



Universitatea “Babes-Bolyai”
Cluj-Napoca
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE
CHIMICĂ



POP Monica Loredana

***Modelarea cuantică și topologică a
unor fullerene non-IPR***

Rezumatul tezei de doctorat

**Conducător științific:
Prof. Dr. Mircea V. Diudea**

**Cluj-Napoca
-2012-**



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

Abstract

Cuvinte cheie: full

Comisie

Președinte: Conf. uni. dr. Cornelia Majdik

Conducator stiintific: Prof. dr. Mircea V. Diudea

1. Referent: Prof. dr. Bazil Pârv
2. Referent: Conf. uni. ing. dr. Mihai Medeleanu
3. Referent: Conf. uni. dr. Ionel Humelnicu

Universitatea Babeș-Bolyai

Universitatea Babeș-Bolyai

Universitatea Babeș-Bolyai,

Facultatea de Matematică și

Informatică

Universitatea Politehnica din

Timișoara, Facultatea de Chimie

Industrială și Ingineria Mediului

Universitatea Alexandru Ioan

Cuza, Facultatea de Chimie

Data susținerii publice: 23 februarie 2012

Introducere	1
1. Fullerene IPR și non-IPR.....	3
1.1 Descoperirea fullerenelor.....	3
1.2 Caracteristici și proprietăți fizice	5
1.3 Principii structurale și de stabilitate	7
1.4 Izomeri IPR și non-IPR	8
1.5 Izomerizare Stone-Walls a fullerenei C_{60}	15
1.6 Fullerene clasice și neclasice	17
1.7 Reacții de cicloadiție a fullerenelor non-IPR.....	18
1.8 Metode de obținere a filmelor non-IPR.....	19
1.9 Măsurători topografice de forță atomică	21
Bibliografie	22
2 Calcule DFT pentru fullerene	24
2.1 Introducere.....	24
2.2 Analiza vibrațională a fullerenelor.....	27
2.2.1 Detalii computaționale.....	27
2.2.2 Spectre IR	28
2.2.2.1 Spectre IR a fullerenelor C_{60} , C_{60}^- , C_{60}^+	28
2.2.3 Spectre Raman	30
2.2.3.1 Fullerenă C_{58}	30
2.2.3.2 Oxidarea filmului C_{60}	38
2.2.3.3 Fullerenă C_{60}	43
2.2.3.4 Fullerenă C_{50}	46
2.2.3.5 $C_{60}H_{21}F_9$	57
2.3 Concluzii.....	59
Bibliografie	62

3	Descrierea topologică a rețelelor cristaline.....	64
3.1	Operații pe mape	64
3.2	Polinomul Omega.....	67
3.3	Polinomul Omega în rețele de tip cristalin	70
3.3.1	Unitatea de rețea S_2CL	70
3.3.2	Unitatea de rețea $Tr(P_4(M))$	72
3.3.3	Alte rețele de tip cristalin.....	76
3.3.3.1	Rețeau A	76
3.3.3.2	Rețeau B	77
3.4	Concluzii.....	80
	Bibliografie	81
4	Concluzii	82
	Lista de lucrări publicate	85
	Mulțumiri.....	86

Cuvinte cheie: *fullerene, regula pentagonului isolat (Isolated Pentagon Rule, IPR), regula pentagoanelor adiacente (pentagon adjacency penalty rule, PAPR), grafit pirolitic cu orientare înaltă (Highly Ordered Pyrolytic Graphite, HOPG), Spectroscopia SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS), Spectre Raman și IR, teoria funcțională de densitate (DFT), rețele de tip cristalin, polinomul Omega*

Introducere

Materialele de carbon au atras atenția atât științei cât și tehnologiei datorită proprietăților lor fizice și chimice unice. Structura de tip fullerene (C_{60}) descoperite în anul 1985 poartă numele vestitului arhitect american Buckminster Fuller, inventatorul domului geodesic. Descoperirea fullerenelor și recunoșterea lor prin acordarea premiului Nobel pentru chimie în 1996 a deschis calea unor noi cercetări. O altă clasă de compuși înrudiți cu fullerenele sunt nanotuburile de carbon, descoperite după 1991 de către japonezul Sumio Iijima. În anul 2004 a fost descoperit grafenul prin exfolierea grafitului, iar acesta are o serie de proprietăți deosebite care îi conferă un potențial extraordinar, atât pentru fizică teoretică cât și pentru realizarea unor aplicații noi. În anul 2010 cercetători Andrei Geim și Konstantin Novoselov au primit premiul Nobel pentru fizică pentru lucrările lor revolutionare asupra grafitului. Grafenul este varianta bidimensională a grafitului iar acesta este format dintr-o rețea hexagonală.

Aceste serii de premii ilustrează importanța structurilor de carbon noi pentru studiile fizice fundamentale cât și pentru viitorul nanotehnologiei. Este de așteptat de asemenea exploatarea proprietăților unice a nanostructurilor de carbon în noi dispozitive de înaltă performanță, de exemplu tranzistori. De curând o nouă cercetare pare să ajute la separarea acestor nanostructuri și anume predicții teoretice de structuri noi de carbon care sunt însoțite de măsurători experimentale care încearcă să izoleze structurile stabile de carbon sau de a dezvolta blocuri de materiale periodice formate din atomii de carbon. Noi materiale periodice de carbon au fost prezise din punct de vedere teoretic și anume prin aplicarea mai multor transformări ciclice la structurile de carbon precum și convertirea lor în rețele macroscopice stabile. Această combinație pare să fie calea cea mai promițătoare în vederea găsirii de noi structuri de carbon. Din punct de vedere experimental există mai multe grupuri, care lucrează în obținerea de materiale de carbon aplicând diferite proceduri de obținere.

Foarte recent o procedură nouă de obținere a materialelor de carbon depuse pe un substrat de grafit pirolitic cu orientare înaltă (HOPG) a fost obținut în anul 2006 de către A. Böttcher și colaboratorii și anume prin impact electronic, urmat de fragmentari a fullerenelor mari (de exemplu C_{60}), obținând cu succes cuștii cu dimensiuni mai mici (de exemplu C_{58}). Această metodă convertește fullerenele stabile IPR (IPR: regula pentagonului izolat) în cuștii mai mici de carbon non-IPR, iar acestea prezintă unități structurale diferite, de exemplu două pentoane adiacente. Motivați de progresele recente în cercetare privind nanostructurile de

carbon, ne-am decis să desfășurăm o muncă teoretică extinsă și anume prezicerea geometriei cuștii mici de fulerenă precum și descrierea unor blocuri de materiale periodice formate din atomii de carbon.

Prezenta teză de doctorat este structurată în patru capitole:

Capitolul 1. *Fullerene IPR și non-IPR*, în care sunt explicați termenii de bază și concepte, care prezintă importanță în investigarea fullerenelor.

Capitolul 2. *Calculul DFT pentru fullerene*, accentul se pune pe calcule de teoria funcționalei densitate (DFT), folosind programul Turbomole, versiunea 6.2, cu scopul de a identifica geometria cuști C_n precum și proprietățile vibronice ale fullerenelor mici C_n ($n < 70$). Cuștile mici de fullerene sunt considerate a fi într-unul dintre următoarele stări: a) izolarea cuștilor C_n una față de cealaltă cu ajutorul gazelor nobile, b) cuști C_n care formează oligomeri stabiliți prin legături covalente care stabilizează materialul solid non-IPR. Cu ajutorul calculele de DFT putem să facem o distincție nu numai între stările electronice ale cuștilor C_n (neutre, cationi și anioni) dar și de asemenea specificarea structurii izomerului specific. Teoria funcționalei densitate (DFT) a prezis structurile și proprietățile acestora, care sunt în continuare verificate cu rezultate experimentale obținute recent (spectre Raman și IR). Compararea ne ajută să înțelegem unele detalii care apar în partea experimentală a materialului solid C_n nou creat. În prezent, materialele solide C_n pot fi fabricate prin selectarea perfectă de masă, dar controlul cu privire la componența izomerică rămâne încă o provocare. Prin urmare, scopul principal în prima parte este de a sprijini partea experimentală și anume identificarea izomerilor posibili din materialul solid nou creat.

Capitolul 3. *Descriere topologică a rețelelor cristaline* sunt prezentate operații pe mape care au fost folosite în construcția unității de bază a rețelelor cristaline noi construite, iar aceste rețele au fost caracterizate din punct de vedere topologic cu ajutorul polinomului Omega. Rețele noi construite, prezintă goluri orientate ca și cele întâlnite în zeoliți, iar aceștia sunt folosiți pe scară largă în sintezele de chimie pe post de catalizatori.

Capitolul 4. *Concluzii*, sunt prezentate concluzii generale referitoare la capitolul 2 și 3.

Cercetările în acest domeniu sunt interesante și din perspectiva găsirii unor modalități de identificare a geometriei fullerenelor C_n din materialul fullerenic, precum și descrierea rețelelor cristaline care au scop simularea canalelor care apar în zeoliți.

2. Calcule DFT pentru fullerene

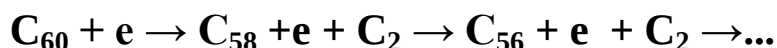
În scopul identificării geometriei fullerenelor C_n din materialul fullerenic obținut de către grupul condus de Prof. Dr. M. Kappes (Karlsruhe Institute of Technology (KIT)), am efectuat calcule cu ajutorul teoriei funcționalei densitate (DFT), folosind programul Turbomole. Acest studiu are ca scop identificarea geometriei cuștilor C_n dominante în materialul fullerenic, în acest sens am efectuat calcule cu ajutorul metodei DFT, atât pentru monomeri cât și pentru dimeri acordând o atenție mai mare spectrelor Raman și IR.

2.1 Introducere

Calcululele teoriei funcționalei densitate (DFT) poate ajuta într-o măsură foarte mare la determinarea structurii moleculare, la interpretarea spectrelor experimentale cât și la calculul unor parametri fizico-chimici. Prin compararea spectrelor calculate (IR și Raman) cu cele obținute experimental se va putea indentifica cușca C_n cea mai probabilă. Mai mult decât atât, este de așteptat rezolvarea structurală cristalografică la scara de lungime mesosopica, de ex. găsirea configurației locale celei mai stabile a cuștii C_n .

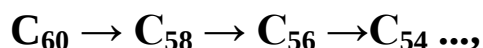
Progresele recente în depunerea cu fascicul de dispersie de energie redusă (LECBD-Low-Energy Cluster Beam Deposition) a permis realizarea de noi materiale de mare relevanță în tehnologie. Potentialul acestei tehnici a demonstrat convigător creșterea filmelor cu ajutorul masei selectate a fullerenelor non-IPR, C_n ($50 < n < 70$). În contrast cu fullerenele clasice bine cunoscute, C_{60} și C_{70} care satisfac regula pentagonului izolat (IPR), fullerenele „non-IPR” sunt formate atât din unități IPR cât și non-IPR: pentagoane adiacente (AP), pătrate și heptagoane etc.

Fullerenele non-IPR C_n ($50 < n < 70$) au fost generate prin aplicarea unui impact electronic indus prin fragmentarea fullerenelor clasice C_{60} și C_{70} , iar acest proces are loc prin emiterea secvențială de unități C_2 ,



Crearea unui nou material fullerenic monodispers, a fost posibil prin extinderea tehnicii „LECBD-depozitarea clusterilor la o energie joasă” în sensul de a face o selecție de masă a unităților cu masa moleculară dorită, de exemplu C_{58} cu masa $m=696$. Cu toate

acestea, procedura nu prevede un control de încredere a structuri atomice a cuștii. Structura finală a unui izomer C_n este rezultatul unui proces de fragmentare în cascadă:



iar acesta etapă este guvernată de următoarele etape cum ar fi: inducerea impactului electronic, excitari vibrationale, ionizare și detașarea de unități C_2 . În ciuda complexității generării cascadei, a fost demonstrată tendința de a se ajunge la structura cușca a conformerilor non-IPR cei mai stabili

Calcululele efectuate cu ajutorul metodei DFT, în cazul cuștilor mici C_n izolate, ajută la elucidarea structurală atomică a celor mai stabili izomeri. S-a dovedit faptul că izomerii cei mai stabili ai fullerenelor non-IPR care conțin în sfera lor unități: 2AP, 3AP și Hp constituie centre de reacție, iar aceste centre prezintă abilități sporite de a forma legături între cuști.

2.2 Analiza vibrațională a fullerinelor

În această parte sunt comparate spectrele experimentale cu spectrele simulate Raman și IR obținute în urma calculelor cu ajutorul metodei teoriei funcționalei densitate (DFT), folosind pachetul de program Turbomole.

2.2.1 Detalii computationale

Cu scopul de a identifica izomerii dominanți în materialul fullerenic, am efectuat calcule cu ajutorul metodei DFT, atât pentru monomeri cât și pentru dimeri concentrându-ne mai ales asupra spectrelor Raman și IR. Geometria de pornire a fullerinelor a fost obținută cu ajutorul programului CaGe.

Structurile noi obținute au fost preoptimizate inițial cu metoda PM6, cu ajutorul programului Mopac 2009. Toate calculele au fost realizate cu ajutorul programului Turbomole, urmată apoi de metoda RI-DFT (RI este rezoluția privind schimbul de corelație funcțională de identitate), cu funcționala Becke-Perdew (BP86), folosind două seturi de bază: *def-SV(P)* și *def2-SV(P)* pentru a calcula structura și spectrele vibraționale. Lungimea de undă care a fost folosită în calculul spectrului Raman a fost de 785 nm. În această lucrare am dezvoltat o metodologie generală care permite elucidarea structurilor moleculare ale clusterilor de fullerene bazându-ne pe spectrele vibrationale obținute experimental cât și calculele de teoria funcționalei de densitate (DFT).

2.2.2 Spectrul IR

În această parte sunt prezentate spectre IR simulate a speciilor C_{60} , C_{60}^- , C_{60}^+ comparate cu spectrul IR experimental realizat prin izolarea custilor C_n cu ajutorul gazelor nobile.

2.2.1 Spectrul IR a C_{60} , C_{60}^- , C_{60}^+

În anul 1993 Maier și colaboratorii¹² publică spectrul IR a C_{60}^+ pe care o să îl folosim în continuare ca și comparație între spectrul experimental și calculat. Cu ajutorul teoriei funcționalei de densitate (DFT) sistemele pot fi simulate pentru o înțelegere calitativă a ionilor într-o matrice de gaz inert. Moleculele neutre de C_{60} în cadrul filmelor groase prezintă patru linii cu intensități mari și anume la $526,5\text{ cm}^{-1}$ ($F_{1u}(1)$), $575,8\text{ cm}^{-1}$ ($F_{1u}(2)$), $1182,9\text{ cm}^{-1}$ ($F_{1u}(3)$), $1429,2\text{ cm}^{-1}$ ($F_{1u}(4)$) precum și multe alte linii de intensități mai slabe. Cele două moduri de vibrație cu intensități mai mici ($F_{1u}(1)$) și ($F_{1u}(2)$) reprezintă vibrațiile radiale la cele două cuști de fullerenă deformate. Cele mai intense moduri de vibrație sunt la ($F_{1u}(3)$) și ($F_{1u}(4)$), acești picuri sunt caracteristici pentru pentagon, în cușca nedeformată. În figura de mai jos este reprezentat spectrul IR a speciilor C_{60}^- , C_{60}^+ și C_{60} efectuat prin izolare în matrice (culoare verde), iar tot în același spectru este reprezentat spectrul experimental raportat de către Maier¹² precum și spectrele calculate a următoarelor specii: C_{60}^- , C_{60}^+ și C_{60} . Spectrele calculate pentru moleculele neutre, pentru cationi și anioni arătate în figura 1 prezintă intensități mari a liniilor de absorbție a ionilor, datorate vibrațiilor electron-molecula (EMV).

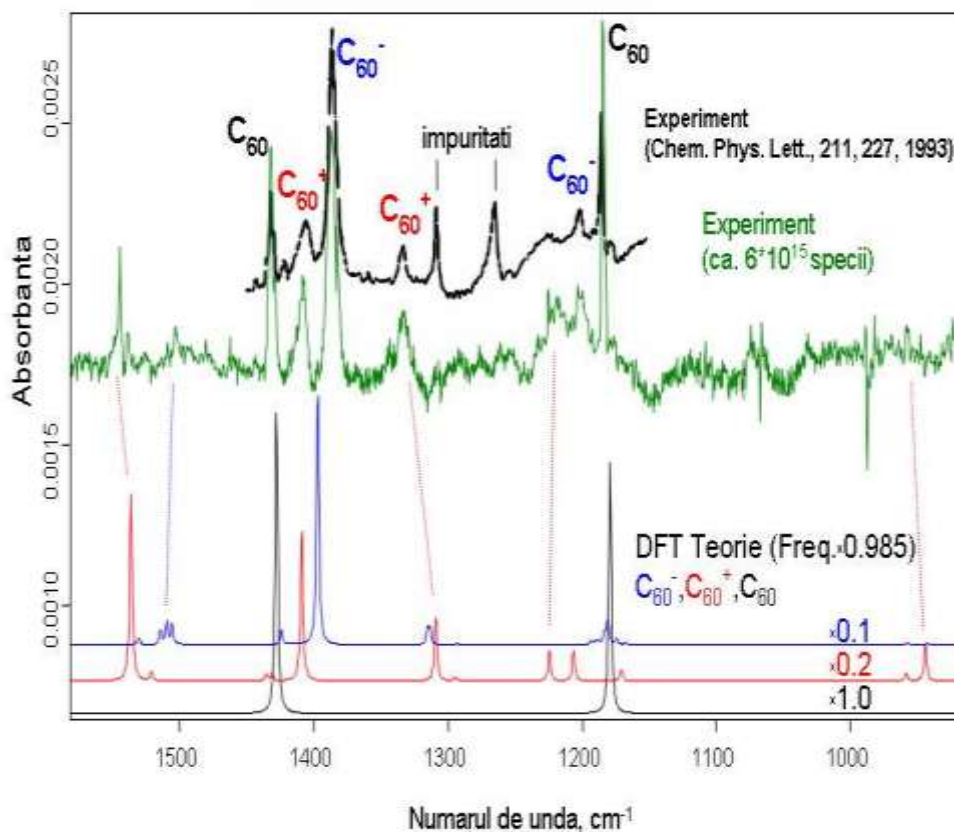


Figura 1. Compararea spectrului IR experimental (culoarea verde), spectrele calculate a C_{60}^- și C_{60}^+ , C_{60} , (culoarea albastră, roșie și negru), cu culoare neagră mai intensă este spectrul este spectrul IR din literatură.

Înainte de a fi comparate, frecvențele calculate cu cele experimentale, acestea au fost scalate și anume: intensitățile din spectrul anionic și cationic au fost scalate cu un factor 0,1 respectiv cu 0.2, iar intensitățile din spectrul neutru a fost scalat cu 0.2, iar aceste intensități de absorbție noi se potrivesc bine cu experimentul (Figura 1). Luând în considerare această deplasare precum și corectarea intensităților liniilor de absorbție poate fi confirmată potrivirea cu spectrul experimental.

Analizând spectrul IR putem recunoaște două linii de absorbție de intensități slabe și anume la 1201 cm^{-1} și 1217 cm^{-1} . Maier¹² a raportat doar existența a unei singure linii și anume la 1201 cm^{-1} corespunzătoare C_{60}^- . Prin compararea spectrului simulat cu cel experimental se poate observa linia corespunzătoare C_{60}^+ . Liniile de absorbție de la 1332 cm^{-1} din spectrul simulat pot fi alocate unui dintre cation C_{60}^+ sau anion C_{60}^- , amândoi ionii prezentând în această zonă aceeași linie de absorbție. Pe baza calculelor teoretice, intensitățile liniilor de

absorbție ale C_{60}^{+} pot fi de asemenea observate în spectrul experimental ca fiind dominante, iar o contribuție a acestei linii pentru C_{60}^{-} nu poate fi luată în considerare.

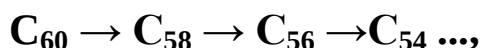
Cu ajutorul spectrelor simulate s-au putut identifica liniile spectrale ale speciilor existente în spectrul obținut experimental. O analiză a spectrelor IR obținute experimental a diferitelor specii de C_{60} este posibilă prin atribuirea liniilor de absorbție obținute în urma calculelor prin metoda DFT.

2.2.3 Spectre Raman

În această parte sunt comparate spectrele Raman obținute în urma calculului cu ajutorul teoriei funcționalei de densitate și a spectrelor obținute experimental.

2.2.3.1 Fullerena C_{58}

Fullerenele *non-IPR* C_{58} au fost generate prin aplicarea unui impact electronic indus prin fragmentarea fullerenei clasice C_{60} , iar acest proces are loc prin emiterea secvențială de unități C_2 . Structura finală a unui izomer C_n este rezultatul unui proces de fragmentare în cascadă:



Această etapă este guvernată de etape cum ar fi: inducerea impactului electronic, excitări vibraționale, ionizare și detașarea de unități C_2 . În ciuda complexității generării cascadei, a fost demonstrată tendința de a se ajunge la structura cușcă a conformerilor *non-IPR* cei mai stabili.^{3, 4}

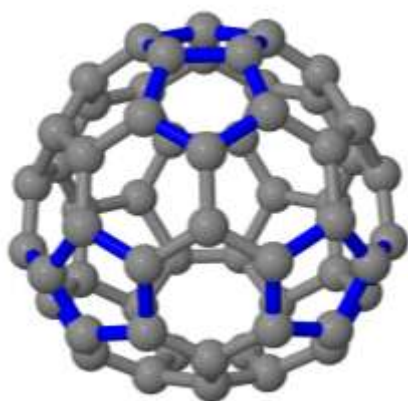
Calcululele efectuate cu ajutorul metodei DFT, în cazul cuștilor mici C_n izolate, ajută la elucidarea structurală atomică a celor mai stabili izomeri. S-a dovedit faptul ca izomerii cei mai stabili ai fullerenelelor *non-IPR* care conțin în sfera lor unități: 2AP, 3AP și Hp constituie centre de reacție, iar aceste centre prezintă abilități sporite de a forma legături între cuști.¹⁴ Pentru a putea identifica geometria izomerilor fullerenelelor din materialul monodispers, am pornit prin generarea structurilor fullerenelelor C_{58} în programul CaGe. Iar apoi acești izomeri au fost optimizați cu ajutorul metodei PM6 folosind programul MOPAC 2009. Numărul izomerilor clasici și neclasici ai fullerenei C_{58} sunt în număr de 23.995 (generați cu ajutorul programului CaGe) iar aceștia sunt formați din cicluri de 5 și de 6 precum și un ciclul de 7. În

acest sens am laut în considerare următorii izomeri ai fullerenei C_{58} cu simetrie C_{3v} , C_{58} cu simetrie C_s precum și C_{58} cu simetrie C_2 .

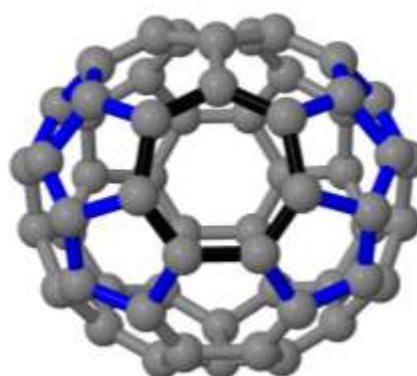
Tabel 1. Simetria, structura (numele ciclului structurii diferite de hexagon și pentagon izolat) precum și numărul pentagoanelor adiacente.

Fullerena	Simetrie	Structura
C_{58}	C_{3v}	3-2AP
	C_s	2-C3AP+1-Hp
	C_2	2- C3AP

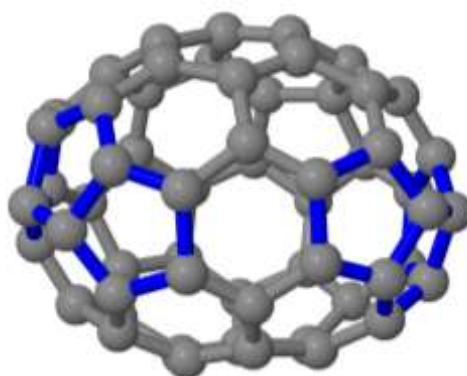
Structurile optimizate ale acestor izomeri sunt prezentate în figura de mai jos.



$C_{58} (C_{3v})$ (3-2AP)



$C_{58} (C_s)$ (2-C3AP + 1-Hp)



$C_{58} (C_2)$ (2-C3AP)

Figura 2. Reprezentarea a trei izomeri cei mai stabili a fullerenei C_{58} și anume izomerul cu simetrie C_{3v} (stânga), izomerul C_s (dreapta), izomerul cu simetrie C_2 (mijloc).

Pornind de la cei trei monomeri a fullerenei C_{58} sau realizat dimeri $C_{58}-C_{58}$ iar procesul de cicloadiție l-am considerat $[2+2]$. În figura de mai jos sunt prezentate unitățile considerate în legarea între cuștile clasice și neclasice a fullerenelor IPR și non-IPR

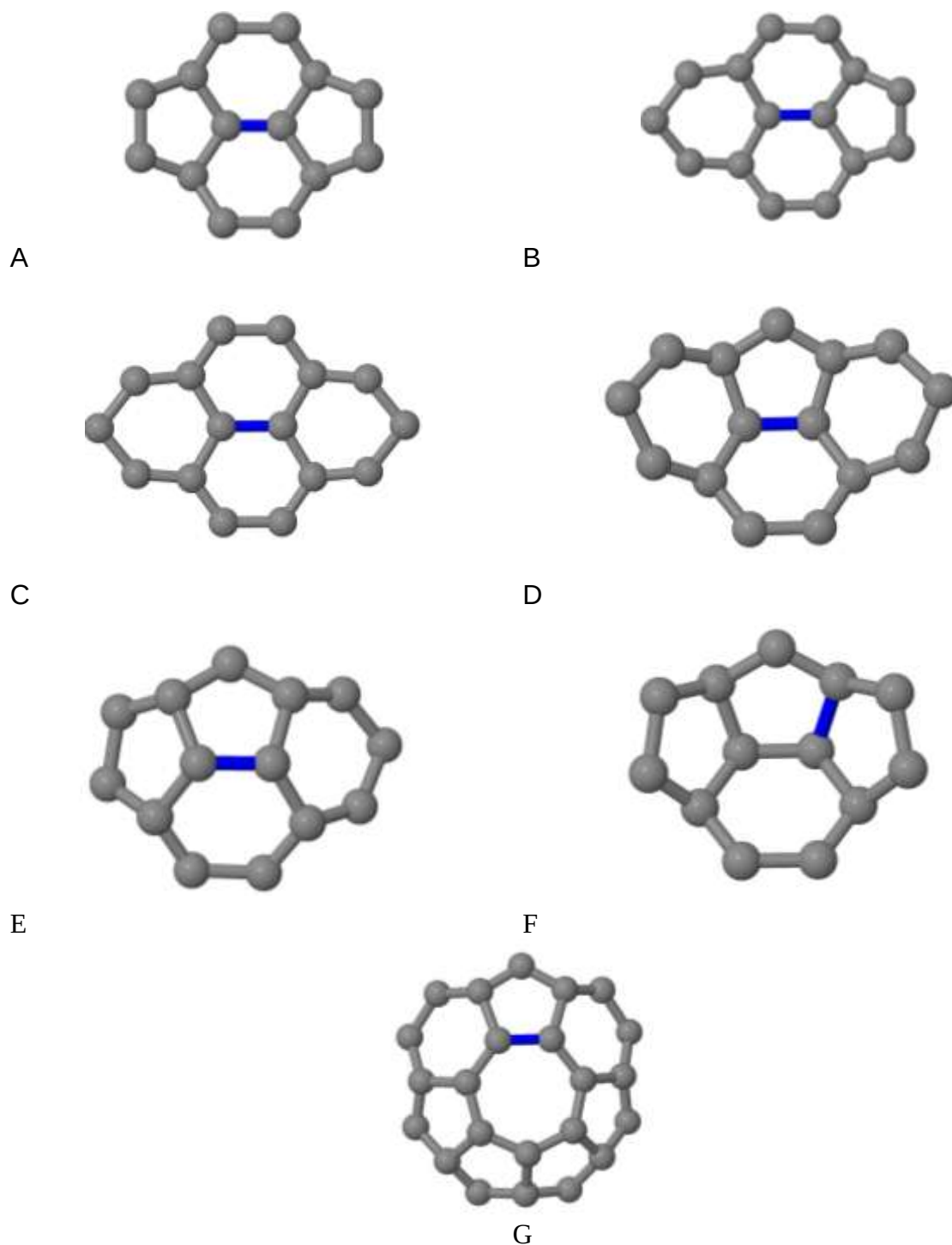


Figura 3. Unități considerate în legarea între cuști clasice și neclasice ale fullerenelor IPR și non-IPR.

În figura 3 am prezentat unitățile considerate în legarea între cuștile clasice și neclasice ale fullerenelor. Iar aceste legături între pozițiile (non-IPR)-(non-IPR) (au fost considerate capabile să realizeze legături puternice între cuștii.

Pentru fiecare dimer nou construit cu ajutorul programului Turbomole (RI/DFT def-SV(P)) sau obținut spectrele vibraționale. În continuare sunt comparate spectrele Raman a fullerenei C_{58} depus pe o suprafață de grafit pirolitic cu orientare înaltă (HOPG) realizat de către S. Ulas și colaboratorii¹⁴ cu spectrele Raman a dimerilor noi construiți. În cele ce urmează vom presupune că proprietățile vibronice ale oligomerilor care formează filmele de fullerene ar putea fi descrise cu ajutor dimerilor C_n-C_n (calcularea oligomerilor lungi este considerată prea costisitoare). Această strategie este rezonabilă pentru a recunoaște relația dintre teorie și experiment.

În scopul de a reconstrui spectrele obținute experimental am creat mai multe modele pornind de la monomerul C_{58} (C_{3v}) și C_{58} (C_s). În figura de mai jos sunt reprezentați dimeri care au fost construiți pornind de la monomeri C_{58} cu simetrie C_{3v} și C_s . Acești dimeri diferă între ei prin unitatea considerată în legarea între cuști. Și anume pentru izomerul C_{58} cu simetrie C_{3v} sau considerat următoarele unități folosite în legarea cuștilor: 55-55 și 66-66. Iar în cazul izomerului C_{58} cu simetrie C_s , dimeri au fost construiți prin următoarele unități și anume 56-55 și 57-56.

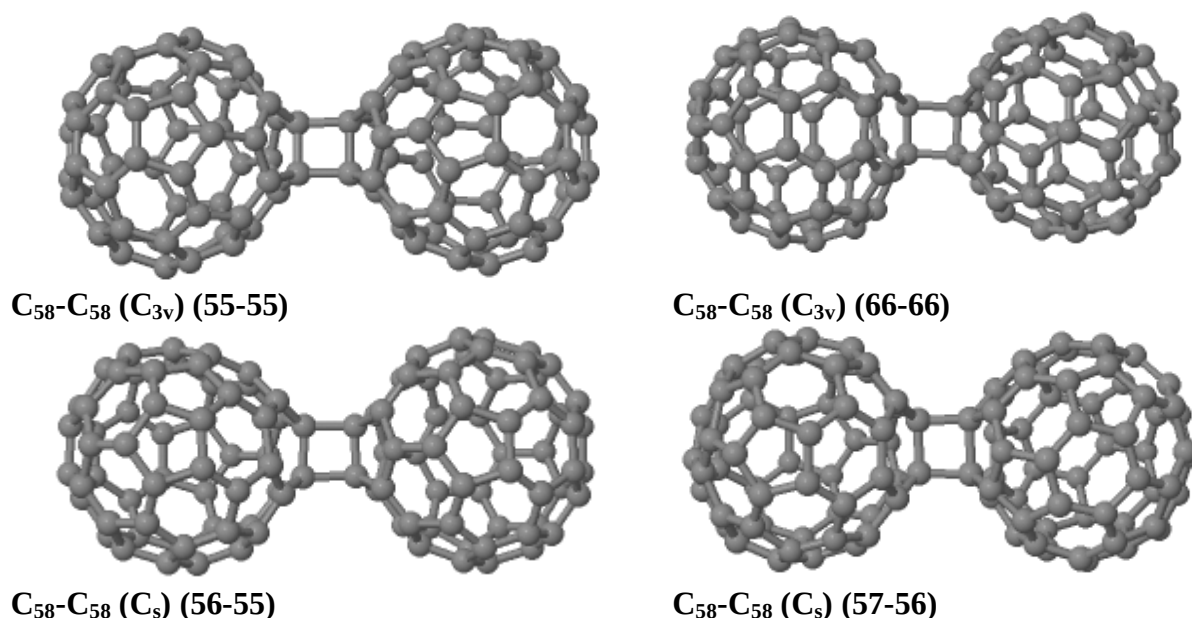


Figura 4. Structurile optimizate a dimerilor $C_{58}-C_{58}$ pornind de la monomerii cu simetrie C_{3v} și C_s .

În figura de mai sus sunt prezentate modurile de legare a dimerilor (de exemplu: 55-55, reprezintă legătura dintre pentagon-pentagon) precum și simetria monomerilor de la care s-a pornit în formarea dimerilor. Pentru fiecare dimer nou construit cu ajutorul programului Turbomole (RI/DFT def-SV(P)) sau obținut spectrele vibraționale.

În continuare sunt reprezentate spectrele Raman simulate a celor patru structuri considerate ca și modele pentru identificarea modurilor vibraționale a spectrului simulat obținut în urma depunerii acestuia pe un substrat grafit pirolitic cu orientare înaltă (HOPG).

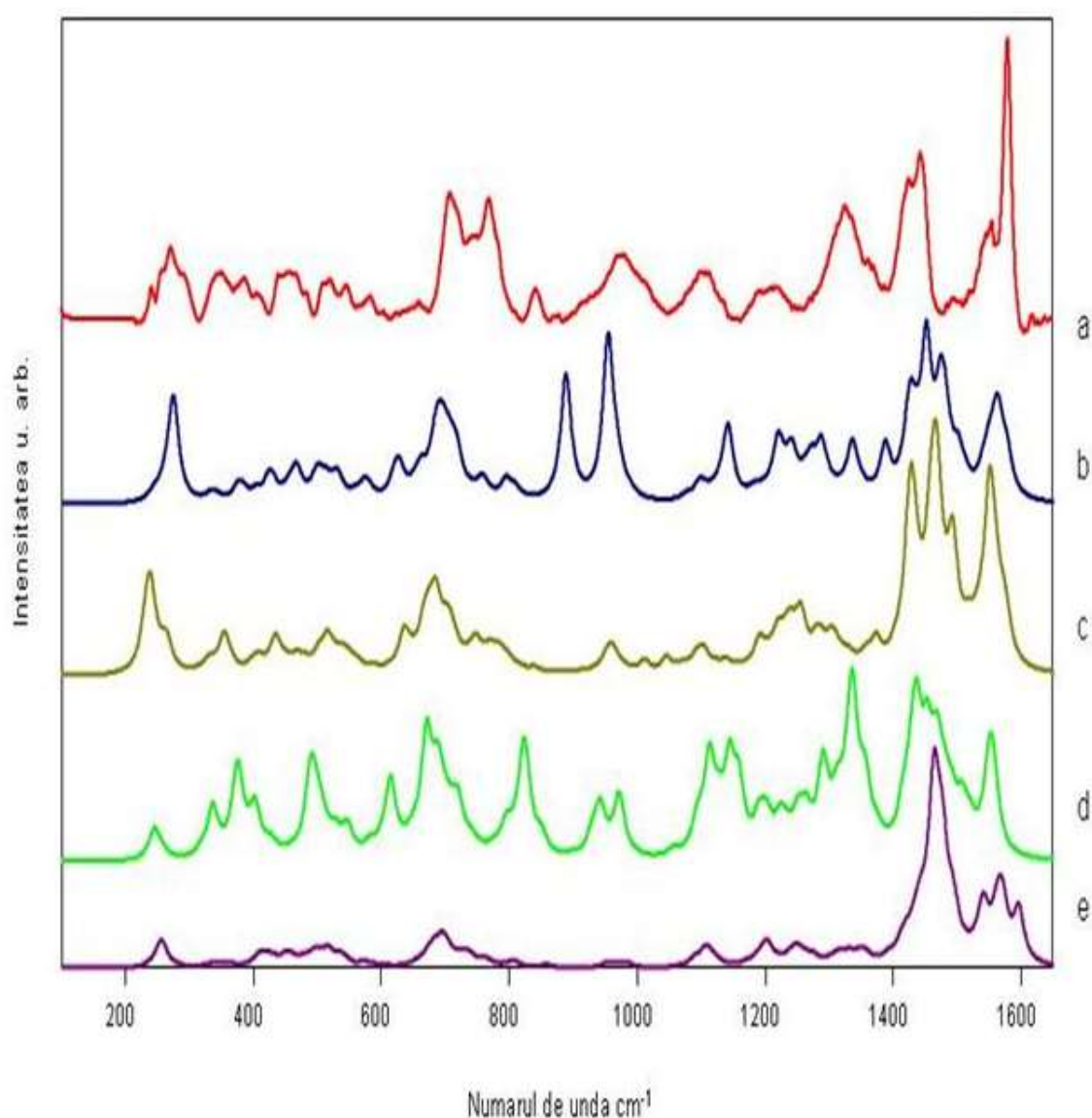


Figura 5. a) Spectrul Raman experimental C_{58} HOPG (flime groase), b) Spectrul Raman simulat C_{58} - C_{58} (C_{3v}) (55-55), c) Spectrul Raman C_{58} - C_{58} (Cs) (57-56), d) Spectrul Raman C_{58} - C_{58} (C_{3v}) (66-66), e) Spectrul Raman simulat C_{58} - C_{58} (Cs) (56-55).

Filmele depuse în condiții descrise mai sus au fost studiate și prin spectroscopie Raman cu excitare de lungime de undă 785 nm, în vederea observării fazei ordonate din material. Comparând aceste spectre ne așteptăm să întâlnim benzii care ar putea să corespundă cu spectrul C_{58} depus pe un substrat de grafit pirolitic cu orientare înaltă (HOPG), cu scopul de a putea identifica geometria fimului.

Comparând spectrele simulate cu cele experimentale putem observa că există două intervale între $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ unde apar moduri vibraționale cu intensități mijlocii. Iar intervalul $1390\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ apar moduri vibraționale cu intensități mai mari. De remarcat faptul că există diferențe între spectrele Raman simulate, asta dovedește că există influențe pornind de la diferiți izomeri cu diferite moduri de legare a monomerilor între ei. Ceea ce ne face să credem că în materialul fullerenic sunt prezenți alți izomeri cu alte tipuri de geometrii de pornire.

Modurile vibraționale din spectrul experimental nu s-a putut identifica în totalitate cu modurile vibrationale ale celor patru dimeri considerați. Următorul izomer care are energia cea mai joasă este C_{58} cu simetrie C_2 , care a fost folosit în continuare pentru construirea de dimeri. Procesul de dimerizarea a fost considerat $[2+2]$, iar unitățile considerate în scopul de legare a celor două cuști sunt cele prezentate mai sus (Figura 3).

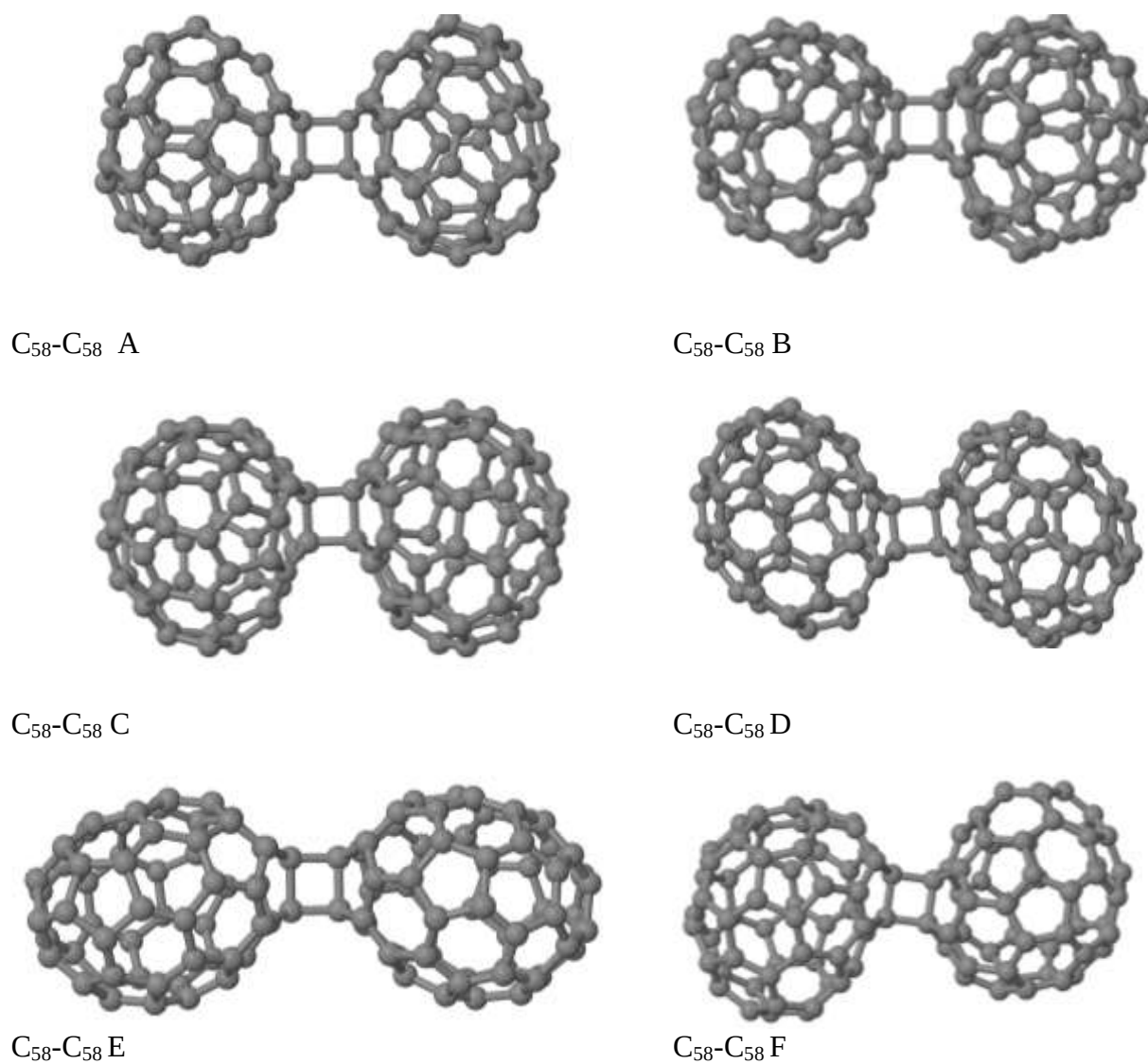


Figura 6. Structurii optimizate a dimerilor $C_{58}-C_{58}$ pornind de la monomerul cu simetrie C_2 , cu diferite modalități de legarea a acestora.

Pentru toate modelele propuse sau calculate spectrele vibraționale iar acestea sunt în continuare comparate cu spectrul C_{58} obținut pe un strat de grafit pirolitic cu orientare înaltă (HOPG).

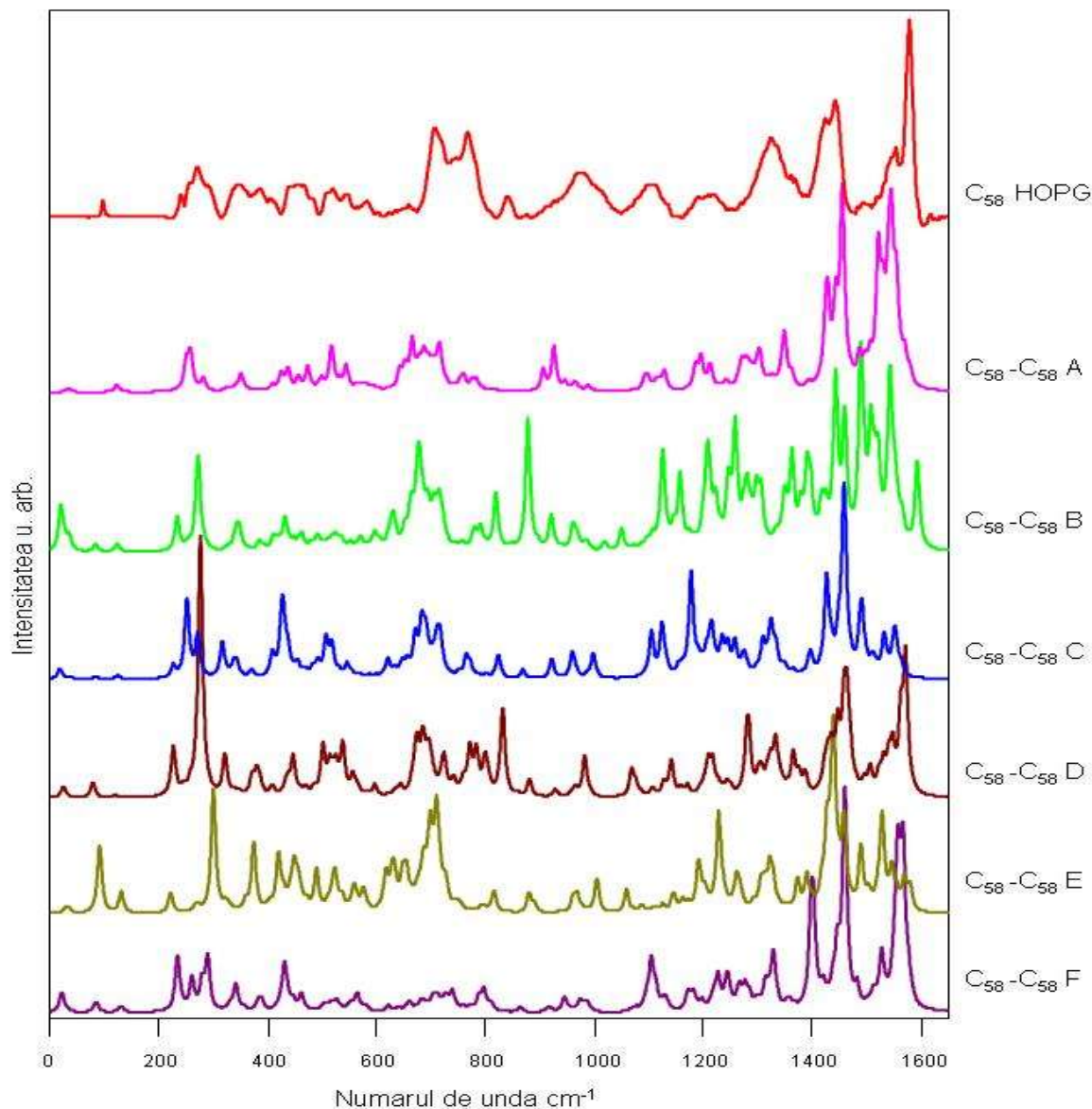


Figura 7. Spectru Raman experimental a C_{58} (film gros) depus pe o suprafață de HOPG comparat cu spectrele Raman simulate pentru următoarele modele considerate: C_{58} - C_{58} A, C_{58} - C_{58} B, C_{58} - C_{58} C, C_{58} - C_{58} C, C_{58} - C_{58} D, C_{58} - C_{58} E, C_{58} - C_{58} F.

Spectrele simulate C_{58} - C_{58} A, C_{58} - C_{58} B, C_{58} - C_{58} C, C_{58} - C_{58} C, C_{58} - C_{58} D, C_{58} - C_{58} E, C_{58} - C_{58} F, nu reproduc în totalitate modurile vibraționale ale spectrului experimental obținut pe o suprafață de HOPG.

2.2.3.2 Oxidarea filmului C₆₀

S-au efectuat mai multe calcule cu ajutorul teoriei funcționalei de densitate (DFT), cu funcționala BP86 și setul de bază def-SV(P), pentru mai multe structuri moleculare cum ar fi C₆₀O_n și C₆₀-O-C₆₀ și se așteaptă să existe câteva modificări calitative văzute în spectrele vibraționale ale oxizilor de C₆₀. Din punct de vedere experimental oxidarea filmelor de C₆₀ sau efectuat în condiții de ultra high vacuum, iar aceste molecule C₆₀ sunt stabilizate prin legături van der Waals. Datorită obstacolului energiei cinetice la temperatura camerei, formarea de oxizi atinge ~ 3 MLE. Stratul de plafonare care rezultă constant din C₆₀O_n, precum și agregate multi cuști stabilizate de atomi de oxigen interconectați adiacent între cuștile de C₆₀, -C₆₀-, O-C₆₀. În schimb descompunerea termică a filmului are loc prin desorbția simultană a CO, CO₂, O₂ și C₆₀. Materialul fullerenic nou obținut a fost studiat prin intermediul UPS, XPS, Raman, TDS și AFM.

Acest studiu arată că absorbția de oxigen a fullerenei C₆₀ reduce semnificativ simetria moleculei iar modurile vibraționale Hg și Ag sunt reduse ceea ce constituie spectru pristinilor C₆₀. În figura de mai jos sunt prezentate modelele structurale considerate pentru identificarea spectrului Raman experimental.

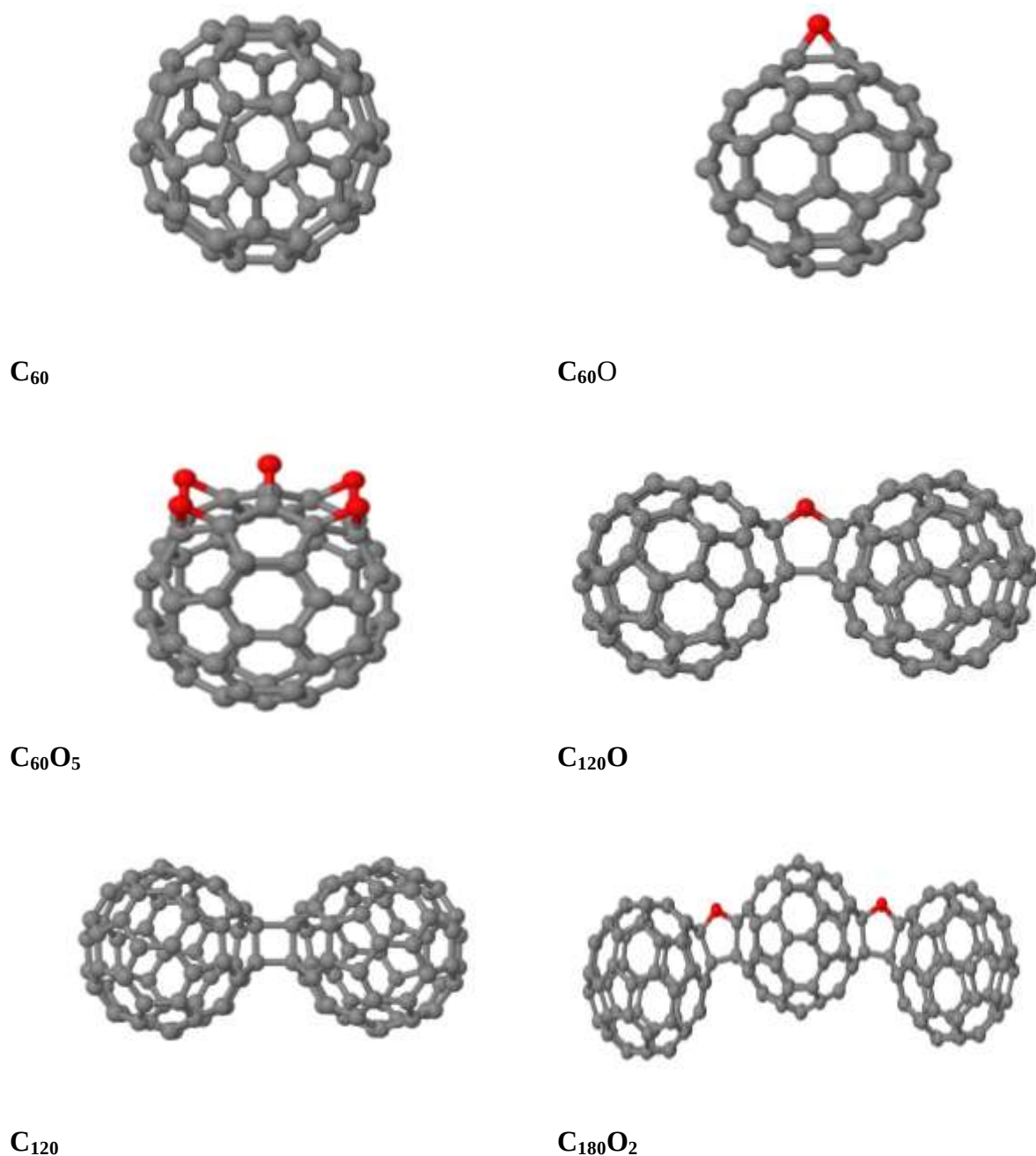


Figura 8. Structurile optimizate ale structurilor C_{60} , $C_{60}O$, $C_{60}O_5$, C_{120} , $C_{120}O$, $C_{180}O_2$.

Cu scopul de a ajuta la identificarea liniilor spectrale ale speciilor existente în spectrul obținut experimental Raman a oxidării filmelor C_{60} , am calculat pentru modelele structurale considerate (C_{60} , $C_{60}O$, $C_{60}O_5$, C_{120} , $C_{120}O$, $C_{180}O_2$) spectrele vibraționale la lungimea de undă 785 nm. Comparând spectrul fullerenei C_{60} cu restul modelelor structurale ($C_{60}O$, $C_{60}O_5$, C_{120} , $C_{120}O$, $C_{180}O_2$) se poate observa în intervalul $200-600\text{ cm}^{-1}$ reducerea intensităților modurilor vibraționale. Modurile vibraționale puternice Hg(1), Ag(1) și Hg (3) au fost înlocuite cu

numeroase alte moduri de vibrație datorate oxigenului. În cazul oxidării fullerenei C_{60} , modurile vibraționale $A_g(2)$ și $H_g(8)$ sunt deplasate.

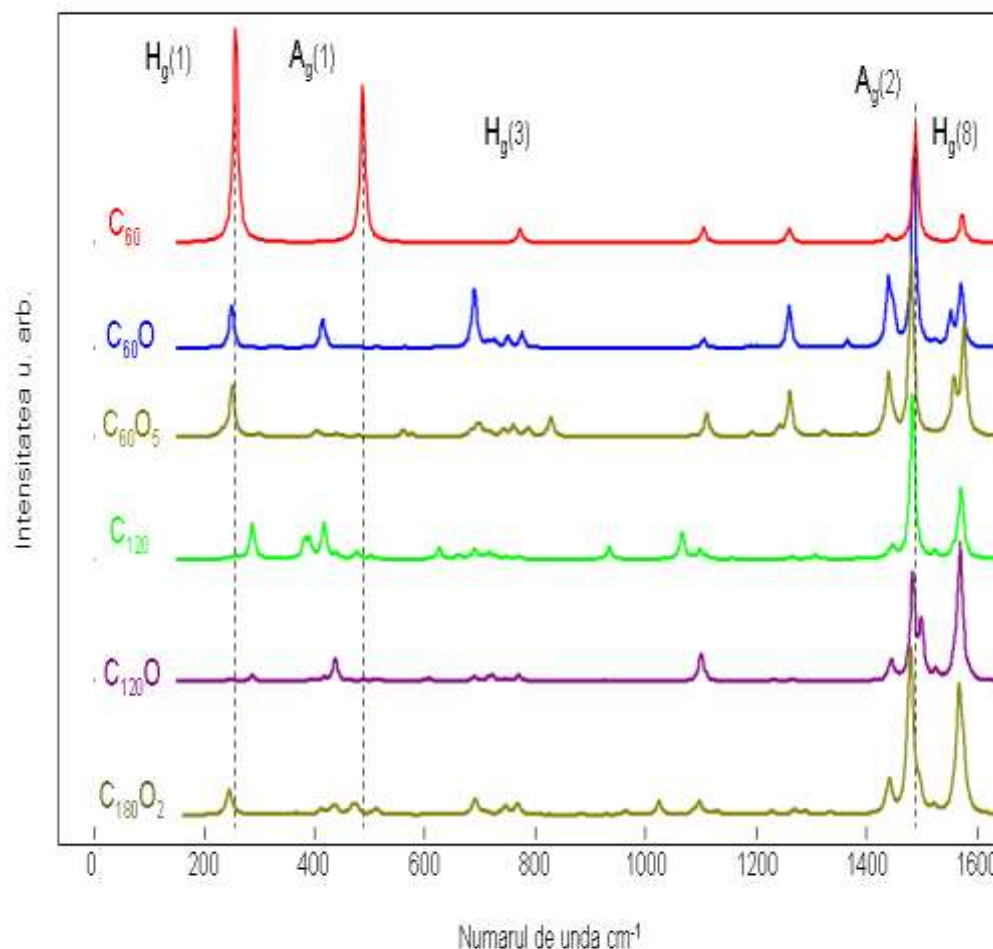


Figura 9. Spectrum Raman simulat a C_{60} , $C_{60}O$, $C_{60}O_5$, dimer $C_{60}-C_{60}$, complexul $C_{60}-O-C_{60}$ și $C_{60}-O-C_{60}-O-C_{60}$.

Comparând spectrele simulate cu cele experimentale putem observa că există două intervale între $200-700\text{ cm}^{-1}$ unde apar moduri vibraționale cu intensități mijlocii, iar intervalul $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ apar moduri vibraționale cu intensități mai mari pentru modele structurale considerate $C_{60}O$, $C_{60}O_5$, dimer $C_{60}-C_{60}$, complexul $C_{60}-O-C_{60}$ și $C_{60}-O-C_{60}-O-C_{60}$. În figura de mai jos sunt comparate spectrele suma spectrelor simulate cu spectrele Raman al complexului oxidat a C_{60} (linia neagră) obținut experimental iar cu linia neagră dar mai puțin intensă este reprezentat spectrul experimental a C_{60} .

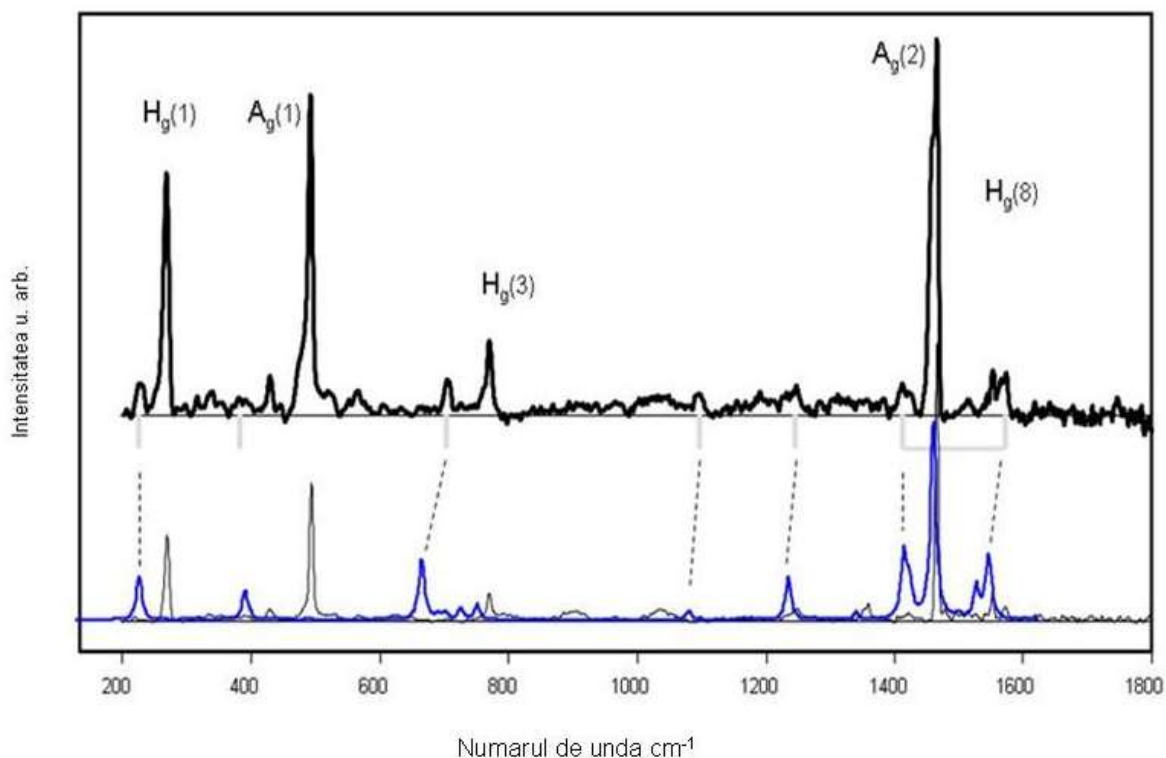


Figura 10. Reprezentarea spectrului Raman al complexului oxidat a C_{60} (linia neagră) obținut experimental iar cu linia neagră dar mai puțin intensă este reprezentat spectrul experimental a C_{60} (filme subțiri), iar cu linia albastră este suma spectrelor calculate a C_{60} , $C_{60}O$, $C_{60}O_5$, dimer $C_{60}-C_{60}$ complexul $C_{60}-O-C_{60}$ și $C_{60}-O-C_{60}-O-C_{60}$.

Suprinzător spectrul oxidat a filmul C_{60} este dominat de trăsături pronunțate spectrale care sunt caracteristice spectrului C_{60} (filme subțiri) curat. Toate modurile Hg și Ag supraviețuiesc procedurii de oxidare. Iar prin compararea spectrului simulat cu cel obținut experimental a complexului de C_{60} apar câteva modificări, iar aceste modificări sunt marcate cu linia gri. Cu toate acestea am găsit o caracteristică unică de oxigen derivat iar acesta se poate vedea în spectrul de mai jos.

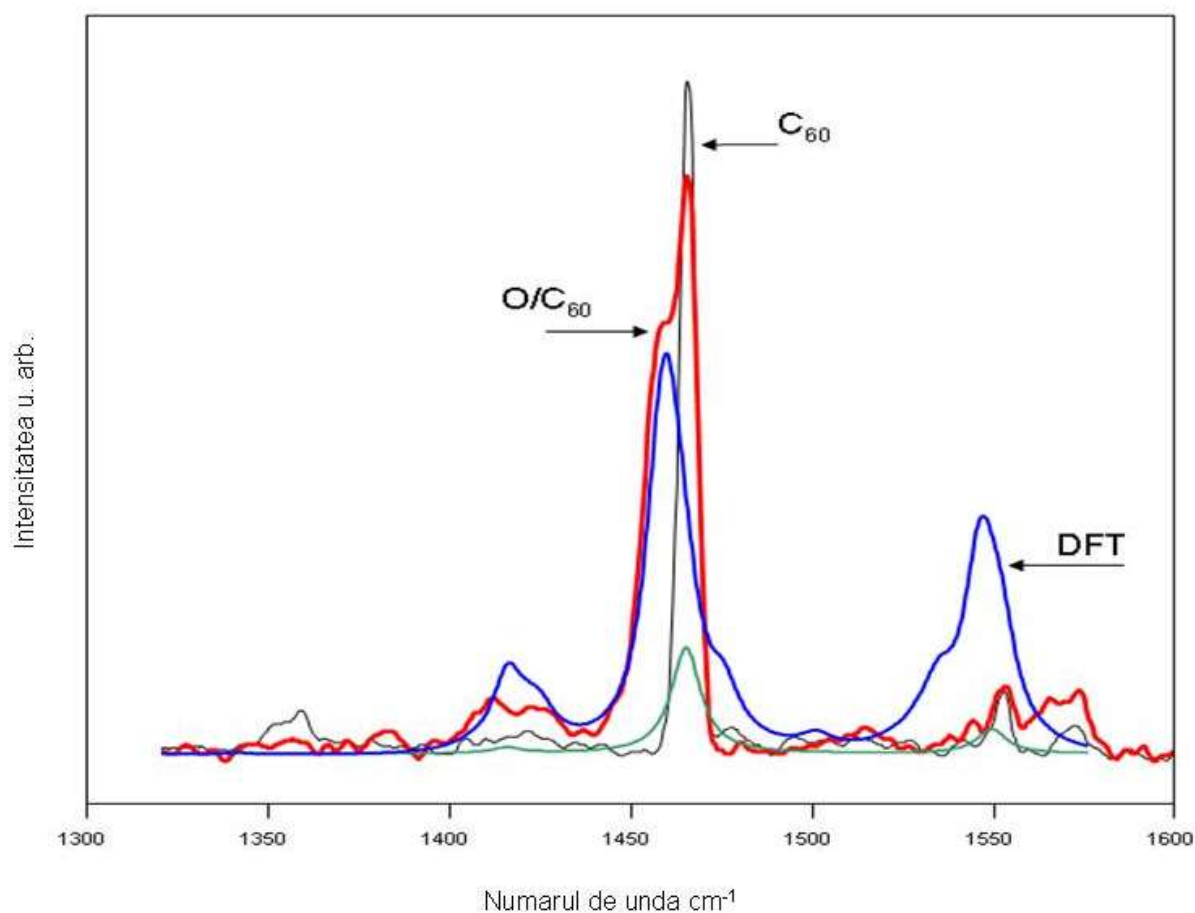


Figura 11. Reprezentare grafică a spectrului Raman în intervalul 1300-1600 cm^{-1} a spectrului experimental C_{60}O (culoarea roșie), spectrul experimental C_{60} (culoare neagră) precum și spectrul simulat reprezentând suma tuturor spectrelor Raman simulate obținute pentru C_{60} , C_{60}O , C_{60}O_5 , dimer $\text{C}_{60}\text{-C}_{60}$, complexul $\text{C}_{60}\text{-O-C}_{60}$, complexul $\text{C}_{60}\text{-O-C}_{60}\text{-O-C}_{60}$ (culoare albastră), iar cu linia verde reprezintă spectrul Raman simulat a C_{60} .

În regiunea 1300-1600 cm^{-1} în spectrul experimental C_{60}O (culoare roșie) apare o bandă nouă iar aceasta se poate reproduce cu ajutorul spectrului simulat și anume prin suma tuturor spectrelor Raman simulate pentru modele considerate (C_{60} , C_{60}O , C_{60}O_5 , dimer $\text{C}_{60}\text{-C}_{60}$, complexul $\text{C}_{60}\text{-O-C}_{60}$ și complexul $\text{C}_{60}\text{-O-C}_{60}\text{-O-C}_{60}$), care ilustrează o reproducere aproape perfectă cu umărul derivat pentru oxigen centrat de la 1458 cm^{-1} . Din păcate din punct de vedere experimental, o distincție mai precisă a C_{60}O_n și $\text{C}_{60}\text{-O-C}_{60}$ nu a fost atinsă datorită sensibilității scăzute a spectrometrului Raman.

2.2.3.3 Fullerena C₆₀

Spectroscopia de amplificare Raman de suprafață (Surface enhanced Raman scattering) este o metoda de amplificare a intensității Raman datorita efectelor de suprafață) dintre fimul C₆₀ cu suprafață de metal.

În cazul fullerenei C₆₀ cu simetrie înaltă, este posibilă atribuirea frecvențelor vibraționale de bază și anume a modurilor Raman active. Calculele teoretice au fost realizate cu ajutorul programului Turbomole (Turbomole, versiunea 6.2 (2010). Urmată apoi de metoda RI-DFT (RI este rezoluția privind schimbul de corelație funcțională de identitate), cu funcționala Becke-Perdew (BP86), folosind setul de bază def-SV(P) pentru a calcula structura și spectrele vibraționale. Lungimea de undă care a fost folosită în calcul spectrului Raman a fost de 785 nm, iar lărgimea benzii este de 10 cm⁻¹. Pentru o mai bună interpretare a efectului SERS și anume pentru a înțelege interacția moleculei C₆₀ cu substratul SERS (Klarite un substrat Au-SERS), am calculat spectrele vibraționale a moleculei C₆₀ cu un atom de aur.



Figura 12. Molecula C₆₀ cu un atom de aur.

Moleculele neutre de C₆₀ în cadrul filmelor groase prezintă trei linii cu intensități mari și anume la 273 cm⁻¹ (Hg(1)), 496 cm⁻¹ (Ag(1)) și 1470 cm⁻¹ (Ag(2)), precum și multe alte linii de intensități mai slabe cum ar fi: 709 cm⁻¹ (Hg(3)) și 1575 cm⁻¹ (Hg(8)).

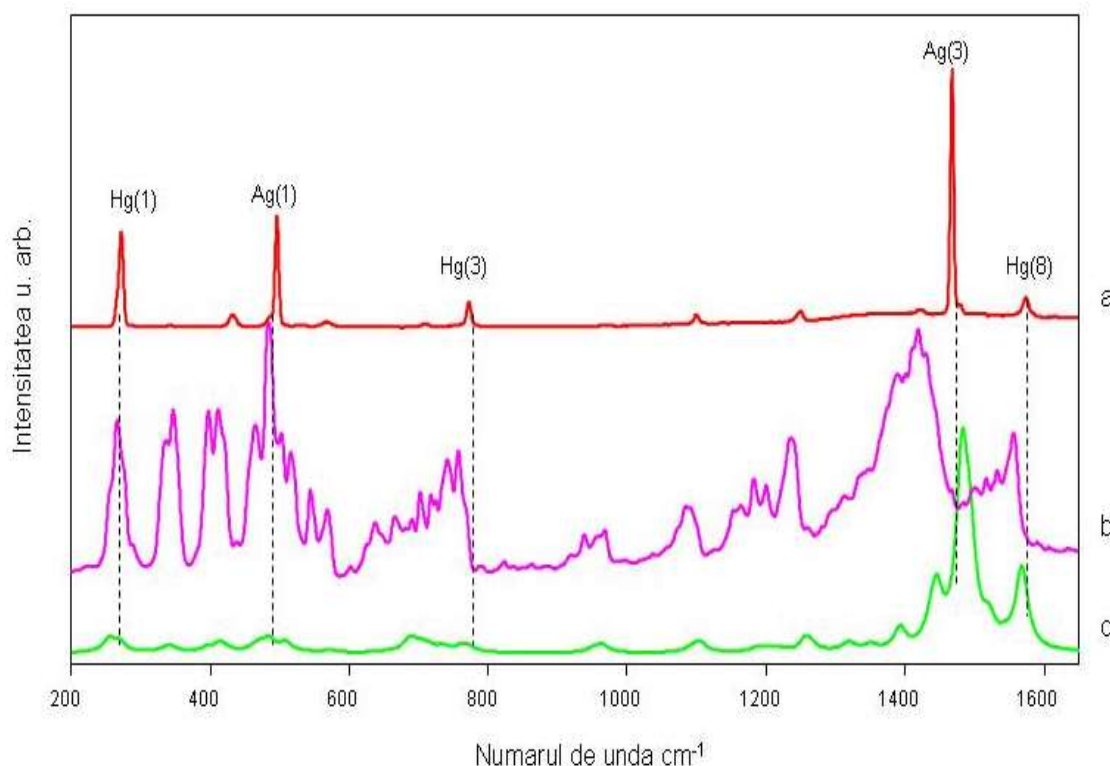


Figura 13. a) Spectru Raman C_{60} (culoarea roșie) experimental, b) C_{60} SERS filme subțiri (culoarea roz), c) Spectrul simulat a $C_{60}Au$.

Liniile spectrale cu intensități mai mari din spectrul experimental se potrivesc perfect cu liniile din spectru simulat, dar în schimb în cadrul spectrului experimental apar linii spectrale care sunt amplificate de către câmpul electromagnetic. Măsurarea spectrului Raman a fullerenei C_{60} (filme subțiri) depus pe substratele SERS (Klarite un substrat Au-SERS), aceasta are o structură diferită după cum se poate vedea în spectrul (Figura 13).

În paralel, cu ajutorul calculelor de chimie cuantică bazate pe teoria funcționalei de densitate (DFT) au fost calculate și numerele de undă corespunzătoare modurilor normale de vibrație ale molecule de $C_{60}Au$ investigată. Atunci când moleculele de C_{60} sunt adsorbite pe o suprafață de aur, simetria I_h a C_{60} molecule este redusă iar din acest motiv are loc o fragmentare a benzilor Raman și are de asemenea o degenerare a modurilor vibraționale. Numărul modurilor vibrationale este crescut în spectrul SERS după cum se poate observa în figura de mai jos. Atunci când C_{60} este adsorbită pe o suprafață de aur prin intermediul pentagonului, simetria molecule este redusă de la I_h la C_{5v} . Iar dacă adsorbția are loc prin intermediul unui hexagon simetria este redusă de la I_h la C_{3v} .

Spectrele vibraționale experimentale SERS și C_{60} corp solid au fost atribuite corect iar apoi acestea au fost comparate cu spectrele obținute în urma calculelor de DFT. După cum se poate observa din figura de mai jos în care modurile vibraționale a molecule C_{60} cu simetrie I_h au fost împărțite în mai multe moduri vibraționale. Cele mai multe din benzile Raman pot fi datorate în mod clar degenerării vibraționale a moleculei precum și scăderi în simetrie a fullerenei C_{60} datorate interacțiunii cu suprafața de aur.

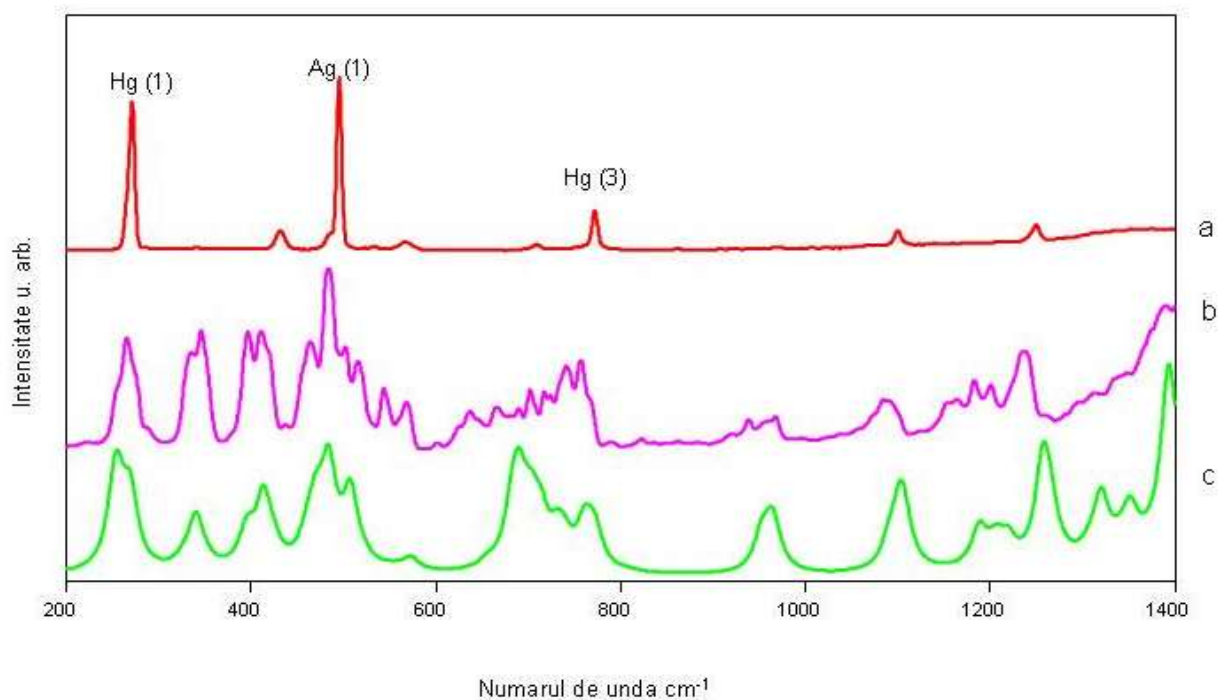


Figura 14. a) Spectru Raman experimental C_{60} (culoarea roșie), b) Spectru SERS a C_{60} filme subțiri (culoarea roz), c) Spectrul simulat a $C_{60}Au$.

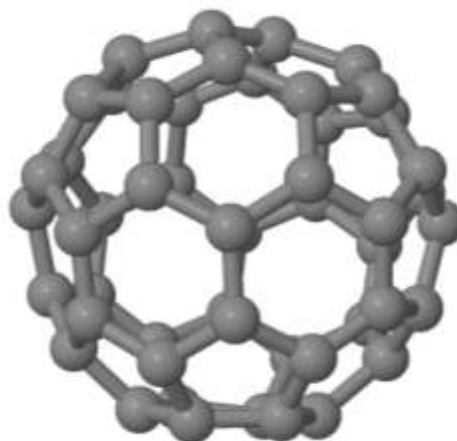
Datorită interacțiunii cu substratul SERS, simetria moleculei C_{60} este redusă, iar liniile puternice a filmului fullerenic sunt suprimate în timp ce modurile slabe sunt amplificate. Comparând cele trei spectrele Raman (a, b, și c), pot fi observate mai multe schimbări în poziția benzilor și intensităților, iar în intervalul $200-1400\text{ cm}^{-1}$ se observă o concordantă foarte bună între spectrul SERS a C_{60} filme subțiri (culoarea roz) și spectrul simulat a moleculei C_{60} cu un atom de aur.

2.2.3.4 Fullerena C₅₀

Fullerena C₅₀, are 271 de *izomerii clasici*, iar din aceștia doar doi izomeri prezintă energii cele mai scăzute și anume izomerul cu simetrie D_{5h} și D₃. Aceștia conțin în fiecare caz cinci sau mai multe perechi de pentagoane adiacente distribuite pe suprafața fullerenei. De asemenea C₅₀ prezintă 2783 *izomerii neclasici*, iar aceștia conțin și alte tipuri de cicluri cum ar fi: heptagoane. Conform calculelor semiempirice cât și a celor de mecanică cuantică a fost arăta că izomerii clasici ai fullerenei C₅₀ sunt din punct de vedere energetic mai stabili decât izomerii neclasici.



C₅₀ D_{5h} (5-2AP)



C₅₀ D₃ (6-2AP)

Figura 15. Structurile optimizate a izomerilor C₅₀ (D_{5h}) și C₅₀ (D₃).

De câțiva ani molecula C₅₀Cl₁₀, formată din 50 atomii de carbon și stabilizată prin 10 atomii de clor a fost sintetizată, izolată și caracterizată de către Xie și colaboratorii.²⁰

Pentru reproducerea spectrului experimental SERS am luat în considerare câteva modele teoretice structurale folosite pentru identificarea geometriei fullerenei C₅₀ din materialul fullerenic obținut. Iar pentru a identifica geometria izomerilor din filmele monodisperse, am creat constat oligomeri scurți C_n-C_n-C_n---C_n care sunt stabilizați prin legături covalente, de exemplu între pozițiile non-IPR a celor două perechi de pentagoane adiacente.

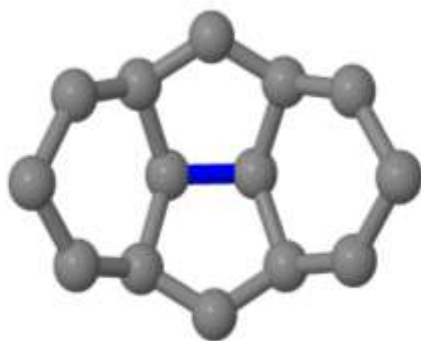


Figura 16. Unitatea structurală considerată pentru legarea între cele două custi C_{50} clasice.

Pornind de la monomeri fullerenei C_{50} cu simetrie D_{5h} și D_3 am creat constat dimeri C_n-C_n , iar procesul de cicloadiție l-am considerat $[2+2]$, cele două fullerene sunt legate prin două legături covalente. Astfel, pentru procesul de dimerizare a fullerenei C_{50} au fost considerată modalitatea de legarea a celor două custi prin legături pentagonale.

În figura 17 sunt prezentate structurile optimizate a dimerului $C_{50}-C_{50}$ pornind de la monomerul C_{50} cu simetrie D_{5h} , iar procesul de cicloadiție $[2+2]$ considerat este realizat prin legături pentagonale. Tot acelaș proces de cicloadiție s-a considerat și în cazul formării dimerului $C_{50}-C_{50}$ dar, în acest caz am luat în considerare monomerul cu simetrie D_3 .

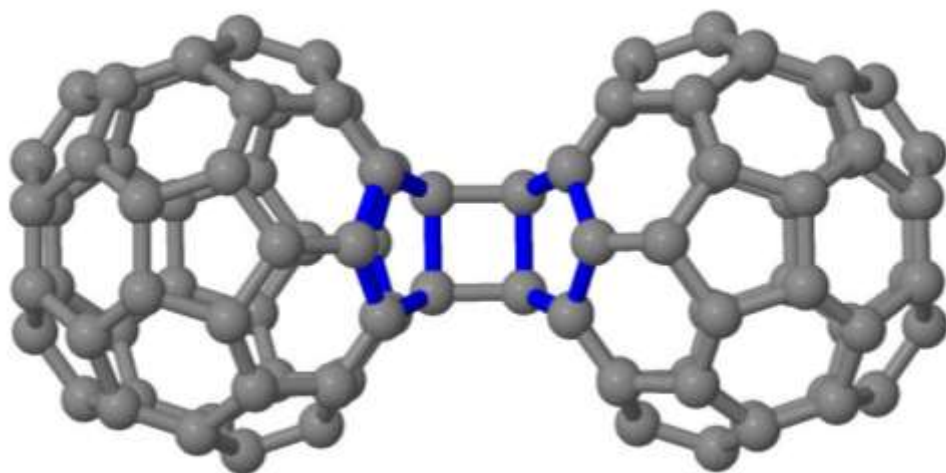


Figura 17. Structurile optimizate a dimerului $C_{50}-C_{50}$ legați prin legături pentagonale.

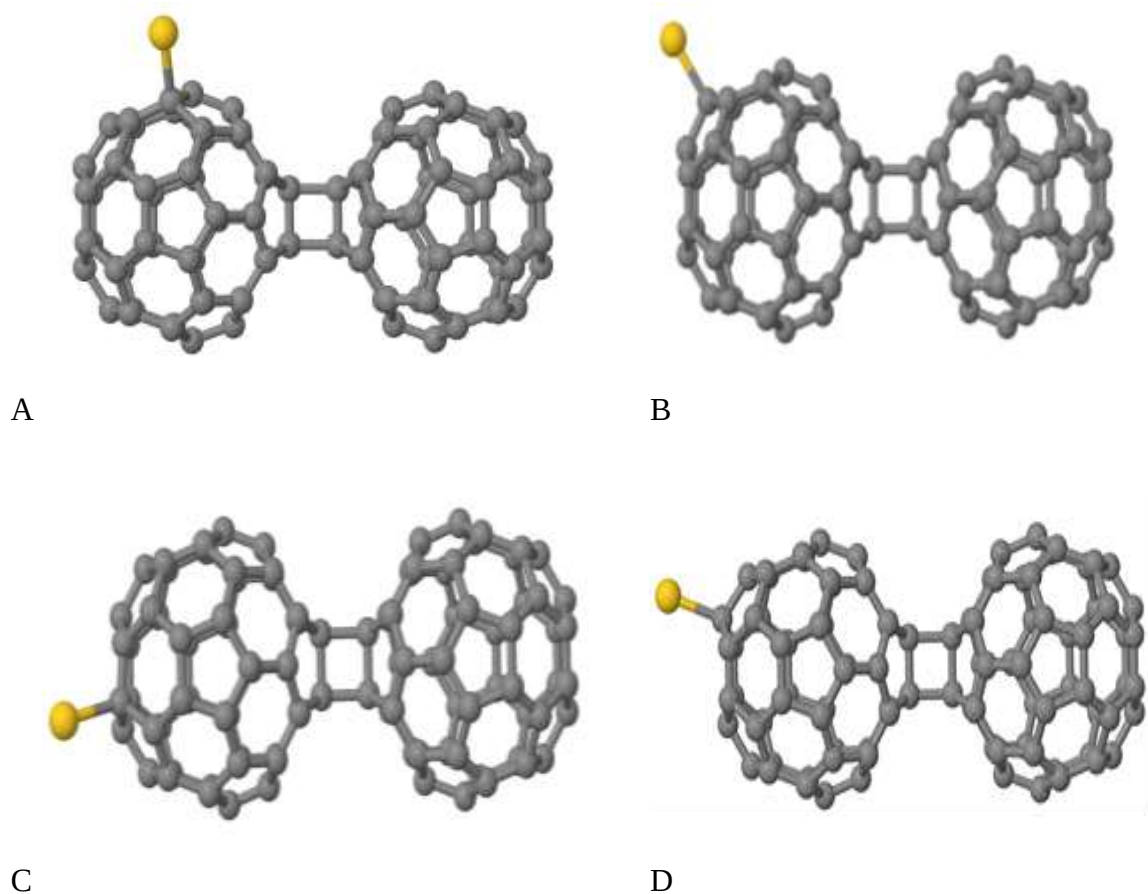


Figura 18. Diferite poziții a atomului de aur pe suprafața dimerului $C_{50}(D_{5h})-C_{50}(D_{5h})$.

Cu scopul de a ajuta la caracterizarea spectrelor experimentale ale fulleranelor C_{50} din materialul fullerenic depus pe substrat SERS (Klarite un substrat Au-SERS), am evaluat frecvențele vibraționale calculate cu cele experimentale ale speciilor neutre. Iar pentru a explica efectul SERS am calculat frecvențele vibraționale a dimerilor $C_{50}-C_{50}$ cu un atom de aur. Am creat consta modele pornind de la acelaș tip de cicloadiție [2+2], folosind acelaș mod de legare a dimerului și modificând poziția atomului de Au pe suprafața dimerului. Având în vedere costul ridicat al acestor calcule, geometria optimizării și modurile vibraționale au fost obținute cu metoda DFT cu funcțională BP86, setul de bază def2-SV(P), folosind programul Turbomole 6.2.

În figura de mai jos sunt prezentate structurile $C_{50}-C_{50}$ Au luate ca și model în explicarea efectului SERS. Pentru a simula interacția moleculelor C_{50} SERS filme subțiri, am considerat diferite poziții ale atomului de aur legate prin intermediul pentagonului de asemenea și prin intermediul hexagonului.

Simularea spectrului Raman a dimerului fullerenic $C_{50}-C_{50}Au$ cu diferite poziții ale atomului de aur, arată o potrivire cu spectrul experimental obținut pe substrat SERS. În continuare sunt reprezentate spectrele Raman simulate a celor patru modele (A, B, C, D) comparate cu spectrul experimental C_{50} .

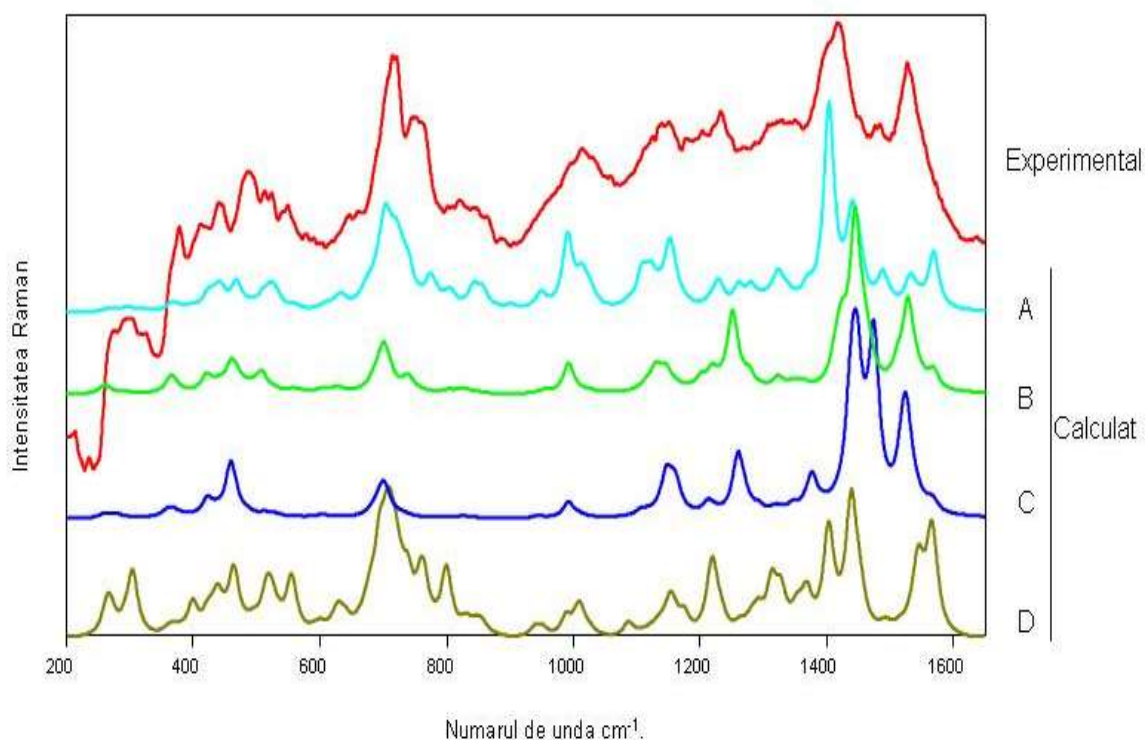


Figura 19. Spectrul SERS a filmului C_{50} în comparație cu spectrele modelelor $C_{50}-C_{50}Au$ cu diferite pozitii ale atomului de aur pe suprafața fullerenei.

Iar după cum putem observa nici unul dintre aceste spectre simulate nu explica în totalitate modurile vibrationale ale spectrului experimental, iar în acest caz am considerat o combinație a acestor spectre cu scopul ca una dintre aceste combinații se potrivesc mai bine cu experimentul.

Cu scopul de a simula spectrul Raman a fullerenei C_{50} datorat interacțiunii cu substratul SERS, am creat diferite modele pornind de la monomerii C_{50} (simetrie D_{5h} și D_3).

Datorită interacției cu substratul SERS (depus pe Klarite un substrat Au-SERS) simetria moleculei este redusă, iar liniile puternice ale filmului sunt suprimate, modurile slabe sunt amplificate. Interacțiile tari cu câmpul electromagnetic în apropierea substratului SERS pot fi simulate prin calcularea dimerului $C_{50}-C_{50}$ cu un atom de aur. În figurele de mai jos sunt

prezentate combinația modele spectrele Raman lor structurale luate în considerare pentru interpretarea spectrului SERS a materialui fullerenic și anume:

- a) Combinarea structurilor A și B
- b) Combinarea structurilor C și D

În figura de mai jos este prezentată compararea spectrului Raman simulat cu cel obținut experimental al filmului gros de C_{50} depus pe un substrat SERS. În continuare este comparat spectru C_{50} SERS experimental cu suma spectrelor Raman a modelelor A și B precum și spectrul dimerul C_{50} - C_{50} (D_{5h}). După cum o se poate observa prin compararea celor două spectre, spectrul simulat cu suma spectrele Raman a modelelor A și B reproduce ce mai bine spectrul experimental

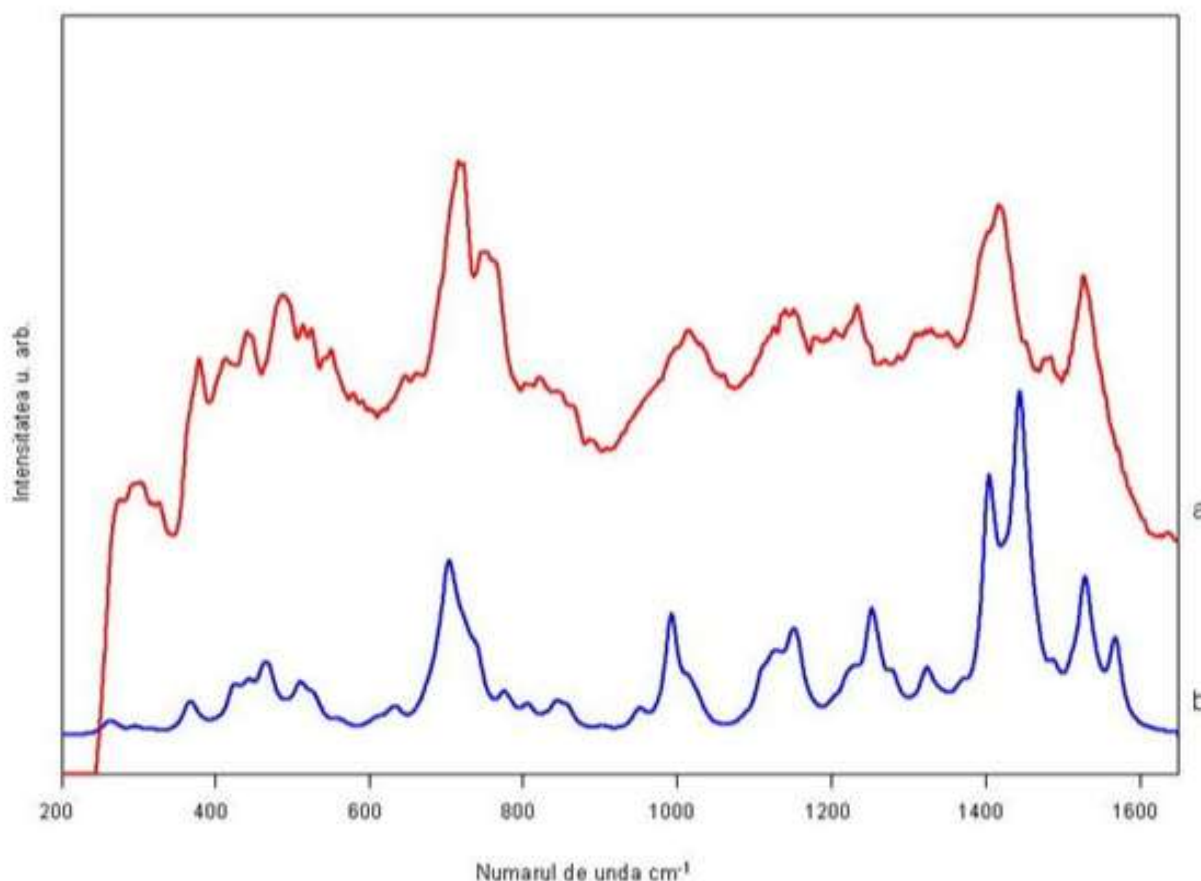


Figura 20. (a) Spectrul experimental SERS a filmului C_{50} și (b) Suma spectrului Raman simulat a structurilor C_{50} - C_{50} (D_{5h}) A și B.

În spectrul de mai jos este reprezentat combinarea spectrelor modelelor (C și D) pornind de la același monomer în construcția dimerului, iar ceea ce diferă este poziția atomului

de aur pe suprafața fullerenei. Prin compararea spectrului experimental cu suma spectrelor a celor două structuri, spectrul simulat nu redă în totalitate modurile vibraționale ale spectrului obținut experimental.

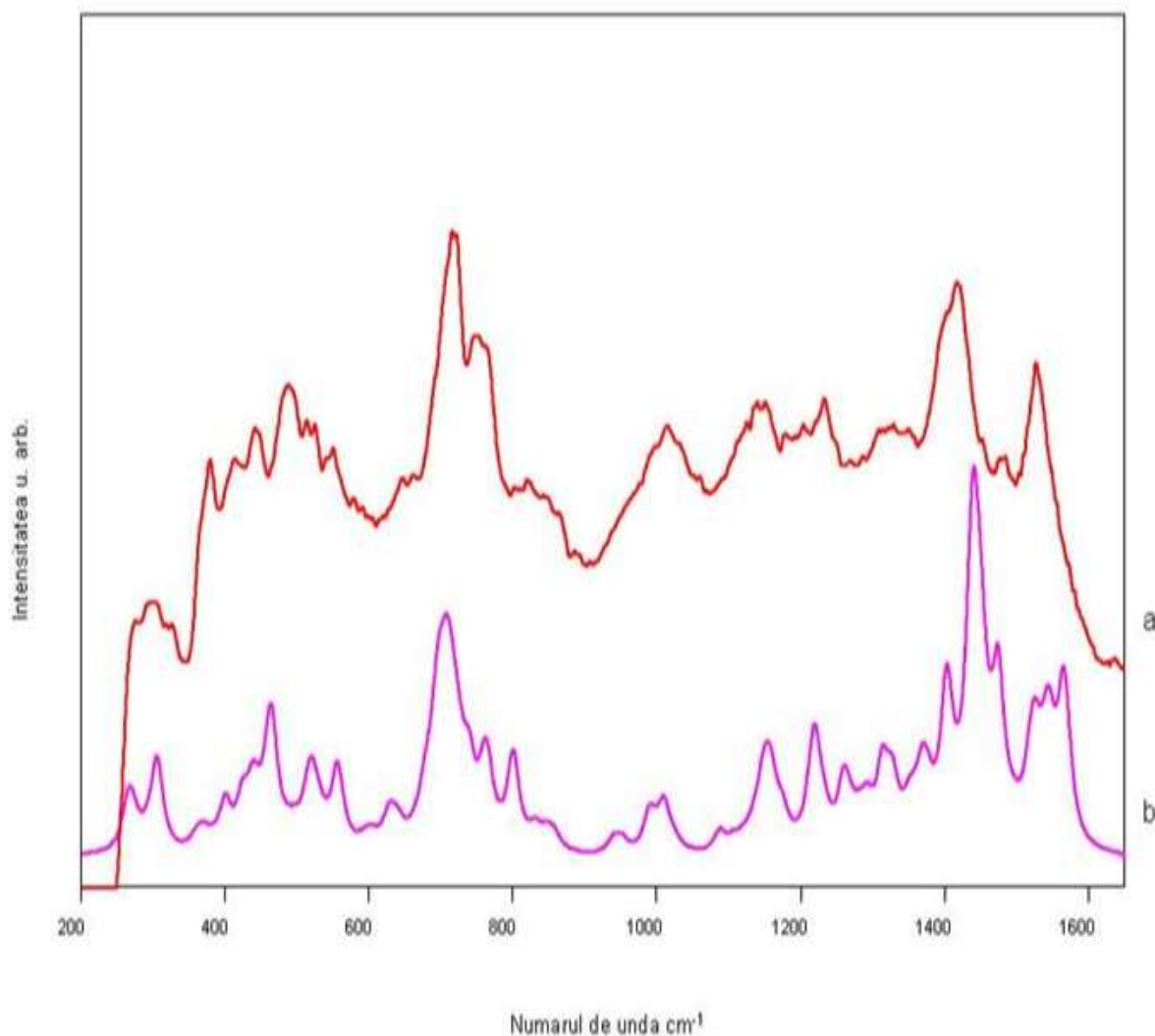


Figura 21. Spectrul experimental SERS a filmului C_{50} (linia roșie) și suma spectrelor simulate a structurilor dimerilor C_{50} - C_{50} (D_{5h}) C și D (linia linia roz).

Am comparat de asemenea spectrul SERS a filmului C_{50} (linia roșie) obținut experimental cu combinația care reproduce spectrul experimental cel mai bine și anume suma spectrului Raman a dimerilor C_{50} - C_{50} (D_{5h}) A și B precum și cu spectrul Raman a dimerului C_{50} - C_{50} (D_{5h}).

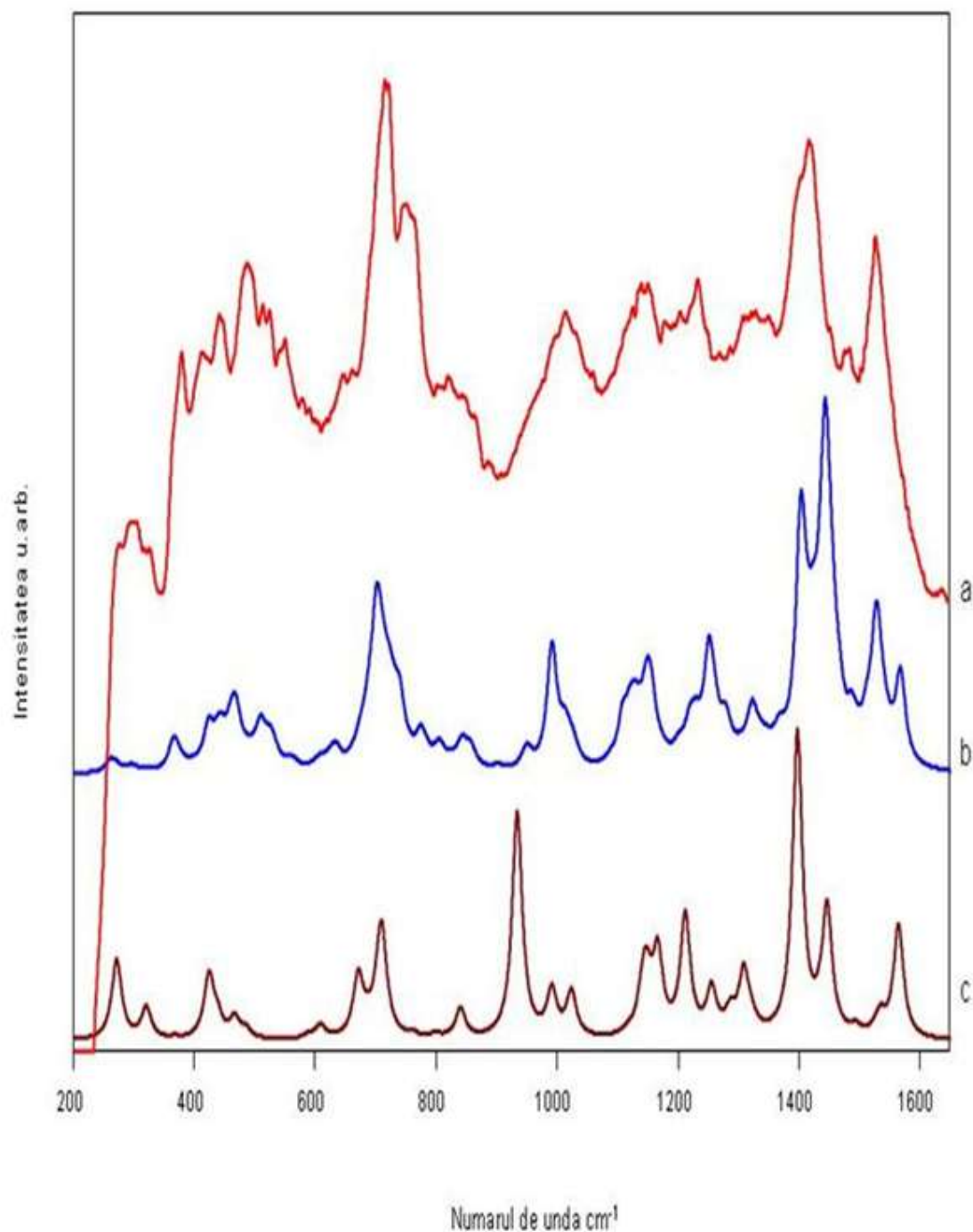


Figura 22. a) Spectrum experimental SERS pentru C_{50} film, b) suma spectrului simulat a structurilor dimerilor $C_{50}-C_{50}$ (D_{5h}) cu pozițiile diferite a atomului de aur (A și B) c) spectrul Raman simulat a dimerului $C_{50}-C_{50}$ (D_{5h}).

Spectrul Raman a $C_{50}-C_{50}$ (D_{5h}) prezintă o bandă comună în intervalul $600-800\text{ cm}^{-1}$ cu spectrul Raman a structurilor dimerilor $C_{50}-C_{50}$ (D_{5h}) cu pozițiile diferite a atomului de aur (A și B) precum și cu spectrul experimental SERS a filmului C_{50} . Comparând cele trei

spectrele combinația spectrului Raman a structurilor dimerilor C_{50} - C_{50} (D_{5h}) cu pozițiile diferite a atomului de aur (A și B) reproduce cel mai bine spectrul obținut experimental. Atunci când moleculele de C_{50} sunt absorbite pe o suprafață de aur, simetria moleculei C_{50} este redusă iar din acest motiv are loc o fragmentare a benzilor Raman și are loc de asemenea o degenerarea a modurilor vibraționale. Numărul modurilor vibraționale este crescut în spectrul SERS după cum se poate observa în figura de mai sus.

În continuare am construit un alt tip de modele structurale pornind de la monomerul C_{50} cu simetrie D_3 , acești dimeri diferă prin modul de aranjare a atomului de Au pe suprafața dimerului.

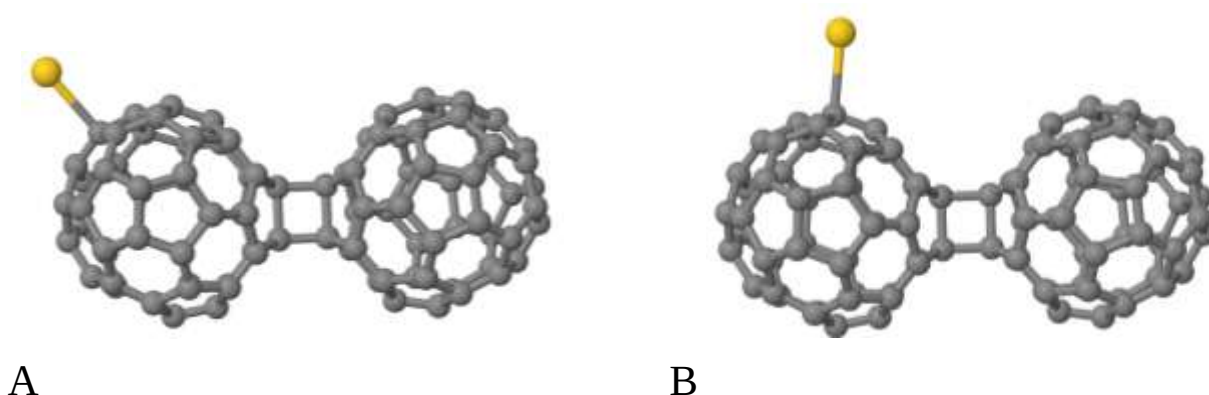


Figura 23. Diferite poziții a atomului de aur pe suprafața dimerului $C_{50}(D_3)$ - $C_{50}(D_3)$.

Pornind de la cele două modele structurale, geometria optimizării și modurile vibraționale au fost obținute cu metoda DFT cu funcționala BP86, setul de bază def2-SV(P), folosind programul Turbomole 6.2. Iar apoi au fost comparate spectrele simulate cu spectrele experimentale ale filmului de C_{50} (Klarite un substrat Au-SERS).

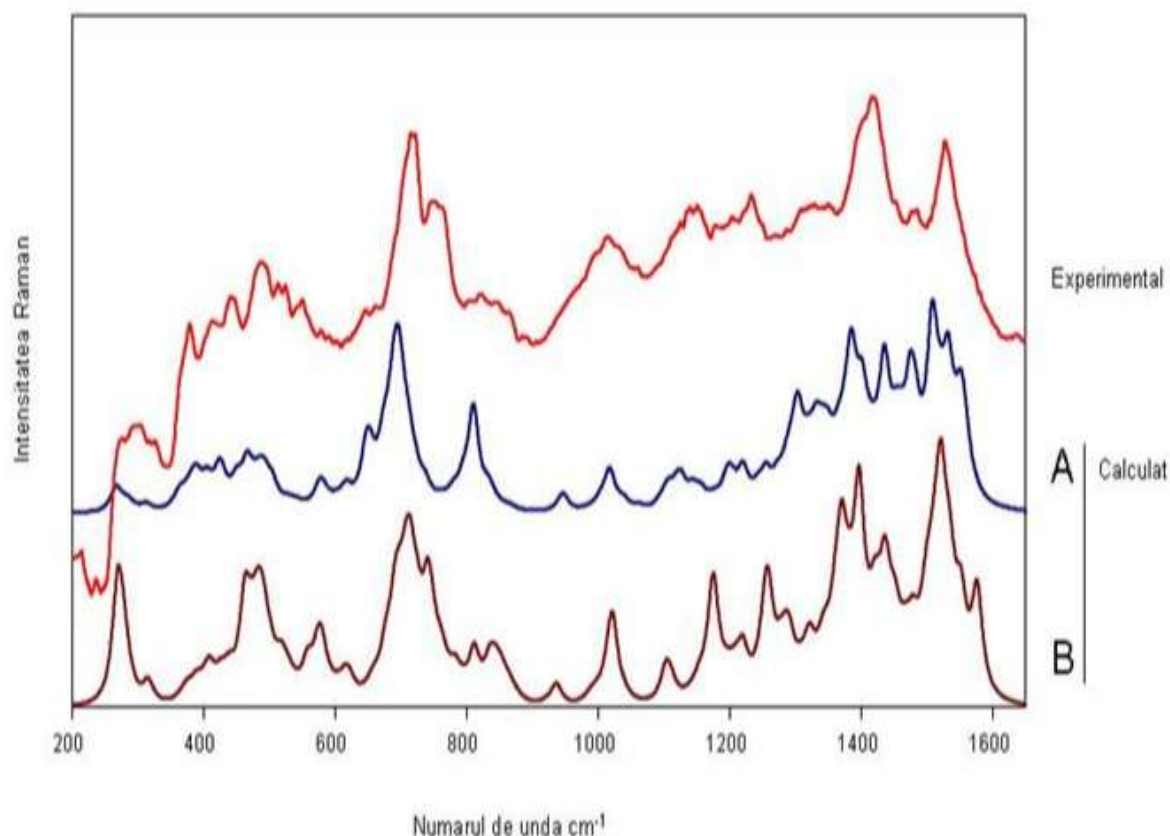


Figura 24. Spectrul SERS a filmului C_{50} (linia roșie) în comparație cu spectrele modelelor C_{50} - $C_{50}Au$ (D_3) cu diferite poziții ale atomului de aur pe suprafața fullerenei.

Comparând cele două spectre SERS și spectrele Raman ale C_{50} - $C_{50}Au$ pornind de la monomerul cu simetrie D_3 , se pot observa câteva diferențe. Astfel cele mai intense benzi sunt cele de la $600-800\text{ cm}^{-1}$ precum și intervalul $1350-1600\text{ cm}^{-1}$, iar aceste moduri vibraționale obținute în urma calculelor nu reproduc în totalitate modurile vibrationale din spectrul experimental. Am considerat în continuare suma spectrelor celor două structuri cu diferite poziții ale atomul de aur în eventualitatea unei reproduceri mai bune a spectrului experimental.

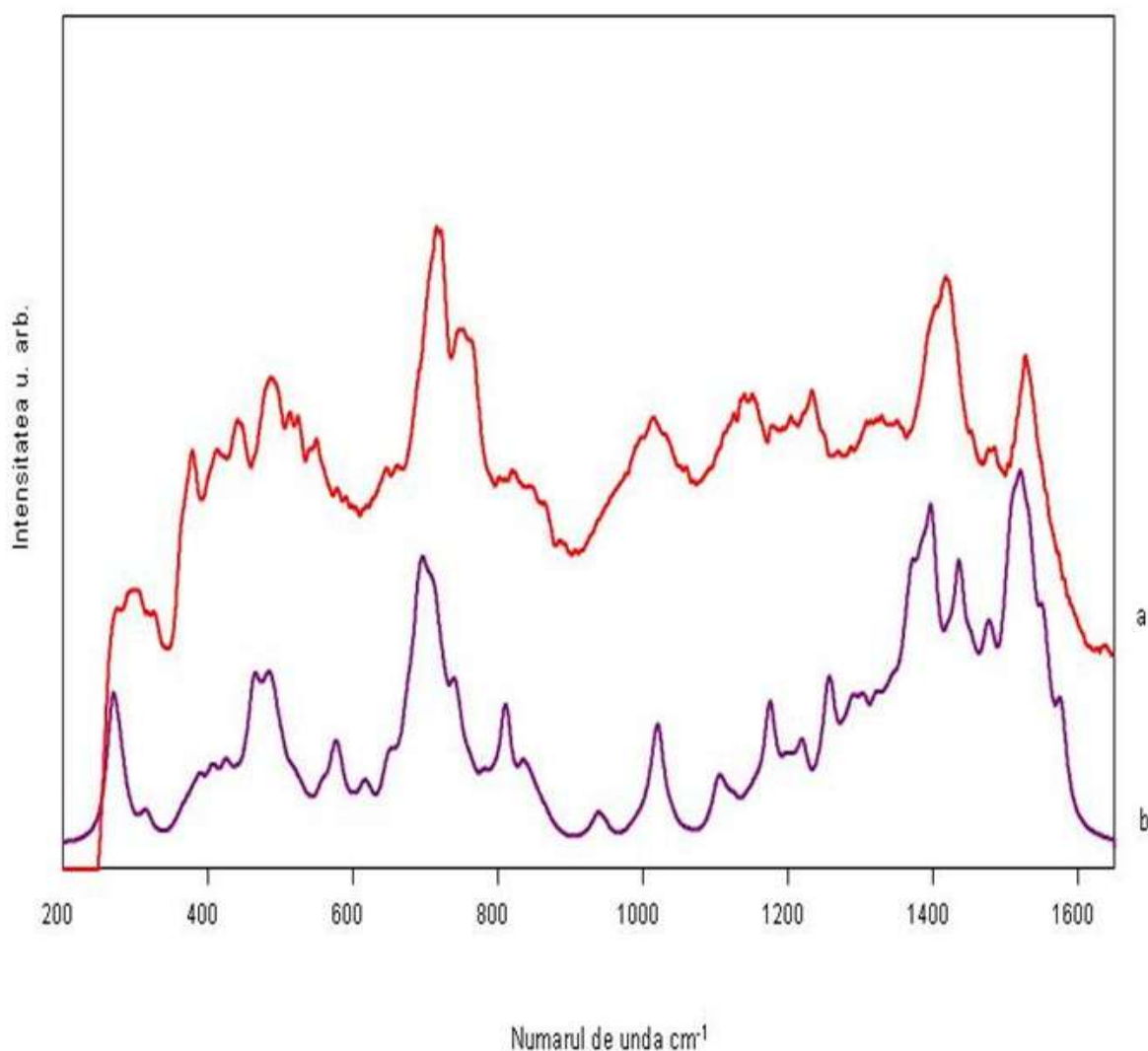


Figura 25. Spectrul SERS a filmului C_{50} (linia roșie) și suma spectru simulat a structurilor dimerilor C_{50} - C_{50} (D_3) A și B (linia mov) .

Combinăția spectrelor modelelor luate în considerare pornind de la monomerul cu simetrie D_3 nu reproduc în totalitate spectrul obținut experimental. Toate aceste schimbări indică clar o interacție dintre moleculele C_{50} și particulele de aur (sau interacție cu substratul SERS), dar unul dintre posibilele motive pentru care reproducerea cu experimentul nu este posibilă este datorat faptului ca în materialul nou creat există probabil urme puține a izomerul C_{50} (D_3).

În următorul spectru este prezentat suma spectrelor simulate a structurilor dimerilor C_{50} - C_{50} (care au fost construiți pornind de la monomerii C_{50} cu simetrie D_{5h} și D_3) cu diferite poziții ale atomului de aur precum și cu spectru experimental C_{50} SERS

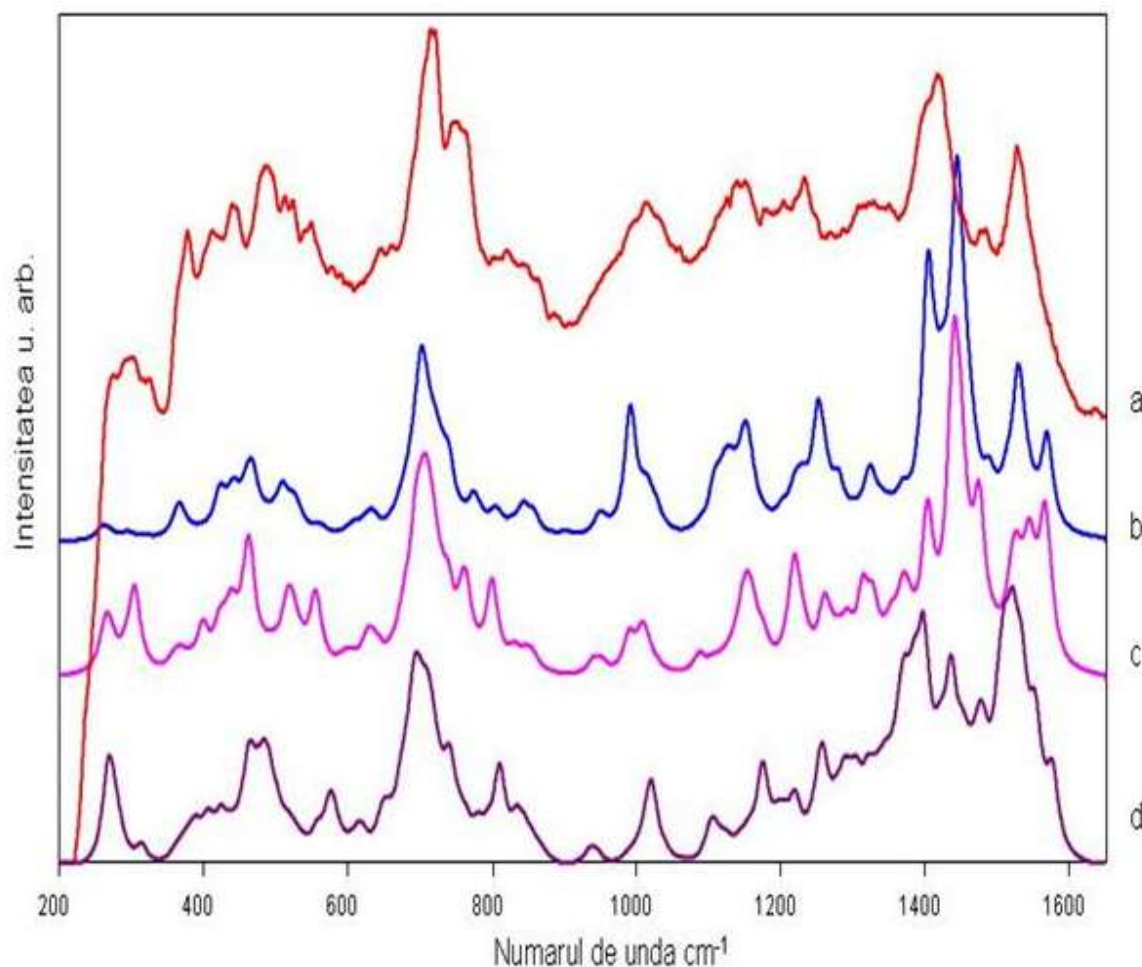


Figura 26. a) Spectrum SERS a C_{50} SERS (linia rosie), b) Suma spectrului Raman simulat a structurilor dimerilor C_{50} - C_{50} (D_{5h}) A și B (linia albastră), c) Suma spectrului Raman simulat a dimerilor C_{50} - C_{50} (D_{5h}) C și D, d) Suma spectrului Raman simulat a dimerilor C_{50} - C_{50} (D_3) A și B.

Modificările semnificative pot fi observate în pozițiile și intensitățile benzilor prin compararea spectrului SERS a fimului C_{50} și suma spectrelor Raman a structurilor dimerilor (C_{50} - C_{50} (D_{5h}) A și B (linia albastră), C_{50} - C_{50} (D_{5h}) C și D precum și C_{50} - C_{50} (D_3) A și B. După cum putem observa din spectrele de mai sus se poate observa că suma spectrelor pornind de la monomerul D_{5h} , pozițiile A și B ale atomului de aur reproduc cel mai bine spectrul experimental al C_{50} SERS.

2.2.3.5 C₆₀H₂₁F₉

Accentul în această parte este pus pe obținerea de materiale noi, pornind de la molecula C₆₀H₂₁F₉, sintetizată de către Kabdulov și colaboratorii.²¹ În grupul condus de către Prof. Kappes (Universitatea Karlsruhe) sa realizat depunerea precursorului C₆₀H₂₁F₉ pe o suprafață de HOPG. Spectrum Raman au fost făcute la temperatura camerei folosind o peliculă groasă a filmului C₆₀H₂₁F₉ depus pe suprafață de HOPG.

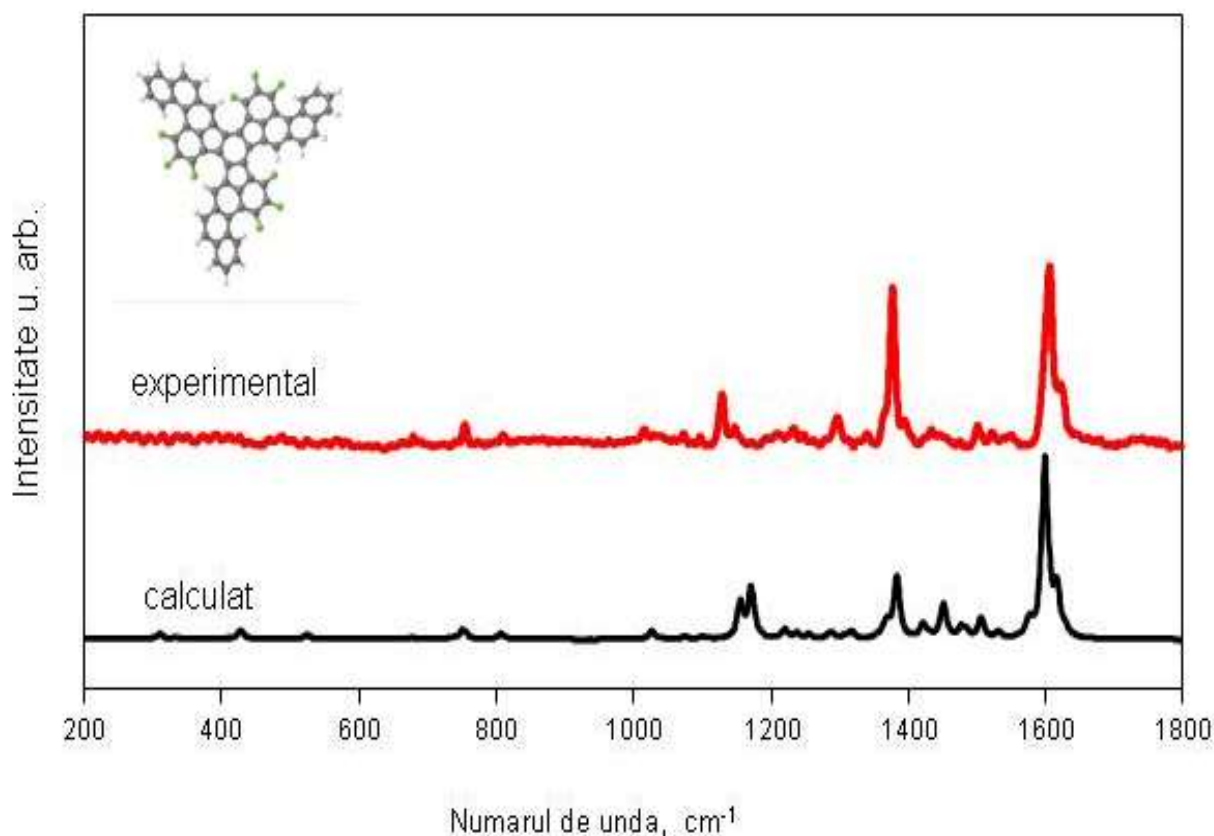


Figura 27. Compararea spectrului Raman calculat (lina neagră), cu cel experimental al filmului C₆₀H₂₁F₉ (linia roșie).

Prin compararea spectrului Raman a C₆₀H₂₁F₉ obținut experimental cu spectrul de absorbție obținut în urma calculelor (DFT, TURBOMOLE 6.2, cu funcționala BP86 și setul de bază def-SV(P)), se observă legătura dintre structură și spectru. Ambele spectre prezintă aceleași moduri vibraționale. Calculele au fost făcute pe o moleculă izolată, fără a include interacțiunile moleculare cu vecini. În ciuda acestor diferențieri acordul între teorie și experiment este aproape perfectă, ceea ce ne încurajează să continuăm această activitate și să se aplice această strategie și pentru alte sisteme.

2.3 Concluzii

În această parte am dezvoltat o metodologie generală care permite elucidarea structurilor moleculare ale clusterilor de fullerene bazându-ne pe spectrele vibraționale obținute experimental cât și calculele de teoria funcționalei de densitate (DFT).

Cu scopul de a ajuta la interpretarea spectrelor experimentale precum și de a identifica geometria fullerenelor non-IPR, a materialului fullerenic s-au efectuat calcule cu ajutorul teoriei funcționalei de densitate (DFT), atât pentru monomeri cât și pentru dimeri concentrându-ne mai ales asupra spectrelor Raman și IR. Geometria de pornire a fullerenelor a fost obținută cu ajutorul programului CaGe. Calculele au fost realizate cu ajutorul programului Turbomole, urmată apoi de metoda RI-DFT, cu funcționala Becke-Perdew (BP86), folosind două seturi de bază: *def-SV(P)* și *def2-SV(P)* pentru a calcula structura și spectrele vibraționale. Lungimea de undă care a fost folosită în calcul spectrului Raman a fost de 785 nm.

Am presupus că proprietățile vibronice ale oligomerilor care formează filmele de fullerenă ar putea fi descrise cu ajutorul dimerilor C_n-C_n (calcularea oligomerilor lungi este considerată prea costisitoare). Această strategie este rezonabilă pentru a recunoaște relația dintre teorie și experiment.

Apoi au fost comparate spectrele IR calculate pentru moleculele neutre, cationi și anioni, de unde putem observa diferențierea dintre spectrele speciilor analizate. Cu ajutorul spectrelor simulate s-au putut identifica liniile spectrale ale speciilor existente în spectrul obținut experimental. O analiză a spectrelor IR obținute experimental ale diferitelor specii ale fullerenei C_{60} este posibilă prin atribuirea liniilor de absorbție obținute în urma calculelor prin metoda DFT.

Pentru reconstruirea spectrului Raman obținut experimental a fimului C_{58} am creat modele structurale pornind de la izomeri fullerenei C_{58} care au energiile cele mai joase. Pornind de la monomeri C_{58} cu simetrie: C_s , C_{3v} și C_2 am creat dimeri iar procesul de cicloadiție l-am considerat [2+2]. Pentru conectarea cuștilor între ele am considerat mai multe tipuri de legare. S-au obținut spectrele Raman ale dimerilor $C_{58}-C_{58}$, cu diferite modalități de legare. Cu ajutorul spectrelor Raman s-au putut diferenția modurile de vibrație ale materialului fullerenic C_{58} obținut experimental în comparație cu spectrele Raman a diferiților dimeri lași în considerare, precum și diferențierea între dimeri formați cu diferite modalități de legare.

A fost de asemenea simulate spectrele Raman a filmului C_{60} oxidat obținut experimental. S-au efectuat mai multe calcule DFT la nivel de teorie BP86 cu setul de bază def-SV(P), pentru mai multe structuri moleculare cum ar fi: C_{60} , $C_{60}O$, $C_{60}O_5$, dimer $C_{60}-C_{60}$, complexul $C_{60}-O-C_{60}$, complexul $C_{60}-O-C_{60}-O-C_{60}$. Suprinzător spectrul oxidat a filmul C_{60} este dominat de trăsături pronunțate spectrale care sunt caracteristice spectrului C_{60} (filme subțiri) curat. Toate modurile Hg și Ag supraviețuiesc procedurii de oxidare. Prin compararea spectrului simulat cu cel obținut experimental a complexului de C_{60} apar câteva modificări. Cu toate acestea am găsit o caracteristică unică de oxigen derivat. În regiunea $1300-1600\text{ cm}^{-1}$ în spectrul experimental $C_{60}O$ (culoare roșie) apare o bandă nouă iar aceasta se poate reproduce cu ajutorul spectrului simulat și anume prin suma tuturor spectrelor Raman simulate pentru modele considerate, care ilustrează o reproducere aproape perfectă cu umarul derivat pentru oxigen centrat de la 1458 cm^{-1} .

Cu scopul de a ajuta la caracterizarea spectrelor experimentale ale fullerenelor C_{60} și C_{50} din materialul fullerenic depus pe substrat SERS, am evaluat frecvențele vibraționale calculate cu cele experimentale ale speciilor neutre. Iar pentru a explica efectul SERS am calculat frecvențele vibraționale:

- a) Pentru o mai bună interpretare a efectului SERS și anume pentru a înțelege interacția moleculei C_{60} cu substratul SERS (Klarite un substrat Au-SERS), am calculat spectrele vibraționale a moleculei C_{60} cu un atom de aur. Iar cu ajutorul spectrului simulat $C_{60}Au$ s-a putut explica modurile vibraționale apărute în spectrul experimental a filmului C_{60} depus pe un substrat SERS. În concluzie, numărul modurilor vibraționale este crescut în spectrul filmului C_{60} depus pe un substrat SERS iar acest spectrul s-a putut reproduce cu ajutorul spectrului simulat pentru fullerenul C_{60} cu un atom de aur. Atunci când moleculele de C_{60} sunt adsorbite pe o suprafață de aur, simetria I_h a moleculei C_{60} este redusă iar din acest motiv are loc o fragmentare a benzilor Raman și are loc de asemenea o degenerarea a modurilor vibraționale.
- b) Din compararea spectrelor teoretice obținute pentru cele șase modele structurale ale dimerului $C_{50}-C_{50}$ cu diferite poziții ale atomului de aur (pornind de la cei doi izomeri C_{50} cu simetrie D_{5h} și D_3) cu spectrul experimental a filmului C_{50} depus pe un substrat SERS se poate trage o singură concluzie: dintre modelele structurale ale dimerului $C_{50}-C_{50}$ (pornind de la monomerul C_{50} cu simetrie D_{5h}) diferite poziții ale atomului de aur pe suprafața cușii A, B, C și D combinația spectrelor A și B dau niște benzi teoretice care se regăsesc în spectrul experimental, iar modelele structurale ale dimerului $C_{50}-C_{50}$

(pornind de la monomerul C_{50} cu simetrie D_3) nu reproduc în totalitate spectrul experimental a filmului C_{50} depus pe un substrat SERS.

Concordanța foarte bună între spectrul experimental Raman și spectrul simulat obținut pe baza calculelor teoretice DFT a structurii planare $C_{60}H_{21}F_9$. Cele două spectre prezintă aceleași moduri vibraționale, acordul între teorie și experiment a fost aproape perfect.

3. Descrierea topologică a rețelelor cristaline

Sunt prezentate aici operațiile pe mape care s-au folosit în construcția unității de bază a rețelelor cristaline noi construite, precum și caracterizarea acestor rețele din punct de vedere topologic cu ajutorul polinomului Omega.

3.1 Operații pe mape

Sunt cunoscute mai multe operații pe mape, care sunt utilizate în construcția rețelelor cristaline. O mapă M se poate defini ca o reprezentare combinatorială a unei suprafețe închise.

3.2 Polinomul Omega

Graful molecular poate fi reprezentat printr-o secvență de numere, o matrice, un polinom sau un număr derivat din acesta (numit indice topologic). Pentru o structură dată aceste reprezentări se doresc a fi unice.

Polinomul de enumerare a fost introdus în Chimia Matematică de către Hosoya, iar expresia generală a polinomului este:

$$P(G, x) = \sum_k p(G, k) \cdot x^k$$

unde $p(G, k)$ este frecvența de apariție a selecțiilor/partițiilor proprietăților grafului G , de dimensiune k , prezente ca exponent k .

Polinomul de enumerare Omega este util în descrierea topologică a structurilor benzenoide. Panglicile qoc pot descrie helicitatea torilor și a tuburilor cu acoperire polihexă. Coeficientul termenului cu exponentul $c=1$ din polinomul Omega are o utilitate topologică; el reprezintă un indice topologic numit n_p și dă numărul pentagoanelor care apar la fullerene mici ca un factor al destabilității.

3.3 Polinomul Omega în rețele de tip cristalin

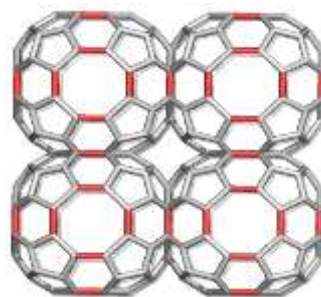
În acest subcapitol se prezintă rețele de tip cristalin caracterizate din punct de vedere topologic cu ajutorul polinomului Omega.

3.3.1 Unitatea de rețea S_2CL

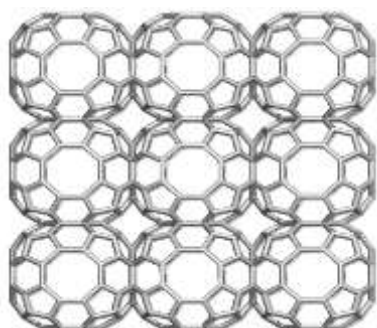
Unitatea de rețea, numită S_2CL , a fost construită printr-o transformare cu secvența $Tr(Du(Med(Le(Oct))))$; este o rețea periodică triplă. Această secvență de operații introduce triple de pentagoane într-o suprafață poligonală, care încalcă regula pentagonului izolat (IPR-Isolated Pentagon Rule), condiție de stabilitate în cazul fullerenelor clasice.



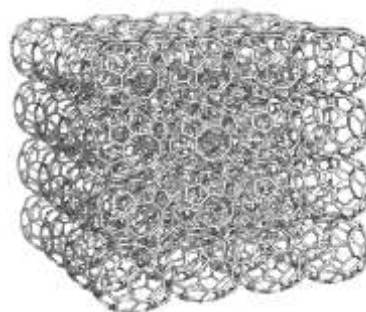
111



222



333



444

Figura 28. Rețea formată prin secvența $Tr(Du(Med(Le(Oct))))$. Culoarea roșie marchează fața octagonului identificată în construirea rețelei.

În figura 28 se poate observa unitatea rețelei (111), și domenii structurale (kkk), ex. (222), (333), și (444), k fiind numărul de unități repetitive pe fiecare dimensiune a spațiului. Reteau S_2CL a fost obținută prin identificarea unităților la fețele octagonale. În acest fel apare ordonarea canalelor cum ar fi cele din zeoliți. Descrierea topologică a rețelei S_2CL s-a realizat cu ajutorul polinomului Omega, iar în tabelul 1 sunt prezentate formulele analitice pentru calculul polinomului Omega într-o rețea infinită S_2CL precum și exemple de calcul numeric.

Tabel 1. Polinomul Omega în S_2CL ; $R_{\max}=8$.

Formule
$\Omega(S_2CL, x) = 24a^3 \cdot x^1 + 6a(a^2 + 9a - 4) \cdot x^2 + 12a(a-1)^2 \cdot x^4 + 3a \cdot x^{a(8+4(a-1))}$
$\Omega'(S_2CL, 1) = 24a^2(4a + 1)$
$\Omega''(S_2CL, 1) = 48a(a^4 + 2a^3 + 4a^2 - 4a + 2)$
$CI(S_2CL) = 24a(384a^5 + 190a^4 + 20a^3 - 12a^2 + 7a - 4)$

Exemple		
Net	Omega	CI
111	$24x+36x^2+3x^8$	14040
222	$192x+216x^2+24x^4+6x^{24}$	741600
333	$648x+576x^2+144x^4+9x^{48}$	7858872
777	$8232x+4536x^2+3024x^4+21x^{224}$	1161954360
888	$12288+6336x^2+4704x^4+24x^{288}$	2567169792

Proiectarea structurii cristaline ipotetice S_2CL a fost efectuată prin utilizarea operațiilor pe mape. Această rețea are ca scop simularea canalelor care apar în unii zeoliți. Topologia rețelei propuse a fost descrisă cu ajutorul polinomului Omega.

3.3.2. Unitatea de rețea $\text{Tr}(\text{P}_4(\text{M}))$

Unitatea acestei rețele a fost construită pornind de la o unitatea de bază, obținută printr-o succesiune de operații pe mape și anume $\text{Tr}(\text{P}_4(\text{M}))$, unde M reprezintă Octaedrul.¹⁷

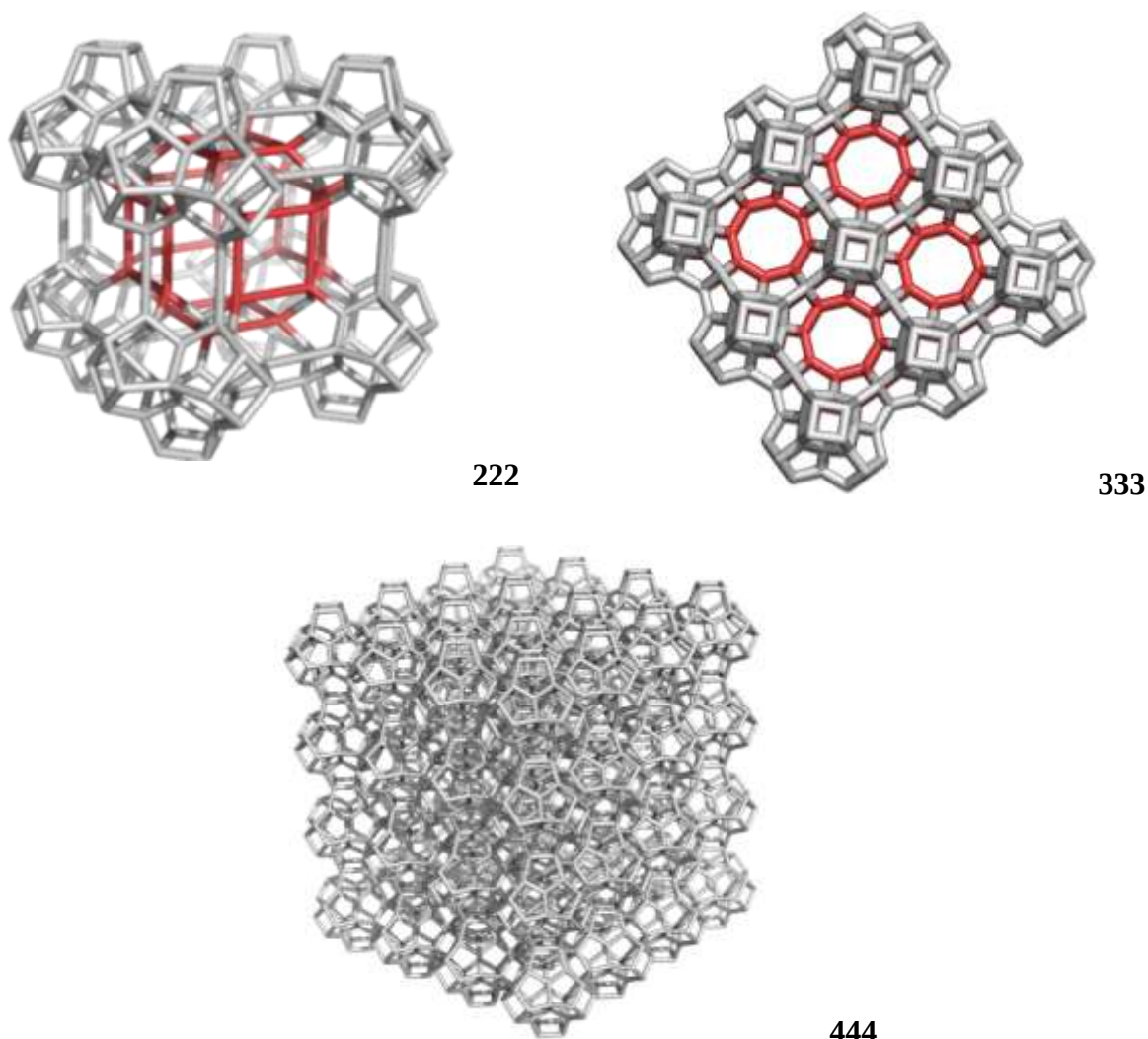


Figura 29. Rețeau $\text{Tr}(\text{P}_4(\text{M}))$: (222, 333, 444); M reprezintă octaedrul.

În figura 29 se poate observa unitatea rețelei construită prin identificarea fețelor quadrilaterale. Structura de tip cristal prezintă goluri orientate ca și cele întâlnite în zeoliți, alumino-silicati naturali folosiți pe scară largă în sintezele de chimie ca și catalizatorii. Unitatea implicată în construcția rețelei $\text{Tr}(\text{P}_4(\text{M}))$, ca structura hidrogenată arată stabilitate

moderată, după cum rezultă din căldura de formare (HF), energia totală (TE) și groapa de potențial HOMO-LUMO Gap (HLGAP), calculate prin metoda semiempirică PM3.

Energia totală, per atomii grei a structurilor din tabelul 2 și figura 7 se situează între valorile pentru adamantan (-3305.19 kcal/mol) și C₆₀ (-2722.45 kcal/mol), luată ca molecula standard în nanostructuri; același lucru este valabil și în cazul diferenței de potențial HOMO-LUMO.

Calcululele folosind teoria funcționalei de densitate bazată pe metoda SCC-DFTB, în substructuri hidrogenate din diamant au arătat aceeași stabilitate ca ordonarea dată prin abordarea PM3.

Tabelul 2. Calcule de mecanică cuantică, prin metoda PM3, pentru unele unități proiectate prin Tr (P₄(M)): caldura de formare (HF), energia totală (TE) și HOMO-LUMO Gap (HLGAP).

Nume	Nr. atomi grei	Caldura de formare (kcal/mol)	Caldura de formare /nr. atomi grei	Energia totală (kcal/mol)	Energia totala/nr. atomi grei	HOMO-LUMO Gap (eV)	Sym.
Ico	110	1216.81	11.06	-328026	-2982.05	11.79	I _h
Oct	44	448.67	10.19	-131248	-2982.92	12.17	O _h
T	22	308.48	14.022	-65540	-2979.09	11.99	T _d

Polinomul Omega (calculat la R_{max}) folosit în investigarea rețelei Tr(P₄(M)) se poate calcula cu formulele de mai jos:

$$\Omega(G, x) = 24a(a+1)x + 12(a(a+1) + (a-2))x^2 + 24(a(a-2) + 1)x^3 + 4(a-1)^3 x^6 + 3(a-1)x^{(2a)^2}$$

$$\Omega'(G, 1) = |E(G)| = 36a^2(a+1)$$

$$CI(G) = 1296a^6 + 2544a^5 + 1344a^4 - 144a^3 + 144a^2 - 120a + 24$$

Formulele de mai sus pot fi verificate cu exemplele enumerate în tabelul 3.

Tabelul 3. Exemple de calcul, polinomul Omega și CI.

A	Polinomul Omega	CI
1	$48x + 12x^2$	5088
2	$144x + 72x^2 + 24x^3 + 4x^6 + 3x^{16}$	185064
3	$288x + 156x^2 + 96x^3 + 32x^6 + 6x^{36}$	1668912
4	$480x + 264x^2 + 216x^3 + 108x^6 + 9x^{64}$	8250168
5	$720x + 396x^2 + 384x^3 + 256x^6 + 12x^{100}$	29025024
6	$1008x + 552x^2 + 600x^3 + 500x^6 + 15x^{144}$	81963528

Calcululele au fost efectuate cu ajutorul programului Nano Studio.

În figura 30 sunt reprezentate transformatele structurilor platonice prin secvența $\text{Tr}(P_4(M))$ pe mape: M=Tetraedru T (stânga); M=Octaedru Oct (centru) și M=Icosaedru Ico (dreapta), iar culoare roșie este folosită pentru a arata substructurile aferente.

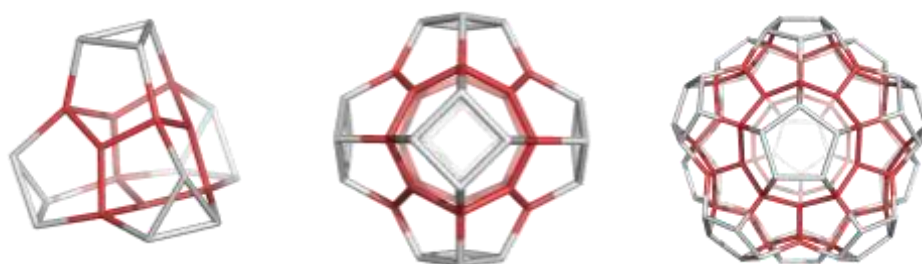


Figura 30. Transformarea structurilor platonice prin secvența $\text{Tr}(P_4(M))$.

A fost construită o nouă rețea cristalină, cu ajutorul secvenței de operații pe mape $\text{Tr}(P_4(M))$. A fost demonstrat că monomerul octaedric este cel mai stabil (ca specie hidrogenată), cu stabilitate între adamantan și fullerenă C_{60} , calculate prin metoda PM3.

3.3.3 Alte rețele cristaline

Rețelele prezentate aici au fost construite prin combinarea operațiilor pe mape.

3.3.3.1 Rețeaua A

Unitatea acestei rețele este un izomer de cuboctaedru (care este medialul cubului și octaedrului). Rețeaua este construită prin identificarea unor pătrate (Figura 8). Polinomul Omega în cazul acestei rețele se calculează cu formulele de mai jos:

$$\Omega(G, x) = 4a(2a-1)x^1 + (2a^3 + 7a^2 + 3a - 4)x^2 + ax^{2a(a+2)} + ax^{3a(a+1)} + (a-1)x^{4(a-1)(3a+2)}$$

$$|E(G)| = \Omega'(G, 1) = 21a^3 + 13a^2 - 2a$$

$$CI(G) = 441a^6 + 389a^5 + 291a^4 - 5a^3 - 272a^2 - 8a + 80$$

Exemple pentru verificarea formulelor se găsesc în Tabelul 4.

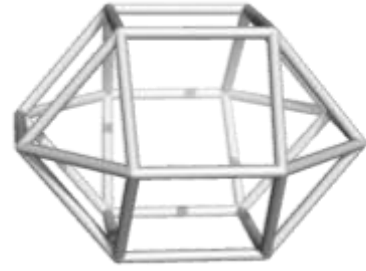
Tabel 4. Polinomul Omega și Index CI pentru rețeaua A, exemple

A	Polinomul Omega	CI
1	$4x^1 + 8x^2 + 2x^6$	916
2	$24x^1 + 46x^2 + 2x^{16} + 2x^{16} + 2x^{18} + 1x^{32}$	44264
3	$60x^1 + 122x^2 + 3x^{30} + 3x^{36} + 2x^{88}$	437060
4	$112x^1 + 248x^2 + 4x^{48} + 4x^{60} + 3x^{168}$	2274544
5	$180x^1 + 436x^2 + 5x^{70} + 5x^{90} + 4x^{272}$	8280740
6	$264x^1 + 698x^2 + 6x^{96} + 6x^{126} + 5x^{400}$	23966456
7	$364x^1 + 1046x^2 + 7x^{126} + 7x^{168} + 6x^{552}$	59104804
8	$480x^1 + 1492x^2 + 8x^{160} + 8x^{216} + 7x^{728}$	129524240

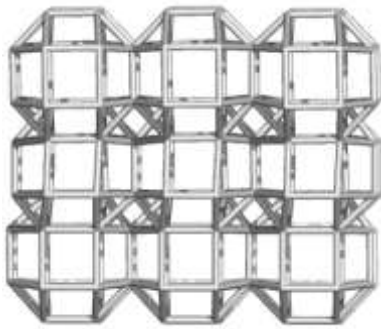
În figura 31 se poate observa unitatea rețelei (111a și 111b) și domeniul format cu câte trei unități (333a și 333b), pe fiecare dimensiune.



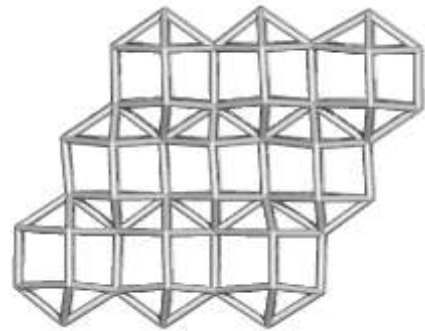
111a



111b



333a



333b

Figura 31. Rețeau A, unitatea 111 (sus) și 333 (jos).

3.3.3.2 Rețeau B

Unitatea acestei este diferită de rețeau A prin faptul că muchiile ce marginesc triunghiuri în A au fost șterse. De asemenea, această rețea nu este translatabilă decât pe două direcții (după cum se poate observa în figura de mai jos); o astfel de rețea se cheamă dublu-periodică.

Formulele pentru polinomul Omega în cazul rețelei B sunt prezentate în continuare:

$$\Omega(G, x) = 4 \sum_{i=1}^{a-1} x^{(10+4(a-2))i} + 2x^{2a(2a+1)} + 1x^{16a^3}$$

$$|E(G)| = \Omega'(G, 1) = 4a^2(6a+1)$$

$$|V(G)| = 8a^2(a+1)$$

$$\Omega''(G, 1) = 245a^6 + \frac{64}{3}a^5 + \frac{64}{3}a^5 - 8a^3 + \frac{20}{3}a^2 - \frac{8}{3}a$$

$$CI(G) = 320a^6 + \frac{512}{3}a^5 - \frac{16}{3}a^4 - 16a^3 + \frac{32}{3}a^2 - \frac{8}{3}a$$

$$= \frac{8}{3}a \left(120a^5 + 64a^4 - 2a^3 - 8a^2 - 4a - 1 \right)$$

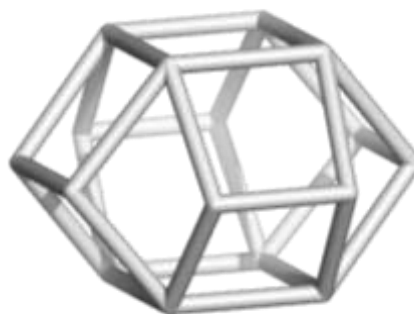
Tabel 5. Polinomul Omega și indicele Cluj-Ilmeneau (CI) pentru rețeau B: Exemple

A	Polinomul Omega	CI
1	$2x^6 + 2x^8$	584
2	$4x^{10} + 2x^{20} + 1x^{128}$	25680
3	$4x^{14} + 4x^{28} + 2x^{42} + 1x^{432}$	273784
4	$4x^{18} + 4x^{36} + 4x^{54} + 2x^{72} + 1x^{1024}$	1482912
5	$4x^{22} + 4x^{44} + 4x^{66} + 4x^{88} + 2x^{110} + 1x^{2000}$	5527720
6	$4x^{26} + 4x^{52} + 4x^{78} + 4x^{104} + 4x^{130} + 2x^{156} + 1x^{3456}$	16246256
7	$4x^{30} + 4x^{60} + 4x^{90} + 4x^{120} + 4x^{150} + 4x^{180} + 2x^{210} + 1x^{5488}$	40497240
8	$4x^{34} + 4x^{68} + 4x^{102} + 4x^{136} + 4x^{170} + 4x^{204} + 4x^{238} + 2x^{272} + 1x^{8192}$	89447744

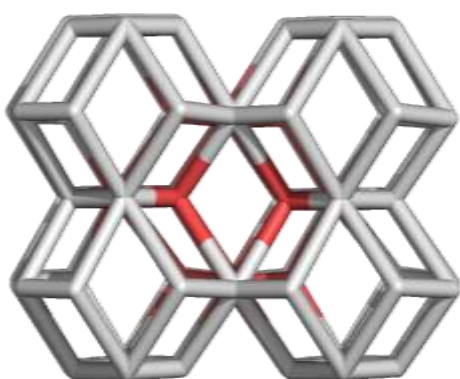
În figura 9 se poate observa unitatea rețelei B (111a și 111b) și un domeniu cu câte două unități (222a și 222b), pe fiecare dimensiune.



111a



111b



222a



222b

Figura 32. Reteau B unitatea 111 (sus) și 222 (jos).

Polinomului Omega poate fi folosit în descrierea topologica a rețelelor cristaline polihedrale.

3.4 Concluzii

Cu ajutorul operațiilor pe mape și folosind programul Nano Studio pentru conectarea unităților de bază, a făcut posibilă realizarea a patru rețele cristaline noi care apoi au fost caracterizate din punct de vedere topologic cu ajutorul polinomului Omega.

De exemplu:

- unitatea de rețea numită S_2CL a fost construită printr-o transformare secvență $Tr(Du(Med(Le(Oct))))$ și reprezintă o rețea periodică triplă;
- pentru rețeaua $Trs(P_4(M))$ s-a pornit de la octaedru care constituie unitatea de bază urmată de o succesiune de operații pe mape iar apoi rețeaua a fost construită prin identificarea fețelor quadrilaterale;
- diferența dintre rețelele **A** și **B** constă în faptul că una este construită prin identificarea unor pătrate (rețea A). În timp ce rețeaua B este formată prin ștergerea muchiilor ce marginesc triunghiurile din rețeaua A, iar rețeaua B nu este translatabilă decât pe două direcții fiind așa numită rețea dublu-periodică. În cazul ambelor rețele s-a pornit de la un izomer de cuboctaedru care reprezintă medialul cubului și octaedrului.

Structurile nou construite de tip cristal, prezintă goluri orientate ca și cele întâlnite în zeoliții naturali, folosiți pe scară largă în sintezele chimice. La construirea rețelelor cristaline s-au folosit următoarele programe: CVNET, pentru modificarea acoperirii fullerenelor; Nano Studio a fost folosit pentru conectarea unităților din rețele și pentru calcularea polinomului Omega.

Bibliografie selectivă

1. H.W. Kroto, *Nature*, 314, 162, **1985**.
2. S. Iijima, *Nature*, 354, 56, **1991**.
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Science*, 306, 666, **2004**.
4. D. Löffler, S. S. Jester, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 124, 054705, **2006**.
5. D. Löffler, N. Bajales, M. Cudaj, P. Weis, S. Lebedkin, A. Bihlmeier, D. P. Tew, W. Kloppe, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 130, 164705, **2009**.
6. A. Böttcher, P. Weis, S. S. Jester, D. Löffler, A. Bihlmeier, W. Kloppe, M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2816, **2005**.
7. D. Löffler, S. Ulas, S. S. Jester, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 10671, **2010**.
8. G. Brikmann, O. Delgado Friedrichs, A. Dress, T. Harmuth. *Match.*, 36, 233, **1997**.
9. G. Brikmann, O. Delgado Friedrichs, S. Liskens, A. Peeters, N. Van Cleemput, *Match*, 63, 533, **2010**.
10. J. J. P Stewart, *J. Mol. Model.*, 10 (2), 155, **2004**.
11. J. J. P Stewart, *J. Mol. Model.*, 13 (12), 1173, **2007**.
12. Turbomole, versiunea 6.2 (2010), Turbomole Gmb, Karlsruhe, <http://www.turbomole.com>
13. O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, 213, 514, **1993**.
14. J. Fulara, M. Jakobi, J. P. Maier, *Chem. Phys. Lett.*, 211, 227, **1993**.
15. B. Kern, ..., M. M. Kappes, Karlsruhe Institut of Technologie, în pregătire.
16. A. Bihlmeier, W. Kloppe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 1050, **2009**.
17. M. J. Rice, H. Y. Chai, *Phys. Rev. B*, 45, 10173, **1991**.
18. S. Ulas, ..., M. M. Kappes, Karlsruhe Institut of Technologie, în pregătire.
19. S. Ulas, M. Cudaj, D. Löffler, N. Bajales Luna, M. L. Pop, D. Strelnikov, A. Böttcher, M. Kappes, Atomic oxidation of C₆₀ films: Thermal stability of the oxyfullerides, în pregătire.
20. Y. Fang, Q.-J. Huang, P. Wang, Xiao-Yuan Li, Nai-Teng Yu, *Chem. Phys. Lett.*, 381, 255, **2003**.
21. L. Zhixun, F. Yan, *Vibrational Spectroscopy*, 39, 151-156, **2005**.
22. P. W. Folwer, D. E. Manolopolos, *An Atlas of Fullerenes*, The Clarendon Press, Oxford, **1995**.

23. X. Zaho, *J. Phys. Chem. B.*, 109, 5267, **2005**.
24. S. Y. Xie, F. Gao, X. Lu, R. B. Hung, C.- R. Wang, X. Zhang, M. L. Liu, S. L. Deng, L. S. Zheng, *Science*, 304, 699, **2004**.
25. M. A. Kabdulov, K. Y. Amsharov, M. Jansen, *Tetrahedron*, 66, 8587, **2010**.
26. P. W. Fowler, T. Pisanki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 2865, **1994**.
27. T. Pisanski, M. Randic, *Bridges between geometry and graph theory, in Geometry at Work, M. A. A. Notes*, 53, 174, **2000**.
28. H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 2332, **1971**.
29. H. Hosoya, *Discrete Appl. Math.*, 19, 239, **1998**.
30. H. W. Kroto, *Nature*, 329, 529, **1987**.
31. X. Han, S. J. Zhou, Y. Z. Tan, X. Wu, F. Gao, Z. J. Lio, R. B. Huang, Y. Q. Feng, X. Lu, S. Y. Xie, L. S. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 5340, **2008**.
32. L. Carlucci, G. Ciani, D. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, 246, 247, **2007**.
33. M. Saheli, R. O. Pop, M. L. Pop, M. V. Diudea, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chimia*, 4, 241, **2010**.
34. M. V. Diudea, A. Bende, D. Janežić, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, 18 (3), 236, **2010**.
35. V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Giani, D. Proserpio, *Cryst. Eng. Comm.*, 6, 377, **2004**.
36. Cs. L. Nagy, M. V. Diudea, *Nano Studio software*, Babeş-Bolyai Univ., **2009**.
37. M. Saheli, M. Ghorbani. M. L. Pop, M. V. Diudea, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chimia*, 4, 241, **2010**.
38. M. V. Diudea, S. Cigher, A. E. Vizitiu, M. S. Folerescu, P. John, *J. Math. Comput. Chem.*, 60, 965, **2008**.

Lista de lucrări publicate:

1. M. L. Pop, M. V. Diudea, Topology of a new lattice containing pentagon triples, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 199-206, **2010**.
2. M. Saheli, R. O. Pop, M. L. Pop, M. V. Diudea, Omega polynomial in Oct-P₄TRS Network, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 215-218, **2010**.
3. M. Saheli, M. Gorbani, M. L. Pop, M. V. Diudea, Omega polynomial in crystal-like networks, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 241-246, **2010**.
4. M. L. Pop, M. V. Diudea, A. Ilic, Correlating study of new molecular graph descriptors, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 19-25, **2010**.
5. M. V. Diudea, K. Nagy, M. L. Pop, F. Gholami-Nezhaad, A.R. Ashrafi, Omega and PI_y polynomial in Dyck graph-like Z(8) unit networks, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 97-103, **2010**.

Comunicări științifice:

1. ICAM “Mathematical Chemistry in Nano-Era” Minisymposium, September 1-4, Cluj-Napoca, **2010**.
Topology of pentagon triples containing lattice-poster
2. The First Iranian Conference on Chemical Graph Theory, 6-7 October, Theran, Iran, **2010**.
Omega polynomial in crystal-like networks-poster
3. Workshop Contract Posdru 6/1.5/S/3, 30 September, Cluj- Napoca, **2010**.
Descrierea topologică a laturilor pentagoane triple-prezentare

Mulțumiri

Lucrarea de față este un rezultat al studiilor întreprinse în grupul TOPO Cluj, condus de domnul Prof. Dr. Mircea V. Diudea, din cadrul Departamentului de Chimie Organică a Facultății de Chimie și Inginerie Chimică, a Universității „Babes-Bolyai” Cluj Napoca, precum și în grupul din Germania condus de domnul Prof. Dr. Manfred Kappes, de la Institut of Technology (KIT), Germania.

Cu prilejul definitivării acestei lucrări, ce reprezintă esența activității mele de cercetare doresc să mulțumesc celor care m-au îndrumat și mi-au împărtășit din cunoștințele profesionale și abilitățile lor experimentale, m-au sprijinit moral, au fost alături de mine și m-au încurajat în momentele de cumpăn.

De asemenea doresc să îi mulțumesc Domnului Profesor Dr. Mircea V. Diudea, de a mă fi preluat ca doctorand al Domniei sale și de a-mi fi oferit prilejul să finalizez munca începută. De asemenea, vreau să-i mulțumesc pentru înțelegerea și încrederea acordată pe parcursul perioadei în care am lucrat sub îndrumarea Domniei sale.

Exprim alese mulțumiri, Domnului Profesor Dr. Manfred. M. Kappes de la Institut of Technology (KIT), Germania. pentru amabilitatea de a efectua stagiul de cercetare în cadrul grupului Domniei sale.

Aduc numeroase cuvinte de apreciere și mulțumiri Domnului Dr. Artur Böttcher, Dr. Dmitry Strelnikov, Seyithan Ulas și Bastian Kern pentru ambientul creat și pentru sprijinul științific.

Colegilor mei: Dr. Nagy Csaba, Dr. Nagy Katalin, Lect. Dr. Gabriel Katona, Tasnadi Erika, Fustos Melinda, Bucila Virginia, Pop Cristina, mulțumiri și aprecieri pentru sprijinul moral și nu numai, acordat în perioada întregului stagiul doctoral.

Doresc să mulțumesc pentru suportul financiar asigurat de Programul cofinanțat prin Programul Operational Sectorial Resurselor Umane 2007-2013, Contract POSDRU 6/1.5/S/3-Studii doctorale: prin știința și societate

Iar pentru căldura, înțelegerea dovedită în ceea ce privește cantitatea de timp afectată acestei munci și ajutorul susținut acordat de-a lungul anilor, mulțumesc familiei.