



Kemijski seminar I

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

Tea Ostojić

27. travnja 2022.

UVOD

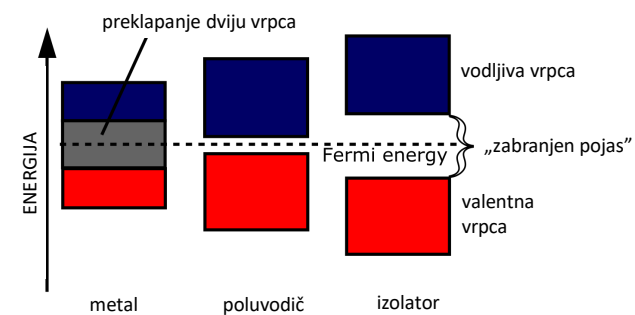
- eksitoni
- monomeri vs. agregati
- podjela agregata

EKSITONI

- neutralna kvazičestica sastavljena od jednog elektrona i jedne šupljine koji su vezani Coulombovom silom¹
 - Frenkelovi eksitoni
 - Wannier–Mott ekstioni
 - CT eksitoni (*engl.* charge transfer)

¹ <http://struna.ihjj.hr/#>

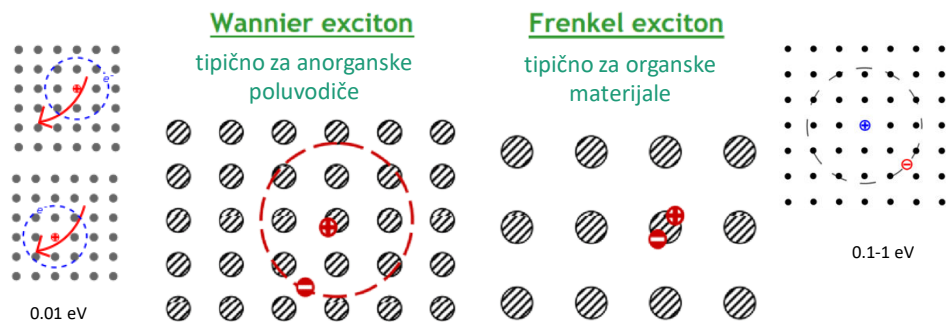
EKSITONI



Slika 1. Razlika između metala, poluvodiča i izolatora.²

² https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap

EKSITONI



Slika 2. Dva granična slučaja: Wannierov i Frenkelov eksiton.³

³Murphy, John Patrick. *Novel Hybrid Perovskite Composites and Microstructures: Synthesis and Characterization*. Diss. Montana Tech of The University of Montana, 2018.

CT EKSITON

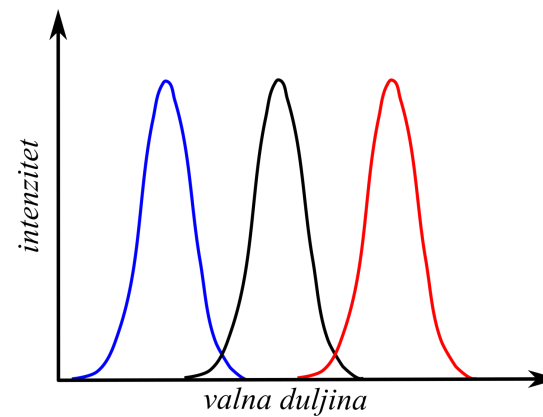
- slučaj između Frenkelovog i Wannierovog eksitona
- u fizici – elektron i rupa okupiraju susjedne molekule
- organske molekule

AGREGATI

- (samo)udruženja
- nekovalentne interakcije
 - π -interakcije (karakteristične za perilen-diimid)



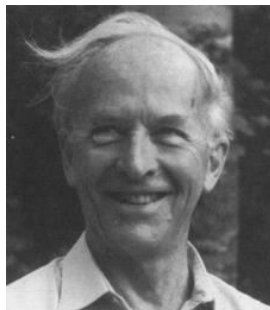
AGREGATI



Slika 3. Batokromni (crveno) i hipsokromni pomak (plavo) u apsorpcijskom spektru.

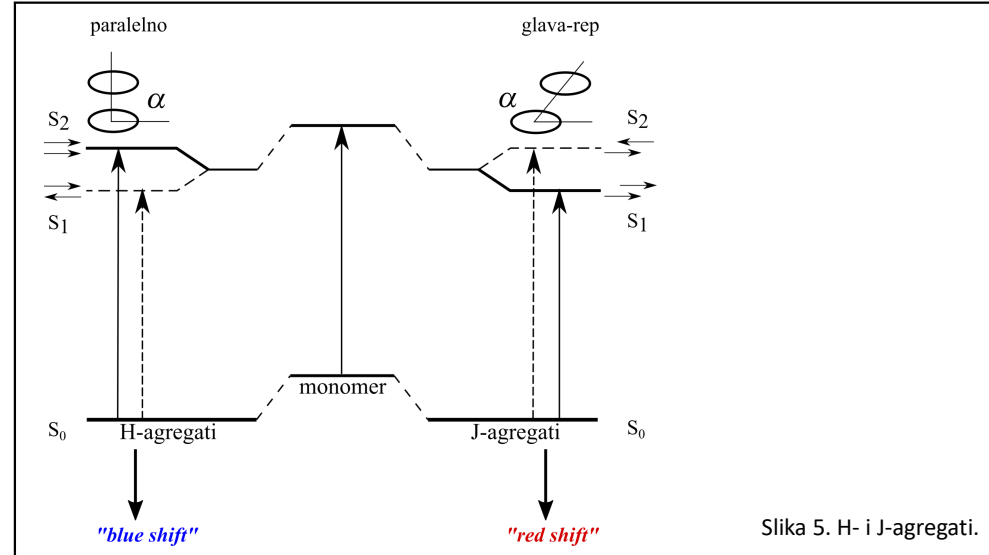
AGREGATI

- Michael Kasha
- H- i J-agregati
- cijaninska bojila



Slika 4. M. Kasha.⁴

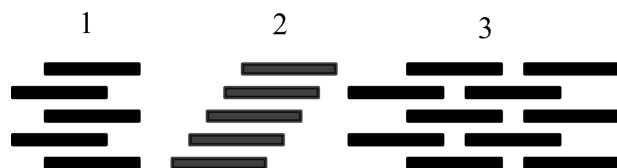
⁴ Demchenko, Alexander P., et al. "Michael Kasha: from photochemistry and flowers to spectroscopy and music." *Angewandte Chemie International Edition* 53.52 (2014): 14316-14324.



Slika 5. H- i J-agregati.

AGREGATI

- daljnja istraživanja
- cijaninska bojila



Slika 6. Motivi slaganja: 1) ljestve 2) stepenice 3) cigle.

AGREGATI

- pi-pi sustavi
- podjela prema Coulombovom sprezanju (Kasha) nije dovoljna



Slika 7. π -interakcije.⁵

⁵ [https://en.wikipedia.org/wiki/Pi-Stacking_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Pi-Stacking_(chemistry))

AGREGATI

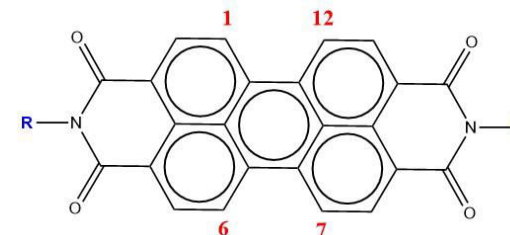
- pi-pi sustavi
- podjela prema Coulombovom sprezanju (Kasha) nije dovoljna:
 - CT može biti u konkurenciji s Coulombovim interakcijama ovisno o molekularnoj geometriji
 - HH, JJ, HJ, JH
 - magnitude pojedinih sprezanja: Hh, hH, Jj, jJ, Hj, hJ, jH, Jh

konstruktivno

destruktivno

PDI

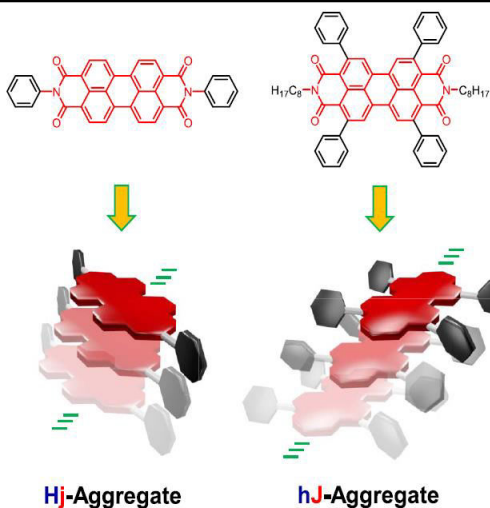
- pi-pi sustavi
- PDI – perilen-diimid i njegovi derivati
- diimid perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilne kiseline



Slika 8. Struktura PDI: modifikacije na imidnim pozicijama (plavo) i zaljevne pozicije (crveno).

PDI

- PDI – perilen-diimid i njegovi derivati
- miješani agregati: H_j- i h_J-agregati
- mogu se promatrati na dva načina
 - visokoenergetska CT stanja se tretiraju virtualno
 - CT i Frenkelova vrpca su bliske u energiji



Slika 9. Agregati derivata PDI:
lijevo: N,N'-bisfenil-PDI,
desno: N,N'-bis(n-oktil)-2,5,8,11-tetrafenil-PDI.⁶

⁶ 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.

PDI

- gusto pakiranje – može doći do prijenosa naboja koje je moguće opisati pomoću dva integrala t_e i t_h koji odgovaraju preklapanju LUMO-LUMO i HOMO-HOMO susjednih kromofora
- CT stanja su limitirana na najbliže susjedne kromofore s energijom E_{CT}
- kada su takva stanja dovoljno visoko iznad Frenkelove vrpce tretiraju se perturbativno:

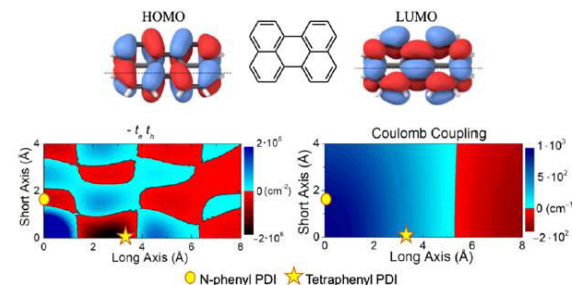
$$J_{CT} = \frac{-t_e t_h}{E_{CT} - E_{S1}}$$

- E_{S1} označava energiju kromofora u prvom pobuđenom singletnom stanju

PDI

- iz jednadžbe se da zaključiti da predznak brojnika utječe na tip agregata

- > 0 → H-tip
- < 0 → J-tip



Slika 10. Gore: HOMO i LUMO orbitale perilenske jezgre u PDI spojevima. Dolje lijevo: kontorni prikaz vrijednosti produkta $-t_e t_h$ kao funkcija transverzalnog i longitudinalnog pomaka između dvije perilenske jezgre koje su udaljene 0.35 nm izračunate DFT-om; Dolje desno: Coulombovo sprezanje izračunato TD-DFT-om (B3LYP/cc-PVDZ).

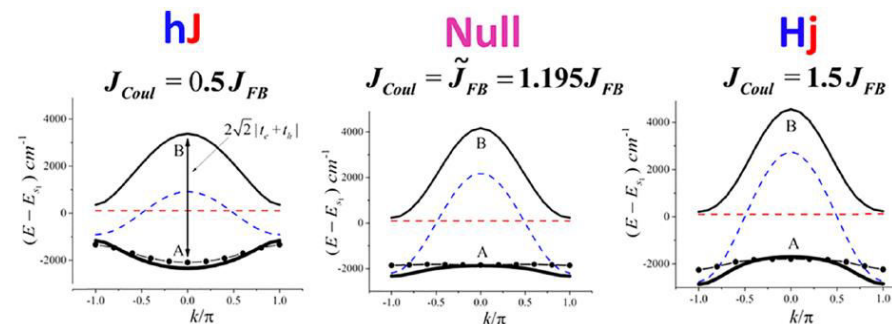
PDI

- prijenos naboja
- ne može se tretirati perturbativno
- mora se direktno uvrstiti u Hamiltonijan
- linearni agregati bez vibronskog sprezanja
 - disperziju niže (-) i više (+) energijske vrpce, označene s **A** i **B**, koje su odgovorne za prisutnost dvije vrpce u apsorpcijskom spektru

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

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

PDI



Slika 11. Vrpce A i B (crno) 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) ekstionskoj vrpce. Puna točkasta linija predstavlja disperziju vrpce A u pristnosti vibronskog sprezanja ($\omega_{vb} = 1400 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda^2 = 1$).⁶

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.

TEORIJA VS. EKSPERIMENT

- rezultati su potvrđeni eksperimentom
- mala neslaganja - nečistoće u materijalu
 - slaganje s prethodno istraženim sustavima

ZAKLJUČAK

- identifikacija „*nul-vrpce*”
- početna točka u inženjeringu materijala
- daljnja istraživanja – moguća konverzija agregata iz jedne vrste u drugu (?)