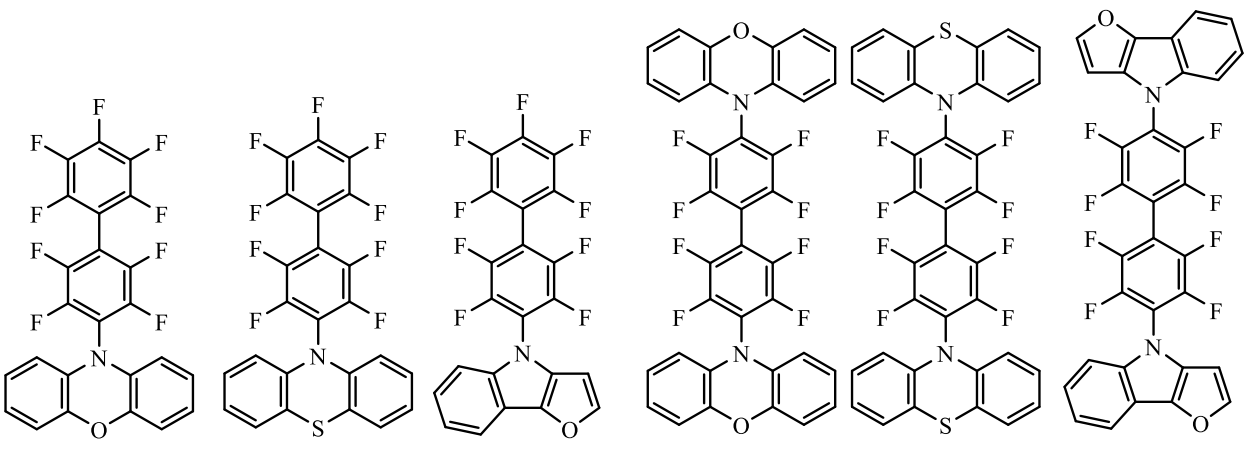
Метод M062X/6-31+G(d) использовался при изучении применимости схемы линейного отклика (LR) и схемы, учитывающей электронное состояние (SS), для оценки влияния растворителя при расчетах характеристик спектров поглощения и фотолюминесценции излучателей TADF различной природы. Показано, что расчеты в рамках LR-схемы дают удовлетворительное согласие с экспериментально наблюдаемой картиной смещения максимумов поглощения и фотолюминесценции при изменении полярности растворителя. Кроме того, рассчитанные величины τ-индексов хорошо коррелируют с величинами смещения максимумов поглощения в зависимости от полярности растворителя.

На основании установленных закономерностей была предложена эффективная стратегия молекулярного дизайна излучателей TADF, включающая:

1. Расчет методом TD-B3LYP/6-31G(d) и анализ значений f, S_{+-}, ΔE_{ST} и τ-индексов для выборки соединений;
2. При необходимости настройки нужного диапазона длин волн фотолюминесценции рекомендовано в первую очередь модифицировать акцепторный фрагмент, так как его природа в большей степени влияет на длину волны поглощения/фотолюминесценции;
3. Количественное исследование спектральных характеристик и индексов переноса заряда излучателя TADF методом TD-M062X/6-31+G(d).

С использованием разработанной стратегии предложены новые излучатели TADF, которые были синтезированы группой проф. Гражулявичуса по схеме:





17 **18** **19** **20** **21** **22**

Рассчитанные и экспериментальные характеристики разработанных методом молекулярного дизайна излучателей TADF представлены в таблице 4 и на рисунке 11.

Таблица 4 – Рассчитанные методом M062X/6-31+G(d) для структур **17**–**22** в ТГФ значения λ_{ABS}, λ_{PL}, двугранного угла (α) между донорным и акцепторным фрагментами, f, $\Delta\mu$, S_{+-}-, τ-индексов и ΔE_{ST}

Параметр	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**
λ_{ABS}, нм	340 (367)[1]	319 (340)	297 (312)	346 (365)	322 (342)	303 (315)
α, ^{0}	88	83	51	88	81	52
f	0,0262	0,0045	0,5084	0,0550	0,0021	1,0054
ΔE_{ST}, эВ	0,05 (0,05)	0,11 (0,08)	0,77 (0,55)	0,088 (0,06)	0,09 (0,07)	0,69 (0,44)
$\Delta\mu$, Д	18,78	16,77	15,37	0,66	0,063	0,025
τ-индекс	0,749	0,662	0,760	–	–	–
S_{+-}-индекс	0,734	0,766	0,774	0,885	0,896	0,876
λ_{PL}, нм	555 (480)[2]	527 (539)[2]	462 (401)[2]	559 (512)[2]	519 (534)[2]	461 (432)[2]

Примечание. [1)] В скобках приведены экспериментальные значения. [2)] Экспериментальное значение приведено для пленки.

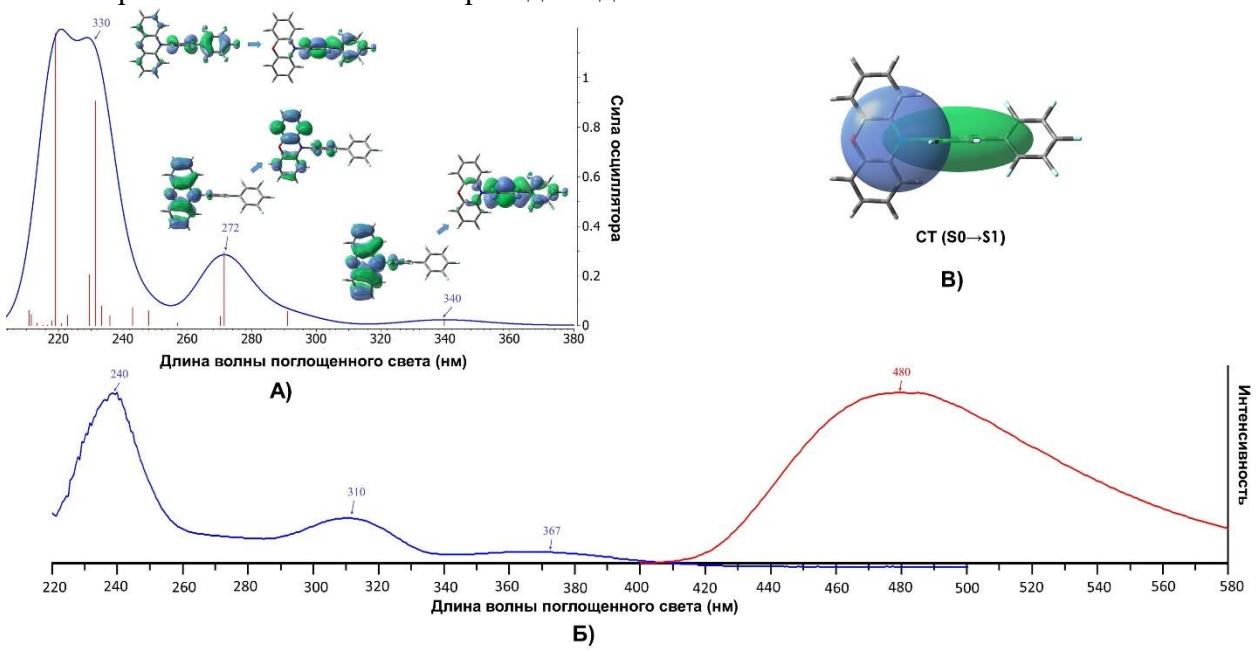


Рисунок 11 – Рассчитанный (А) и экспериментальный (Б) спектры поглощения, экспериментальный спектр фотолюминесценции (Б, красная линия), а также изоэлектронные поверхности NTO и CT (В) для молекулярного излучателя TADF (структура 17)

Показано, что рассчитанные методом TD-M062X/6-31+G(d) значения λ_{ABS} и ΔE_{ST} для разработанных излучателей TADF хорошо согласуются с экспериментальными данными (таблица 4). Наиболее эффективными из разработанных излучателей как согласно теоретическим расчетам, так и

экспериментальным данным являются структуры **17** и **20**. Так, рассчитанные значения ΔE_{ST} для указанных соединений составили 0,050 и 0,088 эВ (таблица 4), а внешняя квантовая эффективность созданного OLED-устройства с излучателем **20** составила 11,5 %. Вещества **19** и **22** характеризуются наибольшими значениями ΔE_{ST}, что объясняется малыми значениями величин двугранных углов между донорным и акцепторным фрагментами. Из рисунка 11 видно, что рассчитанный для структуры **17** спектр поглощения хорошо согласуется с экспериментальным как по интенсивности, так и по длинам волн максимумов поглощения. Из рисунка также наглядно видно, что первому максимуму в спектре поглощения соответствует электронный переход, сопровождающийся сильным переносом заряда с донорного феноксазинового фрагмента на акцепторный перфторбифенильный фрагмент, тогда как второй и третий пики соответствуют локальному возбуждению донорного и акцепторного фрагментов соответственно.

В **четвертой главе** приведены результаты теоретического и экспериментального исследования взаимодействия между магнитными центрами в биядерных комплексах Ni(II) и Fe(II), основанного на применении опыта проведения расчетов систем в электронно-возбужденных состояниях. Для расчетов использовалась теория функционала плотности с нарушенной симметрией (*Broken-Symmetry Density Functional Theory*, BS-DFT). В качестве объектов исследования были рассмотрены шесть синтезированных группой проф. Керстинга из Лейпцигского университета совместно с сотрудниками НИИ ФХП БГУ биметаллических комплексов, содержащих 24-членный гексаазадитиофенолятный макроцикл в качестве лиганда-хозяина и малые лиганды-гости различной природы (рисунок 12). Помимо того, что на текущий момент синтезировано всего несколько биметаллических комплексов, в которых ионы металла расположены внутри макроциклической клетки, дополнительный интерес к таким соединениям обусловлен тем, что указанные комплексы могут специфическим образом координировать лиганд-гость, что делает их перспективными для применения в качестве сенсоров, магнитных материалов, а также активации и превращений малых молекул.

В комплексах **1**–**5** в качестве металла выступали атомы Ni(II), а в комплексе **6** – Fe(II). В комплексах **1**–**3** и **6** малый лиганд-гость взаимодействует с атомами металла через кислород, тогда как в комплексах **4** и **5** координация осуществляется через атомы азота. Для указанных комплексов рассчитаны константы обменного взаимодействия J_{ab} и результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными, полученными группой проф. Керстинга. Согласно экспериментальным данным, комплексы **1**–**4** характеризуются положительными значениями J_{ab} (ферромагнитное упорядочение), а комплексы **5** и **6** – отрицательными значениями J_{ab} (антиферромагнитное упорядочение).

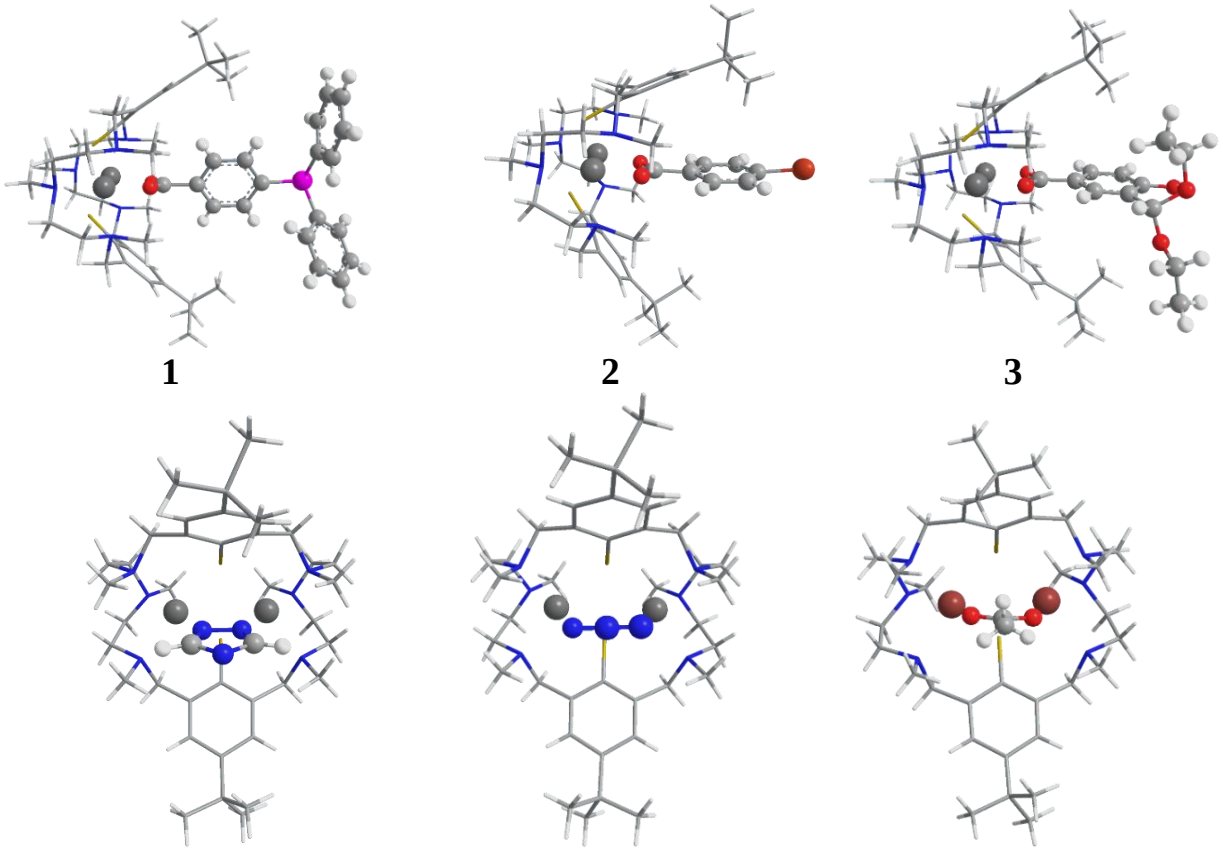


Рисунок 12 – Структуры исследованных комплексов Ni(II) и Fe(II). Красно-коричневый цвет – Fe, красный – O, синий – N, розовый – F, желтый – S, большие серые шары – Ni

Проведение расчетов J_{ab} включало следующие этапы:

1. Расчет полной энергии высокоспинового комплекса E^{HS} (HS). Суммарный спин в случае Ni(II) равен 2 (M↑↑ – M↑↑).
2. Расчет полной энергии низкоспинового комплекса E^{BS} (BS). Суммарный спин в случае Ni(II) равен 0 (M↑↑ – M ↓↓).
3. Расчет J_{ab} по одной из следующих схем:

$$J_{ab}^{1} = \frac{^{BS}E(X) - ^{HS}E(X)}{S_{max}^2}, \quad (2)$$

$$J_{ab}^{2} = \frac{^{BS}E(X) - ^{HS}E(X)}{S_{max}(S_{max}+1)}, \quad (3)$$

$$J_{ab}^{3} = \frac{^{BS}E(X) - ^{HS}E(X)}{^{HS}\langle S^2\rangle - ^{BS}\langle S^2\rangle}, \quad (4)$$

где $S_{max} = \frac{N_a + N_b}{2}$; $N_{a,b}$ – количество неспаренных электронов, локализованных на центре a или b; ^{HS}E, $^{HS}\langle S^2\rangle$ – соответственно полная энергия и полный

спиновый угловой момент высокоспинового комплекса; ${}^{BS}E$, ${}^{BS}\left\langle S^2 \right\rangle$ – соответственно полная энергия и полный спиновый угловой момент низкоспинового комплекса.

Было проведено исследование влияния на точность расчета J_{ab} размера и типа базисного набора, типа функционала электронной плотности, релятивистских эффектов и схемы расчета J_{ab}. При проведении расчетов использовались три различных базисных набора (LANL2DZ(Me)/SV, TZV(Me)/SV, TZV(P)) в сочетании с десятью функционалами DFT (PBE, PBE0, B3P86, B3PW91, B3LYP, PW1PW, O3LYP, X3LYP, TPSSh, B2PLYP).

Результаты исследования показали, что оптимальным выбором является использование трехкратно-расщепленного базиса TZV для атомов переходных металлов и двукратно-расщепленного базисного набора SV для остальных атомов. Такой подход позволяет получать данные, сопоставимые по точности с полученными при использовании трехкратно-расщепленного базисного набора с поляризационными функциями TZV(P) для всех атомов. Показано, что учет релятивистских эффектов практически не влияет на рассчитанные значения J_{ab}. Это объяснено тем, что исследованные системы содержат атомы переходных металлов первого *d*-ряда. В случае *d*-элементов второго и третьего ряда влияние релятивистских эффектов будет значительно более существенным. Ввиду того, что учет релятивистских эффектов незначительно увеличивает затраты компьютерного времени, рекомендовано включать его в расчетную схему.

Как и в случае возбужденных состояний кластеров переходных металлов и органических люминофоров, наибольшее влияние на точность расчета констант обменного взаимодействия оказывает выбор функционала электронной плотности. Наилучшее согласие с экспериментом достигается в случае использования функционала PBE0.

Анализ применимости трех различных схем расчета J_{ab} показал, что для комплексов, где атомы металла связаны с лигандом-гостем через атомы кислорода следует использовать формулу 2 или 4, в случае если атомы металла связаны с лигандом через атомы азота, необходимо использовать уравнение 3. Формула 4, считающаяся универсальной, в последнем случае дает результат практически идентичный формуле 2, разработанной для случая слабого взаимодействия между магнитными центрами.

Для всех комплексов результаты расчетов методом PBE0/TZV(Me)/SV хорошо согласуются с экспериментальными данными (таблица 5). Так, комплексы **1**–**4** характеризуются ферромагнитным упорядочением, а комплексы **5** и **6** – антиферромагнитным. Анализ распределения спиновой плотности показал, что она в основном сосредоточена на атомах металла. Это можно наглядно видеть из рисунка 13, на котором приведена рассчитанная

изоэлектронная поверхность распределения спиновой плотности для антиферромагнитного состояния комплекса **6**.

Таблица 5 – Рассчитанные и экспериментальные значения J_{ab} для шести комплексов (рисунок 12)

Структура	J_{ab}^2, см$^{-1}$	J_{ab}^3, см$^{-1}$	J_{ab}(эксп.), см$^{-1}$
1	–	18,54	18,47
2	–	18,41	19,93
3	–	16,82	18,46
4	11,01	–	13,38
5	-64,39	–	-58,9
6		-10,29	-10,63

Разработанные расчетные схемы в дальнейшем использовались для исследования влияния различных факторов на магнитные свойства других биметаллических комплексов переходных металлов, а также для расчета констант обменного взаимодействия в триядерных комплексах меди.

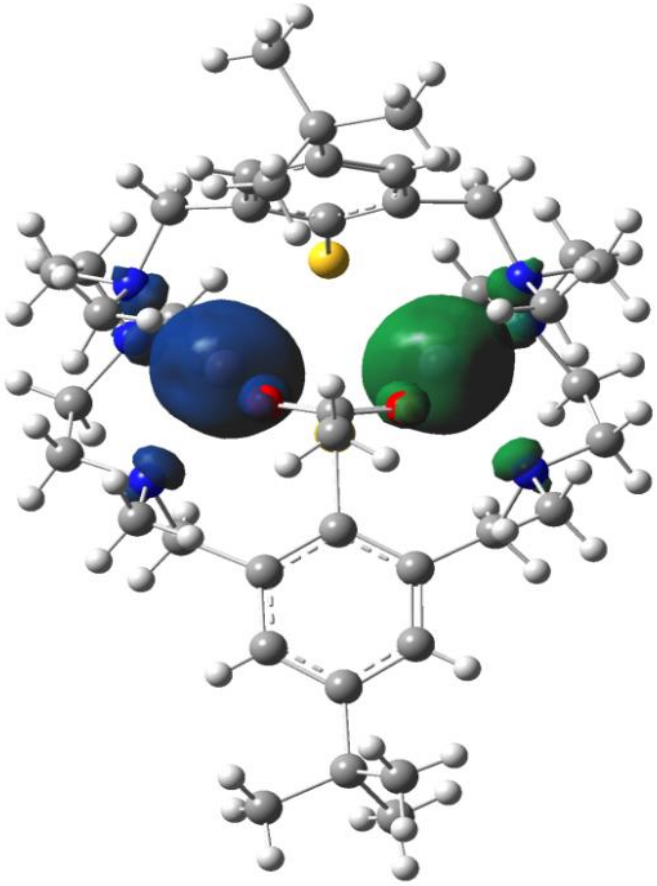


Рисунок 13 – Рассчитанная PBE0/TZV(Ni),SV ZORA изоэлектронная поверхность распределения спиновой плотности комплекса 6

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. С применением теории TD-DFT и разработанного функционала S2LYP надежно установлены структуры кластеров Ag_n^- и Cu_n^- ($n \leq 17$), верификация которых проводилась на основании сопоставления расчетных и экспериментальных параметров фотоэлектронных спектров [2–А, 3–А, 35–А, 41–А, 52–А, 53–А].

2. Проведено сопоставительное исследование структурной жесткости, величин энергии связи на атом, вертикальной энергии отрыва электрона от кластерного аниона и энергетического зазора между граничными молекулярными орбиталями кластеров серебра и меди различного размера. Показано, что в размерной зависимости указанных величин четко проявляются эффект заполненных оболочек и осцилляции четный-нечетный, причем в случае серебра эти эффекты выражены сильнее. Это объяснено меньшей энергией (n–1)d-электронов относительно HOMO в кластерах серебра. Установлено, что кластеры меди характеризуются более жесткой структурой, чем соответствующие кластеры серебра, что объясняется большей энергией связи в кластерах меди. Показано, что с увеличением размеров кластеров энергия активации изомеризации возрастает, что объяснено возрастанием величины E_b^- / n. С другой стороны, появляется больше изомеров, имеющих практически одинаковую полную энергию и схожие физико-химические свойства. Установлено, что энергии изомеризации анионных кластеров серебра и меди, содержащих 15 и менее атомов, малы, и при температуре 200 К (внутренняя температура анионных кластеров при регистрации фотоэлектронных спектров) эти кластеры не имеют жесткой структуры. Это приводит к тому, что в экспериментальных фотоэлектронных спектрах малых кластеров, в некоторых случаях (Cu_7^-, Ag_9^-, Ag_{13}^- и Ag_{15}^-) наблюдаются сигналы от нескольких изомеров. Тем не менее, термодинамическая устойчивость различных изомеров малых кластеров чаще всего существенно различается. Поэтому в экспериментальных фотоэлектронных спектрах обычно наблюдаются сигналы только от одного, наиболее устойчивого изомера, содержание которого в равновесной смеси в несколько десятков или сотен раз больше, чем остальных. При этом физико-химические свойства различных изомеров малых кластеров сильно отличаются. Наоборот, кластеры, содержащие несколько десятков атомов, должны иметь жесткую структуру. Однако физико-химические свойства изомерных кластеров сближаются с увеличением их размера. Поэтому установление структур, соответствующих глобальным минимумам на поверхности потенциальной энергии, для кластеров, содержащих несколько десятков атомов, фактически теряет практическое значение, так как множество

близких по энергии изомеров должны характеризоваться практически неотличимыми физико-химическими свойствами [2–А, 3–А, 35–А].

3. Показано, что анионные кластеры серебра и меди характеризуются схожим пространственным строением. Однако поверхность потенциальной энергии кластеров серебра является более гладкой. Это явление объяснено бóльшим вкладом *d*-электронов в химическую связь в случае кластеров меди. В отличие от *s*-орбиталей, *d*-орбитали имеют пространственную направленность, в результате чувствительность полной энергии кластеров меди к взаимному расположению атомов выше, чем в случае серебра. На основании анализа результатов расчетов размерной зависимости энергии связи на атом, вертикальной энергии отрыва электрона от кластерного аниона и энергетического зазора между граничными орбиталями, кластер Me_{17} предложен в качестве модели для изучения процессов гетерогенного катализа с использованием медных и серебряных катализаторов. Эффективность предложенной модели подтверждена на примере исследования взаимодействия кластера Ag_{17} с молекулой NO [3–А, 35–А, 52–А, 53–А].

4. Обнаруженная высокая чувствительность энергии возбужденных электронных состояний кластеров переходных металлов к их геометрической структуре использовалась для установления пространственного строения и исследования люминесцентных свойств кластеров золота. Проведены расчеты спектров поглощения и фотолюминесценции изомерных кластеров Au_8, и результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными. В результате установлено, что экспериментально наблюдаемый кластер золота имеет планарную структуру «шестиугольник+1» [8–А, 10–А, 47–А, 49–А].

5. Исследовано строение и свойства кластеров серебра, стабилизированных производными тетразола и кластеров серебра на подложке диоксида титана. Проведено исследование зависимости смещения характеристических частот нормальных колебаний от способа координации, что позволяет получать информацию о характере взаимодействия производных тетразола с частицами серебра на основании экспериментальных ИК-спектров. Сопоставление геометрических характеристик индивидуальных кластеров серебра и кластеров, адсорбированных на поверхности диоксида титана, показало, что в результате адсорбции происходит существенная деформация структуры кластера, что является одной из причин различия каталитической активности индивидуальных кластеров серебра и кластеров серебра на подложке TiO_2. Установлено, что структура кластера на подложке деформируется таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание МО серебра с *p*-орбиталями мостиковых атомов кислорода. Второй причиной различия каталитической активности является поляризация кластера подложкой, в

результате чего на кластерах серебра возникает положительный заряд. Согласно проведенным расчетам, системы Ag/TiO_2 обладают фотокаталитической активностью по отношению к фрагментации оксида азота(II) из-за наличия в запрещенной зоне уровней энергии серебра, на которые могут переходить фотоэлектроны [4–A, 5–A, 6–A, 7–A, 9–A, 11–A, 12–A, 13–A, 14–A, 15–A, 16–A, 17–A, 18–A, 19–A, 25–A, 27–A, 28–A, 33–A, 38–A, 39–A, 40–A, 42–A, 43–A, 44–A, 46–A, 48–A, 50–A, 51–A, 54–A, 55–A].

6. С использованием накопленного опыта расчетов возбужденных состояний в рамках теории TD-DFT разработаны схемы вычисления положения максимумов в спектрах поглощения и фотолюминесценции органических люминофоров на основе BODIPY и aza-BODIPY. На основании сопоставления расчетных и экспериментальных данных разработаны корреляционные уравнения, позволяющие в комбинации с функционалами CAM-B3LYP, wB97XD и M062X получать надежные данные о положении максимумов поглощения ($R^2 > 0{,}98$) и испускания ($R^2 > 0{,}95$) в пределах видимого спектрального региона. Показано, что введение электронодонорных заместителей в положение 8 и электроноакцепторных заместителей в положениях 2 и 6 ядра BODPY вызывает гипсохромный сдвиг в спектрах поглощения и фотолюминесценции. Введение электронодонорных заместителей в положения 2 и 6 и электроноакцепторных заместителей в положения 3, 5 и 8 вызывает батохромный сдвиг. Разработан алгоритм, позволяющий предсказывать смещение максимумов поглощения и испускания производных BODIPY на основе анализа длин связей в системе сопряжения трициклического ядра. Полученные результаты открывают новые возможности для молекулярного дизайна биомаркерных люминофоров на основе BODIPY с заданными оптическими свойствами [1–A, 26–A, 56–A].

7. С использованием разработанных для BODIPY подходов, проведены расчеты спектров поглощения и фотолюминесценции, ΔE_{ST} и индексов ICT: f, $\Delta\mu$, S_{+-} и τ для 22 молекулярных OLED-излучателей донорно-акцепторного типа, работающих по принципу термоактивируемой замедленной флуоресценции, а также изучена корреляция указанных индексов с величиной ΔE_{ST}. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными группой проф. Гражулявичуса и опубликованными в соответствующих совместных работах. Показано, что метод расчета TD-M062X/6-31+G(d) позволяет с удовлетворительной точностью вычислять значения ΔE_{ST} для рассмотренного ряда излучателей TADF. Рассчитанные в рамках предложенного метода значения индексов f и S_{+-} хорошо коррелируют с величинами ΔE_{ST}, а величины τ-индексов – с величинами смещения максимумов поглощения в зависимости от полярности растворителя. Разработан метод молекулярного дизайна излучателей TADF с

заданными спектральными характеристиками, основанный на установленной корреляции между величиной ΔE_{ST} и расчетными значениями индексов внутримолекулярного переноса заряда f, S_{+-} и τ, созданы излучатели OLED нового поколения, обладающие высокой квантовой эффективностью [29–А, 30–А, 31–А, 32–А, 34–А, 36–А, 37–А].

8. В рамках теории функционала плотности с нарушенной симметрией разработаны схемы расчета магнитных свойств и проведены расчеты констант обменного взаимодействия в биядерных комплексах металлов первого *d*-ряда с 24-членным гексаазадитиофенолятным макроциклическим лигандом. Исследовано влияние природы металла и лиганда-гостя на строение и магнитные свойства указанных комплексов [20–А, 21–А, 22–А, 23–А, 24–А, 45–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанная и обоснованная на основании анализа результатов расчетов размерной зависимости строения и физико-химических свойств кластеров меди и серебра кластерная модель может быть использована для изучения процессов гетерогенного катализа на медных и серебряных катализаторах [35–А], частицах этих металлов, адсорбированных на металлоксидной подложке [38–А] или в составе ферментных центров. Разработка привлекла интерес зарубежных партнеров из Китайской Народной Республики, результатом которого стал успешно завершившийся проект БРФФИ и Национального фонда естественных наук Китая «Совместное экспериментальное и теоретическое исследование процессов восстановления оксидов азота на композитном катализаторе на основе гетерополикислот, интеркалированных в цеолитоподобные имидазолятные каркасы» (2021–2023 гг., проект № Х22КИ-026). По результатам совместных исследований опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных журналах первого и второго квартиля с импакт-фатором от 3 до 8. Новый проект БРФФИ и Национального фонда естественных наук Китая «Совместное теоретическое и экспериментальное исследование процессов элиминирования сероводорода и оксида азота(II) с использованием катализаторов на основе полиоксометаллатов» на 2025 г. в настоящее время находится на рассмотрении.

Разработанные прецизионные методики расчета спектральных характеристик люминофоров на основе BODIPY, установленная взаимосвязь «структура-спектральные характеристики», а также предложенный алгоритм оценки смещения максимумов в спектрах поглощения и фотолюминесценции, основанный на анализе длин связей в системе сопряжения трициклического ядра, позволяют существенно упростить процедуру поиска биомаркерных люминофоров с желаемыми оптическими свойствами, без проведения дорогостоящих экспериментальных исследований [26–А].

Разработанная и успешно апробированная методика молекулярного дизайна соединений-излучателей TADF с заданными спектральными характеристиками, основанная на установленной корреляции между строением молекулярного излучателя, индексами переноса заряда *f*, S_{+-}, τ и величиной ΔE_{ST}, позволила создать новые излучатели OLED донорно-акцепторного типа обладающие высокой квантовой эффективностью [30–А, 32–А, 34–А, 36–А] и рекомендована к использованию при молекулярном дизайне излучателей TADF, в том числе с применением искусственного интеллекта. Данная разработка привлекла большой интерес со стороны партнеров из Научно-технологического университета имени короля Абдаллы, KAUST (Саудовская Аравия), предоставивших мощные суперкомпьютеры для проведения теоретических расчетов. В результате за 2022–2024 гг. по данной тематике опубликовано 7 совместных работ в рецензируемых международных журналах первого и второго квартиля с импакт-фатором от 4 до 10 [29–А, 30–А, 31–А, 32–А, 34–А, 36–А, 37–А].

Результаты исследований использованы при создании авторских учебных курсов, размещенных на образовательном портале БГУ: «Хемоинформатика» (https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=32), «Электро- и фотолюминесцентные системы» (https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=508), «Квантовая химия и строение молекул» (https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=23); предполагающих смешанный очно-дистанционный и полностью дистанционный форматы обучения. Обучающимися данных курсов являются студенты и магистранты химического факультета Белорусского государственного университета, а также магистранты Балтийского федерального университета им. Иммануила Канта (Калининград, Россия). Онлайн ресурс «Квантовая химия и строение молекул» в 2016 году был признан победителем в конкурсе образовательных онлайн ресурсов БГУ. Результаты используются в учебном процессе кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета (акт о практическом использовании результатов исследования в образовательном процессе химического факультета № 2.4/159 от 03.06.2024). Разработанная в диссертации методика надежного установления геометрической структуры кластеров металлов IB-группы включена в учебное пособие «Прикладная квантовая химия», с грифом Министерства образования Республики Беларусь [57–А, глава 3], написанное соискателем в соавторстве с Матулисом Вадимом Э. и Ивашкевичем О.А.

Диссертационная работа получила финансовую поддержку в рамках ряда республиканских и международных грантов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, соответствующих пункту 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий

1–А. Symmetry-adapted-cluster configuration interaction study of the doublet states of HCl^+: Potential energy curves, dipole moments, and transition dipole moments / V. S. Gurin, M. V. Korolkov, Vitaly E. Matulis, S. K. Rakhmanov // The Journal of Chemical Physics. – 2007. – Vol. 126, No. 12. – P. 124321-1–10.

2–А. DFT study of electronic structure and geometry of anionic silver clusters Ag_n^- (n = 11, 12, 17) / Vitaly E. Matulis, A. S. Mazheika, O. A. Ivashkevich // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2008. – Vol. 850, No. 1-3. – P. 61–66.

3–А. DFT study of electronic structure and geometry of anionic copper clusters Cu_n^- (n = 11, 12, 13) / Vitaly E. Matulis, D. M. Palagin, A. S. Mazheika, O. A. Ivashkevich // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2008. – Vol. 857, No. 1–3. – P. 66–71.

4–А. Квантовохимическое исследование адсорбции кластера Ag_2 на поверхности TiO_2(110): сравнение кластерной и периодической моделей / А. С. Можейко, Виталий Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // Вестник БГУ. – 2008. – Сер. 2, № 3. – С. 13–18.

5–А. Adsorption of Ag_4 cluster on stoichiometric TiO_2 (1 1 0) surface: Quantum chemical study / A. S. Mazheika, Vitaly E. Matulis, O. A. Ivashkevich // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2009. – Vol. 909, No. 1–3. – P. 75–78.

6–А. Quantum chemical study of adsorption of Ag_2, Ag_4 and Ag_8 on stoichiometric TiO_2 (1 1 0) surface / A. S. Mazheika, Vitaly E. Matulis, O. A. Ivashkevich // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2010. – Vol. 942, No. 1–3. – P. 47–54.

7–А. Density functional study of adsorption of Ag_n (n = 2, 4, 8) on partially reduced TiO_2 (1 1 0) surface / A. S. Mazheika, Vitaly E. Matulis, O. A. Ivashkevich // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2010. – Vol. 950, No. 1–3. – P. 46–52.

8–А. Theoretical study of optical properties of gold clusters / Vitaly E. Matulis, D. M. Palagin, O. A. Ivashkevich // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – Vol. 80, No. 6. – P. 1078–1085.

9–А. Quantum-chemical study of adsorption of Ag_2, Ag_4, and Ag_8 on different parts of the TiO_2 surface / Vitaly E. Matulis, A. S. Mozheiko, O. A. Ivashkevich // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – Vol. 80, No. 6. – P. 1068–1077.

10–А. Aqueous-based synthesis of atomic gold clusters: Geometry and optical properties / S. Rath, S. Nozaki, D. Palagin, Vitaly Matulis, O. Ivashkevich, S. Maki // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97, No. 5 – P. 053103-1–3.

11–А. Theoretical study of NO adsorption on neutral, anionic and cationic Ag_8 clusters / Vitaly E. Matulis, D. M. Palagin, A. S. Mazheika, O. A. Ivashkevich // Computational and Theoretical Chemistry. – 2011. – Vol. 963, No. 2–3. – P. 422–426.

12–А. Взаимодействие кластеров серебра с поверхностью диоксида титана / А. Можейко, Виталий Матулис, Т. Брэдов, О. Ивашкевич // Наука и инновации. – 2011. – №. 6. – С. 25–30.

13–А. Theoretical study of adsorption of Ag clusters on the anatase TiO_2(100) surface / A. S. Mazheika, T. Bredow, Vitaly E. Matulis, O. A. Ivashkevich // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, No. 35. – P. 17368–17377.

14–А. 1-Substituted tetrazole-5-thiol-capped noble metal nanoparticles / M. N. Nichick, S. V. Voitekhovich, V. Lesnyak, Vitaly E. Matulis, R. A. Zheldakova, A. I. Lesnikovich, O. A. Ivashkevich // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, No. 34. – P. 16928–16933.

15–А. Теоретическое исследование механизма образования метана на катализаторе $Fe(CO)_5$ в процессе Фишера-Тропша / Виталий Э. Матулис, Д. М. Палагин, Вадим Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // Вестник БГУ. – 2012. – Сер. 2, № 1. – С. 3 – 6.

16–А. Theoretical study of NO conversion on Ag/TiO_2 systems. I. Anatase (100) surface / A. S. Mazheika, T. Bredow, O. A. Ivashkevich, Vitaly E. Matulis // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116, No. 48. – P. 25262–25273.

17–А. Theoretical study of NO conversion on Ag/TiO_2 systems. II. Rutile (110) surface / A. S. Mazheika, T. Bredow, O. A. Ivashkevich, Vitaly E. Matulis // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116, No. 48. – P. 25274–25285.

18–А. 5-Меркаптотетразол-1-ил уксусная кислота – стабилизатор наночастиц благородных металлов в водных средах / М. Н. Ничик, А. С. Можейко, Виталий Э. Матулис, А. И. Лесникович, О. А. Ивашкевич // Доклады Национальной академии наук Беларуси – 2014. – Т. 58, № 2. – С. 54 – 58.

19–А. Теоретическое исследование взаимодействия аниона 1-карбоксиметил-5-меркаптотетразолия с малыми кластерами серебра / Виталий Э. Матулис, А. С. Можейко, М. Н. Ничик, О. А. Ивашкевич // Вестник БГУ. – 2014. – Сер. 2, № 3. – С. 18–21.

20–А. Encapsulation of the 4-mercaptobenzoate ligand by macrocyclic metal complexes: Conversion of a metallocavitand to a metalloligand / J. Lach, A. Jeremies, D. Breite, B. Abel, B. Mahns, M. Knupfer, Vitaly Matulis, O. A. Ivashkevich, B. Kersting // Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 53, No. 20. – P. 10825–10834.

21–А. Cavitands incorporating a lewis acid dinickel chelate function as

receptors for halide anions / A. Jeremies, U. Lehmann, S. Gruschinski, F. Schleife, M. Meyer, Vitaly Matulis, O. A. Ivashkevich, M. Handke, K. Stein, B. Kersting // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 54, No. 8. – P. 3937–3950.

22–A. Copper(II) tetrafluoroborate complexes with the N^3,N^4-bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1H-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties / M. M. Degtyarik, A. S. Lyakhov, L. S. Ivashkevich, Vitaly E. Matulis, Vadim E. Matulis, S. Gruschinski, S. V. Voitekhovich, B. Kersting, O. A. Ivashkevich // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44. – P. 18518–18526.

23–A. Azide binding controlled by steric interactions in second sphere. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of $[Ni(II)_2(L)(\mu\ 1,1\text{-}N_3)][ClO_4]$ (L = macrocyclic N_6S_2 ligand) / A. Jeremies, S. Gruschinski, M. Meyer, Vitaly Matulis, O. A. Ivashkevich, K. Kobalz, B. Kersting // Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 55, No. 4. – P. 1843–1853.

24–A. Synthesis, structure, electrochemistry, and magnetic properties of face-sharing bioctahedral nickel complexes containing a $N_3Ni(\mu\text{-}S_2)(\mu\text{-}X)NiN_3$ core (X = F^-, Cl^-, Br^-, N_3^-, OH^-) / A. Jeremies, U. Lehmann, S. Gruschinski, Vitaly Matulis, O. A. Ivashkevich, A. Jäschke, B. Kersting // Journal of Organometallic Chemistry. – 2016. – Vol. 821. – P. 171–181.

25–A. Исследование строения и свойств комплексов хлорида платины(II) с (2-алкилтетразол-5-ил)уксусной кислотой методами квантовой химии и ЯМР-спектроскопии / Виталий Э. Матулис, Е. Г. Рагойжа, Т. В. Серебрянская, Ю. В. Григорьев, О. А. Ивашкевич // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2019. – № 2. – С. 3–11.

26–A. Accurate theoretical prediction of optical properties of BODIPY dyes / Vitaly E. Matulis, E. G. Ragoyja, O. A. Ivashkevich // International Journal of Quantum Chemistry. – 2020. – Vol. 120. – N. 9 – P. e26159-1–8.

27–A. DFT study of NO reduction process on $Ag/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalyst: some aspects of mechanism and catalyst structure / Vitaly E. Matulis, E. G. Ragoyja, O. A. Ivashkevich, D. A. Lyakhov, D. Michels // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125, №. 1. – P. 419–426.

28–A. Квантово-химическое исследование механизма восстановления NO на катализаторах Ag/Al_2O_3 / Е. Г. Рагойжа, Виталий Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2021. – №2. – С. 17–24.

29–A. Derivatives of bis(trifluoromethyl)biphenyl and various donor moieties exhibiting dual state emission / R. Keruckiene, N. Kusas, L. Dvylys, E. Skuodis, Vitaly E. Matulis, E. G. Ragoyja, D. A. Lyakhov, I. Klymenko, J. V. Grazulevicius // Journal of Luminescence. – 2022. Vol. – 241. – P. 118502–118512.

30–A. Bipolar 1,8-naphthalimides showing high electron mobility and red AIE-

active TADF for OLED applications / N. Masimukku, D. Gudeika, D. Volyniuk, O. Bezvikonnyi, J. Simokaitiene, Vitaly Matulis, D. Lyakhov, V. Azovskyi, J. V. Grazulevicius // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24, No. 8. – P. 5070–5082.

31–A. *N*,*N*-di(4-methoxyphenyl)hydrazones of carbazole and phenothiazine carbaldehydes containing 4-methoxyphenyl groups as hole transporting materials / R. Durgaryan, J. Simokaitiene, A. Dabuliene, D. Volyniuk, O. Bezvikonnyi, V. Jankauskas, Vitaly Matulis, D. Lyakhov, I. Klymenko, B. Schmaltz, J. V. Grazulevicius // Synthetic Metals. – 2022. – Vol. 287, No. 8. – P. 117057-1–12.

32–A. Theoretical and experimental insights into the properties of donor–σ–acceptor type derivatives of quinoxaline and methanone containing different donor moieties / R. Keruckiene, M. Guzauskas, D. Volyniuk, Vitaly E. Matulis, D. A. Lyakhov, J. V. Grazulevicius // New Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 46, No. 43. – P. 20768–20776.

33–A. DFT study of NO reduction mechanism on Ag/γ-Al_2O_3 catalysts / E. G. Ragoyja, Vitaly E. Matulis, O. A. Ivashkevich, D. Lyakhov, D. Michels // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – Vol. 127, № 15. – P. 7131–7141.

34–A. Molecular glasses based on 1,8-naphthalimide and triphenylamine moieties as bipolar red fluorescent OLED emitters with conventional *versus* TADF hosting / N. Masimukku, M. Mahmoudi, D. Volyniuk, A. Dabuliene, S. Macionis, Vitaly Matulis, D. Lyakhov, J. V. Grazulevicius // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – Vol. 288. – P. 122185-1–14.

35–A. Comparative DFT study of small anionic silver and copper clusters: evolution of structure and physicochemical properties / Vitaly E. Matulis, O. A. Ivashkevich, D. D. Lappo, D. A. Lyakhov, D. Michels // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – Vol. 127, No. 38. – P. 18997–19016.

36–A. Effects of the nature of donor substituents on the photophysical and electroluminescent properties of derivatives of perfluorobiphenyl: donor-acceptor versus donor-acceptor-donor types of AIEE/TADF emitters / I. Hladka, Y. Danyliv, M. Stanitska, O. Bezvikonnyi, D. Volyniuk, R. Lytvyn, Y. Horak, Vitaly Matulis, D. Lyakhov, D. Michels, P. Y. Stakhira, J. V. Grazulevicius // Journal of Materials Chemistry C. – 2024. – Vol. 12, No. 8. – P. 2911–2925.

37–A. Enhancement of efficiency of perovskite solar cells with hole-selective layers of rationally designed thiazolo[5,4-d]thiazole derivatives / A. Dabuliene, Z-E. Shi, K. Leitonas, C-Y. Lung, D. Volyniuk, K. Kaur, Vitaly Matulis, D. Lyakhov, D. Michels, C-P. Chen, J. V. Grazulevicius // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – Vol. 16, No. 23. – P. 30239–30254.

38–A. Computationally effective approach for studies of mechanism and thermodynamics of heterogeneous catalytic processes on metal oxides / E. G. Ragoyja,

Vitaly E. Matulis, O. A. Ivashkevich, D. A. Lyakhov, D. Michels // International Journal of Quantum Chemistry. – 2024. – Vol. 124. – N. 17 – P. e27470-1–15.

39–А. Квантовохимические расчеты термодинамических характеристик некоторых гетерогенных каталитических процессов с использованием многослойных кластерных моделей / Е. Г. Рагойжа, Виталий Э. Матулис, О. А. Ивашкевич, Д. А. Ляхов, Д. Михельс // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 36–45.

Статьи в рецензируемых сборниках статей

40–А. Interaction if nitric oxide and nitric oxide dimer with silver clusers / Vitaly E. Matulis, O. A. Ivashkevich, V. S. Gurin // Lecture Series on Computer and Computational Science. Structure and Properties of Clusters: From a few Atoms to Nanoparticles / Ed.: G. Maroulis – CRC Press, 2006. – Vol. 5. – P. 110–115.

41–А. Исследование пространственного и электронного строения кластеров Ag_n^- (n = 11, 17) / Виталий Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2006. – Вып. 3. – С. 27–32.

42–А. Прикладная квантовая химия для студентов вузов / Виталий Э. Матулис, Вадим Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2008. – Вып. 4. – С. 263–269.

43–А. Квантово-химическое исследование адсорбции Ag_n (n = 4, 8) на поверхности рутила TiO_2 (110) / А. С. Можейко, Виталий Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2009. – Вып. 5. – С. 9–18.

44–А. Теоретическое исследование адсорбции молекулы NO на нейтральных, анионных и катаонных кластерах Ag_8 / Виталий Э. Матулис, Д. М. Палагин, А. С. Можейко, О. А. Ивашкевич // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. – Минск, 2010. – Вып. 6. – С. 9–16.

45–А. Квантовохимическое исследование магнитных свойств биядерных комплексов Ni^{II} и Fe^{II} / Виталий Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // Химия новых материалов и биологически активных веществ / Белорус. гос. ун-т; редкол.: Д. В. Свиридов [и др.]. – Минск: БГУ, 2016. – С. 25–32.

46–А. Разработка подхода к квантово-химическим исследованиям катализаторов восстановления оксидов азота на основе диоксида титана и гетерополикислот / Е. Г. Рагойжа, В. Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. – Минск, 2022. – Вып. 18. – С. 54–66.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

47–A. DFT calculations of Au_8 luminescence spectrum / Vitaly Matulis, D. Palagin, O. Ivashkevich // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures: proceedings of the international conference, Nanomeeting – 2009, Minsk, Belarus, May 26–29, 2009 / Eds: V. E. Borisenko [et al]. – Minsk, 2009. – P. 434–437.

48–A. Theoretical study of adsorption of silver dimer on titanium dioxide surface: comparison of cluster and periodic models / A. Mazheika, Vitaly Matulis, D. Palagin, O. Ivashkevich // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures: proceedings of the international conference, Nanomeeting – 2009, Minsk, Belarus, May 26–29, 2009 / Eds: V. E. Borisenko [et al]. – Minsk, 2009. – P. 430–433.

49–A. DFT study of gold clusters luminescence spectrum / Vitaly E. Matulis, D. M. Palagin, O. A. Ivashkevich // Symposium on Photonics and Optoelectronic (SOPO), Chengdu, China, Jun. 19–21, 2010 / Chengdu, China, 2010. – P. 1–3.

50–A. Theoretical investigation of interaction of 1-R-5-Mercaptotetrazoles with silver and palladium particles / Vitaly E. Matulis, A. S. Mazheika, O. A. Ivashkevich // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, – Alushta, Ukraine, Sept. 17–22 / Eds: A. D. Pogrebnjak [et al]. – Alushta, 2012. – Vol. 1, N. 4. – P. 04FCNF03-1–4.

51–A. 5-Mercaptotetrazole-1-acetic acid as a novel capping ligand for stabilization of metal nanoparticles in water / M. N. Nichick, S. V. Voitekhovich, Vitaly E. Matulis, D. N. Komsa, A. I. Lesnikovich, O. A. Ivashkevich // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures: proceedings of the international conference, Nanomeeting – 2013, Minsk, Belarus, May 28–31, 2013 / Eds: V. E. Borisenko [et al]. – Minsk, 2013. – P. 282 – 285.

Тезисы докладов

52–A. Структура и свойства анионных кластеров серебра и меди / Виталий Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. в 5 томах Москва, Россия, 23–28 сентября 2007 года / Москва, Россия, 2007. – Том 2. – С. 387.

53–A. DFT study of anionic copper clusters: comparison with silver and sodium ones / Vitaly E. Matulis, D. M. Palagin, A. S. Mazheika, O. A. Ivashkevich // III International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics: Book of abstracts, Moscow, Russia, Jun. 24–28, 2008 / Moscow, Russia, 2008. – P. 24.

54–A. Quantum chemical study of Ag_n/TiO_2 systems and their interaction with NO / A. Mazheika, Vitaly E. Matulis, T. Bredow, O. A. Ivashkevich // Titania for all seasons: Multifunctionality of an undercover semiconductor. Book of abstracts, University of Bremen, Germany, Sept. 6–10, 2010 / Bremen, Germany, 2010. – P. 16.

55–A. First-principles study of electronic properties of small Ag clusters

deposited on TiO_2 surface and its catalytic activity by means of NO conversion / A. Mazheika, T. Bredow, Vitaly Matulis, O. Ivashkevich // 16th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters. Book of abstracts, Leuven, Belgium, Jul. 18–13, 2012/ Leuven, Belgium, 2012. – P. B21.

56–A. DFT study of absorption and emission spectra of BODIPY dyes / E. G. Ragoyja, Vitaly E. Matulis // Mendeleev 2019 XI International Conference on Chemistry for Young Scientists. Book of abstracts, Saint Petersburg, Russia, Sept. 9–13, 2019 / Saint Petersburg, Russia, 2019. – P. 424.

Учебное пособие

57–A. Прикладная квантовая химия: учебное пособие для студентов химических и физических специальностей учреждений, обеспечивающих получение высшего образования, с грифом Министерства образования РБ / Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис, О. А. Ивашкевич. – Минск: Издат. центр БГУ, 2007. – 143 с.

РЕЗЮМЕ

Матулис Виталий Эдвардович

Квантовохимическое исследование электронно-возбужденных состояний органических люминофоров и кластеров металлов

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, геометрическая структура в основном и электронно-возбужденном состоянии, кластеры металлов IB-группы, органические люминофоры, биметаллические комплексы

Цель работы: Разработка методов квантовохимических расчетов свойств кластеров металлов IB-группы и органических люминофоров в электронно-возбужденном состоянии, позволяющих надежно установить геометрическую структуру указанных кластеров и сформировать основу для молекулярного дизайна новых фотолюминесцентных биомаркеров и структур донорно-акцепторного типа, перспективных для создания светоизлучающих материалов OLED.

Методы исследования: Квантовохимические расчеты, оптическая спектроскопия, магнетохимические.

Полученные результаты: С применением разработанного в рамках теории DFT функционала S2LYP установлена геометрическая структура анионных кластеров серебра и меди с количеством атомов 11–17. Исследована и объяснена взаимосвязь геометрической, электронной структуры и физико-химических свойств указанных кластеров. Предложена кластерная модель исследования каталитических процессов на поверхности серебра и меди. Разработан метод прецизионного расчета спектров поглощения и фотолюминесценции люминофоров на основе BODIPY. Предложен алгоритм, позволяющий предсказывать смещения максимумов в спектрах производных BODIPY на основании анализа длин связей в системе сопряжения. Реализован и экспериментально апробирован на примере набора молекулярных структур донорно-акцепторного типа (суммарно 22 соединения) новый подход к молекулярному дизайну излучателей TADF, базирующийся на установленных корреляциях между характеристиками излучателей и индексами переноса заряда. Разработаны методы расчета констант обменного взаимодействия и проведено исследование магнитных свойств биядерных комплексов металлов первого *d*-ряда с 24-членным макроциклическим лигандом.

Рекомендации по использованию: исследования каталитических процессов; молекулярный дизайн люминофоров и излучателей TADF.

Область применения: прикладная квантовая химия, гетерогенный катализ, люминофоры и излучатели TADF.

РЭЗЮМЭ

Матуліс Віталій Эдвардавіч

Квантавахімічнае даследаванне электронна-ўзбуджаных станаў арганічных люмінафораў і кластараў металаў

Ключавыя словы: квантавахімічныя разлікі, геаметрычная структура ў асноўным і электронна-ўзбуджаным стане, кластары металаў IB-групы, арганічныя люмінафоры, біметалічныя комплексы

Мэта працы: Распрацоўка метадаў квантавахімічных разлікаў уласцівасцяў кластараў металаў IB-групы і арганічных люмінафораў у электронна-ўзбуджаным стане, якія дазваляюць надзейна ўсталяваць геаметрычную структуру кластараў і стварыць аснову для малекулярнага дызайну новых фоталюмінесцэнтных біямаркераў і структур донарна-акцэптарнага тыпу, перспектыўных для стварэння святловыпрамяняльных матэрыялаў OLED.

Метады даследавання: Квантавахімічныя разлікі, аптычная спектраскапія, магнетахімічныя.

Атрыманыя вынікі: З ужываннем распрацаванага ў рамках тэорыі DFT функцыяналу S2LYP усталявана геаметрычная структура аніённых кластараў срэбра і медзі з колькасцю атамаў 11 – 17. Даследавана і растлумачана ўзаемасувязь геаметрычнай, электроннай структуры і фізіка-хімічных уласцівасцяў названых кластараў. Прапанавана кластарная мадэль даследавання каталітычных працэсаў на паверхні срэбра і медзі. Распрацаваны метад прэцызійнага разліку спектраў паглынання і фоталюмінесцэнцыі люмінафораў на аснове BODIPY. Прапанаваны алгарытм, які дазваляе прадказваць зрушэнні максімумаў у спектрах вытворных BODIPY на падставе аналізу даўжынь сувязяў у сістэме спалучэння. Рэалізаваны і эксперыментальна апрабаваны на прыкладзе набору малекулярных структур донарна-акцэптарнага тыпу (сумарна 22 злучэнні) новы падыход да малекулярнага дызайну выпраменьвальнікаў TADF, які заснаваны на ўсталяваных карэляцыях паміж характарыстыкамі выпраменьвальнікаў і азначнікамі пераносу зарада. Распрацаваны метады разліку канстант магнітнага ўзаемадзеяння і праведзена даследаванне магнітных уласцівасцей біядэрных комплексаў металаў першага d-раду з 24-членным макрацыклічным лігандам.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: даследаванні каталітычных працэсаў; малекулярны дызайн люмінафораў і выпраменьвальнікаў TADF.

Галіна выкарыстання: прыкладная квантавая хімія, гетэрагенны каталіз, люмінафоры і выпраменьвальнікі TADF.

SUMMARY

Vitaly Edwardovich Matulis

Quantum-chemical study of electronically excited states of organic luminophores and metal clusters

Keywords: quantum chemical calculations, geometric structure in the ground and electronically excited states, IB-group metal clusters, organic luminophores, bimetallic complexes

Aim of the research: Development of methods for quantum chemical calculations of the properties of IB-group metal clusters and organic luminophores in the electronically excited state, allowing to reliably establish the geometric structure of these clusters and create a framework for the molecular design of new photoluminescent biomarkers and donor-acceptor structures that are promising for the creation of OLED light-emitting materials.

Methods of investigation: Quantum chemical calculations, optical spectroscopy, magnetochemical methods.

Obtained results: The geometry of silver and copper anionic clusters with 11–17 atoms was established using the S2LYP functional developed within the DFT. The interrelation between the geometric, electronic structure, and physicochemical properties of the clusters was investigated and explained. A cluster model for studying catalytic processes on the surface of silver and copper was proposed. A method for accurate calculation of absorption and photoluminescence spectra of BODIPY-based luminophores was developed. An algorithm that allows predicting shifts of maxima in the spectra of BODIPY derivatives based on the analysis of bond lengths in the conjugation system was proposed. A new approach to the molecular design of TADF emitters based on the established correlations between the emitter characteristics and charge transfer indices was implemented and experimentally tested using a set of donor-acceptor molecular structures (a total of 22 compounds). Methods for calculating magnetic interaction constants have been developed and magnetic properties of binuclear complexes of first *d*-series metals with a 24-membered macrocyclic ligand have been studied.

Application guidelines: studies of catalytic processes; molecular design of luminophores and TADF emitters.

Field of application: applied quantum chemistry, heterogeneous catalysis, luminophores and TADF emitters.