

Resum en català

En aquesta tesi s'han aplicat els mètodes de la química quàntica molecular per estudiar des del punt de vista de la fotofísica, les característiques principals de l'estructura electrònica d'un conjunt de molècules orgàniques i organometàl·liques amb interès per aplicacions optoelectròniques. En particular, s'han estudiat per una part colorants orgànics amb propietats òptiques adients per ser emprats com a sensibilitzadors en cel·les solars sensibilitzades amb colorant (DSSCs en anglès). En una altra direcció, s'han investigat una sèrie de complexos d'Ir(III) amb potencial aplicació com a compostos emissors en díodes orgànics emissors de llum (OLEDs en anglès). Finalment, aquest treball inclou també la investigació computacional de les propietats fotofísiques de dímers de naftalè enllaçats per un pont basat en sofre, amb potencial aplicació en dispositius orgànics fotovoltaics (OPVs en anglès) i OLEDs.

El treball presentat en aquesta tesi s'ha realitzat amb diferents objectius complementaris:

1. Entendre les característiques fonamentals clau en les propietats dels processos fotofísics investigats des del punt de vista de l'estructura atòmica i electrònica de les molècules involucrades.
2. Resoldre aspectes concrets relacionats amb investigacions a nivell experimental mitjançant la col·laboració amb altres grups de recerca. En particular, comprendre els sistemes, racionalitzar els fenòmens observats experimentalment, donar resposta a preguntes concretes derivades de la caracterització experimental, i proposar alternatives o sistemes nous amb propietats potencialment millorades.
3. Aprendre les propietats i limitacions dels mètodes de la química quàntica en l'estudi d'estats excitats i processos fotofísics en sistemes moleculars.

Les investigacions presentades en aquesta tesi pertanyen al camp de la química quàntica molecular i en particular a l'estudi dels estats electrònics baixos en energia involucrats en els processos fotofísics. La majoria de les investigacions s'han fet en col·laboració amb grups experimentals. La combinació de la informació proporcionada per científics experimentals, juntament amb els resultats obtinguts en càlculs d'estructura electrònica realitzats en aquesta tesi han estat claus per la interpretació dels resultats experimentals, així com per obtenir una comprensió més profunda i una imatge més realista de les propietats investigades.

La tesi està dividida en tres capítols, cadascun dedicat a un tema específic. En cadascun dels capítols, s'han esbossat una introducció i els objectius generals del tema per tal de contextualitzar els resultats presentats. En cada capítol s'ha inclòs també una secció dedicada a la modelització computacional per explicar les eines i metodologies emprades per estudiar cada família de sistemes, així com reflectir el coneixement adquirit relacionat amb cada matèria investigada durant el desenvolupament de la tesi.

El capítol 1 està dedicat a l'estudi del procés d'absorció de llum visible per part d'un conjunt de colorants orgànics amb aplicació en DSSCs. En particular, s'ha investigat la influència de la naturalesa del pont π -conjugat en colorants de tipus donador-acceptor. Les propietats fotofísiques dels colorants s'han racionalitzat en termes de les característiques geomètriques i de la seva estructura electrònica. S'ha investigat també la naturalesa de transferència de càrrega de l'estat òptic emprant diverses eines computacionals. S'han considerat també els efectes del dissolvent en l'absorció d'un dels colorants per tal de donar una explicació a les observacions experimentals. Un dels estudis d'aquest capítol es va dur a terme en col·laboració amb el grup del Prof. Emilio Palomares a l'*Institut Català d'Investigació Química (ICIQ, Tarragona, Espanya)* i el grup del Prof. Peng Wang (*Chinese Academy of Sciences, Xina*).

El capítol 2 aborda l'estudi de complexos fosforescents d'Ir(III) amb interès com a triplets emissors per OLEDs. Tots els estudis presentats en aquest capítol s'han realitzat en col·laboració amb el grup experimental del Prof. Inamur Rahman Laskar al *Birla Institute of Technology and Science (BITS, Pilani, India)* i els seus col·laboradors. Després de les primeres col·laboracions, ens vam interessar per complexos d'Ir(III) que exhibeixen emissió induïda per agregació (AIE en anglès). Aquest és un fenomen molt interessant en el que la intensitat d'emissió augmenta en l'estat sòlid en comparació a la feble o inexistent luminiscència mesurada en dissolucions diluïdes. Els sistemes que presenten AIE son molt atractius per un gran nombre d'aplicacions a part dels OLEDs. En aquest capítol, una secció s'ha dedicat exclusivament a analitzar l'evolució d'aquest camp i dels principals mecanismes proposats per explicar el fenomen de l'AIE. Aquesta secció no pretén ser una revisió completa de la literatura, sinó més aviat una valoració crítica amb opinions personals sobre el tema en qüestió. Pel que fa als resultats presentats en aquest capítol, estàvem interessats en entendre com la presència de diferents lligands i d'interaccions intermoleculares en els complexos d'Ir(III) pot influenciar les propietats fotofísiques

d'aquests sistemes. Els processos d'absorció i emissió dels complexos investigats s'han caracteritzat i s'han adoptat diferents enfocaments per donar explicació a les observacions experimentals dels nostres col·laboradors. Tot i que els processos no radiatius no s'han investigat explícitament, s'ha racionalitzat la seva existència i potencial origen físic del fenomen, principalment relacionat amb els efectes de l'entorn en l'estat sòlid.

El capítol 3 presenta un estudi de la fotofísica de dímers de naftalè enllaçats per un pont basat en sofre. Aquest treball es va dur a terme parcialment durant una estada de recerca al grup del Prof. Mario Barbatti a l'*Institut de Chimie Radicalaire* (Marsella, França). En aquest cas estàvem interessats en explicar la dependència de la fotoluminescència dels dímers estudiats amb l'estat d'oxidació de l'àtom de sofre del pont que connecta els monòmers de naftalè. Els grups del Prof. Christopher J. Bardeen (*University of California Riverside, USA*) i del Prof. Michael O. Wolf (*University of British Columbia, Canada*) havien reportat prèviament un estudi experimental d'aquests compostos i d'altres relacionats. En aquest treball però no es va donar una explicació per a la diferent luminescència dels dímers. En aquest capítol s'ha abordat aquesta qüestió caracteritzant els estats excitats i els encreuaments entre l'estat fonamental i el primer estat excitat. Amb els resultats obtinguts s'ha proposat un diagrama de Jablonski dels processos fotofísics per interpretar les observacions experimentals.

Per concloure val a dir que durant aquesta tesi s'han adquirit els coneixements bàsics del camp de la fotofísica molecular. La comprensió dels estats excitats moleculars s'ha assolit parcialment per la racionalització d'observacions experimentals mitjançant càlculs d'estructura electrònica. D'altra banda, la revisió de publicacions passades i recents de treballs experimentals i teòrics m'han proporcionat una àmplia perspectiva d'aquest camp d'investigació.

Dels resultats presentats en aquesta tesi es desprèn que els processos d'absorció i d'emissió en les molècules estudiades es poden descriure de manera adient amb les eines de la química quàntica. La descripció dels processos no adiabàtics però és més exigent. Per altra banda, la descripció dels estats excitats en agregats i sòlids moleculars és encara un repte des del punt de vista computacional.

El treball realitzat durant la tesi ha estat publicat en revistes científiques, concretament en els articles següents:

Capítol 1

- Climent, C.; Casanova, D.; “Computational comparison of CPDT to other conjugated linkers in triarylamine-based organic dyes” *Chimia* **2013**, 67, 116
- Climent, C.; Casanova, D.; “Electronic structure calculations for the study of D- π -A organic sensitizers: Exploring polythiophene linkers” *Chem. Phys.* **2013**, 423, 157
- Climent, C.; Cabau, L.; Casanova, D.; Wang, P.; Palomares, E.; “Molecular dipole, dye structure and electron lifetime relationship in efficient dye sensitized solar cells based on donor- π -acceptor organic sensitizers” *Org. Electron.* **2014**, 15, 3162
- Climent, C.; Carreras, A.; Alemany, P.; Casanova, D.; “A push-pull organic dye with a quinoidal thiophene linker: Photophysical properties and solvent effects” *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 663, 45.

Capítol 2

- Alam, P.; Laskar, I. R.; Climent, C.; Casanova, D.; Alemany, P.; Karanam, M.; Choudhury, A. R.; Raymond Butcher, J.; “Microwave-assisted facile and expeditive syntheses of phosphorescent cyclometallated iridium(III) complexes” *Polyhedron* **2013**, 53, 286.
- Alam, P.; Das, P.; Climent, C.; Karanam, M.; Casanova, D.; Choudhury, A. R.; Alemany, P.; Jana, N. R.; Laskar, I. R.; “Facile tuning of the aggregation-induced emission wavelength in a common framework of a cyclometalated iridium(III) complex: micellar encapsulated probe in cellular imaging” *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 5615.
- Alam, P.; Kaur, G.; Climent, C.; Pasha, S.; Casanova, D.; Alemany, P.; Roy Choudhury, A.; Laskar, I. R.; “New ‘Aggregation Induced Emission (AIE)’ Active Cyclometalated Iridium(III) Based Fluorescent Sensors: High Sensitivity for Mercury(II) Ions” *Dalton Trans.* **2014**, 43, 16431.
- Alam, P.; Climent, C.; Kaur, G.; Casanova, D.; Roy Choudhury, A.; Gupta, A.; Alemany, P.; Laskar, I. R.; “Exploring the Origin of ‘Aggregation Induced Emission’ Activity and ‘Crystallization Induced Emission’ in Organometallic Iridium(III) Cationic Complexes: Influence of Counterions” *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 5738.
- Alam, P.; Dash, S.; Climent, C.; Kaur, G.; Choudhury, A. R.; Casanova, D.; Alemany, P.; Chowdhury, R.; Laskar, I. R.; “‘Aggregation Induced Emission’ Active Iridium(III) Complexes with Applications in Mitochondrial Staining” *RSC Adv.* **2017**, 7, 5642.
- Climent, C.; Alam, P.; Kaur, G.; Roy Choudhury, A.; Laskar, I. R.; Casanova, D.; Alemany, P.; “Dual Emission and Multi-Stimuli-Response in Iridium(III) Complexes with Aggregation-Induced Enhanced Emission: Application to Quantitative CO₂ Detection” *Submitted for publication*
- Alam, P.; Climent, C.; Alemany, P.; Laskar, I. R.; “Aggregation Induced Emission (AIE) of metal complexes” *Enviat per publicar*

Capítol 3

- Climent, C.; Barbatti, M. Wolf, M. O.; Bardeen, C. J.; Casanova, D.; “Photophysics of naphthalene dimers controlled by the sulfur bridge oxidation” *acceptat al Chemical Science*