

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

Tea Ostojić

**H_j- i h_J-AGREGATI DERIVATA PERILEN-DIIMIDA: INŽENJERING
OBLIKA EKSITONSKE VRPCE U ORGANSKIM MATERIJALIMA**

prema

A. Oleson, T. Zhu, I. S. Dunn, D. Bialas, Y. Bai, W. Zhang, M. Dai, D. R.
Reichman, R. Tempelaar, L. Huang, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. C* **123**
(2019) 20567–20578.

Kemijski seminar I

Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija

smjer: Fizikalna kemija

Zagreb, travanj 2022.

1. UVOD

Neki spojevi u otopinama ili na granici faza čvrsto-tekuće mogu agregirati spontano ili uslijed dodatka neke druge tvari. Među gradivnim jedinicama agregata djeluju jake privlačne Van der Waalsove sile.¹ Agregati pokazuju različita fotofizička svojstva u odnosu na otopine monomera. Danas je poznato da se određenim modifikacijama mogu modificirati optička svojstva agregata te upravo zato pronalaze široku primjenu, primjerice u fotonaponskim ćelijama, LED i OLED diodama i slično.



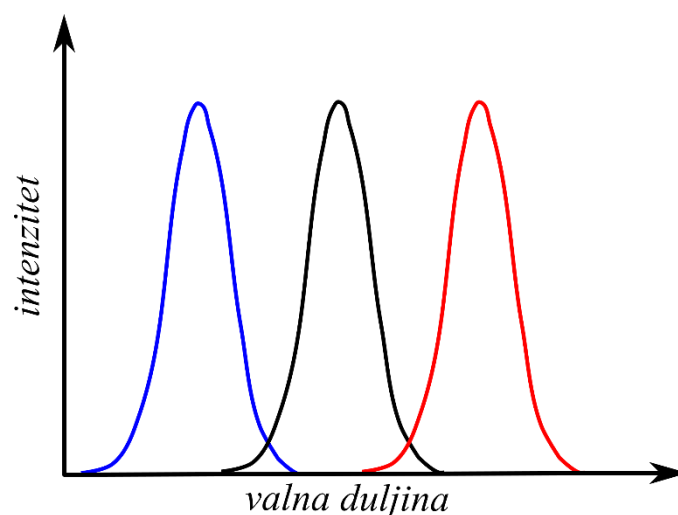
Slika 1. OLED diode.²

U ovom je seminarskom radu ukratko obrađena podjela agregata na H- i J-agregate, njihova primjena i korištenje u svakodnevnom životu te potencijal agregata organskih materijala. Rad na kojem se temelji ovaj seminar pokazuje mogućnost inženjeringa eksitonske vrpce agregata derivata perilen-diimida i postavlja temelje za daljnja istraživanja i moguću primjenu ovih materijala za primjenu elektrona u tranzistorima i singletnu eksitonsku fisiju.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. H- i J- agregati

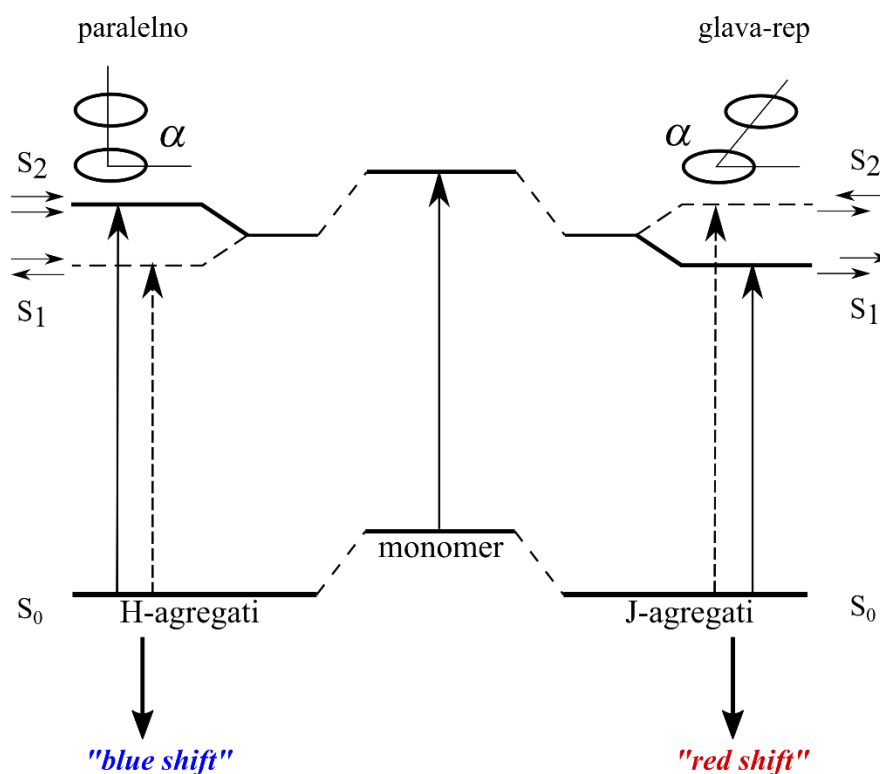
Monomerne vrste bojila se mogu samoudruživati u agregate u otopini ili na granici tekuće-čvrsto zbog jakih privlačnih intermolekularnih Van der Waalsovih sila. Apsorpcijski spektri agregata se značajno razlikuju u odnosu na spektre monomernih jedinica. Moguć je batokromni i hipsokromni pomak apsorpcijske vrpce. Ukoliko se radi o batokromnom pomaku govorimo o J-vrpci, pa se takvi agregati nazivaju J-agregati, a u slučaju hipsokromnog pomaka govorimo o H-vrpci, odnosno H-agregatima.³ Batokromni pomak je pomak vrpce u apsorpcijskom, transmisijskom i emisijskom spektru molekule prema većim valnim duljinama, odnosno nižoj frekvenciji. Do ovog pomaka može doći zbog solvatokromizma, odnosno sposobnosti kemijske vrste da promjeni boju uslijed promjene polarности otapala.³ Negativan solvatokromizam odgovara hipsokromnom pomaku i povećanju polarности otapala. Radi li se o pozitivnom ili negativnom solvatokromizmu ovisi o razlici dipolnih momenata između molekule bojila u osnovnom i pobuđenom stanju. U literaturi se ponekad batokromni pomak naziva crvenim pomakom (*engl.* red-shift), a hipsokromni pomak plavim pomakom (*engl.* blue-shift).



Slika 1. Prikaz pomaka vrpce u spektru agregata u odnosu na spektar monomernih vrsti: hipsokromni pomak (plavo) i batokromni pomak (crveno).

Najpoznatiju teoriju koja objašnjava podjelu agregata na J-agregate i H-agregate razvio je Michael Kasha.⁴ Teorija je razvijena kako bi objasnila značajne promjene u položaju

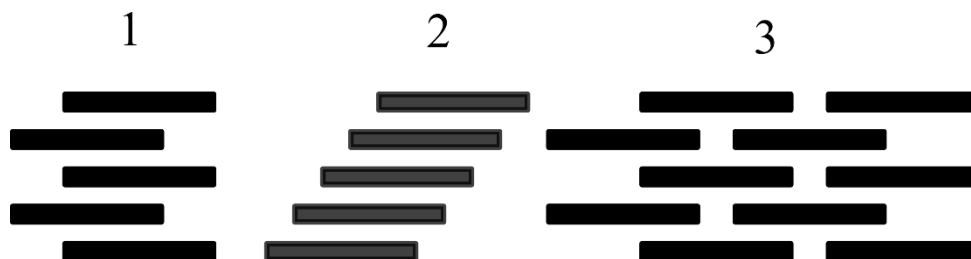
apsorpcijskih vrpca, primjećene kod agregata cijaninskih bojila u usporedbi s monomernom formom.⁴ Proučavao je dimerne forme cijaninskih bojila i lančane strukture te povezoao kut između tranzicijskog dipolnog momenta i lančane osi s konfiguracijom agregata. Agregati koji pokazuju pomak apsorpcijske vrpce prema većim valnim duljinama (*engl.* red-shift) odgovaraju agregatima čija je konfiguracija glava-rep što rezultira negativnim eksitonskim sprežanjem te se nazivaju J-agregati. Suprotno, oni agregati koji pokazuju pomak apsorpcijske vrpce prema manjim valnim duljinama (*engl.* blue-shift) odgovaraju agregatima kod kojih je slaganje monomernih jedinica paralelno, što rezultira pozitivnim eksitonskim sprežanjem te se nazivaju H-agregati. Razlika između ove dvije konfiguracije shematski je prikazana na slici 2.⁴



Slika 2. Schematski prikaz H- i J-agregata na primjeru dimera.⁴

Klasifikacija agregata na H- i J-agregate povezuje mikroskopsku strukturu s rezultatima optičkih mjerenja, te daje mogućnost izvođenja zaključaka o načinu slaganja monomera iz spektara, ali nije primjenjiva na kompliciranije sustave čije su strukture nelinearne, na primjer kod sustava u kojima se stvaraju cjevčaste i vrpčaste strukture.⁵

Na temelju struktura agregata cijaninskih bojila predložena su 3 jednostavna motiva slaganja: motiv ljestve, motiv stepenica i motiv cigle koji su prikazani na slici 3.³



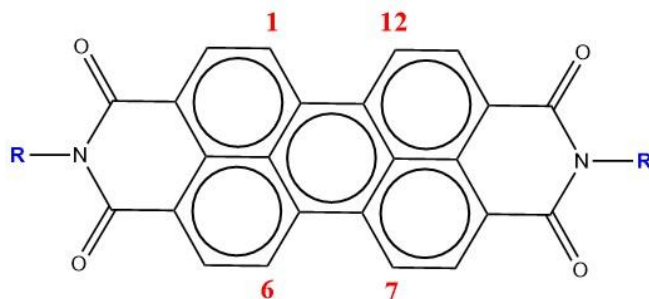
Slika 3. Motivi slaganja: 1) ljestve, 2) stepenice i 3) cigle.

Podjela agregata prema Kashi temelji se na Coulombovom sprezanju, ali nedovoljno opisuje agregate kod kojih dolazi do pi-pi slaganja. Bliski intermolekularni kontakti omogućuju prijenos naboja s jedne jednice na drugu. Prijenos naboja (*engl.* charge transfer, CT) može biti u „kompeticiji“ s Coulombovim interakcijama, ovisno o intermolekularnoj geometriji. Simultano Coulombovo i CT sprezanje zahtijeva širu podjelu agregata; odnosno sada je potrebno definirati 4 vrste agregata: HH, JJ, HJ i JH agregate.⁵ U ovoj podjeli prvo slovo se odnosi na utjecaj Coulombovog sprezanja, a drugo na utjecaj prijenosa naboja. Moguće je uvesti i oznake s malim i velikim slovima kako bi se razlikovale magnitude pojedinih sprezanja, što će biti korišteno i u ovom seminarskom radu. Kod HH i JJ agregata interferencija sprezanja je konstruktivna, a kod HJ i JH agregata destruktivna. Ovisno o željenoj primjeni potrebni su i različiti agregati, primjerice za organske svijetleće diode poželjni su JJ agregati, a za solarne ćelije HH agregati.

2.2. Perilen-diimid i njegovi derivati

Perilen-diimid (PDI) i njegovi derivati su vrlo dobro istraženi spojevi i dugo se koriste kao industrijska bojila, topljive boje i netopljivi pigmenti.^{6,7} Zbog intenzivne apsorpcije vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja, visoke stabilnosti, elektron-akceptorskih svojstava i visokog kvantnog prinosa istražuju se i pronalaze primjenu u fotoelektronskim i fotonaponskim uređajima, (organskim) svijetlećim diodama (OLED/LED) i slično.

PDI se prema IUPAC nomenklaturi naziva diimid perilen-3, 4, 9, 10-tetrakarbonska kiselina,⁸ a njegovi se najpoznatiji derivati dobivaju modifikacijom suspsituenata u imidnim položajima te položajima 1, 6, 7 i/ili 12 perilenske jezgre.⁷

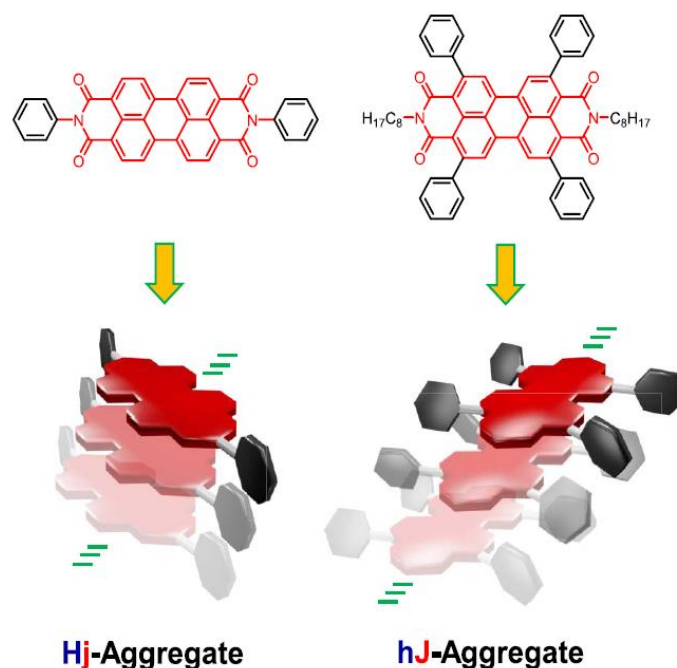


Slika 4. Struktura PDI: modifikacije na imidnim pozicijama (plavo) i zaljevne pozicije (crveno).

Položaji 1, 6, 7 i 12 perilenske jezgre nazivaju se još i “zaljevne” pozicije (*engl.* “bay” positions).⁷ Upravo modifikacije na tim položajima imaju za posljedicu značajnu promjenu u spektroskopskim i redukcijskim svojstvima, a modifikacije u imidnim položajima imaju mali utjecaj na elektronska i optička svojstva na molekularnoj razini, ali su ključne za kontrolu formiranja agregata i topljivosti. U radu na kojemu se temelji ovaj seminar istražena su dva derivata PDI: N,N’-bisfenil-PDI i N,N’-bis(n-oktil)-2,5,8,11-tetrafenil-PDI.⁶

2.3. PDI agregati

Derivati PDI: N,N’-bisfenil-PDI (**1**) i N,N’-bis(n-oktil)-2,5,8,11-tetrafenil-PDI (**2**) tvore agregate H_j- i h_J- tipa što je prikazano na slici 5. Za (**1**) je dominantno Coulombovo sprezanje, a za (**2**) kratkodosežno CT sprezanje.⁶ Za oba je agregata interferencija destruktivna i blizu nultočke, ali upravo zbog različitog dominantnog karaktera pokazuju i značajno različita fotofizička svojstva.

Slika 5. Agregati derivata PDI: lijevo (1), desno (2).⁶

Hibridni/miješani agregati se mogu promatrati na dva načina. Prvi je način u kojem se visoko energetska CT stanja tretiraju virtualno, a drugi gdje su dijabatska Frenkelova vrpca i CT vrpca bliske u energiji. Sprezanja bliskog i dalekog doseg uzrokuju miješanje Frenkelovih i CT eksitona (CTE).⁶ Za linearne agregate s jednom molekulom po jediničnoj ćeliji, disperzija Frenkelovog eksitona je definirana pomoću intermolekulskog Coulombovog sprezanja.⁶

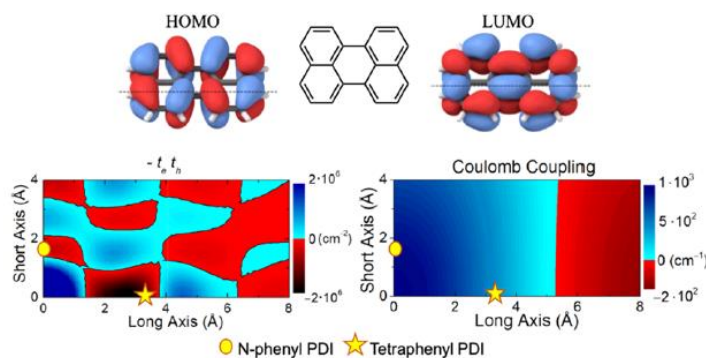
$$E_F(k) = E_{S1} + \sum_n J_{mn} \cos [k(m - n)] \quad (1)$$

gdje je k bezdimenzijski eksitonski valni vektor (koji poprima vrijednosti između $-\pi$ i $+\pi$). E_{S1} označava energiju kromofora u prvom pobuđenom singletnom stanju, a J_{mn} Coulombovo sprezanje između kromofora m i n .⁶

Ukoliko imamo gusto pakiranje, može doći do prijenosa naboja, koje je moguće opisati pomoću t_e i t_h integrala (*engl.* electron; hole integrals) koji odgovaraju preklapanju LUMO-LUMO (*engl.* lowest unoccupied molecular orbital) i HOMO-HOMO (*engl.* highest occupied molecular orbitals) susjednih kromofora. CT stanja s razdvojenim nabojem su limitirana na najbliže susjedne kromofore s energijom E_{CT} . Kada takva “dijabatska” stanja (prije miješanja) energijski leže dovoljno iznad Frenkelove vrpce, ona se mogu tretirati perturbativno, kao virtualne pobude.⁶

$$J_{CT} = \frac{-t_e t_h}{E_{CT} - E_{S1}} \quad (2)$$

Iz jednadžbe 2 se da zaključiti da predznak brojnika direktno utječe na tip agregata. Ukoliko je predznak pozitivan govorimo o H-agregatima, a ako je negativan o J-agregatima.



Slika 6. Gore: HOMO i LUMO orbitale perilenske jezgre u PDI spojevima.

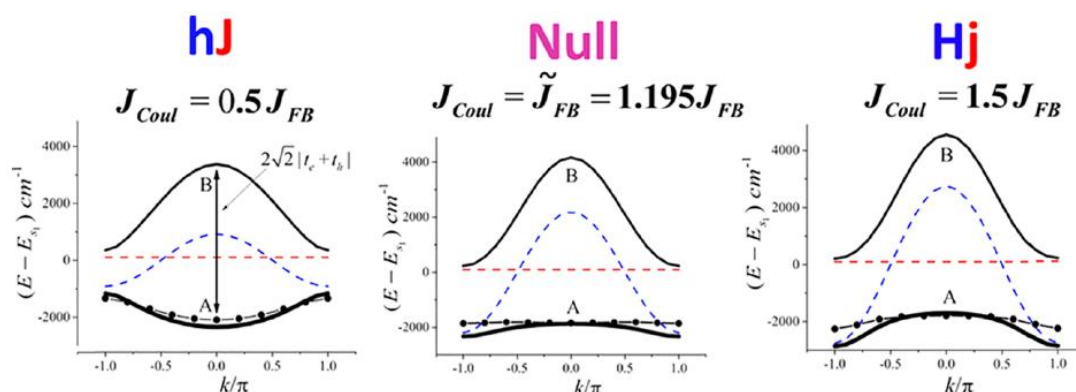
Dolje lijevo: konturni prikaz vrijednosti produkta $-t_e$ i t_h kao funkcija transversalnog i longitudinalnog pomaka između dvije perilenske jezgre koje su udaljene 0.35 nm izračunate DFT-om; Dolje desno: Coulombovo sprezanje izračunato TDDFT-om (B3LYP/cc-PVDZ).^{5,9} Žuti krug i zvijezda predstavljaju strukture N-fenil PDI i tetrafenil-PDI u njihovoj nativnoj orijentaciji koje odgovaraju onima iz kristalne strukture, što je prethodno poznato u literaturi. Zanimljivo je da su oba derivata PDI prema slici 6. agregati H-tipa, ali ovdje je promatrano samo Coulombovo sprezanje.⁵ Ukoliko u obzir uzmemo i moguć prijenos naboja, dobiva se drugačiji rezultat. Upravo na ovakvim primjerima, vidi se da općenita Kashina teorija o eksitonima i agregatima ne pruža dovoljan uvid u povezanost strukture i optičkih svojstava agregata. Razlog tome je da kod ovakvih agregata ne možemo CT stanja tretirati perturbativno: Frenkelove se vrpce nalaze energijski blizu CT vrpce te gore opisane jednadžbe više nisu valjane. Uvrštavanjem CT pobuda direktno u Hamiltonijan, može se doći do jednažbe za linearne agregate bez vibronskog sprezanja koja opisuje disperziju niže (-) i više (+) energijske vrpce, označene s A i B, koje su odgovorne za prisutnost dvije vrpce u apsorpcijskom spektru.^{6,10}

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2}(E_{CT} + E_F(k)) \pm \sqrt{\left(\frac{E_{CT} + E_F(k)}{2}\right)^2 + 2(t_e^2 + t_h^2 + 2t_e t_h \cos(k))} \quad (3)$$

Ova se jednažba (3) svodi na dijabatske CT i Frenkelove eksitonske vrpce kada je $t_e = t_h = 0$. Kada su te vrpce dovoljno razmaknute u energiji moguće ju je reducirati na jednažbu (2). Prema Kashinom pravilu, za tip agregata odgovoran je oblik vrpce niže u energiji (vrpca A), odnosno njena zakrivljenost:⁶

$$E_A(k) = E_{S1} - \sqrt{2(t_e^2 + t_h^2 + 2t_e t_h \cos k)} \quad (4)$$

Kada su t_e i t_h u fazi, odnosno $-t_e \times t_h < 0$, to inducira pozitivnu zakrivljenost za $k = 0$. Ekstion ($k = 0$) koji ima najnižu energiju i pozitivnu zakrivljenost odgovara J-agregatima. U suprotnom, uključivanje pozitivnog Coulombovog spreznja u jednažbu (3) vodi do smanjenja zakrivljenosti A vrpce, što odgovara H-agregatima. Kada su dva izvora spreznja savršeno uravnotežena rezultat je vrpca zakrivljenosti bliskoj nuli (engl. "flat-band"). Sva 3 slučaja prikazana su na slici 7.⁶



Slika 7. Disperzijske vrpce A i B (crno) iz jednažbe (3) za linearne agregate (odnosno $t_e = 1200 \text{ cm}^{-1}$, $t_h = 800 \text{ cm}^{-1}$ u fazi; $E_{CT} = E_{S1}$). Iscrtkane linije odgovaraju dijabatskoj CT (crveno) i Frenkelovoj (plavo) ekstitonskoj vrpce. Puna točkasta linija predstavlja disperziju vrpce A u pristunosti vibronskog spreznja ($\omega_{\text{vib}} = 1400 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda^2 = 1$).⁶

Temperaturnoovisna fotoluminiscencija omogućava pouzdano određivanje blizine i pristranosti nul-točki i daje ključnu informaciju u inženjeringu oblika eksitonske vrpce. U radu na kojem se temelji ovaj seminar su prikazani i eksperimentalno dobiveni spektri kako bi se potvrdio teorijski postavljeni model. Usporedbom PL spektara s teorijskim izračunima pokazano je kako ovakav model zadovoljavajuće opisuje hibridne agregate te da je malim modifikacijama na perlinskim jezgrama PDI moguće mijenjati strukturu agregata pa posljedično i njihova fotofizikalna svojstva.⁶ Postoje mala neslaganja teorijskih spektara s

eksperimentalnim, ali se pretpostavlja da je to posljedica različitih defekata u strukturi kakvi su već proučavani i objašnjeni na primjeru oligoacena.^{11,12} Identifikacija “nul-agregata” daje početnu točku u strateškom dizajnu u razvoju tehnologije koja se temelji na ovakvim agregatima kao i novim istraživanjima i mogućnosti konverzije jedne vrste agregata u drugu, preko “nul-agregata”, pod vanjskim utjecajem (npr. tlak).⁶

3. ZAKLJUČAK

Agregati organskih molekula se aktivno istražuju zbog široke primjene i mogućnosti promjene njihovih fotofizikalnih svojstava. Identifikacija nul-točaka PDI derivata omogućava uvid u početne geometrije za inženjering oblika eksitonske vrpce i njihovu eventualnu primjenu. Svakodnevno se koristimo predmetima koji se temelje na organskim molekularnim i polimernim materijalima, primjerice (O)LED diode i solarne ćelije. Optimalna učinkovitost uređaja zahtijeva strateški dizajn, a upravo prikazan način “modeliranja” eksitonske vrpce omogućava daljnje istraživanje i primjenu perilen-diimidskih agregata u već spomenute svrhe.

4. REFERENCE

1. Babick, F., Schießl, K., & Stintz, M. (2011). van-der-Waals interaction between two fractal aggregates. *Advanced Powder Technology*, **22(2)**, 220-225.
2. <https://en.wikipedia.org/wiki/OLED> (datum pristupa 14. ožujka 2022.)
3. <https://dstuns.iitm.ac.in> H and J aggregates – presentation (datum pristupa: 13. ožujka 2022.)
4. Klymchenko, A. S. (2013). Emerging field of self-assembled fluorescent organic dye nanoparticles. *J. Nanosci. Lett*, **3**, 21. (preuzeto i modificirano)
5. Hestand, N. J., & Spano, F. C. (2017). Molecular aggregate photophysics beyond the Kasha model: novel design principles for organic materials. *Accounts of chemical research*, **50(2)**, 341-350.
6. Oleson, A., Zhu, T., Dunn, I. S., Bialas, D., Bai, Y., Zhang, W., ... & Spano, F. C. (2019). Perylene diimide-based H_j-and h_J-aggregates: The prospect of exciton band shape engineering in organic materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, **123(33)**, 20567-20578.
7. Huang, C., Barlow, S., & Marder, S. R. (2011). Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics. *The Journal of organic chemistry*, **76(8)**, 2386-2407.
8. Favre, H. A., & Powell, W. H. (2013). *Nomenclature of organic chemistry: IUPAC recommendations and preferred names*. Royal Society of Chemistry.
9. Yamagata, H.; Maxwell, D. S.; Fan, J.; Kittilstved, K. R.; Briseno, A. L.; Barnes, M. D.; Spano, F. C. (2014) H_j-Aggregate Behavior of Crystalline 7,8,15,16-Tetraazaterylene: Introducing a New Design Paradigm for Organic Materials. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 28842–28854.
10. Hestand, N. J.; Spano, F. C. (2015). Interference between Coulombic and CT-Mediated Couplings in Molecular Aggregates: H- to J-aggregate Transformation in Perylene-Based Pi-Stacks. *J. Chem. Phys.*, **143**, 244707.
11. Spano, F. C. (2004) Temperature Dependent Exciton Emission from Herringbone Aggregates of Conjugated Oligomers. *J. Chem. Phys.*, **120**, 7643–7658.
12. Spano, F. C. (2002) Absorption and Emission in Oligo-Phenylene Vinylene Nanoaggregates: The Role of Disorder and Structural Defects. *J. Chem. Phys.*, **116**, 5877–5891.