

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI  
FACULTATEA DE FIZICĂ  
ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

---

**Fenomene induse de lumină în complexe  
moleculare**

---

*Autor:*

Alex-Adrian FARCAȘ

*Conducător de doctorat:*

Prof. Dr. Titus Adrian BEU

2022

# Cuprins

<b>1</b>	<b>Interacțiunea radiației electromagnetice cu sistemele moleculare</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Transferul de electroni în sisteme donor-acceptor</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Tranziții de spin în sisteme de tip spin-crossover</b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>Concluzii</b>	<b>20</b>
<b>5</b>	<b>Mulțumiri</b>	<b>23</b>
<b>6</b>	<b>Listă de publicații</b>	<b>25</b>

# 1

## Interacțiunea radiației electromagnetice cu sistemele moleculare

Interacțiunea radiației electromagnetice, din regiunea ultravioletă și vizibilă (UV-Vis: 100 -700 nm), cu diferite sisteme moleculare induce diverse efecte la nivelul electronic al acestora. Lumina UV-Vis este considerată în principal o radiație neionizantă care, în loc să genereze ioni încărcăți la trecerea prin materie, are suficientă energie pentru a excita electronii de valență. Cu toate acestea, aceste excitații ar putea iniția mai multe procese moleculare (fotoionizare, predisociere, fotodisociere sau reacții chimice), care, de exemplu, ar putea provoca deteriorarea directă a ADN-ului în celulă<sup>1</sup>. Acțiunea distructivă a radiației UV-Vis are o gamă largă de aplicații biologice și medicale, cum ar fi fotochimioterapia, sterilizarea, purificarea aerului sau prelucrarea alimentelor. Radiația UV-Vis, în condiții de radiație bine alese (lungime de undă, intensitate, timp de expunere etc.), poate fi utilizată nu doar pentru a distruge celulele canceroase sau microorganismele nedorite (prin deteriorarea materialului genetic al acestora), ci și pentru a induce fenomene biologice sau chimice mai complicate. În prezent, există o nevoie tot mai mare de a dezvolta noi materiale inteligente sau meta-materiale cu diferite funcționalități specifice, care pot fi modificate în mod controlat de stimuli externi, cum ar fi temperatura sau câmpul electromagnetic<sup>2-4</sup>. O clasă foarte interesantă de sisteme sunt materialele fotovoltaice, care transformă direct energia solară în electricitate și care se bazează pe crearea de perechi electron-gaură induse de o radiație electromagnetică externă și pe generarea curentului sau a energiei electrice prin separarea diferiților purtători de sarcină creați după excitație. O altă clasă promițătoare de materiale este reprezentată de sistemele supramoleculare care prezintă așa-numitul comportament de spin-crossover (SCO) (tranziție între stările electronice de spin ”jos” (LS) și de spin ”sus” (HS))<sup>5</sup>. Deși majoritatea studiilor experimentale se concentrează pe activarea

termică a tranziției  $LS \leftrightarrow HS$ <sup>6,7</sup>, există mai multe încercări de a utiliza iradierea cu laser pentru a induce comutarea de spin<sup>8-10</sup>.

Modelarea chimică cuantică a sistemelor moleculare excitate electronic oferă informații despre diferite procese care au loc în stările excitate (excitații verticale și adiabatică, relaxare geometrică, dezintegrare ultrarapidă prin intersecție conică sau trecere intersistemică). Sistemele de interes sunt, de obicei, complexe mari de 50-60 de atomi, construite în jurul unui atom central de metal de tranziție și a structurii octaedrice a ligandului. Este cu greu posibil să le tratăm folosind metode multireferință sofisticate, din cauza necesității de a lua în considerare resurse de calcul mari. Un cadru teoretic alternativ utilizat pentru a studia acești complecși moleculari este aplicarea teoriei funcționalei de densitate (DFT)<sup>11,12</sup> și a metodelor sale de răspuns liniar în funcție de timp (TD-DFT)<sup>13,14</sup>, care pot trata un număr mare de atomi ( $\approx 50 - 70$ ). Cheia pentru o descriere precisă a acestor sisteme complexe este utilizarea unor funcționale de schimb și corelație (XC) de înaltă performanță<sup>15-17</sup>, care acoperă, de exemplu, efectele de delocalizare a electronilor, transferul de sarcină și excitarea Rydberg etc.

Această lucrare urmărește să aibă un impact asupra unor domenii de actualitate ale chimiei fizice și fizicii chimice. Se preconizează că metodologiile și instrumentele dezvoltate vor duce la predicții mai precise ale comportamentului și răspunsului controlat în cazul proceselor de transfer de electroni în complexe donor-acceptor și al interacțiunii cu lumina UV pulsată pentru diferiți complecși moleculari de tip spin crossover. În consecință, vom putea obține o înțelegere mai profundă a următoarelor aspecte: (a) transferul de electroni (ET) fotoindus în sisteme bazate pe heterojoncțiuni masive; (b) condițiile necesare (absorbție eficientă, domeniu spectral adecvat pentru excitația laser, o bună stabilitate structurală a configurațiilor LS și HS etc.) necesare pentru obținerea unor sisteme de spin-crossover cu o bună funcționare; (c) principiile teoretice de bază ale tranzițiilor de spin induse de laser; și (d) natura stărilor electronice excitate implicate în tranziția  $LS \leftrightarrow HS$ . Se preconizează că lucrarea de față va contribui: la procesul de proiectare a complexelor donor-acceptor, de interes pentru sistemele fotovoltaice bazate pe heterojoncțiuni; la proiectarea eficientă a unor complexe moleculare de spin-crossover asistate cu laser precise, robuste și reproductibile și la propunerea de noi soluții pentru polimeri cu comportament neobișnuit, cum ar fi structura de respirație, având în vedere proprietatea specială a variației legăturii ligandului cu privire la stările de spin "jos" și "sus".

## 2

# Transferul de electroni în sisteme donator-acceptor

Eșantionarea spațială a pozițiilor relative de echilibru ale configurațiilor donator-acceptor este un proces care conduce la o convergență lentă pentru orice abordare de optimizare. Acest lucru se datorează prezenței unor regiuni cvasi-equipotențiale într-un sistem care prezintă interacțiuni van der Waals. Acest comportament a fost de asemenea prezent în sistemul nostru compus din  $C_{70}$  ca acceptor și Tris[4-(2-Tienil)fenil]amină ( $C_{30}H_{21}NS_3$ ) ca donator<sup>18</sup>.

Pentru configurațiile geometrice inițiale am selectat cinci structuri donator-acceptor reprezentative realizate prin plasarea grupului  $NC_3$  al donorului paralel și centrat pe un anumit hexagon/pentagon al acceptorului la o distanță de 4 Å. Optimizarea complexului s-a bazat pe optimizări separate pentru fragmentele donator și acceptor. Configurațiile geometrice rezultate sunt prezentate în Fig. 2.1. Optimizările conduc la o modificare a distanțelor donator-acceptor cu doar 0,2 Å, proiecția atomului N al donorului deplasându-se spre vârfurile de carbon ale hexagonului sau pentagonului orientat al acceptorului.

Pentru fiecare configurație donator-acceptor, s-au efectuat trei calcule pentru a furniza datele detaliate necesare pentru formalismul de evoluție în timp (descriș în secțiunea anterioară). Două calcule de energie au fost efectuate pentru părțile separate de acceptor și donator în configurațiile de echilibru distorsionate din cadrul complexului, iar al treilea calcul a fost efectuat pentru întregul sistem donator-acceptor.

Se poate observa că nivelul LUMO al acceptorului corespunde nivelului LUMO al întregului complex, iar nivelul HOMO pentru partea donatorului separată corespunde nivelului HOMO al întregului compus donator-acceptor. Figura 2.2 prezintă orbitalii HOMO și LUMO pentru părțile

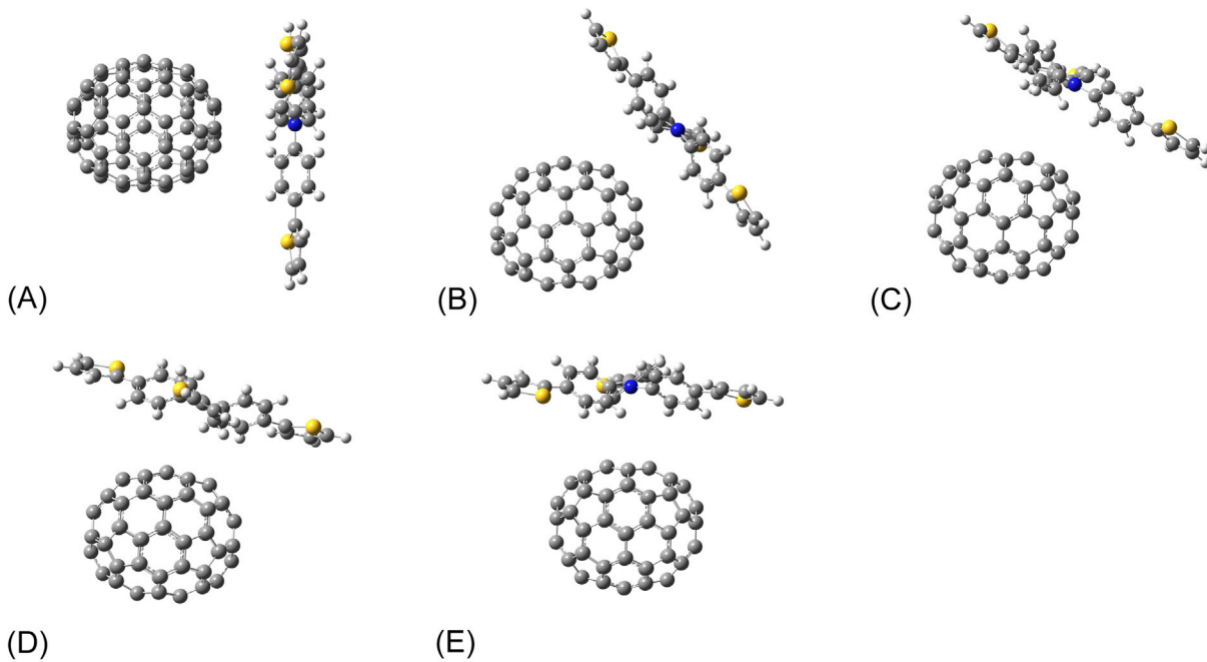


Figure 2.1. Configurațiile de echilibru ale sistemului donor-acceptor.

separate de acceptor și donor, precum și pentru întregul complex donor-acceptor. Orbitalul HOMO al părții donoare separate este destul de asemănător cu orbitalul HOMO al complexului donor-acceptor, în timp ce orbitalul LUMO al părții acceptoare separate se potrivește cu orbitalul LUMO al întregului compus.

Pentru calculele de transfer de electroni, au fost alese patru combinații de impulsuri gaussiene pentru toate cele cinci configurații donor-acceptor:

-P0 cu o frecvență de 0,63 PHz corespunzătoare unei lungimi de undă de 475 nm și o durată de 5 fs

-P1 cu o frecvență de 1 PHz corespunzătoare unei lungimi de undă de 300 nm și o durată de 5 fs

-P2 cu o frecvență de 2 PHz corespunzătoare unei lungimi de undă de 150 nm și o durată de 2,5 fs

-P3 cu o frecvență de 2 PHz corespunzătoare unei lungimi de undă de 150 nm și o durată de 5 fs.

În Fig 2.3 este prezentată evoluția în timp a transferului de electroni pentru toate configurațiile donor-acceptor A-E, folosind schema de impulsuri P1. Transferul de electroni este definit prin diferența dintre populația instantanee de electroni și numărul de electroni statici nominali pentru acceptor și, respectiv, pentru donor. Se poate observa că transferurile de electroni pentru acceptor și donor prezintă semne opuse și se compensează reciproc în toate cele cinci configurații.

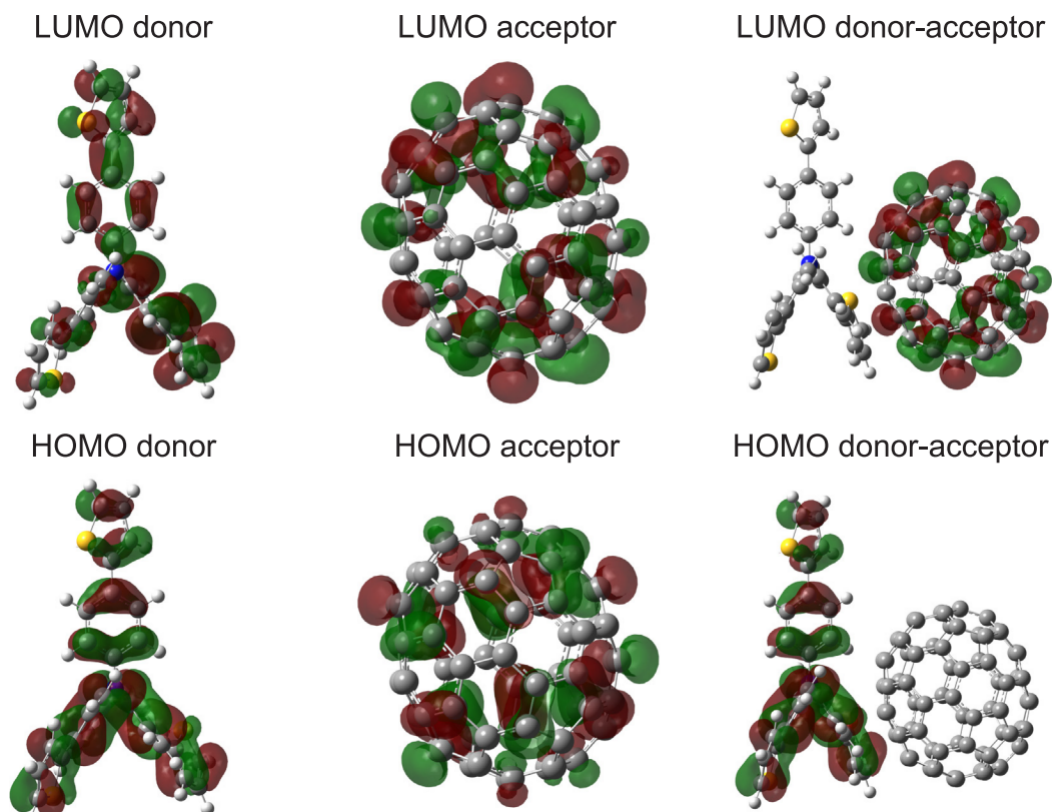


Figure 2.2. Orbitalii HOMO și LUMO (donor, acceptor și configurația C a sistemului donor-acceptor).

Inițial, se poate observa apariția unui transfer invers de electroni de la acceptor la donor, apoi, după terminarea impulsului, se poate observa un transfer efectiv de electroni de la donor la acceptor. În cazul impulsului P1, cantitatea maximă de transfer de electroni este de aproximativ  $2e$ , pentru toate cele cinci configurații donor-acceptor. Acest rezultat este promițător din punct de vedere experimental.

Transferul de electroni a fost simulat pentru cinci configurații diferite ale perechilor donor-acceptor pentru un interval de timp de 20 fs. Tabelul 2.1 conține rezultatele privind transferul mediu de electroni pentru configurațiile A-E. Rezultatele arată o creștere a transferului de electroni pentru o durată mai mare a impulsului și pentru o frecvență situată în domeniul de rezonanță. Maximul este obținut pentru impulsul P3. Impulsul P0 favorizează un comportament particular, rezultând un transfer invers de electroni de  $-0,285e$  în cazul configurației A (a se vedea tabelul 2.1). Cu toate acestea, impulsul P0 prezintă un transfer eficient de  $2,198e$  în cazul configurației D. Atunci când se aplică același tip de puls, diferența structurală dintre configurații oferă diferențe mari în procesul de transfer de electroni. Analizând rezultatele furnizate de pulsul P1, transferul maxim de electroni

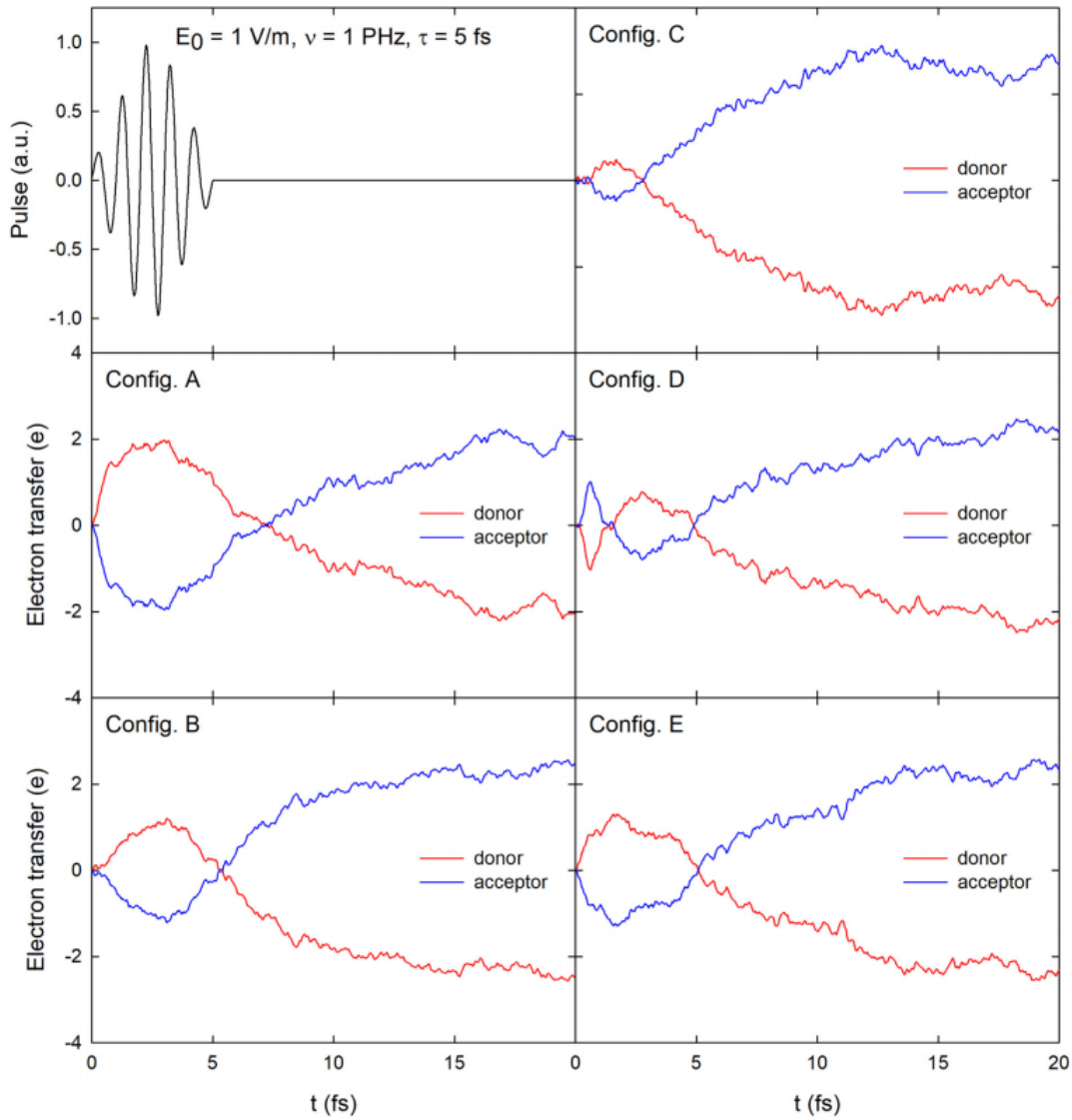


Figure 2.3. Transferul de electroni pentru configurațiile A-E, sub un puls având un câmp electric  $E_0 = 1 \text{ V/m}$ , frecvență  $\nu = 1 \text{ PHz}$  și durată  $t = 5 \text{ fs}$ .

este de  $1,842e$  pentru configurația C, în timp ce pentru pulsul P3 valoarea maximă a transferului de electroni este de  $2,691e$ , atinsă pentru configurația D. Pulsul P3 prezintă pentru toate configurațiile o valoare a transferului de electroni de peste  $2,1e$ , cu excepția configurației B, cu un transfer de numai  $1,699e$ .

Pentru a înțelege procesele de transfer de electroni, au fost efectuate calcule dependente de timp pentru populațiile electronice în cazul sistemelor donor-acceptor compuse din donatorul Tris[4-(2-Tienil)fenil]amină ( $C_{30}H_{21}NS_3$ ) și acceptorul fulerena  $C_{70}$ . Au fost luate în considerare cinci



Table 2.1. Transferul mediu de electroni pentru configurațiile A-E, pentru diferite frecvențe  $\nu$  (PHz) și durata  $t$  (fs) a impulsului gaussian.

Conf.	$\nu$	Electron transfer	
		$\tau = 2.5$	$\tau = 5$
A	0.63		-0.285
	1.00		0.448
	2.00	1.131	2.218
B	0.63		1.517
	1.00		1.195
	2.00	1.052	1.699
C	0.63		1.132
	1.00		1.842
	2.00	1.893	2.124
D	0.63		2.198
	1.00		1.135
	2.00	2.260	2.691
E	0.63		0.124
	1.00		1.060
	2.00	1.087	2.250

configurații geometrice reprezentative ale sistemului donor-acceptor. Configurațiile prezintă o structură electronică similară, având orbitalul HOMO al sistemului donor-acceptor localizat pe HOMO al donorului și cu orbitalul LUMO al complexului localizat pe orbitalul LUMO al părții acceptoare. Stările inițiale pentru propagatorul Cayley și pentru hamiltonianul perturbat au fost construite pornind de la orbitalii moleculari ai sistemului și de la hamiltonianul inițial independent de timp, folosind impulsuri Gaussiene.

Dinamica populațiilor electronice a fost obținută folosind analiza Löwdin. Utilizând un interval de timp de 20 fs, transferul mediu de electroni obținut, care are loc de la donor la acceptor, a fost de doi electroni. Transferul de electroni a fost îmbunătățit prin utilizarea unor frecvențe de impulsuri în domeniul de rezonanță al sistemului și, de asemenea, prin creșterea duratei impulsului aplicat. A fost subliniată relevanța deplasării geometrice pentru toate cele cinci configurații și au fost identificate cele mai mici și cele mai mari transferuri de electroni din configurațiile donor-acceptor.

# Bibliografie

- [1] C. T. Middleton, K. de La Harpe, C. Su, Y. K. Law, C. E. Crespo-Hernández, B. Kohler, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 60, 217 (2009).
- [2] J. J. Mohd, M. Leary, A. Subic, M. A. Gibson, *Materials & Design*, 56, 1078 (2014)
- [3] M. A. Halcrow, John Wiley & Sons, 2013.
- [4] A. B. Gaspar, M. Seredyuk, *Coord. Chem. Rev.*, 268, 41 (2014).
- [5] P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, 233, 1 (2004).
- [6] J.-P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnár, J. J. McGarvey, F. Varret, *Top. Curr. Chem.*, 235, 85 (2004).
- [7] G. A. Craig, O. Roubeau, G. Aromí, *Coord. Chem. Rev.*, 269, 13 (2014).
- [8] Mo. Sy, D. Garrot, A. Slimani, M. Páez-Espejo, F. Varret, K. Boukheddaden, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 128, 1787 (2016).
- [9] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science*, 331, 445 (2011).
- [10] P. Chakraborty, S. Pillet, El-E. Bendeif, C. Enachescu, R. Bronisz, A. Hauser, *Chem. Eur. J.*, 19, 11418 (2013).

- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, B864-B71 (1964).
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133-A38 (1965).
- [13] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52, 997 (1984).
- [14] M. Petersilka, U. J. Gossmann, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1212 (1996).
- [15] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Phys.*, 126, 4007 (2004).
- [16] C. Hättig, A. Hellweg, A. Köhn, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 15672 (2006).
- [17] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Phil. Trans. Royal Soc. A*, 372, 20120476 (2014).
- [18] T. A. Beu, A. A. Farcaş, and A. Bende, *Chemical Physics Letters*, 754, 137654 (2020).

# 3

## Tranziții de spin în sisteme de tip spin-crossover

Structurile de nichel-porfirină sunt utilizate pentru a investiga efectul de spin-crossover indus (CISCO)<sup>1</sup>. Acest lucru se datorează coordinării lor planare pătratice rigide. O tranziție de spin este ușor de declanșat prin atașarea unui ligand la ionul central metalic. Pentru ca tranziția să fie reversibilă, ligandul trebuie să fie conceput astfel încât să poată fi comutat între două stări<sup>2-4</sup>. Bistabilitatea magnetică a fost investigată experimental pentru complexul Ni-tetrakis(pentafluorofenil)porfirină (TPP) funcționalizat cu un braț de fenazopiridină (PAPy) (NiTPP-PAPY) de către Venkataramani et al<sup>5</sup>, ceea ce l-a făcut un candidat ideal pentru studiul fenomenului de spin-crossover și bistabilitatea magnetică sub o perturbare laser indusă. Experimentele au arătat că, atunci când complexul este iradiat cu o lumină laser de 500 nm, spinul total trece de la configurația de stare joasă la cea de stare înaltă. Acest lucru se datorează modificărilor induse de fracțiunea fenozopiridină(PAY) din sfera de coordinare a nichelului, structura fiind modificată de la geometria plană pătrată la cea piramidală pătrată<sup>5,6</sup>. Procesul de tranziție de spin prezintă reversibilitate pentru o iradiere laser de 435nm, interacțiunile dintre PAPy și porfirină având o contribuție importantă în acest proces de tranziție de la o stare de spin la alta.

Complexul NiTPP-PAPY a fost investigat folosind diferite tipuri de funcționale: hibrid, meta-hibrid și cu separare. Eficiența fiecărei funcționale a fost testată calculând diferența adiabatică singlet-triplet împreună cu conformațiile stărilor de spin singlet-triplet.

Pentru complexul Ni-tetrakis porfirină funcționalizat cu un braț de fenazopiridină, diferența adiabatică de energie singlet-triplet și distanța legăturii Ni-N au fost investigate folosind mai multe funcționale hibride și meta-hibride de corelație și schimb. Datorită metodelor cu caracter multireferențial

(care includ efecte de corelație electronică), funcționalele oferă diferențe mari în ceea ce privește diferența de energie singlet-triplet (de aproape 1,5 eV) și distanța legăturii metal-azot (de 2,76 Å). S-a observat că efectele de corecție a dispersiei au o influență puternică asupra valorilor distanței legăturii Ni-N; cantitatea mare de HF poate influența legăturile ligandului (din cauza caracterului multireferențial al orbitalilor 3d ai nichelului); aproximațiile funcționalelor de densitate nu elimină complet erorile de auto-interacțiune. Aceste deficiențe pot fi reduse prin utilizarea unui amestec diferit de HF cu DFT. Dintre cele 16 tipuri diferite de funcționale de schimb și corelație, doar CAM-B3LYP-D,  $\omega$ B97XD, M06 și MN12-SX conțin un amestec adecvat de HF cu DFT, astfel încât erorile de auto-interacțiune să fie reduse. Aceste funcționale au inclus corecțiile de dispersie, care scurtează distanța legăturii metal-azot, ceea ce face ca interacțiunea metal-ligand să fie mai puternică. În cazul complexului NiTPP-PAPy, interacțiunea puternică metal-ligand determină un efect de transfer de sarcină mai mare asupra complexului. În acest fel, cea mai potrivită funcțională care poate descrie tranzițiile de spin în complexe metal-organice este funcționala MN12-SX.

Luând în considerare complexul NiTP-biPAPy, în configurația de spin singlet, excitația electronică  $S_7$  facilitează tranziția de spin de la singlet la triplet. Excitația  $S_7$  este o tranziție a electronului  $n$  sau  $\pi$  al inelului de porfirină la electronii  $\pi$  ai brațului fragmentar al fenazopiridinei, cu o intensitate a oscilatorului de 0,0262 obținută la 426 nm. În cazul configurației triplet,  $T_{19}$  are o intensitate a oscilatorului de 0,0028, suficient de mare pentru ca lumina să fie absorbită eficient.  $T_{19}$  este un tip de excitație de transfer de sarcină de tip  $\pi - \pi$  ligand-la-ligand, obținut la 427,46 nm.

Pentru investigarea mecanismului de tranziție de spin și a efectelor transferului de sarcină asupra stabilității structurale, au fost luați în considerare doi complecși metal-organici: porfirina (P) și diketo-pirifrina (DP) ca liganzi planari, împreună cu mesylate (Mes) ca ligand vertical. Configurațiile singlet și triplet ale celor două structuri metal-organice (DP+Mes și P+Mes) au fost calculate folosind nivelurile de teorie B3LYP\*-D3/def2-TZVP și CAM-B3LYP-17-D3/def2-TZVP.

Graficele hărților potențialelor electrostatice pentru ambii liganzi planari au fost calculate la nivelul de teorie CAM-B3LYP-17-D3/def2-TZVP și sunt prezentate în Fig. 3.1.

Regiunea albastră a ligandului DP corespunde zonei cu un deficit mai mare de electroni, unde, datorită ligandului vertical încărcat negativ, se poate forma o interacțiune ionică puternică. Analizând ligandul planar în cazul porfirinei, se poate observa că regiunea cu deficit de electroni este mult mai slabă, ceea ce duce la o atracție electrostatică mai mică între ionul central și ligandul vertical.

Analiza Diferenței Naturale a Orbitalilor (NDO) oferă o bună perspectivă asupra tranziției singlet-MECP-triplet. NDO pentru complexul metal-organic DP+Mes a fost obținut la nivelul de teorie CAM-B3LYP17-D3. În geometria de echilibru singlet, orbitalii sunt localizați pe liganzii

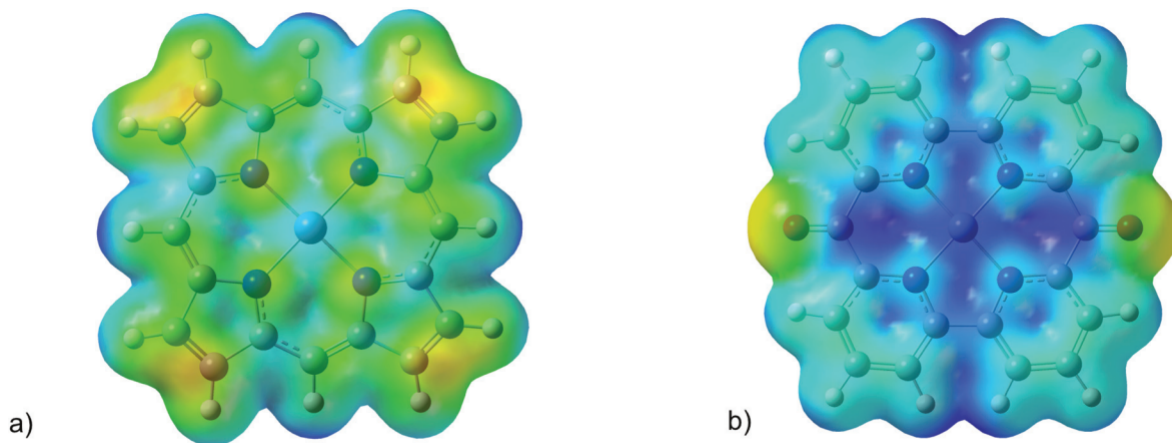


Figure 3.1. Harta potențialului electrostatic în jurul complexelor planari de tip porfirină (a) și de tip DP (b) ligand-Ni(II) folosind valorile de sarcină  $E_{min} = +0,1e$  (partea roșie-galbenă) și  $E_{max} = +0,3e$  (partea albastră închisă).

mesylate și peste atomul de Ni din ligandul planar. De-a lungul tranziției de la singlet la triplet, orbitalii încep să migreze de la ligandul vertical la ligandul planar. În cazul geometriei de echilibru singlet, configurația orbitală moleculară a HOMO conține o combinație de orbitali Ni( $d_{z^2}$ ) + O( $sp^2$ ), în timp ce geometria de echilibru triplet conține o combinație de orbitali Ni( $d_{z^2}$ ) + O( $sp^2$ ) cu orbitali Ni( $d_{x^2-y^2}$ ) +  $\sigma$ . În starea MECP, contribuția orbitalului Ni( $d_{z^2}$ ) este foarte mică, deoarece doi electroni din HOMO singlet se deplasează parțial către orbitalii Ni( $d_{x^2-y^2}$ ) +  $\sigma$  și O( $sp^2$ ) +  $\pi$ . În procesul de relaxare, liganzii mesylate se deplasează spre atomul central de Ni, orbitalul  $\pi$  devenind de tip  $d_{z^2}$  (vezi Fig. 3.2).

Pentru diferiți complecși metal-organici, a fost investigat rolul liganzilor planari pe bază de porfirină și diketo-pirifirină pentru a caracteriza stabilitatea geometrică, reversibilitatea structurală și domeniul adecvat de frecvență de excitație. Pentru acești complecși metal-organici, deprotonarea liganzilor este importantă în realizarea unei stabilități structurale mai mari a geometriilor de echilibru. În cazul ligandului planar diketo-pirifirină, cu starea de spin singlet, stabilitatea ridicată a structurii este dată de o contribuție ionică în legătura coordinativă, formată între ionul metalic încărcat pozitiv și ligandul vertical încărcat negativ. Analiza efectuată cu DLPNO-CCSD(T) a arătat că interacțiunea fragmentelor este mai puternică în starea triplet decât pentru singlet, datorită bilanțului energetic negativ mai mare între potențialul de deformare orbitală și contribuțiile energetice electrostatice/de schimb. Cuplajul spin-orbită este, de asemenea, influențat de tipul liganzilor planari și verticali.

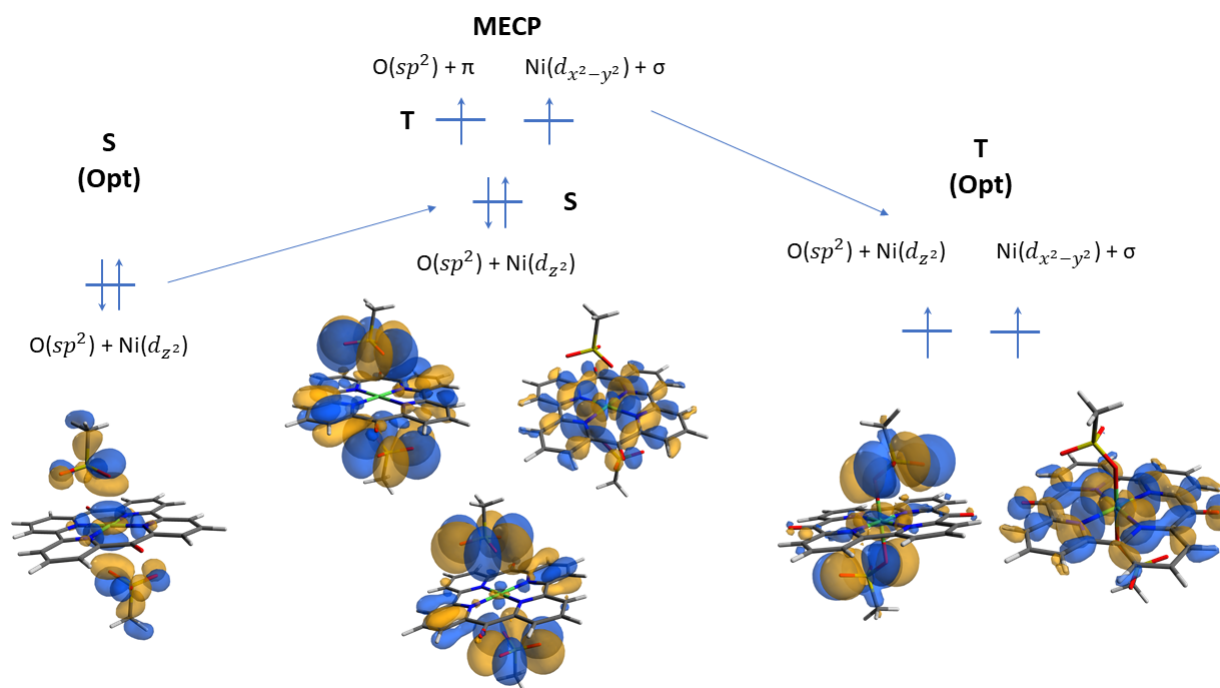


Figure 3.2. Schema de tranziție a orbitalilor între geometriile de echilibru cu stări de spin singlet și triplet pentru complexul metal-organic DP+Mes, obținută la nivelul de teorie CAM-B3LYP-17-D3.

Pentru structurile C1-C6, s-a realizat caracterizarea structurală și energetică pentru structurile de echilibru singlet și triplet, împreună cu punctul de trecere de minimă energie (MECP). În Fig. 3.3, sunt prezentate geometriile de echilibru pentru configurațiile triplet.

Dintre aceste cinci configurații rămase, pentru geometria stării de spin singlet, C6 se dovedește a avea cea mai stabilă structură, în timp ce pentru geometria stării de spin triplet, cazurile C1, C2, C4 și C5 prezintă minimele energetice mai mici. În ciuda poziției relative a minimelor, este important să se cunoască înălțimile barierelor energetice. Bariera energetică dintre MECP și minimele energetice ale stării unice, pentru C1 și C2, au o valoare mai mică de 0,1 eV, iar pentru C4 o valoare de 0,2 eV. În cazul C6, bariera cea mai mică a fost obținută pentru minimele energetice MECP - stare triplet, cu o valoare de 0,28 eV, care ar fi suficient de mare pentru a împiedica producerea fenomenelor de tranziție termică. Analiza asupra fenomenului LIESST arată o configurație energetică mai stabilă pentru cazurile C4 și C6 decât cea pentru complexe C1, C2 și C5. De asemenea, se poate remarca faptul că pe lângă condițiile energetice, tranziția singlet-triplet depinde de intensitatea cuplajelor non-adiabatic și spin-orbită<sup>7-9</sup>.

Primele 30 de stări electronice excitate și spectrele UV de absorbție pentru structurile C1, C2,

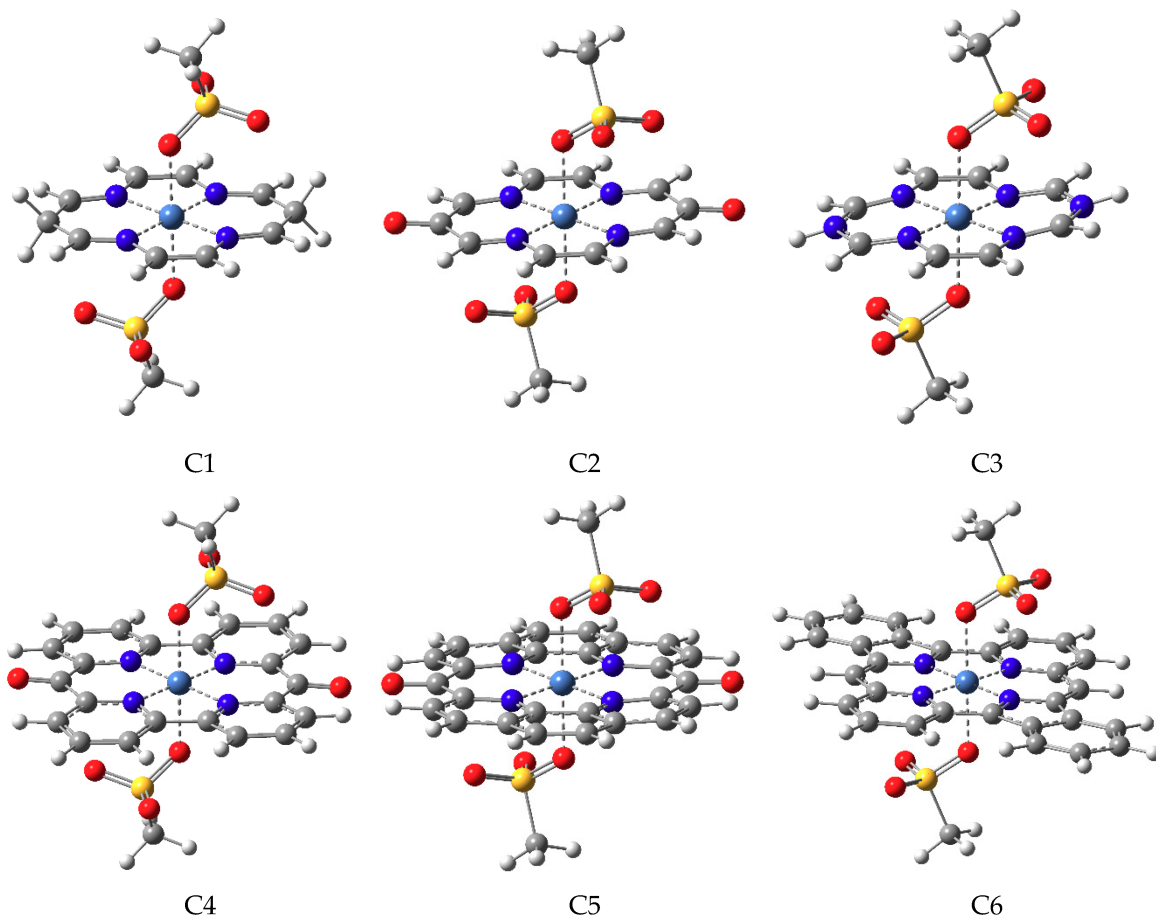


Figure 3.3. Configurația geometriei de echilibru a structurilor C1-C6 cu configurație de spin triplet.

C4, C5 și C6 au fost calculate folosind nivelul de teorie M06/Def2-TZVP. Figura 3.4 prezintă profilurile spectrale pentru complexele C1, C2, C4, C5 și C6.

În cazul complexilor metal-organici pe bază de Ni(II), au fost investigați diferiți liganzi organici pentru a determina reversibilitatea structurală, stabilitatea geometrică și prezența unui domeniu de frecvență de excitație adecvat pentru acești complecși. În funcție de structura ligandului, complecșii metal-organici coordinați octaedric ar putea fi fezabili din punct de vedere energetic pentru a prezenta proprietăți de spin-crossover. Fragmentele aromatice și legăturile nesaturate ale ligandului planar au o contribuție importantă în proprietățile fotofizice și fotochimice ale complexului. Suprafața de energie potențială a geometriilor de echilibru pentru stările de spin singlet și triplet, împreună cu MECP a stărilor de spin, sunt influențate de tipurile de liganzi planari. Fiecare ligand prezintă o amprentă spectrală UV diferită, care poate determina în mod selectiv frecvențele laser adecvate pentru inițierea tranzițiilor de spin. Un alt aspect important este faptul că distribuția



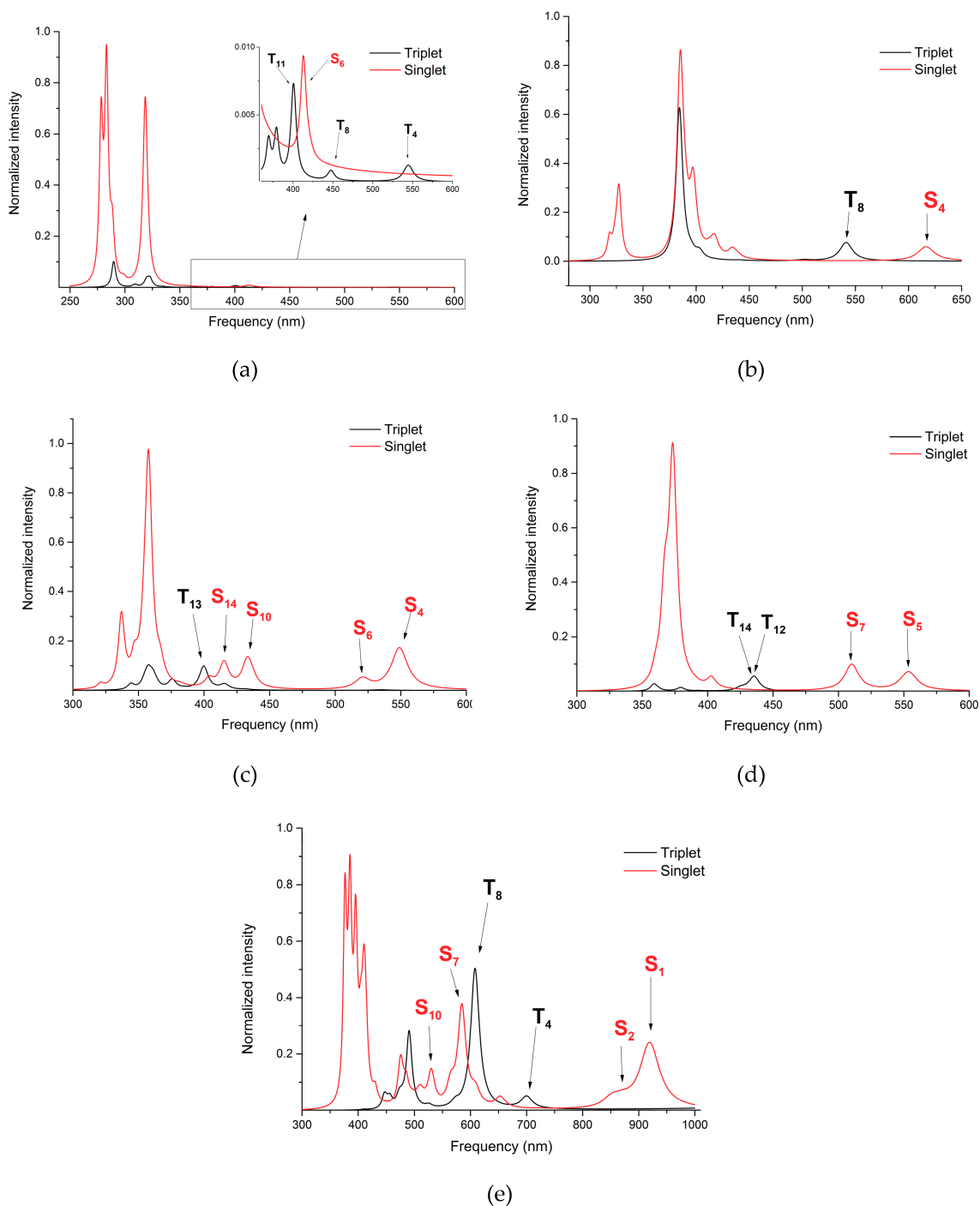


Figure 3.4. Spectrele de absorbție UV pentru structurile (a) C1, (b) C2, (c) C4, (d) C5 și (e) C6.

sarcinii electronice a stărilor singlet și triplet ar putea induce tranziții de spin mult mai ușor. Dintre toți complexii,  $C_4$  și  $C_5$  s-au dovedit a fi candidații perfecți pentru a fi sintetizați experimental<sup>10,11</sup>

și studiați prin tehnici spectroscopice.

# Bibliografie

- [1] S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, R. & Herges, *Chemistry - A European Journal*, 16(33), 10074-10083, (2010).
- [2] M. Dommaschk, C. Schütt, S. Venkataramani, U. Jana, C. Näther, F. D. Sönnichsen, R. & Herges, *Dalton Trans.*, 43(46), 17395-17405, (2014).
- [3] J. Ludwig, J. Helberg, H. Zipse, R. & Herges, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 16, 2119-2126, (2020).
- [4] F. Gutzeit, M. Dommaschk, N. Levin, A. Buchholz, E. Schaub, W. Plass, R. Herges; *Inorganic Chemistry*. (2019).
- [5] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* 331, 445, (2011).
- [6] G. Alcover-Fortuny, C. de Graaf, R. Caballol, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 217, (2015).
- [7] T. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. Marian, *Chem. Rev.*, 118, 6975–7025, (2018).
- [8] C. Marian, *Wires Comput. Mol. Sci.*, 2, 187–203, (2012).
- [9] C. Sousa, C. de Graaf, A. Rudavskiy, R. Broer, J. Tatchen, M. Etinski, C. Marian, *Chem. Eur. J.*, 19, 17541–17551, (2013).

- [10] E. Joliat-Wick, N. Weder, D. Klose, C. Bachmann, B. Spingler, B. Probst, R. Alberto, *Inorg. Chem.*, *57*, 1651-1655, (2018).
- [11] L. Kohler, J. Niklas, R. C. Johnson, M. Zeller, O. G. Poluektov, K. L. Mulfort, *Inorg. Chem.*, *58*, 1697-1709, (2019).

# 4

## Concluzii

Scopul principal al acestei teze este de a contribui la procesul de proiectare, pe de o parte, a unor noi materiale donator-acceptor cu utilizare în sisteme fotovoltaice și, pe de altă parte, a unor sisteme supramoleculare metal-organice cu proprietăți eficiente de transfer de spin cu utilizare în comutatoare optice, magnetice și fizice/chimice.

Prima clasă de sisteme moleculare studiate în cadrul prezentei lucrări de doctorat aparține materialelor fotovoltaice, care se bazează pe formarea și dinamica perechilor electron-gol induse de o radiație externă. Pentru a înțelege procesele de transfer de electroni care au loc în sistemele donator-acceptor, am studiat complecși compuși din molecula stelară Tris[4-(2-Tienil)fenil]amină ( $C_{30}H_{21}NS_3$ ), ca donator, și fullerena  $C_{70}$ , ca acceptor. S-a constatat că orbitalul HOMO al complexului donator-acceptor este foarte asemănător cu HOMO al fragmentului  $C_{30}H_{21}NS_3$ , iar orbitalul LUMO este aproape identic cu orbitalul LUMO al fragmentului  $C_{70}$ . Propagarea în timp a perechilor de electroni-gol a fost realizată prin aplicarea schemei de propagare Cayley asupra hamiltonianului dependent de timp, format din componenta independentă de timp definită de orbitalii moleculari ai complexului binar în configurația geometrică de echilibru și componenta dependentă de timp, care include interacțiunea lumină-materie, prin aplicarea de impulsuri de formă gaussiană. Analiza populației Löwdin definită pe baza coeficienților orbitali moleculari dependenți de timp a fost utilizată pentru a urmări dinamica purtătorilor de sarcină în complexul donator-acceptor. Rezultatele arată că eficiența transferului de electroni poate fi îmbunătățită prin modificarea diferitelor caracteristici ale câmpului electromagnetic, cum ar fi intensitatea, frecvența, durata impulsului etc. S-a demonstrat că, utilizând frecvențe de impulsuri în domeniul de rezonanță

al sistemului donator-acceptor, eficiența transferului de electroni crește semnificativ. Transferul de electroni a fost, de asemenea, îmbunătățit prin creșterea duratei impulsurilor. În același timp, a fost evidențiată importanța poziției relative a donatorului față de acceptor în ceea ce privește eficiența transferului de sarcină și a fost identificată configurația donator-acceptor cu cel mai mare transfer de electroni.

Cea de-a doua clasă studiată în această teză este reprezentată de sistemele supramoleculare, care prezintă un comportament de tip spin-crossover. S-a urmărit realizarea condițiilor necesare obținerii tranzițiilor de spin induse de radiația electromagnetică, cum ar fi, absorbția eficientă a radiației laser, existența unor stări electronice excitate bine definite implicate în tranziția low spin - high spin, respectiv existența potențialului dublu caracteristic pentru cele două stări de echilibru cu spini diferiți. Ca un prim pas, au fost prezentați mai mulți algoritmi de căutare pentru a localiza punctele de intersystem-crossing (configurația geometrică în care are loc tranziția de spin). Apoi, au fost analizate performanțele mai multor funcționale DFT de corelație de schimb (XC) pentru a descrie cât mai exact posibil tranzițiile de spin în complexul metal-organic de Ni-tetrakis(pentafluorofenil)porfirină (TPP), funcționalizat cu un braț de fenazopiridină (PAPy), (NiTPP-PAPy). Rezultatele arată că efectele de corecție a dispersiei au o influență puternică asupra distanțelor legăturilor metal-azot. În plus, includerea unei anumite cantități de Hartree Fock-exchange în funcționala XC are, de asemenea, o mare influență asupra geometriei complexilor metal-organici, deoarece o cantitate mare de HF-exchange modifică descrierea caracterului multi-configurațional al legăturilor ligandului, în timp ce absența lor menține erorile de auto-interacție specifice părții de schimb DFT. Aceste erori pot fi reduse semnificativ prin utilizarea unei combinații bine echilibrate a amestecului de HF cu DFT.

În etapa următoare, performanța metodelor DFT și TD-DFT a fost testată în ceea ce privește descrierea detaliată a tranziției de spin singlet-triplet indusă de lumină în cazul a doi complecși metal-organici, și anume, complexul NiTPP-PAPy menționat anterior și complexul Ni(II)-tetrakisporfirină funcționalizat cu două brațe de fenazopiridină (NiTP-biPAPy) cu coordonare pătrată-piramidală și octaedrică. În prima etapă au fost obținute geometriile punctelor de intersystem-crossing cu ajutorul unui algoritm de penalty function, care au fost ulterior validate prin analiza energiilor stărilor de spin singlet și triplet de-a lungul direcției de variație a atomului de azot între cele două poziții definite de cele două geometrii ale stărilor de spin de echilibru. Complexul NiTPP-PAPy prezintă două puncte de trecere intersistemică, dintre care unul este situat pe calea de energie minimă a tranziției singlet-triplet, de-a lungul legăturii de ligand formată de atomul de azot vertical și atomul central de nichel. S-a constatat că bistabilitatea structurală și bariera ridicată a punctului de trecere

cu energie minimă a complexului NiTPP-PAPy pot preveni tranzițiile spontane induse de efectul termic. În plus, calculele teoretice ale energiilor de excitație verticală reproduc cu o bună acuratețe spectrele de absorbție UV-Vis experimentale. Mai mult, au fost identificate stările electronice excitate implicate în tranziția de spin singlet-triplet indusă de lumină și a fost caracterizată natura lor electronică. În același timp, cuplajul spin-orbită calculat este, de asemenea, suficient de mare pentru ca tranziția de spin să poată fi realizată cu ușurință. Pe de altă parte, geometria ISC asimetrică găsită pentru complexul NiTP-biPAPy cu două brațe de fenazopiridină are o barieră energetică mai mică, dar totuși suficient de mare, decât cea a configurației cu geometrie ISC simetrică, prin urmare este mai favorabilă pentru a fi implicată într-o tranziție de spin.

În cele din urmă, rolul configurației structurale a celor două macrocicluri (porfirină și diketopirfirină) considerate ca liganzi planari în complecși metal-organici a fost investigat prin caracterizarea stabilității geometrice și a reversibilității structurale datorate tranzițiilor de spin. În special, a fost investigat rolul diferiților liganzi planari asupra intensității cuplării spin-orbită de-a lungul direcției axiale și verticale a legăturii metal-ligand. A fost observată o corelație importantă între pozițiile atomice ale deprotonărilor ligandului, implicit direcția de transfer de sarcină între ionul metalic și ligand, și proprietățile tranzițiilor de spin în metal-organice cu coordonări octaedrice. De asemenea, a fost analizată eficiența tranzițiilor de spin în funcție de lungimea spectrală a frecvențelor de excitație laser. S-a demonstrat că stările electronice excitate cu configurații de spin singlet sau triplet situate în partea superioară a intervalului spectral vizibil pot fi considerate ca niveluri electronice implicate într-un proces eficient și reversibil de tranziții de spin în complexul Ni(II)-diketopirfirină-bipirrol atât din punct de vedere al eficienței de absorbție a radiației, cât și al naturii stărilor excitate care favorizează schimbarea stărilor de spin.

Investigațiile asupra materialelor fotovoltaice și metal-organice sunt esențiale pentru a prezice comportamentul controlat al proceselor de transfer de sarcină induse de radiație în diferite structuri donor-acceptor și complexe cu spin-crossover. Această lucrare ne ajută să obținem o mai bună înțelegere atât a dinamicii transferului de electroni fotoindus în sistemele fotovoltaice, cât și a condițiilor esențiale necesare pentru a construi sisteme de spin-crossover mai eficiente.

# 5

## Mulțumiri

În primul rând, aș dori să îi mulțumesc conducătorului meu de doctorat, Prof. Dr. Titus Adrian Beu, pentru sprijinul constant acordat în cadrul studiilor mele de doctorat și pentru că mi-a oferit oportunitatea de a face parte din grupul său de cercetare "NANOSIM", Laboratorul de Simulări de Sisteme Nanostructurate, din cadrul Facultății de Fizică a Universității Babeș-Bolyai (UBB) Cluj-Napoca. Expertiza și cunoștințele sale m-au ajutat considerabil să înțeleg mai bine procesele investigate și să interpretez corect rezultatele obținute. Îi sunt foarte recunoscător pentru încurajările din ultimii ani de studii, când m-a sprijinit și pentru a începe noi colaborări cu grupuri de cercetare recunoscute la nivel internațional, cum ar fi grupul "Fenomene induse de laser" al Dr. Valer Toșa din cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologie Izotopică și Moleculară, Cluj-Napoca (INCDTIM). De asemenea, le mulțumesc și Dr. Valer Toșa împreună cu Dr. Attila Bende pentru că m-au acceptat în grupul lor.

De asemenea, aș dori să le mulțumesc membrilor comisiei de teză: Prof. Dr. Zoltán Néda, Prof. Dr. Vasile Chiș și Dr. Attila Bende pentru feedback-ul lor neprețuit.

Doresc să îi mulțumesc în mod special domnului Dr. Attila Bende (INCDTIM) pentru că mi-a oferit oportunitatea de a face parte din proiectele sale de cercetare și pentru îndrumările sale științifice valoroase, care au facilitat înțelegerea corectă a proceselor studiate care apar în acest domeniu al fizicii în continuă dezvoltare.

De asemenea, le sunt foarte recunoscător colegilor mei de la Universitatea Babeș-Bolyai, drd. Andrada-Elena Ailenei, drd. Roxana Pașca, drd. Răzvan Costinaș și Dușe Dragoș, precum și colegilor mei de la institutul de cercetare INCDTIM, dr. Alexandra Fălămaș, dr. Cosmin Farcău, Dr. Kovács



Katalin, Dr. Gellert Zsolt Kiss și soția sa Dalma, Dr. Tóth István Ferenc, Dr. Ana Maria Mihaela Gherman, drd. Călin Firța, drd. Timbolmaș Larisa Milena, drd. Máthé Levente, Cuibus Denisa, Marica Ioana pentru atmosfera prietenoasă din birourile comune și pentru numeroasele și valoroasele discuții profesionale și personale. Mulțumirile mele sincere se îndreaptă și către Dr. Ioan Turcu, care, în calitate de șef al Departamentului de Fizică Moleculară și Biomoleculară din cadrul INCDTIM Cluj-Napoca, se străduiește neobosit să ne ofere cel mai bun mediu de lucru posibil în cadrul institutului de cercetare.

Pe parcursul studiilor mele doctorale toată activitatea științifică a fost posibilă cu un fond financiar asigurat prin participarea la mai multe proiecte științifice finanțate de Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică din România: PNCDI III - P4 - ID-PCE 2016-0208, PN-III-P4-ID-PCE-2020-0770 și Programul național de bază IZO-MOL-EA PN19 35.

Cele mai mari mulțumiri se îndreaptă însă către familia mea, către părinții mei Alexandru-Dumitru Farcaș și Emilia Farcaș și sora mea Alexandra Farcaș, care m-au încurajat cu toții prin grija și sprijinul moral continuu pe parcursul acestor ani. Le sunt profund recunoscător.

# 6

## Listă de publicații

### Publicații legate de teză

1. **A.-A. Farcaș** and A. Bende: "Theoretical modeling of the singlet–triplet spin transition in different Ni(II)-diketo-porphyrin-based metal–ligand octahedral complexes", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23, 4784 (2021), (DOI).  
IF: 3.676  
AIS: 0.825
2. T. A. Beu, **A.-A. Farcaș** and A. Bende: "Calculations of electron transfer in the tris[4-(2-thienyl)phenyl]amine–C70 donor-acceptor system.", *Chemical Physics Letters*, 754, 137654 (2020), (DOI).  
IF: 2.328  
AIS: 0.373
3. **A.-A. Farcaș** and A. Bende: "DFT study of adiabatic singlet-triplet energy gaps in Ni(II)-based macrocyclic-ligand supramolecular complexes.", *AIP Conference Proceedings*, 2206, 030001 (2020), (DOI).
4. **A.-A. Farcaș** and A. Bende: "Improving the Light-Induced Spin Transition Efficiency in Ni(II)-Based Macrocyclic-Ligand Complexes.", *Molecules*, 24(23), 4249 (2019), (DOI).

IF: 3.267

AIS: 0.601

5. **A.-A. Farcaș**, T. A. Beu and A. Bende: "Light-induced spin transitions in Ni(II)-based macrocyclic-ligand complexes: A DFT study.", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 376, 316–323 (2019), (DOI).

IF: 3.306

AIS: 0.453

### Alte publicații

1. A. Bende, **A.-A. Farcaș** and V. Toșa: "Theoretical study of light induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids.", *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 806415 (2022), (DOI).

IF: 5.890

AIS: 1.145

2. L. Máthé, C.P. Onyenegecha, **A.-A. Farcaș**, L.-M. Pioras-Timbolmaş, M. Solaimani, H. Hassanabadi, "Linear and nonlinear optical properties in spherical quantum dots: Inversely quadratic Hellmann potential", *Physics Letters A*, 397, 127262, (2021), (DOI).

IF: 2.654

AIS: 0.486

3. **A.-A. Farcaș**, A. Bende: "Chapter Ten - The influence of monovalent and divalent metal cations on the stability of the DNA-protein interaction in the nucleosome core particle", *Advances in Quantum Chemistry*, Volume 81, 269-290, (2020), (DOI).

IF: 1.029

AIS: 0.297

### Conferințe

1. A. Bende and **A.-A. Farcaș**, "Structural stability of Ni (II)-based macrocyclic-ligand complexes with square-pyramidal and octahedral coordination configuration", *International Con-*

- ference on "Processes in Isotopes and Molecules" (PIM), 25-27 September 2019, Cluj-Napoca, Romania, oral presentation.
2. **A.-A. Farcaș**, T. A. Beu and A. Bende, "The influence of the metal-ligand charge transfer effects on the structural stability and the strength of the spin-orbit coupling in Ni(II)-based metal-ligand complexes", 17th Central European Symposium on Theoretical Chemistry (CESTC), 9-12 September 2019, Burg Schlaining, Austria, poster presentation.
  3. **A.-A. Farcaș**, T. A. Beu and A. Bende, "Light induced singlet-triplet transition in Ni(II)-based macrocyclic-ligand complexes", 18th International Conference on Density-Functional Theory and its Application (DFT), 22-26 July 2019, Alicante, Spain, poster presentation.
  4. **A.-A. Farcaș**, T. A. Beu and A. Bende, "The influence of the metal-ligand charge transfer effects on the structural stability and the strength of the spin-orbit coupling in Ni(II)-based metal-ligand complexes", 10th Triennial Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP), 11-17 July 2019, Tromsø, Norway, poster presentation.
  5. **A.-A. Farcaș** and A. Bende, "Intersystem crossing in metalligand coordination complexes with pyramidal-planar and octahedral coordination configurations ", 9th Conference on Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD), 28-30 October 2018, Cluj Napoca, Romania, poster presentation.
  6. **A.-A. Farcaș** and A. Bende, "Modeling laser-induced spin crossover transitions using time-dependent density functional theory ", 12th Joint Conference on Mathematics and Computer Science (MaCS), 14-17 June 2018, Cluj Napoca, Romania, oral presentation.
  7. **A.-A. Farcaș** and A. Bende, "Structural stability and laser induced singlet-triplet transition in Ni(II) macrocyclic ligand complex: A TD-DFT study ", Central European Conference on Photochemistry (CECP), 4-8 February 2018, Bad Hofgastein, Austria, poster presentation.

## Workshop-uri

1. **A.-A. Farcaș**, ZCAM School on New Computational Methods for Attosecond Molecular Processes, 21-25 May 2018, Zaragoza, Spain.