



**Univesitatea Babeş - Bolyai**  
**Facultatea de Fizică**



**George-Sergiu Mile**

**Structura moleculară și electronică a unor  
molecule și complecși moleculari cu aplicații în  
electronica moleculară**

**Rezumatul tezei de doctorat**

**Conducător științific:**

**Prof. dr. Vasile Chiș**

**Cluj-Napoca**

**2012**

---

## **Mulțumiri**

Aș dori să-mi îndrept recunoștința către coordonatorul meu, profesor doctor Vasile Chiș, pentru a fi acceptat să îndrum această teză de doctorat. Am beneficiat de sprijinul său moral și de încrederea cu care m-a creditat. Am avut sentimentul că s-a oferit cu generozitate să facă o investiție intelectuală în mine. Am avut un schimb de idei pe chestiuni științifice fără de care cercetarea aceasta nu ar fi fost dusă la bun sfârșit. Expertiza sa în domeniu, acuratețea și substanțialitatea în tot ce face, pe plan uman și profesional, constituie un model pentru mine și sper că voi putea urma acest model în viitor.

Le mulțumesc onoraților membri ai comisiei de doctorat pentru a fi acceptat să evalueze această teză și pentru valoroasele observații care aduc noi dimensiuni acestei teme. Mă simt privilegiat să beneficiaz de autoritatea recunoscută și de experiența pe care au dobândit-o în domeniul cercetării științifice.

Mulțumiri speciale pentru doamna Teodora pentru sprijinul său moral și tehnic în timpul muncii de cercetare la doctorat. Mă voi simți întotdeauna îndatorat față de amabilitatea pe care ne-o arată.

Le mulțumesc prietenilor și colegilor mei, Lect. Dr. Nicolae Leopold, Laci, Sanda, Radu, Nicoleta, Cristi și Camelia pentru o atmosferă foarte plăcută de colaborare profesională în grupul nostru de cercetare și mulțumiri cu adresă specială pentru Mircea. Au fost momente frumoase petrecute în acești ani ai elaborării tezei. Recunoștința mea deosebită este că m-au ajutat de multe ori să exprim în cuvinte ceea ce aș fi exprimat mult mai ușor în cifre și în formule. Multe mulțumiri și pentru Dana Sala, care m-a ajutat cu multă prietenie la verificarea și corectura gramaticală a versiunii în engleză a acestei teze.

Sunt recunoscător familiei mele și prietenilor, întâi de toate mamei mele, Cornelia. A știut să mă învețe cât de mari și importante sunt și lucrurile mici în viață, la fel de mărețe ca cele mari. Aceasta este, zic eu, o știință pe care ea o stăpânește prea bine și pe care ar trebui să o dețină toți oamenii de știință.

Programul “Doctoral studies: through science towards society”, contract POSDRU 6/1.5/S/3 este cel căruia îi mulțumim în mod deosebit pentru suportul financiar și pentru a-mi fi oferit cadrul adecvat de cercetare de-a lungul stadiilor de elaborare a acestei teze.

---

---

# Cuprinsul Tezei

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>1 THEORY AND METHODOLOGY.....</b>	<b>6</b>
1.1 QUANTUM MECHANICS MODEL.....	7
1.2 HARTREE-FOCK APPROXIMATION .....	8
1.2.1 <i>Hartree-Fock equations</i> .....	9
1.2.2 <i>Roothaan-Hall equations</i> .....	10
1.3 MÖLLER-PLESSET PERTURBATION THEORY.....	11
1.4 DENSITY FUNCTIONAL THEORY.....	14
1.4.1 <i>Hohenberg-Kohn Theorems</i> .....	15
1.4.2 <i>Kohn-Sham equations</i> .....	16
1.4.3 <i>Exchange-correlation functionals</i> .....	19
1.5 DENSITY FUNCTIONAL THEORY WITH DISPERSION CORRECTION.....	26
1.5.1 <i>DFT-D1 and DFT-D2</i> .....	27
1.5.2 <i>DFT-D3</i> .....	29
1.5.3 <i>DFT with dispersion correcting potentials</i> .....	32
1.6 BASIS SETS.....	34
1.7 CALCULATION OF EXCITATION ENERGIES BY TD-DFT .....	35
1.7.1 <i>Time dependent Kohn-Sham equations</i> .....	38
1.7.2 <i>Linear response in TD-DFT</i> .....	39
1.8 CALCULATION OF ABSORPTION AND EMISSION SPECTRA .....	41
<b>2 VIBRATIONAL AND ELECTRONIC STRUCTURE OF PTCDI AND MELAMINE-PTCDI COMPLEXES .....</b>	<b>45</b>
2.1 INTRODUCTION .....	45
2.2 EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL DETAILS .....	46
2.3 FT-IR AND RAMAN SPECTRA OF PTCDI.....	47
2.4 VIBRATIONAL SPECTRA OF MELAMINE.....	58
2.5 ADSORPTION OF PTCDI ON SILVER SURFACE.....	61
2.6 THEORETICAL INVESTIGATION OF THE HYDROGEN-BONDED MELAMINE-PTCDI COMPLEXES.....	63
2.7 CONCLUSIONS .....	70
<b>3 ABSORPTION AND FLUORESCENCE SPECTRA OF PTCDI: AN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY</b>	<b>72</b>
3.1 INTRODUCTION .....	72
3.2 EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL DETAILS .....	74
3.3 ABSORPTION AND FLUORESCENCE SPECTRA .....	75
3.4 CALCULATED VIBRONIC STRUCTURE OF THE ABSORPTION SPECTRUM OF PTCDI .....	84
3.5 CONCLUSIONS .....	93
<b>4 POTENTIAL ENERGY CURVES AND SURFACES FOR PTCDI AND PTCDA OBTAINED BY MP2 AND DISPERSION CORRECTED DFT METHODS.....</b>	<b>95</b>
4.1 COMPUTATIONAL DETAILS.....	97
4.2 BENZENE COMPLEXES AS TEST CASES .....	99
4.3 POTENTIAL ENERGY CURVES.....	101
4.4 IMPACT OF THE DISPERSION CORRECTION SCHEME .....	105

---

---

4.5	PERFORMANCE OF PBEO FUNCTIONAL .....	109
4.6	DISPERSION ENERGIES FOR PTCDI AND PTCDA.....	111
4.7	PARTIAL AND FULL OPTIMIZATIONS OF THE PTCDI AND PTCDA DIMERS .....	112
4.8	CONCLUSIONS .....	119
<b>5.</b>	<b>POTENTIAL ENERGY SURFACES OF TCNQ AND 4F-TCNQ.....</b>	<b>121</b>
5.1	INTRODUCTION .....	121
5.2	COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL DETAILS .....	123
5.3	RESULTS AND DISCUSSION .....	124
5.5	CONCLUSIONS .....	129
	<b>GENERAL CONCLUSIONS .....</b>	<b>130</b>
	<b>APPENDIX 1 .....</b>	<b>133</b>
	<b>REFERENCES.....</b>	<b>140</b>

## Cuvinte cheie

DFT, TD-DFT, Suprafețe de energie potențială, Potențiale de Corecție Dispersivă, FT-IR, FT-Raman, SERS, UV-Vis, PTCDI, PTCDA, TCNQ, 4F-TCNQ

---

---

## Introducere

Subiectul abordat în această teză de doctorat se concentrează asupra studiului teoretic și experimental al unei serii de molecule utilizabile în electronica moleculară. În special, suntem interesați de caracterizarea teoretică și spectroscopică a unor materiale organice ce posedă proprietăți care le fac adecvate pentru aplicarea în domeniul nanotehnologiei pentru construcția de tranzistori cu efect de câmp, dispozitive semiconductoare organice, celule fotovoltaice organice sau diode organice emițătoare de lumină.

În primul capitol al tezei, am făcut o introducere generală în domeniul chimiei cuantice. Aici sunt prezentate metodele utilizate în această lucrare, în special capacitățile acestor metode pentru problemele specifice studiate.

Al doilea capitol conține un raport privind structura moleculară și electronică ale formelor neutre și ionice ale PTCDI, molecula melamină și complexul de melamină-PTCDI. În special, ne concentrăm aici pe spectrele vibrationale (FT-IR, FT-Raman) ale moleculelor PTCDI și melamină. Spectrul teoretic IR al complexului de melamină-3PTCDI este discutat în raport cu moleculele ce intră în componența complexului. Sunt calculați parametrii legăturilor de hidrogen și a energiilor de interacțiune pentru complexul de melamină-PTCDI cu una, două sau trei molecule PTCDI, precum și dimerii formați din melamină și molecule PTCDI. De asemenea, diverse posibilități de auto-asamblare observate de către diferite grupuri sunt discutate aici.

În capitolul trei, sunt prezentate și discutate rezultatele experimentale și teoretice obținute prin investigarea spectrelor de absorbție și de fluorescență a compusului pur PTCDI în trei solvenți diferiți (Cloroform, DMF și DMSO). Spectrele de absorbție au fost explicate prin luarea în considerare atât a contribuțiilor monomerilor, precum și a agregatelor de PTCDI. Calculele DFT dependentă de timp (TD-DFT) efectuate pe modele monomerice și dimerice ale moleculei explică în mod convingător caracteristicile observate experimental.

Un alt interes al cercetării a fost acela de a explica impactul procesului de auto-organizare a moleculelor PTCDI privind spectrele de absorbție și de emisie a PTCDI în cele trei solvenți utilizați. Am testat aici, de asemenea, capacitatea metodelor DFT cu potențial

---

de corectare a dispersiei (DFT-DCP) pentru estimarea spectrelor de absorbție și emisie ale PTCDI, precum și structurile lor vibronice.

În scopul de a ajunge la o înțelegere corectă a aranjării derivaților perilenelortetracarboxilice am investigat prototipului dimerilor diimidelor și dianhidridelor în capitolul al patrulea. Aici vom raporta energiile de legătură și rezultatele distanțelor interplanare în dimerii supuși cercetării. Este un aspect foarte important deoarece aceste interacțiuni și modalitățile rezultate a monomerilor în stare solidă afectează în mare măsură transportul de sarcină prin molecule  $\pi$ -conjugate. Pentru această investigație, am utilizat calcule corelate, care sunt esențiale pentru a descrie interacțiunile de dispersie. Curbele de potențial de energie de-a lungul coordonatei interplanare au fost obținute pentru dimerii a două derivate ale perilenei (PTCDI și PTCDI) prin utilizarea MP2 și DFT corectat dispersiv (DFT-D).

Deoarece studiul de clusterelor moleculare este considerabil facilitat prin utilizarea unei funcții analitice, curbele de energie potențială calculate la diferite niveluri ale teoriei au fost interpolate cu potențiale Morse modificat, Murrell-Sorbie, Buckingham și Lennard-Jones general. Apoi au fost extrase distanțele de echilibru și energiile de interacțiune. Efectele perturbațiilor geometrice (deplasări și rotații) structurilor suprapuse au fost de asemenea studiate cele două tipuri de dimeri (PTCDI și PTCDI).

În cele din urmă, capitolul cinci prezintă rezultatele obținute prin investigarea suprafețelor de energie potențială a 7,7,8,8-tetraciano-quinodimean (TCNQ) și a analogelor sale fluorurate 4F-TCNQ. Minimele locale, precum și minimele globale din suprafețele de energie potențială a celor doi dimeri au fost obținute la nivelul de teorie B3LYP-D2/6-31G(d). Atât suprafețe de potențial rigide cât și relaxate au fost calculate pe rețele adecvate iar dimerii complet optimizați au fost obținuți pornind de la geometriile corespunzătoare minimelor globale detectate pe PESs celor doi dimeri.

---

## 2 Structura vibrațională și electronică a PTCDI și a complexelor de Melamină-PTCDI

### 2.1 Introducere

Derivații perilenei au căpătat un tot mai mare interes științific în ultimii ani ca urmare a aplicațiilor lor potențiale în domeniul electronicii moleculare. În special, 3,4,9,10-perilen-tetracarboxilicdiimide (PTCDI) (a se vedea Fig.2.1) și anhidrida analoagă (PTCDA) au fost obiectul unor studii cu scopul de a elucida mecanismul lor de absorbție pe diferite

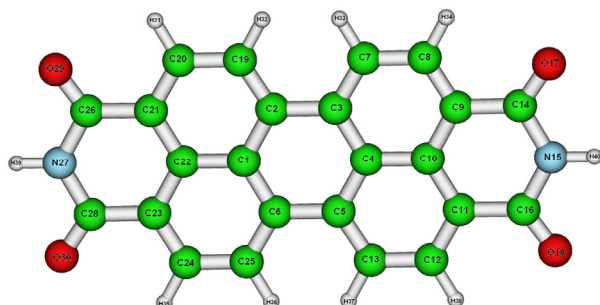


Fig. 2.1 structura optimizată B3LYP/6-31G(d) a moleculei PTCDI

substraturi [Ant91, Zah04, Hau05, Sal06, Kaa07]. Studii recente au fost raportate pe baza asamblării ghidate de legaturile de hidrogen în co-adsorbția de PTCDI și melamină (1,3,5-triazin-2,4,6-triamine) pe suprafețe de siliciu acoperite de argint [The03] sau suprafețe de aur [Sil07]. Aceste studii sunt axate pe tehnica de auto-asamblare pentru a ordona fullerenele pe diferite suprafețe. Mai mult, fiind molecule cu reacții redox reversibile, molecula PTCDI sau derivații acesteia și-au găsit aplicații foarte promițătoare în microelectronica bazată pe siliciu, în special pentru construcția de tranzistori cu efect de câmp. Tao și colaboratorii au demonstrat experimental că curentul prin PTCDI poate fi reversibil reglat și controlat peste trei ordine de mărime prin varierea tensiunii de poarta [Li06]. Cercetări recente sugerează, de asemenea, că instrumentele derivate PTCDI sunt una dintre câteva clase de molecule care arată caracteristici tipice de tip n, pe lângă stabilitate lor termică și foto [Dat06].

O provocare majoră pentru nanotehnologie și nano-inginerie este de a controla aranjarea, structura moleculară; o modalitate foarte convenabilă pentru acesta este procesul de auto-asamblare a nanoblocurilor diferite pe suprafețe atomice bine definite sau exploatarea interacțiunilor intermoleculare prin amestecarea a diferite specii moleculare, în scopul de a forma rețele extinse [Rui06, Per06]. În acest fel, proprietățile de arhitecturi

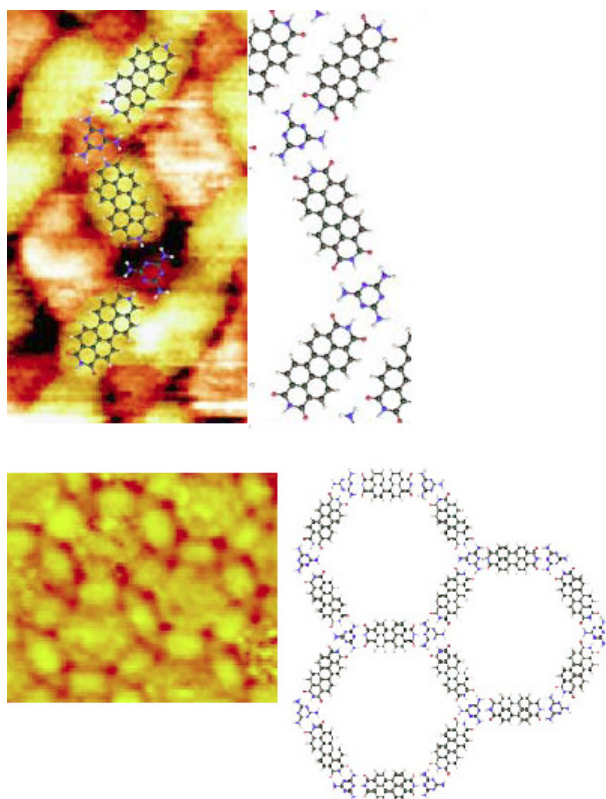


Fig.2.2 Complxi de melamina cu PTCDI în formă de Z și în formă hexagonală pe supratața Au111 (adaptat după [Sil07])

supramoleculare care rezultă pot fi adaptate prin modificarea funcționalitatea și structura blocurilor de construcție [Sil08]. De fapt, studiul de față a fost motivat de articolul lui Silly et al. [Sil07], care au fost capabili să formeze diferite rețele supramoleculare prin modificare a temperaturii de recoacere după co-depunere de melamină și PTCDI pe Au111 (Fig.2.2).

În această lucrare vom prezenta un raport privind structura moleculară și electronice a formelor neutre și ionice ale PTCDI, melamină și a complexilor melamină-PTCDI. În special, ne concentrăm aici pe spectrelor vibrationale de PTCDI și melamină,

parametrii legaturilor de hidrogen și energiile de interacțiune a complecșilor de melamină-PTCDI [Chi09, Mil09]. În cele din urmă, diverse posibilități de auto-asamblare de molecule PTCDI sunt discutate în raport cu rezultatele experimentale obținute prin [Sil07].

## 2.2 Spectrele FT-IR și FT-Raman ale PTCDI

PTCDI este o molecula planară care aparține grupului de simetrie punctual  $D_{2h}$ . Ea are 114 moduri normale de vibrație, 54 dintre ele sunt active Raman ( $20A_g$  7  $B_{1g}$  11  $B_{2g}$   $B_{3g}$  19), 49 sunt active IR ( $19B_{1u}$  19  $B_{2u}$   $B_{3u}$  11), în timp ce 8 moduri de simetrie Au nu sunt active.

Având un centru de inversiune, modurile active IR sunt inactive Raman și vice-versa. După cum se poate observa în tabelul 2.1, calculele prezic foarte bine activitatea sau inactivitatea IR/Raman a modurilor normale.

Cele mai intense benzi experimentale IR/ATR ale PTCDI în regiune numărul de undă mari ( $> 1000\text{cm}^{-1}$ ) sunt acelea care corespund vibrației de întindere C=O ( $1684\text{cm}^{-1}$ - întindere simetrică și  $1671\text{cm}^{-1}$ - întindere asimetrică), întinderile CC singure sau cuplate cu



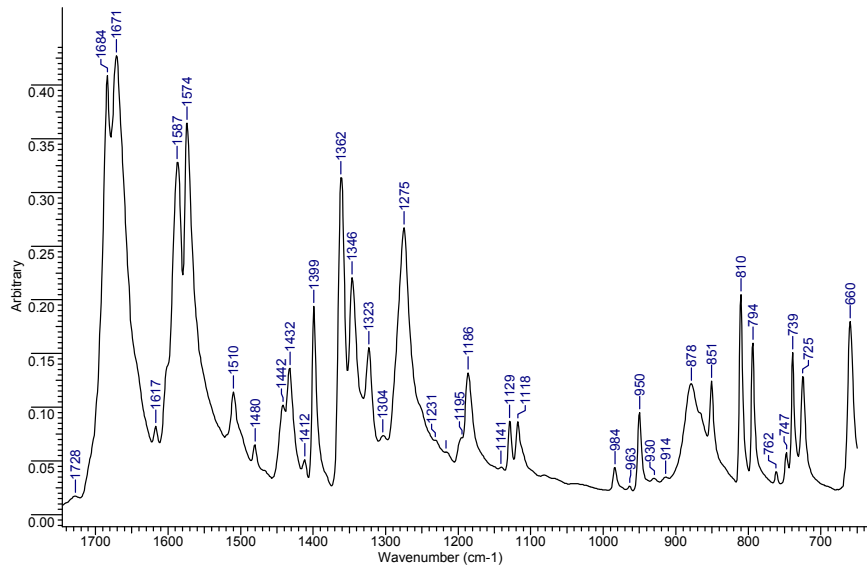


Fig. 2.3 a) spectrul FT-IR/ATR a PTCDI pudră la temperatura camerei intervalul 650-1750  $\text{cm}^{-1}$

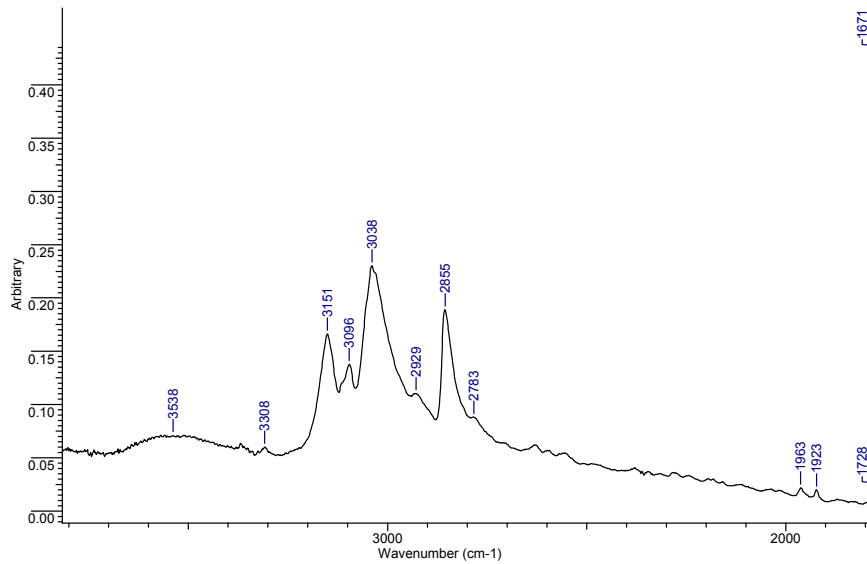


Fig. 2.3 b) spectrul FT-IR/ATR a PTCDI pudră la temperatura camerei la numere de undă mari

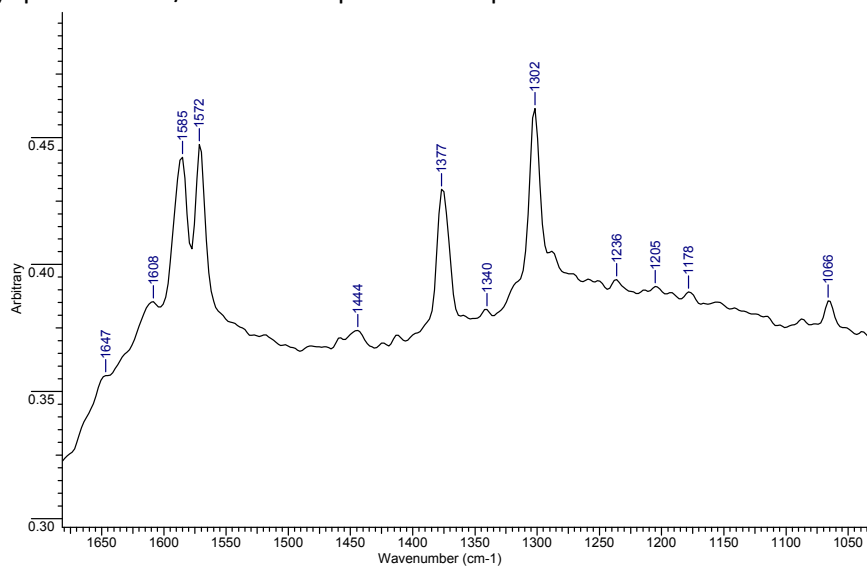


Fig. 2.3 c) spectrul FT-Raman a PTCDI pudră la temperatura camerei intervalul 1000-1700  $\text{cm}^{-1}$

Table 2.1 B3LYP/6-31G(d) Spectrele vibraționale calculate și experimentale a moleculei de PTCDI

Index	Calculat				Experimental					Asignare
	Sime.	Număr de undă	I[%]	A[%]	ATR	ATR int. [%]	IR	IR int. [%]	Raman	
1	AG	550	0.00	2.13					551	lateral stretch whole molecule
2	AG	656	0.00	0.62					654	central ring stretch
3	B1U	667	5.00	0.00	660	40.48	660	13.50		$\delta(\text{CCC})$
4	B1U	811	3.42	0.00	810	47.62	811	48.17		ip rings deformation
5	B1U	966	3.34	0.00	950	21.43	950	29.67		inner rings breathing
6	AG	1042	0.00	8.83					1066	$\delta(\text{CH})$ +ip rings def.
7	B3G	1166	0.00	0.07					1178	$\delta(\text{CH})$
8	B3G	1231	0.00	1.62					1236	$\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})+\nu(\text{CC})$
9	B2U	1247	23.55	0.00	1275	61.90	1277	63.67		$\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})+\nu(\text{CC})$
10	AG	1257	0.00	8.03					1285	$\delta(\text{CH})+\nu(\text{CC})$
11	AG	1290	0.00	61.01					1302	central ring stretch+ $\delta(\text{CH})$
12	AG	1351	0.0	22.31					1340	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})+\delta(\text{CH})$
13	AG	1367	0.00	6.99					1377	$\nu(\text{CN})+\delta(\text{CH})$
14	B2U	1368	3.24	0.00	1362	73.81	1360	82.40		$\delta(\text{NH})$
15	B1U	1380	5.51	0.00	1399	45.24	1399	55.17		$\nu(\text{CC})+\delta(\text{CH})$
16	B3G	1444	0.00	1.02					1444	$\nu(\text{CC})$ inner rings
17	AG	1554	0.00	100.00					1572	$\nu(\text{CC})+\delta(\text{CH})$
18	AG	1576	0.00	56.69					1585	$\nu(\text{CC})$
19	B1U	1582	65.46	0.00	1587	76.19	1585	83.00		$\nu(\text{CC})$
20	B2U	1717	96.29	0.00	1671	100.00	1670	100.00		$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
21	B1U	1718	100.00	0.00	1684	95.24	1688	97.20		$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$

îndoiri în plan ale CH (1587, 1574 și 1399  $\text{cm}^{-1}$ ), îndoirea NH în planul la 1362  $\text{cm}^{-1}$ , NC întindere simetrică cuplată cu întindereri CC și îndoiri CH în plan (1346  $\text{cm}^{-1}$ ) și întindereri NC asimetrice cuplate cu întindereri CC stretchings și îndoiri CH în plan.

Toate benzile menționate în tabelul 2.1 au simetrie Bu, în timp ce modurile normale calculate cu activități Raman apreciabile au simetrie Ag, iar rezultatele sunt în bună concordanță cu cele raportate de către Rodriguez Lloret și colaboratorii. [Llo98] și de către Arocaet și colaboratorii [Aro97].

### 2.3 Investigații teoretice a complexilor melamina-PTCDI

Complexi moleculari formate dintr-o melamină cu una, două și trei molecule PTCDI au fost optimizate la B3LYP/6-31G (d) simetriile C<sub>2v</sub> și D<sub>3h</sub> au fost adoptate pentru primele două și complex al treilea, respectiv.

Parametrii calculați pentru legăturile de hidrogen (NH, CO, N...N, N...O și unghiul NHO) pentru PTCDI și cei trei complecși melamină-PTCDI investigați sunt prezentați în tabelul 2.2.

O creștere semnificativă a legături NH se observă al trecerea de la molecula singura de PTCDI la complexul melamină-PTCDI, însoțită de o alungire a legaturilor CO și N...N și C...O.

Table 2.2 B3LYP/6-31G(d) parametri legăturilor de hidrogen calculati pentru diferiți complexi (lungimea legăturii în Å și unghiurile în grade)

	NH	CO	N...N	N...O	<NH...O
PTCDI	1.015	1.221	-	-	-
Melamine-1PTCDI	1.049	1.230	2.927	2.970	176.4
Melamine-2PTCDI	1.049	1.230	2.938	2.964/2.992	178.0
Melamine-3PTCDI	1.048	1.229	2.950	2.983	179.1

Parametrii legăturilor de hidrogen calculați sugerează o stabilizare importantă a complexelor melamină-3PTCDI (vezi Fig. 2.3), din cauza celor trei legături de hidrogen puternice între fiecare pereche de molecule PTCDI și melamină. Este demn de menționat faptul că pentru acest complex, distanța calculată dintre de centrele moleculelor PTCDI și melamină (10.018 Å) este în acord cu distanța excelent măsurată de 9.980Å obținută de către Theobald et al [The03].

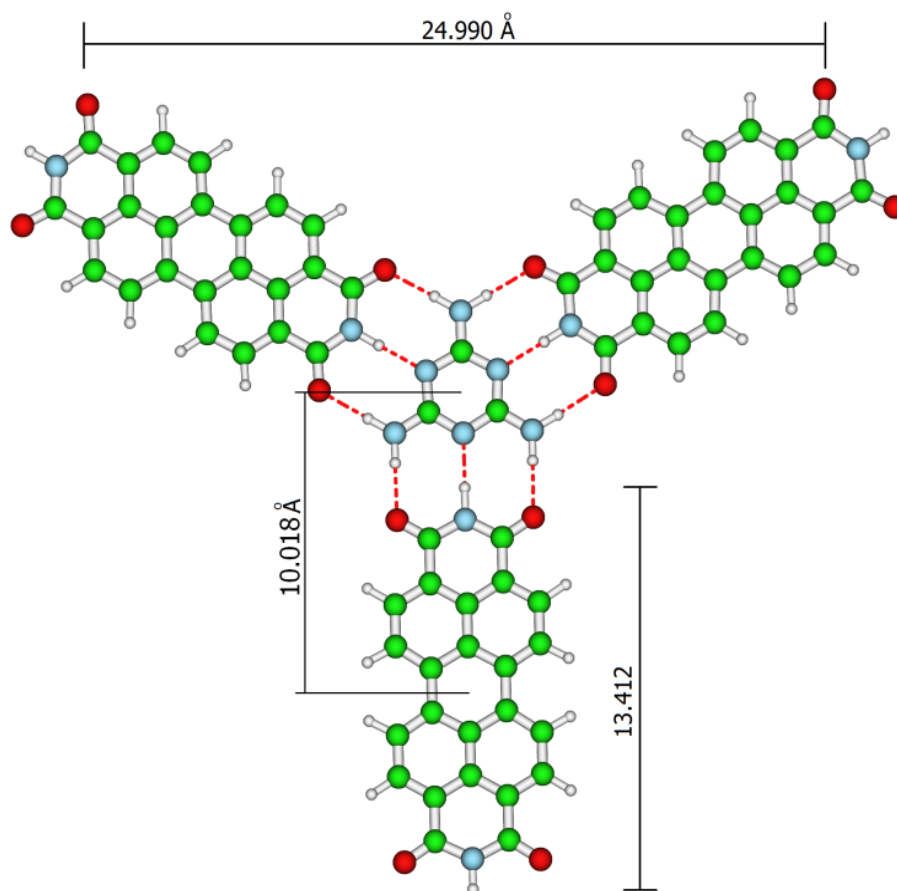


Fig. 2.3 B3LYP/6-31G Geometria optimizata a complexului melamină-3PTCDI

---

Energiile de stabilizare a complexilor melamină-PTCDI per moleculă de PTCDI este energia de interacțiune totală împărțit la numărul de molecule de PTCDI în complexul PTCDI corespunzătoare sunt de -14.91, -14.53 and -14.04 kcal/mol

## 2.4 Concluzii

Spectrele vibrationale IR și Raman ale moleculelor de PTCDI și melamină au fost înregistrate și au fost asignate pe baza calculelor B3LYP/6-31G(d) luând în considerare atât secvența de frecvențe cât și intensitatea modurilor de vibrație a spectrelor experimentale și teoretice. Cea mai mare discrepanță între experiment și teorie pentru spectrul IR al PTCDI a fost găsit pentru întinderea grupului carbonil și este atribuit legaturilor de hidrogen dintre moleculele vecine în stare solidă.

Parametrii legaturilor de hidrogen pentru melamină și complexilor săi cu molecule de PTCDI arată o stabilizare importantă a complexilor formate din molecule de melamină și una, două sau trei PTCDI din cauza formării a trei legături de hidrogen puternice. Calculate energiile de stabilizare pentru complexi melamină-PTCDI și dimeri melamină și PTCDI sugerează că interacțiunea melamină-PTCDI este preferată interacțiunii melamină-melamină sau PTCDI-PTCDI. Cu toate acestea, interacțiunile din rumă, cu energii caracteristice similare mai mari decât 9 kcal/mol pot juca un rol important atunci când aceste molecule sunt co-depuse pe diferite suprafețe. În plus, diferența mică calculată între energiile de interacțiune corespunzătoare celor trei complecsi melamină-PTCDI este un indicativ al capacității moleculei de melamină de a forma complecsi stabili, indiferent de numărul de molecule PTCDI care se leagă de ea.

---

## 3 Absorption and fluorescence spectra of PTCDI: an experimental and theoretical study

### 3.1 Introducere

Pentru aplicații în știința materialelor, moleculele  $\pi$ -conjugate cu proprietăți de transport de sarcină și energiei cum ar fi perilenebis-Imide au proprietăți foarte favorabile, cum ar fi fotoluminescență intens, ceea ce le face deosebit de interesante pentru aplicații în celulele organice solare, diode organice emițătoare de lumină și alte opto-electronice [Zha09, Wan09].

Aplicații ale acestor coloranți sunt dependente de proprietățile lor de absorbție, mobilitățile purtătorilor de sarcină și a excitonilor [Sei06] deoarece aceste proprietăți sunt afectate de interacțiunile electronice între monomerii din agregate și aranjamente spațiale ale acestora. În timp ce geometria în stare solidă pot fi ușor obținute din studii de difracție de raze X, aceleași informații nu este ușor disponibilă pentru agregate auto-asamblate în soluții.

Spectrele de absorbție UV-Vis sunt sensibile la distanța și orientarea inter-cromofor și au fost utilizate pe scară largă pentru a studia asezarea  $\pi$ - $\pi$  a coloranților derivați ai perilenei [Yan05]. De exemplu, auto-asamblare PTCDI-ului într-un structură unidimensională este un procese reglat printr-un echilibru delicat între legare între molecule și solubilitate [Bal05, Fer06]. Răsucire dintre monomeri de PTCDI în unități supramoleculare duce la o interacțiune  $\pi$ - $\pi$  mai slabă dintre moleculele și o defoplasare de la conformația de molecule eclipsate. Acest fapt are ca rezultat o shiftare spre roșu a spectrului cristale auto-asamblate [Zha09].

Din cate șim noi există doar cateva cateva studii cu privire la structura vibronice a PTCDI propriu-zise [Gus97, Cla07]; totuși aceste studii au utilizat metode obișnuite de DFT pentru calcularea spectrului de absorbție. Mai mult decât atât, Clarck și colaboratorii [Cla07] utilizează o stare de triplet excitată a PTCDI, în loc de stare excitată de singlet, pentru obținerea structurii vibronice din spectrul de absorbție. Din aceste motive am decis să investigăm de spectrele de absorbție și de fluorescență a PTCDI în trei solvenți diferiți (Cloroform, DMF și DMSO) și pentru a testa capacitatea metodei DFT-DCP de a calcula

spectrelor de absorbție și de emisie de PTCDI, precum și structura vibronică a spectrului de absorbție [Olt11]. Urmărim și explicarea impactului procesului de auto-organizare a moleculelor PTCDI asupra spectrelor de absorbție și de emisie a PTCDI în cei trei solvenți: cloroform, DMF și DMSO.

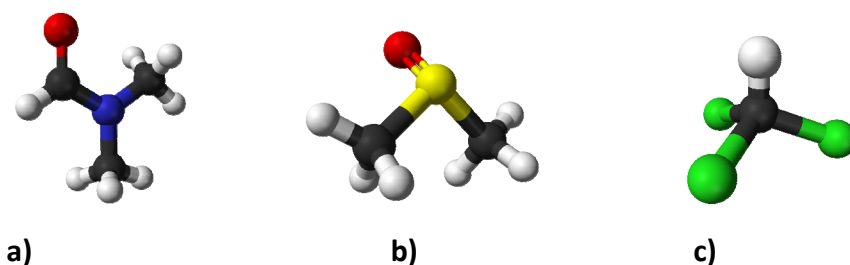


Fig. 3.1 Molecular structures of the solvents used for measuring the absorption spectra of PTCDI: DMF (a), DMSO (b) and chloroform (c)

### 3.2 Spectrele de absorbție și de fluorescență

Spectrele UV-Vis de absorbție și de fluorescență ale PTCDI în soluție de cloroform sunt prezentate în Fig.3.2, în timp ce spectrele de absorbție în soluții DMF și DMSO sunt prezentate în Fig. 3.3 și 3.4. Așa cum se arată în Fig.3.2, o structură bine definită vibronic se observă în absorbție pentru tranziția  $S_0 \rightarrow S_1$  în soluție de cloroform, precum și în oglindă spectrele de fluorescență, maximele fiind situate la 526 nm în absorbție și la 540 nm în spectre de emisie. O astfel de valoare mică de shift-ului Stokes, 14 nm (0,06 eV), este de așteptat în cazul în care parametrii geometriei stării excitate sunt doar ușor afectați.

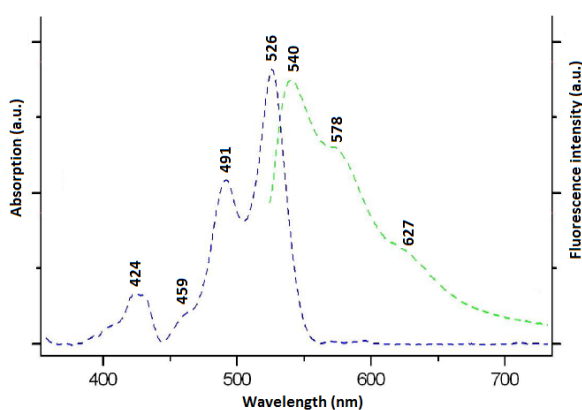


Fig. 3.2 Spectrele de absorbție și fluorescență UV-Vis a PTCDI în Cloroform

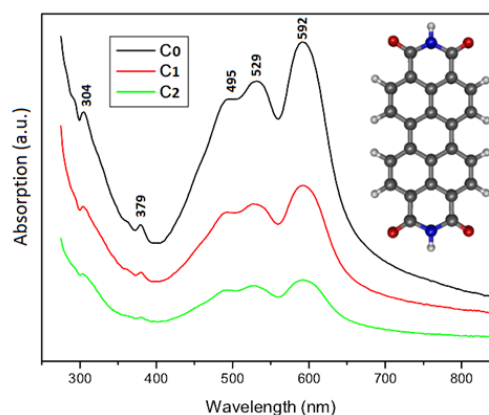


Fig. 3.3 Spectrele de absorbție UV-Vis a PTCDI în DMF pentru 3 concentrații

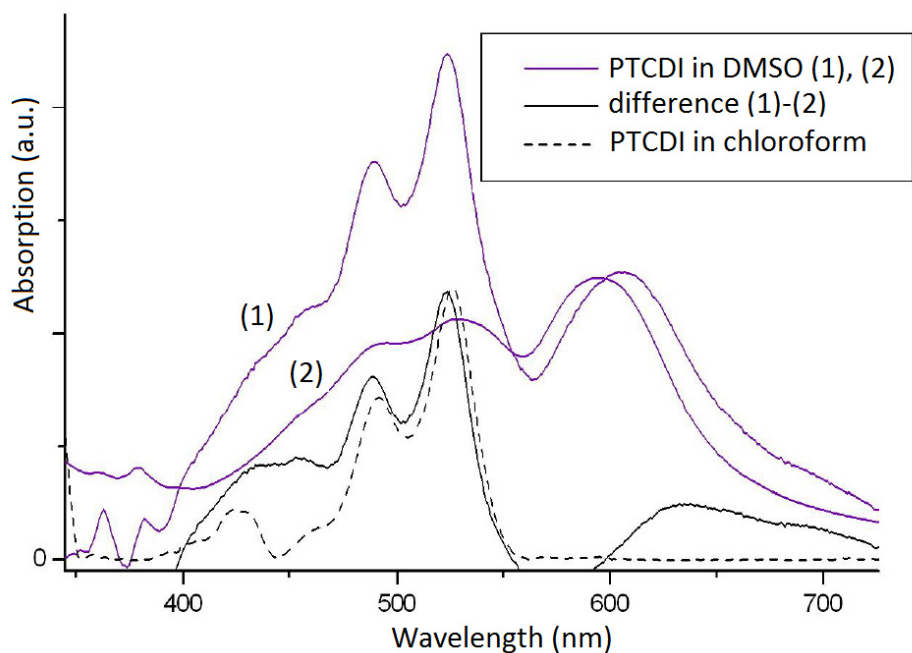


Fig. 3.4 Spectrele de absorbție a PTCDI în DMSO la două concentrații: concentrație scăzută – curba (1) și concentrația C0 – curba (2). Spectrul de absorbție în cloroform este adugat pentru comparație

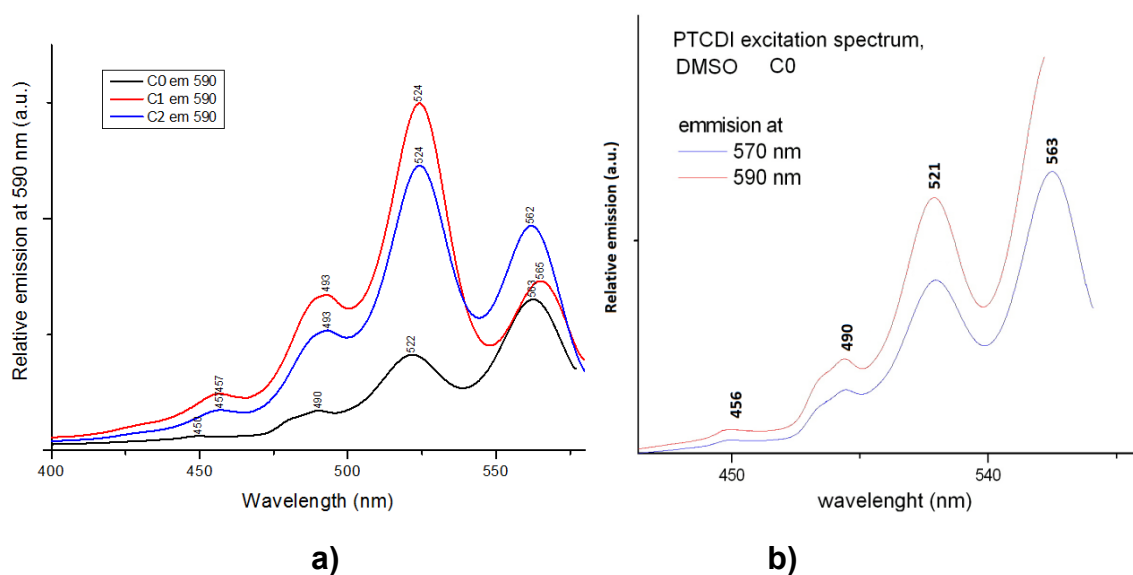


Fig. 3.5 Spectrul de excitare a PTCDI în: **a)** DMF la trei concentrații diferite cu emisia monitorizată la 590 nm **b)** DMSO cu emisia monitorizată la 570 și 590 nm.

Contrar soluției de cloroform, așa cum se arată în Fig. 3.3 și 3.4, structura vibronică nu este bine rezolvată pentru ceilalți doi solvenți. În plus, față de cloroform, în soluțiile cu DMF și DMSO, un vârf suplimentar apare în spectrele de absorbție la 592 nm pentru DMF și la 598 pentru DMSO. Această bandă este atribuită la agregatelor de PTCDI. Benzi similare au

fost identificate pentru N, N'-di (nonyldecyl)-PTCDI in solvenți slabi [Bal06] sau pentru derivații PTCDI-lui în metanol și methylciclohexan prin scăderea temperaturii [Yan08].

Spectrul de absorbție a PTCDI în DMF din Fig. 3.5 a fost înregistrat pentru trei concentrații diferite; C0 este concentrația obținută ca un rezultat direct al preparării, C1 și C2 sunt amestecuri 1:2 și 1:3 ale soluției de concentrație C0 cu DMF.

Diferența dintre curbele (1) și (2) (normalizat, astfel încât banda data de agregate să aibă aceeași intensitate) oferă un spectru foarte similar cu cel observat în cloroform, confirmând că, în soluții mai puțin concentrate de DMSO există o concentrație mai mare de monomeri de PTCDI, care absorb aproape la aceeași lungime de undă ca și în cloroform.

Comparând spectrele în cei trei solvenți este clar că de vârf dat de tranziția S0→S1, care domina spectrul sunt afectate de constanta dielectrică a solventului, în special în caz de DMSO. Astfel, energiile E0-0 sunt 2.36 eV (526 nm) pentru cloroform, 2.34 eV (529 nm) pentru DMF și 2.30 eV (538 nm) pentru DMSO.

Table 3.1 Stări excitate calculate la nivelul de teorie TD PBE0-DCP/6-31+G(d,p) a monomerului de PTCDI în fază gazoasă și în DMF

No.	Configurația	E(nm)	f
Monomerul de PTCDI (fază gazoasă)			
1	<b>HOMO→LUMO (0.70)</b>	<b>507.6</b>	<b>0.654</b>
2	HOMO-4 → LUMO (0.66) HOMO→LUMO+4 (0.21)	337.8	0.054
3	HOMO→LUMO+4 (0.16)	296.5	0.067
Monomerul de PTCDI (DMF)			
1	<b>HOMO→LUMO (0.70)</b>	<b>537.3</b>	<b>0.864</b>
2	HOMO-2 → LUMO (0.67) HOMO→LUMO+4 (0.17)	346.3	0.127
3	HOMO→LUMO+4 (0.17)	283.6	0.067

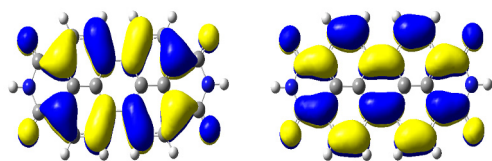


Fig.3.6 HOMO (stanga) și LUMO (dreapta) pentru PTCDI

Calcululele TD-DFT (vezi tabelul 3.1) arată că tranzițiile S0→S1 pentru monomer PTCDI în fază gazoasă are puterea oscilator de 0.654 și corespunde unei excitație HOMO-LUMO (vezi Fig.3. 6).



---

După cum se arată în Tabelul 3.1 energiile calculate ale tranzițiilor permise pentru PTCDI în fază gazoasă este 507 nm și este într-un acord satisfăcător cu energiile benzilor de absorbție măsurate pentru PTCDI dizolvat în DMF (526 nm), DMSO (538 nm) și cloroform (520 nm [Gus97], 526 nm această lucrare).

### 3.3 Calculul structuri vibronice a spectrul de absorbție a PTCDI

Tranzițiile vibronice sunt acele tranziții care implică o schimbare atât în număr cuantic electronic cât și vibrational ale unei molecule, spre deosebire de tranzițiile pur electronice sau vibrationale. Cu alte cuvinte, are loc tranziția între cele două stări, care implică o schimbare în atât de energie electronică cât și vibrațională [IUP97]. Structura vibronică din spectrul UV-Vis al PTCDI se datorează excitație simultană a tranziției electronice și unul (sau mai multe) moduri de vibrație, cuplajul dintre cele două tipuri de excitațiilor fiind determinată de factori Franck-Condon. Acești factori sunt la rândul lor, determinate de pătrat integralei de suprapunere a funcțiilor de undă vibrationale  $\psi_{vib}(vi)$  și  $\psi_{vib}(VF)$  în stare fundamentală și în stare excitată electronic. Factori Franck-Condon mari sunt de așteptat doar pentru vibrațiile total simetrice, care ar trebui să fie alungiri ale tranzițiile dipol permise.

Așa cum se arată în Fig.3.2, spectrul UV-Vis de absorbție prezintă două benzi distincte, situate la 526 și 491 nm și un umăr la 459 nm. Diferența între pozițiile primelor două benzi este de 1355  $\text{cm}^{-1}$ , în timp ce între a doua și a treia (umăr) este 1420  $\text{cm}^{-1}$ , comparabile cu energiile modurilor de vibrație care implică întinderi CC în PTCDI.

Distanțe similare între vârfurile care formează structura vibronică sunt observate și pentru spectrele înregistrate în DMF și DMSO. Am atribuit deja aceste vârfuri la structura vibrațională a benzii de absorbție corespunzătoare tranziție electronice  $S_0 \rightarrow S_1$ .

În Fig.3.7 sunt prezentate geometriile optimizate în fază gazoasă a PTCDI atât în stare fundamentală cât și prima stare excitată electronic. Cele două geometrii raman planare cu o simetrie aproape  $D_{2h}$ . O ușoară reducere a legăturii CC paralel cu axa lungă a moleculei (legăturile dintre cele două fracțiuni de naftalină), dar de asemenea se observă pentru o parte din legăturile diagonale pentru geometria primei stări excitate. Legăturile cele mai afectate sunt cele marcate de elipse și cele echivalente din motive de simetrie.

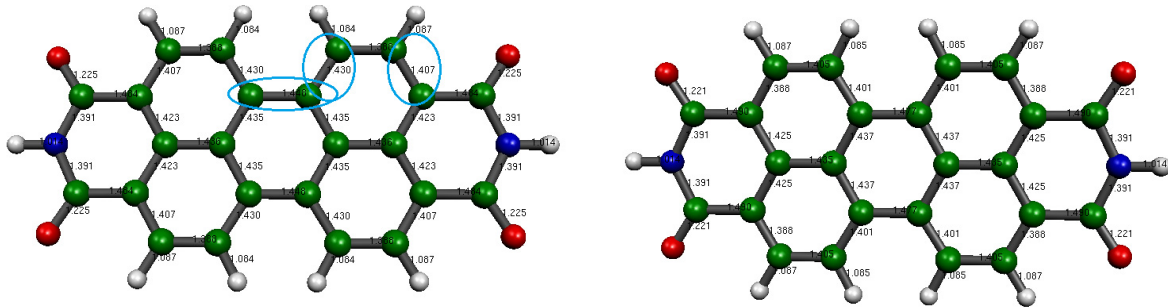


Fig. 3.7. Structurile optimizate în stare fundamentală (stânga) și prima stare excitată (dreapta) a PTCDI în fază gazoasă la nivelul de teorie PBE0-DCP/6-31+G(d,p)

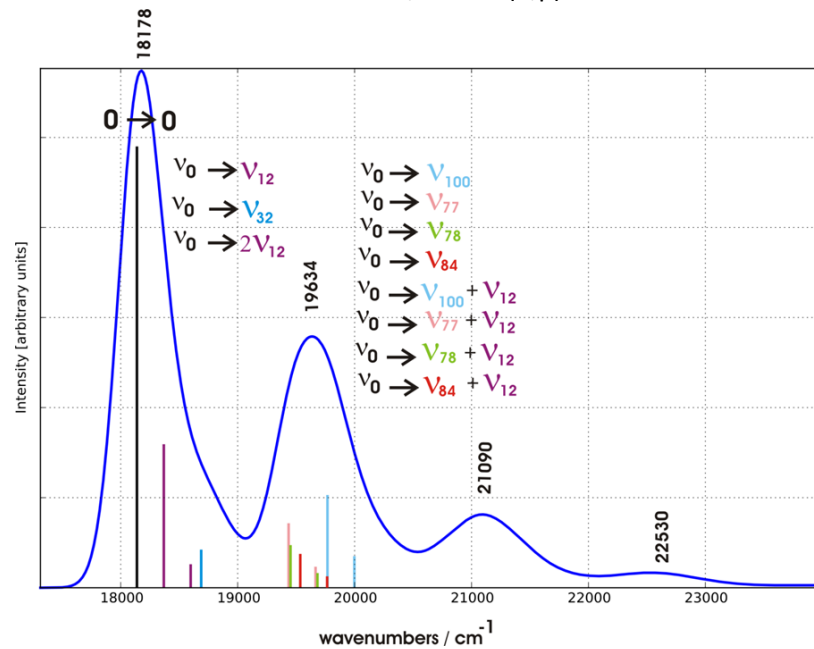


Fig. 3.8. spectrul de absorbție calculat la nivelul de teorie PBE0-DCP/6-31+G(d,p) pentru monomerul de PTCDI în fază gazoasă (excitare pe primul nivel electronic). Liniile reprezintă tranzițiile vibronice

Tranziția pur electronică  $\langle 0 | 0 \rangle$  este situată la 18138  $\text{cm}^{-1}$  (vezi Fig.3.8). O a doua linie intensă a primului vârfului este de tranziția  $\langle 0 | | 12 \wedge 1 \rangle$ , care corespund în spectrul de frecvențe vibronice la o tranziție la stării fundamentale de vibrație stării fundamentale electronice  $S_0$  la modul de vibrație  $v_{12}$  al primei stări excitate ( $S_1$ ). Această linie are aproximativ 1/3 din intensitatea liniei  $\langle 0 | 0 \rangle$  și este deplasată cu 230  $\text{cm}^{-1}$ . Această schimbare are o implicație directă asupra lățimii la semi înălțime a primei benzi care este de aproximativ 260  $\text{cm}^{-1}$ . Astfel această tranziție se observă de asemenea în restul spectrului dar cu o intensitate redusă și într-o combinație cu alte moduri de vibrație cum ar fi vibrațiile  $v_{77}$ ,  $v_{78}$ ,  $v_{84}$  și  $v_{100}$  a stării  $S_1$ .

---

Pentru a doua bandă, cele mai importante tranziții din starea electronică  $S_0$  la modurile de vibrație  $v_{100}$ ,  $v_{77}$ ,  $v_{78}$  și  $v_{84}$  în stare excitată  $S_1$  sau combinațiile acestor patru moduri cu modul  $v_{12}$ . Combinațiile sunt în general de trei ori mai puțin intense decât tranzițiile între  $S_0$  și nivelurile vibraționale  $v_{100}$ ,  $v_{77}$ ,  $v_{78}$  și  $v_{84}$  ale stării excitate  $S_1$ .

### 3.4 Concluzii

Spectrele de absorbție și de emisie ale PTCDI au fost obținute în trei solvenți (cloroform, DMF și DMSO). Pentru cloroform în spectrul experimental nu a fost observată nici o semnătură a agregatelor de PTCDI. Pentru DMF și DMSO banda de absorbție observată la 592 respectiv 598 nm, reprezintă o dovadă clară pentru formarea de agregate de PTCDI. Prin calculele TD-DFT s-a putut confirma această ipoteză folosind ca model un dimer. Prima stare excitată are simetrie  $B_{1u}$  și este rezultatul unei tranziții HOMO  $\rightarrow$  LUMO. A doua stare excitată a PTCDI este un rezultatul tranziției HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO și are simetrie  $B_{2u}$ .

Geometria stării excitate rămâne plană dar față de geometria stării fundamentale este ușor scurtată de-a lungul axei lungi a moleculei. Legăturile cele mai afectate sunt cele dintre cele două fracțiuni de naftalină.

Energiile de excitație au fost calculate atât folosind TD-DFT, precum și prin utilizând aproximația Franck-Condon. Se observă o îmbunătățire clară între energiile de excitație experimentale și cele calculate în apropierea FC.

Structura vibronică a spectrului de absorbție a PTCDI a fost explicată pe baza unor aproximații FC care a prezis că cinci moduri normale de vibrație și combinații ale acestora contribuie în mod semnificativ la structura vibronică observată în spectrul experimental. Astfel, pe lângă tranziția 0-0, prima banda vibronică conține o parte importantă provenită din excitarea modului vibrațional  $v_{12}$  al PTCDI. Al doilea vârf se datorează în principal modurilor de vibrație  $v_{100}$ ,  $v_{77}$ ,  $v_{78}$  și  $v_{84}$ .

---

## 4 Curbe și suprafețe ale potențialului de energie pentru PTCDI și PTCDA obținute prin MP2 și DFT corectat dispersiv

### 4.1 Complecși ai benzenului un caz de test

Am testat mai întâi această metodă pe trei sisteme diferite, vezi fig. 4.1. – dimeri ai benzenului în formă de T și de S, întrucât unul din obiectivele acestei cercetări este legat de capacitatea DCP de a da cu acuratețe energiile de legătură și PEC pentru cei doi derivați ai polieleniei.

Astfel, am optimizat monomerul de benzen cu simetrie  $D_{6h}$  și a benzenului în formă de forma T cu simetrie  $C_{2v}$  folosind metoda PBE0-DCP/BS2 method.

Energiile de legătură calculate 9.85 kJ/mol (fără corecția BSSE ) și distanța calculată între centri de masă ai celor doi monomeri este de 5.002 Å, într-o concordanță perfectă cu datele experimentale disponibile [Gro87,Aru93] (10.04 kJ/mol, 4.96 Å).

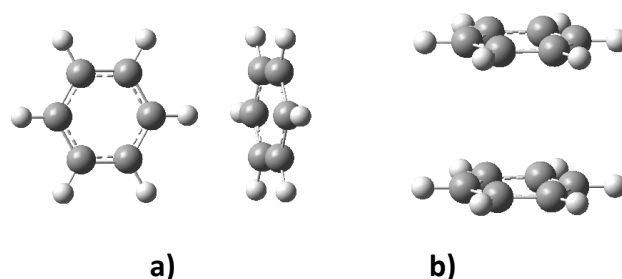


Fig. 4.1 Modelele de dimeri folosite pentru a testa metoda DFT-DCP pentru predicția geometriilor și a energiei de legatură: a) aranjarea în T; b) dimerul de benzen paralel;

Pentru configurația suprapusă a dimerului total optimizat de benzen la nivelul de teorie PBE0-DCP/BS2 am obținut o energie de legătură de 5.80 kJ/mol, cu o distanță de echilibru între planurile monomerilor de 3.816 Å. Încă o dată, am observat concordanța perfectă între rezultatele prezente și cele calculate (într-un mod mai laborios) la corecția BSSE nivelul de teorie CCSD(T)/aug-cc-pVQZ [Sin04] ( $D_e=5.56$  kJ/mol,  $R_e=4.0$  Å).

### 4.2 Curbe de potențial

Curbele energiei potențiale calculate la diferite niveluri ale teoriei au fost interpolate cu potențiale Morse modificat, Murrell-Sorbie, Buckingham și Lennard-Jones general [Sto97]:

$$V_{mM}(r) = D_e \left[ 1 - \left( 1 - \exp(-\alpha(r - R_e)) \right)^2 \right]$$

---


$$V_{LJ}(r) = \left(\frac{a}{r}\right)^b - \left(\frac{c}{r}\right)^d \quad (4.1)$$

$$V_{MS}(r) = D_e[1 + \alpha_1(r - R_e) + \alpha_2(r - R_e)^2 + \alpha_3(r - R_e)^3] \cdot \exp[-\alpha_1(r - R_e)]$$

$$V_B(r) = a \cdot \exp(-br) - \frac{c}{r^6}$$

Unde  $D_e$  și  $R_e$  sunt adâncimea groapi și respectiv distanța de echilibru..

Ecuțiile de mai sus sunt folosite direct pentru parametrizarea potențialelor de interacțiune, tratându-se fiecare monomer în parte ca un punct de interacțiune [Lil06]. Energiile de legătură ( $D_e$ ) și distanțele de echilibru intermolecular( $R_e$ ) pentru cele două tipuri de dimeri, prin potrivirea datelor calculate în cele patru potențiale colectate în Tabelul 4.1 și 4.2.

Fig. 4.2 și 4.3 arată curbele de energie de legătură pentru PTCDI și PTCDA, obținute prin folosirea metodelor MP2, B3LYP-D, B97-D, PBE0-D, PBE0-DCP și B971-DCP3, cu corecția CP pentru BSSE și interplotată cu o curbă Murrell-Sorbie folosind algoritmul APEF [Olt12].

După cum se observă din tabelurile 4.1 și 4.2, toate metodele computaționale prezic legături mai slabe în dimerul PTCDA decât în dimerul PTCDI. Pe baza PEC-ului interpolat MS abordările B3LYP-D3/BS1, B97-D3/BS1 și PBE0-D3/BS2 oferă energii de legătură mai mari pentru PTCDI cu 136, 122 și 128 meV, metoda PBE0-DCP ( fără corecție BSSE ) prezice și ea un PTCDI dimer mai strâns legat decât în cazul anhidridei analoge, dar diferența în energiile de legatură este mai joasă și anume între 70 și 80 meV față de MP2 și alte metode DFT-D.

Se observă de asemenea că BSSE are un mare impact atât asupra energiilor de legătură, cât și asupra distanțelor de echilibru. În timp ce  $D_e$  calculat MP2 fără corecție CP pentru PTCDI diferă, depinzând de potențialul de adaptare, între -1.11 eV și -1.162 eV, valorile  $D_e$  corectate BSSE sunt aproape jumătate față de cele necorectate. Aceasta scădere a lui  $D_e$  este însoțită de o creștere a distanței intermoleculare (vezi Tabelul 4.1). Pentru PTCDA valorile necorectate BSSE și cele corectate ale energiei de legatură MP2 sunt mai mici decât cele ale PTCDI indiferent de potențialul cu care se interpolează.

Table 4.1 energii de legătură calculate (in eV) și distanțe de echilibru intermolecular (in Å) pentru dimerul PTCDI rigid la diferitele nivele de teorie<sup>a)</sup>.

PTCDI								
Metoda	$-D_e(\text{eV})$				$R_e(\text{Å})$			
	mM	LJ	MS	B	mM	LJ	MS	B
MP2/6-31G(d)	0.639 (1.114)	0.642 (1.162)	0.699 (1.151)	0.667 (1.160)	3.647 (3.462)	3.640 (3.402)	3.708 (3.500)	3.662 (3.436)
B3LYP-D3/6-31G(d)	0.808 (1.099)	0.799 (1.115)	0.799 (1.104)	0.802 (1.094)	3.647 (3.542)	3.600 (3.507)	3.626 (3.540)	3.633 (3.527)
B97-D3/6-31G(d)	0.886 (1.161)	0.874 (1.174)	0.868 (1.160)	0.883 (1.160)	3.645 (3.551)	3.604 (3.513)	3.629 (3.541)	3.640 (3.538)
PBE0-D3/6-31G(d)	0.679 (0.901)	0.606 (0.910)	0.668 (0.902)	0.672 (0.895)	3.715 (3.613)	3.728 (3.568)	3.699 (3.621)	3.703 (3.601)
PBE0-D3/6-31+G(d,p)	0.660 (0.865)	0.647 (0.854)	0.649 (0.851)	0.653 (0.862)	3.722 (3.697)	3.676 (3.644)	3.709 (3.676)	3.711 (3.684)
PBE0-DCP/6-31+G(d,p)	(0.667)	(0.688)	(0.677)	(0.653)	(3.579)	(3.542)	(3.592)	(3.566)

Table 4.2 energii de legătură calculate (in eV) și distanțe de echilibru intermolecular (in Å) pentru dimerul PTCDA rigid la diferitele nivele de teorie<sup>a)</sup>.

PTCDA								
Metoda	$-D_e(\text{eV})$				$R_e(\text{Å})$			
	mM	LJ	MS	B	mM	LJ	MS	B
MP2/6-31G(d)	0.553 (1.028)	0.554 (1.047)	0.555 (1.027)	0.549 (1.025)	3.664 (3.437)	3.620 (3.408)	3.659 (3.473)	3.654 (3.420)
B3LYP-D3/6-31G(d)	0.665 (0.946)	0.666 (0.969)	0.663 (0.953)	0.656 (0.937)	3.642 (3.533)	3.597 (3.505)	3.637 (3.543)	3.630 (3.519)
B97-D3/6-31G(d)	0.758 (1.021)	0.753 (1.039)	0.746 (1.019)	0.752 (1.016)	3.645 (3.543)	3.599 (3.511)	3.639 (3.546)	3.632 (3.529)
PBE0-D3/6-31G(d)	0.546 (0.757)	0.540 (0.770)	0.544 (0.763)	0.537 (0.747)	3.716 (3.607)	3.669 (3.565)	3.715 (3.614)	3.708 (3.596)
PBE0-D3/6-31+G(d,p)	0.523 (0.749)	0.518 (0.744)	0.521 (0.740)	0.514 (0.744)	3.727 (3.697)	3.680 (3.647)	3.733 (3.692)	3.720 (3.686)
PBE0-DCP/6-31+G(d,p)	(0.590)	(0.616)	(0.607)	(0.575)	(3.560)	(3.523)	(3.585)	(3.551)

Diferențele între valorile corectate CP se învârt în jurul intervalului energetic de 0.086 eV (pentru mM) ÷ 0.144 eV (pentru MS). Știut fiind efectul advers al BSSE, valorile  $D_e$  corectate CP trebuie să fie considerate ca energiile de legătură ale celor doi dimeri

<sup>a)</sup> Parametri sunt obținuți din interpolările PEC-rilor cu potențiale Morse modificat (mM), Lennard-Jones (LJ), Murrell-Sorbie (MS) și Buckingham (B). Valorile din paranteze sunt obținute fără corecție CP.

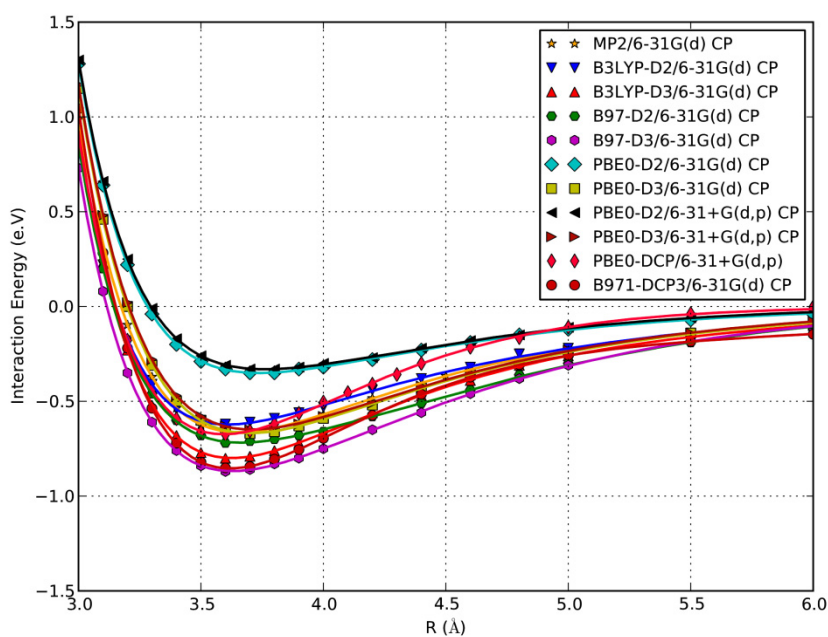


Fig. 4.2 PEC calculată pentru dimerul de PTCDI suprapus la diferite nivele de teorie interpolat cu un potențial Murrell-Sorbie.

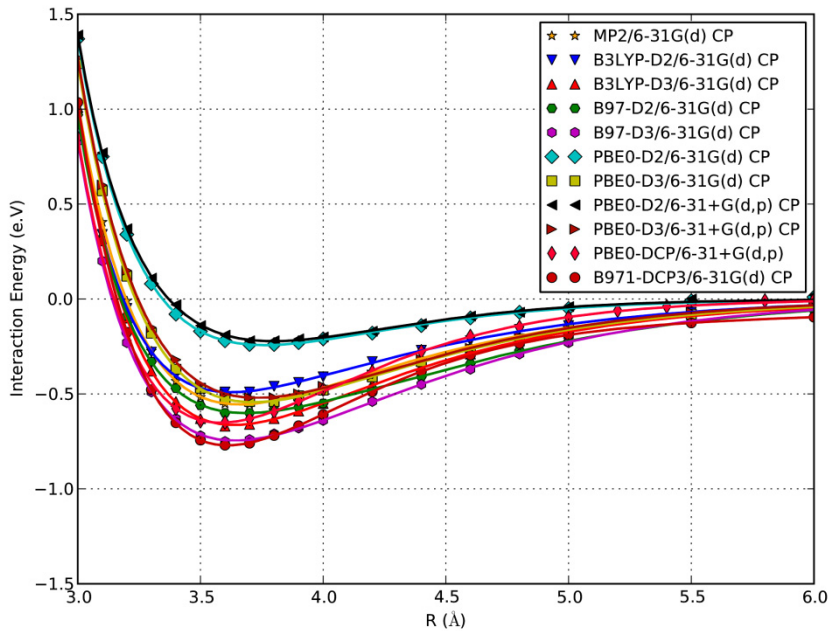


Fig. 4.3. PEC calculată pentru dimerul de PTCDA suprapus la diferite nivele de teorie interpolat cu un potențial Murrell-Sorbie.

---

### 4.3 Impactul schemei de corecție folosită

Așa cum sa observat în figurile 4.2 și 4.3, rezultatele PBE0-D sunt cele mai afectate de sistemul de corecție adoptat. Astfel, energiile de legătura PBE0-D3 sunt cu aproximativ 0,3 eV mai mari, în timp ce valorile poziției de echilibru sunt cu 0.05 Å mai mici decât în cazul PBE0-D2. Pe de altă parte, calitatea de seturi de baza utilizat nu afectează considerabil parametri PEC-ului în cazul abordării PBE0-D.

Diferența dintre curbele D2 și D3 corectate CP este aproape constantă pentru cele două seturi de bază utilizate. Astfel, cu BS2  $\Delta E_e = 0.318$  eV și  $\Delta R_e = 0,053$  Å, în timp ce cu BS1 valorile corespunzătoare sunt:  $\Delta E_e = 0.317$  eV și  $\Delta R_e = 0.039$  Å (legătură mai puternică și distanțe echilibru mai mică se obține folosind D3). Prin urmare, la trecerea de la corecția D2 la D3 se câștigă mai multă energie de legătură simultan cu o reducere a  $R_e$ .

În funcție de energia de legătură pentru PTCDI, PEC prezentate în Fig. 4.2 pot fi împărțite în trei categorii. Prima include curbele PBE0-D2. A doua categorie conține MP2, B3LYP-D2/BS1, PBE0-D3/BS1, PBE0-D3/BS2, B97-D2/BS1 și PBE0-DCP/BS2 curbe ale căror adancimi sunt între -0.718 - 0.623 eV. A treia categorie include B3LYP-D3/BS1, B97-D3/BS1 și B971-DCP3/BS1 curbe cu adancimi între -0.868 -0.799 eV.

### 4.4 Optimizarea parțială și totală a dimerilor de PTCDI și PTCDA

Geometriile optimizate parțial și total ale dimerilor PTCDI și PTCDA, date în figura 4.4 au fost obținute la nivelul de teorie PBE0-DCP/BS2, folosindu-se diferite geometrii inițiale și variabile de optimizare.

După cum ne-am așteptat, structurile total optimizate(FullOpt) sunt cele mai stabile, cu energii de legătură de -1.294 eV și -1.098 eV pentru PTCDI și, respectiv, pentru PTCDA. Prin urmare, dimerul FullOpt PTCDI este mai stabil decât partenerul PTCDA prin 196 meV, o valoare care este cam cu un ordin de magnitudine mai mare decât PEC calculat al dimerilor H paralel eclipsați.

Structuri total optimizate FullOptX au fost obținute prin optimizarea dimerilor care au ca geometrie inițială structura cristalină.

O deformare semnificativă în afara planului a monomerilor de-a lungul uneia din diagonalele lor se observă pentru ambii dimeri total optimizați, diferența între coordonatele Z ale atomilor O pe o diagonală a monomerului și cea de O atomi pe cealaltă diagonală fiind aproape egală (0.215 Å) pentru cei doi compuși. Chiar dacă geometriile inițiale au fost alese



astfel încât monomerii inițiali au fost dislocați și roțiți unul către celălalt, totuși nu se observă nici o dislocare semnificativă a monomerilor unul față de celălalt în dimerii total optimizați, diferențele între coordonatele X și Y ale centrilor monomerilor fiind mai mici decât 0.001 Å pentru PTCDI și mai mici decât 0.005 Å pentru dimerul PTCD A.

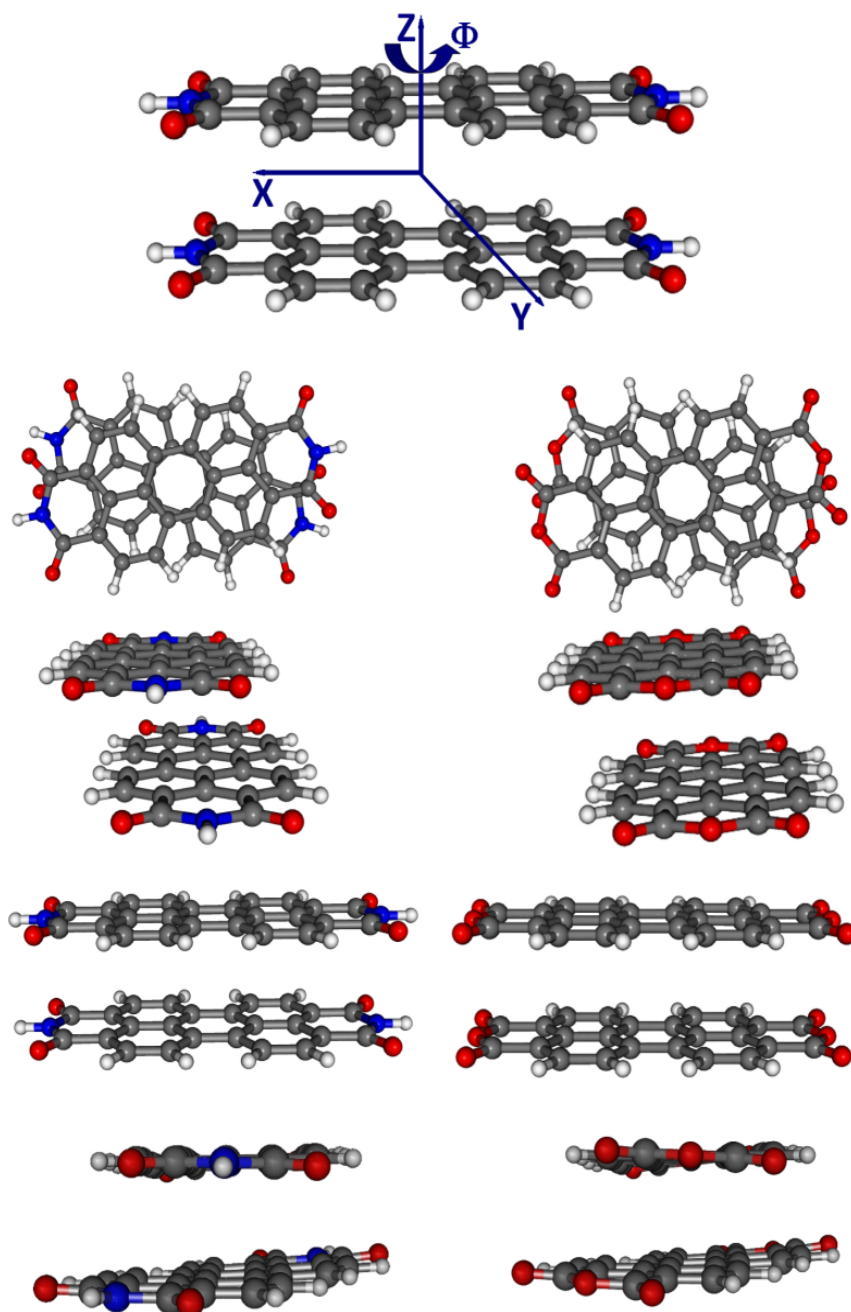


Fig. 4.4 Structuri parțial și total optimizate (de sus în jos : A, C, Paralele și structuri FullOpt) ale PTCDI (stânga) și PTCD A (dreapta) dimerilor calculate la nivelul de teorie PBE0-DCP/6-31+G(d,p); sistemul axelor carteziane este arătat sus.

---

## 4.5 Concluzii

În această lucrare, au fost aplicate metodele post-Hartree-Fock (MP2) și metodele funcționalei de densitate adaptate pentru interacțiuni non-covalente (DFT-D2, D3 și DFT-DFT-DCP), pentru a obține curbele de potențiale de energie pentru dimerii eclipsați de PTCDI și PTCDA. Minimele locale, precum și cele globale privind suprafețele energia potențială a celor două dimerilor au fost obținute la nivel de teorie PBE0-DCP/6-31+G(D,p).

Energiile de dispersie sunt întotdeauna mai mari pentru dimerul de PTCDI decât pentru dimerul de PTCDA și aceasta se reflectă și în energiile interacțiune totale. În timp ce abordare PBE0-D3 oferă cea mai mică contribuție a energiei dispersie la energia de interacțiune totală, pentru celelalte două metode DFT-D utilizate această contribuție este similară și este aproximativ dublu energie de legătură. Energiile de legătură pentru toate tipurile de dimerilor investigate este întotdeauna mai mare pentru PTCDI decât pentru PTCDA.

Structuri total optimizate ale celor două dimerilor la nivelul de teorie PBE0-DCP/BS2 corespund monomerilor roțiți în jurul axei ce trece prin centrele monomerilor cu 30.1° pentru PTCDI și 31.4° pentru PTCDA, cu o deformare puternică în afara planului a monomerilor.

Abordarea PBE0-DCP/6-31+G(d,p) sa demonstrat ca o metodă de calcul pragmatic și eficient de calcul al curbelor de potențial energetic, precum și pentru scanarea suprafețelor de energie potențială și optimizarea completă a dimerilor de dimensiuni mari ca PTCDI și PTCDA. Evitând corecția BSSE se calculează PEC, energii de legătură și distanțele echilibru în acord cantitativ cu metoda MP2/6-31G(d) corectată CP.

Mai mult decât atât, fiind diferită de abordarea tipică DFT-D, metoda DFT-DCP oferă o analiză independentă a proprietăților celor doi dimeri perilenici.

---

## 5 Suprafețele de energie potențială a TCNQ și 4F-TCNQ

### 5.1 Introducere

În ciuda numeroaselor lucrări publicate cu privire la structurile electronice ale TCNQ și 4F-TCNQ, suprafețele potențialului lor nu au fost investigate în detaliu până în prezent. Din acest motiv, am folosit metode de chimie cuantică, care sunt capabile de a ține cont de interacțiunile disersive de tip van der Waals pentru a investiga suprafețele potențialului energetic al TCNQ și 4F-TCNQ [Mil11].

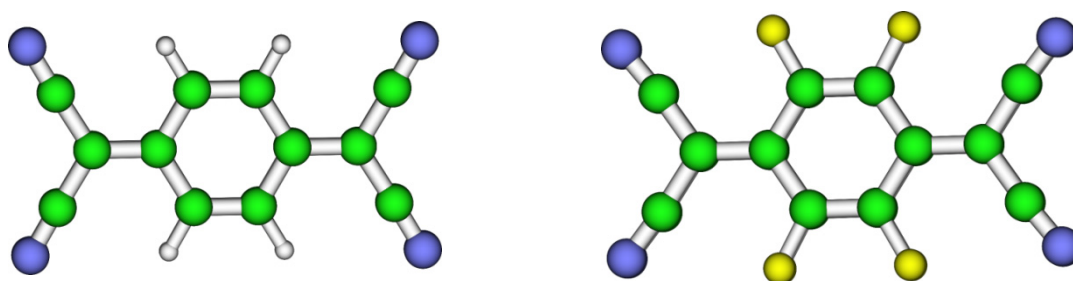


Fig. 5.1 Structurile monomerilor moleculelor TCNQ (stânga) și 4F-TCNQ (dreapta)

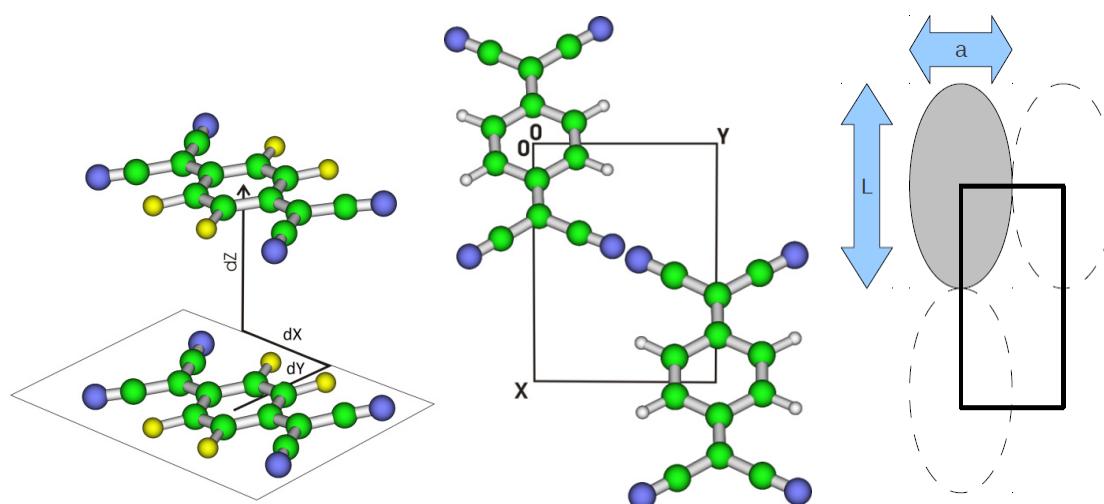


Fig. 5.2 Schiță a modelului ales pentru suprafața de energie potențială pentru TCNQ și 4F-TCNQ

### 5.2 Rezultate și discuții

În acest studiu am fost interesați și de a elabora un protocol pentru localizarea minimelor globale, precum și al minimelor locale, a celor doi dimeri investigați. Aceste rezultate ar

putea fi utile pentru a înțelege modul de agregare a acestor molecule în faza lichidă și pentru a explica modul de ambalare în stare solidă. Deoarece pentru astfel de molecule non-polare fenomenele de auto-asamblare sunt în mare măsură reglementate de forțele dispersive, utilizarea de metode standard DFT nu este recomandată pentru acest tip de studiu. În acest studiu am folosit funcționala B3LYP, în conjuncție cu modelul de dispersie D2 propus de Grimme [Gri06], care este deja implementat în programul Gaussian [Gau09]. În prima etapă, am obținut PES-ul rigid al TCNQ pentru a evalua această metodă după care am realizat PES-ul relaxat al celor doi dimeri. PES-ul rigid al TCNQ este prezentat în Fig.5.3.

Minimele locale și globale ale PES-urilor rigide ale dimerilor de TCNQ și 4F-TCNQ au fost obținute utilizând distanțele interplanare de echilibru obținute la același nivel de calcul teoretic (B3LYP-D2/6-31G (d)) pentru structurile paralele stivuite. Pentru TCNQ am folosit  $Z_{\text{fixat}} = 3.850 \text{ \AA}$  și pentru 4F-TCNQ  $Z_{\text{fixat}}$  este  $3.460 \text{ \AA}$ .

Pentru TCNQ minimul global al PES-ului rigid este la  $\Delta X = 2.771 \text{ \AA}$  și  $\Delta Y = 0.000 \text{ \AA}$ , având o energie de interacțiune  $E_{\text{int}} = -0.34 \text{ eV}$ . Astfel, minimul de energie pentru această dimer corespunde la o structură deplasată de-a lungul axei lungi a monomerilor. Pentru 4F-TCNQ minimul global al PES-ului este la  $\Delta X = 3.500 \text{ \AA}$  și  $\Delta Y = 1.455 \text{ \AA}$ , cu  $E_{\text{int}} = -0.45 \text{ eV}$ . În acest caz deplasările semnificative de-a lungul axei X, cât și axei Y duc la o configurație de energie minimă.

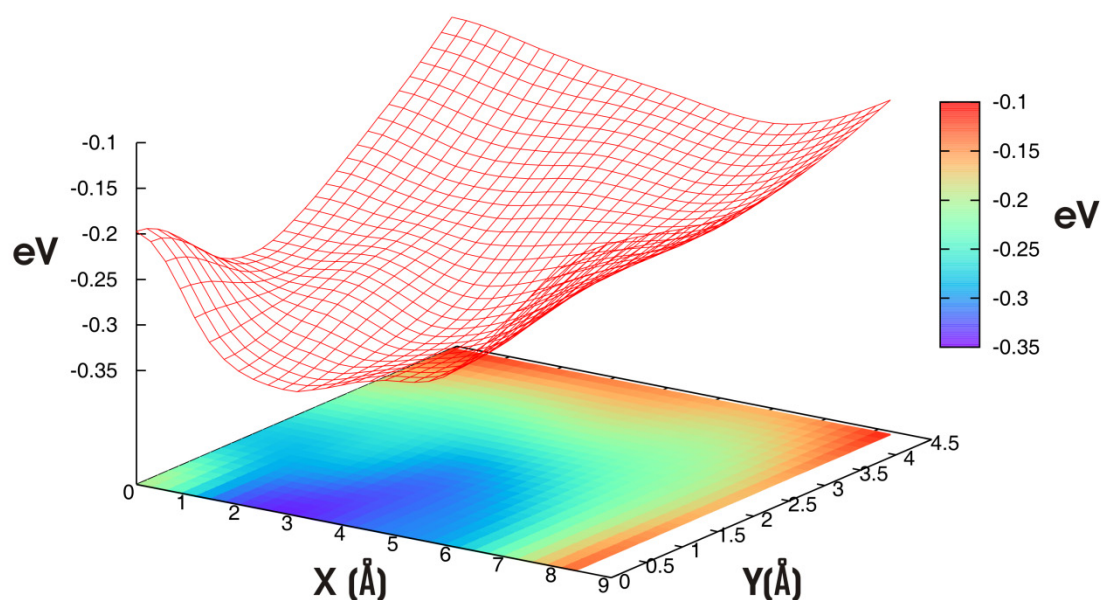


Fig. 5.3. Suprafața de energie potențială rigidă reprezentată pe axele de coordonate X (longitudinală) și Y (transversală) cu  $Z_{\text{fixat}}=3.850 \text{ \AA}$  pentru dimerul de TCNQ la nivelul de teorie B3LYP-D2/6-31G(d)

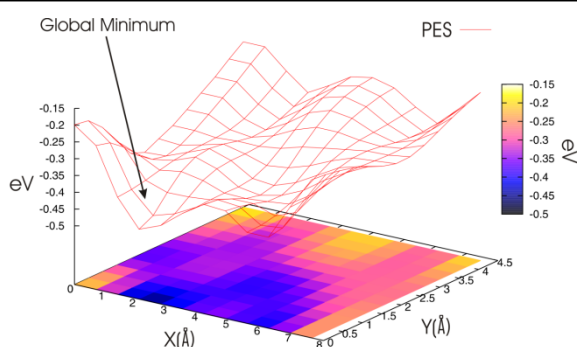


Fig. 5.4 Suprafața de energie potențială relaxată a dimerului TCNQ calculată la nivel de teorie B3LYP-D2/6-31G(d).

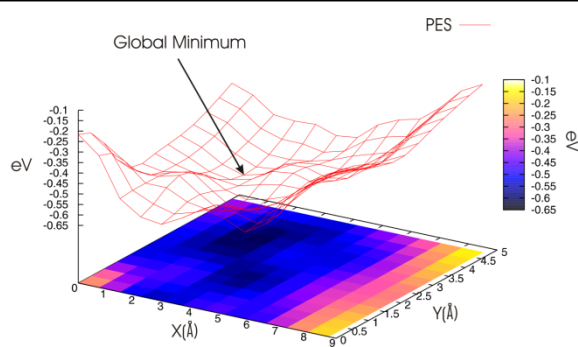


Fig. 5.5 5.5 Suprafața de energie potențială relaxată a dimerului 4F-TCNQ calculată la nivel de teorie B3LYP-D2/6-31G(d).

Figurile 5.4 și 5.5 reprezintă suprafețele de energie potențială relaxată obținute pentru dimerii TCNQ și 4F-TCNQ.

Minimele globale obținute pentru PES-ul relaxat al TCNQ are coordonatele:  $\Delta x = 2.0779 \text{ \AA}$ ,  $\Delta y = 0.0 \text{ \AA}$ ,  $\Delta z = 3.182 \text{ \AA}$  și energia de echilibru  $E_{\text{min}} = -0.467 \text{ eV}$ . În cazul moleculei de 4F-TCNQ minimul fost găsit la coordonatele:  $\Delta x = 2.183 \text{ \AA}$ ,  $\Delta y = 3.583 \text{ \AA}$ ,  $\Delta z = 2.911 \text{ \AA}$  și energia de echilibru  $E_{\text{min}} = -0.608 \text{ eV}$ . Structura corespunzătoare minimelor globale ale dimerului 4F-TCNQ este puternic deplasată de-a lungul axei sale lungi, deplasarea fiind aproximativ egală cu cea a jumătate din latimea inelului benzenic. În ceea ce privește  $\Delta z$  deplasarea pe verticală, se observă că separarea între monomeri în caz de PES-ului relaxat PES este mult mai mică decât valoarea găsită prin optimizarea distanței monomerii suprapusi.

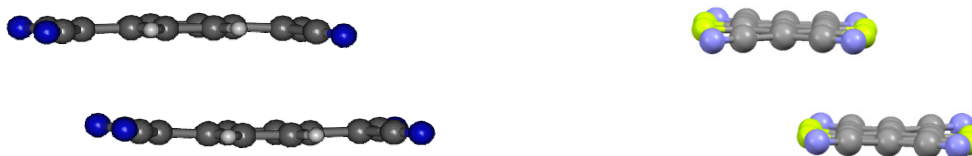


Fig. 5.6 Structuriile total optimizate ale dimerilor TCNQ (stânga) și 4F-TCNQ (dreapta) în faza gazoasă

Parametri geometrici pentru structuriile total optimizate ale dimerului de TCNQ sunt  $\Delta X = 2.100 \text{ \AA}$ ,  $\Delta Y = 0.0 \text{ \AA}$  și  $\Delta Z = 3.292 \text{ \AA}$ . Geometria minimului global al PES-ului relaxat și structura complet optimizată sunt diferite doar prin  $\Delta X$  și  $\Delta Z$ . Monomer rămâne nedeplasat de-a lungul axei sale moleculare scurte  $\Delta Y$ . Pentru dimerului 4F-TCNQ, total optimizat parametri geometrici sunt  $\Delta X = 2.382 \text{ \AA}$ ,  $\Delta Y = 3.261 \text{ \AA}$  și  $\Delta Z = 2.918 \text{ \AA}$ .

## 5.5 Concluzii

Am calculat suprafețele de energie potențială rigide și relaxate ale dimerilor de TCNQ și 4F-TCNQ la nivelul de teorie B3LYP-D2/6-31G (d). Pentru ambii dimerii se constată

---

că minimele globale rezultate din PES-ul rigid sunt mai înalte în energie decât toate minimele locale, găsite din PES-ul relaxat. Minimele globale ale PES-ului relaxat au De = -0.467 eV pentru TCNQ și respectiv -0.608 eV pentru 4F-TCNQ. Diferite minimele locale identificate pentru cele două structuri sunt în marjă de 100 meV față de energia celui global.

În timp ce minimul global pentru PES-ul relaxat al TCNQ are o structură deplasată de-a lungul axei lungi a moleculei cu 2.078 Å, fără nici o deplasare de-a lungul axei Y, pentru minimul global pentru PES-ul relaxat al 4F-TCNQ are o structură deplasată atât pe X (2.183 Å) cât și pe Y (3.583 Å).

Dimerii total optimizați au geometriile monomerilor deformate, cu grupurile NC indicând spre sistemul de electroni  $\pi$ -a monomerului partener. Energiile lor sunt cu aproximativ 50 meV mai mici decât cele corespunzătoare minimelor la nivel global din PES-ul relaxat.

Având în vedere efectele energiei vibraționale în stare fundamentală și BSSE, supremumul estimărilor energiilor este de 300 meV pentru TCNQ și 400 meV pentru 4F-TCNQ.

---

## Concluzii generale

Un set de molecule (3,4,9,10-perylenetetracarboxilic diimide (PTCDI) și 3,4,9,10-perylenetetracarboxilic dianhidride (PTCDA), complexul molecular format dintr-o melamină și trei molecule PTCDI, molecula 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) și molecula sa anioană fluorurată 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (4F-TCNQ) au fost investigate prin metode teoretice și experimentale. Am urmărit caracterizarea teoretică și spectroscopică a acestor compuși cu proprietăți interesante care le fac materiale adecvate pentru aplicații în domeniul nanotehnologiei.

Complexul format dintr-o melamină și trei molecule de PTCDI este stabilizat prin legături de hidrogen formate între cele trei perechi de melamină-PTCDI. Conform calculelor, complecși melamină-PTCDI sunt mult mai stabili decât melamină-melamina sau PTCDI-PTCDI iar molecula de melamina are capacitatea de a forma complecși stabili indiferent de numărul de molecule PTCDI. Mai mult, energia de stabilizare pentru complexul melamină-PTCDI este semnificativ mai mare decât pentru dimerii melamină-melamina sau PTCDI-PTCDI și prin urmare preferința pentru interacțiune melamină-PTCDI este de așteptat, așa cum se regăsește într-o serie de lucrări experimentale.

Principalele caracteristici ale complexului melamină-3PTCDI derivate din spectrul IR sunt benzile vibraționale care au legatură cu legăturile de hidrogen, și anume NH și CO de la PTCDI și grupuri de amino de la melamină.

Spectrele de absorbție și fluorescență a PTCDI-ului au fost investigate în trei solvenți diferite (Cloroform, DMF și DMSO). De asemenea, capacitatea metodei DFT-DCP de a estima spectrele de absorbție și de emisie ale PTCDI a fost testată. Un accent deosebit s-a pus pe structura vibronică a spectrelor de absorbție și de emisie.

În timp ce s-au observat dovezi a prezenței agregatelor de PTCDI în solvenți DMF și DMSO, aceste dovezi nu au fost prezente în soluția de cloroform. Metodologia utilizată în acest studiu pentru calcularea energiilor excitație și structura vibronică a spectrelor de absorbție și de emisie pot fi aplicate de rutină pentru alte sisteme moleculare.

Potential energy curves along the interplanar coordinate have been derived for the dimers of PTCDI and PTCDA molecules by using MP2 and dispersion corrected DFT methods with B3LYP, B97 and PBE0 density functionals. The performance of dispersion-correcting

---

potentials for describing intermolecular van der Waals interactions was also tested in conjunction with PBE0 and B971 functionals. The calculated potential energy curves at different levels of theory have been fitted to a modified Morse, Murrell-Sorbie, Buckingham or Lennard-Jones potential and then the interaction energies and equilibrium distances were extracted.

Curbele de energie potențială de-a lungul coordonata interplanara au fost calculate pentru dimerii de molecule PTCDI și PTCDA utilizând MP2 și metode DFT ca B3LYP, B97 și PBE0 corectate dispersiv. Performanță de potențialelor de corecție dispersivă pentru descrierea interacțiunilor intermoleculare van der Waals a fost de asemenea testată în coroborare cu funcționale PBE0 și B971. Curbele de potențial calculate la niveluri diferite ale teoriei au fost interpolate cu curbe: Morse modificat, Murrell-Sorbie, Buckingham sau Lennard-Jones și apoi energiile de interacțiune și distanțele de echilibru au fost extrase.

Suprafețele de potențial și curbele de potențiale de energie pentru dimerii de TCNQ și 4F-TCNQ au fost investigate prin metode ale chimiei cuantice capabile să modeleze interacțiunile dispersive, la nivel de teorie B3LYP-D2/6-31G(d).

Minimelor globale de pe suprafețele de energia potențială relaxate arată că dimer de TCNQ este mai puțin stabil decât cel de 4F-TCNQ cu 145 meV. În plus, structura de minimele globale ale celor două cazuri sunt complet diferite. Astfel, TCNQ dimer are o structură deplasată de-a lungul axei X, fără nici o schimbare pe axa scurtă a moleculei, în timp ce dimerului 4F-TCNQ prezintă o structură optimizată deplasată pe ambele axe.



---

## Bibliografie Selectivă

- Ant91 S. Antohe, N. Tomozeiu and S. Gogonea, *Phys. Status Solidi A*, 125 (1991) 397
- Aro97 R. Aroca, S. Rodriguez-Llorente, *J. Mol. Struct.*, 408-409 (1997) 17-22
- Aru93 E. Arunan, H. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 4294-4296
- Bal05 K. Balakrishnan, A. Datar, R. Oitker, H. Chen, J. Zuo, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 10496-10497
- Bal06 K. Balakrishnan, A. Datar, T. Naddo, J. Huang, R. Oitker, H. Chen, J. Zuo, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 7390-7398
- Chi09 V. Chiş, **G. Mile**, R. Ştiufiuc, N. Leopold, M. Oltean, *J. Mol. Struct.*, 924-926 (2009) 47-53
- Cla07 A.E. Clark, C. Qin, A.D.Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 7586-7595.
- Dat06 A. Datar, R. Oitker, L. Zang, *Chem. Commun.*, (2006) 1649
- Fer06 A.J. Ferguson, T.S. Jones, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6891-6898.
- Gau09 Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Gri06 S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 27 (2006) 1787-1799.
- Gro87 J.R. Grover, E.A. Walters, E.T. Hiu, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3233-3237.
- Gus97 K. Gustav, M. Leonhardt, H. Port, *Monatshefte für Chemie* 128 (1997) 105-112.
- Hau05 A. Hauschild, K. Karki, B.C.C. Cowie, M. Rohlfing, F.S. Tautz, M. Sokolowski, *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 036106.
- IUP97 IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition, 1997.
- Kaa07 L.G. Kaake, Y. Zou, M.J. Panzer, C.D. Frisbie, X.-Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, (2007) 7824.
- Li06 X. Li, B. Xu, X. Xiao, X. Yang, L. Zang, N. Tao, *Faraday Discuss.*, 131 (2006) 111-120
- Lil06 O.A. von Lilienfeld, D. Andrienko, *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 054307.
- Llo98 S. Rodriguez-Llorente, R. Aroca, J. Duff, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 629.
- Mil09 **G. Mile**, M. Oltean, V. Chiş, Potential Energy Surface of the Stacked PTCDI Dimer, International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, Weimar, Germany, July 5-10, 2009, pag. 062.
- Mil11 **G. Mile**, M. Oltean, E. Meheş, N. Leopold, V. Chiş, Intermolecular potentials and potential energy surfaces of the TCNQ and 4F-TCNQ dimers calculated with MP2, DFT-D and DFT-DCP methods, International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, Prague, Czech Republic, July 3-8, 2011.
- Mir11 N. E. Mircescu, **G. S. Mile**, M. Oltean, V. Chiş, N. Leopold, *Studia UBB Physica*, LVI, 1 (2011) 31-39.
- Olt11 M. Oltean, A. Calborean, M. Vidrighin, M. Iosin, **G. Mile**, L. Leopold, D. Maniu, N. Leopold, V. Chiş, Absorption and emission spectra of PTCDI: an experimental and TD-DFT investigation, Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, September 4-7, 2011, Cluj-Napoca, Romania
- Olt12 M. Oltean, **G. Mile**, M. Vidrighin, N. Leopold, V. Chiş, *J. Comput. Chem.*, submitted
- Per06 L.M.A. Perdigo, E.W. Perkins, J. Ma, P.A. Staniec, B.L. Rogers, N.R. Champness, P.H. Beton, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 12539.

- 
- Rui06 M. Ruiz-Oses, N. Gonzalez-Lakunza, I. Silanes, A. Gourdon, A. Arnau, J. E. Ortega, *J. Phys. Chem. B Lett.*, 110 (2006) 25573.
- Sal06 G. Salvan, S. Silaghi, M. Friedrich, C. Himcinschi, D.R.T. Zahn, *J. Opt. Adv. Mat.*, 8 (2006) 604.
- Sei06 J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, Z. Chen, V. Dehm, F. Wurthner, *Chem. Phys.*, 328 (2006) 354-362.
- Sil07 F. Silly, A.Q. Shaw, K. Porfyrakis, G.A.D. Briggs, M.R. Castell, *Appl. Phys. Lett.* 91(2007) 253109.
- Sil08 F. Silly, A.Q. Shaw, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, *Chem. Commun.*, 2008, 1907-1909.
- Sin04 M.O. Sinnokrot, C.D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 10200-10207.
- Sto97 A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- The03 J.A. Theobald, N.S. Oxtoby, M.A. Phillips, N.R. Champness, P.H. Beton, *Nature*, 424 (2003) 1029.
- Wan09 Y. Wang, H. Chen, H. Wu, X. Li, Y. Weng, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 30-31.
- Yan05 P. Yan, A. Chowdhury, M.W. Holman, D.M. Adams, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 724-730.
- Yan08 X. Yang, X. Xu, H.-F. Ji, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 7196-7202
- Zah04 D.R.T. Zahn, G. Salvan, B.A. Paez, R. Scholz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22 (2004) 1482-1487
- Zha09 H.-M. Zhao, J. Pfister, V. Settels, M. Renz, M. Kaupp, V.C. Dehm, F. Wurthner, R.F. Fink, E. Engels, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 15660-15668.