

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko

Unibertsitatea

Kimika Zientzien Fakultatea

# Azulenoaren propietate optikoen azterketa teorikoa

**Egilea:** Iker Arrieta Mendizabal

**Zuzendariak:** Jon M. Matxain eta David Casanova(DIPC)

Data: Donostian, 2017ko uztailaren 18an



# AURKIBIDEA

Laburpena .....	5
1.- SARRERA.....	7
1.1.- Fluoreszentzia .....	8
1.2.- Azulenoa.....	11
1.3.- Lanaren helburuak.....	14
2.- METODOAK.....	15
2.1.- Oinarri teorikoa.....	15
2.2.- Geometriaren optimizazioa .....	18
2.3.- Bibrazio-frekuentzien kalkulua .....	20
2.4.- Egoera kitzikatuen azterketa .....	21
2.5.-Lan honetan erabilitako metodologia.....	22
3.-EMAITZAK.....	24
3.1.- Monomeroak.....	24
3.1.1.- Oinarrizko egoera elektronikoa .....	24
3.1.2.- Egoera kitzikatuak.....	28
3.2.-Dimeroak.....	35
3.2.1.- Dimeroen geometriak eta egoera elektronikoak.....	36
3.2.2.- Egoera elektroniko kitzikatuak .....	44
4.-ONDORIOAK.....	48
5.- BIBLIOGRAFIA.....	51



## Laburpena

Azulenoa propietate fotofisiko bereziak azaltzen dituen konposatua da. Bere isomeroa den Naftaleno molekularekin konparatuz gero propietate oso desberdinak ditu, hala nola, intentsitate handiko kolore urdina, momentu dipolar nahiko handia, eta ez-ohiko fluoreszentsia. Propietate hauetaz gain Azulenoak Singlet-Fission (fotoi bat absorbatu eta bi emititu) bezalako prozesu fotokimiko berezietan parte har dezakeela uste da, eta ondorioz sistema molekular interesgarria da, aplikazio ugari izan ditzakeelarik (eguzki-zeluletan adibidez). Lan hau bi zatitan banatu da. Lehenengoan Azulenoaren oinarritzko egoera elektronikoa eta lehen bi egoera kitzikatuak aztertu dira. Erreferentziazko datuetan oinarrituz,  $C_{2v}$  simetriako azuleno monomeroaren optimizazioa egin da, eta bere oinarritzko egoera elektronikoaren orekako geometria kalkulatu da. Ondoren, azuleno monomeroaren oinarritzko eta lehen bi egoera elektroniko kitzikatuak aztertu dira. Lanaren bigarren zatia Azuleno kristalen modelizazioan oinarritu da. Azulenoak kristal ezordenatuak eratzen ditu, baina orokorrean bi dimero nagusi ageri dira,  $C_{2h}$  simetriaduna eta dimero koplanarra. Lan honetan, bi dimeroen kasuan dagoen elkarrekintza aztertu da, elkarrekintza geometriak eta energiak lortuz, eta kristaletan ezagunak diren geometriekin alderatuz. Azuleno kristaletan ematen diren konformazioekin jarraituz, beraien egoera elektroniko kitzikatuak aztertu dira oinarritzko egoerarekin alderatuz. Dimeroen kasuan, bi modelo ideal eraiki dira dimerizazioa aztertzeko. Honela, dimerizazio energia 4 kcal/mol ingurukoa dela kalkulatu da, elkarrekintza hau ahula izanik. Dimerizazio kurbak kalkulatu dira ere propietateak distantziarekin nola aldatzen diren ikusteko. Elkarrekintza ahula izanik, monomeroen propietateak ez dira asko aldatzen dimerizazioan.

## Abstract

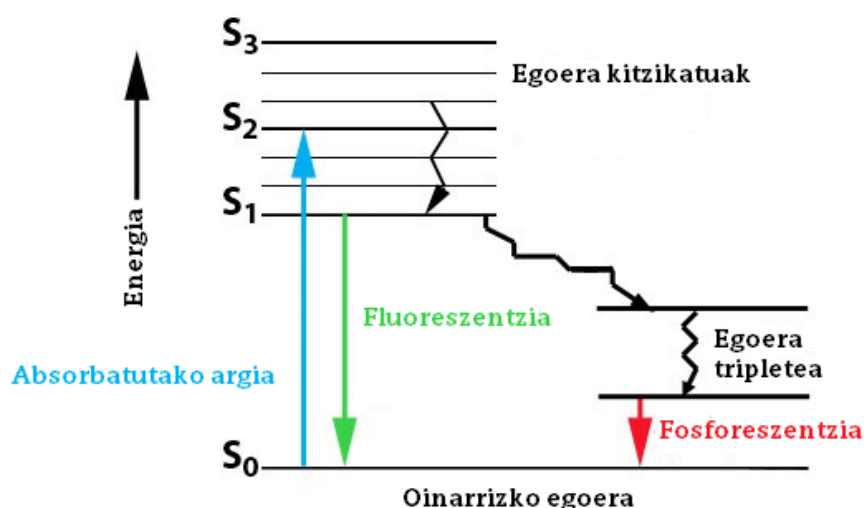
Azulene is an organic compound with interesting photophysical properties. Compared with its isomer Naphthalene, Azulene presents special properties such as an intense blue color, a large dipole moment and a uncommon fluorescence. In addition to those properties it is believed that Azulene might participate in single-fission processes (absorption of a photon and emission of two photons) being a system of great interest for its possible applications (for example in solar cells). This work is divided into two different parts. In the first part we have analyzed the ground state and two first excited states. Based on reference data, the optimization of  $C_{2v}$  Azulene monomer has been carried out. After that, its first two electronic excited states have been analyzed. The second part of the work is based on the modeling of Azulene crystals. Azulene forms disordered crystals but, in general, there are two types of dimer; a  $C_{2h}$  dimer and a coplanar one. In this work, we analyze the interaction that exists in both of them, obtaining ground state geometries and energies, and comparing with reference geometries. Continuing with these conformations, their excited states have also been studied and compared with the ground state. For both dimers, two ideal models have been simulated to analyze dimerization. It has been calculated that the interaction energy it is around 4kcal/mol, clearly being a weak interaction. Another objective of the dimerization curves is to see the change in properties depending on distance. Since the interaction is weak, the properties of monomers change very little with dimerization.

## 1.- SARRERA

Luminiszentzia, lumen (argi) erro latinetik eratorritako hitza da. Lehen aldiz, 1888.urtean Eildhard Wiedemann fisikariak erabili zuen luminiszentzia terminoa[1]. Honen arabera, luminiszentzia, beroak sortu gabeko argi emisioari deritzo, inkandeszentziatik banatuz. Luminiszentzia mota asko daude kitzikapen mekanismoaren arabera desberdintzen direnak, hala nola; kimioluminszentzia, elektroluminiszentzia, bioluminszentzia...

Fotoluminiszentzia prozesuak deskribatu eta urteak pasa ondoren 19. mendean absortzio eta emisio denboren funtzioan fotoluminiszentzia prozesuak bi zati orokorretan banatu ziren: fluoreszentzia eta fosforeszentzia. Fluoreszentzia prozesuetan, emisioa absortzioa bukatzen denean bukatzen dela proposatu zen, bestalde, fosforeszentziaren kasurako, emisioak absortzioa bukatu ondoren jarraitzen duela proposatu zen.

Askotan sailkapen hau ez da nahikoa ezta guztiz zehatza sistemak bereizi ahal izateko fluoreszentzia iraunkorra edota fosforeszentzia azkarra eman daitekeelako. Ondorioz, Francis Perrin-ek 1929.urtean proposatutako deskribapena erabiltzen da bi prozesuak zuzenki bereizi ahal izateko[2]. Konkretuki, spin anizkortasunaren funtzioko desberdintzapena egin ohi da 1.irudian ikusi daitekeen moduan. Honela, fluoreszentziaren kasuan spin anizkortasuna konstante gelditzen da sisteman, erlaxapena anizkortasun bereko egoera elektronikoen artean emanez (singlete-singlete normalean). Bestalde, fosforeszentzia prozesuetan spin anizkortasunaren aldaketa dela eta egoera singlete batetatik egoera triplete batera aldaketa izan dezake sistemak emititu ahal izateko, spin aldaketa honek fosforeszentziaren emisio erradiatiboa asko atzeratzen du.



**1.irudia:** Fluoreszentzia eta fosforeszentzia mekanismoen diagrama.

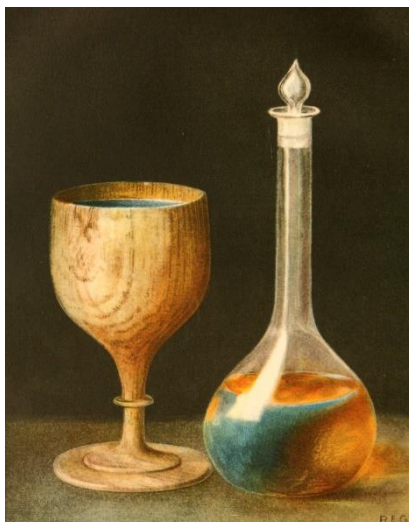
Fotoluminszentziak, garrantzia handia du zientziaren zenbait arlotan, hala nola, fisikan, kimikan, materialen zientzian, biologian, eta medikuntzan. Honela, fotoluminszentzia oinarri bezala duten aplikazio asko garatu dira azken urteetan, adibidez; fluoreszentzia mikroskopioa, lanpara fluoreszenteak, plasmak, margoak...[3]

Lan hau fluoreszentzia berezi bat ematen duen sistema baten azterketan oinarrituko da. Hori dela eta, sarreraren hurrengo azpiataletan Fluoreszentzia prozesuetan eta Azuleno molekulan sakonduko da.

### 1.1.- Fluoreszentzia

Fluoreszentziaren lehen behaketa 1560.urtean Bernardino de Sahagún-ek egin zuen, geroago Nicolas Monadres-ek 1565. urtean [1] *lignum nephriticum* deritzon infusio batean behatu zuen fenomeno bera. Infusio hau bi espezie desberdinetako zuhaitzetatik deribatua zen, *Pterocarpus indicus* eta *Eysenhardtia polystachya* zuhaitzetatik hain zuzen ere. Infusioak erakutsitako fluoreszentziaren erantzulea matlalina zen, aurretik adierazitako zuhaitzen egurrean aurkitzen den flabdonoideetako baten oxidazioz lortutako produktua.





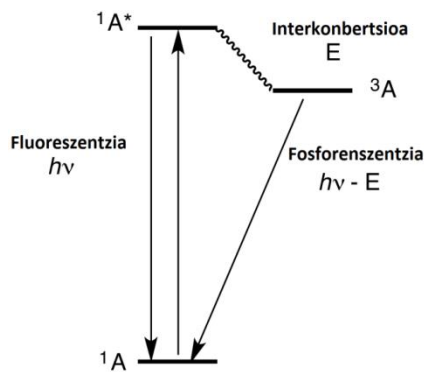
**2.irudia:** *lignum nephriticum* infusioa.

<http://archivodequimica.blogspot.com.es/2015/10/uso-de-lignum-nephriticum.html>

Lignum nephriticum infusioaren fluoreszentzia behatu ondoren, Edward D. Clarke-k 1819an eta René Just Haüy-ek 1822.urtean fluoreszentzia fluoritetan deskribatu zuten. Geroago, 1833.urtean, sir David Brewster-ek fenomeno bera deskribatu zuen klorofilan eta 1845.urtean sir John Herschel-ek berdina egin zuen kininarekin[1].

Argiaren uhin luzeren aldaketei buruzko 1852ko artikulu batean, George Gabriel Stokes-ek fluoritek eta uranio kristalek argi urdineko espektro ultramore ikuskorreko ertzetik haratago dagoen argi ikusezina aldatzeko duten gaitasuna deskribatu zuen. Fenomeno honi fluoreszentzia deitu zion, fluoritetatik deribatutako izena. Honela, fluoreszentziaren inguruko jakin mina sortu eta berarekin batera ikerketen beharra ikusi zen.

Fluoreszentziaren mekanismo orokorra ulertzeko erabilgarriak diren diagrama berezi batzuk erabili ohi dira fisikan eta kimikan, Jablonski-ren diagrama bezala ezagutzen direnak eta bertan prozesu fotokimikoei buruzko informazio asko dago laburbilduta. 1. eta 3.irudietan Jablonski diagramak azaltzen dira. Bertan, emisioan eta absortzioan parte hartzen duten oinarritzko egoera eta lehen egoera kitzikatuak irudikatzen dira



**3. irudia:** Jablonski diagrama

Fluoreszentziaren mekanismoak erregela eta arau desberdinak jarraituz dihardu. Arau hauek mekanika kuantikoarekin batera eraikitako kontzeptu teorikoak dira, hauen artean garrantzia handikoa Kasha-ren erregela bezala ezagutzen den kontzeptua da.

Kasha-ren erregela 1950. urtean Michael Kasha espektroskopista estatubatuarrek proposatutako printzipio fotokimikoa da. Honek, oinarritzko egoeran dagoen molekula batek fotoi bat absorbatzean eta ondorioz egoera kitzikatuak populatzean emisio erradiatiboa energia baxueneko egoeratik emango dela dio. Erregela hau bai fosforeszentziarentzat bai fluoreszentziarentzat aplikagarria da.

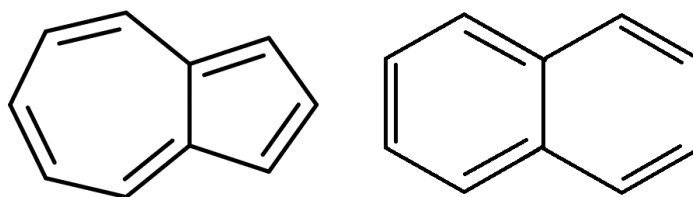
Kasha-ren erregela erregela enpiriko bat da eta bere oinarria erlaxapen energetikoaren abiadura desberdinetan datza. Erlaxapen bibrazional bidezko energiaren konbertsioa  $10^{-15}$ - $10^{-12}$  s-tan egiten den bitartean emisio fotonikoak, baimendutako spin trantsizioak, fluoreszentzian,  $10^{-9}$ s inguru behar ditu eta spin debekatutako trantsizioak, fosforeszentzian, minutu edota orduetara luzatu daitezke. Normalean, molekula sinpleenen oinarritzko egoera geruza itxiko singlete bat izaten da,  $S_0$  bezala ezagutzen dena eta energia baxueneko egoera kitzikatu bat singlete modukoa,  $S_1$  bezala ezagutzen dena, Kasharen erregelak postulatu du emisio erradiaktiboa  $S_1$  energia baxueneko egoera kitzikatutik emango dela.

Erregela hau betetzen ez duten eta ondorioz lehengo egoera kitzikatua ez den egoera batetik emititzeko gai diren sistemak ezagutzen dira. Lan honetan,

fenomeno fotofisiko berezi hau erakusten duen sistema bat aztertuko da, Azulenoa.

## 1.2.- Azulenoa

Azulenoa  $C_{10}H_8$  formula molekularra duen konposatu organikoa da. Naftalenoaren isomeroa da eta biek hamar  $\pi$  elektroiz izanik beraien propietateak oso desberdinak dira zenbait aspektutan[5].



**4.Irudia:** Azuleno eta Naftalenoaren egitura molekularrak

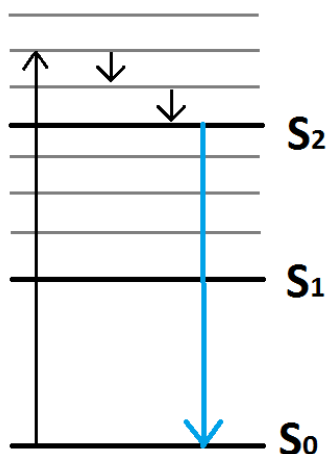
Azulenoa XV. mendetik ezagutzen den konposatu bat da, hasieran kamomila alemanetik (*Matricaria recutita*) destilatutako kromoforo urdina. Lehen aldiz konposatu hau asentzio-belarretan (*Artemisia absinthium*) eta milorrian (*Achillea millefolium*) aurkitu zen eta 1863.urtean G. W. Septimus Piesse-k izendatu zuen. Azulenoaren egituraren lehen ikerketa Lavoslav Ruzicka zientzialari Kroaziarrek egin zuen eta ondoren 1937.urtean Placidus Plattner kimikariak konposatu hau lehen aldiz laborategian sintetizatu zuen.

Azulenoaren momentu dipolarra 1.08D ingurukoa da[5] naftalenoarekin alderatuz handia dena, naftalenoaren momentu dipolarra nulua baita. Polarizazio hau Azulenoa eratzen duten eraztunen naturaren ondorio da, hau da, sei elektroiko ziklopentadienil anioi baten eta sei elektroiko zikloheptatrienil katioi baten arteko fusioan zazpi karbonoko eraztunetik bost karbonoko eraztunera elektroiz bat transferitzen da bi eraztunak egonkortuz Hückel-en aromatizitate arauak jarraituz.

Literaturan aurkitu daitezkeen ikerketa desberdinek baieztatzen dute Azulenoaren momentu dipolarra eta eraztunen erreaktibitatea. Honela, zazpi karbonoko eraztuna elektrozalea dela eta bost karbonozko eraztuna nukleozalea dela ondorioztatzen da[6].

Azulenoaren momentu dipolarraren ondorioetako bat bere kolore urdin intentsua da, arraroa dena Azulenoa bezalako konposatu organiko txiki asegabeentzat.

Azulenoa kasu interesgarria da bere oinarrizko egoera eta egoera kitzikatuen azterketa teorikoa egin ahal izateko bere fluoreszentzia ez arruntarengatik. Azuleno molekulak, Michael Kasha espektroskopistak formulatutako eta dagoeneko aipatutako Kasha-ren erregela jarraitu gabe emititzen du, hau da, ez du lehen egoera kitzikatutik erradiatiboki emititzen baizik eta bigarren egoera kitzikatutik, 5.irudian adierazten den bezala. Honela,  $S_2 \rightarrow S_0$  emisio fotonikoa fenomeno ez ohikoa da fotokimikan, konposatuari garrantzia handia ematen diona.



**5.Irudia:** Azuleno molekulak erakusten duen fluoreszentzia ez ohikoaren Jablonski diagrama

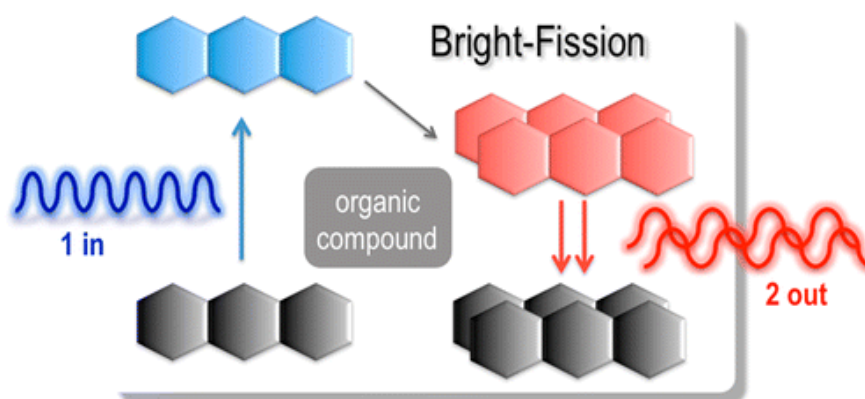
Azulenoaren inguruko ikerketa desberdinak aurkitu daitezke literaturan. Azulenoaren kristal egituraren inguruko 1962.urteko artikulu batean[4] Azulenoaren parametro kristalografikoak definitzen dira X-izpien bidez. Bertan Azuleno molekularen simetria, lotura distantziak, angeluak etab definitzen dira.

Artikulu honek agerian uzten du Azuleno molekularen kristal egituraren desordena.

Lan esperimentalez gain, Azulenoari buruzko zenbait azterketa teoriko aurkitu daitezke lan hau burutu ahal izateko garrantzia handienekoak [5] eta [6] erreferentziak izanik. Lan hauetan, Azuleno monomeroen eta dimeroen oinarritzko egoeraren eta momentu dipolarraren azterketa teorikoak ageri dira metodo konputazional desberdinak erabiliz, lan honen oinarri izan direnak.

Gradu amaierako lan honetan, Azulenoaren propietate fotofisiko berezien arduradunak diren oinarritzko egoera eta lehen bi egoera kitzikatuen azterketa teorikoa egingo da. Oinarritzko eta kitzikatutako lehen egoerak ondo ulertuz gero, eta ondorioz fluoreszentzia ez ohikoaren arduradunak diren egoera elektronikoak ulertuz, Azulenoaren ikerketak aurrera jarraitzeko arrazoiak izango dituela uste da fluoreszentzia ez arrunta izateaz gain Azulenoa egoera kitzikatuen interkonbertsio prozesu berezietan parte hartu dezakeela uste baita.

Prozesu hauetan, egoera kitzikatu batek spin anizkortasun bereko bi egoera degeneratutan interkonbertitzeko eta ondoren egoera bakoitzetik fotoi bat emitituz erlaxatzeko gaitasuna proposatzen da 6.irudian adierazten den bezala antrazeno molekularentzat [7].



**6.Irudia:** Interkonbertsio prozesuen mekanismo orokorraren adibide bat. <http://www.x-mol.com/journal/paper/10299>

Egoera elektronikoen interkonbertsio prozesu hauek duela 50 urte inguru ezagunak ziren baina 2004. urtetik aurrera prozesu hauenganako interesa handitu egin da industria fotovoltaiakoan izan dezaketen garrantziarengatik. Spin

anizkortasun bereko egoera elektronikoen arteko interkonbertsio prozesuak Singlet Fission (SF) bezala ezagutzen dira eta hauen etekin kuantikoa %100 baino gehiago izan daiteke, absorbatutako fotoi bakoitzak emititutako bi fotoi sortzeko gaitasuna izan dezakeelako. Etorkizunean interkonbertsio elektronikoan oinarritutako prozesuek garrantzia handia eta ondorioz aplikazio interesgarriak izan dezake industria fotovoltaikoan, eguzki plakak eraikitzekeo materialen diseinuan adibidez.

### **1.3.- Lanaren helburuak**

- Azuleno Monomeroen oinarrizko egoerako geometriak lortu
- Monomeroen egoera elektronikoak aztertu
- Monomeroen lehen bi egoera kitzikatuak aztertu ( $S_1, S_2$ )
- Azuleno dimeroa desberdinen geometriak lortu
- Dimeroen egoera elektronikoak aztertu
- Dimeroen lehen bi egoera kitzikatuak aztertu ( $S_1', S_2'$ )

## 2.- METODOAK

Atal honetan Azuleno molekularen propietateen azterketa teorikoa burutu ahal izateko metodologia teorikoa deskribatuko da. Lehenik, Metodologia ulertzeko beharrezkoak diren oinarritzko kontzeptuak landuko dira lan konkretu hau egin ahal izateko behar izan diren kontzeptu zehatzagoekin amaituz.

### 2.1.- Oinarri teorikoa

Lan hau burutzeko, teoria kuantikoa erabili behar da oinarritzko euskarri bezala, hau baita mundu mikroskopikoa deskribatzeko dagoen tresna egokiena. Teoria kuantikoak fisikaren mundu mikroskopikoarekiko ikuspegia guztiz aldatu eta zabaldu du azken mendean. Honela, molekulen propietateak simulatu daitezke hauen erreaktibilitatea kontzeptualizatuz eta, ondorioz, iragarri inongo lan esperimentalik egin gabe.

Teoria honen arabera sistemaren informazioa bere uhin funtzioak du eta uhin funtzioa ezagutuz gero sistemaren energia eta parametro fisikokimiko asko ezagutu daitezke. Uhin funtzioa ezagutu ahal izateko Schödinger-en ekuazioa ebatzi behar da. Honela Schödinger-en denborarekiko idenpendientea den ekuazioa ebatziz sistemaren uhin funtzioa ezagutu daiteke molekularen propietate gehienak lortuz

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

**1.ekuazioa:** Schödinger-en denborarekiko idenpendientea den ekuazioa

Molekulen kasuan 1.ekuazioaren Hamiltondarra hurrengoa da:

$$\hat{H}(R_\alpha, r_i) = \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{eN}(R_\alpha, r_i) + \hat{T}_N(R_\alpha) + \hat{V}_{NN}(R_\alpha) + \hat{V}_{ee}(r_i)$$

**2.ekuazioa:** Molekulen Hamiltondarra

Non:

$\hat{T}_e$ : Elektroien energia zinetikoaren operadorea den

$\hat{T}_N$ : Nukleoien energia zinetikoaren operadorea den

$\hat{V}_{eN}$ : Nukleo eta elektroien arteko erakarpen elektrostatiakoari dagokion operadorea den

$\hat{V}_{ee}$ : Elektroien arteko alderapen elektrostatiakoari dagokion operadorea den

$\hat{V}_{NN}$ : Nukleoen arteko alderapen elektrostatiakoari dagokion operadorea den

$R_\alpha$ : Nukleoen posizioa den

$r_i$ : Elektroien posizioa den

Aurreko aldagai guztiak kontutan hartuz Schödinger-en denborarekiko independentea den ekuazioak hurrengo itxura hartzen du:

$$\hat{H}\psi = E\psi \rightarrow \hat{H}(R_\alpha, r_i)\psi(R_\alpha, r_i) = E\psi(R_\alpha, r_i)$$

**3.ekuazioa:** Schödinger-en denborarekiko independentea (Berrantolatua)

Ekuazioa berrantolatu ondoren bai uhin funtzioa bai Hamiltondarra nukleoen elektroien posizioen funtzio direla ikusten da. Modu honetan ekuazioa ebaztea ezinezkoa da bi partikula baino gehiagoko sistementzat. Beraz, bi partikula baino gehiagoko sistementzat hurbilketa bat aplikatu behar da Schödinger-en ekuazioa ebatzi ahal izateko, hurbilketa hau Born-Oppeneimer hurbilketa deritzo eta hurrengo atalean zehaztuko da.

### Born-Oppeneimer hurbilketa

Hurbilketa hau elektroien eta nukleoaren masa diferentzian oinarritzen da. Elektroia nukleoa baino askoz arinagoa denez bere abiadura azkarragoa da. Hurbilketa honen oinarria elektroi-nukleo desakoplamendua da, hau da, elektroien eta nukleoaren mugimenduak independenteak direla suposatzea da. Suposizio hau aplikatuz sistemaren uhin funtzio totala uhin-funtzio elektronikoren eta nuklearraren arteko produktu bezala adierazi daiteke 4.ekuazioan ikusi daitekeen bezala.

$$\psi(r_i; R_\alpha) = \psi(r_i; R_\alpha)\psi(R_\alpha)$$

**4.ekuazioa:** Uhin funtzio totalaren zatiketa



Uhin funtzioa banatu ahal izatean Schödinger-en ekuazioa ere bi zatitan banatu daiteke ekuazio nuklearra eta ekuazio elektronikoa lortuz

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{eN}(r_i; R_\alpha) + \hat{V}_{ee}(r_i)$$

**5.ekuazioa:** Hamiltondar elektronikoa

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N(R_\alpha) + \hat{V}_{NN}(R_\alpha)$$

**6.ekuazioa:** Hamiltondar nuklearra

Ekuazio elektronikoa definitzeko orduan nukleoa geldirik dagoela suposatzen da eta honela nukleoen posizioak aldagaiak izatetik konstante izatera bihurtzen dira ekuazioaren ebazpena erraztuz.

Nukleoen posizioak finkatu ondoren ekuazio elektronikoa hurrengo itxura hartzen du:

$$\hat{H}_e(r_i; R_\alpha)\psi_e(r_i; R_\alpha) = U_e(R_\alpha)\psi_e(r_i; R_\alpha)$$

**7.ekuazioa:** Ekuazio elektronikoa nukleoen posizioak finkatuta

Ekuazio honetan,  $\hat{H}_e$  Hamiltondar elektronikoa da, eta hurrengo itxura du:

$$\hat{H}_e(r_i; R_\alpha) = \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{ee}(r_i) + \hat{V}_{eN}(r_i; R_\alpha) + \hat{V}_{NN}(R_\alpha)$$

**8.ekuazioa:** Hamiltondar elektronikoa

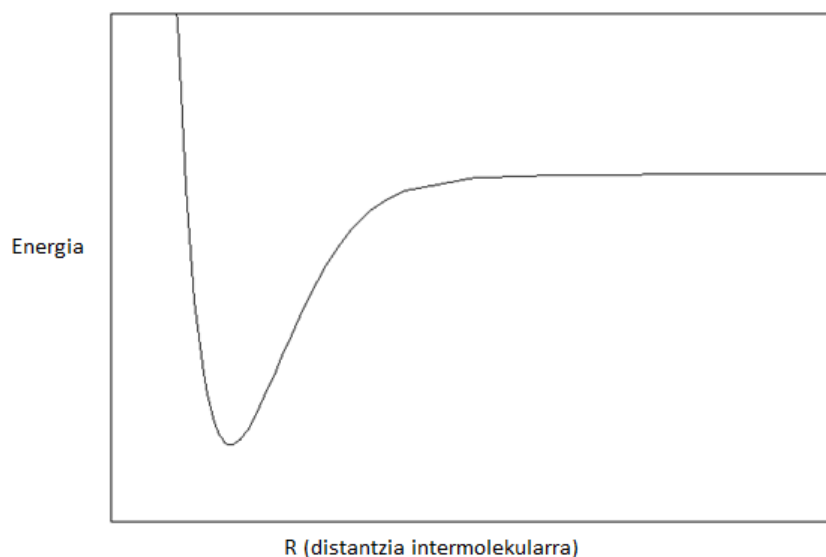
Ekuazio elektronikoa ebatziz  $U(R_\alpha)$  funtzioa lortzen da. Funtzio honek, elektroiek eta nukleoek sortutako potentziala definitzen du eta nukleoen mugimenduen funtzio da. Ekuazio elektronikotik lortutako funtzioa ekuazio nuklearrean potentzial bezala ordezkatzuz gero ekuazio nuklearrak hurrengo itxura hartzen du:

$$\hat{H}_N(R_\alpha)\psi_N(R_\alpha) = E_{Tot}\psi_N(R_\alpha)$$

**9.ekuazioa:** Ekuazio nuklearraren espresioa ekuazio elektronikoa ebatzi ondoren

Non,  $\hat{H}_N(R_\alpha) = \hat{T}_N(R_\alpha) + U(R_\alpha)$  den

Honen adibide sinpleena, molekula diatomiko baten kasua da. Kasu honetarako, lehenik eta behin, ekuazio elektronikoa ebatzi behar da  $R\alpha$  posizio guztietarako, eta horrela 7. Irudian agertzen den  $U(R\alpha)$  eta energia potentzial kurba lortuko litzateke.



**7.irudia:**  $U(R\alpha)$  vs Energiaren grafikoa

7. irudian azaltzen den irudikapenetik abiatuz sistemaren informazio interesgarri asko lor daiteke. 7. irudiko potentzial gainazalen kasuan, energia potentzial gainazalak minimo bat du, eta distantzia intermolekular handietan balorea konstante batera hurbiltzen da. Lehenengo puntuak molekularen oreka distantzia adierazten du, energia minimoko puntua, eta bigarren puntuak disoziazio limiteak. Bi puntuen arteko energia-diferentzia disoziazio energia izango litzateke.

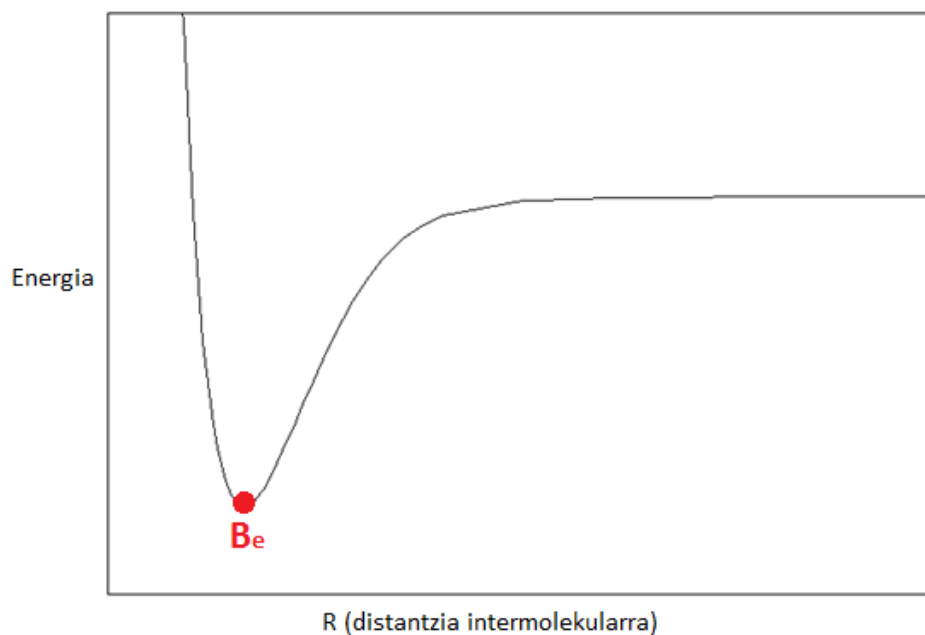
## 2.2.- Geometriaren optimizazioa

Molekula baten geometria optimoa Energia Potentzial Gainazalean (EPG) minimoa duen geometria da. Potentzial gainazalen minimoa aurkitzeko metodo desberdinak daude,  $F(x)$  funtzio baten minimoa aurkitzeko erabiltzen diren metodoen antzekoak.

Lan honetan, optimizazio prozesuak burutzeko Gaussian programa erabili da. Programa honetan opt input bat bidaliz gero geometria optimoarekin output

fitxategi bat bidaliko du programak, optimizaziorako erabili diren kalkulu eta parametroak definituta dauden fitxategi bezala.

Kalkulua bidaltzeko orduan programari gutxigoraberako geometria bat ezarri behar zaio honek abiapuntu bezala geometria bat izan dezan. Ezarritako behin behineko geometriaren energia elektronikoa eta energiaren gradienteak kalkulatu du programak. Gradientearen noranzkoa jarraituz, programak energia minimizatzen saiatuko da eta geometria berri bat proposatuko du. Bigarren geometria honekin programak berriz ere energia elektronikoa kalkulatu du. Ondoren, gradientearen kalkulua egiten du eta energia minimizatzeko noranzkoan mugituz hirugarren geometria bat proposatzen du. Gaussian-ek honela jarraituko du iteratiboki lanean gradienteak zero balioa izan arte. Momentu horretan, sistema potentzial gradientearen inflexio puntu batean egongo da eta ondorioz, energia minimoko/maximoko geometria proposatuko du programak 8. irudian agertzen den puntuan ikusten den bezala.



**8.irudia:** EPG irudikapenaren energia minimoko puntuaren irudikapena

Normalean, energia potentzialaren grafikoa ez da agertzen kalkuluan eta gradiente zero den puntuen kasurako bi kasu daude: minimo erlatibo batean egotea edo maximo erlatibo batean aurkitzea sistema. Ondorioz optimizazioaren

fidagarritasuna zehazteko bigarren deribatua kalkulatu behar da gradientea zero den puntuan. Bigarren deribatua positiboa bada, minimo baten aurkitzen da sistema, bestalde, bigarren deribatua negatiboa bada, maximo erlatibo baten aurkitzen da sistema. Bigarren deribatuaren esanahi fisikoa sistemaren indar konstantea da ( $k$ ) sistemaren bibrazio moduekin zuzenki lotuta dagoena. Ondorioz, sistema minimo batean aurkitzen dela zehazteko bibrazio-frekuentziak kalkulatu behar dira. Bibrazio-frekuentzien kalkulua hurrengo atalean adieraziko da.

### 2.3.- Bibrazio-frekuentzien kalkulua

Aurreko atalean esan bezala, Bibrazio-frekuentziak energia elektronikoaren bigarren deribatuarekin erlazionatuta daude eta honek zehazten du gradientea zero den puntua minimo edo maximo bat den. 10.ekuazioaren bidez erlazionatuta daude indar konstanteak bibrazio moduekin.

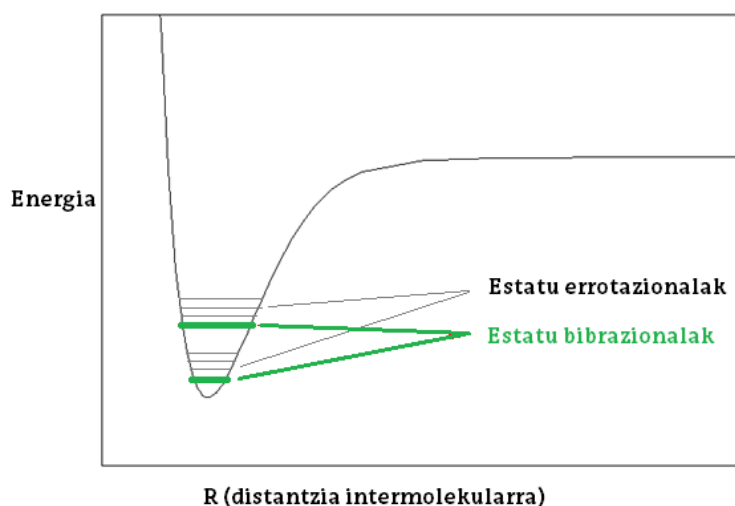
$$\bar{v}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

**10.ekuazioa:** bibrazio moduen eta indar konstantearen arteko erlazioa

Kalkulu honen lehen pausoa lotura indar konstanteen matrizea eratzea da. Ondoren, matrize hau diagonalizatzerakoan, bibrazio modu normalak eta frekuentziak ebazten dira.

Programaren input-ei dagokionez kasu honetan opt beharrean freq komandoa idatzi behar da. Geometria optimoaren kalkuluarekin alderatuz frekuentzien kalkuluak geometria optimoa behar dute geometria hori energia elektronikoaren inflexio puntu bati dagokiolako.

Kalkulu honi esker bibrazio moduak eta frekuentziak lortzen dira molekularen maila errotobibrazionalak lortuz 9.Irudian ikusten den moduan. Sistema minimo batean dagoela ziurtatzeko lorturiko frekuentzia guztiak positiboak izan behar dira, hau da, geometria zehatz horretan bigarren deribatu guztiak positiboak izan behar dira.



**9.irudia:** Estatu errotobibrazionalak irudikatuta dauden EPG diagrama

Lan honen azken zatian, molekularen geometria optimoa eta bibrazio frekuentziak kalkulatu ondoren eta ondorioz sistema EPG-aren minimoan dagoela ziurtatu ondoren, sistemaren egoera kitzikatuen kalkulua egingo da. Egoera kitzikatuei buruzko kalkuluak hurrengo atalean landutako metodologia erabiliz burutu dira.

## 2.4.- Egoera kitzikatuen azterketa

Atomoek eta molekulek infinitu egoera kitzikatu dituzte baina horietatik energia minimoko egoerak dira populatuena. Energia minimoko egoerari oinarrizko egoera deritza eta molekularen propietate molekularrak eta erreaktibitatea finkatzen du. Oinarrizko egoeratik egoera kitzikatu batera pasatzeko sistemak energia irabazi behar du eta energia hori kanpoko ekarpen batek sortua izaten da, normalean argi irradiazioak sortua. Honela, sistemak absorbatuko fotoiak trantsizioa emateko behar den energia berdina izan behar du. Energia hori kuantizatuta dago zenbaki kuantikoen bidez eta ondorioz fotoiak emandako energia trantsizioa emateko behar den energiaren berdina izan behar du.

Oinarrizko egoeraren eta n egoera kitzikatuaren arteko energia diferentzia zenbat eta handiagoa izan orduan eta energetikoagoa izan behar du fotoiak. Energia baxuko egoera kitzikatueta, oinarrizko egoeratik gertuen dauden

egoeretan, egoera kitzikatuen arteko energia langa elektroien baten mugimenduarekin erlazionatu daiteke. Non, elektroien hau, energia baxuko egoera batetik energia altuagoko egoera batera pasatzen den. Baina trantsizio guztiak ez dira elektroien baten mugimenduaren funtzio, hau da, elektroien bat baino gehiagok hartzen dute parte trantsizioan.

Egoera kitzikatuen kalkulua egiteko orduan *Time-dependent density functional theory* (TDDFT) deritzon teoria erabiltzen da Qchem programarekin batera. TDDFT denborarekiko dependiente den dentsitatearen funtzionalaren teoria da, dentsitate funtzionalaren teoriaren (DFT) zabalkuntza bat da sistema kitzikatuen edo denborarekiko dependiente den potentzialaren menpe dauden sistemak deskribatzeko erabiltzen dena. Teoria hau baliogarria da ere kitzikapen energiak kalkulatzeko, frekuentziaren funtzio diren erantzunak kalkulatzeko eta fotoabsortzio espektroak eraikitzeke. Teoria honek eta DFT-k erabiltzen duen metodologia analogoa da, honek uhin funtzioa dentsitate elektronikoaren funtzio dela demostratzen du.

TDDFT-ren aplikazio arruntena sistema isolatuen egoera kitzikatuen kalkulua da, solidoen ikerketa egitea ere ahalbidetzen du baino ez da adina arrunta izaten.

Lan honen kasuan, TDDFT teoria erabili da aztertu beharreko sistemen egoera kitzikatuen kalkulua egin ahal izateko. Horretarako, Qchem programa erabili da. Bertan, erabili behar den metodoa eta basea aukeratu ondoren TDDFT komandoa ezarri behar zaio programari ondoren programak kalkulatu beharrezko egoera kitzikatuak finkatzen dira, hauek bai egoera singleteak bai egoera tripleteak izan daitezke. Kalkulua bidali ondoren programak output fitxategi bat bidaliko du egoera kitzikatuen inguruko informazioa guztiarekin.

## **2.5.-Lan honetan erabilitako metodologia**

Lan honetan Azuleno molekularen monomero eta dimeroen oinarritzko eta egoera kitzikatuen kalkulua egin dira.

Monomeorekin egindako geometria optimizazio guztiak gas fasean Dentsitate Funtzionalaren Teoria (DFT) eta Gaussian programa erabiliz egin dira. Lan hau burutu ahal izateko b3lyp funtzionala eta 6-31G, 6-31G(d) eta 6-31G(d,p) base Gaussiarrak erabili dira. Frekuentzia bibrazionalak gradienteen desberdintasun analitikoekin lortu dira horrela, lorturiko egiturak minimoak edo trantsizio egoerak bezala identifikatu dira.

Lanaren bigarren zatian, monomeroen egoera kitzikatuen kalkuluak egin ahal izateko b3lyp funtzionala erabili da Q-chem programarekin batera.

Dimeroen geometria optimoa lortzeko b3lyp funtzionalak erantzun kaxkarrak ematen dituela konprobatu da ez baita gai Azuleno dimeroek erakusten duten elkarrekintza ahula ondo deskribatzeko. Ondorioz, elkarrekintza ahulak deskribatzeko gai den funtzional desberdinak probatu ondoren wB97XD funtzionala erabili da dimeroen inguruko kalkuluak egin ahal izateko. Optimizazioei dagokienez esan bezala wB97XD funtzionala erabili da 6-31+G(d) basearekin batera Gaussian programa erabiliz.

Dimeroen egoera kitzikatuak deskribatzeko orduan monomeroekin egin bezala Q-chem programa erabili da wB97XD funtzionala eta 6-31G(d) basea erabiliz.

Dimeroen kasuan oinarrizko egoera eta egoera kitzikatuak kalkulatzeko gain, sistemaren potentzial gainazalak kalkulatu dira oinarrizko egoera eta lehengo sei egoera kitzikatuentzat. Kalkulu hauek burutu ahal izateko Gaussian programa erabili da eta kalkulu puntualak egin dira distantzia interatomiko desberdinetara. Kalkulu hauetan metodologiak zuzenketa bat behar du, baseen gainezartze errorea (BSSE) ematen delako elkarrekintza ahulak deskribatzeko garaian. Errore hau ebazteko, Gaussian programari bidali behar zaion inputean kalkulu puntuala egiteko behar diren parametroez gain dimeroa eratzen duten bi zatiak definitu behar dira fragmentu desberdinak bezala (Fragment=1 eta Fragment=2). Gainera inputean Counterpoise komandoa azaldu behar da programak elkarrekintza ahuleko sistema bezala antzeman dezan kalkulu zuzena eginez.

### **3.-EMAITZAK**

Lanaren zati honetan Gradu Amaierako Lanean lortu diren emaitzak irudikatu eta komentatuko dira lorturiko datuak azalduz. Bertan, Azuleno monomeroen oinarrizko egoera elektronikoa eta lehen bi egoera kitzikatuak komentatuko dira. Emaitzen bigarren zatian dimeroen oinarrizko eta kitzikatutako lehen bi egoera elektronikoak aztertuko dira.

#### **3.1.- Monomeroak**

Emaitzen zati honetan Azuleno monomeroak aztertuko dira. Lehendabizi Azulenoaren bi simetria desberdineko ( $C_{2v}$  eta  $C_s$ ) monomeroak optimizatu dira beraien oinarrizko egitura elektronikoa komentatuz eta bukatzeko monomeroaren egoera elektronikoa kitzikatuak karakterizatu dira.

##### **3.1.1.- Oinarrizko egoera elektronikoa**

Lehenik, Azuleno monomero desberdinen oinarrizko egitura atomikoa aztertu da. Honela, lotura distantziak, momentu dipolarra eta eraztun bakoitzaren karga kalkulatu eta konparatu egin dira erreferentziazko datuekin. Horretarako, erreferentziazko bibliografiatik lorturiko bi simetria desberdin erabili dira, konkretuki,  $C_{2v}$  eta  $C_s$  simetriak[5][6].

Lanaren kalkulu mailan bi simetriak molekula berdina direla ondorioztatu daiteke beraien arteko energia diferentzia mespretxagarria izanik. Horregatik, monomeroen hurrengo kalkuluak egin ahal izateko simetria gehien duen molekula erabiltzea erabaki da, hau da,  $C_{2v}$  simetriako monomeroa.

$C_{2v}$  simetriako molekula optimizatzeko Gaussian programa, 6-31G(d) basea eta b3lyp metodoa erabili dira. Honela 1. taulan ageri diren lotura distantziak lortu dira, bat etorriaz erreferentziako datuekin[6].

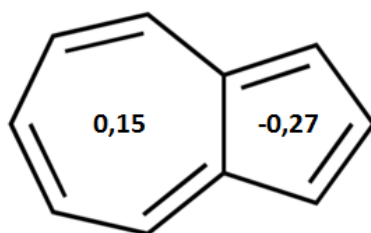


**1.taula:** Azuleno  $C_{2v}$  monomeroaren datu teorikoak lan honetan lorturiko datuekin batera

Azuleno $C_{2v}$			
	B3LYP 6-31G [6]	B3LYP 6-31G	X-izpiak [6]
Distantzia (Å)			
r1	1,404	1,404	1,392
r1'	1,404	1,404	1,392
r2	1,405	1,405	1,4
r2'	1,405	1,405	1,4
r3	1,392	1,392	1,391
r3'	1,392	1,392	1,391
r4	1,398	1,398	1,398
r4'	1,398	1,398	1,398
r5	1,398	1,398	1,394
r5'	1,398	1,398	1,394
r6	1,5	1,5	1,498

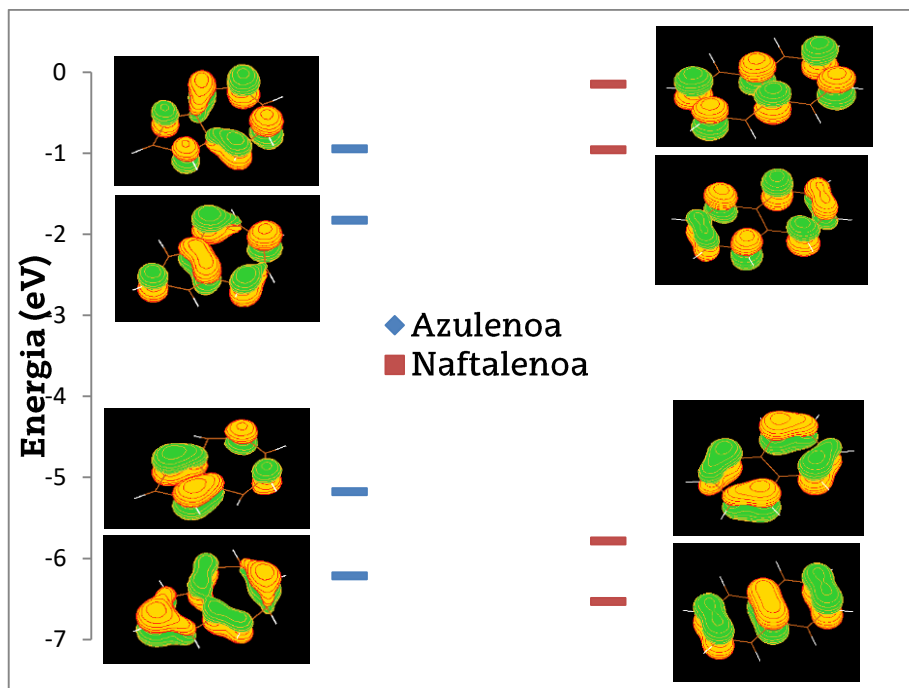
Molekularen lotura distantziak lortzeaz gain, optimizazioarekin batera molekularen momentu dipolarraren kalkulua egin da 1,06 D-ko balioa lortuz.

Molekulen egitura atomikoaren jarraituz Azulenoa eratzen duten bi eraztunen kargak kalkulatu dira. 10.irudian ikusten den bezala bost karbonoko eraztuna nukleozalea dela eta zazpi karbonoko eraztuna elektrozalea dela ikusten da, bat etorritz argitaratutako datuekin[5].



**10. irudia:**  $C_{2v}$  simetriako monomeroaren kargaren balioak (u.a)

Oinarrizko egoera elektronikoen azterketarekin jarraituz, Naftaleno molekula erabili da egoera elektronikoen konparaketa bat egin ahal izateko. Konparaketa hau molekulen HOMO-1, HOMO, LUMO eta LUMO+1 egoera elektronikoen inguruan zentratuko da, hauek baitira Azulenoaren propietate fotofisikoen erantzule nagusiak.



**11.irudia:** Azuleno eta Naftaleno molekulen orbital molekularren diagrama, bertan behetik gora HOMO-1, HOMO, LUMO eta LUMO+1 orbitalak irudikatzen dira.

11. irudian ikusten den bezala Naftalenoaren eta Azulenoaren orbitalak oso desberdinak dira bai energetikoki bai egituralki. Lehenik eta behin HOMO→LUMO energia tartearen desberdintasuna adierazgarri da bi sistemak konparatzen badira eta irudikatzen den bezala tarte energetiko hau handiagoa da Naftalenoan. Azulenoan HOMO→LUMO energia tartea -3,3 eV-koa den bitartean Naftalenoan HOMO→LUMO orbitalen arteko energia langa -4,8 eV-koa da.

Desberdintasun honen arrazoia orbitalen egonkortzearen bidez esplikatu daiteke. Honela, Azulenoaren LUMO eta LUMO+ 1 orbitalak egonkortuagoak daude Naftalenoarekin konparatuz. Bestalde, energia tarte honen arrazoia ez da bakarrik energia altuko orbitalen egonkortzea, energia baxuko orbitalen desegonkortzeak ere HOMO→LUMO tartea txikitu egiten baitu grafikoa ikusten den bezala.

Lehen konparatze honetatik orbital bakoitzaren energiaz gain, orbitalen itxura eta simetria taldeak kalkulatu daitezke eta 2. eta 3. tauletan agertzen dira laburbildurik egoera elektronikoen energiarekin batera;

**2.taula:** Azulenoaren egoera elektronikoen azterketa

<b>Azulenoa</b>			
	<i>Orbital mota</i>	<i>Energia (eV)</i>	<i>Simetria taldea</i>
<i>LUMO+1</i>	$\pi$	-0,9	A2
<i>LUMO</i>	$\pi$	-1,8	B1
<i>HOMO</i>	$\pi$	-5,2	A2
<i>HOMO-1</i>	$\pi$	-6,2	B1

**3.taula:** Naftalenoaren egoera elektronikoen azterketa

<b>Naftalenoa</b>			
	<i>Orbital mota</i>	<i>Energia (eV)</i>	<i>Simetria taldea</i>
<i>LUMO+1</i>	$\pi$	-0,1	B2G
<i>LUMO</i>	$\pi$	-0,9	B1G
<i>HOMO</i>	$\pi$	-5,8	AU
<i>HOMO-1</i>	$\pi$	-6,5	B3U

2. eta 3. tauletan ageri den bezala aztergai diren orbital guztiak  $\pi$  itxurakoak dira bi sistementzat. Ahala ere simetria taldeak desberdinak dira bi molekulentzat, honek bi isomeroen arteko desberdintasun estrukturalen ideia bat ematen du.

Naftaleno eta Azuleno molekulen arteko desberdintasun energetikoak molekulak osatzen dituzten eraztunen egonkortasunen ondorio dela ere gehitu daiteke. Naftalenoa sei karbonozko eraztunez osatuta dagoen bitartean Azuleno molekula zazpi eta bost karbonozko eraztunez osatuta dago. Sei karbonozko eraztunak egonkortasun handieneko eraztunak direnez Naftalenoaren egitura energetikoki egonkorragoa da Azulenoa baino grafikoan ikus daitekeen bezala.

### 3.1.2.- Egoera kitzikatuak

Monomeroen azterketa bukatzeko, azken zati honetan Azuleno  $C_{2v}$  monomeroaren egoera elektroniko kitzikatuen azterketa egingo da. Lehenik egoera kitzikatuak deskribatzeko erabili behar den metodologia espezifikoa azalduko da eta ondoren lortutako emaitzak komentatuko dira.

Egoera kitzikatuen karakterizazioa egiteko base desberdinak probatu dira base egokiaren hautaketa parametro oso garrantzitsua baita. Honela, zenbat eta base fidagarriago bat erabili kalkuluaren zehaztasuna handiagoa izango da.

Uhin funtzioetan oinarritutako eta Dentsidadearen funtzionalaren teoria erabiltzen duten metodoetan beharrezkoa da uhin funtzioen multzo bat erabiltzea eta multzo honi base deritzo. Azulenoaren egitura kitzikatuen karakterizazioa egin ahal izateko erabilitako baseak uzurtutako funtzio Gaussiarrak dira, gehien erabiltzen direnak kimika konputazionalan. Base hauek funtzio Gaussiarren konbinazio linealak dira eta 11.ekuazioa jarraitzen dute:

$$\varphi_{\mu}^{CGF}( |r - R_A |) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g(\alpha_{p\mu}, |r - R_p |)$$

**11.ekuazioa:** Basea eratzen duten funtzio Gaussiarren konbinazio linealaren ekuazioa

Lan honetan base desberdinak probatu dira erantzun fidagarriena zeinek ematen duen jakiteko eta baseen aldaketek sisteman zer ondorio duten jakin ahal izateko, base guztiek ez baitute sistema berdin deskribatzen. Lan honetan hiru base desberdin probatu dira Azuleno molekularen egoera kitzikatuak deskribatu ahal izateko eta hurrengoak dira: 6-31G, 6-31G(d) eta 6-31G(d,p)

Sistemaren deskribapen zabalago batek kalkuluaren fidagarritasuna handitzen duen heinean kalkuluaren kostua eta denbora handitzen ditu. Ondorioz, oreka bat bilatu behar da kalkuluaren emaitza eta denbora/diru kostuen artean.

Baseen konparaketa egin ahal izateko Azuleno eta Naftalenoaren lehen sei egoera kitzikatuen azterketa egin da, energia baxueneko hiru singlete eta hiru

triplete erabiliz. Honela ikusi daiteke zenbat eta base handiagoa erabili sistema deskribatzeko, lortutako energia baxuagoa dela bi sistementzat.

**4.taula:** 6-31G, 6-31G(d) eta 6-31G(d,p) baseen konparaketa Azuleno molekulentzat

<b>Azulenoa</b>			
<b>Basea</b>	<b>Egoera elektronikoa</b>	<b>Energia (eV)</b>	<b>Trantsizioa</b>
6-31G	T1	2,07	HOMO → LUMO
	S1	2,54	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1
6-31G(d)	T1	2,03	HOMO → LUMO
	S1	2,51	HOMO → LUMO
6-31G(d,p)	T1	2,03	HOMO → LUMO
	S1	2,51	HOMO → LUMO

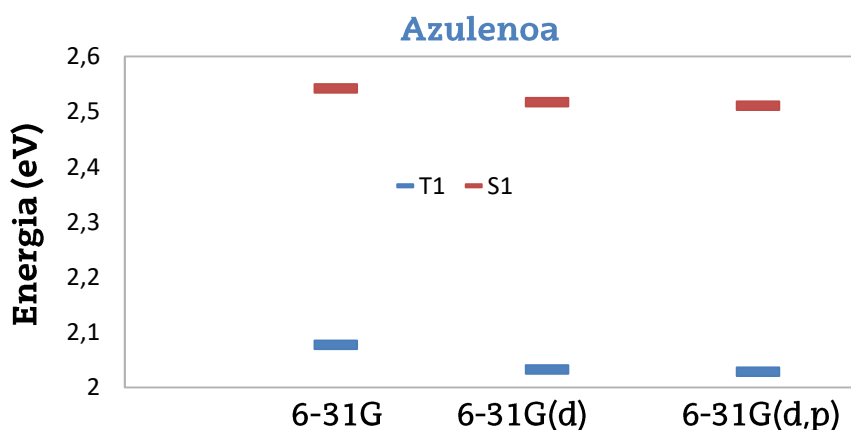
**5.taula:** 6-31G, 6-31G(d) eta 6-31G(d,p) baseen konparaketa Naftaleno molekulentzat

<b>Naftalenoa</b>			
<b>Basea</b>	<b>Egoera elektronikoa</b>	<b>Energia (eV)</b>	<b>Trantsizioa</b>
6-31G	T1	3,21	HOMO → LUMO
	S1	4,7	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1
6-31G(d)	T1	3,16	HOMO → LUMO
	S1	4,63	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1
6-31G(d,p)	T1	3,16	HOMO → LUMO
	S1	4,63	HOMO -1 → LUMO HOMO → LUMO+1

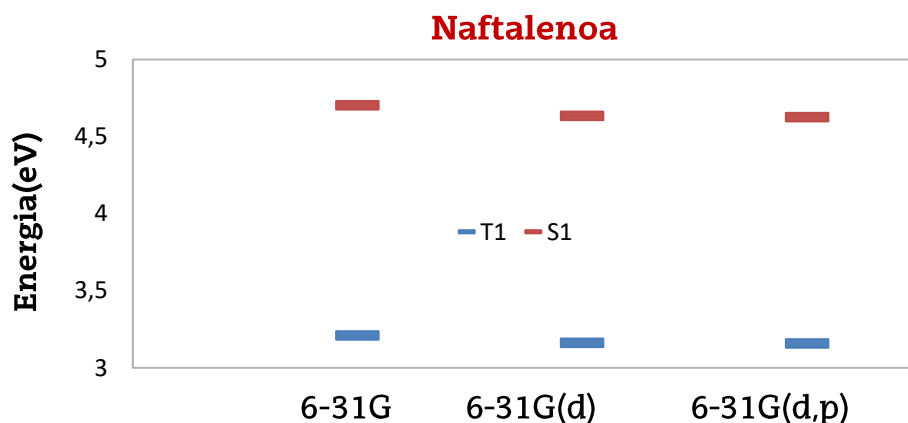
4. eta 5. tauletako datuak aztertuz gero base aldaketaren eragina kuantifikatu daiteke. Konparaketa hau egin ahal izateko Azuleno molekularen lehen singletea ( $S_1$ ) erabili da eta datuak 12. eta 13. irudietan irudikatu dira.

6-31G baseak lehen singletearen energia 2,54 eV dela ondorioztatzen duen bitartean Karbonoak polarizatuz lehen singletaren energia 2,51 eV-eko balioara txikitzen da. Ondorioztatu daiteke Karbonoen polarizazioak singletearen energian eragina duela, 0,03 eV-ko energia diferentzia lortuz base bat edo bestea erabiliz. Azkenik, Hidrogenoen p orbitalek zein eragin duten baloratzea izango da lanaren zati honen azken helburua. 6-31G(d,p) basea erabiliz Azulenoaren lehen singletarentzat 2,51eV-ko balioa lortu da. Balio honek argi uzten du Hidrogenoen polarizazioa mespretxagarria dela. Hidrogenoen polarizazioak eragin gutxi duela bat dator aurretik espero zenarekin Azuleno molekulan Hidrogenoek ez baitute kitzikapenetan parte hartzen.

Honela, baseen konparaketa eginez ondorioztatu daiteke base egokiena Azuleno monomeroen egoera kitzikatuak deskribatzeko 6-31G(d) basea dela. Karbonoen polarizazioak eragina izateak, hauek kitzikapen prozesuan parte hartzen dutenaren adierazle da. Lanaren hurrengo kalkuluak egiterako orduan 6-31G(d) basea erabiliko da.



**12.irudia:** 6-31G, 6-31G(d) eta 6-31G(d,p) baseen konparaketa Azuleno molekularentzat



**13.taula:** 6-31G, 6-31G(d) eta 6-31G(d,p) baseen konparaketa Naftaleno molekulentzat

Lanaren zati honetan egoera kitzikatuen karakterizazioa egingo da. Horretarako, aurreko puntuan aipatutako 6-31G(d) basea, b3lyp metodoa eta Q-chem programa erabili dira. Azterketa Azuleno molekularen lehen hiru singlete eta tripleteetan zentratuko da. Hurrengo taulan agertzen dira laburbilduta azterketa honetan lorturiko datuak.

**6.taula:** Azuleno monomeroaren egoera kitzikatuen datuak

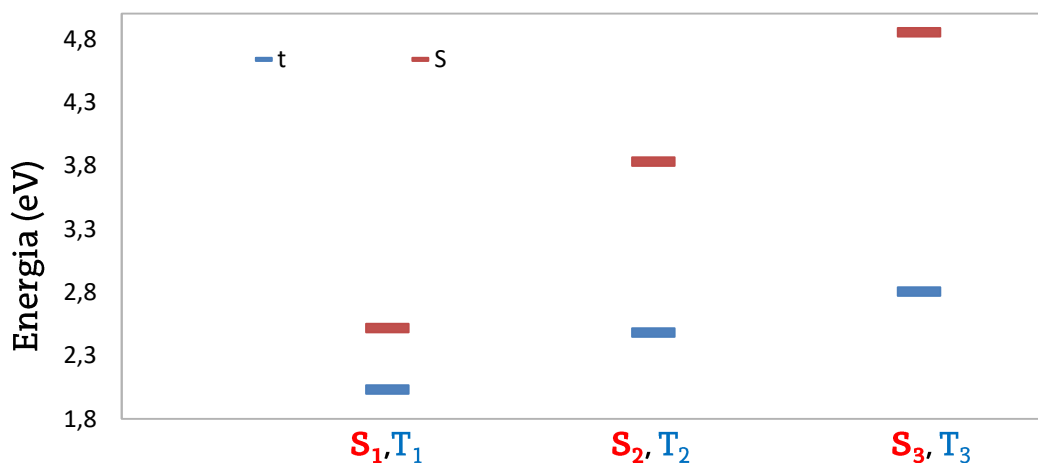
### Azuleno 6-31G(d)

				m.dipolarra		
	Energia (eV)	Trantsizioa	f	x	y	z
T <sub>1</sub>	2,0	HOMO—LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$	0	0	0	0
T <sub>2</sub>	2,5	HOMO-1----LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$	0	0	0	0
		HOMO-----LUMO+1 $\pi \rightarrow \pi^*$				
T <sub>3</sub>	2,8	HOMO-1----LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$	0	0	0	0
		HOMO-----LUMO+1 $\pi \rightarrow \pi^*$				
S <sub>1</sub>	2,5	HOMO—LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$	0,012	0,44	0	0
S <sub>2</sub>	3,8	HOMO-1—LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$	0,002	0	0	0,15
		HOMO-----LUMO+1 $\pi \rightarrow \pi^*$				
S <sub>3</sub>	4,9	HOMO-2----LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$	0,057	-0,69	0	0
		HOMO-1----LUMO+1 $\pi \rightarrow \pi^*$				

Azterketa honen interesa egoera singleteetan zentratzen da hauek baitira trantsizio elektronikoak emateko gai diren egoerak ahala ere tripleteen kalkulua ere egin da.

Singleteen eta tripleteen egoerak konparatzen badira aurreko taulan dauden datuetan oinarrituz singleteen eta tripleteen arteko desberdintasunak komentatu daitezke. Trantsizio elektronikoei dagozkenez ikusi daiteke singlete eta tripleteek trantsizio elektroniko berdinari dagokiela baino spin anizkortasun desberdinarekin. Honen adibide lehen egoera kitzikatua da, non, singlete egoeraren trantsizioa HOMO→LUMO da, berdina gertatzen da lehen tripletearen trantsizioa HOMO→ LUMO izanik. Taulan ikus daitekeen bezala trantsizioan orbital berdinek parte hartzen duten bitartean energetikoki bi egoerak desberdinak dira. Desberdintasun honen arrazioa egoera kitzikatuan ematen diren elkarrekintzen ondorioa da eta horregatik tripletearen energia baxuagoa da beti 14. irudian ikusi daitekeen bezala. Egoera tripleteetan gertatzen diren elkarrekintzek egonkortu egiten baitute egoera kitzikatua .

**Azulenoaren egoera kitzikatuen azterketa**



**14.irudia:** Azuleno monomeroaren egoera kitzikatuen diagrama

Lan honetan garrantzia handiena duten egoerak S<sub>1</sub> eta S<sub>2</sub> dira. Bai S<sub>1</sub>, bai S<sub>2</sub> egoera kitzikatuak π itxurako orbitalen artean ematen direla ikusi da. Lehenik, S<sub>1</sub> egoera kitzikatua HOMO→LUMO trantsizio bati dagokio bere energia 2.5 eV-koa



izanik. Bestalde  $S_2$ , bigarren egoera kitzikatua, lehen egoera kitzikatua bezala  $\pi \rightarrow \pi^*$  trantsizio bati dagokio, non, HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO eta HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 trantsizioen konbinaketa den. Egoera kitzikatu honen energia taulan irudikatu bezala 3.8 eV-koa da.

Egoera kitzikatuen azterketarekin bukatzeko osziladoreen indarraren azterketa egin da. Osziladorearen indarrak absortzioa emateko probabilitatearen inguruko ideia bat ematen du.

Trantsizio elektronikoko bat emateko sistemak hautaketa arauak jarraitu behar ditu eta arau hauek trantsizioeko momentu dipolarraren bidez arrazionalizatu daitezke. Trantsizioeko momentu dipolarrek trantsizioan parte hartzen duten egoera elektronikoen eta dipolo operadorearen arteko solapamendu integral bat da eta 12.ekuazioa jarraitzen du;

$$\langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_f \rangle$$

**12.ekuazioa:** Trantsiziozko momentu dipolarraren ekuazioa

Non;

$\Psi_0$  oinarrizko egoeraren uhin funtzioa den

$\mu$  dipolo operadorea den

$\Psi_f$  Bukaerako egoeraren uhin funtzioa den

Honela, trantsizio bat eman ahal izateko integral honen balioa desberdin zero izan behar da. Integralaren balioa desberdin zero izan dadin spinaren kontserbazioaren araua bete behar da. Honek, spin anizkortasuna oinarrizko egoeratik egoera kitzikatura konstante mantendu behar dela dio. Erregela honen ondorioa aurreko taulako  $S_0 \rightarrow T_n$  trantsizioetan behatu daiteke. Trantsizio hauetan spinaren anizkortasuna aldatu egiten da singlete batetik triplete batera pasatzerakoan. Ondorioz, solapamendu integrala zero izango da eta trantsizioa debekatuta egongo da spinaren arauarengatik.

Baimendutako trantsizioetan bestalde egoera guztiek ez dute fotoia absorbatzeko probabilitate berdina eta probabilitate hau oszilazio indarren

funtzio da. Honela, zenbat eta handiagoa izan osziladorean indarra orduan eta probableagoa izango da fotoiaren absortzioa eta arau honek 13.ekuazioa jarraitzen du.

$$f \propto |\langle \Psi_0 | \bar{\mu} | \Psi_f \rangle|^2$$

**13.ekuazioa:** oszilazio indarraren ekuazioa

Non;

$\Delta E$  egoera elektronikoen arteko energia diferentzia den eta  $|\langle \Psi_0 | \bar{\mu} | \Psi_f \rangle|^2$  trantsizioazko dipolo integralaren moduluaren berreketa den.

Aurreko ekuazioaren ondorio da, zenbat eta handiagoa izan trantsizioazko momentu dipolarraren integrala handiagoa izango dela fotoia absorbatzeko probabilitatea. Honela Azulenoak fotoi bat absorbatzeko duen probabilitatea aztertu daiteke egoera bakoitzaren osziladorearen indarra jakinez eta hurrengo datuak lortu dira;

**7.taula:** lehen hiru egoera kitzikatuen osziladorearen indarra

<b>Egoera</b>	<b>f</b>
S <sub>1</sub>	0,012
S <sub>2</sub>	0,002
S <sub>3</sub>	0,057

Monomeroen azterketa bukatu ondoren dimeroen azterketa egingo da. Lan honen interesa Azuleno kristalen egoerak karakterizatzeaenez Monomeroak kalkulatzear gain Kristaletan ematen diren dimeroak aztertu behar dira eta horregatik hurrengo atalean Azuleno dimero desberdinen azterketa egingo da.

### **3.2.-Dimerokoak**

Bibliografian behatu denearen arabera Azulenoak kristalak sortzean egitura desberdinak eman ditzake. Lan honetan Azulenoa kristalinoan eman daitezkeen bi dimero desberdin aztertuko dira eta beraien oinarritzko egoeraren, egoera elektronikoen eta egoera kitzikatuen azterketa egingo da.

#### Metodologiaren aldaketa

Monomeroak optimizatzeko erabili den metodoa (b3lyp) ezin da erabili dimeroak deskribatzeko, hauetan elkarrekintza ahulak, hau da, Van Deer Walls-en indarrak ematen direlako dimeroaren bi fragmentuen artean. Ondorioz, dimeroak modu egokian optimizatu ahal izateko elkarrekintza hauek kontutan hartzen dituen base eta metodo desberdinak aukeratu behar dira.

Metodo desberdinen artean wD97XD metodoa aukeratu da, elkarrekintza ahulak kontutan hartzen dituen metodoa alegia. Metodo honek distantzia luzetako (long range) elkarrekintzak kontutan hartzen dituen metodo egokia da mota honetako sistemak deskribatu ahal izateko.

Monomeroen artean elkarrekintza elektrostatikoko desberdinak eman daitezke, ahala nola, elkarrekintza ionikoak, Hidrogeno zubiak eta Van Deer Walls indarrak. Horregatik metodoa elkarrekintzaren funtzioan aukeratu behar da. Gradu Amaierako Lan honetan esan bezala distantzia luzeko elkarrekintzak aztertuko dira.

Bestalde, metodoa aldatzeaz gain kalkulua egiteko erabiltzen den basea ere modifikatu egin behar da. Azuleno sistemaren deskripzio zuzena egiteko WB97XD metodoa 6-31G(d) basearekin ez da nahikoa. Horregatik, dimeroen kalkulua egin ahal izateko lehen erabilitako d orbitalen polarizazioaz gain orbital Dispertsioen kontzeptua eta Counterpoise metodoa gehitu beharra ikusi da.

Dispertsioak, elkarrekintza ahulak deskribatzeko gai den basearen modifikazio bat da. Honela, basearen aldaketak erabilitako basea espazioan expanditu egiten du. Espazioan expanditutako base hauei base difusoak deritze eta distantzia handiko elkarrekintzen kalkulu zuzena egitea ahalbidetzen dute.

Orbital difusoak erabiltzeaz gain bigarren metodo bat gehitu beharra dago kalkulua zuzentzeko. Metodo hau Counterpoise bezala ezagutzen da. Metodo hau baseen tamainarengatik egiten den errorearekin erlazionatuta dago, honela zenbat eta base handiagoa erabili kalkuluan eginiko baseen superposizioek sortutako errorea (BSSE) txikitzen da. Counterpoise metodoak BSSE-ek eragiten duten errorea baloratzeko tresna da. Azuleno dimeroak optimizatzeo Counterpoisaren beharra ikusi da eta erabilitako baseek zein errore egiten duten kuantifikatu da DZ eta TZ baseak erabiliz eta datuak 8.taulan ageri dira:

**8.taula:** base desberdinak erabiliz egiten den BSSE errorearen konparaketa

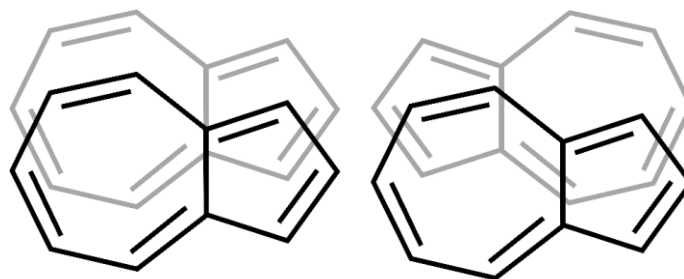
<b>basea</b>	<b>BSSE (kcal/mol)</b>
DZ	1,31
TZ	0,87

Aurreko taulan ikusten den bezala basearen tamainaren handitzeak BSSE errorea txikitu egiten du, konkretuki, DZ eta TZ baseen arteko errorea 1.5 aldiz txikiagoa da.

Behin basea eta metodoa finkatuta izanik dimero desberdinen azterketa egin daiteke eta hurrengo atalean lantzen da.

### **3.2.1.- Dimeroen geometriak eta egoera elektronikoak**

Lan honetan hiru dimero desberdin aztertu dira. Bibliografian behatu denaren arabera Azulenoak kristal egitura desordenatuak ematen ditu[4]. Bertan, konformazio desberdineko dimeroak agertzen dira baino orokorki bi motatako egiturak ematen dira. Lehengoan, Azuleno monomeroak paraleloki eta zentzu berean ordenatzen diren bitartean bigarren egituran Azuleno monomeroak paraleloki baino kontrako norantzan orientatzen dira hurrengo irudian ikus daitekeen moduan.



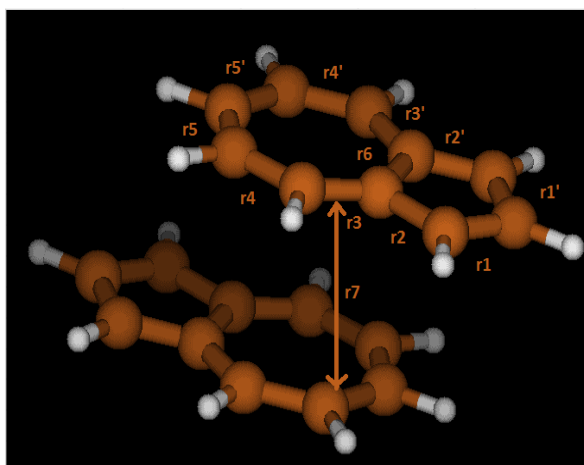
**15.irudia:** Azuleno kristalean ematen diren bi egitura orokorrak ( $C_{2h}$  simetriako dimeroa ezkerrean eta dimero koplanarra eskuinean)

Lan honetan aurreko egituraz gain hirugarren dimero bat optimizatu da inongo simetriarik inposatu gabe. Honela, Azuleno dimeroak lanaren kalkulu mailan zein konformaziotan optimizatzen den jakin daiteke.

### $C_{2h}$ Dimeroa

$C_{2h}$  simetriako dimeroaren optimizazioan lortu diren datuak 9.taulan laburbiltzen dira. Datu horietaz gain dimero honentzat momentu dipolarraren balioa 0 D izan da.

**9.taula:**  $C_{2h}$  simetriako dimeroa optimizazioan lorturiko datuekin batera.



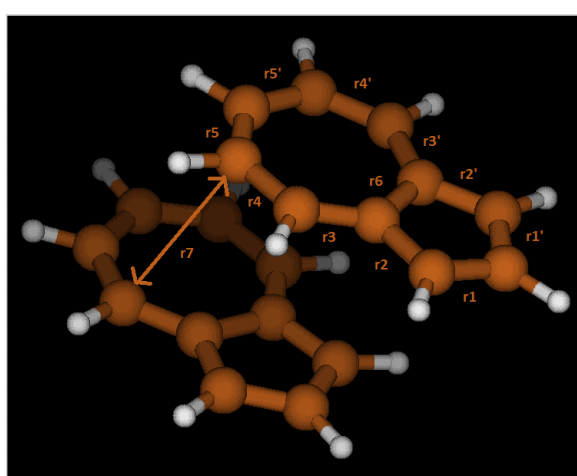
Azulenoa $C_{2h}$	
WB97XD, 6-31+G(d)	
	Distantzia (Å)
r1	1,401
r1'	1,401
r2	1,404
r2'	1,404
r3	1,39
r3'	1,39
r4	1,392
r4'	1,393
r5	1,394
r5'	1,394
r6	1,489
r7	3,58

Esan behar da, lanaren kalkulu mailan dimero honen geometria ez dela optimoa eta ondorioz ez dela energia minimoko egitura bat. Optimizazioarekin jarraituz gero simetria aldaketa bat ematen da oinarrizko egoeren azterketaren hirugarren atalean ikusiko den  $C_1$  simetriarekin amaituz. Ahala ere simetria hau baliagarria da Azuleno kristaletan ematen den egituretako bat deskribatzen duelako.

## Dimero Koplanarra

Aurretik esan bezala, Azuleno kristalinoan bi konformazio desberdin ematen direnez  $C_{2h}$  simetriako molekula optimizatzeaz gain bigarren dimero bat eraiki da. Bertan, dimeroaren bi monomeroak paraleloki eta zentzu berean orientatzen dira. Horretarako,  $C_{2h}$  simetriako dimeroarekin erabilitako metodologia berdina aplikatuz dimero koplanarra deitu den sistema optimizatu da 2,36 D-ko momentu dipolarra lortuz.

**10.taula:** Dimero koplanarra optimizazioan lorturiko datuekin batera.



Azulenoa Koplanarra	
WB97XD, 6-31+G(d)	
	Distantzia (Å)
r1	1,4
r1'	1,401
r2	1,406
r2'	1,4
r3	1,387
r3'	1,392
r4	1,397
r4'	1,393
r5	1,393
r5'	1,397
r6	1,5
r7	3,73

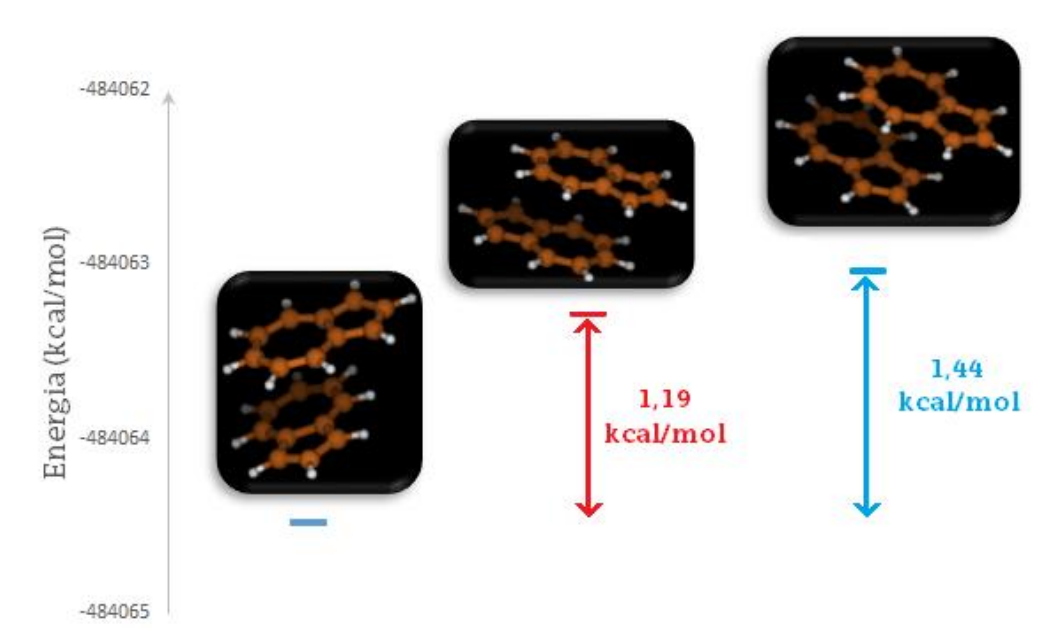
## Simetria inposatu gabeko dimeroa

Aurretik aztertutako bi dimeroez gain hirugarren dimero bat optimizatu da Gaussian programari inongo simetriarik inposatu gabe. Modu honetan Azuleno dimeroaren konformazio egonkorrena lortu da lanaren kalkulu mailarako eta hurrengo irudian azaltzen dena da. Dimero honentzat lortu den momentu dipolarra 1.1544 D-koa izan da eta 11.taulan agertzen dira Azuleno  $C_1$  bezala adierazi den dimeroaren egitura atomikoaren lotura distantziak eta monomeroen arteko distantzia.

**11.taula:**  $C_1$  simetriako dimeroa optimizazioan lorturiko datuekin batera.

Azulenoa $C_1$	
WB97XD, 6-31+G(d)	
Distantzia (Å)	
r1	1,402
r1'	1,401
r2	1,404
r2'	1,403
r3	1,39
r3'	1,392
r4	1,392
r4'	1,392
r5	1,395
r5'	1,395
r6	1,488
r7	3,62

Esan bezala, lanaren kalkulu mailan azken dimeroa ( $C_1$  dimeroa) da dimerorik egonkorrena, berak baitu energia baxuena. Ahala ere hiru konformazioak energetikoki gertu daude beraien arteko energia diferentzia 1 kcal/mol-ekoa izanik 16.irudian ikusten den bezala.



**16.irudia:** Optimizatutako hiru dimeroen arteko konparaketa energetikoa.

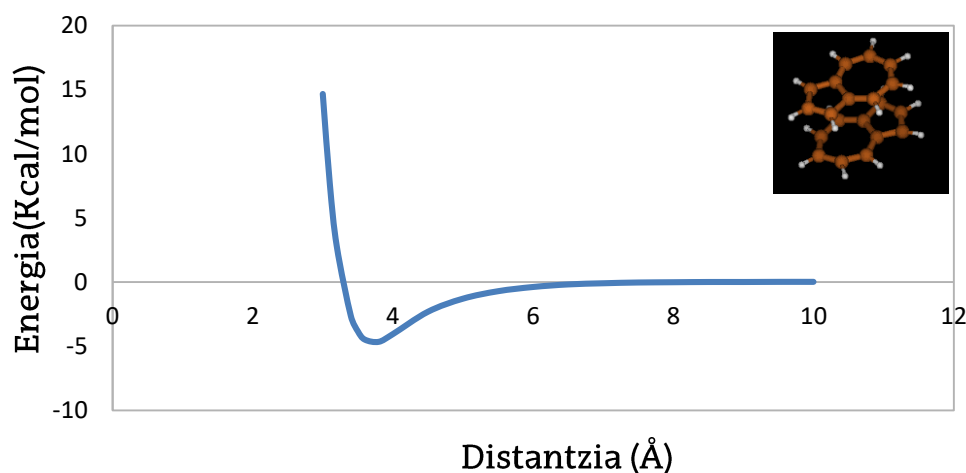
Horregatik, lanaren helburua Azuleno kristalinoa deskribatzea denez lanaren hurrengo ataletan  $C_{2h}$  eta dimero koplanarraren azterketa eginez jarraituko da. Konformazioen arteko energia langa oso txikia denez kristal

egituraren paketatzeak sortutako sare energiak  $C_{2h}$ /Koplanarraren eta  $C_1$  dimeroen arteko energia diferentzia konpentsatuko duela ondorioztatu daiteke.

Dimeroen oinarrizko egituraren eta dimerizazio energiaren inguruko informazio gehiago edukitzeko bi modelo ideal eraiki dira dimeroen ematen diren elkarrekintzen inguruko ideia bat egiteko. Horretarako, distantzia interatomiko desberdinetara kalkulu puntualak eginez EPG-aren minimoa identifikatu eta elkarrekintzaren indarra kuantifikatu da.

### $C_{2h}$ Dimeroen oinarrizko egoeraren profila

$C_{2h}$  dimeroen diagraman (17.irudia) ikusten den bezala dimerok duen elkarrekintza ahula dela ondorioztatu daiteke, konkretuki, dimerizazio energia sistema honentzat  $-4,65$  kcal/mol-ekoa izan da. Bestalde,  $3 \rightarrow 10 \text{ \AA}$  tartean dimerok minimoa  $3,8 \text{ \AA}$ -ko distantziara duela ondorioztatu daiteke datu teorikoekin bat etorritik.

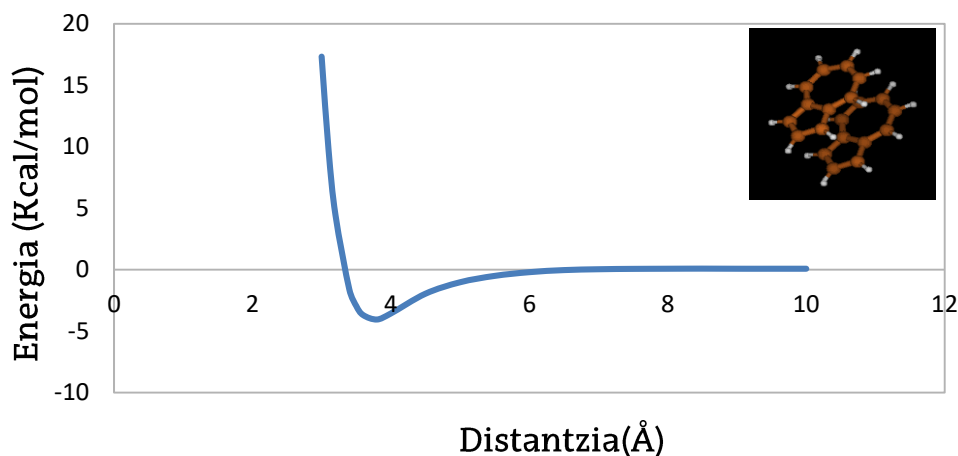


**17.irudia:**  $C_{2h}$  dimeroen EPG diagrama

### Dimero koplanarraren egoeraren profila

$C_{2h}$  dimeroarekin egin den bezala  $3 \rightarrow 10 \text{ \AA}$  tartean kalkulu puntualak egin dira bigarren dimeroarekin, minimoa  $3,8 \text{ \AA}$ -tara lortuz. Sistema honentzat lortu den dimerizazio energia  $-4,06$  kcal/mol-ekoa izan da.





**18.irudia:** *Dimero koplanarraren EPG diagrama*

Aurreko bi grafikoek dimeroen arteko distantziari buruzko informazioa emateaz gain monomeroen arteko elkarrekintzaren indarrari buruzko informazioa ematen dute. Irudian ikusten den bezala, potentzial putzuaren minimoaren eta disoziazio limitearen arteko energia diferentzia txikia da. Ondorioz, monomeroen arteko elkarrekintza ahula ematen dela esan daiteke 4,5 kcal/mol ingurukoa baita bi sistemetan.

11. taulan elkarrekintza elektrostatiko desberdinen balioak irudikatzen dira eta ikusten den bezala Azuleno dimeroetan ematen den elkarrekintza ahula dela ondorioztatu daiteke datuekin konparatuz gero.

**11.taula:** *elkarrekintza elektrostatiko desberdinen balioak Azuleno dimeroarekin lortutako balioekin batera*

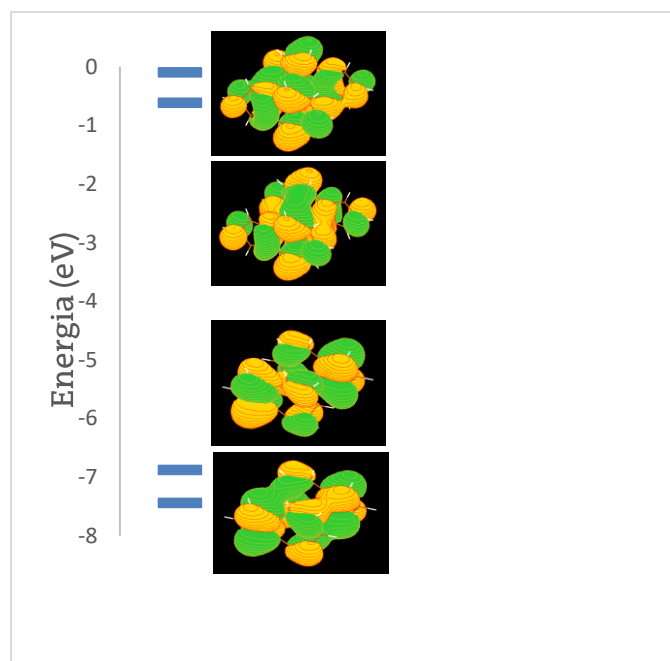
Sistema	Elkarrekintza energia (kcal/mol)
FHF [8]	61.13
H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> O [8]	49.86
OH <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O [8]	32.54
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>2</sub> [8]	7.74
<b>Azuleno dimeroa</b>	<b>4.65</b>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [8]	2.15
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> dimeroa [9]	2.44

Lanaren hurrengo zatian Monomeroekin egin bezala Dimeroen egoera elektronikoen azterketa egin da. Horretarako, kristal egitura deskribatzen duten dimeroak erabili dira, hau da,  $C_{2h}$  eta Dimero koplanarra. Azterketa honetan lehen esan bezala garrantzia duten egoera elektronikoen hurrengoak dira; HOMO-1, HOMO, LUMO eta LUMO+1. Azterketa honetatik hurrengo taulan laburbildurik dauden datuak lortu dira.

**12.taula:**  $C_{2h}$  dimeroaren egoera elektronikoen datuak. Bertan, HOMO-1, HOMO, LUMO eta LUMO+1 orbitalen itxura, energia eta simetria taldeak irudikatzen dira.

<b>Azuleno <math>C_{2h}</math></b>			
	<b>Orbital mota</b>	<b>Energia(eV)</b>	<b>Simetria taldea</b>
LUMO+1	$\pi$	-0,1	BU
LUMO	$\pi$	-0,6	AG
HOMO	$\pi$	-6,9	AU
HOMO-1	$\pi$	-7,4	BG

Monomeroan gertatzen zen bezala lan honetan garrantzia duten orbital guztiak  $\pi$  itxurakoak dira. Bestalde, egoera elektronikoen azterketa honetan ere aurreko taulan irudikatuta dauden orbitalen simetriak lortu dira.



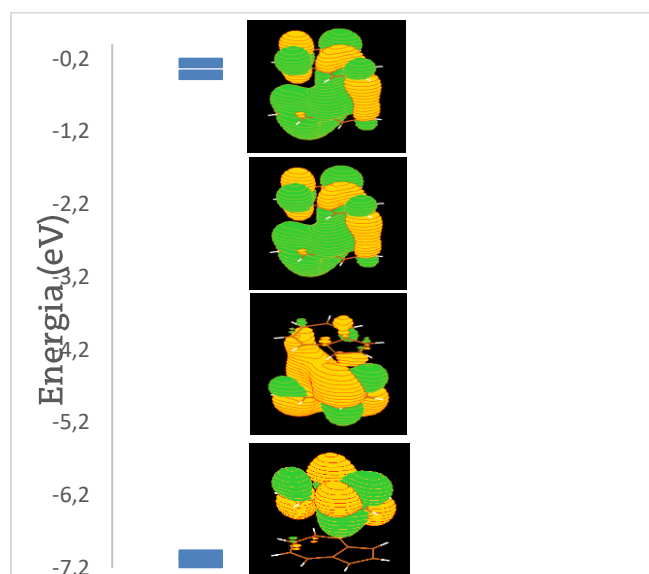
**19.irudia:**  $C_{2h}$  dimeroaren egoera elektronikoen grafikoa. Bertan, HOMO-1, HOMO, LUMO eta LUMO+1 orbitalak irudikatzen dira.

## Dimero Koplanarraren egoera elektronikoak

Azuleno Koplanarraren kasuan ere garrantzia duten orbital guztiak itxura berdinekoak dira, hau da,  $\pi$  itxurakoak eta kasu honetan orbital guztien simetria taldea A da.

**13.taula:** Dimero Koplanarraren egoera elektronikoen datuak. Bertan, HOMO-1, HOMO, LUMO eta LUMO+1 orbitalen itxura, energia eta simetria taldeak irudikatzen dira.

Azuleno Koplanarra			
	Orbital mota	Energia(eV)	Simetria taldea
LUMO+1	$\pi$	-0,2	A
LUMO	$\pi$	-0,4	A
HOMO	$\pi$	-7	A
HOMO-1	$\pi$	-7,1	A



**20.irudia:** Dimero Koplanarraren egoera elektronikoen grafikoa. Bertan, HOMO-1, HOMO, LUMO eta LUMO+1 orbitalak irudikatzen dira.

Bi dimeroen arteko orbital molekularren konparaketa eginez behatu daiteke dimero koplanarrean monomero bakoitzaren natura  $C_{2h}$  dimeroan baino gehiago mantentzen dela.

### 3.2.2.- Egoera elektroniko kitzikatuak

Lanaren hurrengo zatian dimeroen egoera kitzikatuen azterketa egingo da eta monomeroetatik desberdintzeko erabiliko den nomenklatura hurrengo izan da;  $S_1'$  dimeroen lehen egoera kitzikatua eta  $S_2'$  dimeroen bigarren egoera kitzikatua.

#### C<sub>2h</sub> Dimeroaren egoera kitzikatuak

Azterketa honen lehen ondorioa egoera kitzikatuen energia izan da. Honela,  $S_1'$  egoerarentzat lortutako energia 2,4 eV-ekoa izan da eta  $S_2'$  egoerarentzat 2,6 eV.

Lehen egoera kitzikatuan zentratuz ikusi daiteke trantsizioa HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1 eta HOMO  $\rightarrow$  LUMO trantsizio elektronikoen konbinaketa dela. Bestalde osziladorearen indarra aztertuz sistemak fotoi bat absorbatzeko probabilitatearen inguruko datua agertzen da lehen egoera kitzikatuarentzat 0,018 u.a-ko balioa duena.

$S_2'$ , Bigarren egoera kitzikatuan ematen den trantsizioa HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO, HOMO  $\rightarrow$  LUMO eta HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 trantsizioen konbinaketa dela esan daiteke. Egoera honen osziladorearen indarra 0 u.a-ko balioa du. Egoera kitzikatuen azterketatik lorturiko datuak hurrengo taulan daude laburbildurik.

**13.taula:** C<sub>2h</sub> dimeroaren egoera kitzikatuen azterketatik lorturiko datuak

<b>Azuleno C<sub>2h</sub></b>						
<b>Eg. elektronikoa</b>	<b>Energia(eV)</b>	<b>Trantsizioa</b>	<b>m.dipolar</b>			<b>f</b>
			<b>(x,yz)</b>			
$S_1'$	2,4	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1	0	0	-0,552	0,018
		HOMO $\rightarrow$ LUMO				
$S_2'$	2,6	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	0	0	0	0
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1				

## Dimero Koplanarraren egoera kitzikatuak

Dimero koplanarraren lehen bi egoera kitzikatuen kalkuluan hurrengo balioak lortu dira;  $S_1'$  egoeraren energia 2,5eV-ekoa izan da eta  $S_2'$  egoerarena 2,6 eV.

Kasu honetan  $S_1'$  trantsizioa HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO, HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1, HOMO $\rightarrow$ LUMO eta HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 trantsizio elektronikoen konbinaketa da. Bestalde osziladorearen indarra aztertuz sistemak fotoi bat absorbatzeko probabilitatearen inguruko datua agertzen da lehen egoera kitzikatuarentzat 0,002u.a-ko balioa duena.

$S_2'$ , Bigarren egoera kitzikatuan ematen den trantsizioa HOMO-1 $\rightarrow$  LUMO, HOMO $\rightarrow$  LUMO eta HOMO $\rightarrow$  LUMO+1 trantsizioen konbinaketa dela esan daiteke. Egoera honek ere fotoi bat absorbatzeko gaitasuna duenaren adierazle den osziladorearen indarra du eta honen balioa 0,019u.a-koa da. Azterketa honetatik lortutako datuak hurrengo taulan daude laburbilduta.

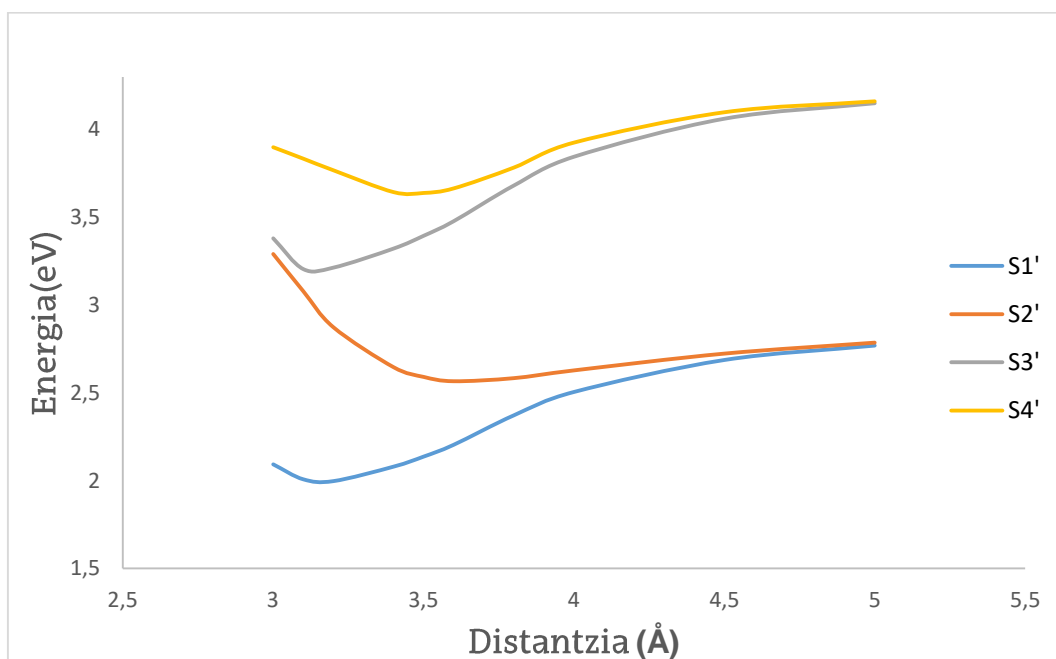
**14.taula:** Azuleno Koplanarraren egoera kitzikatuen azterketatik lorturiko datuak

### Azuleno Koplanarra

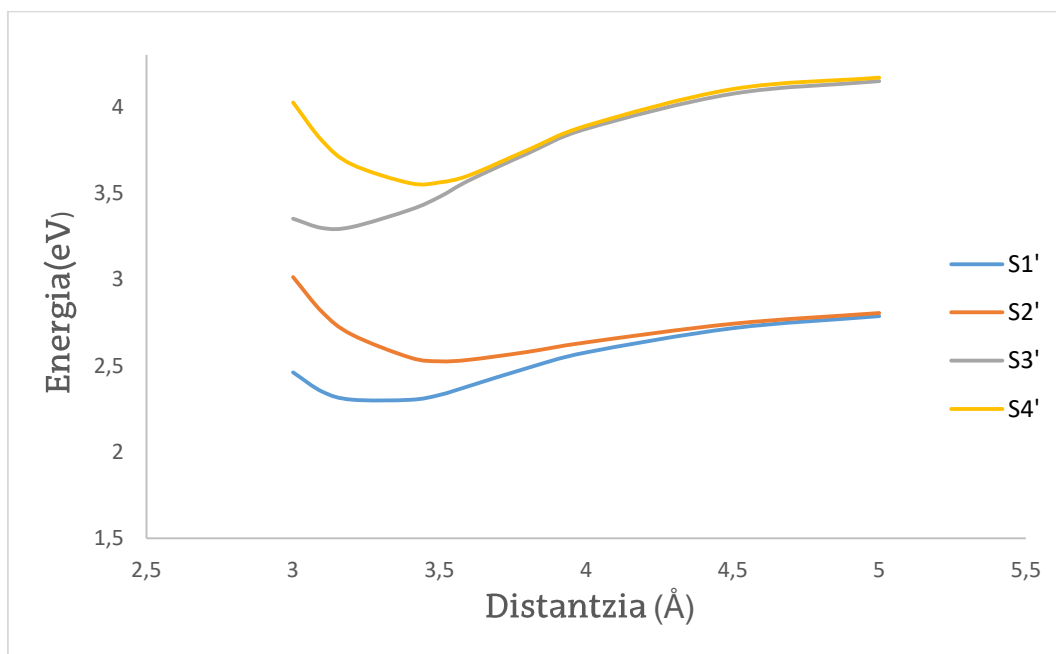
Eg. elektronikoa	Energia(eV )	Trantsizioa	m.dipolar (x,yz)			f
			x	y	z	
$S_1'$	2,5	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1	0,12	-0,01	-0,101	0,02
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1				
$S_2'$	2,6	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	-0,15	-0,33	-0,417	0,02
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+1				

Dimeroen oinarrizko egoerarekin egin bezala Dimeroen egoera kitzikatuarentzat ere bi modelo teoriko eraiki dira egoera kitzikatuen erlazioa ikusi ahal izateko eta egoera bakoitzaren EPG-aren minimoa behatzeko. Modelo hauetatik Dimero eta Monomeroen egoera kitzikatuen arteko desberdintasunak ikusi daitezke. Modelo hauek eraikitzeke, aurretik egin bezala,  $C_{2h}$  eta dimero koplanarrak erabili dira.

Modeloak eraikitzeko egoera kitzikatuen kalkuluak egin dira 3→10 Å-ko tartean eta 21. eta 22. irudietan agertzen dira. Irudiak 5 Å -tara daude moztuak egoera kitzikatuen kurbak ondo behatu ahal izateko. Bestalde irudikatutako energiak oinarritzko egoerarekiko erlatiboak diren egoera kitzikatuen energia absolutuak dira eV unitateetan. Modelo hauetan Dimeroaren lehen bost egoera kitzikatuak irudikatu dira, hau da,  $S_1'$ ,  $S_2'$ ,  $S_3'$ ,  $S_4'$  eta  $S_5'$  egoerak



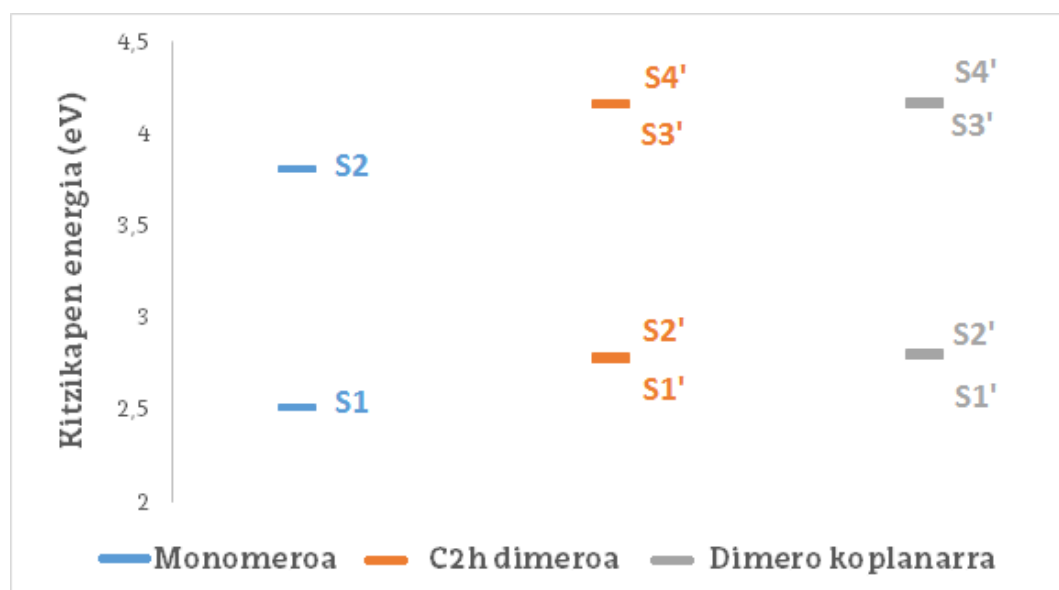
**21.irudia:** Dimero koplanarraren lehen bost egoera kitzikatuen profila.



**22.irudia:**  $C_{2h}$  dimeroaren lehen bost egoera kitzikatuen profila.

Aurreko grafikoan ikusi daiteke dimeroen arteko distantzia handitzen den heinean egoerak degeneratuz doazela. Honela, dimeroko  $S_1'$  eta  $S_2'$  egoera kitzikatuak monomeroaren lehen egoera kitzikatueta degeneratzen direla ikusi daiteke bi dimeroetan.  $S_1'$  eta  $S_2'$  egoerekin gertatzen den bezala  $S_3'$  eta  $S_4'$  egoera kitzikatuak bi  $S_2$  egoeretara degeneratzen dira eta berdin gertatzen da gainontzeko egoera kitzikatuekin. Honek, dimeroan ematen den elkarrekintzaren adierazle da distantzia luzeetara monomero bakoitzaren propietateak independente mantentzen direla ikusten baita.

Fenomeno honen beste ondorio bat egoera kitzikatuen kitzikapen energian behatu daiteke. Honela, egoera kitzikatuen kalkulua  $10\text{\AA}$ -ko distantzia intermolekularretara egin da Azulenoaren bi dimeroekin eta 22.irudietan irudikatzen dira lorturiko datuak.



**22. irudia:** dimero eta monomeroen arteko erlazioa erakusten duen egoera kitzikatuen azterketa

Energia absolutuarekin gertatzen den bezala kitzikapen energiak ere degeneratu egiten dira distantzia luzeetara. Honela,  $10\text{\AA}$ -tara lorturiko balioak monomeroarekin lortutako balioetara hurbiltzen direla behatu daiteke. Horregatik dimeroan ematen den elkarrekintza ahula dela ondorioztatu daiteke egoera kitzikatuen energia sistemaren energia absolutuarekin gertatzen den bezala monomeroaren balioetara hurbiltzen delako.

#### 4.-ONDORIOAK

Gradu Amaierako Lan hau burutu ondoren, hainbat ondorio atera daitezke, eta ondorengo lerroetan laburbiltzen dira.

Lehenik eta behin, azuleno molekulari dagokionez (monomeroa gure kasuan), bere oinarritzko egitura atomiko eta elektronikoa, eta egoera kitzikatuak kalkulatzeko, B3LYP metodoa 6-31G(d) base atomikoarekin konbinatuta metodologia egokia dela ondorioztatu daiteke. Hidrogenoen polarizazioak kalkuluetan duen garrantzia oso txikia dela ikusi da eta horregatik  $\pi$ -motako polarizazioa mespretxagarria dela ondorioztatu daiteke. Modu honetan, azuleno molekularen oinarritzko egitura  $C_{2v}$  simetriako egitura da, egitura atomikoa, momentu dipolarra, eraztunen kargak eta egoera elektronikoa eta kitzikatuak karakterizatu ditugularik, molekula honen absortzio espektroa kalkulatu.

Azuleno dimeroetan ematen den elkarrekintza oso ahula da, dispersio interakzioak nagusitzen direlarik. Hauen magnitudea jakinda dimeroen egitura atomikoa eta egoera kitzikatuak kalkulatzeko metodologiak tarte-luzeko efektuak kontutan hartu behar ditu, eta era honetan, gure kalkuluen arabera WB97XD metodoa eta 6-31G(d) basea egokiak direla ondorioztatu daiteke. Metodo eta base hauek elkarrekintza ahulak ondo deskribatzen dituzte eta ondorioz metodo egokiak dira lan honetan egin diren kalkuluak egiteko. Horrela, kalkulatuak elkarrekintza energia 5 kcal/mol ingurukoa dela kalkulatu da, kontsideratutako bi dimeroentzat.

Gradu Amaierako Lan honen beste ondorioetako bat aztertutako dimeroen arteko egonkortasun erlatiboa da. Lanaren kalkulu mailan  $C_1$  dimeroa egonkorrena dela ondorioztatu daiteke bere energia minimoa delako eta bere frekuentzia guztiak positiboak direlako. Nahiz eta  $C_1$  dimeroa energetikoki egonkorrena izan Azuleno kristalinoa deskribatzeko  $C_{2h}$  eta dimero koplanarrak deskribatu beharra ikusi da. Hauek ez dira energia minimoko egoerak baino  $C_1$  dimeroarekin konparatuz gero beraien arteko energia langa txikia dela ikusi da eta ondorioz  $C_{2h}$  eta dimero konplanarra egitura zuzenak direla ondorioztatu daiteke.



Egitura hauek kontsideratuta, beraien egoera kitzikatuak kalkulatu dira, monomeroen kasuan lortutako emaitzen antzekoak lortuz, Van Der Waals motako elkarrekintza ematen denaren adierazle izanik. Dimeroa osatzen duten bi fragmentuen arteko distantzia handitzen doan heinean egoera kitzikatuak monomeroaren egoera kitzikatueta degeneratzen direla behatu da baita ere.

Bukatzeko, Gradu Amaierako Lan honetan bilatzen ziren helburuak lortu egin direla ondorioztatu daitezke azuleno molekularen monomeroen eta dimeroen egitura atomikoak optimizatu egin baitira erreferentziazko datuekin bat etorritik. Horretaz gain, egoera elektronikoen eta egoera kitzikatuen azterketa egin da eta dimeroen kasuan bi modelo ideal eraiki dira alde batetik, dimerizazio energia ezagutu ahal izateko eta bestetik monomeroen eta dimeroen egoera kitzikatuen arteko erlazioa behatzeko, beti ere azuleno kristaletan lortutako emaitzak analizatu ahal izateko.

## CONCLUSIONS

Having in mind the results given in the previous section, different conclusions have been achieved and are summarized in the following lines.

First, in relation to Azulene molecule (monomer in the case of this work) the most suitable methodology for calculating ground state and excited states is the B3LYP method and 6-31G (d) basis set. It has been found that the importance of hydrogen polarization is very small and therefore negligible. Thus, the ground state of the Azulene molecule corresponds to  $C_{2v}$  symmetry. Using this symmetry, atomic structure, dipole moment, atomic charges and electronic excited states have been calculated.

The dimer interaction is very weak, due mainly to dispersion interactions. Having this in mind, the best methodology to describe dimers must be able to take into account long-range interaction. According to obtained data we concluded that WB97XD method and 6+31G(d) basis set are reliable methods for the correct description of this type of systems. In this way, Interaction energy has been calculated to be approximately 5 kcal / mol for both studied different dimers.

Concerning the relative stability among studied dimers it can be concluded that the most stable dimer is  $C_1$  dimer. Although  $C_1$  dimer is the most stable dimer, it has been necessary to use  $C_{2h}$  and coplanar dimer to describe Azulene crystals. These structures lie very close in energy with respect to the  $C_1$ , and are energetically available

Considering these structures, we have calculated excited states, which are similar to those calculated in the monomer, this shows that nature of each monomer is preserved as an indicator of Van Der Waals interaction. By increasing the distance between the two fragments, excited states degenerate to monomer's excited states.

We can finally remark that the main goals of the work have been achieved.

## 5.- BIBLIOGRAFIA

- [1] B.Valeur, Berberan-Santos, Mario (2011). A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of Quantum theory. *Jouynal of Chemical education* p. 731
- [2] Perrin, F. *Ann. Phys.(paris, Fr)*1929, 12, 169-275.
- [3]Valeur, Bernard, Berberan-Santos, Mario (2012). *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH. p. 64
- [4]J. Monteath Robertson, H.M.M. Shearer, G.A. Sim and D.G. Watson(1962). The Crystal and Molecular Structure of Azulene. *Acta Cryst*,15,p1-8
- [5] S.Grimme.(1993) Ab initio study of the structure and dipole moment of azulene. *Chemical Physics letters*,201,1,p67-74
- [6]A.Murakami, T.Kobayshi, A.Goldberg and S.Nakamura(2004).CASSCF and CASPT2 studies on the structures, transition energies and dipole moment and exited states for azulene. *Journal of Chemical Physics*,120,3,p.1245-1252
- [7]D.Casanova(2015). Brigth Fission:Singlet Fission into a Pair of Emitting Stattes. *Journal of Chemical Theory and Computation*,11,p.2642-2650
- [8] Slawomir J. Grabowski and Pawel Lipkowski(2011). Characteristics of X-H... $\pi$  Interactions. Ab Initio and QTAIM Studies. *The Journal of Physical Chemistry*, 115, p 4765-4773
- [9] M. Pitonak et al, (2008) Benzene dimer: High-Level Wave function and Density Functional Theory calculations,4, p 1829-1834